

## CONCLUSION GENERALE

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation et la caractérisation de matériaux à partir de l'argile de Hammam Bouhrara donc la valorisation de l'argile algérienne en les appliquant dans l'adsorption de certains micropolluants organiques susceptibles d'être présents dans les eaux. A partir de différentes synthèses et traitements, nous sommes arrivés à obtenir des échantillons très différents dans leur structure, leur surface avec des propriétés et des caractéristiques différentes les unes des autres. Les échantillons que nous avons préparés sont au nombre de douze (12) qui sont : la bentonite naturelle activée à l'acide sulfurique (BA), la bentonite naturelle organophile (BC16), la bentonite naturelle activée à l'acide sulfurique et échangée avec l'hexadécyltriméthylammonium (BAC16), la montmorillonite sodique (Mt), la montmorillonite sodique activée à l'acide sulfurique (AMt), la montmorillonite sodique activée à l'acide sulfurique et organophile (AMtC16), la montmorillonite sodique et organophile (MtC16), la montmorillonite sodique pontée (AlMt) la montmorillonite sodique pontée organophile (AlMtC16) et enfin une argile anionique  $\text{MgAl-CO}_3$ ,  $\text{MgAl-SDBS}$ . Tous ces échantillons préparés et la bentonite brute ont été soumis à différentes caractérisations qui nous ont permis de mieux apprécier leurs propriétés et ont été appliqués dans l'adsorption en réacteur discontinu (système batch) de l'adsorption du 2,4,5-trichlorophénol.

Les résultats de caractérisation par la diffraction des rayons X ont montré que les échantillons préparés étaient bien des montmorillonites dioctaédriques en identifiant les différents pics qui leur sont associés et particulièrement le pic à  $2\theta$  égal à  $62^\circ$  ( $1.49 \text{ \AA}$ ) qui est une signature des smectites dioctaédriques. La diffraction des rayons X a également montré que l'on peut préparer des matériaux avec des espacements basaux assez importants. Les valeurs que nous avons calculées vont de  $12.2 \text{ \AA}$  pour la montmorillonite sodique jusqu'à  $59 \text{ \AA}$  pour la montmorillonite activée organophile. L'ordre des distances interfoliaires est  $\text{AMtC16} > \text{BAC16} > \text{BA} > \text{AMt} > \text{MtC16} > \text{BC16} > \text{AlMtC16} = \text{AlMt} > \text{NaMt}$ . Elle a aussi montré que le tensioactif s'est bien intercalé dans l'espace interfoliaire des argiles. Se référant au pic qui correspond au contenu du fer octaédrique dans les smectites, la diffraction des rayons X a montré que l'activation à l'acide sulfurique à  $90^\circ\text{C}$  affectait considérablement la structure des matériaux argileux car non seulement ce pic s'est beaucoup atténué, mais aussi

le premier pic de diffraction montre une structure moins cristallisée que celle des précurseurs avec une phase hétérogène. Pour ce qui est des argiles intercalées au polycation métallique  $Al_{13}$ , la diffraction des rayons X a montré qu'on obtenait des matériaux très stables après leur calcination à  $450\text{ }^{\circ}C$  pendant 4 heures. En effet, après adsorption de l'héxadécyltriméthylammonium, la distance interfoliaire obtenue en insérant le polycation  $Al_{13}$  et en procédant à la calcination, reste inchangée.

Les résultats de caractérisation obtenus en diffraction des rayons X ont montré que la synthèse chimique de l'hydrotalcite  $MgAl-CO_3$  a été bien menée du fait que toutes les raies caractérisant les HDLs sont observées sur le spectre. Après la calcination, on obtient un spectre pauvre en raies, ce qui veut dire que l'HDL a perdu son réseau cristallin. L'intercalation du dodecyl benzène sulfonate de sodium dans la structure lamellaire a été également confirmée par l'expansion de la distance interfeuille et reprise de la cristallinité de l'HDL. Les distances interlamellaires augmentent de  $7.61\text{ }^{\circ}A$  pour la phase  $MgAl-CO_3$  à  $30\text{ }^{\circ}A$  pour la phase  $MgAl-SDBS$ .

L'irréversibilité de l'échange cationique pour les matériaux organophiles a été confirmée par les très faibles valeurs de leur CEC.

Les spectres IR ont aussi montré que les matériaux que nous avons synthétisés sont bien des structures dioctaédriques. En effet les bandes intenses à  $3623$ ,  $3440\text{ cm}^{-1}$  et la bande à  $915\text{ cm}^{-1}$  caractérisent les minéraux argileux de la famille de la montmorillonite. La dissolution des ions  $Mg$ ,  $Al$  est également observée en infrarouge en constatant que les bandes de vibrations des ces ions liés à  $OH$  qui leurs sont appropriées ont été atténuées. L'apparition de bandes de vibration de valence symétrique et antisymétrique de  $CH_2$  montre aussi et en accord avec la diffraction des rayons X, que le tensioactif est bel et bien sur les matériaux. Quant à l'hydrotalcite organophile, on a vu également sur son spectre que sa structure est bien en présence du SDBS par l'apparition des bandes de vibration des liaisons  $C-H$  de la chaîne organique du SDBS à  $2930$ ,  $2858$ ,  $1041$  et  $1008\text{ cm}^{-1}$  et la bande de vibration du groupe sulfonate à  $1182\text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB) a montré des images différentes d'un échantillon à l'autre. Elle nous a permis de constater que l'aspect des surfaces change après avoir subi un traitement. Le MEB nous a permis aussi de confirmer une fois de plus combien l'attaque acide a affectée la structure des matériaux en constatant que les

pourcentages d'atomes de magnésium, de sodium, d'aluminium et de fer ont chuté considérablement.

L'analyse texturale a montré que les isothermes obtenues sont du type IV selon la classification de BDDT. Les boucles d'hystérésis sont de type H4, souvent observées avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire. La détermination des surfaces BET a abouti à la conclusion que la surface des matériaux préparés augmente avec l'activation à l'acide et par intercalations des polycations d'aluminium en créant une grande porosité. Elle passe de 82 m<sup>2</sup>/g pour la montmorillonite sodique à 298.5 m<sup>2</sup>/g pour la montmorillonite activée à l'acide et à 266.5 m<sup>2</sup>/g pour la montmorillonite pontée, par contre la surface diminue par intercalation du tensioactif. Elle passe à 12 m<sup>2</sup>/g pour la montmorillonite organophile MtC16. La calcination de MgAl-CO<sub>3</sub> a créé une grande porosité dans l'hydrotalcite en libérant les carbonates et l'eau. La surface passe de 59 à 132 m<sup>2</sup>/g de l'HDL non calcinée à l'HDL calcinée puis elle retombe à 16 m<sup>2</sup>/g pour l'HDL organophile.

L'analyse thermogravimétrique des échantillons hydrophiles a montré deux pertes de masse importante. La première est due à l'évaporation de l'eau libre et l'eau interfoliaire et la deuxième est due à la perte de l'eau liée à la structure. L'analyse thermogravimétrique des échantillons organophiles a montré une perte de masse en quatre étapes. La première perte de masse est attribuée à la perte d'eau libre, la deuxième est attribuée à la perte de l'eau interfoliaire et les ions alkylammoniums physisorbés, la troisième est due à la décomposition du tensioactif interfoliaire et la quatrième est due à la déhydroxylation.

L'étude de l'adsorption de la molécule test qui est le 2,4,5-trichlorophénol a montré que les différents matériaux préparés, moyennant certaines conditions sont d'aussi bons adsorbants que le charbon actif industriel. Bien que les surfaces spécifiques que présentent les matériaux organophiles soient très faibles, leur pouvoir de rétention des molécules organiques comme le trichlorophénol est très grand. Ce grand pouvoir d'adsorption est dû essentiellement à leur surface très hydrophobe, observée en infrarouge, et organophile, ce qui n'est pas le cas pour les matériaux hydrophiles où la surface est très grande avec une grande porosité, mais leur pouvoir de rétention des composés organiques est faible. Contrairement au charbon actif, la surface des adsorbants préparés ne joue pas un très grand rôle dans l'adsorption des molécules organiques. De même, il est bon de signaler que la solubilité dans l'eau de la

molécule organique test ainsi que sa structure chimique sont apparemment les principaux facteurs qui gouvernent sa rétention. Plus le caractère hydrophobe du soluté est important et plus l'adsorbabilité est élevée.

Il a été montré aussi que le pH joue un rôle prépondérant sur la fixation des molécules. Le 2,4,5-trichlorophénol se fixe mieux sous sa forme moléculaire et en milieu acide pour tous les adsorbants. La meilleure adsorption pour tous les matériaux est à pH 4 où les supports argileux ont des surfaces positives. Les interactions de type Van Der Waals dispersives et hydrophobes entre les fonctions de surface et la forme moléculaire du TCP expliquent l'optimisation de l'adsorption à pH 4.

La cinétique d'adsorption a été étudiée en fonction du pH, de la concentration initiale, de la masse, de la vitesse d'agitation, de la température et de la force ionique. Cette étude a révélée que quelque soit l'influence du paramètre étudié, l'adsorption du 2,4,5-trichlorophénol sur tous les matériaux est un processus de pseudo-second-ordre avec un coefficient de corrélation de 0.999. Néanmoins, la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, mais elle n'est pas l'étape limitante. Le temps d'équilibre est atteint très rapidement, dès les premières minutes de contact adsorbant-adsorbat pour les argiles cationiques, mais il est plus long pour l'argile anionique.

L'augmentation de la température dans le processus d'adsorption montmorillonite-trichlorophénol (quelque soit le matériau), diminue la quantité adsorbée, ce qui traduit un processus exothermique. Par contre pour l'hydrotalcite on a observé un phénomène inverse. Quelque soit le matériau utilisé comme adsorbant, le phénomène d'adsorption est toujours spontané avec un  $\Delta G^\circ$  toujours négatif, sauf pour la montmorillonite activée qui a une surface minérale et où l'adsorption d'une molécule organique sur sa surface est plus difficile alors le  $\Delta G^\circ$  est positif. Dans ce cas le processus d'adsorption n'est pas spontané.

Les capacités d'adsorption  $q_{\max}$  et les constantes d'adsorption, ont été déterminées dans des conditions opératoires identiques pour tous les adsorbants. Il en ressort que les isothermes d'adsorption du 2,4,5-trichlorophénol sur les surfaces organophiles sont bien représentées par le modèle de Langmuir, alors que les surfaces hydrophiles donnent des isothermes qui sont bien décrites par le modèle de Freundlich montrant par là que les surfaces adsorbantes sont très hétérogènes, elles présentent de faibles affinités pour la molécule organique. Enfin les capacités maximum d'adsorption trouvées par le modèle de Langmuir sont dans l'ordre  $\text{MtC16} > \text{MgAl-SDBS} > \text{AMtC16} > \text{BAC16} > \text{AlMtC16} > \text{BC16} > \text{AlMt} > \text{NaMt}$ .

## Conclusion générale

Enfin pour compléter notre travail, nous avons procédé à une adsorption du 2,4,5-trichlorophénol sur du charbon actif granulé, industriel. En fait la quantité maximum adsorbée sur la montmorillonite purifiée et organophile est très concurrentielle avec celle fixée sur le charbon actif industrielle malgré qu'elle développe une surface spécifique 50 fois inférieure à celle du charbon actif. On a vu tout au long de ce travail que ce qui est important dans l'adsorption des molécules organiques, c'est que la surface développe des interactions hydrophobes avec la molécule. En plus si la molécule est hydrophobe aussi, elle développe de très fortes interactions hydrophobe-hydrophobes ce qui va augmenter l'adsorption de la molécule organique.

Sur le plan équilibre, on a vu que le trichlorophénol s'adsorbe très rapidement sur la surface argileuse et l'équilibre est atteint au bout de 10 à 20 minutes. Pour le charbon actif et dans les mêmes conditions d'adsorption le temps d'équilibre est beaucoup plus long, il va jusqu'à quatre à cinq heures. Sur le plan économique ceci est à l'avantage des matériaux argileux. D'autres parts l'argile est abondante dans le monde, on la trouve partout et presque pour rien, de plus nous dirons que c'est un matériau noble, propre qui peut préserver l'environnement. L'argile organophile est très stable jusqu'à des températures de 200 à 300 °C, donc pour la purification des eaux potables en adsorption elle peut être utilisée sans aucun problème de dégradation de l'adsorbant où de surcontamination des eaux à traiter.

Les argiles organophiles ont montré que ce sont de bons adsorbants de micropolluants dans un large domaine de concentration car le mécanisme est décrit par un mécanisme mixte (adsorption+partition) qui favorise l'élimination complète à faible concentration et une capacité de sorption élevée pour les fortes concentrations., ce qui n'est pas le cas pour le charbon actif où il y a toujours formation d'une monocouche sur la surface et donc le domaine de concentrations utilisées est limité, encore un autre avantage pour les argiles qui peuvent être utilisées même pour les eaux fortement polluées.

Pour terminer, nous avons contourné pratiquement toutes les modifications des argiles afin de trouver le meilleur matériau pour la dépollution des eaux contaminées par des matières organiques hydrosolubles. Il a été montré dans ce travail que les argiles moyennant quelques transformations peuvent être utilisées en tant que dépolluants des eaux contaminées par des matières organiques. Il a été montré que suivant le mécanisme adsorption-partition, elles peuvent être utilisées quelque soit le degré de pollution des eaux à traiter. Il est clair qu'il faut penser à minimiser encore d'avantage leur coût en essayant de passer par le moins d'étapes possible pour arriver à un but maximum. De plus, il nous semble que l'étape de l'activation à l'acide sulfurique

## *Conclusion générale*

ou le pontage n'apportent rien au phénomène d'adsorption de polluants organiques puisqu'il s'est avéré que la surface ne joue pas un grand rôle dans le processus, et la partie qui contrôle l'adsorption est plutôt la partie organique que l'aire superficielle des matériaux.. Donc pour améliorer l'adsorption de matières organiques nous devons nous concentrer beaucoup plus sur le tensioactif à utiliser pour l'organophilisation.

Il serait intéressant de faire des études d'adsorption plus poussées en ce qui concerne l'optimisation des paramètres qui conduisent à la création de réacteurs semi pilote au laboratoire. Il serait intéressant aussi d'étudier par exemple l'adsorption de mélange de polluants organiques pour se rapprocher un peu plus des conditions réelles, et même ajouter des métaux toxiques comme le mercure, le plomb, le chrome....

Il y a une suite à ce travail in chaa Allah qui fera l'objet d'encadrements de doctorants, de magister ou de master, nous espérons apporter d'avantage aussi bien sur le plan recherche que sur le plan pédagogique.

Ce travail à fait l'objet de plusieurs communications, orales ou par poster, nationales et internationales et de cinq publications internationales.