

PARTIE B : ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ARGILES CATIONIQUES

I. 1 Réactifs

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Hammam Boughrara dans l'ouest algérien. Sa composition chimique est : 69.4% SiO₂, 1.1% MgO, 14.7% Al₂O₃, 0.8% K₂O, 0.3% CaO, 1.2% F₂O₃, 0.5% Na₂O, 0.2% TiO₂, 0.05% As, 11% de perte au feu (Bouras, 1992; Boutahala et Tedjar, 1993; Khalaf et al., 1997).

Tous les réactifs utilisés dans la synthèse des matériaux ou dans l'adsorption ont été fournis par Sigma-Aldrich Chemicals ou par Biochem.

I. 2 Les adsorbants : les argiles cationiques

Pour éviter toute confusion entre les différents échantillons, nous avons pensé, qu'il est nécessaire de donner un tableau récapitulatif de tous les échantillons qui seront préparés et utilisés dans l'adsorption du 2,4,5-trichlorophénol (**Tableau E1**)

Tout d'abord avant d'aborder des modifications sur des montmorillonites purifiées et homoioniques, nous avons effectué deux traitements sur la bentonite naturelle sans aucune purification au préalable. La fraction bentonitique est très hétérogène, la taille des particules est très variée et elle contient d'autres fractions argileuses comme la cristobalite, le quartz, le feldspath, la calcite. Les deux traitements que nous avons effectués sur la bentonite naturelle citée précédemment sont l'activation à l'acide sulfurique et l'organophilisation. Dans le premier temps la bentonite naturelle a été broyée finement puis traitée avec une solution d'acide sulfurique 1M, après lavage et séchage une partie de l'échantillon a été échangée avec l'hexadecyltriméthylammonium bromide (C16). D'un autre côté la bentonite naturelle a subi uniquement l'échange cationique avec le C16 pour obtenir une bentonite organophile BC16 ou BHDMA comme nous l'avons notée dans la publication parue dans le journal

« Desalination and Water Treatment ». Ces échantillons ont été caractérisés et utilisés comme adsorbants.

Tableau E1 : les échantillons argileux préparés

L'échantillon	Dénomination
Bentonite brute	B
Bentonite activée à l'acide sulfurique (H_2SO_4)	BA
Bentonite activée à l'acide sulfurique et organophilisée par l'hexadécyltriméthylammonium bromide (C16)	BAC16
Bentonite organophilisée par le C16	BC16 ou BHDTMA
Montmorillonite sodique	Mt
Montmorillonite sodique organophilisée par le C16	MtC16
Montmorillonite sodique activée à l' H_2SO_4	AMt
Montmorillonite sodique activée et organophilisée par le C16	AMtC16
Montmorillonite sodique échangée avec l' Al_{13} et calcinée (pontée)	AlMt
Montmorillonite pontée et organophilisée par le C16	AlMtC16

I. 2. 1 Préparation de la bentonite activée et des bentonites organophiles : caractérisation

La bentonite activée est obtenue en traitant goutte à goutte une masse de bentonite avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) avec une concentration 1 M à 90 °C, sous agitation permanente pendant 6 heures. Elle est lavée, séchée puis rebroyer. Le résultat est BA.

Pour tous les matériaux organophiles nous avons adopté le même protocole de préparation, celui optimisé et utilisé par le Pluart ([le Pluart, 2002](#)). Une quantité d'hexadécyltriméthylammonium bromide (C16) équivalente à la C.E.C des matériaux à organophiliser est dissoute dans un litre d'eau distillée à 80°C, sous agitation pendant deux (2) heures et en milieu légèrement acide pour faciliter l'ionisation du tensioactif. On y ajoute alors une masse de l'échantillon à traiter. On continue d'agiter les suspensions pendant 3 heures à la même température de 80°C. Les échantillons obtenus sont lavés , séchés puis conservés à l'abri de toutes contaminations jusqu'à leur emploi dans l'adsorption. L'hexadécyltriméthylammonium bromide utilisé provient de Sigma Aldrich Chemicals, sa

formule semi développée est $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-N(CH}_3\text{)}_3\text{Br}$, sa masse molaire est de 364.45 g/mole, sa solubilité à 40 °C est de 0.1 mole /L, sa pureté est de 99 %.

L'échantillon BA a subi l'échange cationique avec une masse de C16 correspondant à sa CEC maximale (120 méq/100g d'argile) et le résultat est BAC16.

La bentonite simplement organophile est obtenue en l'échangeant avec une masse de C16 correspondant à sa CEC, le résultat est BC16 ou BHDTMA.

Dans le but de connaître les nouvelles propriétés acquises par les matériaux après les différents traitements subis, nous avons procédé à plusieurs analyses qui sont la diffraction des rayons X aux grand angles ($2^\circ < 2\theta < 80^\circ$), l'analyse chimique, la spectroscopie infrarouge, la détermination de la surface spécifique, l'analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et enfin l'analyse thermogravimétrique.

La diffraction des rayons X aux angles variant de 2 à 80 degrés, pour tous les échantillons, a été menée sur un diffractomètre Bruker D8 Advance Diffractometer qui opère à 40kV et 30 mA avec une radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). Elle a pour but d'identifier correctement les échantillons et d'apprécier les changements après les différents traitements. Toutes les valeurs des distances réticulaires données ont été calculées en utilisant la relation de Bragg $\lambda = 2 d \sin\theta$. Les diffractogrammes X de la **figure E1** permettent l'identification de plusieurs phases minérales cristallisées (Damien, 2002) à savoir :

- quartz (3.42 Å et 3.12 Å) et cristobalite (4.04 Å);
- feldspath (réflexion à 6.32 Å et doublet vers 3.2 Å);
- calcite en très faible quantité (réflexion faible à 3.03 Å).

On retrouve, à quelques erreurs près les pics de diffraction caractéristiques de la montmorillonite, ils correspondent à des distances réticulaires de 4.45 Å, 2.56 Å, 1.69 Å, 1.50 Å. Ce dernier est un pic caractéristique et signature de la smectite dioctaédrique (Le Pluart, 2002). L'examen de ces deux diffractogrammes montre une valeur du d_{001} égale à 12.94 Å pour 2θ égal à 6.840. Cette valeur correspond à l'espace interfoliaire de la Bentonite (B). Les spectres de la diffraction des rayons X de la **figure E1** montrent que la bentonite (B) après activation à l'acide sulfurique, a subi des transformations dans sa structure. Le spectre de la BA montre une diminution de l'intensité de la plupart des pics de diffraction dans la bentonite (B) et particulièrement le pic à d_{060} ce qui montre qu'effectivement l'attaque acide a provoqué une dissolution partielle du fer contenu dans les sites octaédriques de la bentonite. Ce résultat a été trouvé par beaucoup d'auteurs (Eren et al., 2008, Eren et Afsin, 2008 ; 2009 ;

Bhattacharyya et Gupta, 2007). On remarque également sur la BA que le quartz n'a pas subi l'attaque acide, sa raie est restée intacte. Il apparaît également sur la figure que le spectre de la bentonite brute activée (BA) montre de nouveaux pics à 28 \AA ($2\theta = 3.18^\circ$) et 14.1 \AA ($2\theta = 6.3^\circ$). Les cations initiaux monovalents et bivalents après activation à l'acide ont été remplacés par des protons, qui ouvrent plus d'espace après activation. Des résultats similaires ont été trouvés par Bhattacharyya et Gupta (Bhattacharyya et Gupta, 2007). Le second pic correspondant à une distance interfoliaire de 14.1 \AA soit la moitié de la distance que représente le premier pic est un pic de second ordre du premier pic (28 \AA). On devine également qu'aux plus grands angles on a des pics de troisième ordre de plus faible intensité. La présence des pics de second et de troisième ordre témoignent d'une organisation sur de larges domaines de cohérence et d'une faible distribution des distances interfoliaires (Le Pluat, 2002). L'intensité des pics sur le spectre de la bentonite activée est assez réduite par rapport à celle de la bentonite (B) ce qui montre que l'échantillon BA perd de sa cristallinité. Il dévoile une structure plus amorphe après traitement à l'acide sulfurique. Les distances interfoliaires trouvées pour les deux échantillons montrent également que la bentonite brute et la bentonite activée ont des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires. Pour une bentonite anhydre séchée à 400°C , la distance interfoliaire n'est que de 9.60 \AA (Caillère et al., 1982 ; Lee et Kim, 2002), de plus d'après la littérature (Sposito et Grasso, 1999; Norrish, 1954), toute montmorillonite qu'elle soit sodique ou calcique, possède une ou plusieurs couches d'eau adsorbées à la surface des feuillets en fonction de la capacité des cations situés dans l'espace interfoliaire à être hydraté. On considère que chaque couche d'eau adsorbée, augmente la distance interfoliaire de 3 \AA (Le Pluat, 2002). Selon cette interprétation on peut dire que la bentonite (B) et la BA possèdent chacune au moins une couche d'eau liée dans les galeries interfoliaires.

Afin de quantifier la teneur en eau de la bentonite (B) et d'avoir une information sur les prédispositions au gonflement et à l'échange cationique, nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique sur l'échantillon. L'évolution de la perte de masse et de sa dérivée sont représentées sur la **figure E2**. On constate sur cette figure qu'il y a deux pertes de masse très distinctes. On considère que la première perte de 5.7% et qui va jusqu'à 300°C avec un maximum à 43°C est due à la perte d'eau libre qui se trouve au sein des pores interparticulaires, interagrégats et l'eau au niveau des espaces interfoliaires. Ceci confirme la diffraction des rayons X où nous avons conclu qu'il y avait au moins une couche d'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire. La deuxième perte d'eau de 2.6% , quantité moins

importante que l'eau libre, qui s'évapore entre 400 et 800 °C est attribuée à l'eau de constitution ou eau structurale qui est intimement liée à l'argile.

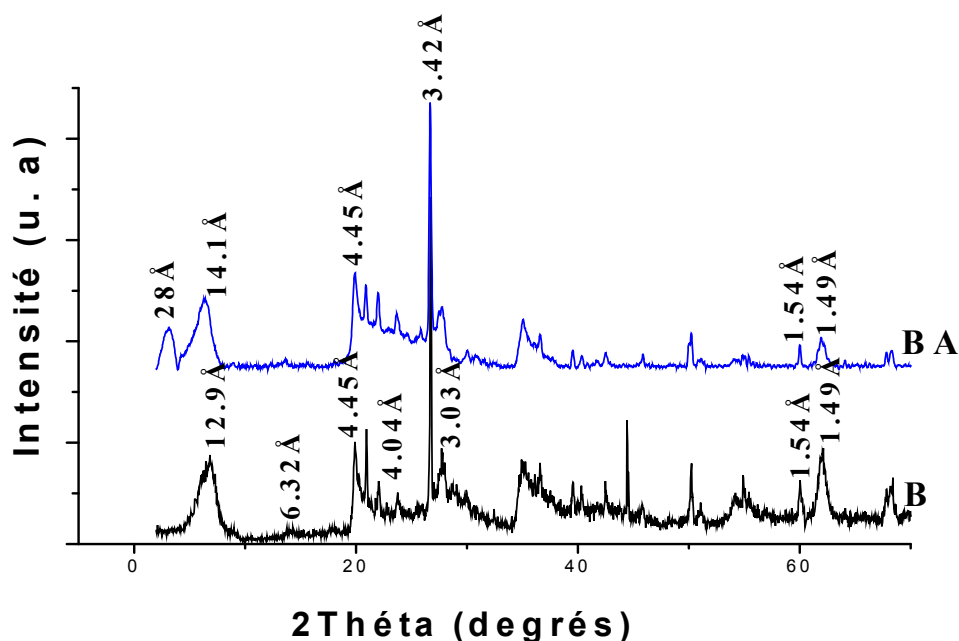


Figure E1: Spectres de diffraction des rayons X de la bentonite brute B et de la bentonite brute activée BA

Les groupements hydroxyle, situés à la surface des feuillets, se recombinent pour former des liaisons siloxane en dégageant cette eau (Xie *et al.*, 2001). Le maximum est situé à 630 °C.

La microscopie électronique à balayage (**Image E1**) nous permet d'avoir un aperçu sur l'état de surface de la bentonite naturelle. **L'image E1** montre l'aspect feuilleté de la bentonite. Le MEB ne peut pas donner plus de détails, il faut utiliser d'autres techniques, par exemple la microscopie électronique à transmission (MET) pour pouvoir bien voir et même estimer l'espace interfoliaire de la bentonite. Le MEB permet aussi de donner une composition chimique en pourcentage atomique et massique des constituants des matériaux.

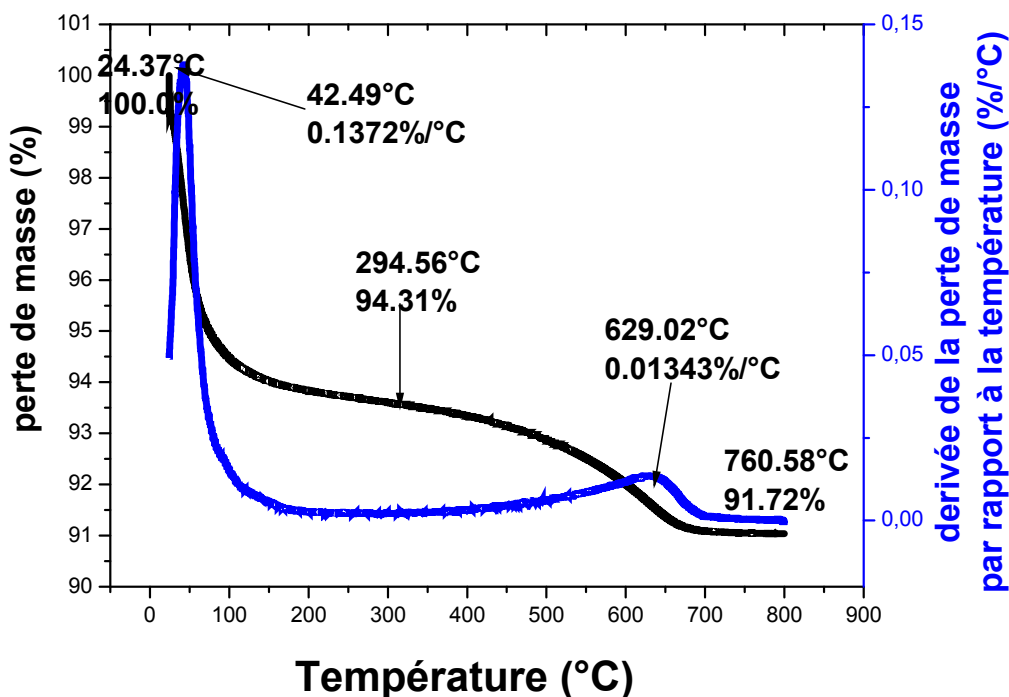


Figure E2 : Analyse thermogravimétrique de la bentonite brute (B)

La **figure E3** montre les spectres de diffraction des rayons X de la bentonite activée organophile BAC16 et de la bentonite organophile BC16. Sur le spectre de la BAC16 on voit que les deux pics apparus sur la BA (**figure E1**), ont réapparus sur la BAC16. L'angle du pic qui correspond à d_{001} a shifté vers un angle plus faible. La distance interfoliaire qui lui associée est de 31 Å. Ceci montre que le tensioactif s'est inséré mais l'espace interfoliaire n'a changé que très peu. On peut dire que l'échange entre ions H^+ qui ont remplacé les ions Na^+ après l'activation à l'acide, s'échangent très peu avec le tensioactif. Lorsque la bentonite est activée à l'acide sulfurique, sa capacité d'échange cationique diminue (Kooli et al., 2009).

La **figure E3** montre aussi un deuxième pic à 2θ égal à 5.48° qui donne une distance interfoliaire de 16.2 Å. Ce pic est attribué à la bentonite organophile. Ce pic paraît mieux défini et plus intense témoignant d'une phase plus homogène (Sanchez et Montes, 1998). Le reste du spectre donne les mêmes pics que sur la bentonite naturelle (B, figure E1).

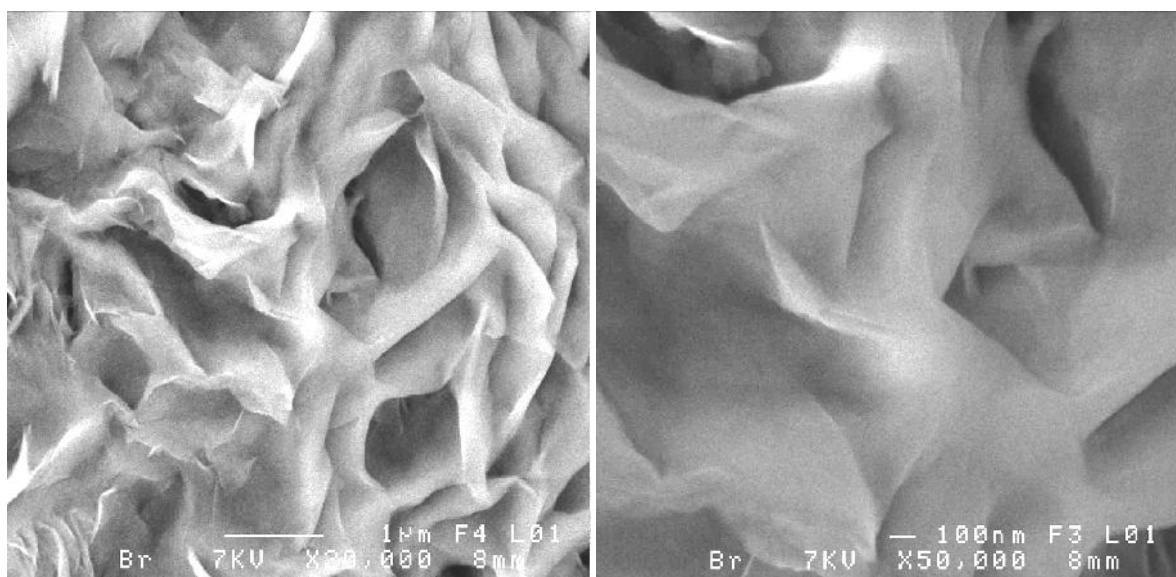


Image E1 : Image MEB de la bentonite.

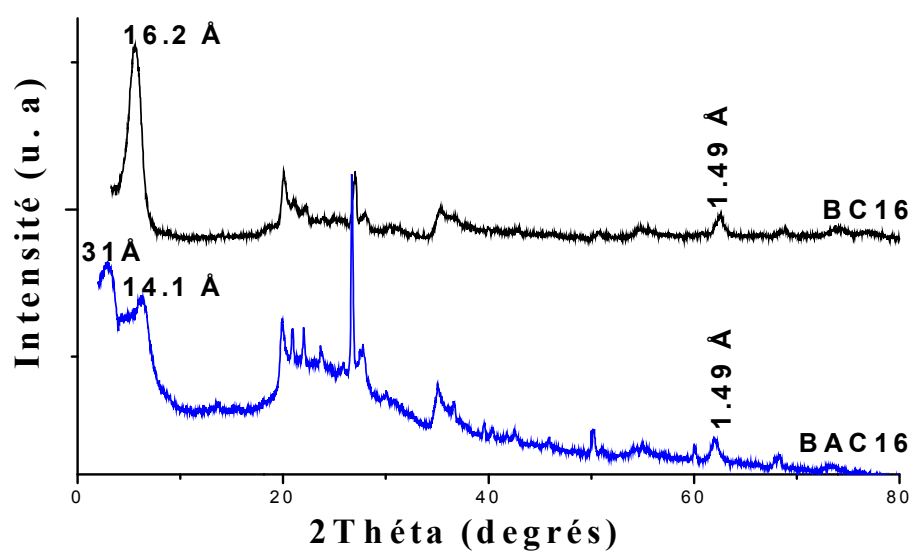


Figure E3 : Spectres de diffraction des rayons X de la bentonite brute activée organophile (BAC16) et de la bentonite brute organophile (BC16)

I. 2. 2 Préparation de la montmorillonite sodique (Mt) et caractérisation

Le procédé de préparation de la montmorillonite sodique (Mt) est le même que celui utilisé par beaucoup d'auteurs. En bref il consiste à échanger les ions inorganiques contenus dans l'espace interfoliaire de l'argile brute (B) avec des ions sodium en la mettant en contact trois fois de suite avec une solution de NaCl 0.1 M pendant 24 h.

La diffraction des rayons X aux angles variant de 2 à 80 degrés (**figure E4**) montre un premier pic à 2θ égal à 7.2° correspondant au d_{001} et la distance interfoliaire calculée est de 12.2 Å. Le pic obtenu est bien défini témoignant d'une phase homogène et dense. Certains pic sur le spectre se sont atténués ou ont complètement disparus, ce qui témoigne de la pureté de la montmorillonite sodique. Toutes les phases cristallines et quelques impuretés sont passées dans les eaux de lavage, les phases lourdes comme le quartz par exemple est resté au fond de l'éprouvette lors de la décantation de la suspension argileuse pour recueillir la fraction des particules dont la dimension est inférieure à 2 μm . Le reste du spectre montre les pics correspondants à une montmorillonite dioctaédrique. Comme pour la bentonite, la distance interfoliaire mesurée étant de 12.2 Å, montre que cette montmorillonite contient au moins une couche d'eau adsorbée au niveau de l'espace interfoliaire, dans les mêmes conditions de température et de pression que les autres échantillons.

I. 2. 3 Préparation des montmorillonites hydrophiles

*** La montmorillonite activée à l'acide sulfurique**

Une masse de montmorillonite est traitée goutte à goutte par une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 1M à 90°C sous agitation pendant 6 heures, lavée, puis séchée. Le matériau obtenu est une montmorillonite activée notée AMt.

*** La montmorillonite pontée**

La solution pontante est obtenue à partir du mélange d'une solution de chlorure d'aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) 0.2M et d'une solution NaOH (Biochem) 0.5M. La solution de chlorure d'aluminium 0.2M est titrée goutte à goutte par la solution de NaOH 0.5M. Lors du titrage, l'homogénéisation du mélange est réalisée par un agitateur rapide et puissant afin d'éviter la sur-alcalinité locale du mélange qui peut déclencher la formation du

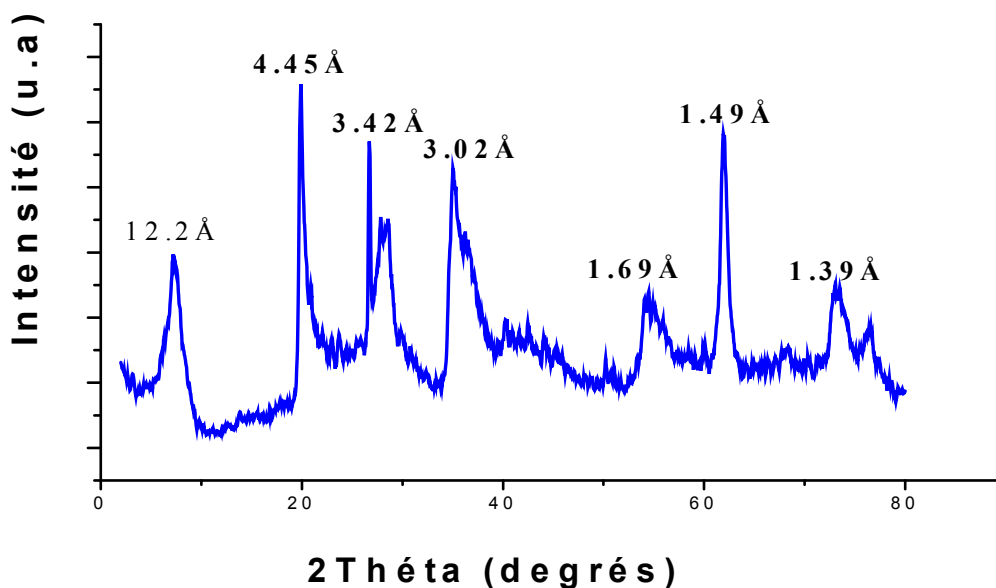


Figure E4 : Spectre de diffraction des rayons X de la montmorillonite sodique Mt

précipité de l'hydroxyde métallique $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. La solution finale dont le rapport $\text{OH}/\text{Al} = 2.5$ restera en agitation (vieillissement) pendant 24 heures à température ambiante. La polymérisation de l'ion Al^{3+} est réalisée selon les conditions opératoires optimisés par Bouras et Khalaf (Bouras, 1992; Khalaf *et al.*, 1997). Les polycations correspondants ont la formule $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ qu'on appelle aussi ions de Keggin et seront souvent notés Al_{13} .

L'intercalation de la Mt par des polycations métalliques (Al_{13}) a pour but d'espacer le mieux possible les feuillets du minéral et élargir davantage leurs distances basales d_{001} et de créer des pores dans le minéral. Le pontage des montmorillonites par des polycations d'oxydes métalliques est réalisé selon une procédure qui est devenue classique et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi d'un traitement thermique.

Une masse de Mt est titrée goutte à goutte par la solution pontante sous agitation rapide et permanente. A la fin de la titration, nous laissons la montmorillonite en contact avec le polycation métallique pendant 4 heures dans le but d'assurer une bonne insertion. Après plusieurs lavages à l'eau distillée et centrifugation l'argile obtenue est séchée à 80 °C. Elle sera ensuite calcinée dans un four à 450°C pendant 4heures. Le résultat obtenu s'appellera montmorillonite pontée à l'aluminium et sera noté AlMt.

I. 2. 3 Caractérisation des motmorillonites hydrophiles

I. 2. 3. 1 Résultats de la diffraction des rayons X

Comme pour la bentonite brute, le spectre de la diffraction des rayons X de la **figure E5** montrent que la Mt après activation à l'acide sulfurique, a également subi des transformations dans sa structure. Le spectre montre une diminution de l'intensité de la plupart des pics de diffraction dans la AMt particulièrement le pic à d_{060} ce qui montre qu'effectivement l'attaque acide a provoqué une dissolution partielle du fer contenu dans les sites octaédriques de la montmorillonite. Il apparaît également sur le spectre de la montmorillonite activée (AMt) de nouveaux pics à 25 \AA ($2\theta = 3.55^\circ$) et 14.71 \AA ($2\theta = 6.3^\circ$). Ceci montre aussi qu'il y a apparition d'une autre phase avec une expansion de l'espace interfoliaire assez importante. Les cations initiaux Na^+ après activation à l'acide ont été remplacés par des protons, qui ouvrent plus d'espace après activation. L'intensité des pics est assez réduite également, l'échantillon activé présente une phase très hétérogène comparée au précurseur où le pic correspondant à d_{001} est mieux défini et plus intense. Les pics de ces deux phases sont assez larges par rapport à ceux qui sont observés sur la Mt, ce qui veut dire que l'échantillon perd de sa cristallinité, il montre une structure plus amorphe après traitement à l'acide sulfurique.

Sur la **figure E5**, nous avons également présenté le spectre DRX de la montmorillonite pontée à l'aluminium. Sur ce spectre on voit que le pic d_{001} ($2\theta = 7.25^\circ$; 12.2 \AA) de la montmorillonite sodique a shifté à d_{001} ($2\theta = 5.15^\circ$; 18.1 \AA). Cette augmentation du d_{001} est révélatrice de la présence du polymère Al_{13} dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. La formule développée de ce polymère est $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. Il est composé d'un tétraèdre d'aluminium entouré de 12 octaèdres d'aluminium. Il contient également quatre couches d'oxygène superposées pour donner un espacement basal aussi important. Il n'y a pas de changement dans la largeur du pic d_{001} par rapport à celui de la montmorillonite sodique, mais son intensité diminue. Ceci montre que la cristallinité des particules est respectée, mais que le système obtenu est peu dense. On peut dire qu'il reste des particules qui n'ont pas été échangées dans le minéral.

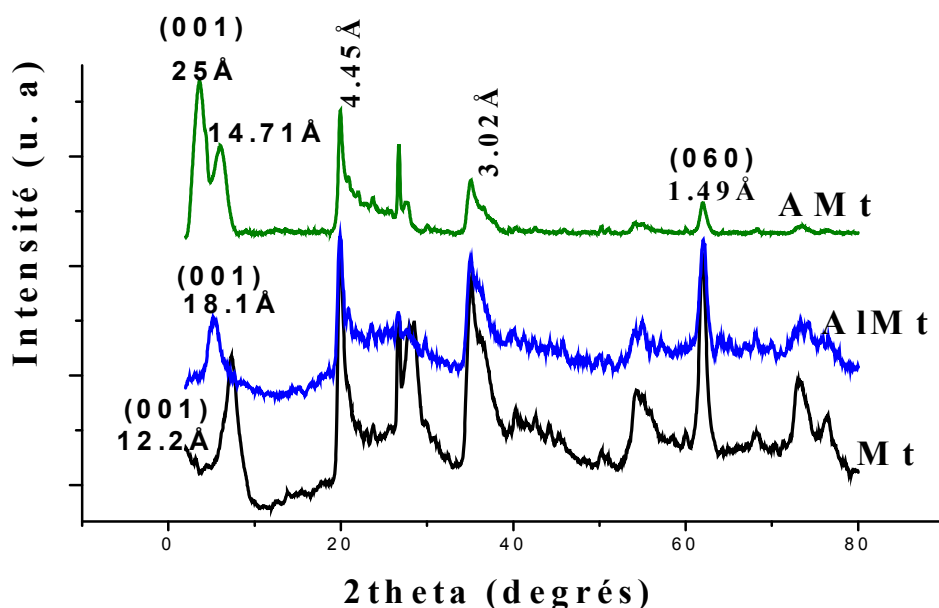


Figure E5 : Spectres de diffraction des rayons X de la montmorillonite sodique Mt, de la montmorillonite activée AMt et de la montmorillonite pontée AlMt

I. 2. 3. 2 Analyse chimique et de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons choisi de présenter uniquement les résultats de l'analyse chimique pour la montmorillonite sodique et la montmorillonite sodique activée à l'acide chlorhydrique car c'est dans l'échantillon activé que nous apprécions vraiment le changement de la composition de l'échantillon. Les résultats obtenus dans l'analyse MEB sont donnés dans les **tableaux E2 et E3** qui montrent un changement important dans la composition de la montmorillonite sodique après traitement à l'acide sulfurique. La montmorillonite obtenue après le traitement à l'acide sulfurique montre une diminution remarquable des éléments Al, Fe et Mg (cations octaédriques) et une augmentation de la phase silice SiO_2 provenant de la couche tétraédrique de la bentonite. Les cations octaédriques passent en solution alors que la silice qui est inattaquable par l'acide reste sur la structure activée. Le pourcentage de sodium passe de 2.24 % à zéro. Ceci montre que le sodium a été remplacé complètement par les ions H^+ de l'acide. Le pourcentage en atomes de Mg, Al et Fe passe de :

- ✓ 2.63 à 0.20 % pour le Mg
- ✓ 10.11 à 2.24 % pour l'Al
- ✓ 2.33 à 0.22 % pour le fer

alors que la phase SiO_2 augmente. Le pourcentage en atomes de Si passe de 31.62 dans la Mt à 35 % dans la AMt. Les mêmes observations ont été faites sur la bentonite activée, dans laquelle la phase silice est plus importante à cause du quartz qui reste inattaquable par l'acide. Ceci montre que l'attaque acide affecte considérablement la structure de la montmorillonite, ce qui a été également observé dans la diffraction des rayons X.

L'image E2 (MEB) montre avec la même résolution : à gauche la montmorillonite sodique, l'image à droite montre la montmorillonite activée à l'acide sulfurique. L'image en dessous montre la surface de la montmorillonite pontée à l'aluminium. Ces trois images montrent un aspect de surface différent montrant en fait que la modification de l'argile par le pontage à l'aluminium ou l'attaque acide a modifié la surface de la montmorillonite de façon différente. Ce que l'on peut dire en observant ces images que l'ensemble des particules dans la montmorillonite pontée paraît plus structuré à cause probablement des ponts d'oxyde d'aluminium qui ont été formés après calcination. Elle présente de grandes zones sombres qui sont aussi probablement les pores créés par le pontage et la calcination. Il est clair que les images MEB sont difficiles à interpréter, elles ne nous donnent pas de détails sur les matériaux, mais nous permettent juste de s'apercevoir que l'aspect de surface a changé après traitement.

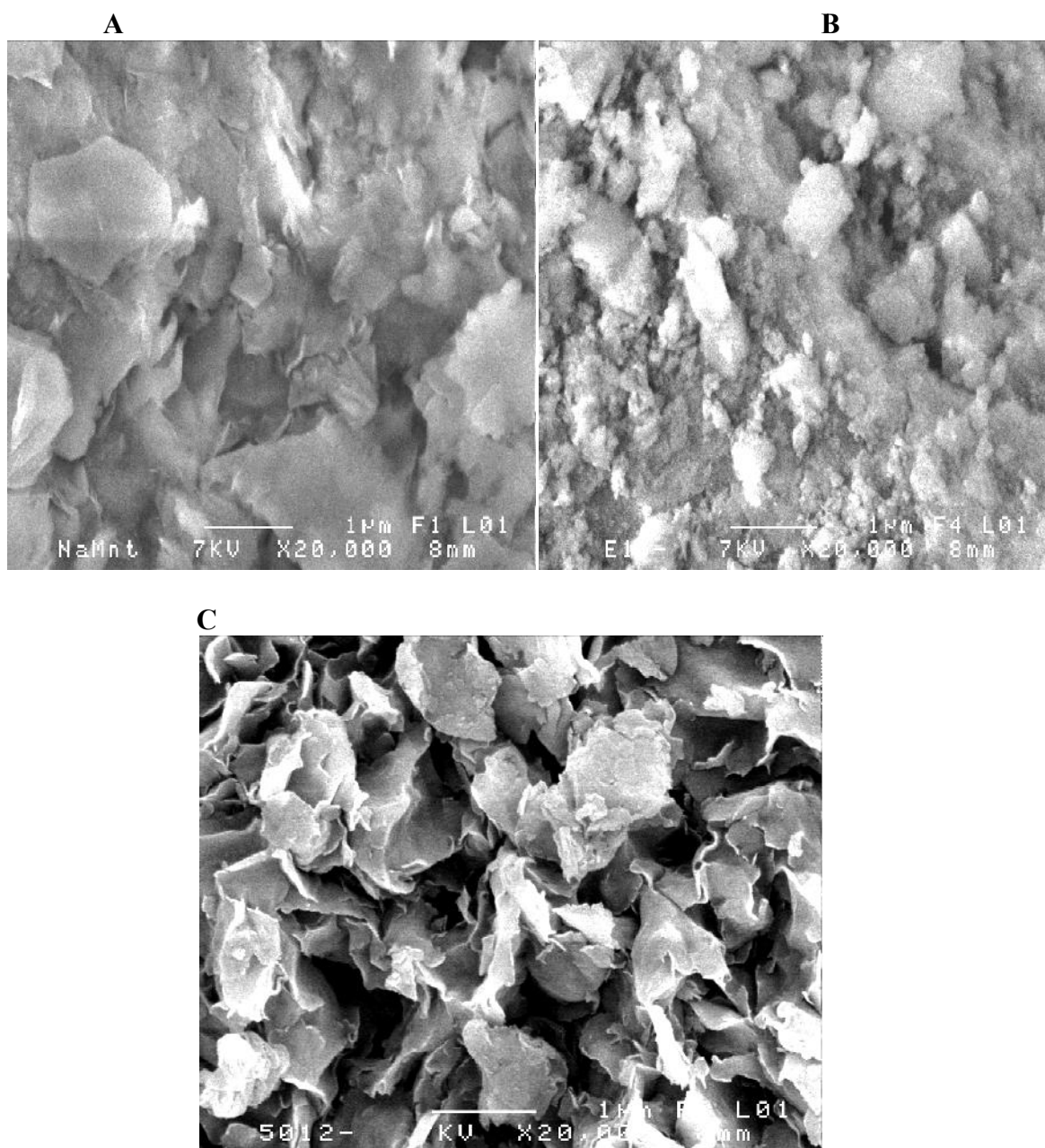


Image E2 : images MEB : A) de la montmorillonite sodique (Mt),
B) de la montmorillonite activée
C) de la montmorillonite pontée à l'aluminium

Tableau E2 : Composition chimique de la montmorillonite sodique

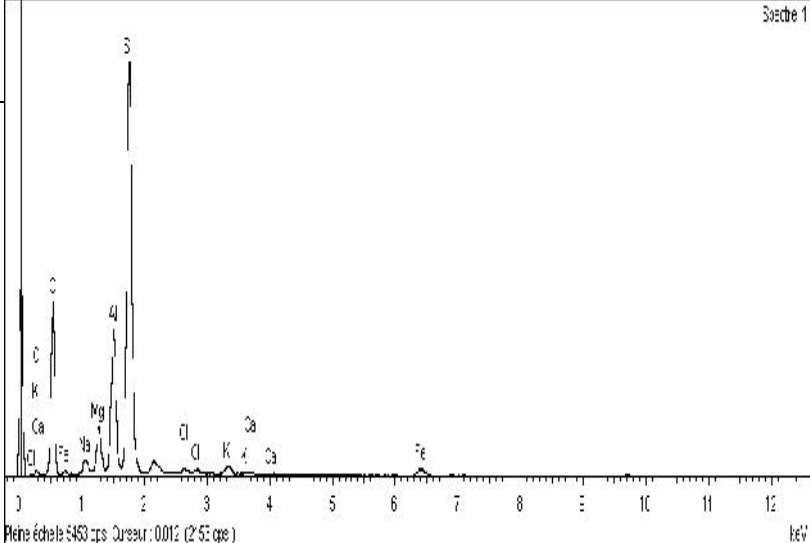
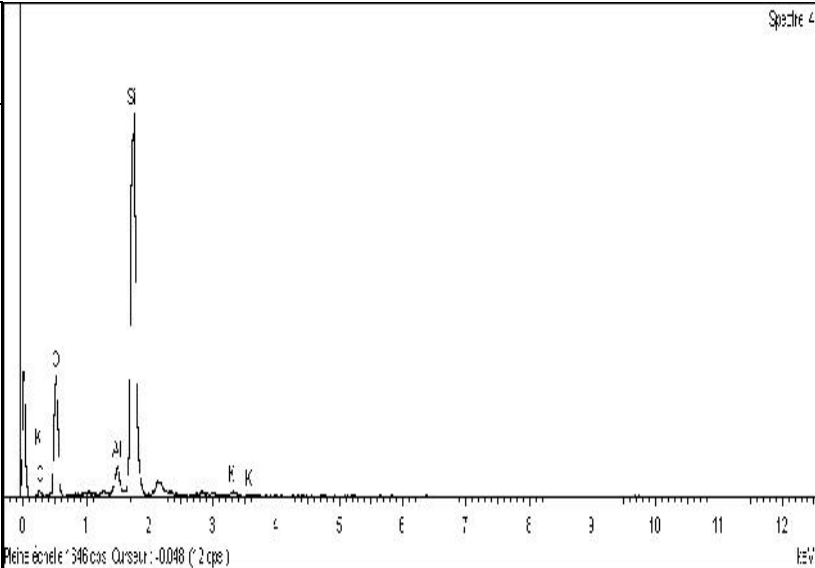
Elément	%Masse	%Atomique	 <p>Spex 1</p>
C	4.13	6.90	
O	45.50	54.74	
Na	2.24	1.96	
Mg	2.65	2.35	
Al	10.11	7.58	
Si	31.62	22.33	
K	0.92	0.46	
Fe	2.33	0.83	

Tableau E3 : Composition chimique de la montmorillonite activée à l'acide sulfurique 1M

Elément	%Masse	%Atomique	 <p>Spex 4</p>
C	10.30	15.83	
O	51.44	58.87	
Mg	0.27	0.20	
Al	2.24	1.53	
Si	35.00	23.33	
K	0.60	0.28	
Fe	0.22	0.07	

I. 2. 3. 3 Analyse des échantillons par spectroscopie infrarouge

L'analyse a été faite, pour tous les échantillons, sur un spectrophotomètre FTIR 8400S Shimadzu utilisant des pastilles d'argile diluées avec 1% de KBr et pressées avec une force de 10 tonnes.

Comme le montre encore une fois la **figure E6**, l'attaque acide a provoqué beaucoup de changements dans le spectre de la montmorillonite sodique. La bande d'absorption à 3623 cm^{-1} sur le spectre de la Mt (**figure E6**) est due aux vibrations de valence des groupements OH liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) (Vicente-Rodriguez *et al.*, 1996) et la bande à 3440 cm^{-1} est due aux vibrations de valence OH-Fe⁺³ qui élargit la bande d'absorption. A cela se superpose la bande de valence de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires qui recouvre partiellement la bande des hydroxydes réticulaires du réseau dans la région 3400 à 3700 cm^{-1} . La bande située à 1648 cm^{-1} (**figure E7**) est attribuée aux vibrations de déformations de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires. Toutes ces bandes que nous avons observées sur le spectre de la montmorillonite sodique voient leur intensité diminuée dans le spectre de la montmorillonite activée. La bande située à 3623 cm^{-1} garde la même fréquence que sur la Mt, mais son intensité diminue considérablement. Par contre celle située à 3440 cm^{-1} diminue d'intensité et shift vers les basses fréquences (3440 à 3433 cm^{-1}). Ce phénomène s'explique par le fait que le lessivage des cations de substitutions octaédriques entraîne une perte d'eau et les groupements hydroxyles qui leurs sont liés (Vicente-Rodriguez *et al.*, 1996 ; Tyagi *et al.*, 2006).

Les bandes d'absorption allant de 1000 à 400 cm^{-1} (**figure E7**) sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des ions octaédriques substitués aux groupes hydroxyles et la bande intense observée à 1033 cm^{-1} est due aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan, l'épaule observé à 1114 cm^{-1} est attribué à la liaison hors du plan (Tyagi *et al.*, 2006). L'ion Si⁺⁴, vu son diamètre et sa charge élevée exerce une action polarisante intense sur les ions oxygènes. Cette déformation importante à tendance à diminuer l'interaction de l'oxygène avec les cations appartenant à la couche octaédrique, en conséquence les bandes de vibrations Si-O sont plus caractéristiques. Ces deux bandes dans le spectre de la montmorillonite activée shiftent toutes les deux de 1033 à 1091 et de 1114 à 1203 cm^{-1} , l'intensité de la bande 1033 cm^{-1} diminue aussi. Les bandes à 915 , 845 , 797 , 625 , 520 et 466 cm^{-1} observées dans le spectre de la montmorillonite sodique (Mt) sont

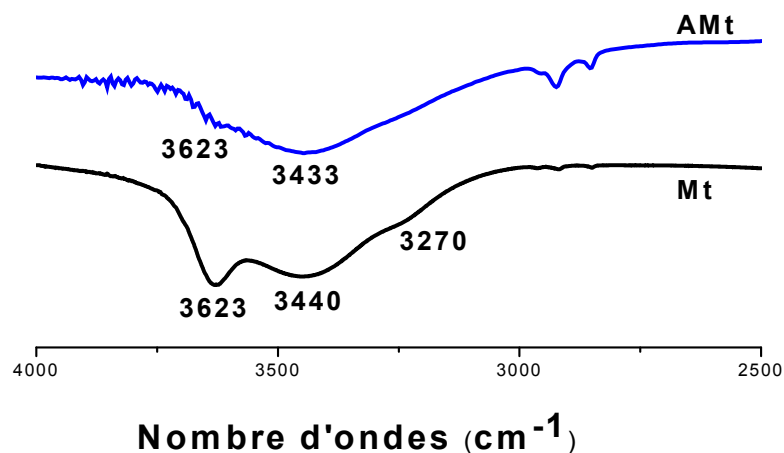


Figure E6 : Spectres IR de la montmorillonite sodique et de la montmorillonite activée à l'acide sulfurique 1 M dans le domaine de fréquences 4000-2500 cm^{-1}

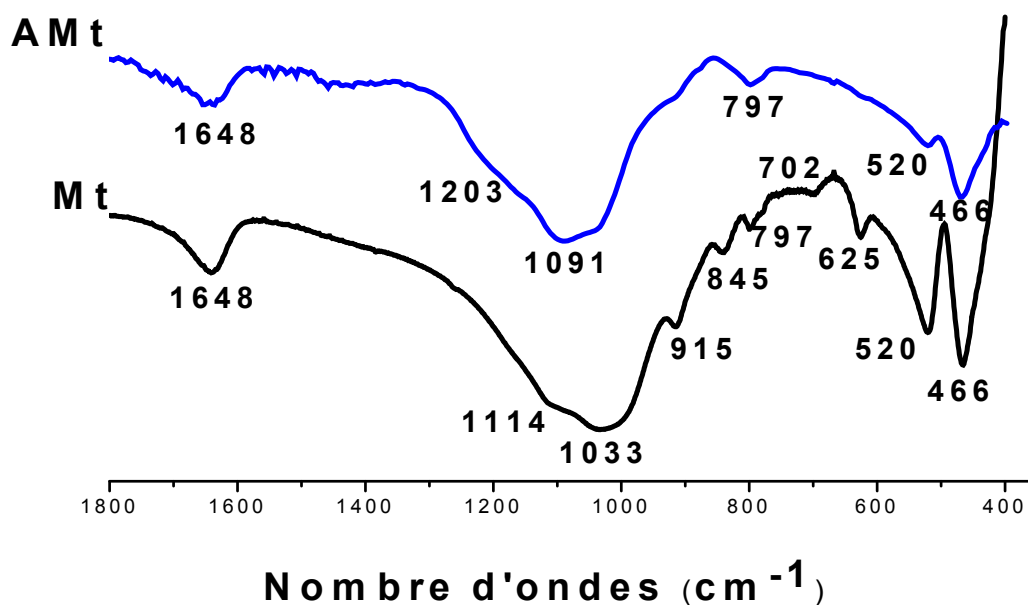


Figure E7 : Spectres IR de la montmorillonite sodique (Mt) et de la montmorillonite activée à l'acide sulfurique 1 M (AMt) dans le domaine de fréquences 1800-400 cm^{-1}

attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al, Si-O-Al et Al-OH-Mg, Cristobalite, Si-O-Mg et Mg-OH et enfin 466 cm⁻¹ est attribuée à Si-O-Mg également (Önal, 2002). Il faut noter que la bande observée à 915 cm⁻¹ n'est pas attribuée uniquement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al uniquement mais est attribuée aussi à la présence de kaolinite. Madejová *et al.*, 1992 ont fait une étude de diffraction des rayons X et de spectroscopie IR sur onze (11) échantillons de montmorillonite où ils ont trouvé de la kaolinite sur la plus grande partie d'entre eux. Ils ont remarqué que la kaolinite peut être mieux appréciée par la spectroscopie IR que par la diffraction des rayons X.

Les différentes bandes citées précédemment, ont, soit diminué d'intensité ou ont complètement disparues sur le spectre de la montmorillonite activée. Ceci est du à la dissolution de Fe, Mg et Al provoquée par l'attaque acide et confirmée par l'analyse chimique et aussi par l'analyse de la diffraction des rayons X pour le Fer (diminution de l'intensité du pic d₀₆₀).

Au cours de l'attaque acide, le mécanisme proposé par Wang *et al.*, 2010 serait : lorsque la montmorillonite est mise en contact avec la solution acide, les cations interfoliaires compensateurs des charges négatives des feuillets (dans notre cas ce sont les ions Na⁺) sont progressivement remplacés par les ions H⁺ abondants dans la solution d'acide. Les groupements AlOH octaédriques sont simultanément protonés en AlOH²⁺, en particulier ceux situés en bordure des feuillets. Ces groupes protonés sont très instables ce qui entraîne la dissolution de l'Al³⁺ octaédrique. Ce phénomène s'est traduit par la diminution des ions aluminium vue dans le **tableau E2** et la disparition des bandes de fréquences associées à Si-O-Al et Al-OH-Al sur le spectre de la montmorillonite activée. La vacance laissée par les ions octaédriques libérés dans la solution laisse l'accès à l'acide pour attaquer les ions plus profonds des couches tétraédriques des particules argileuses. Suivant l'acide (fort ou faible), sa concentration, le temps de mise en contact, la température, les ions interfoliaires seront totalement ou partiellement remplacés, l'attaque de la structure de la montmorillonite sera plus ou moins affectée. Noyan *et al.*, 2007, ont montré en utilisant la diffraction des rayons X qu'une montmorillonite traitée à l'acide sulfurique à 90 °C pendant 6 heures (attaque sévère) perdait toute cristallinité (disparition totale du pic correspondant à d₀₀₁) lui donnant un aspect amorphe. Nous avons retrouvé les mêmes résultats en utilisant de l'acide sulfurique 4M, un temps de contact de 6 heures avec agitation permanente et une température de 90 °C. L'image

MEB (**Image E3**) montre une surface d'aspect spongieux et l'analyse en diffraction des rayons X donne un spectre très pauvre (voire aucune) en raies (**figure E8**)

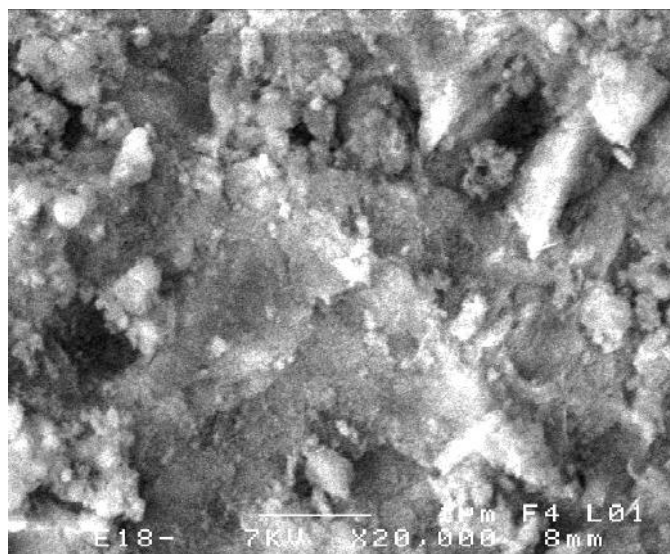


Image E3 : Image MEB de la montmorillonite activée avec H_2SO_4 (4M)

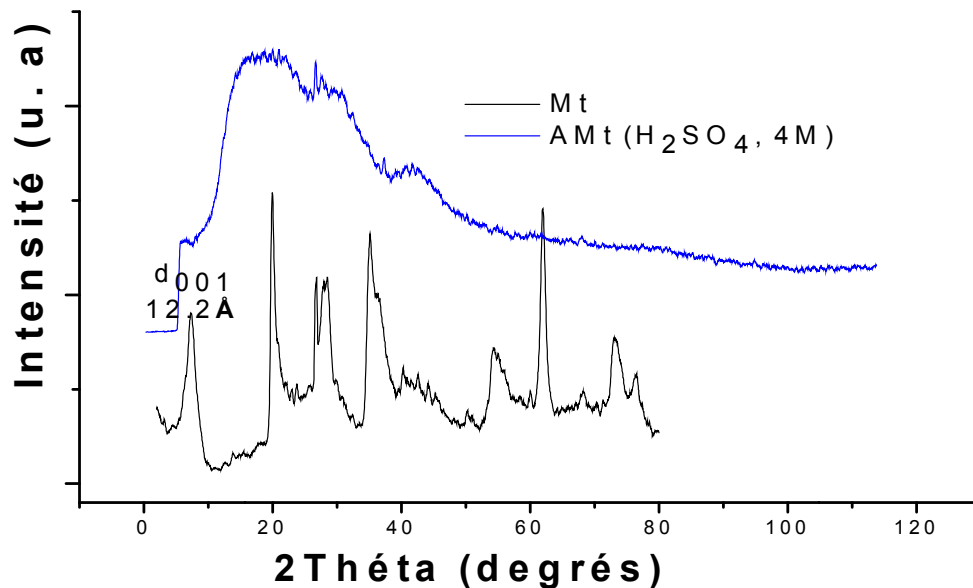


Figure E8 : Spectres de diffraction des rayons X de la montmorillonite sodique et la montmorillonite activée avec H_2SO_4 (4M)

I. 2. 3. 4 Analyse thermogravimétrique des montmorillonites hydrophiles

Comme pour la bentonite, les deux échantillons activé et ponté présentent deux pertes de masse importantes dues à l'évaporation de l'eau. La **figure E9** montre une perte de masse de 10.5 % entre 60 et 300 °C, et de 11 % entre 60 et 400 °C pour la montmorillonite activée et la montmorillonite pontée respectivement. Cette perte de masse est due à la perte de l'eau libre et de l'eau interfoliaire. La perte de masse moins importante de 2.4 % et de 4.8 % entre 400 et 750 °C respectivement pour la montmorillonite activée et la montmorillonite pontée est due à la perte de l'eau de constitution. Il se produit une déhydroxylation de la structure. Une perte de masse très faible continue au-delà de 750 °C, mais le pilier (Al_{13}) n'est affecté que par certaines modifications liées essentiellement à la déshydroxylation. Il semblerait, en effet, que le cœur du polycation (Al_{13}) ne subit apparemment pas de modifications structurales mais l'arrangement atomique dans la couverture métallique se transforme considérablement.

Selon Fripiat *et al.*, 1971, cette modification évolue, dans le cas du polycation d'aluminium (Al_{13}), le plus étudié, de façon comparable aux alumines hydratées en donnant naissance à des structures type "spinelles" où tous les atomes Al se distribuent dans des cavités de coordination octaédrique et tétraédrique.

I. 2. 3. 5 Mesures texturales: surface spécifique des échantillons hydrophiles

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K des échantillons de montmorillonite modifiés et de la montmorillonite sodique ont été réalisés sur un appareil BET Quantachrome Corporation. Les échantillons ont été dégazés sous vide pendant deux heures à 120° C. Les résultats obtenus sont tracés sous forme volume d'azote adsorbé-désorbé (cm^3/g) en fonction de la pression relative (P/P_0) et donnés sur la **figure E10**.

La **figure E10** montre que les tracés des isothermes d'adsorption et de désorption sont du type IV selon la classification de BDDT (Brunauer, Deming, Deming et Teller). Leur forme montre que les échantillons analysés sont des matériaux mesoporeux, mais ils peuvent aussi contenir des micropores. 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. Aussi la caractéristique des isothermes IV est la présence simultanée des micropores et des mésopores.

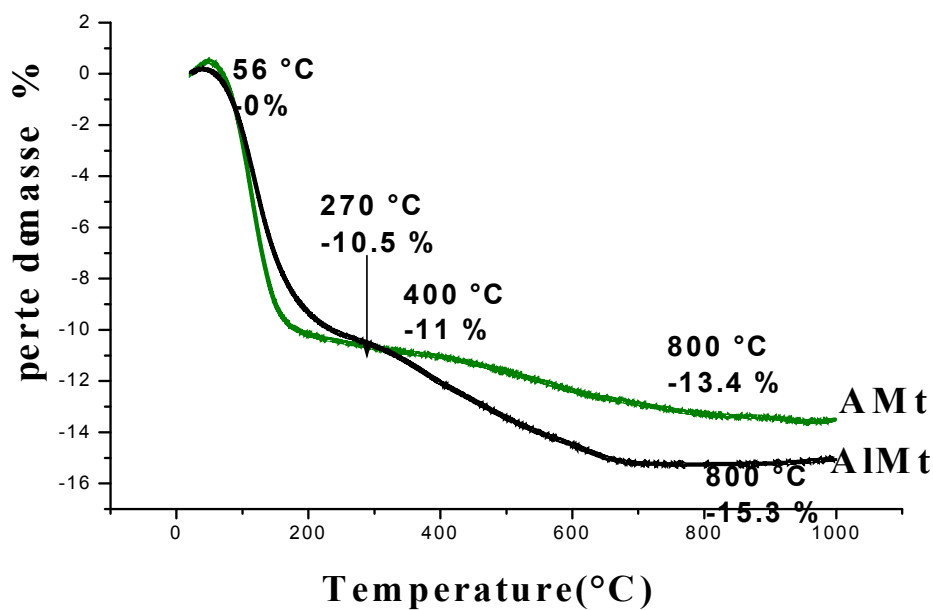


Figure E9 : Analyse thermogravimétrique de la montmorillonite activée et de la montmorillonite pontée

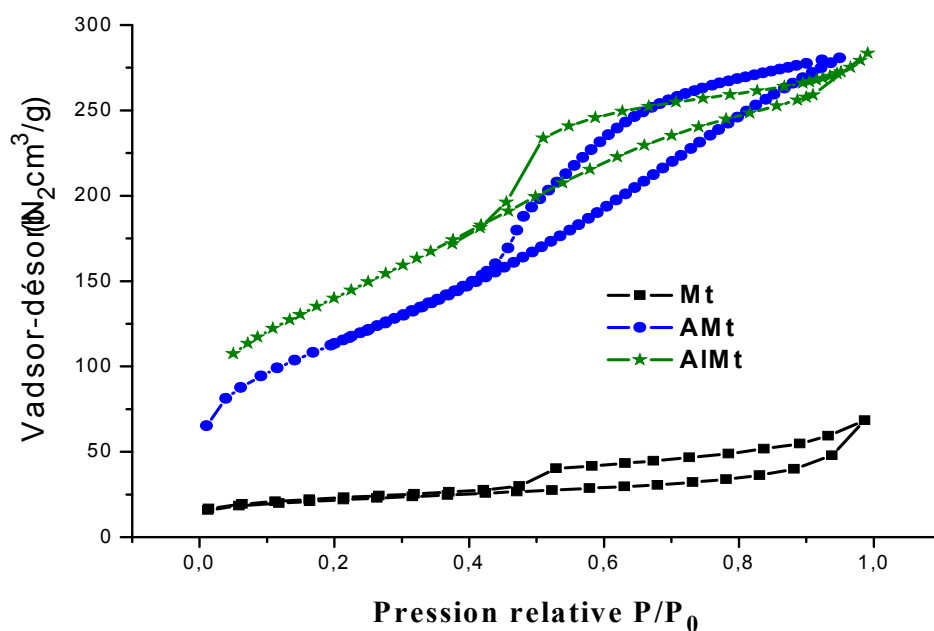


Figure E10 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des échantillons :montmorillonite sodique (Mt), montmorillonite activée à l'acide (AMt) et montmorillonite pontée à l'aluminium (AIMt)

Partie B : Chapitre I Préparation et Caractérisation des argiles cationiques

La superposition des isothermes d'adsorption-désorption pour $0 < P/P_0 < 0.45$ montrent que l'adsorption multimoléculaire et monomoléculaire sont réversibles. Après que l'adsorption multimoléculaire soit complète à $P/P_0 = 0.45$, la condensation capillaire commence et tous les mésopores se remplissent jusqu'à $P/P_0 = 0.96$. De l'azote liquide se forme à $P/P_0 = 1$ (Linsen, 1970). Dans l'intervalle $0.96 < P/P_0 < 1$, l'azote liquide à l'extérieur des mésopores s'évapore spontanément aussi longtemps que la pression relative due à la désorption soit suffisamment faible. Ce phénomène est aussi vrai pour l'azote liquide contenu dans les mésopores dans l'intervalle $0.45 < P/P_0 < 0.96$. La forme des mésopores dans un solide peut être cylindrique, en fente ou comme une bouteille d'encre. La condensation capillaire commence d'abord dans les mésopores les plus étroits, tandis que l'évaporation capillaire commence dans les mésopores les plus grands. Cette différence est la principale cause de l'hystérésis entre les isothermes d'adsorption et de désorption. Le phénomène d'hystérésis devient plus important pour la montmorillonite activée à l'acide du à la dissolution des atomes de substitution octaédrique. Leur largage dans la solution d'acide, laisse un vide dans la structure où l'azote peut pénétrer facilement ce qui donne une grande surface poreuse. Pour la montmorillonite pontée à l'aluminium les ions de Kegin ou polycation Al_{13} en s'intercalant entre les feuilltes, et après calcination crée une structure ouverte à la pénétration de l'azote. Les surfaces spécifiques ont été calculées en utilisant la méthode B.E.T (Brunauer et al., 1938), le volume et la taille des pores ont été trouvés par la méthode B.J.H en utilisant les isothermes d'adsorption et de désorption (Barrett et al., 1951)

Tableau E4 : Paramètres texturaux des échantillons hydrophiles

<u>Echantillons</u>	<u>Surface BET(m²/g)</u>	<u>Volume des pores (cm³ N₂/g)</u>	<u>Diamètre des pores (Å)</u>
Mt	82.0	0.085	41.6
AMt	298.5	0.434	58.5
AlMt	266.5	0.335	43.8

I. 2. 4 Caractérisation des montmorillonites organophiles

I. 2. 4. 1 Résultats de la diffraction des rayons X

La **figure E11** montre que la valeur de la distance interfoliaire de la montmorillonite pontée organophile AlMtC16 est la même que celle de la montmorillonite pontée. La distance interfoliaire est de 18.1 Å pour la AlMt et la AlMtC16. Du point de vue mécanisme, nous expliquons ce phénomène de la manière suivante : l'intercalation de polycations d'oxyde métallique de structure $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ entre les feuillets de l'argile est réalisée grâce à leur insertion par échange cationique avec les ions sodium intercalés dans l'espace interfoliaire de la Mt. En traitant la suspension de la Mt par la solution pontante en excès, tous les ions Na^+ facilement échangeables sont remplacés complètement par les polycations de la solution pontante. La calcination qui a été réalisée à 450°C nous permet d'obtenir des ponts d'oxyde métallique qui permettent non seulement d'élargir l'espace interfoliaire mais aussi modifier la surface de la montmorillonite en créant une structure poreuse. Une fois que la AlMt ait subi un traitement thermique, la distance interfoliaire est définitivement établie car la calcination apporte une grande stabilité au matériau. La majeure partie du tensioactif utilisé dans la co-adsorption s'adsorbe sous forme d'espèces neutres grâce aux liaisons Van der Waals qui s'établissent entre les chaînes alkyles et les piliers métalliques polycationiques (Wolfe *et al.*, 1985, Khalaf *et al.*, 1997). Le tensioactif va probablement s'enrouler autour des ponts d'oxyde métallique formés après le traitement thermique, ou s'adsorber sur la surface de l'argile et remplissant ainsi tous les pores qui leur sont accessibles et donc ne change pas la distance interfoliaire déjà établie.

Le pic d_{001} attribué à la montmorillonite MtC16 a shifté vers les faibles angles pour 2θ égal à 4.29°. Ce pic paraît mieux défini, avec une intensité relativement importante. Ceci montre une bonne insertion du tensioactif. La phase obtenue est homogène et relativement dense avec une faible distribution des espaces interfoliaires. Ceci montre aussi que la quantité échangée d'ions alkylammonium est plus importante que celle insérée dans la montmorillonite pontée. Ce premier pic donne une distance interfoliaire de 21 Å.

Le spectre de diffraction des rayons X de la montmorillonite activée organophile est donné sur la **figure E12**. Celui-ci montre que les deux structures (phase hétérogène) déjà

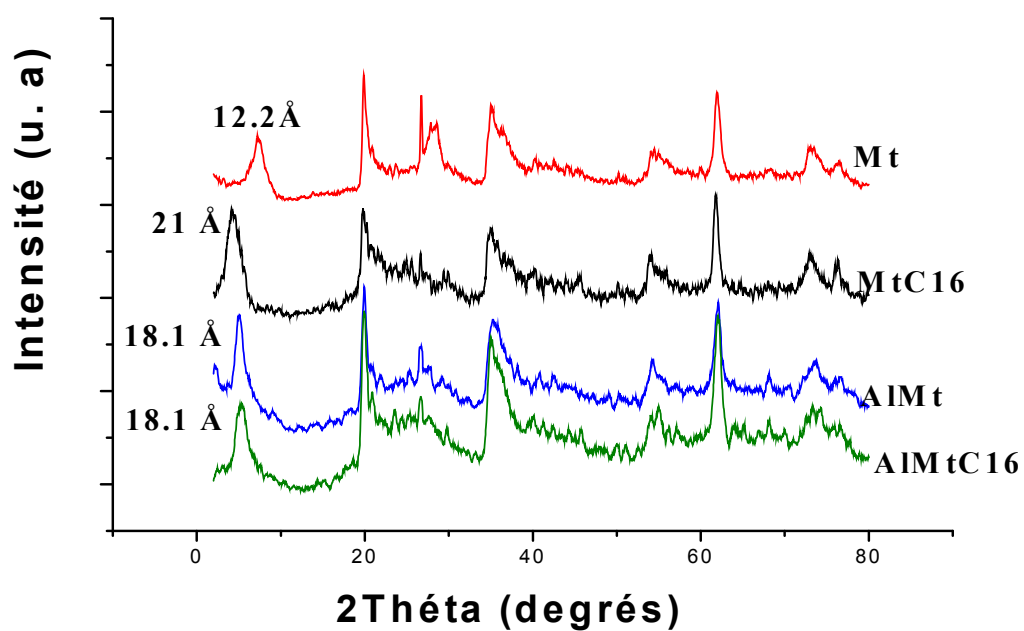


Figure E11 : Spectre de diffraction des rayons X des matériaux organophiles et leur précurseur

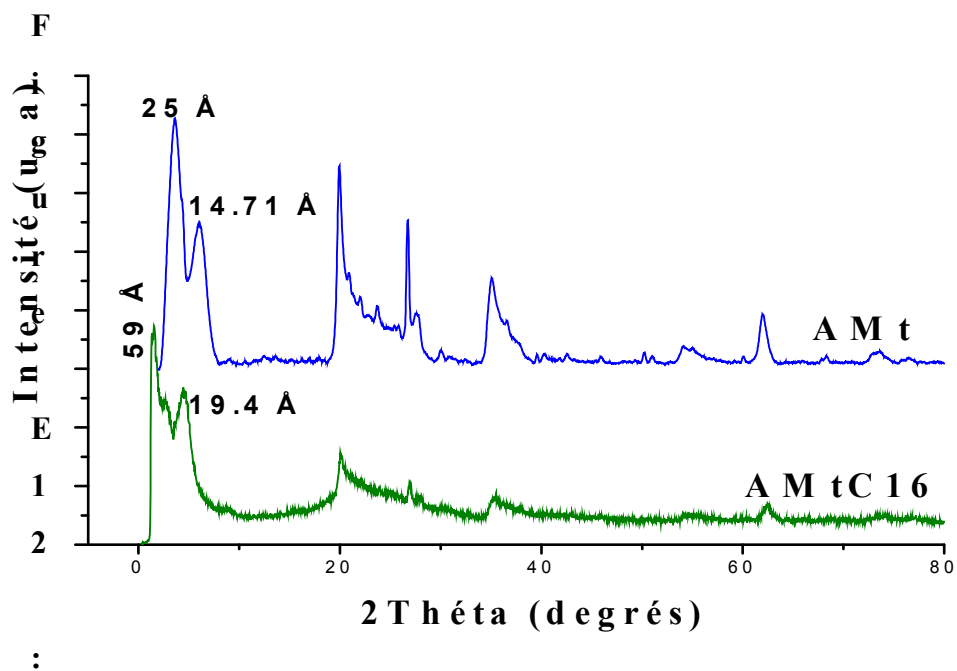


Figure E12 : Spectre de diffraction des rayons X de la montmorillonite activée et de la montmorillonite activée organophile

observées sur le spectre de diffraction des rayons X de la montmorillonite activée persistent. Les deux premiers pics ont tous les deux shifté vers les faibles angles 2θ . Les distances interfoliaires obtenues pour l'angle 2θ égal à 1.38° et l'angle 2θ égal à 4.44° sont respectivement 59 \AA et 19.4 \AA , ces deux distances montrent qu'effectivement le tensioactif s'est bien insérer dans l'espace interfoliaire.

L'orientation des chaines alkyles à l'intérieur des espaces interfoliaires joue un rôle important dans les interactions qui peuvent avoir lieu entre adsorbant et adsorbat au cours du processus d'adsorption. Ce phénomène a été étudié par beaucoup d'auteurs que nous avons cités dans la partie bibliographique. Depuis déjà quelques décennies Lagaly et Weiss (Lagaly et Weiss, 1969) ont commencé à s'intéresser à la disposition des chaines alkylammonium à l'intérieur des espaces interfoliaires des minéraux.

D'après Lagaly (Lagaly et al., 1976), l'organisation des chaines alkyles dans l'espace interfoliaire dépend de plusieurs facteurs. Suivant la densité des cations interfoliaires, la densité de charge de l'ion alkylammonium et la longueur de sa chaîne les ions alkylammoniums peuvent adopter plusieurs arrangements dans l'espace interfoliaire (silicate layer). La géométrie de la surface et le degré de l'échange peuvent aussi jouer un rôle important (Lagaly et al., 1976). Comme le montre la **figure E13**, les ions organiques reposent à plat sur la surface du minéral en monocouche, en bicouche ou si la densité de charge et la longueur de la chaîne organique sont importantes en structure paraffinique inclinée formant un angle avec la surface du minéral. En structure pseudo-trimoléculaire les bouts de chaines alkyles sont décalés les uns par rapport aux autres (voir schéma ci-dessous) de sorte que la distance interfoliaire est déterminée par l'épaisseur de trois chaines alkyles (Lagaly et Weiss, 1969; Lagaly, 1981, 1986; Bergaya et al., 2006). Généralement à partir de trois couches, les ions alkylammonium sont énergétiquement instables en raison de la répulsion électrique, les chaines alkyles vont plutôt former une structure paraffinique. De plus la structure paraffinique conduit à un meilleur ajustement des ions alkylammonium à la surface des atomes d'oxygène (Lagaly, 1986) donc une meilleure stabilité du matériau et aussi comme nous le verrons plus loin une meilleure adsorption du polluant.

I. 2. 4. 2 Analyse des échantillons organophiles par spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge des échantillons organophiles, montré sur la **figure E14**, prouve que nous sommes bien en présence d'échantillons organophiles. Nous allons donc analyser les spectres en mettant en évidence le rôle du tensioactif sur l'absorption de l'eau et par conséquent sur l'hydrophobie des minéraux argileux vis-à-vis des molécules organiques.

En littérature pour les argiles organophiles, il est connu que le shift des fréquences des modes de déformation angulaire ν_2 (H-O-H) et les modes de vibration de valence symétrique

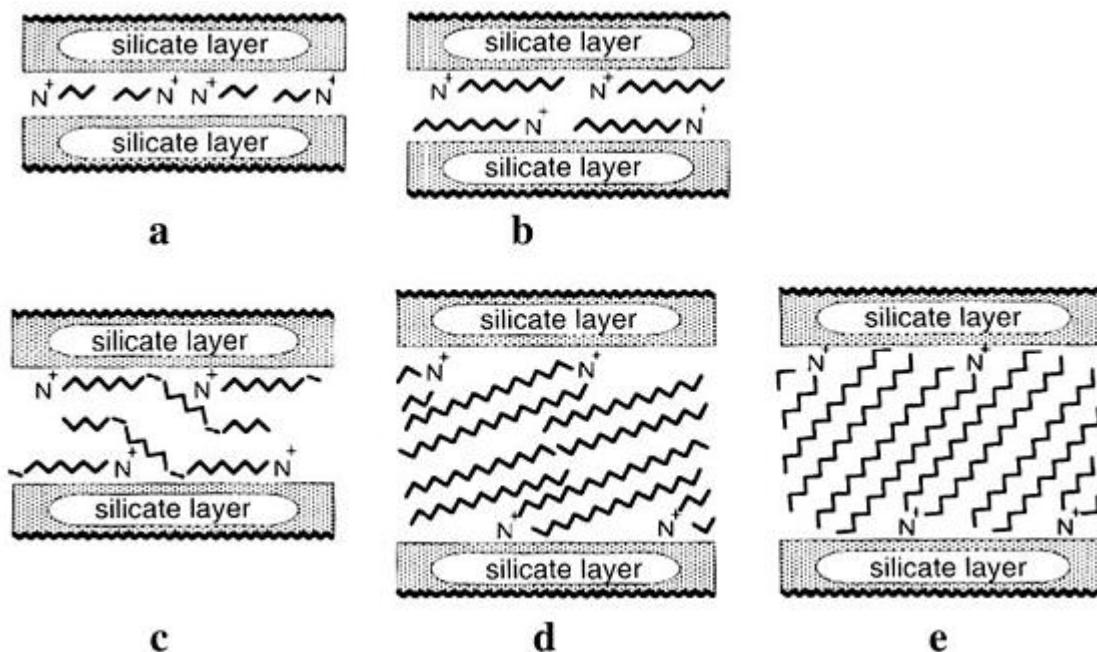


Figure E13 : Orientations des ions alkylammonium dans les galeries interfoliaires: (a) monocouche (monolayer), (b) bicouche (bilayers), (c) pseudo-trimoléculaire (pseudo-trimolecular layers), and (d, e) arrangements paraffiniques des ions alkylammonium avec différents angles d'inclinaison des chaînes alkyles (Bergaya *et al.*, 2006).

et antisymétrique (ν_1 et ν_3) des molécules d'eau absorbées sur les argiles donnent des indications sur les propriétés de surface des argiles. En infrarouge, les modes de vibration sont un diagnostic de la conformation des tensioactifs intercalés dans les galeries interfoliaires des argiles en complément à la diffraction des rayons X. Ces modes de vibration sont les vibrations de valence de CH_2 comprises entre 3000 et 2800 cm^{-1} , de cisaillement comprises entre 1480 et 1450 cm^{-1} et de balancement comprises entre 740 et 710 cm^{-1} .

En effet, l'observation de ces différents spectres montrent de nouvelles bandes d'absorption qui sont appropriées au tensioactif. Les bandes allant de 2926 à 2929 et de 2850 à 2851 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence antisymétriques ν_{as} et symétriques ν_{s} du groupe CH_2 . Le nombre d'onde et la largeur de la bande de vibrations ν_{as} de CH_2 sont très

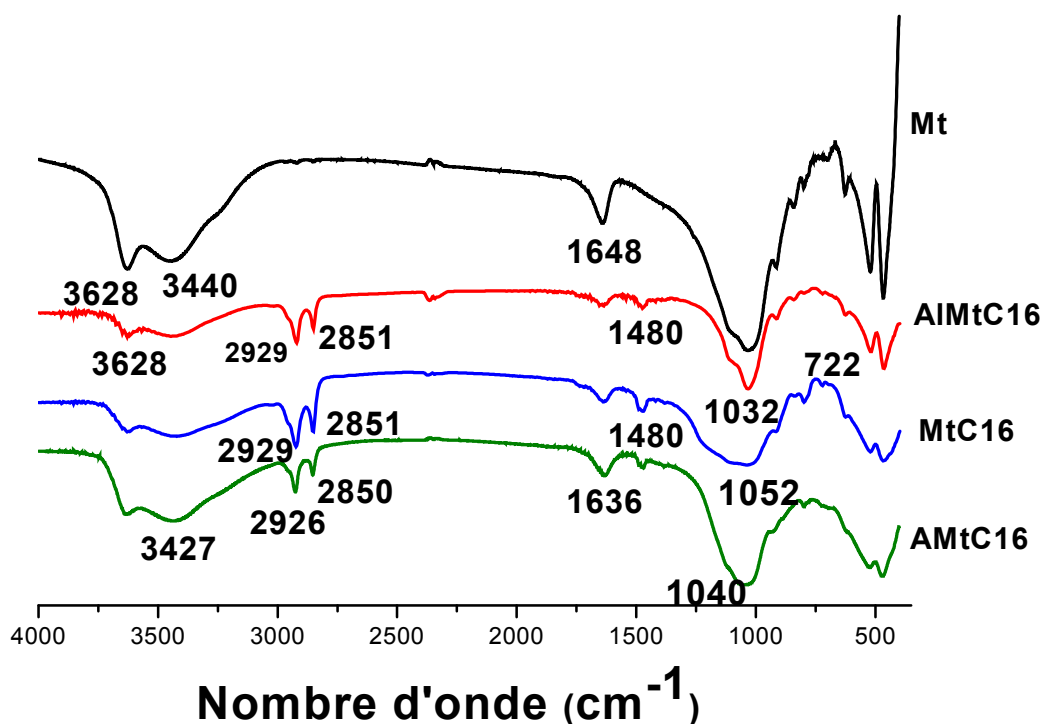


Figure E14 : Spectres infrarouges des montmorillonites organophiles et la montmorillonite sodique

sensibles au rapport de conformation gauche/trans et la densité de la chaîne méthylène. Selon l'environnement, le rapport de conformation varie de 2917.8 cm^{-1} (all-trans) à 2929 cm^{-1} (gauche) respectivement du milieu solide au milieu liquide. Dans notre cas, les valeurs trouvées sont comprises entre ces deux valeurs et par conséquent nous sommes en présence de conformation gauche/trans. Cette conformation intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide montre une interaction entre les tensioactifs et les couches de silicates des montmorillonites et par conséquent le milieu devient plus hydrophobe.

La bande de valence de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires qui recouvre partiellement la bande des hydroxydes réticulaires du réseau dans la région $3400\text{ à }3700\text{ cm}^{-1}$ diminue d'intensité dans les spectres des matériaux organophiles et la bande située à 1640 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformations de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires diminue également d'intensité témoignant d'une hydrophobie des matériaux organophiles.

I. 2. 4. 3 Analyse thermogravimétrique des montmorillonites organophiles

Contrairement aux montmorillonites hydrophiles qui présentent deux pertes de masse principales (**Fig. E2 p. 49 et Fig. E9 p. 63**), les montmorillonites organophiles présentent une perte de masse totale répartie sur quatre étapes. Sur la **figure E15** nous avons représenté la perte de masse et sa dérivée en fonction de la température pour la montmorillonite organophile MtC16. La première perte de masse de 3.29 % située entre 25 °C et 150 °C avec un petit pic d'exothermie à 46 °C est attribuée à la perte d'eau physisorbée (eau libre), cette perte d'eau représente la moitié de l'eau physisorbée dans les échantillons hydrophiles. La deuxième perte de masse de 21 % située entre 150 et 450 °C avec un immense pic d'exothermie à 263 °C est attribuée à la perte des ions alkylammonium physisorbés, cette perte représente la plus grande part des ions alkylammonium sur l'argile. La troisième perte de masse de 6.6 % située entre 450 et 630 °C avec un pic d'exothermie à 590 °C est attribuée à la perte des ions alkylammonium situés dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite. Cette perte représente la CEC spécifique de la montmorillonite. La quatrième perte de masse et qui est la dernière est due à la déhydroxylation de la structure de la montmorillonite ([Yunfei et al., 2004](#)). Cette perte d'eau de constitution est de 4.44 %, elle manifeste aussi une exothermie à 800 °C. Au-delà de cette dernière température, il se produit une décomposition du matériau avec une réaction entre les carbones organiques et l'oxygène ([Yunfei et al., 2004](#)).

Sur la **figure E16** qui représente l'analyse thermogravimétrique de tous les échantillons, on s'aperçoit que la perte de masse de l'eau physisorbée n'est pas la même pour tous les échantillons. Les échantillons hydrophiles AMt et AlMt contiennent plus d'eau que les échantillons organophiles AlMtC16, AMtC16 et MtC16. L'échantillon organophile AlMtC16 contient trois fois moins d'ions alkylammonium que les échantillons AMtC16 et MtC16, puisque la perte de masse due aux ions alkylammonium est faible. Cette observation se confirmera plus loin dans l'étude de l'adsorption.

I.2.4. 4 Mesures texturales: surface spécifique des échantillons organophiles

L'étude texturale des montmorillonites organophiles montre des surfaces BET très faibles par rapport à celles des précurseurs (Mt, AMt et AlMt), **tableau E4**. La **figure E17** montre que la quantité d'azote désorbée dans la montmorillonite organophile est plus faible que dans la montmorillonite sodique. Il en est de même pour tous les autres matériaux

organophiles, montrant par là que l'intercalation du tensioactif dans les montmorillonites conduit à l'obturation des micropores, les rendant ainsi inaccessibles aux molécules d'azote N₂ ce qui donne de faibles valeurs des surfaces.

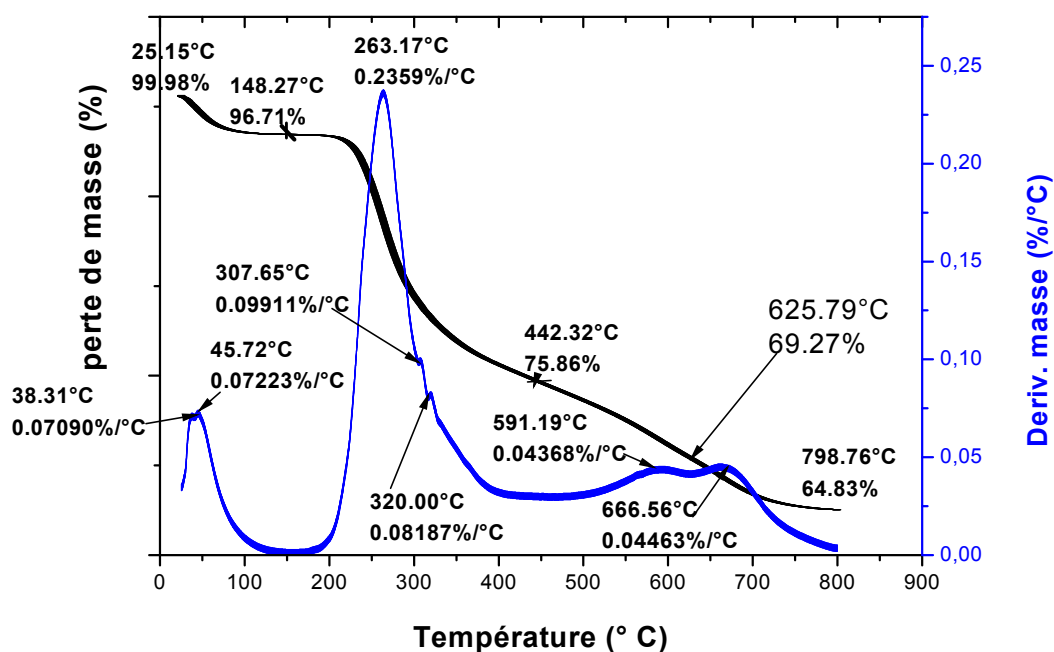


Figure E15 : Analyse thermogravimétrique (ATG-ATD) de la montmorillonite organophile MtC16

Tableau E5 : Paramètres texturaux des échantillons organophiles

Echantillons	Surface BET (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ N ₂ /g)	Diamètre des pores (Å)
BC16	28.0	---	---
MtC16	12.0	0.004	13.3
AMtC16	23.0	0.042	34.4
AlMtC16	44.0	0.072	55.2

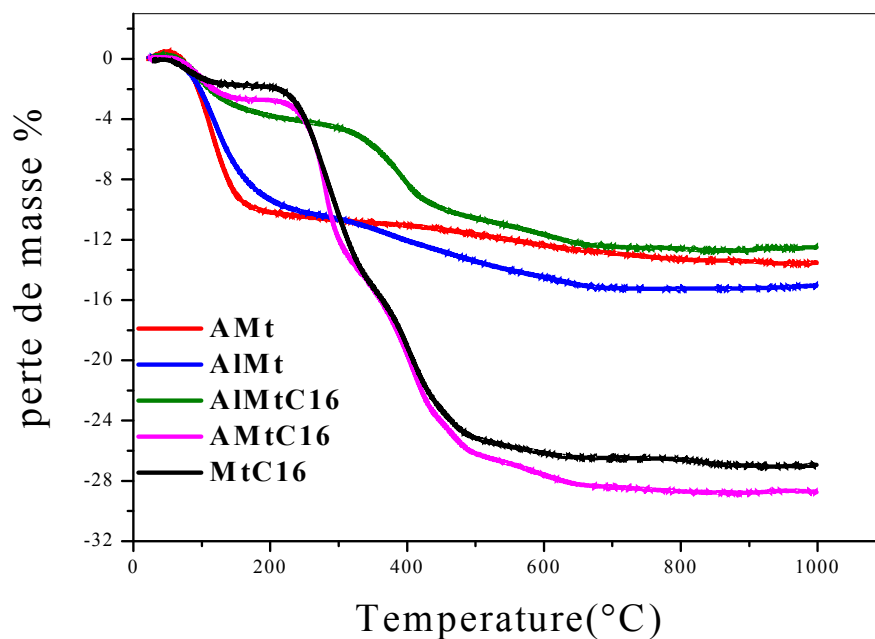


Figure E16 : Analyse thermogravimétrique de toutes les montmorillonites

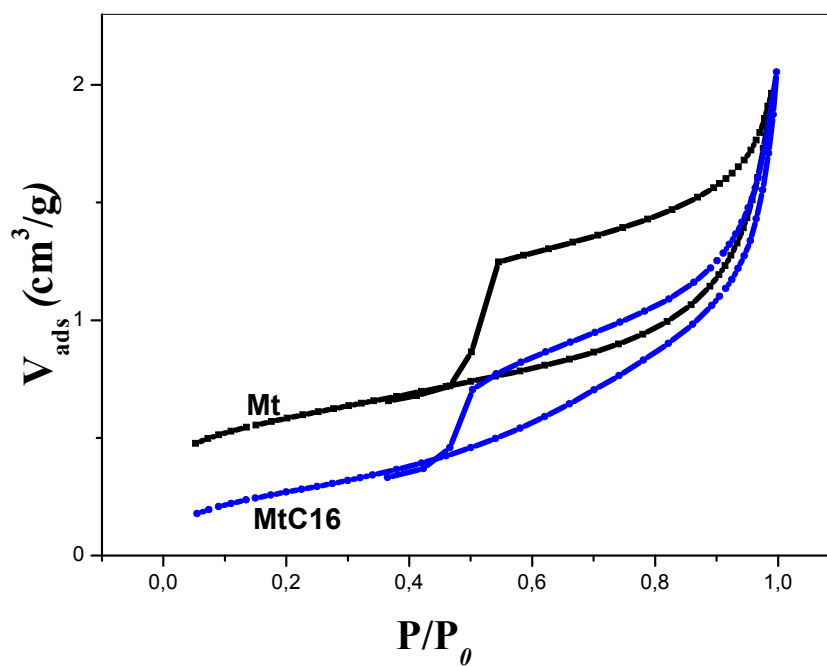


Figure E17 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des échantillons :
montmorillonite sodique (Mt) et montmorillonite organophile (MtC16)

Conclusion

L'étude de la caractérisation nous a permis de mettre en évidence beaucoup de propriétés importantes des argiles, elle nous a donc permis de mieux les connaître et donc de mieux les utiliser dans la purification des eaux polluées par des matières organiques. Dans cette partie conclusion il nous paraît nécessaire de mettre en relief les différents résultats obtenus dans cette caractérisation.

Les résultats diffractométriques montrent que malgré l'utilisation du même tensioactif pour tous les échantillons organophiles les valeurs des espacements interlamellaires d_{001} sont très importantes et différentes selon le traitement du précurseur. Lorsque l'argile est bien purifiée et sodique l'échange cationique est plus facile. La presque totalité des ions Na^+ insérés dans l'espace interfoliaire se sont échangés avec les molécules tensioactives et donnent un espace interfoliaire plus important que dans le cas de la bentonite brute et organophile ou l'espace interfoliaire est beaucoup plus faible. Dans ce cas les cations interfoliaires sont différents. Autres que le Na^+ , il existe de gros cations qui ne s'échangent pas facilement comme K^+ , Mg^+ , Ca^{2+} . Dans le cas des montmorillonites pontées et calcinées, l'insertion du tensioactif ne change en rien l'espace interfoliaire, il contribue surtout à l'hydrophobie et l'organophilie de surface.

L'analyse chimique de la montmorillonite sodique et de la montmorillonite activée a montré que l'attaque acide provoque un changement important du matériau. En effet la dissolution par attaque acide des cations octaédriques comme le fer, l'aluminium et le magnésium, crée une grande porosité dans le matériau et donne des surfaces spécifiques très grandes. Comme l'analyse chimique, l'analyse par spectroscopie infrarouge et l'analyse par diffraction des rayons X ont montré des différences importantes entre le spectre de la montmorillonite sodique et la montmorillonite activée à l'acide. En effet dans les spectres infrarouges de la montmorillonite activée à l'acide, certaines bandes relatives à l'eau se sont beaucoup atténuées, chose qui a été aussi confirmée par l'analyse thermogravimétrique où nous avons observé une perte d'eau liée moins importante dans le spectre de la montmorillonite activée (1.5 %) que dans la bentonite brute où cette perte d'eau liée est de 2.6 %. L'analyse par diffraction des rayons X viennent compléter nos observations en montrant

une atténuation de certains pics caractéristiques comme le pic d_{001} , le pic signature de la smectite dioctaédrique le d_{062} et le d_{060} qui caractérise la teneur en fer d'une montmorillonite.

L'insertion des molécules hexadécyltriméthylammonium responsables de l'organophilie et l'hydrophobie des matériaux organophiles est confirmée à la fois par les mesures de DRX comme nous l'avons mentionné auparavant, par la spectroscopie IRTF ou nous avons identifié sur les spectres l'apparition de nouvelles bandes d'absorption appropriées au tensioactif utilisé et l'analyse texturale (BET). En effet, les résultats de l'analyse texturale des montmorillonites organophiles nous donnent des surfaces spécifiques très faibles de l'ordre de $10-15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette grande réduction de la surface spécifique est due essentiellement à l'insertion des molécules hexadécyltriméthylammonium dans les espaces interfoliaires remplissant toute la porosité du matériau et ne permettent pas le passage à l'azote. Par contre les résultats de l'analyse texturale des montmorillonites hydrophiles donnent de grandes surfaces spécifiques. La création d'une grande porosité par attaque acide ou par pontage à l'aluminium, laisse plus d'ouverture à l'azote.

L'analyse thermogravimétrique a montré que le départ du tensioactif ne se fait qu'à partir de 250°C . Pour leur utilisation dans l'adsorption, on peut dire que les montmorillonites organophiles sont thermiquement stables, de plus les molécules alkylammonium sont difficilement échangeables lorsqu'ils sont en présence d'autres ions.

Les différents résultats de caractérisation obtenus vont nous permettre de mieux comprendre le phénomène de l'adsorption et de comprendre les mécanismes qui sont impliqués au cours du processus.