

## CHAPITRE II : LES ARGILES MODIFIEES

La préservation de notre planète, de notre environnement, de l'eau que nous consommons, de l'air que nous respirons est primordiale. C'est dans cet axe là que beaucoup de chercheurs essayent de trouver les moyens les moins chers et les plus performants pour essayer de sauver les deux éléments vitaux à tout être vivant : l'eau et l'air. C'est ainsi qu'on été utilisées les minéraux argileux dans le domaine de traitements des eaux polluées par des polluants organiques ou inorganiques hydrosolubles, en catalyse pour lutter contre les gaz toxiques ou à effet de serre qui sont dégagés par les cheminées industrielles. Les minéraux argileux sont utilisés naturels ou modifiés.

Plusieurs voies peuvent être utilisées pour modifier les argiles et les minéraux argileux. On peut citer l'adsorption, l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, la liaison des anions organiques et inorganiques (principalement sur les bords), le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, le pontage avec différents cations polyhydroxo métal, la polymérisation, la calcination etc... (Bergaya et Lagaly, 2001). Toute modification se fait selon l'utilisation et le besoin de l'argile.

### II. 1 Les argiles organophiles (organo-clays)

En raison de leurs excellentes capacités d'adsorption pour les cations et les molécules polaires (Sheng et al., 2001) qui découlent de la grande surface spécifique, et les charges négatives dues aux substitutions isomorphiques (Zhu et al. 2000), les minéraux argileux peuvent avoir une grande contribution dans le domaine technologique. Toutefois, les smectites sont généralement inefficaces dans l'adsorption des contaminants anioniques et hydrophobes ou les polluants organiques polaires (Dultz et Bors, 2000; Shen, 2004). Des études approfondies ont montré que les capacités d'adsorption des minéraux argileux peuvent être substantiellement modifiées en remplaçant les cations intercalaires inorganiques par des cations organiques. Les ions utilisés à cet effet sont des ions alkylammonium ayant des chaînes carbonées de différentes longueurs alyphatiques ou aromatiques (Mortland et al, 1986; Koh et Dixon, 2001) ou alors des colorants organiques monovalents ayant une très grande affinité avec les surfaces internes et externes des minéraux argileux (Borisover et al., 2001). De cette modification résulte les argiles organophiles qui adsorbent efficacement les composés organiques (Beall, 2003; Shen, 2004; Yilmaz et Yapar, 2004). Elles ont été

proposées pour plusieurs applications comme dans l'environnement pour le traitement des effluents (Gates, 2004; Zhu et al, 2000.) dans l'assainissement des eaux souterraines (Zhao et Vance, 1998) et l'encapsulation des déchets solides (Dultz et al., 2005).

La recherche de l'intercalation de molécules organiques dans l'espace interfoliaire des argiles a commencé depuis 1920 après l'apparition de la diffraction des rayons X en 1913 (Merinska et al., 2002). Un des premiers articles publié fut celui de Smith (Smith, 1934) où il étudia l'interaction des argiles avec la nicotine. Cependant, les propriétés adsorbantes de matières organiques des argiles étaient connues par l'homme approximativement 7000 ans avant JC (Lagaly, 1984).

Les sels d'alkylammonium quaternaires sont les plus utilisés pour préparer des argiles organophiles. Ces sels sont souvent utilisés car leur adsorption est pratiquement irréversible. Ils sont difficilement déplaçables par d'autres cations (Favre et Lagaly, 1991). Les groupements organiques fonctionnels des cations ammonium quaternaires sont peu hydratés.

Giesekeing, 1939, trouva que les cations interfoliaires des argiles peuvent être facilement remplacés par le bleu de méthylène. C'est ainsi qu'est venue l'idée de les remplacer également par des ions ammoniums  $\text{NH}_3\text{R}^+$ ,  $\text{NH}_2\text{R}^{2+}$ ,  $\text{NHR}^{3+}$  et  $\text{NR}^{4+}$  afin d'éclaircir le mécanisme de l'échange cationique dans les argiles et de leur donner des propriétés organophiles et hydrophobes. Fripiat et al., 1962 ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines) ; ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices.

Actuellement, beaucoup de chercheurs modifient les argiles avec des sels d'amines quaternaires associés avec d'autres composés organiques. Ils utilisent aussi différentes concentrations de sels.

Liu et Wu, 2001 ont développé une nouvelle classe d'argiles organophiles ayant des espacements basaux plus grands que ceux des argiles modifiées avec un alkylammonium uniquement. En premier l'argile sodique a été modifiée avec l'héxadécyltriméthylammonium bromide donnant un espacement basal de 19.6 Å, puis cette même argile organophile a été co-intercalée avec l'époxypropyl méthacrylate induisant un espacement basal de 29.8 Å. Ce matériau a été utilisé dans la préparation de nanocomposites (Zhang et al., 2004 (a) et (b))

Shen, 2001 ; Gemeay et al., 2002 ont utilisé des tensioactifs non ioniques pour préparer des argiles organophiles. L'étude de l'adsorption de contaminants organiques a

montré que le pouvoir adsorbant et la stabilité chimique de ces matériaux étaient plus élevés que pour les argiles organophiles préparées avec des tensioactifs cationiques

Tang *et al.*, 2003 ont travaillé avec l'octadécylammonium et l'hexadécyl triméthylammonium, Zhang *et al.*, 2004 (a et b), ont utilisé les ions octadécylammonium et l'acide maléique anhydre. Ces argiles ont été également utilisées dans la préparation de nanocomposites.

Patel *et al.*, 2007 ont préparé une montmorillonite organophile en utilisant un cation phosphonium quaternaire. Celle-ci a montré une plus grande stabilité thermique qu'une argile organophile préparée avec un alkylammonium quaternaire.

Say et ses collaborateurs (Say *et al.*, 2008) ont utilisé une organo-smectite co-adsorbée avec un polymère pour l'adsorption du mercure. Ganigar *et al.*, 2010 ont utilisé également une organo-smectite co-adsorbée par un polymère pour l'adsorption du trichlorophénol et du trinitrophénol. Des travaux publiés sur l'application des montmorillonites organophiles dans l'adsorption de polluants organiques tels que les chlorophénols ont montré une grande affinité adsorbant-adsorbat (Mortland *et al.*, 1986 ; Boyd *et al.*, 1988 (a); 1988 (b) ; Lee *et al.*, 1990 ; Michot et Pinnavaia, 1991; Jaynes et Vance, 1996 ; 1999 ; Backhaus *et al.*, 2001 ; Al-Asheh *et al.*, 2003 ; Witthuhn *et al.*, 2005 ; Gonen et Rytwo, 2006 ; Boufatit *et al.*, 2007, Zhou *et al.*, 2007).

Lawrance *et al.*, 1998, ont montré que la densité de charge et l'orientation des chaînes alkyles au sein des galeries interfoliaires étaient des facteurs déterminants dans l'affinité des montmorillonites organophiles vis-à-vis des composés organiques.

Koh et Dixon, 2001, étudièrent l'adsorption du benzène, du toluène et du phénol sur des montmorillonites, des zéolites et des séricites organophiles. Leur conclusion était que le benzène, le toluène et le phénol avaient des capacités à s'adsorber sur ces matériaux suivant l'ordre montmorillonite > zéolites > séricites.

Shen, 2001 a montré que les amines ayant des groupements aromatiques favorisent l'adsorption des composés comme le benzène, le toluène, le phénol, les chlorophénols, les herbicides en solution aqueuse.

Marcovich *et al.*, 2004 ont également étudié l'effet du pH sur l'adsorption de la fluridone (pesticide organique toxique pour l'homme et l'animal) sur des montmorillonites organophiles. Ils ont également trouvé que la capacité d'adsorption des montmorillonites augmentait avec les faibles valeurs de pH (milieu acide pH = 2 à pH = 4). La quantité de fluridone atteignait 100% pour un pH = 2.

Yilmaz et Yapar, 2004 ont préparé une montmorillonite organophile en utilisant le tétradécyltriméthylammonium bromide et l'héxadécyltriméthylammonium bromide avec des concentrations équivalent à 25%, 50% et 100% de la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile. D'après les espacements basaux obtenus ils conclurent que les arrangements des molécules de tensioactifs sont en bicouches pour les sels dont la concentration est de 100% de la CEC et un arrangement en monocouches lorsque leur concentration est de 25% de la CEC. Pour les autres cas un mélange d'arrangement en monocouches et en bicouches a été observé. Les propriétés adsorbantes de ces matériaux ont été testées dans l'adsorption du phénol. Il a été montré que la capacité d'adsorption de l'argile échangée avec l'héxadécyltriméthylammonium bromide à une concentration de 100% de la CEC était la plus élevée.

Shen, 2004, Lifang et Runliang, 2008 étudient les propriétés adsorbantes des montmorillonites organophiles échangées avec le tétra et l'héxadécyltriméthylammonium (HDTMA) à différentes concentrations. Ils ont montré que non seulement les espacements basaux augmentaient avec la quantité de tensioactif mais de plus la quantité de polluant adsorbée augmentait également.

Actuellement, la littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les bentonites ou les montmorillonites sodiques échangées (en utilisant la technique de l'échange cationique) avec des amines quaternaires pour préparer des argiles organophiles. Leur première application (55%) est le domaine des nanocomposites, leur deuxième application est l'adsorption (Betega *et al.*, 2008)

## **II. 2 Les argiles pontées, les argiles pontées organophiles**

### **II. 2. 1 Les argiles pontées (pillared-clays)**

Depuis les années 1970, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant entre les feuillets de certaines argiles de type montmorillonites ou beidellites des polycations hydroxymétalliques, par échange cationique. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides de grands espacements basaux, une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité (Schoonheydt *et al.*, 1999).

Les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxyaluminiques. De nombreux auteurs suggèrent que l'Al intercalé existe sous forme de complexes polycationiques (Bottero *et al.*, 1980; Plee *et al.*, 1987). Les espèces polynucléaires d'aluminium se fixent sur les sites d'échanges dans les espaces interfoliaires du minéral (Hsu, 1968).

De leur côté Brown et Newman, 1973 ont montré qu'après le pontage l'échange cationique est irréversible surtout pour des rapports OH/Al (Base/aluminium) élevés.

Brindley *et al.*, 1977, 1979 ont publié leurs premiers travaux sur l'intercalation des smectites par des complexes respectivement d'aluminium et de chrome. Les résultats diffractométriques montraient des espacements de 14,8Å (à 100 °C) et qui augmentaient jusqu'à 17 Å après traitement à l'éthylène glycol et chauffage à 500 °C.

De leur côté, Lahav *et al.*, 1978 ont pu, grâce à l'analyse par DRX, confirmer l'intercalation des polycations d'aluminium avec des espacements basaux de l'ordre de 18 Å à la température ambiante et qui se transforment en oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après calcination à 500 °C.

De manière générale, malgré leur grande surface spécifique, les argiles pontées sont surtout utilisées dans le domaine de la catalyse. Néanmoins on peut citer quelques travaux qui ont porté sur l'adsorption de métaux lourds tels que le cuivre, l'arsenic, le plomb, le zin, le nickel, chrome.... (Frini *et al.*, 1997 ; Barrault *et al.*, 1998 ; Bakhti *et al.*, 2001 ; Vengris *et al.*, 2001 ; Lenoble *et al.*, 2002)

## **II. 2. 2 Les argiles pontées organophiles (organo-pillared-clays)**

Les argiles pontées restent des argiles très hydrophiles. Pour leur donner un caractère hydrophobe et organophile et dans le but de les utiliser dans l'adsorption de polluants organiques, elles sont traitées (co-adsorbées) par des tensioactifs (généralement des amines quaternaires).

C'est ainsi que les premiers résultats sur la synthèse et caractérisation des complexes argiles pontées organophiles ont été présentés (Michot *et al.*, 1992, 1993 ; Khalaf, *et al.*, 1997).

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes argiles pontées organophiles ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que Zielke et Pinnavaia, 1988 ; Srinivasan et Fogler, 1990 (a, b); Michot et Pinnavaia, 1992; Montarges *et al.*, 1998; Bouras

*et al.*, 1999, 2001, 2002, ont consacré leurs recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des smectites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques. A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à longues chaînes carbonnées augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs et que plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

Plus récemment, Bouras *et al.*, 2007 ont montré l'efficacité des argiles pontées organophiles dans la rétention des acides humiques. Shu-Zhen Li et Ping-Xiao Wu, 2010 ont utilisé une argile pontée et co-adsorbée avec le dodecyl sulfonate de sodium pour l'adsorption du cuivre et du cobalt.

### **II. 3 Les argiles activées à l'acide (acid-activated-clays) et les argiles activées à l'acide et organophiles (organo-acid-activated-clays)**

Les argiles organophiles (organo-clays), pontées (pillared-clays) ou pontées mixtes (pillared-organo-clays) ne sont pas les seules utilisées dans la dépollution des eaux. Il existe une autre famille d'argiles modifiées par attaque acide qu'on appelle argile activée à l'acide (acid-activated-clays) et les argiles modifiées par attaque acide et échangées par des amines quaternaires (comme pour les argiles organophiles citées plus haut), qu'on appelle argiles activées organophiles (organo-acid-activated clays). Les argiles activées ne sont pas utilisées uniquement dans la dépollution des eaux mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseurs ou support catalytique (Rhodes *et al.*, 1991; Rhodes et Brown, 1992). L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des minéraux argileux en tant que catalyseurs (Komadel *et al.*, 1997; Ravichandran et Sivasankar, 1997).

Le mécanisme le plus important dans l'activation de la bentonite naturelle est d'échange de cations interfoliaires par des ions  $H^+$ . Au cours du processus d'activation, une quantité considérable de cations a été remplacée par des cations d'hydrogène, ce qui augmente la surface spécifique. Ces transformations dans les argiles donnent lieu à des changements significatifs dans la capacité d'échange cationique (CEC), les caractéristiques chimiques et minéralogiques.

La première étape de l'attaque acide est donc de remplacer les cations échangeables par des protons. La deuxième étape est le lessivage des cations  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  des couches octaédriques et tétraédriques, mais les groupements  $SiO_4$  des couches tétraédriques restent en

grande partie intacts. Ainsi, l'attaque acide provoque une corrosion de la couche octaédrique. Ce processus est encore en discussion, il n'a pas été défini s'il est complet ou incomplet. En outre, le traitement de la bentonite par les acides crée une mésoporosité renforcée avec d'importants changements de texture et de structure (Venaruzzo *et al.*, 2002). Elle augmente le nombre de sites actifs de l'argile donc ses propriétés d'adsorption, sa surface spécifique, son acidité et sa porosité.

Beaucoup de chercheurs (Novak et Čičel, 1978; Komadel *et al.*, 1990; Ravichandran et Sivasankar, 1997; Madejová *et al.*, 1998; Pálková *et al.*, 2003; Tyagi *et al.*, 2006; Benguella et Yacouta-nour, 2009; Rawajfih et Nsour, 2010) ont concentré leurs travaux sur l'effet de l'activation à l'acide sur les smectites. Pour suivre l'évolution de l'attaque acide sur les smectites, ils ont utilisé la spectrophotométrie infra-rouge (IRTF), et la diffraction des rayons X. Les résultats ont montré que la concentration de l'acide, la température et le temps de contact argile-acide avaient une grande influence sur la porosité et sur la cristallinité du minéral. Steudel *et al.*, 2009 mettent en contact une montmorillonite avec de l'acide sulfurique 5 fois molaire (5M) à 80°C pendant 90 heures. L'analyse par la diffraction des rayons X a montré que le minéral ne présente aucune cristallinité, il devient complètement amorphe après ce traitement..

D'une manière générale l'activation des bentonites se fait à chaud (température variant de 60°C à 90°C). Elle se fait le plus souvent avec de l'acide sulfurique (Breen *et al.*, 1995; Komadel *et al.*, 1997; Özcan et Özcan, 2004; Önal et Sarikaya, 2007; Hameed, 2007; Babaki *et al.*, 2008). D'autres auteurs ont utilisé l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique (Koyuncu, 2008)

En littérature les argiles activées à l'acide ont été largement étudiées dans l'adsorption des métaux (Chegrouche et Bensmaili, 2002 ; Bhattacharyya et Gupta, 2006; Bhattacharyya et Gupta, 2007; Eren et Afsin, 2009; Al-Jilil et Alsewailem, 2009; Rıza Kul et Koyuncu, 2010) des colorants (Fahn R., Fenderl K., 1983; Tsai *et al.*, 2003; Özcan et Özcan, 2004; Min Yu et Su-Hsia, 2006; Eren et Hafsin, 2009) du chlorobenzène et du toluène (Sennour *et al.*, 2009; Amari *et al.*, 2010).

L'étude de l'adsorption du phénol et des chlorophénols sur les argiles activées à l'acide n'a pas été autant étudiée que sur les charbons actifs ou sur les argiles organophiles, quelques auteurs seulement ont montré quand même que ces matériaux si peu coûteux avaient une capacité d'adsorption qui n'est pas négligeable (Al-Asheh, 2003; Hameed, 2007).

Malgré leur grand pouvoir de rétention de composés organiques les argiles activées à l'acide et organophiles sont très peu étudiées. Quelques auteurs se sont intéressés à ce type de



matériaux en les caractérisant par diffraction des rayons X et par IRTF et ils ont remarqué que lorsque l'attaque à l'acide est sévère, la cristallinité du minéral disparaît, mais lorsque celui-ci est intercalé par un alkylammonium, la cristallinité réapparaît. Le minéral reprend sa forme avec des espacements basaux très importants (Kooli *et al.*, 2009).

Cette étude bibliographique nous a permis de placer notre travail par rapport à ce qui a été fait jusqu'à aujourd'hui. Il est clair que l'adsorption du phénol et des chlorophénols est très connue, mais notre but est de valoriser la bentonite algérienne beaucoup moins connue que la montmorillonite du Wyoming par exemple, en la modifiant de la façon la moins chère possible.

Cette étude nous a permis aussi de savoir que peu de travaux ont été faits sur l'adsorption des chlorophénols sur les argiles pontées et pontées organophiles et surtout sur les argiles activées et activées organophiles. Le 2,4,5-trichlorophénol est la molécule que nous avons choisie pour tester nos matériaux. Malgré sa grande toxicité, cette molécule a été très peu étudiée également. Enfin pour mieux situer nos matériaux, nous avons choisi de comparer leur pouvoir de rétention de molécules organiques en étudiant l'adsorption du 2,4,5-trichlorophénol sur une argile synthétique ou argile anionique ou hydrotalcite préparée au laboratoire.

Dans le premier chapitre, ces argiles anioniques n'ont pas été évoquées, dans la partie qui suit nous essayons de connaître un peu mieux leur structure, leurs propriétés.

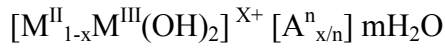
## **II. 4 Les argiles anioniques (HDLs) (layered-double hydroxides ou LDHs)**

Les argiles anioniques appelées aussi « hydroxydes doubles lamellaires » (HDLs) font l'objet d'un intérêt croissant en raison de leurs propriétés d'échange anionique (CEA), leurs propriétés magnétiques et électriques ainsi que leur surface. Elles sont utilisées dans diverses applications: échangeurs d'ions, catalyseurs (hydrogénation, polymérisation, synthèse  $\text{CH}_4$ ) synthèse des produits pharmaceutiques (antiacide, antipeptine ), adsorbants, stabilisants et bien d'autres applications. Relativement aux argiles naturelles, les HDLs sont des argiles de synthèse très récentes. Elles sont très intéressantes dans le domaine de l'adsorption, particulièrement pour des composés anioniques. Elles ont une capacité d'échange anionique qui varie entre 2 et 5 méq/g. Après calcination à  $500^\circ\text{C}$  elles développent une grande surface spécifique de plus de  $200\text{m}^2/\text{g}$  (You *et al.*, 2002 (a)). Il faut signaler à ce stade que les premiers travaux effectués sur la préparation, la synthèse et les propriétés texturales de ces matériaux ont été étudiés par Feitknecht en 1935, 1938 et 1942 et Reichle en 1986.



## Partie A : Chapitre II Les argiles modifiées

La structure des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ou les hydrotalcites HTs est dérivée d'un empilement de feuillets de type Brucite ( $M^{II}, M^{III}(OH)_2$  ou  $Mg(OH)_2$ , elle a été décrite par [Cavani et al., 1991](#); [You et al., 2002\(a\)](#). Ils lui attribuèrent la formule suivante :



où :  $M^{II}$ ,  $M^{III}$  représentent les cations métalliques divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques ( $M^{II}$  peut être  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $CO^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $M^{III}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $CO^{3+}$ )

$A^{n-}$ : représente l'anion de compensation intercalé de valence (n-) situé dans l'espace interfoliaire, les plus pouvant c'est l'anion  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{4-}$  ou  $CO_3^{3-}$ .

n est la charge de l'anion.

x : détermine la capacité d'échange anionique. Elle varie entre 0,2 et 0,33 ([Cavani et al., 1991](#))

m : le nombre de molécule d'eau avec  $m = 1 - \frac{3}{x}$ .

X : la fraction du cation trivalent dans la structure.  $X = \frac{M^{III}}{M^{III} + M^{II}} = \frac{1}{1 + R}$  **Eq. 5**

où :  $R = \frac{M^{II}}{M^{III}}$  il varie généralement entre 1 et 5 ([Cavani et al., 1991](#)).

Par ailleurs, la substitution partielle des cations divalents par des cations trivalents génère un excès de charges positives, l'électroneutralité du système est réalisée par la présence d'anions échangeables  $A^{n-}$  accompagnés de molécules d'eau situées dans l'espace interfoliaire. La teneur en eau dépend de la température et la nature des anions présents. La cohésion structurale est assurée par les liaisons de type ions covalents au sein des feuillets, alors que les interactions interfoliaires sont plus faibles. Elles sont de type électrostatique Van Der Waals ou liaison hydrogène ([Occelli et al., 2003](#)). Les anions interfoliaires intercalés équilibrent la charge positive des feuillets, ils sont échangeables avec des anions organiques et/ou inorganiques qui se trouvent dans les solutions mises en contact avec les HDLs.

La calcination des phases HDLs conduit à leur déshydratation suivie d'une déshydroxylation qui accompagne l'effondrement de la structure lamellaire. Aux températures élevées ces oxydes cristallisent sous forme d'oxyde de métal divalent et d'une phase de type spinelle. Un domaine particulièrement intéressant se situe à des températures juste supérieures à la déshydroxylation des HDLs, on obtient alors un mélange divisé d'oxydes de métaux divalents et trivalents. La grande variété de mélange d'oxydes qu'il est possible d'obtenir

ainsi présente un potentiel intéressant d'applications (reconstruction, catalyse céramique, photocatalyse...). Après la calcination et formation d'oxydes mixtes, les HDLs ont la propriété de pouvoir se reconstruire, de se régénérer. Si l'anion interlamellaire est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé en mettant l'HDL en contact avec une solution aqueuse contenant un autre anion. En s'intercalant dans l'espace lamellaire, il redonne une nouvelle phase HDL. On parle alors de l'effet mémoire (memory effect) des HDLs (Palomares *et al.*, 2004; Ferreira *et al.*, 2004; Erickson *et al.*, 2005).

Généralement il est difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillet, on peut dire que l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné due à la présence des molécules d'eau et/ ou à la taille, la forme et l'orientation de l'anion interlamellaire. Les anions interlamellaires intercalés équilibrent la charge positive des feuillets, ils sont en général échangeables par des anions organiques et/ou inorganiques qui se trouvent dans les solutions mises en contact. Parmi ces anions on peut citer :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NiCl}_4^{4-}$ ,  $\text{CoCl}_4^{4-}$ ,  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ ,  $(\text{Co}(\text{CN})_6)^{4-}$ . L'insertion d'entité anionique volumineuse et chargée permet de réaliser l'expansion de l'espace interfeuillet. Son épaisseur est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions ainsi que leur intercalation avec les groupements hydroxyles des feuillets.

L'adsorption d'anions comme le  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{4-}$ , ....a été largement étudiée aussi bien sur les LDHs non calcinées que calcinées, la conclusion des chercheurs a été que la phase calcinée adsorbe mieux ces anions (Goswamee *et al.*, 1998; Manju et Anirudhan, 2000; You *et al.*, 2001; You *et al.*, 2002(a); Lazaridis, 2003; Lazaridis et Asouhidou, 2003; Das *et al.*, 2004; 2006 ; Lazaridis *et al.*, 2004; Zhu *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2006; Lv *et al.*, 2006 (a, b); Das *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2006; Lv *et al.*, 2007 ; Khenifi *et al.*, 2009 ; Drici Setti *et al.*, 2010).

Pour leur part, Kok-Hui Goh et ses collaborateurs, 2008 ont effectué une synthèse bibliographique en présentant les différents travaux publiés en relation avec les différentes conditions de synthèse, de caractérisation et d'application des HDLs dans le domaine de l'adsorption des oxyanions tels que le chromates, les arsenates, les phosphates, les nitrates, les borates, les iodates, les molybdates et bien d'autres encore. Ils ont montré que l'adsorption de ces différents oxyanions dépendait fortement du pH. D'une manière générale, leur adsorption est meilleure pour des  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est le point isoélectrique de l'HDL qui est souvent compris entre 9 et 12). D'autres facteurs comme la température, présence d'anions compétitifs, la calcination, la nature des sels précurseurs, la cristallinité et la taille des particules.

## Partie A : Chapitre II Les argiles modifiées

L'adsorption de polluants organiques comme les chlorophénols n'a pas été beaucoup étudiée car nous savons que les HDLs sont des argiles très hydrophiles. Pour résoudre ce problème, certains auteurs se sont intéressés particulièrement aux HDLs organophiles. Par un processus d'échange anionique ils insèrent dans les espaces interfoliaires de l'HDL un tensioactif anionique, le plus souvent le dodécylsulfonate de sodium (SDS) ou le dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS). Cette modification, comme pour les argiles cationiques, change la surface de L'HDL de surface hydrophile et organophobe en une surface hydrophobe et organophile. Cette modification réduit sensiblement la surface spécifique des HDLs, mais améliore de beaucoup l'adsorption de certains colorants et des chlorophénols (You *et al.*, 2002(b); Wang *et al.*, 2005 ; Bouraada *et al.*, 2008 ; Bouraada *et al.*, 2009 ; Shen *et al.*, 2010; Chuang *et al.*, 2010).