

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**



**Département Génie Chimique**

**Mémoire de Master**

**Thème**

**Les argiles : classification et applications dans le traitement des  
eaux chargées en composés phénoliques.**

**Proposé et dirigé par :**

Dr F. MOHELLEBI  
Dr F. KIES

**Etudié par :**

Melle R.TEZKRATT

Soutenu le 14 Juin 2014, devant le jury composé de :

Mr E.H .BENYOUSSEF	Pr(ENP)	President
Mme S. HADDOUM	MAA (ENP)	Examinatrice
Mme J.ARRAR	MCA (ENP)	Examinatrice
Mme F. MOHELLEBI	MCA (ENP)	Promotrice
Melle F. KIES	MCB (ENP)	Promotrice

Promotion 2015

**عنوان : الطين :نصنيف، استخدامات في ميدان تطهير المياه المحملة بالمركبات الفينولية**

#### **ملخص**

يعرف الطين باستخدامه منذ القدم. توفره في الطبيعة سمح استخدامه في ميادين متعددة عبر الزمن. في هذا السياق، تهدف هذه الدراسة إلى التخلص على المركبات الفينولية عن طريق الادمصاص على الطين. وقع الاختيار على هذا النوع من الملوثات لكونها سمية لجميع الكائنات الحية.

هذه الملوثات تأتي أساسا من التصريفات الصناعية . من خلال هذا العمل، حاولنا إعطاء لمحة عامة عن الطين من حيث الهيكل والتصنيف والخصائص وكذلك تطبيقها في إزالة الفينول الوارد في مياه الصرف.

كلمات الافتتاحية: الطين، الادمصاص، مركب اتفينولية، تطهير المياه.

**Titre : Les argiles : classification et applications dans le traitement des eaux chargées en composés phénoliques.**

#### **Résumé**

L'argile est une matière première utilisée depuis la haute antiquité. L'abondance naturelle et la disponibilité des argiles expliquent leurs grandes utilisations à travers le temps comme adsorbant. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail qui a pour objectif d'étudier la rétention de composés phénoliques par adsorption sur les argiles. Le choix s'est porté sur ce type de polluants car ils présentent une toxicité avérée envers tout organisme vivant. Ces substances nocives proviennent majoritairement des rejets industriels.

Dans le cadre de ce travail, nous avons tenté de donner un aperçu sur les argiles en termes de structure, de classification et de propriétés mais aussi de leur application dans l'élimination des phénols contenus dans les eaux usées.

**Mots clés :** Argiles, Adsorption, Composés phénoliques, Traitement des eaux.

**Title: Clays: Classification and applications in the treatment of water containing phenolic compounds.**

#### **Abstract**

Clay is a raw material used since antiquity. The natural abundance and availability of clays explain their great uses through time as adsorbent. In this context, the present work aims to study the retention of phenolic compounds by adsorption on clays. These pollutants were chosen because they have a proven toxicity to all living organisms. They mainly result from industrial discharges.

In this study, we tried to give an overview on clays in terms of structure, classification and properties as well as their application in the removal of phenols present in wastewater.

**Keywords:** Clay, Adsorption, Phenolic compounds, Wastewater Treatment.

# Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles dirigé par le Professeur C.E. Chitour, sous la direction de Mlle F. Kies et de Mme Mohellebi.

Nous tenons à remercier nos promotrices : Mlle F.Kies et Mme F. Mohellebi, qui nous ont accompagnées tout le long de cette recherche avec beaucoup de patience et de pédagogie. Qu'elles veuillent bien trouver ici, l'expression de notre profond respect et de notre profonde gratitude pour l'aide, les conseils et les critiques objectives qu'elles nous ont prodigués tout au long de cette année en tant qu'élèves ingénieurs.

Nos remerciements vont, également, à Monsieur *E.H. BENYOUSSEF*, enseignant à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté de présider le jury. Que Mesdames *S. HADDOUM* et *J. ARRAR*, enseignantes à l'Ecole Nationale Polytechnique soient remerciées d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements s'adressent également à tous les enseignants de la famille Génie Chimique, sans exception qui ont contribué à notre formation avec beaucoup de compétence et de dévouement, ainsi qu'aux responsables de la bibliothèque et au personnel du département de Génie Minier pour l'aide qu'ils nous ont apportée.

Enfin, nous adressons notre profonde gratitude à tous ceux qui nous ont aidé et encouragé tout au long de cette étude.

# Dédicaces

A mess très chers parents,

A mess adorables sœurs : Smaia, Malika, Hafida, Linda et Sarah.

A mess chers frères: Idir, Amar, Smail.

En reconnaissance à tous vos sacrifices qui nous ont permis d'être ce que nous sommes aujourd'hui.

Avec toute notre tendresse.

A mess amis les plus chers avec lesquels nous avons partagé des moments inoubliables :  
Sadia, Karinkashi, Amar, Hocine, Missipsa, Souma, Meriem, Intissar, Narimane, Amel,  
Lydia, Lylia, Lynda, Yamina, Imane, Zahra.

A tous mess enseignants.

A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.

Affectueuse reconnaissance.

## Sommaire

Introduction générale .....	1
Chapitre I : Généralités sur les argiles	
I.1. Les argiles .....	3
I.2. Définition .....	3
I.3. Origine géologique des argiles .....	5
I.3.1. Les mécanismes généraux de formation des argiles.....	5
a. L'héritage.....	5
b. Les transformations.....	5
c. Les néogenèses (ou authigenèses).....	6
I.3.2. Voies de synthèse des argiles.....	7
I.4. Les différents types d'argiles commerciales .....	8
I.4.1. Le kaolin.....	8
I.4.2. Les ball clays (argiles très plastiques).....	8
I.4.3. Les terres à feu ou argiles réfractaires .....	9
I.4.4. Les grès .....	10
I.4.5. Les faïences .....	10
I.4.6. La porcelaine .....	11
I.4.7. La bentonite.....	11
Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles	
II.1. Composition chimique des argiles.....	14
II.2. Minéralogie et classification des argiles.....	15
II.2.1. Principales familles des argiles naturelles .....	18
a. Les kaolinites.....	19
b. Les montmorillonites.....	19
c. Les illites .....	19
d. Les chlorites .....	20
II.2.2. Les argiles modifiées .....	20
a. Complexes organo-argileux.....	21
b. Complexes inorgano-argileux .....	21
c. Complexes Inorgano-Organo-Argileux.....	22
II.3. Propriétés des argiles .....	23
II.3.1. Forme et surface spécifique .....	23

II.3.2.	Degré d'hydratation .....	24
II.3.3.	Capacité d'échange cationique .....	24
II.3.4.	Charge des surfaces argileuses.....	26
II.3.5.	Activité des argiles.....	26
Chapitre III : Applications des argiles		
III.1.	L'Adsorption .....	30
III.1.1.	Mécanismes d'adsorption .....	30
a.	Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions .....	31
b.	Adsorption par liaison hydrogène .....	31
c.	Adsorption par les forces de Van der Waals .....	31
III.1.2.	Paramètres affectant l'adsorption .....	32
a.	Caractéristiques de la molécule .....	32
❖	Taille des molécules adsorbées : .....	32
❖	Solubilité : .....	33
❖	pK <sub>a</sub> : .....	33
❖	Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée : .....	33
b.	Structure de l'adsorbant.....	33
III.1.3.	Les grands types d'adsorbants .....	34
❖	Les charbons actifs .....	35
❖	Les adsorbants minéraux .....	35
❖	Les adsorbants organiques.....	35
III.2.	Utilisation des argiles dans le traitement des eaux polluées par les composés phénoliques	36
III.2.1.	Exemples de structures de composés phénoliques .....	36
III.2.2.	Les composés phénoliques et l'environnement.....	37
III.2.3.	Application de la bentonite pour l'élimination du phénol et de ses dérivés .....	39
III.3.	Etude comparative entre les adsorbants .....	41
Conclusion générale .....		44

## Bibliographie

## Liste des figures

Figure I. 1: Formation des argiles par héritage.....	5
Figure I. 2 : Formation des argiles par transformations. ....	6
Figure I. 3: Formation des argiles par néogénèse.....	6
Figure II. 1: Structure générale des phyllosilicates. ....	15
Figure II. 2a : Structure tétraédrique (T). ....	16
Figure II. 2b : Structure octaédrique (O).....	16
Figure II. 3: Principales familles d'argiles naturelles ....	18
Figure II. 4: Charges et capacités d'échange des surfaces argileuses.....	26
Figure III. 1: Les différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.....	32
Figure III. 2: Exemples de structures de composés phénoliques.....	37

## Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Occurrence des minéraux argileux dans le sol en fonction du climat. ....	7
Tableau II. 1: Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile. ....	14
Tableau II. 2: Classification des minéraux argileux. ....	18
Tableau II. 3: Surface spécifique des particules argileuses ....	23
Tableau II. 4: Capacité d'échange de cations (C.E.C) et surface spécifique totale (Sst) de quelques argiles. ....	25
Tableau II. 5: Activité de différents minéraux argileux. ....	27
Tableau III. 1: Rejets industriels de phénol ....	38
Tableau III. 2: Données de mesure de la concentration du phénol de la station de traitement de Mascara. ....	41
Tableau III. 3: Comparaison entre les capacités sorptionnelles des argiles brutes et traitées. ....	42
Tableau III. 4: Comparaison entre les capacités sorptionnelles des bentonites traitées. ....	42
Tableau III. 5: Comparaison entre les capacités sorptionnelles des différents adsorbants. ....	43

# Introduction générale

---

Les eaux de surface contiennent des matières organiques et minérales provenant soit de la vie végétale et animale soit de la chimie de synthèse organique ou minérale. La plupart de ces composés sont toxiques.

Le traitement des eaux résiduaires chargées de matières organiques pose un problème important dans l'industrie chimique. Durant les vingt dernières années, des efforts croissants ont été fournis par les industries pour limiter les pollutions à la source avec des mesures telles que l'amélioration des procédés, le recyclage des produits et la réduction des déchets dès leur production.

Plusieurs recherches se sont penchées sur l'élimination des polluants phénoliques et sur la décontamination des eaux chargées en ces substances. Les procédés physico-chimiques mettant en œuvre l'adsorption sur des matériaux adaptés sont souvent les plus employés.

Les argiles sont considérées, aujourd'hui, comme étant des matériaux adsorbants intéressants dans le domaine du traitement des eaux polluées par les matières organiques en raison de leur faible coût, de leur petite taille en condition naturelle (inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ) qui fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques, de la présence des charges électriques sur cette surface qui développe sa réactivité vis-à-vis des cations interfoliaires (propriétés d'échange de cations), de leur gonflement et de leur plasticité qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. Par conséquent, ces minéraux sont considérés comme des puits naturels vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.

C'est dans cette optique de protection de l'environnement et de valorisation d'un produit naturel disponible en grande quantité dans notre pays que nous avons réalisé une synthèse bibliographique sur les argiles et sur leurs différentes applications. Ce travail est réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre englobe les notions fondamentales sur les argiles.

Le deuxième chapitre présente la classification et les principales propriétés des argiles.

Le dernier chapitre est consacré à l'adsorption des composés phénoliques sur les argiles.

# **Chapitre I :**

# **Généralités sur les**

# **argiles**

## I.1. Les argiles

Les argiles ont été utilisées très tôt dans l'histoire de l'humanité, après le silex et la pierre taillée. L'argile est un matériau possédant des propriétés plastiques particulières : facilement modelable, il peut être figé de façon irréversible, ce qui a permis les premières applications domestiques (vases, plats, briques, tuiles,...etc.) et culturelles (statuettes, supports d'écriture, masques,...etc.). Depuis lors, les applications industrielles et domestiques n'ont cessé de se développer. Les argiles se trouvent aujourd'hui dans de nombreux produits, qu'elles soient utilisées comme matière première de base (par exemple, le kaolin dans la fabrication de céramique) ou comme adjuvant ou additif (le kaolin pour la fabrication de charges minérales utilisées dans l'industrie papetière), Trucker (2001).

Les constituants des argiles appelés 'les minéraux argileux', de taille nanométrique à micrométrique, sont invisibles à l'œil, à la loupe et même au microscope optique. Ils ne peuvent être observés que par diffraction des rayons X, microscopie électronique, microanalyse chimique, spectrométrie infrarouge ou par d'autres méthodes plus spécifiques. Les argiles sont souvent associées à la fraction inférieure à 2 micromètres ou à 4 micromètres dans la classification des roches sédimentaires. Les minéraux contenus dans les roches argileuses sont majoritairement des phyllosilicates (silicates hydratés lamellaires ou fibreux). Ce sont ces minéraux qui confèrent à la roche ses propriétés particulières. Abondantes et accessibles à la surface de la terre, les argiles sont les constituants principaux des sols. Elles représentent près de la moitié des roches sédimentaires (Meunier et Velde, 2008).

## I.2. Définition

Il y a souvent confusion dans la littérature entre argiles et minéraux argileux. De plus, par souci de facilité, certains utilisent le mot argile pour parler des minéraux argileux. Parfois, le terme argile (ou minéral argileux) est cité sous des appellations qui ne déclinent pas au lecteur leur appartenance à cette grande famille, telles que boue, poreux, lamellaire...

L'origine du terme argile vient du grec '*argilos*' dont la racine '*argo*' signifie blanc et du latin '*argilla*', couleur blanche des matériaux utilisés en céramique.

Il existe plusieurs concepts pour définir les argiles, selon le producteur, selon l'utilisateur et selon la discipline considérée de l'ingénieur et du chercheur. La définition des argiles dépend

## Chapitre I : Généralités sur les argiles

---

également de l'intérêt qui est porté à une de ses catégories spécifiques (talc, kaolins, bentonites, ...etc.).

Selon L'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) et la CMS (Clay Mineral Society), l'argile est un matériau en occurrence naturel composé principalement de particules minérales très fines. L'argile possède la propriété d'être déformable quand elle est mélangée à l'eau. Elle est alors plastique et modelable. Sèche, elle devient rigide et friable.

Cette définition se base sur les termes 'plasticité et durcissement des argiles', Guggenheim et Martin (1995).

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllosilicates) ou à structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité (Callière et al., 1982).

L'examen de roches argileuses au microscope montre que la plupart des minéraux sont des paillettes silicatées, en général plus petites que les micas, mais apparentées à ceux-ci, physiquement et optiquement. On définit donc, cette fois, les argiles en tant que famille minérale appartenant aux phyllosilicates. Pour éviter les confusions, il est préférable de parler de 'minéraux argileux', ou phyllites (Pedro, 1965). Ces minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple), Mackenzie (1963).

Véritable cadeau de la nature, l'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium (Bergaya, 2006).

L'argile est actuellement l'une des plus importantes matières premières industrielles : ciment, isolation, revêtement réfractaire, boues de forage, charge et enduit du papier...etc. Ses propriétés absorbantes et adsorbantes sont utilisées pour le dégraissage des tissus, le dégraissage de la laine, la filtration, la clarification des eaux et la catalyse de nombreuses réactions chimiques. Les suspensions colloïdales stables font de l'argile un support pour la préparation des cirages, des encaustiques, des cosmétiques, des pesticides et des produits de polissage. (Brion, 2002)  
Les progrès technologiques, tant en ce qui concerne le traitement des matières premières que



## Chapitre I : Généralités sur les argiles

---

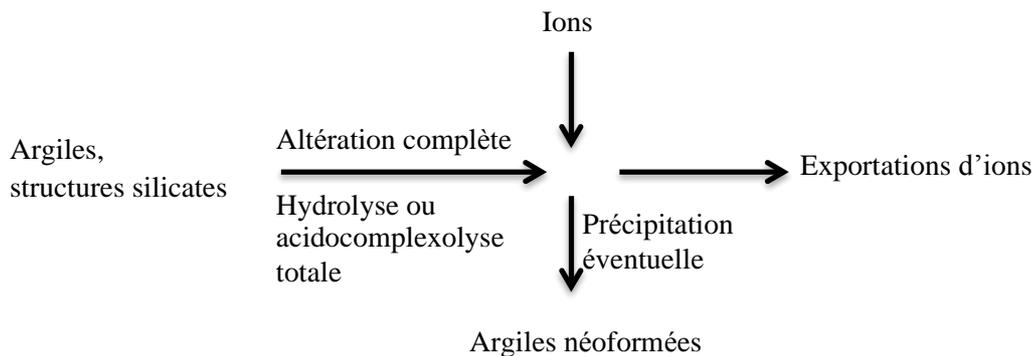
distingue, dans ces transformations, la dégradation, c'est-à-dire les processus allant dans le sens de l'altération, autrement dit de l'apparition d'une structure cristalline moins régulière, et d'une perte de substance (figure I.2). C'est un processus commun dans les sols.



**Figure I. 2 : Formation des argiles par transformations.**

### c. Les néogénèses (ou authigénèses)

Ce processus correspond à une réorganisation complète de la structure cristalline. Elle intervient forcément quand une argile est formée à partir de certains silicates, comme les amphiboles, les péridots ou les feldspaths (figure I.3).



**Figure I. 3: Formation des argiles par néogénèse.**

## Chapitre I : Généralités sur les argiles

**Tableau I. 1 : Occurrence des minéraux argileux dans le sol en fonction du climat (Tucker, 1981).**

Climat	Végétation et sol	Origine des argiles	Minéraux fréquents
Glaciaire	Toundra	Héritage	Illites, chlorites
Boréal Tempéré	Forêt Podzol, Sols Bruns	Transformation Héritage	Vermiculites, interstratifiés, illites, chlorites, smectites
Méditerranéen Subtropical	Steppes, savane	Transformation Néogénèse Héritage	Smectites
Désertique	Néant	Héritage	Illites, chlorites
Equatorial	Forêt Ferrallitique	Néogénèse	Gibbsite, kaolinite

### I.3.2. Voies de synthèse des argiles

Plusieurs voies de synthèse de minéraux argileux ont été décrites dans la littérature (Grim, 1953).

a) l'argile peut être préparée à partir d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes dans des conditions de haute température et de haute pression. Le produit issu de la synthèse dépend à la fois des conditions de température et de pression et des proportions relatives des différents constituants initiaux,

b) l'argile peut être obtenue à partir de minéraux cristallins (essentiellement des feldspaths) et de réactifs chimiques (par exemple des acides), toujours dans des conditions de haute température et de haute pression,

c) l'argile peut être produite à partir d'un mélange d'oxydes (silice, alumine) et d'hydroxydes métalliques, dans des conditions plus douces de température et de pression.

## I.4. Les différents types d'argiles commerciales

Il existe un grand nombre d'argiles très différentes. Les diverses conditions géologiques à l'origine de la formation des lits d'argile expliquent cette variété. Des argiles différentes peuvent se trouver mélangées l'une à l'autre. Dans ce large éventail, on distingue certaines catégories en se basant sur la similitude de plasticité, de texture, de composition et d'emploi (GFA, 2008) :

### I.4.1. Le kaolin

Le kaolin (en anglais, China clay: argile de Chine) est d'un intérêt tout particulier pour le potier. Elle est indispensable à la fabrication de la véritable porcelaine. Il existe des gisements de kaolin en Asie, en Afrique, en Amérique du Nord aussi bien qu'en Europe, mais ils sont plus rares que les gisements des autres types d'argiles.

La fabrication de pièces d'argile blanche remonte au début de la dynastie Han, 200 ans avant notre ère, en Chine. Au début, les potiers chinois tiraient du kaolin des pâtes douces et blanches. La conduite de la cuisson jusqu'à 1200°C environ et les poteries blanches vitrifiées utilisant des pâtes principalement composées de kaolin existent en Chine depuis au moins l'an 600 de notre ère. Peu à peu, ils apprirent à atteindre des températures de cuisson plus élevées et à modifier leurs pâtes pour obtenir la dureté, la blancheur et la translucidité de la porcelaine véritable. Cette découverte de la porcelaine a été un triomphe technique dans le domaine de la céramique.

Les kaolins sont des argiles primaires formées par la décomposition du feldspath in situ. On les trouve déposés dans des poches plutôt qu'en vastes couches stratifiées et ils sont relativement exempts d'impuretés minérales comme le fer. Leur grain est grossier et ils ne sont pas plastiques en comparaison de la plupart des argiles sédimentaires.

Les kaolins purs sont des argiles très réfractaires et leur point de fusion dépasse 1800°C. Employés seuls, ils sont d'une utilisation difficile à cause de leur faible plasticité et de leur point de fusion élevé. Par conséquent le kaolin est rarement employé seul. On lui ajoute d'autres matériaux pour le rendre plus plastique et pour abaisser son point de fusion afin d'obtenir des pièces vitrifiées. Ces kaolins ainsi modifiés sont alors appelés porcelaines.

### I.4.2. Les ball clays (argiles très plastiques)

Le **ball clay** est une roche contenant généralement trois minéraux dominants : 20 à 80 % de kaolinite ; 10 à 25 % de mica et 6 à 65 % de quartz. Les ball clays sont en quelque sorte à l'opposé des kaolins quant à leurs propriétés. Elles font partie des argiles

## Chapitre I : Généralités sur les argiles

---

secondaires ou alluviales. Elles contiennent plus de fer que le kaolin, sont plus fusibles, beaucoup plus plastiques et leurs particules sont plus petites. Les ball clays et les kaolins sont vraiment complémentaires et on les mélange souvent pour obtenir des pâtes céramiques qui se travaillent bien. Bien que moins pures que les kaolins, elles contiennent relativement peu de fer et autres impuretés et cuites à environ 1300°C, elles prennent une teinte gris ou brun clair et sont denses et serrées.

Il est impossible de les utiliser seules, à cause de leur retrait excessif qui peut atteindre jusqu'à 20 % lorsqu'elles sont cuites à leur température de maturation. On les utilise en addition à des argiles dont on veut augmenter la plasticité.

A l'état cru, ces argiles sont en général gris foncé, en raison de la présence de matière carbonique. Ce carbone, entièrement brûlé à la cuisson n'affecte pas la couleur de la pâte cuite. Une telle argile est d'autant plus plastique qu'elle contient plus de carbone.

Les ball clays sont employées pour la fabrication d'une grande variété de produits. Aux Etats-Unis, elles sont extraites des importants gisements du Tennessee ou du Kentucky.

### I.4.3. Les terres à feu ou argiles réfractaires

Les terres à feu ne sont pas un genre d'argile aussi nettement défini que les kaolins ou les ball clays. Le nom même de "terre à feu" indique qu'elles sont réfractaires ou résistantes à la chaleur. Les unes sont très plastiques, d'autres très peu, et leur couleur après cuisson est variable. Une argile qui ne fond et ne se déforme pas jusqu'à 1500°C environ est appelée " terre à feu". Le fait qu'une terre soit réfractaire ou résistante à la chaleur indique qu'elle est relativement pure et exempte de fer, bien que beaucoup de "terres à feu" cuisent brun ou marron dues à de faibles concentrations de minéraux de fer.

Les terres à feu sont utilisées dans la fabrication de produits très variés, surtout des briques et autres éléments réfractaires pour fours, fourneaux, chaudières et creusets. Les industries métallurgiques du cuivre, du fer et des aciers dépendent des hauts fourneaux, lesquels sont garnis de briques réfractaires pour pouvoir atteindre la température de fusion de ces métaux.

En céramique on emploie ces argiles en addition aux pâtes à grès ou à celles destinées à la fabrication des cassettes et autre matériel d'enfournement dont on veut augmenter la résistance à la chaleur. La terre à feu peut donner la rugosité ou le grain désiré aux pâtes à grès. On l'emploie aussi pour le coulis servant à aveugler les fentes autour des portes des fours, pour la

## Chapitre I : Généralités sur les argiles

---

fabrication des montres pyrométriques, et l'on s'en sert également pour caler les plaques d'enfournement.

### I.4.4. Les grès

Les terres à grès sont des argiles secondaires ou sédimentaires, plastiques dont la vitrification s'effectue de 1200°C à 1300°C environ. Cuites, leur couleur va du chamois ou gris clair à un gris plus foncé ou au brun. Elles varient beaucoup dans leur plasticité et leur température de cuisson et il n'y a pas de distinction bien nette entre les terres à feu ou à grès. En fait, la classification des types d'argile repose plus sur leur utilisation céramique que sur leur véritable nature chimique ou physique ou sur leur origine géologique. La même argile peut très bien être employée à la fois comme terre réfractaire pour faire des briques à feu et pour la fabrication de grès cuisant à haute température.

Bien des argiles sont utilisables pour la fabrication du grès sans aucune modification. Elles peuvent avoir exactement la plasticité requise pour le tournage et présenter les caractères spécifiques du grès quant au séchage et à la cuisson.

Les petits ateliers du siècle dernier, qui produisaient de la poterie utilitaire, employaient d'habitude une terre à grès extraite dans le voisinage et préparée sans aucune autre addition. Ce genre de pâte naturelle peut donner des couleurs et des textures très agréables.

Après la porcelaine véritable, le grès occupe la deuxième place dans la production de poteries artisanales de qualité.

### I.4.5. Les faïences

La plus grande partie des argiles peuvent être appelées terres à faïence ou argiles communes. Ces argiles contiennent assez de fer et d'autres impuretés minérales pour devenir serrées et dures, cuites de 950°C à 1100°C environ. A l'état naturel, elles sont grises, verdâtres, rouges ou brunes à cause de l'oxyde de fer qu'elles contiennent. Cuites, leur couleur peut aller du rose au noir en passant par toutes les variétés de jaune, rouge, brun, etc., suivant la qualité particulière de chaque argile et les conditions de cuisson. La majorité des poteries dans le monde sont faites avec ce genre d'argile, ainsi que les briques, les tuiles, les tuyaux et autres productions similaires. L'argile rouge commune peut être très plastique, et même trop plastique et trop collante pour être employée seule; d'autre part, il arrive qu'elle ne le soit pratiquement pas à cause de la présence de sable ou d'autres débris rocheux.

Les faïences sont moins fortes, moins dures, moins denses et plus poreuses que les grès ou les

porcelaines. Elles absorbent ainsi plus facilement les liquides que les autres céramiques.

De grandes quantités d'argile rouge commune affleurent à la surface de la terre. Bien qu'une grande partie soit inutilisable à cause de la présence de débris de calcite (pierre à chaux) ou d'autres sels alcalins solubles, il reste cependant d'énormes réserves de faïence bonne à l'emploi.

### I.4.6. La porcelaine

Elle est principalement composée de kaolins, additionnée de ball clay afin d'augmenter sa plasticité et de feldspath moulu pour abaisser son point de vitrification. Les véritables porcelaines translucides sont cuites entre 1260°C et 1400°C et, certaines porcelaines spéciales, contenant plus de kaolin et moins de fondants, cuisent à des températures bien supérieures. Très forte, dense et dure, elle est moins poreuse que n'importe quelle autre céramique.

### I.4.7. La bentonite

La bentonite est une argile colloïdale dont le nom vient de Fort Benton dans le Wyoming aux États-Unis. Connue aussi sous le terme de *terre à foulon*, elle peut être considérée comme smectite, étant essentiellement constituée de montmorillonite (80%) et d'argile ce qui explique sa capacité de rétention d'eau.

On trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite. Les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale.

Elle possède diverses propriétés. Notamment, elle absorbe les protéines, réduit l'activité des enzymes. Les boues bentonitiques (recelant une fraction de bentonite) sont utilisées comme boues de forage dans les travaux de terrassement et de parois moulées du fait, de leur capacité à laisser la place rapidement et facilement aux bétons coulés. Elles peuvent être ajoutées au compost.

# **Chapitre II :**

# **Classifications et**

# **propriétés des argiles**



## Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

---

L'argile est une matière première naturelle abondante qui couvre environ 42 % du volume de l'écorce terrestre (Esteban, 2006). L'argile est une roche tendre, fragile à l'état sec et douée d'un grand pouvoir absorbant. Dans l'eau, elle gonfle, devient plastique avant de perdre sa cohésion, pour finalement donner une suspension colloïdale (particules très fines, chargées électriquement et dispersées). Elle ne se déforme pas à la cuisson mais elle durcit et perd ses propriétés par rapport à l'eau. Les minéraux argileux sont de très petites tailles. Leur structure cristalline, parfaitement organisée, ainsi que les éléments chimiques constitutifs (sous forme d'ions), permettent de distinguer environ 50 espèces de minéraux argileux divisées en 7 grands groupes : 6 groupes en feuillets (phyllosilicates) et 1 groupe en lattes

### II.1. Composition chimique des argiles

Les argiles sont des matières naturelles, très abondantes, constituées d'aluminosilicates dont la structure en feuillets est bien connue. Les mailles aluminosilitiques des argiles renferment d'autres éléments minéraux identifiables tels que des carbonates de calcium, de magnésium (dolomite) et de fer (sidérite) ainsi que des matières organiques dont des acides humiques, des mucopolysaccharides et des composés basiques. Le tableau II.1 présente les pourcentages moyens des divers éléments constituant l'argile.

**Tableau II. 1: Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile.**

Élément	Pourcentage (%)
Silice	40 – 60
Alumine	15 – 48
Fer	0,5 – 4
calcium	0,15 – 5
potassium	0,85 – 4
Magnésium	0,05 – 2
Autres sels minéraux	4 – 15

# Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

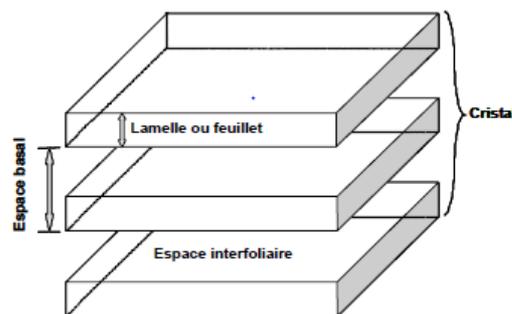
## II.2. Minéralogie et classification des argiles

Depuis plus d'un demi-siècle, plusieurs scientifiques, comme Grim (1953), Brindley et Brown (1980), Caillère et Hénin (1982) et bien d'autres, ont proposé une classification et une terminologie homogène des minéraux argileux. Ces minéraux sont de très petite taille le plus souvent, des dimensions inférieures à 2 microns. Leur aspect morphologique est seulement visible au microscope électronique. Leur détermination est généralement effectuée par diffraction des rayons X. Cette méthode est utilement complétée par des analyses thermiques (analyse thermopondérale, analyse thermique différentielle) et par des analyses chimiques.

Du point de vue cristallographique, il existe deux grandes catégories de minéraux argileux : les argiles fibreuses et les argiles phyllosilicates (ou phylliteuses).

Les argiles fibreuses ont une structure en rubans. Elles comportent deux catégories principales de minéraux : les *attapulgites* (ou palygorskites), qui sont des silicates aluminomagnésiens, et les *sépiolites*, silicates essentiellement magnésiens.

Les phyllosilicates sont les argiles les plus fréquentes. Ces argiles font partie de la famille des silicates lamellaires caractérisés par la superposition des feuillets, d'où leur nom phyllithes. Ces feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires vides qui peuvent contenir des cations alcalins et alcalinoterreux anhydres ou hydratés (Caillère, 1963). La figure II.1 présente la structure générale de ces phyllosilicates :



**Figure II. 1: Structure générale des phyllosilicates (White, 1999).**

D'après White (1999), les phyllosilicates présentent quatre niveaux d'organisation :

- les plans constitués par les atomes,
- les couches tétraédriques ou octaédriques formées par une combinaison de plans,
- les feuillets correspondant à des combinaisons de couches,
- le cristal qui résulte de l'empilement de plusieurs couches.

## Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

Les phyllosilicates, dont la constitution se base sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ , sont formés par l'association de deux unités structurales de base (Eslinger et Peaver, 1988) :

### ❖ le tétraèdre de silice $SiO_4$ noté T

Les cristaux de silicate s'organisent en un réseau plan dont les éléments ont la forme d'un tétraèdre. Les atomes d'oxygène occupent les sommets du tétraèdre (Figure II.2a).

### ❖ l'octaèdre d'alumine $Al_2(OH)_6$ et éventuellement de magnésium $Mg_3(OH)_6$ noté O

Les cristaux d'alumine s'organisent également en réseaux plan, mais dont les éléments ont la forme d'un octaèdre. Les six ions hydroxydes occupent les sommets de ces assemblages octaédriques (Figure II.2b).

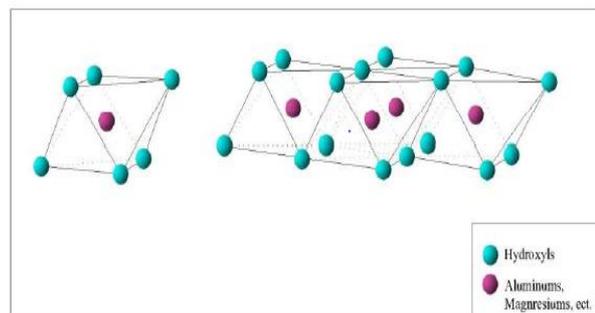
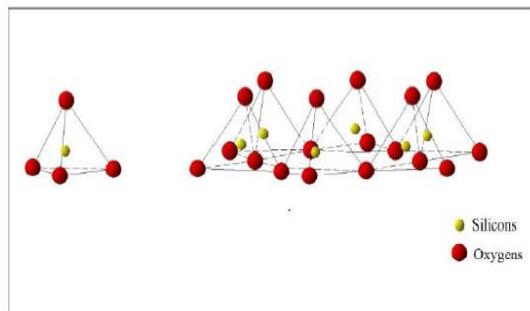


Figure II. 2a : Structure tétraédrique (T).

Figure II. 2b: Structure octaédrique (O).

Dans les cavités des unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , ...). Ces éléments s'organisent de manière planaire pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par un ion métallique trivalent ( $Al^{3+}$  par exemple), la structure est dénommée 'dioctaédrique'. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents ( $Fe^{2+}$  par exemple), la structure s'appelle 'trioctaédrique' (Caillère et Hénin, 1982).

Les différents minéraux argileux sont des combinaisons des deux plans élémentaires (octaédrique et tétraédrique) entre eux et avec d'autres minéraux annexes tels le potassium (K), le sodium (Na) et le chlore (Cl), Mouroux (1988). Ces minerais d'argile sont classés dans des groupes selon le nombre de couches et leur structure en cristal. Chaque groupe est divisé en

## Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

---

sous-groupes selon leur produit chimique, leur composition en feuilles octaédriques et la nature des cations interfoliaires (Gaombalet, 2004).

En se basant sur l'épaisseur et la structure du feuillet, les minéraux argileux peuvent être classés comme suit (Pedro, 1994) :

**-Les minéraux TO ou 1:1** où le feuillet est formé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. A ce type de configuration correspond le groupe de la kaolinite. Avec de l'eau comme inter feuillet, l'équidistance basale est de 10,1 Å. C'est le cas de l'halloysite.

**-Les minéraux TOT ou 2:1** où le feuillet est formé d'une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'inter feuillet. Avec un inter feuillet constitué de cations, l'équidistance de base est de 10 Å; exemple des micas. Avec des cations alcalins ou alcalino-terreux fortement solvatés dans l'inter feuillet, l'équidistance basale varie de 14 à 15 Å; c'est le cas des vermiculites et des smectites.

**-Les minéraux TOT:O ou 2:1:1** où le feuillet est formé d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres ; exemple des chlorites. L'épaisseur du feuillet est d'environ 14 Å.

**- Les minéraux interstratifiés** où l'épaisseur du feuillet est variable. Un minéral inter stratifié régulier est formé de l'empilement régulier de feuillets de minéraux argileux simples différents. Dans ce cas l'empilement des différents types de feuillets se fait selon des séquences répétitives (par exemple A-B - A-B - A-B ...). Un inter stratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est à dire si aucune séquence répétitive ne se dessine.

Le tableau II.2 présente la classification des minéraux argileux 1:1 et 2:1, Holtzapfell (1985).

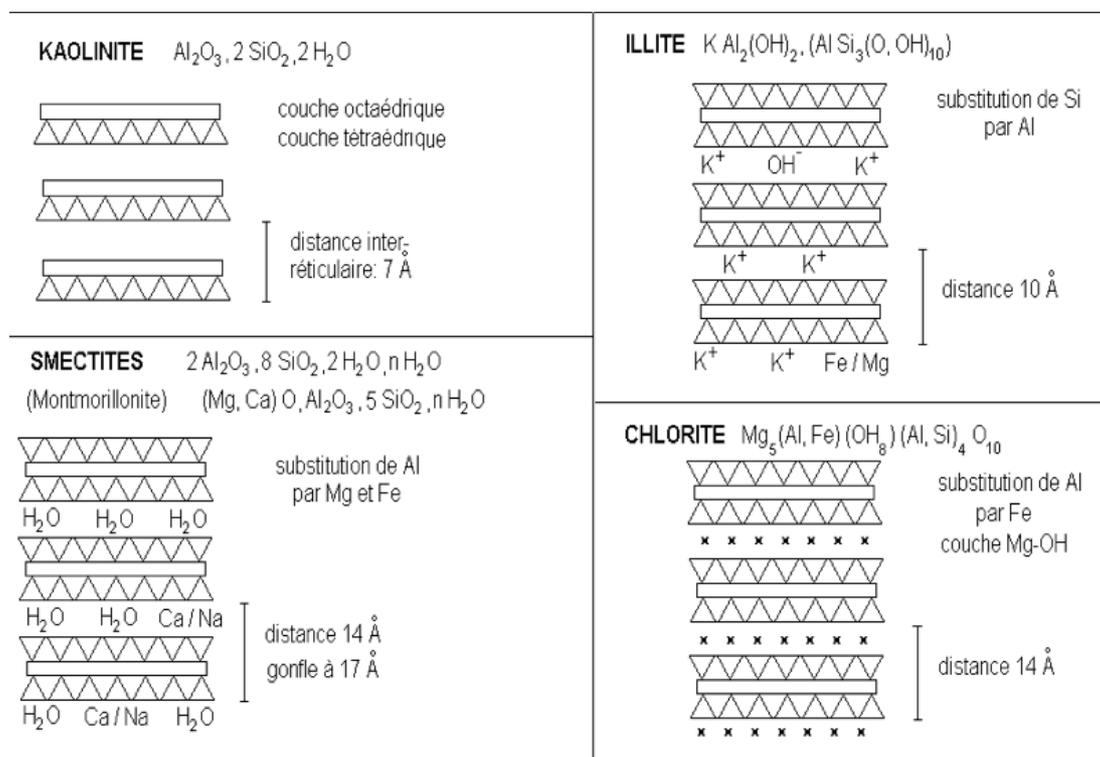
# Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

**Tableau II. 2: Classification des minéraux argileux.**

Minéraux 1 :1 ou T-O			Minéraux 2 :1 ou T-O-T			
Equidistance = 7 Å	Equidistance =10 Å	Equidistance =9,4 Å	Equidistance =10 Å	Equidistance =10,4-12 Å	Equidistance =14-15 Å	Equidistance
Stable	Variable	Stable	Stable	Stable	Stable	Variable
Kaolinite	Halloysite	Talc Pyrophyllite	illite	Argiles fibreuses Attapulgite Sépiolite	Chlorite	Smectite vermiculite

## II.2.1. Principales familles des argiles naturelles

Bien qu'une liste de plus de 400 minéraux argileux, plus ou moins distincts, ait pu être établie (Caillère et al., 1982). La quasi-totalité des dépôts naturels sont constitués principalement des quatre minéraux argileux suivants (Figure II.3) :



**Figure II. 3: Principales familles d'argiles naturelles (Tucker, 1981).**

## Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

---

### a. Les kaolinites

De formule de brute  $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ , la kaolinite est l'argile à deux couches la plus pauvre en silice. Dans le feuillet élémentaire, une couche de  $\text{Al}(\text{OH})_6$  octaédrique est disposée au-dessus de chaque couche de  $\text{SiO}_4$  tétraédrique. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets. Ces derniers sont à peu près fixes les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles. Ainsi, les possibilités de gonflement et le pouvoir absorbant des bases sont réduits. Les kaolinites sont donc très résistantes à la chaleur. La kaolinite est de couleur blanche neige, grasse au toucher, savonneuse et plastique (Grim, 1968).

### b. Les montmorillonites

Connue également sous le nom de Terre de Sommières, la montmorillonite est un minéral phyllosilicates, de formule de brute  $(\text{Mg}, \text{Ca}) \text{O} \text{Al}_2\text{O}_3 5\text{SiO}_2 n\text{H}_2\text{O}$ . Plus riche en silice que la kaolinite, ses capacités d'adsorption d'eau et de fixation de cations sont donc très marquées.

La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique- octaédrique- tétraédrique d'épaisseur  $10 \text{ \AA}$  avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où  $\text{Al}^{3+}$  est remplacé par  $\text{Mg}^{2+}$ .

La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente et négative. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme 'd'argiles gonflantes'.

L'une des argiles les plus connues de cette famille est la terre décolorante. Cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite,...). Les minerais composés d'au moins 75% de cette argile portent l'appellation commerciale de bentonite (Deriber et Esme, 1943).

### c. Les illites

De formule brute  $\text{K} \text{Al}_2(\text{OH})_2 (\text{AlSi}_3(\text{O}, \text{OH})_{10})$ , l'illite est essentiellement une argile de sédimentation marine qui possède une structure identique à celle des montmorillonites. Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice.

## Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

---

L'illite est structurellement très proche des micas (muscovite, biotite) et d'autres silicates (feldspath). Dans les couches de silice, un ion  $\text{Si}^{4+}$  sur quatre est remplacé par un ion  $\text{Al}^{3+}$ . Le déficit de charges qui en résulte est compensé par les ions potassium  $\text{K}^+$  qui assurent des liaisons assez fortes entre les feuillets. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement voire pas échangeables : cette argile a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires. L'illite fait partie des minéraux argileux non gonflants (CIM, 2003).

### d. Les chlorites

Les chlorites appartiennent à la famille des alumino-silicates de fer ou de magnésium et sont, généralement, de couleur verdâtre. Ces argiles sont voisines du mica par leurs structures et leurs propriétés. Les chlorites résultent de la décomposition du mica noir. Elles sont moins fréquentes que les trois argiles précédentes (sauf en traces).

De formule brute  $\text{Mg}_5(\text{Al Fe})(\text{OH}_8)(\text{Al Si})_4\text{O}_{10}$ , les chlorites ont un feuillet d'une épaisseur double de celui de la kaolinite, soit  $14\text{Å}$ , comprenant un feuillet brucitique. Ce dernier est parfois incomplet, sa liaison est donc assez faible et permet l'introduction de l'eau (Mouroux, 1988). L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement. Les liaisons fortes existant entre les hydroxyles assurent aux chlorites une bonne stabilité à haute température.

### II.2.2. Les argiles modifiées

Grace à leurs grandes performances et surtout leurs stabilités thermiques, et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles modifiées (Lahodny, 1994).

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire. Ces modifications offrent aux argiles de nouvelles perspectives et de nouveaux domaines d'utilisation (Brindley, 1979 ; Ocelli, 1983).

Ces travaux sur les argiles modifiées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales. Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organoargileux, hydrophobes et organophiles, ont été

## Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

---

largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les phénols, les pesticides, les colorants, ...etc.

Ces laboratoires ont développé une autre catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" ou argiles modifiées mixtes destinées essentiellement au traitement des eaux par adsorption.

Les argiles modifiées peuvent être classées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

### a. Complexes organo-argileux

Les argiles modifiées par des composés organiques décrites, initialement par Barrer (1955) qui introduisit dans l'espace interfoliaire des ions alkylammoniums, ont été développées par d'autres auteurs à partir du 1,4-diazobicyclo(2,2,2) octane (Mortland, 1986). L'utilisation de ces argiles comme catalyseurs a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C. Au-delà de cette température, les intercalaires organiques se décomposent et conduisent à l'effondrement de la structure microporeuse.

### b. Complexes inorgano-argileux

Pour s'affranchir de l'inconvénient que représente la faible stabilité thermique des organoargileux, l'idée fut de synthétiser des structures pseudo chlorites qui sont des argiles modifiées par des composés inorganiques. Ceci est aisément réalisé à partir d'hydroxydes de cations facilement hydroxylables. Ce type d'argile modifiée a été introduit par Brindley et Sempels (1977) en utilisant une solution d'hydroxyde d'aluminium. D'autres cations ont également été utilisés : Zr (Gil, 2000), Ti (Sychev, 2000), Fe (Balci, 2002), et Si (Fetter, 1995), Ti, Ga, Nb, V et n'importe quel oxyde métallique en solution, qui forme une espèce polynucléaire par hydrolyse (Lahodny, 1994).

Ce type d'argile modifiée a été introduit par Brindley et Sempels (1977) en utilisant une solution d'hydroxyde d'aluminium. Lahav et al. (1978) et Shabtai (1980) se sont intéressés à la modification des montmorillonites par l'insertion, entre les feuillets, des polycations (Keggin ions ou  $Al_{13}$ )  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ . Par la suite, ce type de traitement a été cations  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$  ont été les plus étudiés.

## Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

---

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans la modification des argiles, et le traitement est obtenu généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations insérés se transforment en grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, conférant à ces solides une stabilité thermique élevée et une surface microporeuse développée. 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 température ambiante et qui se transforment en oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  après calcination à 500°C.

### c. Complexes Inorgano-Organo-Argileux

Les argiles modifiées par des composés organométalliques, particulièrement intéressantes en catalyse, ont été développées par Pinnavaia et al. (1984). Des espèces cationiques de type catalyseurs de Wilkinson telles que par exemple :  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_{12}$  ou  $\text{Cl}_2\text{Pd}^{\text{II}}\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_2^+$  sont immobilisés dans l'argile. Ces cations conduisent à des activités et des sélectivités particulières dans les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation (Choudary, 1992).

Plusieurs facteurs peuvent influencer la modification et le pontage des argiles. Parmi ces facteurs nous pouvons citer :

- La nature du cation échangeable initial de l'argile qui joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.
- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).
- La concentration initiale de l'argile dans l'eau joue sur la taille des agrégats. A des concentrations très faibles (< 0,1 %), il peut y avoir disparition complète des tactoïdes.
- Le rôle de la température de traitement.
- Le mode de séchage comme la lyophilisation qui crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles trioctaédriques (Pinnavaia, 1984).

# Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

## II.3. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par quatre propriétés principales :

### II.3.1. Forme et surface spécifique

La géométrie (forme et dimensions) des particules a une très grande influence sur le comportement des argiles, à tel point que l'on fait appel à cette seule notion pour définir l'argile.

Les argiles se présentent sous trois formes (Fagel, 2005) :

- ❖ en flocons, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20 de la longueur,
- ❖ en latte, avec une dimension plus longue et une épaisseur toujours équivalente à 1/20 de la longueur ,
- ❖ en aiguilles, deux dimensions identiques et la troisième beaucoup plus grande (assez rare).

La fine taille et les formes particulières des argiles leur confèrent une surface spécifique importante par rapport au volume des particules. Elle est largement supérieure à celle des minéraux de même taille mais de formes différentes.

Le tableau III.3 présente les surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace inter foliaire. Parmi les différents minéraux, ce sont les smectites (comprenant les montmorillonites) qui présentent la plus grande surface spécifique.

**Tableau II. 3: Surface spécifique des particules argileuses (Fagel, 2005).**

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

La surface spécifique des argiles varie entre 15 à 23 m<sup>2</sup>/g et peut atteindre 800 m<sup>2</sup>/g dans le cas de la montmorillonite sodique

## Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

---

Les propriétés (capacité sorptionnelle, gonflement, plasticité,...) des argiles sont principalement contrôlées par leurs surfaces spécifiques. En effet, les argiles, qui présentent des surfaces spécifiques très importantes, peuvent facilement attirer un grand nombre de molécules d'eau et d'ions, et exercer entre elles d'importantes forces d'interactions. Ces forces influent amplement sur le comportement mécanique des argiles. Ainsi, le gonflement des argiles est d'autant plus fort que la surface spécifique est grande (Warketin et Bozozuk, 1961).

### II.3.2. Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure de l'eau. Ces molécules d'eau sont polaires : la charge positive du dipôle de ces molécules est attirée par les charges superficielles négatives des particules d'argile. Cette eau en position interfoliaire, modifie la dimension des feuillets en provoquant leur gonflement.

Les minéraux argileux qui ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau sont appelés argiles gonflantes.

Selon la nature de l'argile, cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95%. Les smectites, les vermiculites et les minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. Notons qu'il existe des minéraux comprenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement.

### II.3.3. Capacité d'échange cationique

Lors de leur formation et ultérieurement, les particules d'argile sont entourées par de l'eau dans laquelle sont dissous un certain nombre de sels. Ces sels se dissocient en ions qui, suivant leur charge électrique, vont être attirés sur les bords (positifs) ou sur les faces (négatives) des particules d'argiles et modifier, par leur présence et leur concentration, les propriétés des matériaux argileux.

Les cations jouent un rôle beaucoup plus important que les anions car les particules sont surtout chargées négativement ; ils seront donc seuls considérés ici. Les cations attirés à la surface des particules sont entourés d'une pellicule d'eau dont l'épaisseur varie en sens inverse de la valence : ils font partie de la double couche. Ils peuvent être remplacés par d'autres cations qui proviennent de la solution électrolytique dans laquelle baignent les particules. La capacité

## Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

d'échange représente donc, la charge (sous forme de cations attirés à la surface de la particule) nécessaire pour l'électro-neutralité. La capacité d'échange cationique est exprimée en milliéquivalents par 100g d'argile.

La substitution est un phénomène aisément reproductible artificiellement en laboratoire : le remplacement intégral d'un cation par un autre permet de définir une « vitesse d'échange cationique ». Les cations les plus fréquemment rencontrés dans les argiles naturelles sont les suivants : calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), hydrogène ( $\text{H}^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ).

En résumé, la présence de cations et leur échange modifient le développement de la double couche, la texture des particules, conditionnent l'équilibre « eau-particules » et par conséquent, le comportement mécanique de l'argile (Giroud et al., 1972).

Les mesures expérimentales de cette capacité d'échange effectuées pour la montmorillonite (Olphen, 1971) et pour la kaolinite par (Samson et al., 1954) ont montré que la CEC dépend du pH de l'eau (Hafsi, 1993).

Le tableau I.4 regroupe, les valeurs de surface spécifique et de la capacité d'échange des différentes familles d'argile pour une solution neutre (pH=7).

**Tableau II. 4: Capacité d'échange de cations (C.E.C) et surface spécifique totale (Sst) de quelques argiles (Giroud et al., 1972).**

Argiles	C.E.C (meq/100gr)	Sst ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Montmorillonite $\text{Na}^+$	150	800
Montmorillonite $\text{Ca}^{++}$	80	300
Illite	10-40	40-60
Kaolinite	3-15	5-20
Elément non argileux	-	1-3

## Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

### II.3.4. Charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge (Caillière, 1963) :

- ❖ une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques ( $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Si}^{4+}$  dans la couche tétraèdre,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche octaèdre), de signe négatif,
- ❖ une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationiques ou anioniques.

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces (Figure II.4). A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique où  $\text{H}^+$  se lie davantage par rapport à  $\text{OH}^-$ , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe où les anions  $\text{OH}^-$  se lient davantage que les cations  $\text{H}^+$  et une charge négative se développe. A l'équilibre ou « au point zéro » (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange.

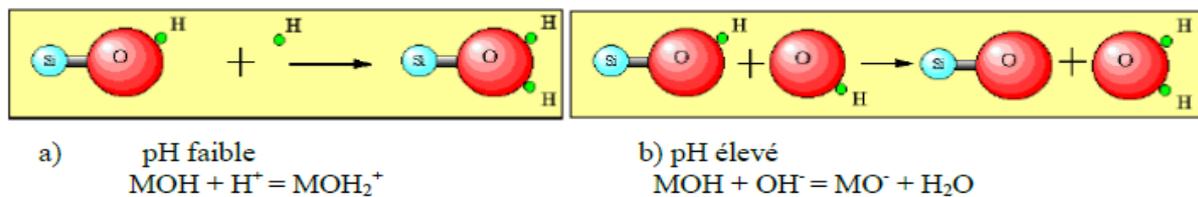


Figure II. 4: Charges et capacités d'échange des surfaces argileuses.

### II.3.5. Activité des argiles

L'activité d'une argile dépend essentiellement de sa composition minéralogique, du type et de la quantité du minéral argileux ainsi que des ions échangeables (El Sohby et al., 1986). Cette activité est proportionnelle à l'indice ( $I_p$ ) de plasticité et inversement proportionnelle à la teneur en éléments inférieurs à deux microns ( $C_2$ ) (Skempton, 1953). Cet auteur propose la nomenclature suivante :

- ❖ argiles inactives, celles qui ont une activité inférieure à 0,75. Ces argiles sont à base de kaolinite ou des argiles contenant peu de minéraux argileux,
- ❖ argiles normales, celles qui ont une activité comprise entre 0,75 et 1,25,
- ❖ argiles actives, celles qui ont une activité comprise entre 1,25 et 2,

## Chapitre II : Classifications et propriétés des argiles

---

- ❖ argiles très actives, celles qui ont une activité supérieure à 2.

Le tableau I.5 présente les valeurs de l'activité pour différentes matrices argileuses.

**Tableau II. 5: Activité de différents minéraux argileux (Skempton, 1953 ; Mitchell, 1976).**

Minéral	Activité
Montmorillonite $\text{Na}^+$	4 - 7
Montmorillonite $\text{Ca}^+$	1,5
Illite	0,5 - 1,3
Kaolinite	0,3 - 0,5
Calcite	0,2
Quartz	0

Les argiles ont bien d'autres propriétés comme la plasticité et la malléabilité, la capacité de former des suspensions colloïdales, la compaction et l'étanchéité ainsi que le durcissement à la chaleur. C'est la sollicitation d'une ou de plusieurs de ces propriétés qui justifie l'emploi des argiles dans les nombreuses applications industrielles et la poursuite des recherches en vue de développer nouvelles filières d'utilisation.

**Chapitre III :  
Applications des  
argiles**

## Chapitre III : Applications des argiles

---

Les argiles sont souvent utilisées dans les techniques de traitement des eaux polluées utilisant la technique d'adsorption. Cette dernière facile à mettre en œuvre permet par la même de valoriser de nombreux adsorbants qu'ils soient d'origine minérale, animale ou végétale.

### III.1. L'Adsorption

L'adsorption est, un procédé de traitement, bien adaptée pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, ...etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) (Desjardins, 1990 ; El Azzouzi, 1999)

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique (Chitour, 1982).

#### III.1.1. Mécanismes d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- ❖ Liaisons de fortes énergies ( $>80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) : liaisons ioniques et échanges de ligands,
- ❖ Liaisons de faibles énergies ( $<80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, trois mécanismes principaux peuvent être distingués (Cookson, 1978) :

## Chapitre III : Applications des argiles

---

### a. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

### b. Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles, ...etc.) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbées, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

### c. Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.

Le transfert d'un adsorbé de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure III.1, fait intervenir les étapes suivantes :

**1ère étape** (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

**2ème étape** (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert  $K_f$ ).

**3ème étape** : la diffusion de l'adsorbé à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbée peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_f$ ), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_s$ ).

**4ème étape** : l'adsorption.

## Chapitre III : Applications des argiles

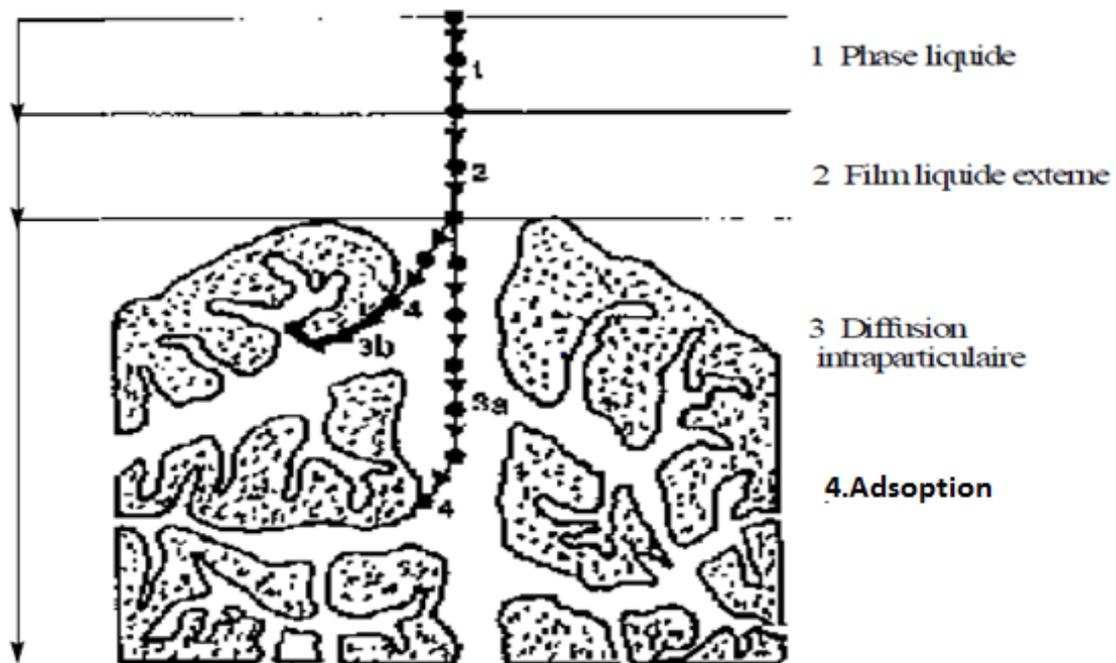


Figure III. 1: Les différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux (Weber et Smith ,1988).

### III.1.2. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

#### a. Caractéristiques de la molécule

❖ **Taille des molécules adsorbées :** La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupements carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat (Chitour ,1982).

## Chapitre III : Applications des argiles

---

En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

❖ **Solubilité** : les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue.

❖ **pK<sub>a</sub>** : Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pK<sub>a</sub> (Pussemier, 1978 ; Chiou et al., 1979 ; Karickhoff et al., 1979 ; Gao et al., 1998). Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité des groupements carboxyliques et phénoliques (Senesi, 1992). Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

❖ **Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée** : L'adsorption est fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène, ...etc.) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) (Seiber, 1987 ; El M'rabet, 2002). La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

### b. Structure de l'adsorbant

Elle joue, par la taille de ses particules, un rôle déterminant dans la fixation du substrat. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. De ce fait, le pouvoir de rétention augmente. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice, ...etc.) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques, ...etc.). Ainsi, certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

## Chapitre III : Applications des argiles

---

Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel (Bois et al., 2003). Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques élevées (600 à environ 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) caractéristiques d'une très forte microporosité (Houas et al., 1996). D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH (Monod, 1989). Dans ce cas, la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées.

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement:

- La nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction (G) entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface,
- La capacité d'échange cationique (CEC). Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur.

D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption (Slejko et Dekker, 1985 ; Bellir, 2002). Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé.

### III.1.3. Les grands types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

Il se fabrique environ 150 000 t.an<sup>-1</sup> de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an<sup>-1</sup> de charbons actifs, 75 000 t.an<sup>-1</sup> d'alumines activées, 400 000 t.an<sup>-1</sup> d'argiles et 25 000 t.an<sup>-1</sup> de gels de silice (Lian et Meunier, 2003).

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Tous ces adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- la porosité interne,

## Chapitre III : Applications des argiles

---

- la fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac,
- la masse volumique de la particule,
- la masse volumique réelle,
- la surface spécifique des pores,
- le rayon moyen des pores.

### ❖ Les charbons actifs

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques  $\mu\text{m}$  de dimension, soit sous forme de grain.

L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques, ...etc.). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons (De Laat, 1988).

### ❖ Les adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers, bien que présentant, pour certains, des surfaces spécifiques importantes ( $300$  à  $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leurs capacités dépendent étroitement du pH et de leur mésoporosité.

Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates et des nitrates (Lian et Meunier, 2003).

### ❖ Les adsorbants organiques

Les résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre  $300$  et  $750 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  ont des capacités très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible).

## Chapitre III : Applications des argiles

---

### III.2. Utilisation des argiles dans le traitement des eaux polluées par les composés phénoliques

Le phénol et ses dérivés sont des substances toxiques, présentes dans les eaux industrielles provenant de la fabrication de la peinture, du papier, des plastiques, de la pétrochimie et de la transformation des bois.

A l'heure actuelle, plus de 8000 molécules ont été isolées et identifiées (Mompon et al., 1998). Selon leurs caractéristiques structurales, ils se répartissent en une dizaine de classes chimiques, qui présentent toutes un point commun : la présence dans leur structure d'au moins un cycle aromatique à 6 carbones, lui-même porteur d'un nombre variable de fonctions hydroxyles (OH) (Hennebelle et al., 2004). Ces espèces sont des monomères, des polymères ou des complexes dont la masse moléculaire peut atteindre  $9000 \text{ g. mole}^{-1}$  (Harbone, 1993).

Les composés phénoliques (ou polyphénols) sont présents partout dans les racines, les tiges, les fleurs, les feuilles de tous les végétaux. Les principales sources alimentaires sont les fruits et les légumes, les boissons (thé, café, jus de fruits), les céréales, les graines oléagineuses et les légumes secs.

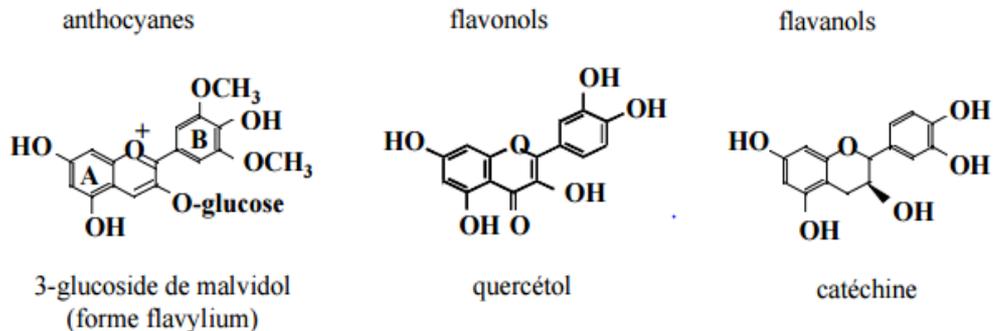
Les fruits et légumes contribuent environ pour moitié à notre apport en polyphénols. Les (Middleton et al., 2000).

#### III.2.1. Exemples de structures de composés phénoliques

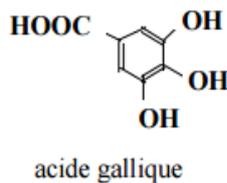
Les composés phénoliques présentent une grande diversité de structures (Figure III.2). La première classe, basée sur un squelette en  $C_6-C_3-C_6$ , comprend plusieurs groupes qui se distinguent par le degré d'oxydation de l'hétérocycle central en  $C_3$  (exemple des anthocyanes, flavonols). La seconde est représentée par les acides phénols, qui comprennent les acides benzoïques en  $C_6-C_1$ , et les acides hydroxycinnamiques constitués d'un noyau phénolique et d'une chaîne latérale insaturée en  $C_3$ .

# Chapitre III : Applications des argiles

## 1. flavonoïdes



## 2. acides benzoïques



## 3. acides hydroxycinnamiques

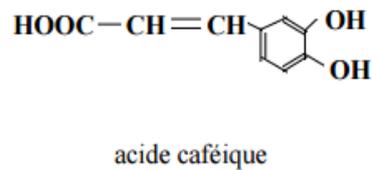


Figure III. 2: Exemples de structures de composés phénoliques.

### III.2.2. Les composés phénoliques et l'environnement

Les dérivés phénoliques même décomposés suite à leur dégradation, constituent une source de pollution diffuse touchant l'environnement dans son ensemble. Ils sont plus lourds que l'eau et tendent à se déposer. Ils se dissolvent lentement et, même dilués, ils continuent à former des solutions toxiques.

Plusieurs sociétés environnementales (ATSDR, 1989) considèrent les phénols comme des polluants à traiter prioritairement, car ils sont nocifs à faible concentration pour les organismes et sont des polluants dangereux en raison de leurs effets nocifs potentiels pour la santé humaine (Huang et al., 2007 ; Pan et Kurumada, 2008).

Le phénol est le représentant majeur de la famille des composés phénoliques. Il est utilisé dans la production ou la fabrication d'explosifs, de coke, d'engrais, de gaz d'éclairage, de peintures et de décapants à peinture, de caoutchouc, de produits en amiante, de produits de préservation pour le bois, de résines synthétiques, de textiles, de médicaments, de préparations pharmaceutiques, de parfums, de bakélite et d'autres plastiques.

## Chapitre III : Applications des argiles

Il est aussi utilisé pour faire le caprolactame qui sert à la production de nylon6 et d'autres fibres synthétiques, et le bisphénol A qui sert à la production d'époxy et d'autres résines.

Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels (tableau III.1).

**Tableau III. 1: Rejets industriels de phénol (Frumkin et al., 2008).**

Source industrielle	Concentration du phénol ( $mg.L^{-1}$ )
Raffinerie de pétrole	40-185
Pétrochimie	200-1220
Textile	100-150
Cuir	4,4-5,5
Four à coke	600-3900
Conversion de charbon	1700-7000
Industrie du fer	5,6-9,1
Industrie des caoutchoucs	3-10
Industrie des pâtes et papiers	22
Industrie de préservation du bois	50-953
Résine phénolique	1270-1345
Fabrication des fibres de verre	40-2564
Peinture	1,1

Certaines normes fixent les teneurs limites à ne pas dépasser pour un certain nombre de substances nocives susceptibles d'être présentes dans l'eau. Cette notion de norme, édictée par la réglementation, est un facteur important.

En effet, la teneur en phénol dans les rejets d'effluents liquides industriels est fixée à  $0,3mg.L^{-1}$ , norme fixée par le décret exécutif N° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 publié au journal officiel (JORADP), fixant la valeur limite du phénol dans les rejets d'effluents liquides industriels en Algérie.

## Chapitre III : Applications des argiles

### III.2.3. Application de la bentonite pour l'élimination du phénol et de ses dérivés

Le procédé d'adsorption sur les argiles ayant montré une efficacité et une performance importantes pour l'élimination des micropolluants organiques et inorganiques tels que les phénols et ses dérivés, nous nous proposons de présenter une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ce domaine.

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 ; Pinnavaia 1991).

Yilmaz et al. (2004) ont étudié les propriétés d'adsorption d'une bentonite modifiée organiquement par des sels d'ammonium (bromures de tétradécyletriméthyleammonium et d'hexadécyletriméthyle ammonium). Ils ont montré que la surface spécifique augmente après modification et que ces bentonites sont très efficaces dans l'adsorption du phénol.

L'adsorption du 2,4-dichlorophénol (DCP) a été faite sur des montmorillonites sodiques échangées avec les monoalkyls (Dodécyltriméthylammonium et l'octadécyltriméthylammonium) et les dialkyls (didodécyldiméthylammonium et dioctadécyldiméthylammonium) bromide par Witthuhn et al. en 2005. Les résultats montrent que les isothermes d'adsorption ne sont pas linéaires, ce qui indique que le mécanisme de partition n'est pas le seul impliqué dans le processus. La montmorillonite modifiée avec le dialkylammonium révèle des caractéristiques d'adsorption exceptionnelles pour le DCP. Les auteurs ont observé aussi une dégradation complète du DCP et ont montré que ces argiles organophiles sont d'excellents adsorbants de chlorophénols.

De leur côté, Altunlu et al. (2007) ont étudié les propriétés d'adsorption d'une bentonite à piliers d'aluminium en utilisant comme modèle de polluants le phénol et le 2-chlorophénol. Ils ont montré que l'adsorption du phénol est plus importante lorsque les rapports  $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}/\text{bentonite}$  sont plus importants, par contre pour l'adsorption du 2-chlorophénol, ces rapports  $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}/\text{bentonite}$  n'ont aucune influence.

Dans des études récentes, Zaghouane-Boudiaf et Boutahala (2011) ont utilisé une montmorillonite activée (MtA) par de l'acide sulfurique dans l'adsorption du 2, 4, 5-

## Chapitre III : Applications des argiles

---

trichlorophenol (2,4,5-TCP). Cette adsorption a été réalisée en fonction de plusieurs paramètres : le pH, la concentration initiale de TCP, la température, la masse de l'adsorbant et le temps de contact. Les résultats obtenus indiquent que la quantité adsorbée de TCP augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de TCP et le temps de contact et diminue avec l'augmentation de la température et du pH de la solution. La cinétique d'adsorption a été décrite par le modèle de pseudo second ordre.

Zhou et al. (2011) se sont intéressés de leur côté à l'adsorption du 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) sur trois bentonites modifiées avec des surfactants organiques. L'étude a conclu que la capacité d'adsorption maximale atteinte est égale à  $281,8 \text{ mg.g}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$ , l'isotherme et la cinétique d'adsorption du 2,4-DCP sont bien décrites par les modèles de Langmuir et de pseudo second ordre.

Bougdah (2007) a étudié la possibilité d'élimination d'une série de composés organiques : le phénol, le crésol, le 2,3-diméthyl phénol, le 2,4-diméthyl phénol, le 2,5-diméthyl phénol et le 2,6-diméthyl phénol, par adsorption sur de la bentonite.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que les rendements d'élimination dépendent de la concentration en argile. Ces rendements sont de 63,6% , 60% , 59,4% , 60,4%, 61,4% et 59% pour le phénol , crésol , 2,3-diméthyl phénol , 2,4-diméthyl phénol , 2,5-diméthyl phénol et le 2,6-diméthyl phénol, respectivement. Ce maximum d'efficacité a été obtenu à partir de pour un rapport liquide solide de 60 mg/1L. L'étude de l'influence d'autres paramètres a montré qu'à pH acide le rendement d'élimination a atteint en moyenne 86,6% pour le phénol.

Djebar (2013) a étudié l'adsorption du phénol sur l'argile naturelle et activée en fonction de certains paramètres, à savoir le temps de contact adsorbant/adsorbat, le pH de la solution, la température et la concentration initiale du phénol (application aux eaux de la station d'épuration de Mascara dont la concentration en phénol est illustrée dans le tableau III.2).

## Chapitre III : Applications des argiles

**Tableau III. 2: Données de mesure de la concentration du phénol de la station de traitement de Mascara.**

Date	Débit d'effluents (m <sup>3</sup> .J)	Concentration du phénol (g.m <sup>3</sup> )	Rejets(Kg.J)
Janvier	12 000	0,021	0,252
Février	12 100	0,031	0,375
Mars	14 000	0,028	0,392
Avril	13 000	0,029	0,377
Mai	13 200	0,028	0,369
juin	14 000	0,029	0,405
Juillet	13 000	0,022	0,286
Août	13 000	0,022	0,286
Septembre	12 500	0,024	0,300
octobre	12 000	0,025	0,300
Novembre	13 000	0,028	0,640
décembre	10 000	0,029	0,290
moyenne	12 650	0,026	0,332

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'adsorption est meilleure dans le cas des argiles activées avec de l'acide sulfurique. Les valeurs des efficacités maximales obtenues sont de 70% et de 50 % respectivement pour l'argile traitée et l'argile naturelle, la température de d'expérience étant de 28°C.

Kanouri et Labide (2013) ont étudié la possibilité d'utiliser la bentonite de Maghnia activée avec de l'acide phosphorique comme adsorbant pour la rétention du phénol à partir d'une solution aqueuse. Les résultats expérimentaux ont montré que le taux d'élimination du phénol, pris initialement à la concentration de 30mg.L<sup>-1</sup>, est de 52% après un temps de contact de 150 minutes. Cette cinétique rapide montre qu'il s'agit d'une adsorption physique.

### III.3. Etude comparative entre les adsorbants

Plusieurs auteurs (Ayele et al., 1993; Leclerc, 1995; Al Madrani, 2008 ) ont montré que le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus polyvalents et de nombreux travaux font ressortir son efficacité. Une solution alternative consisterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants tels que les argiles (bentonites) qui se caractérisent par leur grande capacité d'adsorption attribuée à leur grande surface spécifique et à leurs charges de surface.

Beaucoup de travaux ont expérimentés l'argile comme adsorbant pour éliminer les phénols citons:

## Chapitre III : Applications des argiles

Alkaram et al. (2009) qui ont travaillé sur l'adsorption du phénol sur les argiles (bentonite et kaolinite) à l'état brut et l'état activé avec l'hexadecyltrimethyl ammonium (BHM et KHM) et le phenyltrimethyl ammonium bromide (BPM et KPM). Le tableau III.3 récapitule les résultats relatifs à cette recherche.

**Tableau III. 3: Comparaison entre les capacités sorptionnelles des argiles brutes et traitées.**

Adsorbant	BHM	BPM	KHM	KPM	Kaolinite	Bentonite naturelle
Adsorbat	Phénol					
Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	60					
Température (°C)	25					
Masse (g)	0,25					
Temps d'équilibre (min)	30	30	50	50	120	120
E(%)	35,20	14,50	9,80	2,80	1,95	1,03

Les argiles modifiées présentent une capacité sorptionnelle supérieure à celle des argiles brutes. Les bentonites ont une plus grande affinité pour le phénol.

Al-Asheh et al. (2003) qui ont travaillé avec une bentonite naturelle de type sodique traitée avec plusieurs agents d'activation chimiques : le bromure de cetyltriméthylammonium (CM-bentonite) en tant qu'agent tensioactif cationique, l'aluminium-hydroxypolycation comme agent de pontage (Al-bentonite) et traitée par activation thermique à 850 ° C (T-bentonite). Le tableau III.4 résume les résultats de ces travaux.

**Tableau III. 4: Comparaison entre les capacités sorptionnelles des bentonites traitées.**

Adsorbant	CMA-bentonite	Al-bentonite	T-bentonite
Adsorbat	phénol		
Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	5		
E (%)	50,40	52,20	49,20

Les capacités d'adsorption des bentonites traitées sont assez proches. Le traitement chimique semblerait être le plus efficace.

Viraraghavan et al. (1998) qui ont réalisé une étude sur l'adsorption du phénol sur différents adsorbants peu coûteux à savoir, la tourbe, les cendres volantes et la bentonite. Les résultats de ces essais sont regroupés dans le tableau III.5.

## Chapitre III : Applications des argiles

**Tableau III. 5: Comparaison entre les capacités sorptionnelles des différents adsorbants.**

Adsorbant	Tourbe	Cendres volantes	Bentonite
Adsorbat	Phénol		
Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	1		
E (%)	18,40	15,20	30,90

La comparaison entre les capacités sorptionnelles de ces trois adsorbants montre la bentonite est celle qui présente les meilleurs résultats.

De cette série de résultats présentés, la bentonite montre une efficacité sorptionnelle intéressante et ce par rapport aux autres types d'adsorbants cités.

## Conclusion générale

---

Plusieurs recherches et travaux scientifiques sont orientés vers le développement de procédés de traitement des eaux usées à faible coût utilisant des matériaux naturels tels que les argiles. C'est dans ce cadre-là que nous avons mené cette étude qui porte sur l'utilisation de ces matériaux naturels pour le traitement des eaux chargées en composés phénoliques.

Les argiles résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates, se caractérise par une structure particulière en couches. Les trois structures principales sont :

- les minéraux T O ou 1 :1 avec un espace basal de 7,1 Å (kaolinite),
- les minéraux T O T ou 2 :1 avec un espace basal de 9,5 Å pour le talc et la pyrophyllites, 10 Å pour l'illite et, 10,4 Å pour l'argile fibreuses, 12 Å pour la sépiolite et 14 à 15 Å pour les smectites,
- les minéraux T/O/T/O ou 2/1/1 avec un espace basal de 14 Å (chlorite).

Les argiles sont caractérisées par une importante surface spécifique, une excellente propriété d'échanges de cations, une large disponibilité dans la nature et elles sont capables d'éliminer simultanément les polluants organiques et inorganiques.

L'argile est utilisée dans de nombreux processus industriels tels que la fabrication des peintures, l'aménagement des routes en travaux publics, et la fabrication des alvéoles (pour stockage de déchets radioactifs).

Les procédés utilisant l'adsorption constituent souvent une technique de choix complémentaire à la filière de base de traitement des eaux usées pour l'élimination des contaminants organiques et non organiques.

Le phénol et ses dérivés sont des substances organiques non biodégradables, souvent présents dans les eaux industrielles.

Beaucoup de travaux de recherches portent sur l'élimination du phénol, composé toxique, par adsorption sur support argileux. Il ressort de toutes ces études que la bentonite est un adsorbant à fort potentiel pour le traitement des eaux polluées par le phénol.

## Bibliographie

---

### A

AL Mardini, F. (2008). *Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieux aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. These de Docteur. Chimie et microbiologie de l'eau.*, Université de Poitiers, France.

Al-Asheh, S, Banat, F, & Abu-Aitah, L. (2003). Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Separation and Purification Technology* .

Alkaram, U. F., Mukhlis, A. A., & AL-Dujaili, A. H. (2009). The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials* , Volume 169, Issues 1–3, , Pages 324–332.

Altunlu, H., Ashraf, M., Kaya, C., & Tuna, A. (2007). *Improved salt tolerance of melon (Cucumis melo L.) by the addition of proline and potassium nitrate.* Environ Exp Bot 60, 397–403.

Anirudhan, T., & Ramachandran, M. (2014). Removal of 2,4,6-trichlorophenol from water and petroleum refinery industry effluents by surfactant-modified bentonite. *Journal of Water Process Engineering* , Pages 46–53.

ATSDR. (1989). (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). *Toxicological profile for phenol.* U.S. Department of Health and Human Services, U.S. Public Health Service, Atlanta, GA ,.

Ayele, J., Fabre, B., & Mazet, M. (1993). *Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre.* Revue des sciences de l'eau, 6, 381-394.

### B

Balci S., G. E. (2002). *Mater. Chem. And Phys.*, 76, 46-51.

Barrer R.M., M. D. (1955). *Truns. Faraday Soc.*, 51, 1290. .

Bellir, K. (2002). *Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges.* Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère.

Bergaya F., T. B. (2006). *Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier.* .

Bois, L., Ribes, A., & Petit-Ramel, M. (2003). *Chem. And Eco.*, , 19, 263- 273,.

Bougdah, N. (2007). *Etude de l'adsorption de micropolluants Organiques sur la bentonite.* mémoire de magister.

Boyd, S., Lawrence, M., & Kukkadapu, R. K. (1998). *Appl. Clay Sci.*, 13, 13-20.

---

## Bibliographie

---

Brindley, G. (1966). *Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates*. Clay and Minerals 14, pp.27-37.

Brindley, G., & Semple, R. E. (1977). *Preparation and properties of some hydroxyaluminum beidellite*. Clay. Miner., 12, 229-237.

Brion, J. (2002). *Les argiles, Exposition d'Argiles & de Terres*, . Institut de Recherche pour le Développement (IRD).

### C

Caillère, S., Hénin, S., & Rautureau, M. (1982). *Minéralogie des argiles Tomes 1 et 2*. Paris: Masson. 184p et 189 p.

Chiou, C., Peters, L., & Freed, V. H. (1979). *Environmental science and technology*, 11, 475 – 478, .

Chitour C.E. (1992). *Physico-chimie des surfaces, OPU, Alger, volume 2*,. alger.

Choudary B.M., P. A. (1992). *Chromium pillared clay as a catalyst for benzylic oxidation and oxydative deprotection of benzyl ethers and benzylamines: a simple and convenient procedure*. *J. Org. Chem.*, 57, 5841-5844. .

CIM, B. (2003). *centre d'information des ciments et applications* . route n°85.

Cookson, J. (1978). *Adsorption Mechanismes: the chemitry of organic adsorption on activated carbon, in "carbon adsorption Haudbook"*. Edited by chrimisinoff P. N. and Ellerbush F ; Ann Arbor science, USA,.

### D

De Laat, J. (1988). *Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation*. Université de Poitiers , Thèse de doctorat de 3ème cycle.

Deribere, M., & Esme, A. (1943). *La Bentonite*. Dunod, Edition 2.

Desjardins, R. (1990). *Le traitement des eaux 2ème édition revue*. Édition de l'école polytechnique de Montréal ,.

Djebar, M. (2013). *Argile de Maghnia: purification et adsorption des polluants* . Doctort en science .

### E

El Azzouzi, M. (1999). *Persistence, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau*, . Thèse d'état.

El M'rabet, M. (2002). *Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran*.

---

## Bibliographie

---

El-Sohby, M., & EL-Sayed, A. (1981). *some factors affecting swelling of clayey soils*. Geotech.Engrg.;Vol 12PP.19-39.

Eslinger, & Peaver. (1988). *Clay minerals for petroleum geologist and engineers* . Tusla USA: SEPM short course 22.soc.Economic paleontologists and mineralogists .

Esteban, r. (2006). « *Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution*»,. thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ JEAN MONNET, Saint Etienne décembre.

### F

Fagel, N. (2005). *Cours Géologie des argiles*. Département Géologie, Université de Liège. Belgique.

Fetter G., T. D. (1995). *Applied Catalysis A: General*, 126, 165-176.

Frumkin, H., & Gerberding, J. (2008). *Toxicological Profile for Phenol*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, United States Public Health Service, Atlanta, Georgia, 269 p.

### G

Gao, J., Maguhn, J., & Spitzauer, P. (1998). *Water Research*, 32, 1662-1672,.

Gaombalet, J. (2004). « *LE GONFLEMENT DES ARGILES ET SES EFFETS SUR LES OUVRAGES SOUTERRAINS DE STOCKAGE* ». thèse de doctorat ; Ecole polytechnique de Marseille.

GFA. (2008). *Groupe Français des Argiles, 22ème Réunion des sciences de la terre*. Société géologique de France.

Giroud, J. ..., & Bottero, A. (1972). *Influence des propriétés physico-chimiques des argiles monominérales sur leur comportement mécanique*. Laboratoire de mécanique des sols Université de Grenoble.

Grim, R. (1953). *clay mineralogy*. MacGraw-Hill,N.Y.,384p.

Grim, R. (1968). *The Clay Minerals*. Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 596 pp,eds., Clay-Water Interface and its Rheological Implications.

Guggenheim, S., & Martin, R. (1995). . *Definition of clay and claymineral : Joint report of the AIPEA ans CMS nomenclature committees*,. Clay Minerals, (30), 257-259.

### H

Hafsi, A. (1993). *Théorie de la double couche et gonflement des argiles non saturées* ".Euromech colloquium N°209 :. Mechanics of swelling, Rhodos , Greece, August 23-27.

---

## Bibliographie

---

Harbone, J. (1993). *Introduction to Ecological Biochemistry*,. 4th Ed Academic Press: London.

Hennebelle, T., Sahpaz, S., & Bailleul, F. (2004). *Polyphénols végétaux, sources, utilisations et potentiel dans la lutte contre le stress oxydatif*. *Phytothérapie*, 1: 3-6.

Holtzapfel, L. (1985). *Les minéraux argileux. Préparation, analyse diffractométrique et détermination*. Soc.Géol.Nord,12p.

Houas, A., Bakir, I., Ksibi, M., & Elaloui, E. (1996). *Chim.Phys.*, 96, 497-486, .

Huang, J., Wang, X., Jin, Q., Liu, Y., & Wang, Y. (2007). *Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite*. *Journal of Environmental Management* 84(2): 229-236.

### K

Kanouri, R., & Labide, A. (2013). *Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia*. mémoire de master .

Karickhoff, S., Brown, D., & Scott, T. (1997). *Water Research*, 13, 241-248,.

koneshloo, M. (2007). *caractérisation, estimation et valorisation des argiles kaolinitiques du bassin des charentes"*. These doctorat de l'école des mines de paris.

Lahav N., S. U. (1978). *Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite*, *Clays Clay Miner.*, 26, 107-115.

### L

Lahodny S., K. H. (1994). *Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays*. *Appl. Clay Sci.*, 8, 405-415.

Leclerc, V. (1995). *Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, n°d'ordre 28, France.

Lian, M., & Meunier, F. (2003). *Adsorption-Aspects théoriques-Adsorption et adsorbants*. technique-ingénieur référence J2730.

### M

Mackenzie, R. (1963). *De Natura Lutorum, Proceedings of the Eleventh National Conference on clays and clay Miner.*,. Pergamon Press, 11.

Meunier, A., & Velde, B. (2008). *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks*, Springer Berlin Heidelberg, 406p.

Middleton, E., Kandaswami, C., & Theoharides, T. (2000). *The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease and cancer*. *Pharmacol Rev*, 52: 673-839.

Mitchell, J. (1974). *Fundamentals of soil behavior* . Wiley, New York.

---

## Bibliographie

---

Mompon, B., Lemaire, B., Mengal, P., & Surbled, M. (1998). *Extraction des polyphénols : du laboratoire à la production industrielle*. Paris (les Colloques, N° 87): INRA.

Monod, J. (1989). *Memento technique de l'eau*. 9ème Edition .

Mortland M. M., S. S. (1986). *Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols*. *Clays Clay Miner.*, 34, 581-585.

Mouroux, P., Margron, P., & Pinte, J. (1988). « *La construction économique sur sols gonflants* ». *Manuels et Méthodes n°14*. Edition BRGM.

### O

Occelli M. L., T. R. (1983). *Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars*. *Clays Clay Miner.*, 31, 22-28.

Pan, G., & Kurumada, K.-I. (2008). *Hybrid gel reinforced with coating layer for removal of phenol from aqueous solution*. *Chemical Engineering Journal* 138(1-3): 194-199.

### P

Pedro, G. (1965). *La classification des minéraux argileux (phyllosilicares)*. *Revue de géographie alpine*, (53)4, p. 708-711.

Pinnavaia T.J. (1984). *Heterog. Catal.*, 142-164.

Pussemier, L. (1978). *Revue de l'agriculture*. 31, 405-411.

### S

Samson, H., & Schofield, R. (1951). *Flocculation of kaolinite due to the attraction of oppositely charged crystal faces*. *Faraday Soc* 18, 135-145.

Seiber, J. N. (1987). *Seiber J. N.*,

Senesi, N. (1992). *The science of the total environment* , 123-124, 63-76.

Shabtai, J. (1980). *US Patent*, 4, 238,364.

Skempton, A. (1953). *Colloidal activity of clays* . *Proceedings 3rd international conference on soil Mechanics and Foundation Engineering, Zurich Vol.1, pp.57-61*.

Slejko, E. L., & Dekker, M. (1985). *Adsorption Technology ; A step by step approach to process evaluation and application* , (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York.

Sychev M., S. T. (2000). *Microp. Mesop. Mater*, 37, 187-200.

### T

Trucker, M. E. (2001). *Sedimentary Petrology: An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks*, *Wiley Blackwell*,. 3rd Edition, 272 p.

---

## Bibliographie

---

Tucker, M. (1981). *Sedimentary petrology*. An introduction. Blackwell.

V

Van Olphen, H. (1971). *"An Introduction to Clay Colloid Chemistry"*. Ed. Inter science, New York.

Viraraghavan, T., & Kapoor, A. (1998). *Biosorption of heavy metals on Aspergillus niger: Effect of pretreatment*. *Bioresour. Technol.* 63 109-113.

W

Warkentin, B., & Bozuzuk, M. (1961). *swelling and shrinkage of two canadian clays*. *Nat.Res.counc.Can.,Res.pap.*,147.

Weber, W., Mc Ginley, R., & Katz L, E. (1991). *Water Research*,25,499-528.

White. (1999). *Principles and practices of soil science.The soil as a natural resource*. Blackwell.

Witthuhn, & al. (2005). *Sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenol in the presence of organoclays*. *Appl. Clay Sci.*, 28, 55-66.

Y

Yilmaz, N., & Yapar, S. (2004). *Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium- bentonites*. *Appl. Clay Sci.* 27, 223–228.

Z

Zaghouane-Boudiaf, H., & Boutahala, M. (2011). *Adsorption of 2, 4, 5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: kinetics and equilibrium studies* . *Chem. Eng. J.* 170, 120–126.

Zhou, Y. (2011). *Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2, 4-DCP from industrial wastewater*. *Chemical Engineering Journal* 166, 176 183.

---