

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : Mme GHEZALI Sara

Spécialité : chimie

Option : chimie analytique et environnement

Intitulé

*Étude expérimentale et théorique de l'adsorption du
2, 4, 6- Trichlorophenol sur des minéraux argileux.*

Soutenue le.....

Devant le jury composé de :

Président : Mr. AMERI Mohammed

Professeur Université de SBA

Examineurs : Mme. ABDI Keltoum

Professeur Université de SBA

Mr. GHELAMALLAH Madani

Professeur Université de Mascara

Mr. DOUMI Bendouma

MCA Université de Saida

Directeur de thèse : Mme. MAHDAD-BENZERDJEB Amina MCA Université de SBA

Dédicace

A la mémoire de ma grand-mère maternelle

*A mes deux adorables et agréables parents, mon guide dans ma vie, le
symbole de tendresse ma chère mère et mon généreux père*

A mon mari, avec qui je partage ma vie

A ma petite princesse Maria

*A mes chères sœurs et frères
Soumia, Souhila , Abdel Kader et Riad*

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Je dédie cette thèse

Remerciement

*En premier lieu, je remercie **Dieu** le tout Puissant qui m'a donné la force de mener à terme ce travail de thèse.*

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux Avancés (LPCMA), Département de chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université Djilali Liabes dirigé par **Mme. MAHDAD-BENZERDJEB Amina**.*

*Je remercie très sincèrement mon encadreur **Mme. MAHDAD-BENZERDJEB Amina**, Maître de conférences à l'université de Sidi Bel Abbes, pour sa permanente disponibilité, ses conseils pertinents, ses orientations judicieuses, sa patience et diligence, ses suggestions et critiques qui ont grandement facilité ce travail.*

*Mes vifs remerciements et ma reconnaissance vont à Monsieur le Professeur **AMERI Mohammed**, Directeur du laboratoire Physico-Chimie des Matériaux Avancés (LPCMA), pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider le jury, en dépit de ses nombreuses occupations.*

*Je tiens à remercier également l'ensemble des membres du jury, **Mme. ABDI Kelthoum** Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, **Mr. GHELAMALLAH Madani** Professeur à l'université de Mascara, **Mr. DOUMI Bendouma** Maître de conférences à l'université de Saida pour avoir mobilisé de leurs temps afin d'examiner et juger ce travail.*

A ma famille, Vous avez su guider mes pas, m'aidez à devenir ce que je suis. Ma joie de vivre, ma force et mes réussites c'est à vous que je les dois, merci d'être là dans les moments de doute, merci de me supporter et quoique je puisse vous dédier ça ne sera jamais assez.

Veillez trouvez dans ce travail l'expression de ma profonde reconnaissance, et de mon entier dévouement.

...Bref, un grand merci à tous...

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE

PARTIE A : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I: GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX ARGILEUX 3

I.1. Matériaux argileux

I.1.2. Classification des argiles

I.1.3. Les smectites

I.1.4. Microstructure de la montmorillonite

I.1.5. Méthodes de modification des phyllosilicates

I.1.5.1. L'échange cationique

a. Influence du cation compensateur

b. Influence du type d'ion alkylammonium

c. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets

I.1.6. Structure de la kaolinite

I.1.7. Morphologie de la kaolinite

I.2. Les argiles modifiées

I.2.1. Les argiles organophiles

I. 2.2. Interactions argiles-chlorophénols

CHAPITRE II: MÉTHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE 24

II.1. Les Méthodes ab initio

II.1.1. Généralités

II.1.1.1. Hamiltonien Moléculaire

II.1.1.2. L'Approximation de Born-Oppenheimer

II.1.2. La méthode de Hartree-Fock

II.1.3. Fonctions de base

II.1.4. Formulation de la Corrélation Electronique

II.1.5. Les Méthodes Post-Hartree-Fock

II.1.5.1. La Méthode Perturbative Møller-Plesset

II.1.5.2. Les Méthodes Multi-Configurationnelles

II.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.2.1. Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.2.1.1. La Densité Electronique

II.2.1.2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

II.2.2. Traitement de l'échange et de la corrélation

II.2.2.1. Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn

II.2.2.2. Approximation locale

PARTIE B : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III: PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES

40

III.1. Préparation des argiles modifiées

III.1.1. Composition de la bentonite

III.1.2. Purification de la bentonite brute

III.1.2.a. La sédimentation

III.1.2.b. Purification chimique

III.1.3. Traitement organophile

III.1.3.1. Préparation des échantillons

III.2. Méthodes de caractérisation

III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

III.2.1.1. Description de l'appareil

III. 2.2. L'analyse par spectroscopie IR

III.2.2.1. Principe III.2.2.2. Appareillage

III.2.3. Analyse thermique

III.2.4. Mesures de la capacité d'échange cationique (CEC)

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Caractérisation des matériaux

III.3.1.1. Capacité d'échange cationique(CEC)

III.3.1.2. Diffraction des rayons X

III.3.1.2.1. Bentonite brute

III.3.1.2.2. Bentonite purifiée et sodée

III. 3.1.2.3. Bentonites organophiles

III. 3.1. 2.3.a. Bentonite sodée

III. 3.1.2.3.b. Bentonite brute

III.3.1.3. IR

III.3.1.3.1. Bentonite brute et bentonite sodée

III.3.1.3.2. Bentonites organophiles

III.3.1.4. Analyse thermogravimétrie (ATG)

Conclusion

CHAPITRE IV: L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP SUR B-BRUTE-BDTA 78

IV.1. Définition de l'adsorption

IV.2. Types d'adsorption

IV.2.a. La physisorption: (adsorption physique)

IV.2.b. La chimisorption (adsorption chimique)

IV.3. Thermodynamique d'adsorption

IV.4. Isotherme d'adsorption

IV.4.1. Type d'Isothermes d'Adsorption

IV.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

IV.5.1. Isotherme de Langmuir

IV.5.2. Isotherme de Freundlich

IV.6. Etude de l'adsorption du 2, 4, 6-Trichlorophénol sur la bentonite brute modifiée par BDTAC

IV.6.1. Choix du polluant

IV.6.2. Détermination de la longueur d'onde λ_{\max} du (2,4,6-TCP)

IV.6.3. Établissement de la courbe d'étalonnage

IV.7. Adsorption du 2,4,6-Trichlorophénol sur la B-brute-BDTAC

IV.7.1. Optimisation des paramètres d'adsorption

IV.7.1.1. Influence de la masse

IV.7.1.2. Influence de la concentration

IV.7.1.3. Influence du temps de contact

IV.7.1.4. Influence du Ph

IV.7.1.5. Influence de la température

IV.8. Etude cinétique

IV.8.1. Les modèles cinétiques d'adsorption

IV.9. Isothermes d'adsorption

IV.10. Etude de la désorption

Conclusion

PARTIE C : ÉTUDE THÉORIQUE

CHAPITRE V : SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

100

V.1. Calculs quantiques sur le 2, 4, 6-Tréchlorophénol

V.1.1. Optimisation de la géométrie

V.1.2. Description des calculs effectués

V.1.3. Résultats et discussion

V.1.4. Conclusion

V.2. La structure du cluster de la kaolinite

V.3. L'adsorption de la molécule du 2, 4, 6-Trichlorophénol sur les surfaces de la kaolinite

V.3.1. L'adsorption de la molécule du 2, 4, 6-Trichlorophénol sur la surface octaédrique de la kaolinite

V. 3. 1. 1. Les liaisons hydrogène

V.3.1.2. Les paramètres structuraux du 2, 4, 6-TCP adsorbé sur la surface octaédrique de la kaolinite

V.3.1.3. L'énergie d'optimisation

V.3.2. L'adsorption de la molécule du 2, 4, 6-TCP sur la surface tétraédrique de la kaolinite

V.3.2.1. Les liaisons hydrogène

V.3.2.2. Paramètres structuraux du TCP adsorbé sur la surface tétraédrique de la kaolinite

V.3.2.3 L'énergie d'optimisation

V.4. L'adsorption de la molécule du 2, 4, 6-Trichlorophénol sur la surface octaédrique et tétraédrique de la kaolinite à différentes positions

V.4.1. Résultats et discussion

V.4.1.1. Optimisation de la géométrie

V.4.1.1.1. Configuration (A)

V.4.1.1.2. Configuration (B)

V.4.1.1.3. Configuration (C)

V.4.1.1.4. Configuration (D)

V.4.1.1.5. Configuration (E)

V.4.1.1.6. Configuration (F)

V.4.1.2. Énergie de liaison

V.4.1.2.1. Erreur de superposition de base (BSSE)

V.4.1.3. Thermochimie

V.4.1.4. Homo–Lumo Gap

V.4.1.5. Analyse NBO

Conclusion

Conclusion générale

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure I.1: Structure générale des phyllosilicates.	4
Figure I.2: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.	5
Figure I.3: a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.	8
Figure I.4: Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires.	9
Figure I.5 : Microstructure de la montmorillonite.	10
Figure I.6 : Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudotrimoléculaire et d) arrangement paraffinique, d'après.	13
Figure I.7 : Structure cristallographique de la kaolinite.	15
Figure I.8 : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée.	15
Figure III.1 : Principe de traitement organophile de la bentonite (Cas de la B-Na).	42
Figure III.2 : Organigramme montrant la modification organophiles de la bentonite sodée par l'HTAB à différentes CEC.	45
Figure III.3 : Organigramme montrant la modification organophiles de la bentonite brute par une série de tensioactifs.	46
Figure III.4 : Illustration de la loi de Bragg.	48
Figure III.5 : Schéma d'installation du Diffractomètre Bruker D8 Advance.	49
Figure III.6 : Courbe d'adsorption de bleu méthylène (BM) sur la Bentonite brute.	53
Figure III.7: courbe d'adsorption de bleu de méthylène(BM) sur la bentonite sodée.	53
Figure III.8 : Spectre de Diffraction des Rayons X de la bentonite brute (B-brute).	56
Figure III.9 : Spectre de Diffraction des Rayons X de la bentonite purifiée et sodée (B-Na).	57
Figure III.10 : Spectre de Diffraction des Rayons X de la bentonite brute et la bentonite purifiée et sodée.	58
Figure III.11 : Spectre de Diffraction des Rayons X de la bentonite sodée modifiée par l'hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) à différentes CEC.	62
Figure III.12 : Spectre de Diffraction des Rayons X de la bentonite brute modifiée par l'hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) à différentes CEC.	63

LISTE DES FIGURES

Figure III.13 : Spectre de Diffraction des Rayons X de la bentonite brute modifiée par différents tensioactifs à 2xCEC.	64
Figure III.14 : Spectre IR de la bentonite brute (B-brute).	68
Figure III.15 : Spectre IR de la bentonite purifiée et sodée (B-Na).	69
Figure III.16 : Spectre IR de la bentonite sodée modifiée par l'hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) à différentes CEC.	70
Figure III.17 : Spectre IR de la bentonite brute modifiée par l'hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) à différents CEC.	71
Figure III.18 : Spectre IR de la bentonite brute modifiée par différents tensioactifs à une seule concentration 2xCEC.	72
Figure III.19 : Spectre IR de la bentonite brute, la bentonite sodée et de la bentonite sodée modifiée par l'hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) à une seule concentration 2xCEC.	73
Figure III.20 : Spectre IR des différents tensioactifs.	74
Figure III.21 : Courbes isothermes de l'ATG de la B-brute et la B-brute-BDTAC.	75
Figure IV.1 : Schéma de l'adsorption physique.	78
Figure IV.2 : Classification des isothermes d'adsorption.	79
Figure IV.3 : Modèle d'adsorption de Langmuir.	80
Figure IV.4 : Modèle d'adsorption de multicouche.	82
Figure IV.5 : Courbe de balayage du 2,4,6-Trichlorophénol.	84
Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage du 2,4,6-Trichlorophénol.	85
Figure IV.7 : Influence de masse de la B-brute-BDTAC sur l'adsorption du 2,4,6-TCP; Volume de solution = 50 ml; Concentration = 100 mg/l; Temps de contact = 120 min; Vitesse d'agitation = 180 tr/min; pH = 4; Température = 19°C.	86
Figure IV.8 : Influence de la concentration du 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC; Volume de solution = 50 ml; Masse d'adsorbant = 70 mg; Temps de contact = 120 min; Vitesse d'agitation = 180 tr/min; pH = 4; Température = 19°C.	87
Figure IV.9 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du 2,4,6-TCP par la B-brute-BDTAC. Volume de solution = 50 ml; Masse d'adsorbant = 70 mg; Concentration = 50 mg/l; Vitesse d'agitation = 180 tr/min; pH = 4; Température = 19°C.	88
Figure IV.10 : Influence du pH sur l'adsorption du 2,4,6-TCP par la B-brute-BDTAC; Volume de solution = 50 ml; Masse d'adsorbant = 70 mg; Concentration = 50 mg/l; Vitesse d'agitation = 180 tr/min; Temps de contact = 60min ; Température = 19°C.	89

LISTE DES FIGURES

Figure IV.11 : Influence de la température sur l'adsorption du 2,4,6-TCP par la B-brute-BDTAC. Volume de solution = 50 ml; Masse d'adsorbant= 70 mg; Concentration = 50 mg/l; Vitesse d'agitation = 180 tr/min; Temps de contact= 60 min; pH = 4.	90
Figure IV.12 : Cinétique d'adsorption du 2,4,6-TCP sur B-brute-BDTAC . Masse d'adsorbant = 70 mg; Volume de solution = 50 ml; Concentration=50mg/l ; Vitesse d'agitation = 180 tr/ min; pH = 4; Temps de contact = 0-120 min.	91
Figure IV.13 : Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC.	91
Figure IV.14 : Modèle cinétique «pseudo-second-ordre» appliqué à l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC.	94
Figure IV.15 : Modèle cinétique « diffusion intraparticulaire» appliqué à l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC.	96
Figure IV.16 : Les isothermes d'adsorption (Freundlich, Langmuir).	97
Figure V.1: Structure optimisée du 2, 4, 6-TCP avec la méthode B3LYP/6-31G*.	101
Figure V.2: Le modèle structural de la couche de kaolinite.	104
Figure V.3: Fragment du cluster de kaolinite.	104
Figure 4: Deux vues de la surface octaédrique de la kaolinite (a) vue latéral, (b) vue de haut.	105
Figure V.5: Les géométries optimisées du complexe TCP-kaolinite sur la surface octaédrique : (A) B3LYP/6-31G, (B) B3LYP/6-31G*, (C) B3LYP/6-31G**.	107
Figure V.6: Structure de la surface tétraédrique de la kaolinite (a) vue latéral, (b) vue de haut.	110
Figure V.7: Les géométries optimisées du complexe 2, 4, 6-TCP-kaolinite sur la surface tétraédrique : (A) B3LYP/6-31G, (B) B3LYP/6-31G*, (C) B3LYP/6-31G**.	112
Figure V.8: Structures initiales du complexe 2, 4, 6-TCP-kaolinite: cotés octaédriques de la kaolinite (A-B-C-D) et tétraédriques de la kaolinite (E-F). (droite) vues de dessus et (gauche) vues de face. Les couleurs de l'atome sont : Bleu: Al, Jaune: Si, Rouge: O, Vert: Cl, Blanc: H et Gris: C.	118
Figure V.9: Structures optimisées du complexe 2, 4, 6-TCP-kaolinite avec B3LYP / 6-31G **. Cotés octaédriques de la kaolinite (A-B-C-D) et tétraédriques de la kaolinite (E-F). (droite) vues de dessus et (gauche) vues de face. Les couleurs de l'atome sont Bleu: Al, Jaune: Si, Rouge: O, Vert: Cl, Blanc: H et Gris: C.	121

Liste des tableaux

Tableau I.1: Classification des phyllosilicate 2:1.	7
Tableau III.1 : analyse de la décomposition chimique de la bentonite brute (%en poids).	40
Tableau III.2: Les différents échantillons utilisés.	43
Tableau III.3: Les structures des différents tensioactifs utilisés.	44
Tableau III.4: Caractérisation de l'argile brute par DRX.	55
Tableau IV.1: Paramètres de modèles cinétiques obtenus par adsorption de 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC.	95
Tableau IV.2 : Modèle de la diffusion intraparticulaire: constantes pour l'adsorption de 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC.	96
Tableau IV.3 : Les paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich de l'adsorption de 2,4,6-TCP sur le brut-B-BDTAC.	98
Tableau V.1 : Optimisation de l'énergie du 2, 4, 6-TCP avec les différentes méthodes de calcul quantique.	101
Tableau V.2 : Tableau sélectif des longueurs de liaison de la molécule 2 , 4, 6-TCP optimisée avec la méthode B3LYP/6-31G*.	102
Tableau V.3 : Tableau sélectif des angles de valence de la molécule 2, 4, 6-TCP optimisée avec la méthode B3LYP/6-31G*.	102
Tableau V.4 : Tableau sélectif des angles dièdres de la molécule 2, 4, 6-TCP optimisée avec la méthode B3LYP/6-31G*.	103
Tableau V.5 : Le nombre de liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe 2, 4, ,6-TCP-kaolinite avec les différentes méthodes de calcul quantique.	106
Tableau V.6 : Longueur des liaisons d'hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe TCP-kaolinite avec différentes bases de calcul.	106
Tableau V.7 : Tableau sélectif des paramètres structuraux du TCP adsorbée sur la surface octaédrique de la kaolinite optimisée avec différentes bases de calcul.	108
Tableau V.8 : L'énergie d'optimisation du complexe TCP-kaolinite.	110
Tableau V.9 : Le nombre de liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe TCP-kaolinite avec différentes méthodes de calcul quantique.	110
Tableau V.10 : Liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe 2, 4,	111

LISTE DES TABLEAUX

6-TCP kaolinite avec différentes méthodes de calcul quantique.	
Tableau V.11 : Tableau sélectif des paramètres structuraux du TCP adsorbée sur la surface tétraédrique de la kaolinite avec différentes méthodes de calcul.	112
Tableau V.12 : L'énergie d'optimisation du complexe 2, 4, 6-TCP-kaolinite.	114
Tableau V.13 : Longueur de la liaison hydrogène calculée avec B3LYP / 6-31g ** pour les complexes 2, 4, 6-TCP-kaolinite.	115
Tableau V.14 : Energie de liaison (BE_{bin}), différence d'énergie relative, BSSE avec contreponds conventionnel (CP) méthode ($BSSE_{CP}$) et réelles énergies de liaison corrigées BSSE ($BE_{bin\ Cor}$) de tous les systèmes étudiés sont calculées à B3LYP / 6-31g **.	123
Tableau V.15 : Propriétés thermodynamiques, constantes d'adsorption pour toutes les configurations de processus d'adsorption.	125
Tableau V.16 : Les plus basses énergies orbitales moléculaires inoccupées (ELUMO), les plus hautes énergies orbitales moléculaires occupées (EHOMO) et l'énergie de gap orbitale moléculaire frontière ($\Delta EHOMO-LUMO$) de tous systèmes étudiés.	126
Tableau V.17 : Energies des interactions donneur-accepteur, les distances et les angles obtenus pour tous les systèmes étudiés sont calculés à B3LYP / 6-31g **.	128

Travaux Scientifiques

PUBLICATIONS INTERNATIONALES

1- **Sara Ghezali, Amina Mahdad-Benzerdjeb.** Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol on kaolinite: DFT calculations. *Aceh International Journal of Science and Technology*, 6(3) 141-152.

2- **Sara Ghezali, Amina Mahdad-Benzerdjeb, Mohamed Ameri, Amel Bouyakoub.** Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol on bentonite modified with benzyldimethyltetradecylammonium chloride. *Chemistry International*, 4(1) (2018) 24-32.

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

Ghezali Sara, Mahdad-Benzerdjeb Amina. Etude théorique de l'élimination du 2,4,6-Trichlorophenol par deux types d'argiles. Xème Congrès International Qualité des Produits et de l'Environnement, Traitement et Valorisation des Rejets, Effets sur la Santé Humaine, Mahdia-Tunisie 10-12 Avril 2015.

Ghezali Sara, Mahdad-Benzerdjeb Amina. Modification de la bentonite naturelle par une série de tensioactifs. Application des Technologies Géospatiales en Géosciences, Taza-Maroc 21-22 Octobre 2015.

Ghezali Sara, Mahdad-Benzerdjeb Amina. Préparation et caractérisation de la montmorillonite sodique intercalée par le tensioactif cationique hexadecyltrimethyl ammonium bromide. ERVD'4 –Eau, Recyclage et Valorisation des Déchets-, Al Akhawayn Ifrane-Maroc 26-27 Octobre 2016.

Ghezali Sara, Mahdad-Benzerdjeb Amina. Modélisation de l'adsorption d'une molécule organique polluante le 2,4,6- Trichlorophenol sur la kaolinite. ERVD'4 –Eau, Recyclage et Valorisation des Déchets-, Al Akhawayn Ifrane-Maroc 26-27 Octobre 2016.

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

Ghezali Sara, Mahdad-Benzerdjeb Amina. Adsorption du 2,4,6-Trichlorophénol sur l'argile brute modifiée par le benzyldimethyltetradecylammonium chloride : Etude expérimentale. International Congress of Environmental Engineering and Renewable Energy ICEERE 2017, El Jadida-Maroc 10-11 May 2017.

Ghezali Sara, Mahdad-Benzerdjeb Amina. Valorisation, synthèse et caractérisation de l'argile brute Algérienne intercalée par l'Hexadecyltrimethylammonium bromide.. International Congress of Environmental Engineering and Renewable Energy ICEERE 2017, El Jadida-Maroc 10-11 May 2017.

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Parmi les contaminants les plus fréquents de l'eau le phénol et ses dérivés. Ils sont largement utilisés comme intermédiaires dans la synthèse de colorants, de pesticides, d'insecticides, d'explosifs, etc.

Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. De ce fait, ils peuvent nuire tant à la faune qu'à la flore. Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles...), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la floculation/coagulation et la biodégradation. C'est dans cet esprit que nous avons fixé comme objectif d'utiliser cette technique de dépollution «l'adsorption», performante et respectueuse de l'environnement.

L'élimination des polluants organiques par le charbon actif a été étudiée par plusieurs chercheurs. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation d'autres adsorbants à base de matériaux naturels abondants, c'est le cas des argiles.

De nos jours, les argiles sont très largement étudiées par de nombreux chercheurs dans le monde à cause de leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude expérimentale et théorique de l'adsorption du 2, 4, 6- Trichlorophenol (TCP) sur des minéraux argileux. Il est réparti autour de trois grandes parties :

- ✓ La première partie concerne une étude bibliographique sur les argiles et les minéraux argileux d'une manière générale, les argiles organophiles puis sur les différents travaux publiés relatifs aux argiles organophiles, leurs applications dans le domaine de l'adsorption de polluants organiques.

Dans la même partie, nous avons rappelé des notions importantes concernant les méthodes théoriques utilisées pour les calculs quantiques .tel que les méthodes Hartree Fock, la théorie de la fonctionnelle de densité, les méthodes semi empirique, et les différentes bases utilisées a cet effet.

- ✓ La deuxième partie concerne la préparation de nouvelles argiles (la bentonite) modifiées par l'intercalation de différents tensioactifs (Dodecyltriméthylammonium bromide, Hexadécyltriméthylammonium bromide, Triméthyloctadécylammonium bromide, Benzyl diméthyl dodecylammonium chloride et Benzyl diméthyl tetradécyl ammonium), et les techniques de caractérisation physico-chimique (DRX, IR, Analyse ATG). suivi ensuite par l'application de l'adsorption du 2, 4, 6-Tréchlorophénol sur la bentonite brute modifiée par le benzyl diméthyl tetradécylammonium chloride.
- ✓ La troisième partie concerne la partie théorique qui présente la modélisation de l'adsorption du 2, 4, 6- Trichlorophénol sur un cluster de la kaolinite. Cette adsorption à été étudié sur les surfaces octaédrique et tétraédrique de la kaolinite. Une interprétation des résultats est faite pour les différents paramètres étudiés : l'énergie du système étudié, les sites d'adsorption, la nature des liaisons hydrogènes formées, l'enthalpie, l'énergie libre de Gibbs, la constante de réaction et l'analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO).

Enfin une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

PARTIE A :
ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I:
GÉNÉRALITÉS SUR LES
MATÉRIAUX ARGILEUX

L'étude des interactions entre les argiles et les espèces chimiques dans une solution passe avant tout par une bonne connaissance de la structure des argiles. Ces dernières peuvent être divisées en deux grands groupes: les argiles gonflantes et les kaolins. Avant d'entamer notre travail expérimental, nous allons présenter d'abord une étude bibliographique sur les argiles et les argiles organophiles, qui font l'objet de notre travail.

I.1. Matériaux argileux

Le terme « phyllosilicate » rassemble une grande famille de minéraux qui diffèrent par leur structure cristalline et leur morphologie. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés silicates lamellaires (Le Pluart, 2002). Généralement, les argiles qui appartiennent à la famille des phyllosilicates, peuvent être classées en trois groupes: type 1:1, type 2:1 et type 2:1:1.

Type 1:1 : Décrit un empilement où un feuillet tétraédrique est juxtaposé sur un autre feuillet octaédrique par la base.

Type 2:1 : Décrit un empilement où un feuillet octaédrique (couche d'ions aluminium) est prise en sandwich entre deux feuillets tétraédriques.

Type 2:1:1 : Ce type d'empilement décrit un cas particulier de la structure 2:1, lorsqu'elle implique une couche additionnelle (soit de bruche soit de gibbiste).

On distingue 4 niveaux d'organisation:

- les plans sont constitués par les atomes;
- les couches tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans;
- les feuillets correspondent à des combinaisons de couches;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (Figure I.1).

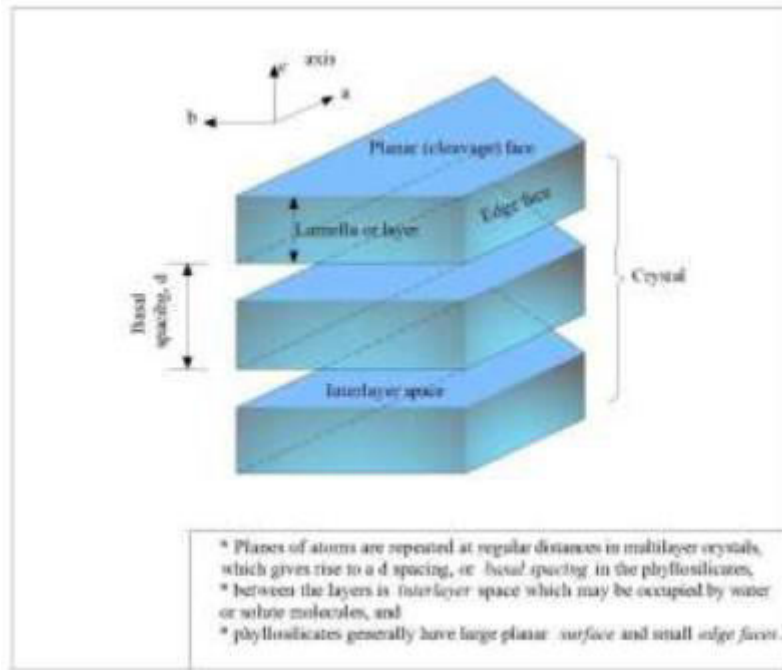


Figure I.1: Structure générale des phyllosilicates (White, 1999).

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- (Caillère et al. 1982). Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} (figure I.1). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan 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 Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+} , ou $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

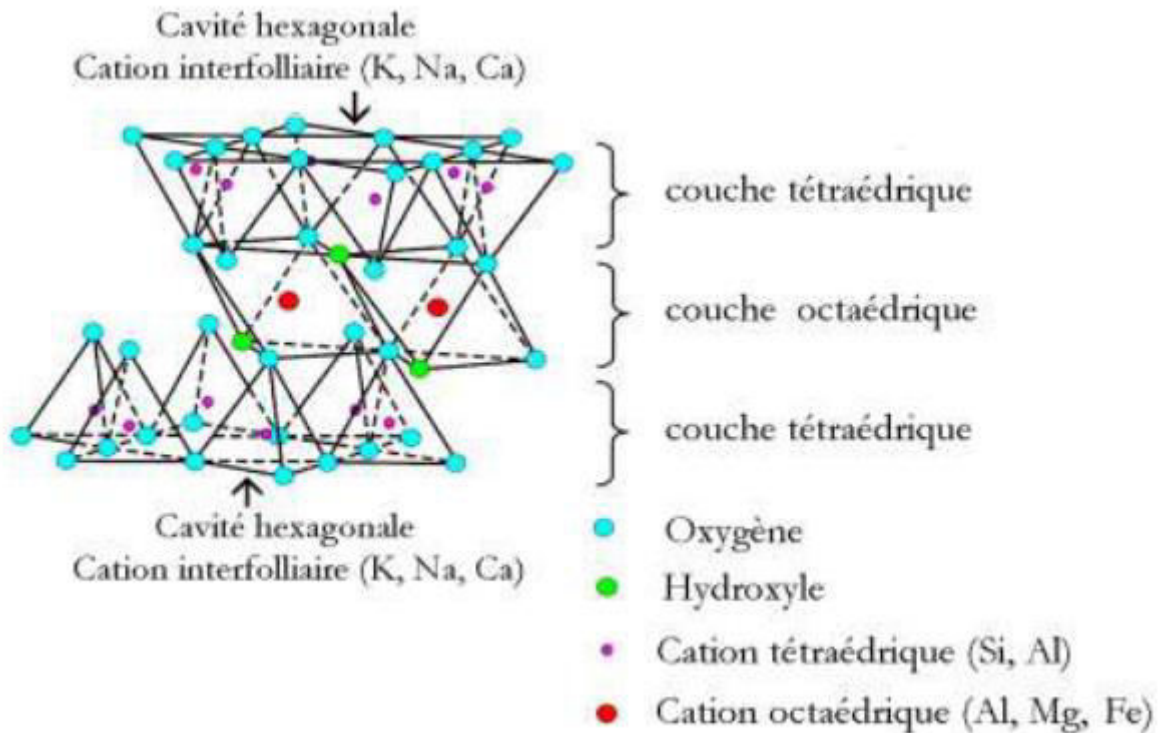


Figure I.2: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (Luckham et al. 1999).

I.1.2. Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro, 1994, ont permis d'aboutir à une classification (Tableau 1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- ✓ Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- ✓ Charge globale du feuillet;
- ✓ Nature des cations interfoliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes (Jozja, 2003) :

- ✓ **Minéraux à 7 Å**: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1; Son épaisseur est d'environ 7Å.
- ✓ **Minéraux à 10 Å**: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1 ; Son épaisseur est d'environ 10Å.
- ✓ **Minéraux à 14 Å**: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.
- ✓ **Minéraux interstratifiés**: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates. La première classification, établie par le comité international de Classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par Mering et Pedro, 1969, prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite. Le Tableau I.1 présente une classification déduite des travaux de Brindley, 1966 et Mc Kenzie, 1975 qui donne la valeur de la charge permanente du feuillet qui a servi comme critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (famille qui nous intéresse dans la présente étude).

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau I.1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

- **Kaolinite** : Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ par demi-maille (Pédro, 1994). Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets (Jozja, 2003).
- **Smectites**: La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite).

Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite). La localisation

des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées (Viallis-Terrisse, 2000).

- **Illite** : Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires (Jozja, 2003, M'bodj et al.2004).

Tableau I.1: Classification des phyllosilicate 2:1 (Pédro, 1994)

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1: 1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄) ₀ 10(OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃) ₀ 10(OH) ₈
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x) ₀ 10(OH) ₈
	#0	Pyrophyllite (Si ₃)(Al ₄) ₀ 20(OH) ₄	Talc (Si ₃)(Mg ₆) ₀ 20(OH) ₄
2: 1	0.4 à 1.2	SMECTITES	
		Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y) ₀ 20(OH) ₄ , M _y ⁺	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y) ₀ 20(OH) ₄ M _y ⁺
		Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ , M _x ⁺	Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆) ₀ 20(OH) ₄ , M _x ⁺
	1.2 à 1.8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y) ₀ 20(OH) ₄ K ⁺ _{x+y}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y) ₀ 20(OH) ₄ K ⁺ _{x-y}
	2 à 4	MICAS	
			Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄) ₀ 20(OH) ₂ K ₂ ⁺
	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄) ₀ 20(OH) ₂ Ca ₂ ²⁺	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆) ₀ 20(OH) ₂ Ca ₂ ²⁺	

I.1.3. Les smectites

Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, ce type de phyllosilicates est constitué des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite (Pédro, 1994). Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

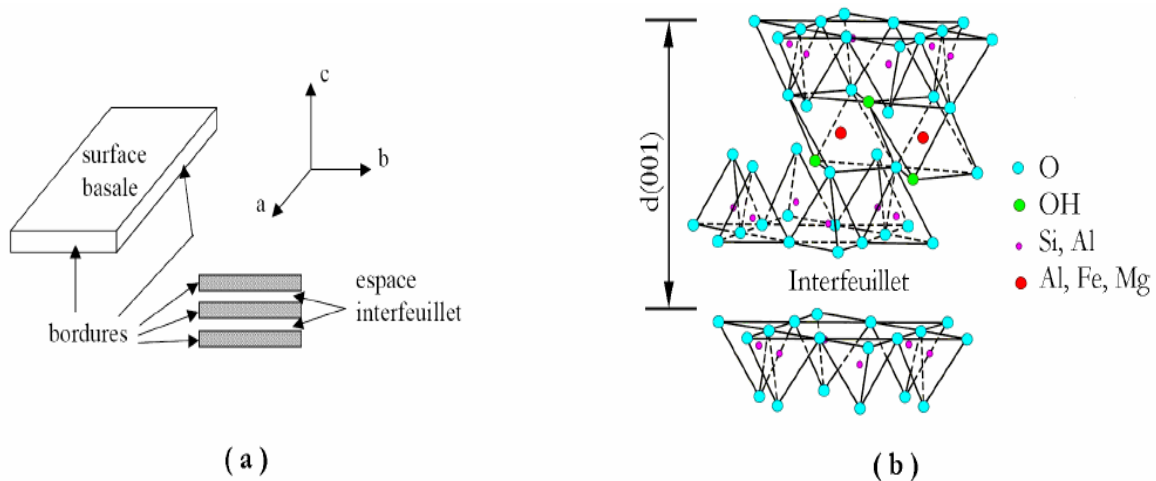


Figure I.3:a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets (Viallis-Terrisse, 2000)
 b) Représentation schématique (Luckham et Rossi, 1999) de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes" (figure I.3.a). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14\AA (Viallis-Terrisse, 2000). Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire (figure I.3. b). 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", comme nous le verrons plus loin.

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de $7 \cdot 10^{-3} \text{ e}/\text{\AA}^2$. Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau. D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface : certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celle d'hydroxyles structuraux en surface (Viallis-Terrisse, 2000).

Pour les phyllosilicates, les espaces qui se trouvent entre les feuillets (figure I.4) peuvent être vides ou remplis. Ils sont vides dans le cas où les feuillets sont neutres et occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique (Jozja, 2003).

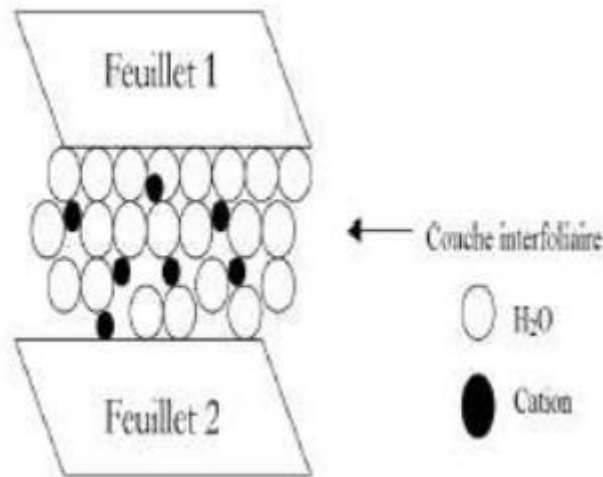


Figure I.4: Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires.

Ces cations peuvent être soit secs soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ . Dans le cas des smectites où les cations compensateurs sont hydratés avec la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourant à leur écartement, on parle de *minéraux expansibles*. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (Figure I.4).

I.1.4. Microstructure de la montmorillonite

La montmorillonite à l'échelle microscopique est faite de différents « objets » qui la caractérisent (figure I.5).

- **Le feuillet**

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (TOT). Entre deux feuillets il existe un espace appelé espace interfoliaire, celui-ci contient à sa surface les ions compensateurs échangeables

avec d'autres cations, ces ions sont généralement des ions lithium, calcium, sodium, magnésium.

- **La particule primaire**

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs.

- **L'agrégat**

Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micrométrique (1 à 30 μm) appelés agrégats. L'épaisseur du feuillet est de l'ordre du nanomètre, avec des dimensions latérales variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

Par définition des phyllosilicates, la structure de base de la montmorillonite (TOT) est formée par des tétraèdres de SiO_4 , leur assemblage forme la couche tétraédrique (T), et des octaèdres de AlO_6 et leur assemblage forme la couche octaédrique (O). Les couches TOT forment le feuillet. Entre deux feuillets se logent les cations compensateurs (figure I.5). Les substitutions ont principalement lieu dans les couches octaédriques par un remplacement des ions Al^{3+} par Mg^{2+} . Quant aux cations compensateurs, leur position dépend de leur taille : les sites favorables pour les cations interfoliaires dépendent de la nature du cation et sont fonction de la charge du feuillet. Généralement les cations compensateurs vont se retrouver au sein d'une cavité hexagonale.

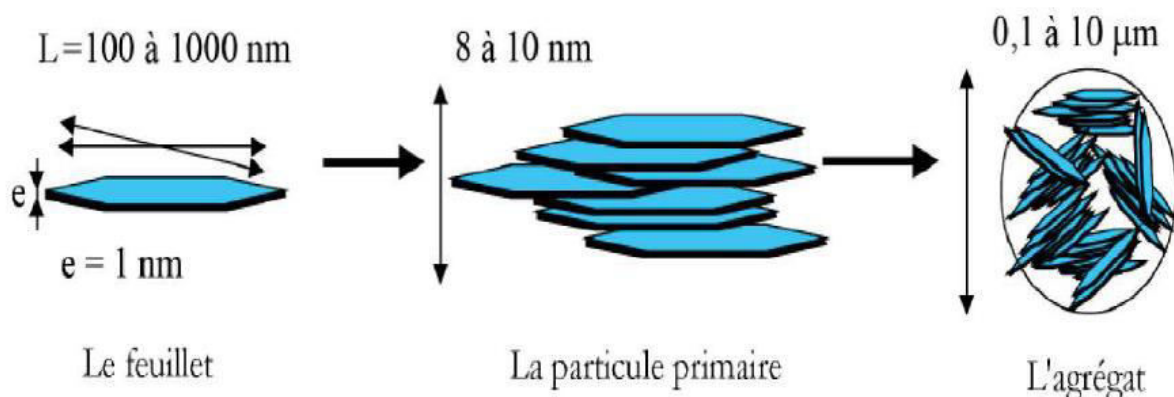


Figure I.5 : Microstructure de la montmorillonite (Grim, 1968).

I.1.5. Méthodes de modification des phyllosilicates**I.1.5.1. L'échange cationique**

Les réactions d'échange ionique peuvent être réalisées avec les agents tensio-actifs cationiques comprenant les cations primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires d'alkylammonium ou d'alkylphosphonium.

Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée (Wilkie et al. 2001) mais ils n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile.

a. Influence du cation compensateur

Le cation compensateur inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a également une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facilité. Ainsi, les cations de type K^+ , NH_4^+ ou Cs^+ qui sont gros ou peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapsés) alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12.5, 15 ou 20 Angströms) et même parfois à une dissociation complète des feuillets (absence de réflexion [001] en diffraction des rayons X) ce qui favorise l'échange cationique. L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par Mac Atee, 1959. Il a prouvé que pour un même ion alkylammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80 % avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium. En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $Cs^+ < Rb^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Na^+ < Li^+$.

b. Influence du type d'ion alkylammonium

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les

groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange.

L'augmentation de l'espace interfoliaire est liée à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium (Pinnavaia et al. 1996 – Zilg et al. 1999). Ainsi, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée des ions, on augmente la contribution entropique de l'énergie d'adsorption et on développe plus d'interactions de Van der Waals. Cependant, d'après Grim et al. 1947, Jordan, 1949 et Cowan et White, 1958, l'adsorption se poursuit au-delà de la CEC de l'argile par l'intermédiaire d'interactions de Van der Waals entre chaînes carbonées pour des ions possédant plus de 10 atomes de carbone. Cette adsorption excédentaire conduit, d'après les travaux de Patzko et Dekany, 1993, à la formation de nouvelles couches à la surface des feuillets rendant partiellement son caractère hydrophile à l'argile, ou à l'adsorption de contre ions négatifs et de molécules peu ou pas dissociées, et l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne la diminution de la concentration micellaire critique. Il est alors nécessaire d'augmenter la température pour bien disperser les ions alkylammonium et réussir un échange cationique optimal.

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire, d'après Rowland et Weiss, 1963. Les petits cations NH_4^+ et ceux comportant un ou deux groupements méthyle peuvent se loger dans les cavités hexagonales de l'argile et accroître ainsi la force de leur liaison avec la structure hôte.

De plus, ce renforcement de l'interaction ion/argile diminue la réversibilité de l'échange cationique. Les résultats des travaux de Mc Atee, 1959 ont montré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbaient pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires. Le cas des amines quaternaires est particulier puisque selon leur conformation, symétrique ou asymétrique, leur comportement se rapproche respectivement de celui des secondaires ou de celui des primaires.

Enfin, les groupements portés par la chaîne carbonée de l'ion jouent également sur la qualité du greffage. En effet, l'échange cationique est favorisé lorsque l'ammonium présente un groupement capable d'interagir avec les oxygènes de surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène. L'échange est également facilité si l'ion possède des cycles aromatiques capables d'échanger des électrons π avec la surface. C'est pour cette raison par exemple que le bleu de méthylène s'adsorbe particulièrement facilement sur les feuillets d'argile.

c. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets

Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile, car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein des galeries (Lagaly, 1986, Hackett et al. 1998). Le type d'arrangement obtenu dans les galeries est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals. Lagaly, 1986 décrit les conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouche (Figure I.6a), en bicouche (Figure I.8b), suivant un arrangement pseudotrimoléculaire (Figure I.6c) ou de type paraffinique (Figure I.6d).

La distance entre feuillets varie alors selon la longueur de la chaîne carbonée et l'angle d'inclinaison des chaînes par rapport à la surface du feuillet. Cet arrangement est stabilisé par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals. Concernant les arrangements en mono-, bi,- ou tri-couche, les interactions ioniques (entre la tête polaire et la surface du feuillet) et les interactions spécifiques, entre les groupements fonctionnels de la chaîne (groupements polaires, noyaux aromatiques) et la surface du feuillet, sont prépondérantes. Ces différentes conformations dépendent de la structure chimique des ions alkylammonium mais également de leur concentration lors de l'échange cationique par rapport à la CEC de la montmorillonite.

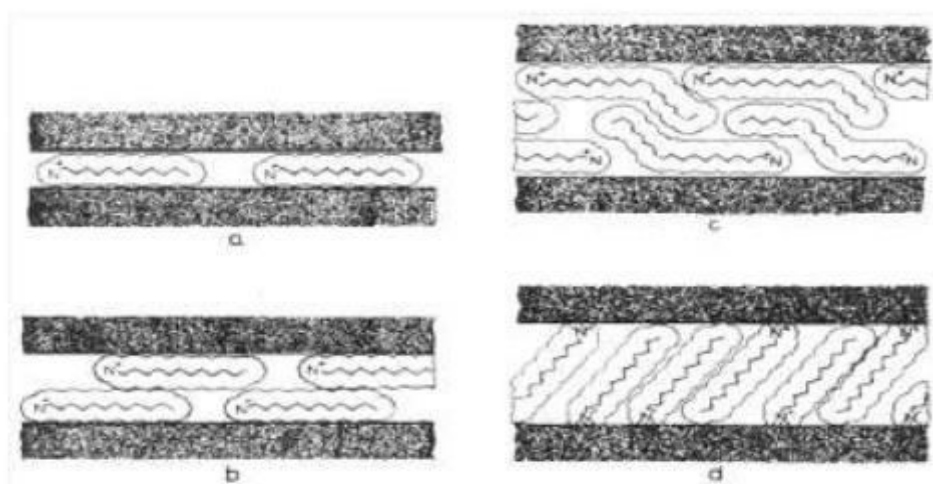


Figure I.6 : Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudotrimoléculaire et d) arrangement paraffinique, d'après Lagaly, 1986.

L'utilisation de la modélisation par dynamique moléculaire permet désormais de confirmer que l'organisation des chaînes dans les galeries est plus complexe que celle décrite par Lagaly dans les années 80. Les travaux de modélisation de Hackett et al. 1998 ont montré que les chaînes alkylammonium présentaient dans les galeries une forte tendance à se coucher sur la surface des feuillets tant que la densité de matière dans la galerie reste faible. Les chaînes sont alors dans un état de mobilité proche de l'état liquide. L'augmentation de la longueur de chaîne et/ou de la densité de matière dans la galerie augmente le degré d'ordre jusqu'à ce que la distance interfoliaire augmente, afin obtenir une structure plus stable énergétiquement.

Le passage d'une monocouche à une bicouche puis à un arrangement pseudotrimoléculaire se fait pas à pas en fonction de la densité de matière dans la galerie. Pospisil et al. 2001 ont récemment mis en évidence que l'augmentation de la concentration en ions alkylammonium lors de l'échange cationique permettait d'obtenir des distances interfoliaires plus importantes dues à l'obtention de structures paraffiniques dans les galeries. Ils calculent également l'énergie nécessaire à l'exfoliation de la montmorillonite en fonction de la structure de la galerie et concluent que les montmorillonites modifiées en grande quantité par des ions à longue chaîne carbonée peuvent être exfoliées plus facilement.

I.1.6. Structure de la kaolinite

La kaolinite présente une structure de type 1:1, avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois restes vacants). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques : $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium. Les faces basales sont donc de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact. La kaolinite présente un système cristallographique triclinique C1. Les paramètres cristallographiques de la maille d'après l'affinement structural de Bish et Von Dreele (Bish et Von Dreele, 1989) sont les suivants :

$$a \approx 5,16\text{Å} \quad b \approx 8,95\text{Å} \quad c \approx 7,41\text{Å}$$

$$\alpha \approx 91,7^\circ \quad \beta \approx 104,9^\circ \quad \gamma \approx 89,9^\circ$$

Dans la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin.

La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène interfeuillet. Il en résulte un clivage (001) très facile, produisant des lamelles inélastiques. A cause de sa structure finement cristallisée, il est difficile de savoir si les variations de composition sont dues à des substitutions ou à des impuretés, il semble cependant que les substitutions soient très limitées : traces de Fe^{2+} , Mg , Fe^{3+} , Na , K et Ti (Sayed Hassan, 2005).

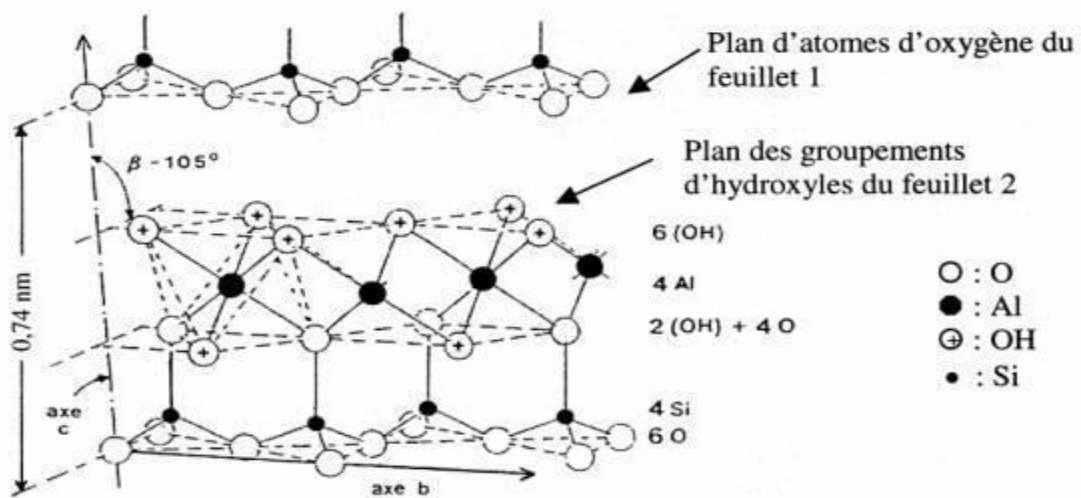


Figure I.7 : Structure cristallographique de la kaolinite (Bariand et al. 1977).

I.1.7. Morphologie de la kaolinite

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (figure I.8), parfois allongées ou réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre est compris entre 0,04 et $5\mu\text{m}$ et leur épaisseur entre 10 et 200 nanomètres. Les faces latérales portent des groupes $-\text{SiOH}$ ou $-\text{AlOH}$, susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu.

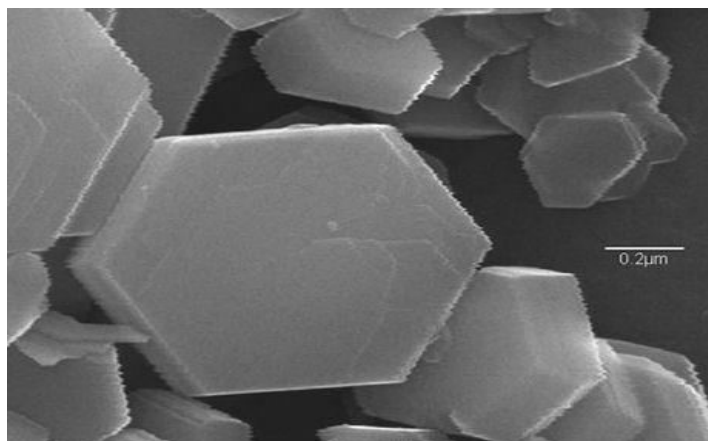


Figure I.8 : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée (Bariand et al. 1977).

I.2. Les argiles modifiées

Un grand nombre d'activités industrielles rejettent des effluents contenant de fortes concentrations en éléments toxiques constituent une pollution visuelle et chimique qui doit être traitée avant le rejet de ces eaux en aval des industries. C'est le cas des industries textiles, des industries de papier, des matières plastiques, des industries du cuir, des industries agroalimentaires et de chimie minérale etc... (Gulnaz et al. 2004). En effet, les processus industriels, de plus en plus performants, assurent la qualité des produits de consommation nécessaires à la société actuelle mais, malheureusement, sont responsables de rejets d'effluents causant une pollution des eaux. Traditionnellement, ce sont des procédés de traitements mixtes biologique et chimique qui sont utilisés pour réduire la concentration en polluants des eaux de rejet (Swaminathan, et al. 2003). Les recherches actuelles sont orientées vers le développement de procédés de traitement de faible coût utilisant des matériaux tels que les argiles et les charbons actifs (Bakhti et Saïd Ouali, 2005).

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

I.2.1. Les argiles organophiles

En raison de leurs excellentes capacités d'adsorption pour les cations et les molécules polaires (Sheng et al. 2001) qui découlent de la grande surface spécifique, et les charges négatives dues aux substitutions isomorphiques (Zhu et al. 2000), les minéraux argileux peuvent avoir une grande contribution dans le domaine technologique. Des études approfondies ont montré que les capacités d'adsorption des minéraux argileux peuvent être substantiellement modifiées en remplaçant les cations intercalaires inorganiques par des cations organiques. Les ions utilisés à cet effet sont des ions alkylammonium ayant des chaînes carbonées de différentes longueurs alyphatiques ou aromatiques (Mortland et al. 1986; Koh et Dixon, 2001) ou alors des colorants organiques monovalents ayant une très grande affinité avec les surfaces internes et externes des minéraux argileux (Borisover et al., 2001). De cette modification résulte les argiles organophiles qui adsorbent efficacement les composés organiques (Beall, 2003; Shen, 2004; Yilmaz et Yapar, 2004). Elles ont été proposées pour plusieurs applications comme dans l'environnement pour le traitement des effluents (Gates, 2004; Zhu et al. 2000) dans l'assainissement des eaux souterraines (Zhao et Vance, 1998) et l'encapsulation des déchets solides (Dultz et al., 2005).

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

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

Giesecking, 1939, trouva que les cations interfoliaires des argiles peuvent être facilement remplacés par le bleu de méthylène. C'est ainsi qu'est venue l'idée de les remplacer également par des ions ammoniums NH_3R^+ , NH_2R^{2+} , NHR^{3+} et NR^{4+} afin d'éclaircir le mécanisme de l'échange cationique dans les argiles et de leur donner des propriétés organophiles et hydrophobes. Fripiat et al. 1962 ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines) ; ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices.

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

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

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

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

Say et ses collaborateurs (Say et al. 2008) ont utilisé une organo-smectite co-adsorbée avec un polymère pour l'adsorption du mercure. Ganigar et al. 2010 ont utilisé également une organo-smectite co-adsorbée par un polymère pour l'adsorption du trichlorophénol et du trinitrophénol.

Des travaux publiés sur l'application des montmorillonites organophiles dans l'adsorption de polluants organiques tels que les chlorophénols ont montré une grande affinité adsorbant-adsorbat (Mortland et al. 1986 ; Boyd et al. 1988 (a); 1988 (b) ; Lee et al. 1990 ; Michot et Pinnavaia, 1991; Jaynes et Vance, 1996 ; 1999 ; Backhaus et al., 2001 ; Al-Asheh et al. 2003 ; Witthuhn et al. 2005 ; Gonen et Rytwo, 2006 ; Boufatit et al. 2007, Zhou et al. 2007).

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

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

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

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

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

Ma et al. 2010 et He et al. 2010 ont préparé plusieurs montmorillonites organophiles. L'étude a montré que la longueur et le nombre de la chaîne ont des influences significatives sur le mécanisme d'adsorption. L'espacement basal des montmorillonites organophiles est accru avec la teneur du surfactant.

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 tensioactifs organiques. L'étude a conclu que la capacité d'adsorption maximale atteinte a été égale à 281.8 mg/g à 30°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.

Zaghouane-Boudiaf et al. 2014 ont étudié l'adsorption du 2,4,5 trichlorophénol (TCP) sur la surface des bentonites brutes activées avec l'acide sulfurique à 90°C et échangées avec un ensemble de quatre bromures d'alkyltriméthylammonium (alkyl = C12, C14, C16 et C18). Ils ont constaté que le traitement avec l'acide augmente l'espacement basal d_{001} de 13.3 à 13.84 Å, le d_{001} augmente plus de 13.84 à 21.50 Å avec l'augmentation de la longueur de la chaîne du surfactant. La cinétique et l'isotherme d'adsorption ont été bien décrites par les modèles de pseudo second ordre et de Langmuir.

I. 2.2. Interactions argiles-chlorophénols

Depuis déjà quelques décennies, l'étude de l'élimination du phénol et des chlorophénols par les argiles a fait son apparition dans la recherche. Ces dernières années particulièrement, les chercheurs s'acharnent à trouver le meilleur adsorbant à base d'argile en modifiant ses propriétés pour purifier les eaux polluées par le phénol et les chlorophénols et aussi par d'autres polluants comme les colorants, les herbicides, pesticides etc... Les argiles peuvent adsorber des espèces cationiques, anioniques et neutres.

Banat et al. 2000 ont étudié l'adsorption du phénol sur la bentonite sans modifier sa surface. Une quantité de phénol adsorbée a été observée, mais ils remarquent que le processus d'adsorption est très influencé par le type de solvant dans lequel le phénol a été dissout. L'affinité du phénol à la bentonite, en présence de cyclohexane est supérieure à celle en présence de l'eau, mais elle est inférieure en présence de méthanol. La capacité de la bentonite à adsorber le phénol dans le cyclohexane se réduit lorsque sa concentration dans l'eau

diminue. Les isothermes d'équilibre sont bien représentées par les modèles de Langmuir et de Freundlich.

La bentonite naturelle est capable d'adsorber du phénol à partir de solutions aqueuses (Al-Asheh, 2003). Elle a été traitée avec du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) comme agent tensioactif cationique, avec de l'aluminium-hydroxypolycation comme agent de pontage et une combinaison des deux (CATB/Al-bentonite). La quantité de phénol adsorbé par les différents supports varie dans l'ordre: CTAB/Al-Bentonite > CTAB bentonite > Al-Bentonite > bentonite calcinée > bentonite traitée au cyclohexane > bentonite naturelle. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que la structure microporeuse de la bentonite (Al-Bentonite) traitée avec le CTAB est la raison pour laquelle on observe la plus forte adsorption de phénol sur la CTAB/Al-Bentonite.

L'adsorption du 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol et du pentachlorophénol sur des argiles à piliers d'aluminium (argiles pontées à l'aluminium) et des matériaux mésoporeux à base d'alumine et de phosphate a été étudiée (Theoparis et al. 1998). La quantité de chlorophénol adsorbée à l'équilibre augmente avec le degré de substitution des atomes de chlore sur le noyau benzénique. Dans le cas du pentachlorophénol, l'affinité accrue permet à l'adsorption de se produire beaucoup plus efficacement que dans le cas des autres composés. Le pourcentage de chlorophénol extrait de la solution aqueuse en utilisant l'argile pontée est : 26,3% de 2,4-dichlorophénol, 75,6% de 2,4,6-trichlorophénol et 95,2% de pentachlorophénol.

De nombreux auteurs ont montré que les interactions chlorophénols-argiles organophiles dépendent beaucoup de la taille des particules, de la structure et de l'arrangement du tensioactif dans l'espace interfoliaire de l'argile. Aussi, l'adsorption du phénol et du 2, du 3 et du 4 chlorophénol dissouts dans l'eau par la tétraméthylammonium (TMA)-smectite et la tétraméthylphosphonium (TMP)-smectite a été étudiée (Monique et al. 1998). L'adsorption des composés phénoliques semble se produire sur les surfaces minérales aluminosilicate et sur les cations organiques (TMA ou TMP). La TMP-smectite s'est montré un meilleur adsorbant que la TMA-smectite. Le phénol et le 4-chlorophénol sont effectivement adsorbés sur la TMP-smectite, alors que le 2 et le 3-chlorophénol n'ont pas été adsorbés. La sélectivité semble être dépendante de la taille et de la forme, et non pas influencée par la solubilité des chlorophénols dans l'eau. Shen, 2004, a utilisé diverses organo-smectites synthétisées en plaçant par échange des cations interfoliaires, des tensioactifs d'ammonium quaternaire comme le benzyl (BTMA) et hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) pour l'adsorption du phénol. Les cations

organiques échangés affectent le comportement des smectites qui semble être lié à la taille et l'arrangement moléculaire des cations organiques échangés dans l'argile. L'adsorption du phénol et des chlorophénols en solution aqueuse sur de l'argile échangée avec la Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) a également été étudiée (Tomohiko et al. 2005). Les isothermes d'adsorption sont bien représentées par le modèle de Langmuir, elles montrent une grande affinité adsorbant-adsorbat. De plus il a été observé que l'espace interfoliaire, après adsorption du phénol n'a pas changé. Les auteurs concluent alors que les espèces adsorbées pourraient s'insérer dans les nanopores créés par l'insertion de la Tris(2,2-bipyridine) ruthenium- (II) dans l'argile.

L'adsorption du 2,4-dichlorophénol (DCP) a été faite sur des montmorillonites sodiques échangées avec le monoalkyl-(Dodécyltriméthylammonium et l'octadécyltriméthylammonium) et le dialkylammonium-(didodecyldiméthylammonium et dioctadécyltriméthylammonium) bromide (Witthuhn et al. 2005). La modification a été faite en utilisant entre 35 et 89% de la CEC de la montmorillonite. La DRX faite sur les échantillons après les tests d'adsorption, a montré que les isothermes d'adsorption de l'intercalation du 2,4-dichlorophénol dans l'espace interfoliaire de l'argile ne sont pas linéaires, ce qui indique que le mécanisme de partition n'est pas le seul impliqué dans le processus. Le coefficient d'adsorption K_d calculé à partir de la pente de l'isotherme varie d'une manière exponentielle avec la teneur en carbone organique dans les organo-montmorillonites. En particulier la montmorillonite modifiée avec le dialkylammonium révèle des caractéristiques d'adsorption exceptionnelles pour le DCP. L'arrangement des chaînes tensioactives dans l'espace interfoliaire a une influence significative sur l'adsorption du DCP. Les auteurs ont observé une dégradation complète du DCP et ont montré que ces organo-argiles sont d'excellents adsorbants de chlorophénols.

Juang et al. 2002 ont également étudié l'équilibre et la cinétique de l'adsorption du phénol, du 3-nitrophénol (3-NP), et du o-crésol (2-C) dissouts dans l'eau sur une montmorillonite modifiée avec le CTAB. La capacité d'adsorption varie dans le sens: phénol > 2-C > 3-NP. Le dual-mode de Langmuir (mécanisme de sorption et de partition) et le modèle de Redlich-Peterson ont été testés pour répondre aux isothermes de systèmes simples (un soluté), tandis que le modèle concurrentiel de Langmuir a été utilisé pour décrire les équilibres de systèmes composés (deux solutés).

Yapar et al. 2005 ont étudié l'effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du phénol par la bentonite modifiée avec l'hexadécyltriméthylammoniumbromide (HDTMAB). Des expériences ont été menées en deux étapes. L'adsorption du HDTMAB sur la bentonite a été

étudiée dans le premier groupe d'expériences. Il a été constaté que le HDTMAB est adsorbé sur la bentonite, même lorsque la quantité utilisée dépasse les 100% de la CEC. Après la modification de la bentonite par le HDTMAB avec une quantité équivalente à 100% de la CEC de la bentonite, les expériences d'adsorption ont été réalisées à différents dosages d'adsorbant allant de 2 à 10 g/L. Une isotherme de type V et une augmentation non linéaire du pourcentage d'élimination du phénol en fonction de la dose de l'adsorbant ont été observés. La relation non linéaire entre le pourcentage d'élimination du phénol en fonction de la dose de l'adsorbant est due à l'effet des interactions intraparticulaires, cette relation a été représentée par un polynôme de second ordre. Bien que l'équation de Freundlich corrèle bien les points de l'équilibre, elle ne donne pas la quantité maximum qui correspond au plateau observé dans la deuxième région de l'isotherme. Par conséquent, une équation corrélant la concentration d'équilibre et les concentrations initiales de l'adsorbant a été suggérée.

Juang et al. 2002; Rytwo et al. 2007; Bouberka et al. 2008; Khenifi et al. 2009, étudièrent le mécanisme d'adsorption des chlorophénols sur des montmorillonites organophiles. Ils ont montré que la cinétique d'adsorption des chlorophénols sur les montmorillonites organophiles était une cinétique de deuxième ordre, de plus l'adsorption est très rapide, elle se fait après 10-20 minutes de contact adsorbant-adsorbat.

L'adsorption du 2,4,5-TCP sur une argile organophile montre son élimination complète à de faibles concentrations.

On peut encore citer des travaux sur les interactions argiles-chlorophénols comme par exemple Liu et al. 2008, qui ont étudié l'adsorption du phénol et quelques uns de ses congénères sur des argiles échangées avec un mono, un di et tri alkylammonium. Comme certains auteurs qui les ont précédés, ils confirment que la quantité de polluant adsorbée dépend fortement de la chaîne alkyle. De plus il a été montré que la quantité de phénol adsorbée est plus élevée lorsque la quantité de tensioactif insérée est grande. Jin et al. 2011, ont étudié l'adsorption du phénol sur une montmorillonite échangée avec l'octadécyl-dihydroxy-ethyl-méthylammonium bromide (ODEM), l'affinité adsorbat-adsorbant est très grande et la quantité maximum de phénol adsorbé est de 384.61 mg/g at 308 K. Cette valeur trouvée est comparable (voire supérieure à celle trouvée pour un charbon actif commercial). L'adsorption du 2,4-dichlorophénol par Zhou et al. 2011 sur une montmorillonite échangée avec un octadécyl-diméthyl-benzyl-ammonium chloride (ODBAC) a montré une très grande efficacité avec une quantité adsorbée de 281.8 mg/g at 303 K.

D'autres auteurs comme Hameed, 2007; Jin et al. 2011 ; Zhou et al., 2011; ont étudié chacun et respectivement l'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol, du phénol et du 2,4- dichlorophénol,

ils ont trouvé que le processus dans les trois cas était physique, spontané et exothermique (favorable aux basses températures) ce qui n'est pas le cas pour le phénol avec certains adsorbants organophiles.

CHAPITRE II:
MÉTHODES DE LA
CHIMIE QUANTIQUE

Au début du XXIème siècle, les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons (de Broglie, 1925), les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires.

Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques.

Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique établies dans ce nouveau cadre. Au cours de ce chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la fonctionnelle de la densité d'autre part.

II.1. Les Méthodes *ab initio*

II.1.1. Généralités

II.1.1.1. Hamiltonien Moléculaire

L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde Φ satisfaisant à l'équation de Schrödinger (Schrödinger, 1926) :

$$H\Phi = ih \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (\text{II. 1})$$

Dans un grand nombre de cas, l'hamiltonien H n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions : l'une dépend des coordonnées R des noyaux et r des électrons et l'autre dépend uniquement du temps :

$$\Phi = \psi(\vec{R}_a, \vec{R}_b, \dots, R_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N). \Theta(t) \quad (\text{II. 2})$$

On est, dans ce cas, amené à résoudre une équation stationnaire :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.3})$$

L'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase :

$$\Theta(t) = \exp \left\{ -i \frac{E}{\hbar} t \right\} \quad (\text{II. 4})$$

Le terme défini en (II.4) ne joue aucun rôle dans le calcul des quantités physiques et n'est en Général pas considéré .Le passage d'une approche classique à une approche quantique amène à définir un hamiltonien (ici non relativiste). Dans le cas d'un agrégat isolé, on écrit celui-ci, en unités atomiques ($\hbar = e^2 = m_e = 1$), comme suit :

$$H = - \sum_{A=1}^M \frac{\Delta_A}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta}{2} + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II. 5})$$

où A, B,..., désignent les noyaux et i, j ,..., les électrons.

Les deux premiers termes de l'équation sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux T_{Noy} et des électrons T_{el} ; les autres termes sont des termes d'interaction de Coulomb pour chaque paire de particules chargées : terme de répulsion noyau-noyau $V_{\text{noy-noy}}$, terme d'attraction électron-noyau $V_{\text{el-noy}}$ et terme de répulsion électron-électron $V_{\text{el-el}}$. Une solution exacte de l'équation (II.3) est impossible dans le cas de systèmes poly électroniques. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

II.1.1.2. L'Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière (Born et J, 1927). Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. La fonction d'onde électronique $\psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement alors des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des \vec{R} . L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde ψ_{el} ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient.

II.1.2. La méthode de Hartree-Fock

Cette approximation est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes ab initio (basées sur la fonction d'onde). Il n'existe de solutions exactes à l'équation (II.3) que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes polyélectroniques et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne – termes de la forme $(1/r_{ij})$ – qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule se déplaçant au sein d'un potentiel moyen causé par la présence de ses autres partenaires. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen. Cette approximation est nommée principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock (HF) tire avantage de cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule.

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde Ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, une bonne approximation de celle-ci est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater (Slater, 1929).

Ce déterminant est constitué de fonctions monoélectroniques nommées spin-orbitales. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace Φ_i (orbitale) dépendant des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées : $\alpha(S) = 1/2$ et $\beta(S) = (-1/2)$, le déterminant polyélectronique associé au système à N électrons est constitué de $N/2$ orbitales $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_{N/2}\}$ sachant que deux spin-orbitales du déterminant comportant la même fonction spatiale possèdent des fonctions de spins différentes. Ceci permet donc de vérifier le principe de Pauli (Pauli, 1925) qui postule que deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace.

La fonction d'onde polyélectronique s'écrit donc :

$$\begin{aligned} & \psi(1,2, \dots, N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\beta(1) & \cdots & \phi_{N/2}\alpha(1) & \phi_{N/2}\beta(1) \\ \phi_1\alpha(2) & \phi_1\beta(2) & \cdots & \phi_{N/2}\alpha(1) & \phi_{N/2}\beta(1) \\ & & \ddots & & \\ \phi_1\alpha(n) & \phi_1\beta(n) & \cdots & \phi_{N/2}\alpha(n) & \phi_{N/2}\beta(n) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (\text{II. 6})$$

Le formalisme basé sur une telle fonction d'onde ψ est appelé Hartree-Fock Restreint (Hartree, 1928 et Fock, 1930). Le modèle HF fournit un point de départ, soit pour faire des

approximations supplémentaires comme dans le cas des méthodes semi-empiriques, soit pour ajouter des déterminants supplémentaires générant des solutions qui convergent vers une solution aussi proche que possible de la solution exacte de l'équation de Schrödinger électronique. La théorie Hartree-Fock utilise le principe variationnel (Szabo et Ostlund, 1982) permettant d'affirmer que, pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique ψ sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte ψ_0 d'où $\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0$, E_0 représentant la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte.

A partir de la fonction d'onde définie en (II.6), on aboutit pour les orbitales à des équations monoélectroniques de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} f(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i \cdot \varphi_i(1) \\ f(1) = h(1) + V_{\text{eff}} = h(1) + \sum_a^{N/2} 2j_a(1) - K_a(1) \end{array} \right\} \quad (\text{II.7})$$

L'index 1 renvoie à la position d'un électron et insiste sur le caractère monoélectronique des différents opérateurs. Le terme V_{eff} représente le potentiel moyen dans lequel se déplacent les électrons. Il est constitué d'une somme d'opérateurs de Coulomb J_a et d'échange K_a définis comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} j_a(1) = \int_2 \varphi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(2) \cdot dr_2 \\ K_a(1)\varphi_i(1) = \left[\int \varphi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \cdot dr_2 \right] \varphi_a(1) \end{array} \right\} \quad (\text{II.8})$$

L'opérateur de Coulomb J_a (i) représente le potentiel lié à la distribution de charge moyenne des électrons. L'opérateur d'échange K_a (i) n'a pas d'interprétation physique au sens classique du terme mais il est présent car les particules élémentaires, telles que les électrons, ne sont pas discernables. Il sera donc possible d'écrire l'expression de l'énergie électronique en fonction de h, J et K :

$$E^{\text{RHF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | H | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{ij}^{N/2} (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.9})$$

Les équations de Hartree-Fock (II.9) sont trop complexes pour permettre une résolution directe par des techniques d'analyse numérique. Il est donc nécessaire d'effectuer une transformation supplémentaire qui sera plus adaptée. Pour ce faire, une nouvelle approximation consiste à exprimer les orbitales moléculaires (OM) comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions monoélectroniques $\{\chi_\mu\}$: c'est l'approximation LCAO de l'anglais Linear Combinaison of Atomic Orbitals. Ces fonctions de base sont en général centrées sur les noyaux des différents atomes de la molécule. Ainsi, les orbitales peuvent s'écrire sous la forme :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \cdot \chi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (\text{II. 10})$$

Le calcul des OM se ramène donc à la détermination des coefficients $C_{\mu i}$. Le déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des N/2 orbitales de plus basses énergies.

A partir de l'équation précédente, il est possible de réécrire l'égalité (II.7) sous la forme :

$$\sum_v C_{vi} \int \chi_\mu^*(1) f(1) \chi_v(1) dr_1 = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \int \chi_u^*(1) \chi_v(1) dr_1 \quad (\text{II. 11})$$

On aboutit ainsi aux équations de Roothaan et Hall (Roothaan, 1951 ; Hall, 1951) qui s'écrivent comme suit :

$$\sum_{v=1}^K (F_{\mu v} - \varepsilon_i D_{\mu v}) C_{vi} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad (\text{II. 12})$$

Avec comme définition de $F_{\mu v}$ et $S_{\mu v}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{\mu v} = \int \chi_u^*(1) f(1) \chi_v(1) dr_1 \\ S_{\mu v} = \int \chi_u^*(1) \chi_v(1) dr_1 \end{array} \right\} \quad (\text{II. 13})$$

La forme matricielle de l'expression (II.13) devient donc :

$$FC = SC\varepsilon \quad (\text{II. 14})$$

où chaque élément est une matrice :

- ✓ ε est une matrice diagonale des énergies orbitales : chacun de ces éléments ε_i représente l'énergie orbitale d'un électron de l'OM φ_i .
- ✓ F est la matrice de Fock représentant l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale.
- ✓ S est la matrice recouvrement représentant le recouvrement entre chaque orbitale.
- ✓ C est la matrice constituée des coefficients des orbitales moléculaires sur les fonctions de base.

Etant donné que la matrice de Fock F dépend des coefficients de la matrice C , l'équation (II.14) doit être résolue de manière itérative à l'aide de la procédure nommée champ auto-cohérent ou Méthode SCF de l'anglais Self-Consistent Field. Lorsque cette procédure converge, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales d'où le nom de la technique. Les solutions produisent un ensemble d'orbitales qui sont, soit occupées, soient vides et le nombre total d'orbitales est égal au nombre de fonctions de base utilisées. La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais Restricted Hartree-Fock et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais Unrestricted Hartree-Fock (Berthier, 1954 ; Pople et Nesbet, 1954). Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites "fermées" contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites « ouvertes » et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin α et β . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

Il faut également remarquer que, dans le cadre de la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Il n'y a donc pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation.

II.1.3. Fonctions de base

Les méthodes ab initio permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètre de lissage ou de données expérimentales.

Cependant, une des approximations inhérentes à ces méthodes consiste en l'introduction d'un ensemble de fonctions de base. Les orbitales moléculaires Hartree-Fock sont définies d'après l'équation (II.8) comme des combinaisons linéaires de fonctions

monoélectroniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs. Il y a deux types de fonctions de base (également nommées orbitales atomiques) communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

- ✓ Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais Slater Type Orbitals (Slater, 1930)
- ✓ Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais Gaussian Type Orbitals (Boys, 1950)

Les orbitales de type Slater, en coordonnées sphériques, sont de la forme :

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp\{-\xi r\} \quad (\text{II. 15})$$

Où N est un facteur de normalisation, ξ est l'exposant orbitélaire, n, l, m sont les nombres quantiques et $Y_{l,m}$, est une fonction harmonique sphérique usuelle.

Il est à noter qu'une STO ne possède pas de nœuds radiaux comme on pourrait s'y attendre pour la description d'une orbitale atomique. Ces nœuds seront donc introduits par le biais de combinaisons linéaires de STO. Ces fonctions présentent une décroissance correcte, de type exponentielle avec r et ont un bon comportement près du noyau : elles présentent des effets de pointe traduisant une annulation de leur dérivée à l'origine.

Les orbitales de type Gaussienne peuvent être formulées comme suit :

$$\begin{aligned} & \chi_{\mu}(r - R_A) \\ &= P(r - R_A) \sum_p d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |r - R_A|) \end{aligned} \quad (\text{II. 16})$$

où g_p et $P(r)$ sont définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} g_p(\alpha, r) = \exp\{-\alpha \cdot r^2\} \\ P(r) = C \cdot x^n \cdot y^m \cdot z^l \end{array} \right\} \quad (\text{II. 17})$$

Chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position R_a . La partie angulaire $P(r)$ de la fonction. La partie radiale de la fonction est définie, pour sa part, comme une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, g_p . Les différents paramètres nécessaires à

l'expression des GTO (les coefficients et exposants du polynôme, les coefficients $d_{p\mu}$ et les exposants $\alpha_{p\mu}$ de la contraction).

Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. De manière générale, les primitives à petit exposant - qui sont diffuses - ne sont pas contractées tandis que les autres sont réparties dans des contractions, initialement groupées pour reproduire les STO (Clementi, 1965).

On peut ainsi définir les bases suivantes :

- ✓ La base single- ξ ou SZ dans le cas d'une seule contraction
- ✓ La base double- ξ ou DZ dans le cas de 2 contractions
- ✓ La base triple- ξ ou TZ dans le cas de 3 contractions
- ✓ etc...

Par exemple, une base DZ est construite en doublant le nombre de fonctions de base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision. On peut également privilégier les orbitales de valence avec des bases Split-Valence - SV - qui sont construites en augmentant uniquement le nombre de fonctions de la couche de valence et en ne conservant qu'une seule fonction de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur.

Au final, l'ajout de fonctions de polarisation permettra d'accroître la qualité des résultats ; ces fonctions décrivant la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

A partir de là, les bases dites de Pople (Pople et al. 1971 ; Pople et al. 1972) sont de type Split Valence et définies par :

- ✓ n-i jG pour les bases DZ (pour la valence),
- ✓ n-i jkG pour les bases TZ (pour la valence),

Où n est le nombre de primitives pour les orbitales internes et i, j, k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. L'adjonction de fonction de polarisation amènera à une notation du type n-ijG**.

II.1.4. Formulation de la Corrélation Electronique

Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Cela signifie donc que la quantité E_{HF} est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. En effet, la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. La corrélation entre deux électrons de spins parallèles (dite de Fermi)

est en partie décrite dans les méthodes Hartree-Fock. Outre cette corrélation de Fermi, il existe, par ailleurs, la corrélation de Coulomb due à la répulsion électrostatique entre les électrons. La différence entre les résultats obtenus en HF et ceux issus de la solution exacte de l'équation de Schrödinger est appelée énergie de corrélation, définie par :

$$E_{\text{corr}} = E_0 - E_{\text{HF}} < 0 \quad (\text{II. 18})$$

E_{corr} est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif HF, V_{eff} . Dans un schéma de ce type, on peut considérer que les électrons sont souvent proches les uns des autres car l'interaction électrostatique n'est traitée que par des termes moyennés. Le terme de répulsion interélectronique est donc trop grand et l'énergie E_{HF} est plus grande que l'énergie exacte E_0 .

II.1.5. Les Méthodes Post-Hartree-Fock

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Elles se partagent en deux catégories : les méthodes perturbatives et les méthodes multi-configurationnelles. Selon la méthode, une partie plus ou moins grande de la corrélation pourra être atteinte. Ces méthodes font appel à une fonction d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater. La méthode Post-HF la plus économique est la théorie perturbative de Møller- Plesset au second ordre (MP2). Cette méthode peut-être également utilisée à des ordres supérieurs (MP3, MP4, etc.) qui requièrent davantage de ressources informatiques. Il n'est, par ailleurs, pas possible d'affirmer que les résultats soient améliorés avec l'augmentation de l'ordre de la perturbation. Parmi les méthodes multi-configurationnelles, nous pouvons citer la méthode d'Interaction de Configurations ou CI de l'anglais Configuration Interaction en anglais et MCSCF de l'anglais Multi-Configuration Self-Consistent Field

II.1.5.1. La Méthode Perturbative Møller-Plesset

La théorie des perturbations Møller-Plesset s'exprime dans le cadre du développement de type Raleigh-Schrödinger, souvent appelée Many-Body Perturbation Theory. Cette théories 'applique lorsque l'hamiltonien H du système peut se décomposer en deux termes : un hamiltonien d'ordre zéro H_0 dont les fonctions propres ψ_i^0 sont connues et dont les valeurs propres E_i^0 ne sont pas trop éloignées des valeurs propres recherchées de H et d'un terme perturbatif $\lambda \cdot V$ supposé petit devant H_0 .

En mécanique quantique, les méthodes perturbatives peuvent être utilisées dans le but d'ajouter des corrections à des solutions utilisant l'approximation des particules indépendantes.

Nous avons ainsi :

$$\begin{cases} H = H_0 + \lambda V \\ H_0 \psi_i = E_i^0 \psi_i \end{cases} \quad i=1,2,\dots,\infty \quad (II.19)$$

Les énergies E_i^0 sont les solutions, de l'hamiltonien non perturbé; λ est un paramètre déterminant la taille de la perturbation.

L'énergie totale corrigée à l'ordre deux est donnée par :

$$E_0 = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2j_{ij} - K_{ij}) + \sum_{i,j}^{N/2} \sum_{r,s}^{N/2} \frac{2\langle ir|js\rangle\langle ri|sj\rangle - \langle ir|js\rangle\langle rj|si\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (II.20)$$

Les trois termes constitutifs de l'équation (II.19) sont respectivement les corrections d'ordre 0, d'ordre 1 et d'ordre 2. Les indices i et j concernent les orbitales occupées et les indices r et s correspondent aux orbitales virtuelles dans ψ_{HF} . Suivant la définition de la correction au second ordre, l'énergie totale ainsi calculée sera toujours inférieure à l'énergie HF.

II.1.5.2. Les Méthodes Multi-Configurationnelles

La méthode Hartree-Fock détermine, pour une base donnée, une fonction d'onde monodéterminante. Pour améliorer le résultat HF, il est possible d'utiliser une fonction d'onde contenant plusieurs déterminants. Les méthodes multi-configurationnelles utilisent donc la fonction d'onde HF comme point de départ.

La forme générale de la fonction d'onde multi-configurationnelle est :

$$\psi = \psi_0 + \sum_{i \neq 0} a_i \psi_i \quad (II.21)$$

Où a_0 est en général proche de 1.

Ces méthodes diffèrent dans leur manière de calculer les coefficients a_i qui pondèrent les kets

Ψ_i , a_0 étant déterminé par les conditions de normalisation.

II.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais Density Functional Theory a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- ✓ Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- ✓ La méthode peut-être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- ✓ Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

II.2.1. Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ de la densité.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ).

II.2.1.1. La Densité Electronique

En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle (Heisenberg, 1927), par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité

électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (II.2.1)$$

$\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire dr défini par r .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

II.2.1.2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ fixe complètement l'hamiltonien H_{el} . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé. Qu'en est-il maintenant si nous considérons le point de vue électronique ? Il existe deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn (Hohenberg et Kohn, 1964) consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{ext}(r)$ est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$.

Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (R_a) et des charges nucléaires (Z_a), par ajout de la densité électronique (ρ), nous pouvons construire

l'hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde ψ_{fond} et à l'énergie E_{fond} fondamentale propres de ce système:

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_a, R_a\} \Rightarrow H \Rightarrow \psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \quad (II.2.2)$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, $E = E[\rho]$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système (N, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{est}(r) dr \\ E[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{el-noy}[\rho(r)] \\ F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] \end{cases} \quad (II.2.3)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{el}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{el-el}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous pouvons extraire de V_{el-el} la partie classique, énergie de Hartree $V_{el-el}^{cla}[\rho]$.

$$V_{el-el}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (II.2.4)$$

II.2.1.3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème (Hohenberg et Kohn, 1964) que nous pouvons énoncer de la façon suivante: l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r) dr = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{fond}]$.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\psi]$ (Levy, 1979 ; Levy, 1982). Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même son propre fonction d'onde d'essai.

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad (II.2.5)$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

II.2.2. Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

II.2.2.1. Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn

L'énergie d'échange-corrélation regroupe les termes cinétiques et électrostatiques non Classiques (T_{el}^{dep} et V_{el-el}^{ncla}). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : c'est le principe d'exclusion de Pauli - les électrons de même spin se repoussant. D'autre part, deux électrons de moments de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter électroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans Exc.

Le choix de Kohn et Sham est d'autant plus judicieux car l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale (Harris, 1984 ; Slater, 1951). Dans le cas présent, il ne figure que l'échange dont l'effet dominant est dans Exc ($E_c \approx 10\%E_x$).

Le trou d'échange-corrélation peut donc être subdivisé en trou de Fermi pour l'échange et en trou de Coulomb pour la corrélation. De manière imagée, la forme du trou peut être vue comme sphérique dans le cas d'une approche locale.

II.2.2.2. Approximation locale

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à Exc qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham et consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation locale de la densité ou LDA de l'anglais Local Density Approximation doit donc reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même. Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \\ E_{xc}^{LSDA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \end{array} \right. \quad (II.2.6)$$

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue. L'approximation de $E_{xc}(\rho)$ est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\rho(r)\varepsilon_{xc}$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(r)$. De plus, $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation:

$E_{xc}(\rho)$ est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\rho(r)\varepsilon_{xc}$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(r)$. De plus, $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation:

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (\text{II. 2. 7})$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" (Vosko et al. 1980) (symbolisé par S du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\varepsilon_x^S(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 2. 8})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho(r))$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) (Vosko et al. 1980) a obtenu le plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder (Ceperley et Alder, 1980).

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant sur des portions infinitésimales les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique. Cependant, la LDA est étonnamment efficace et son application aux atomes et aux molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

PARTIE B :
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III:
PRÉPARATION ET
CARACTÉRISATION DES
ARGILES MODIFIÉES

CHAPITRE III PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES

Dans ce chapitre Nous avons présenté, les différents modes opératoires suivis pour la préparation des matériaux argileux organophiles. Ensuite nous avons décrit les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux: DRX, IR et ATG.

III.1. Préparation des argiles modifiées

III.1.1. Composition de la bentonite

L'argile utilisée dans notre travail est une bentonite algérienne provenant des gisements de Hammam Boughrara dans l'ouest Algérien, La teneur massique en pourcentage des éléments chimiques a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de fluorescence aux rayons X de marque SIEMENS (S.R.S 3000). Les résultats obtenus sont dans le tableau III.1:

Tableau III.1 : analyse de la décomposition chimique de la bentonite brute (%en poids).

	AlO₂	SiO₂	Fe₂O₃	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	TiO₂	PAF
%	65,2%	17,25%	2,10%	1,20%	3,10%	2,15%	0,60%	0,20%	8,20%

PAF : perte au feu à 900 °C.

Les résultats de la composition chimique montrent que nous avons un silicate à tendance aluminique avec une forte teneur en SiO₂. Le rapport AlO₂ /SiO₂ de la bentonite qui est égale à 3,77, est en accord avec celui de la montmorillonite qui est compris entre 2 et 5,5. (Bouyakoub, 2009 ; Mering, 1975).

III.1.2. Purification de la bentonite brute

III.1.2.a. La sédimentation

La sédimentation est une opération qui permet la séparation d'une argile à granulométrie limitée à 2 μ , et l'élimination du quartz.

La méthode consiste à prendre 10g de bentonite brute dans une éprouvette à pied avec robinet d'un litre de capacité, remplie d'eau distillée. La solution ainsi obtenue, est homogénéisée par une forte agitation pendant 2h à l'aide d'un agitateur mécanique. Puis on laisse reposer pendant 17h, après cela on récupère les 400 ml surnageant dans l'éprouvette que l'on met dans des béchers, et qu'on laisse sécher à température ambiante. La poudre récupérée est une bentonite dont le diamètre des particules est inférieur à 2 μ .

III.1.2.b. Purification chimique

Le but de cette opération est d'éliminer les impuretés qui se trouvent dans l'argile comme les matières organiques, les sulfures de fer formés, et les hydroxydes et oxydes d'aluminium.

Une masse de 60 g de bentonite brute est dispersée dans un bécher contenant 750 ml d'eau distillée. Le mélange obtenu est maintenu sous agitation, pendant 30 min. Une solution tampon de pH= 7.3 composée de (citrate de sodium 0.3 M, bicarbonate de sodium 1 M, chlorure de sodium 2 M) est ensuite rajoutée à la solution initiale.

Le mélange obtenu est chauffé à une température de 75 °C pendant 30 min et une addition ménagée de 15 g de thiosulfate de sodium lui est rajoutée au bout de 15 min d'agitation, une autre quantité équivalente de thiosulfate de sodium est rajoutée au mélange. La solution est ainsi refroidie puis filtrée. Le culot de bentonite est ensuite lavé deux fois par une solution de HCl 0.5 M pendant deux heures. Après chaque opération la bentonite est filtrée puis lavée jusqu'à élimination totale du chlore (test aux nitrates d'argent).

La bentonite récupérée est ensuite redispersée dans 2.5 l d'eau oxygénée H₂O₂ à 30 volume pendant une nuit puis chauffée à 70 °C afin d'éliminer toute trace de matières organiques.

L'échantillon est ensuite traité par une solution de chlorure de sodium 0.5 M pendant 24 h pour obtenir une bentonite sodée (B- Na). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée. La bentonite sodée récupérée est séchée à 60°C.

III.1.3. Traitement organophile

Le traitement organophile est un échange cationique (Figure III.1: Cas de la B-Na) les cations échangeables inorganiques de l'espace interfoliaire sont remplacés par des tensioactifs organiques (Lagaly, 1986) (des cations contenant une longue chaîne alkyle), la substitution est réalisée en milieu aqueux car le gonflement de la bentonite facilite l'insertion des ions alkylamines au sein des galeries interfoliaires. Ces tensioactifs rendent l'argile organophile, ils possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire, lors de la réaction d'échange, la tête polaire de tensioactif s'accroche à la surface en laissant la queue organique plus ou moins libre. Cela conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance interlamellaire d001.

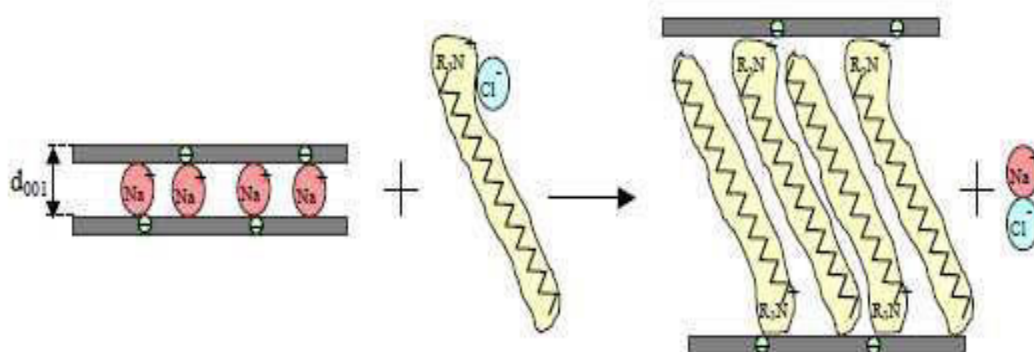


Figure III.1: Principe de traitement organophile de la bentonite (Cas de la B-Na).

III. 1.3.1. Préparation des échantillons

Une quantité d'hexadécyltriméthylammonium bromide est dissoute dans 0.5 litre d'eau distillée à 80 °C, sous agitation pendant 3 h. On y ajoute 2.5 g de l'échantillon à modifier, le mélange est agité pendant 6 h pour réaliser l'échange entre l'ion sodium et l'ion alkylammonium. Après 6 h la suspension est centrifugée. Les échantillons obtenus sont rincés plusieurs fois à l'eau distillée (l'efficacité des rinçages est vérifiée par l'addition de quelques gouttes de l'AgNO₃) puis séchés à l'étuve à 80 °C pendant 24h puis conservés à l'abri de toutes contaminations extérieures.

La bentonite sodée organophile est obtenue par échange avec une masse de HTAB correspondant à (1, 2, 3, 4, 5) fois sa CEC (figure III.2).

Pour mener à bien notre étude nous avons procédé la méthode de la modification organophile sur la bentonite brute.

Les échantillons de la bentonite brute (B-brute) ont subi l'échange cationique avec une masse de HTAB correspondant à (1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5) fois sa CEC et le DTAB, TMAB, BDMAC et BDTAC avec une masse correspondant à 2 fois leur CEC (figure III.3).

CHAPITRE III PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES

Tableau III.2: Les différents échantillons utilisés

• Bentonite sodée	B-Na
• Bentonite sodée modifiée par l'Hexadécyltriméthylammonium bromide (C ₁₉ H ₄₂ BrN)	B-Na-HTAB
• Bentonite brute	B-brute
• Bentonite brute modifiée par l'Hexadécyltriméthylammonium bromide (C ₁₉ H ₄₂ BrN)	B-brute-HTAB
• Bentonite brute modifiée par le Dodecyltriméthylammonium bromide	B-brute-DTAB
• Bentonite brute modifiée par le Triméthyloctadécylammonium bromide	B-brute-TMAB
• Bentonite brute modifiée par le Benzyl diméthyl dodecyl ammonium chloride	B-brute-BDMAC
• Bentonite brute modifiée par le Benzyl diméthyl tétradécyl ammonium chloride	B-brute-BDTAC

Tableau III.3: Les structures des différents tensioactifs utilisés.

Dodecyltriméthylammonium bromide (C ₁₅ H ₃₄ BrN)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \quad \text{Br}^-$
Hexadécyltriméthylammonium bromide (C ₁₉ H ₄₂ BrN)	$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{15}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \quad \text{Br}^-$
Triméthyl octadécyl ammonium bromide (C ₂₁ H ₄₆ BrN)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \quad \text{Br}^-$
Benzyl diméthyl dodecyl ammonium chloride (C ₂₁ H ₃₈ ClN)	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3 \quad \text{Cl}^-$
Benzyl diméthyl tétradécyl ammonium chloride (C ₂₃ H ₄₂ ClN)	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3 \quad \text{Cl}^-$

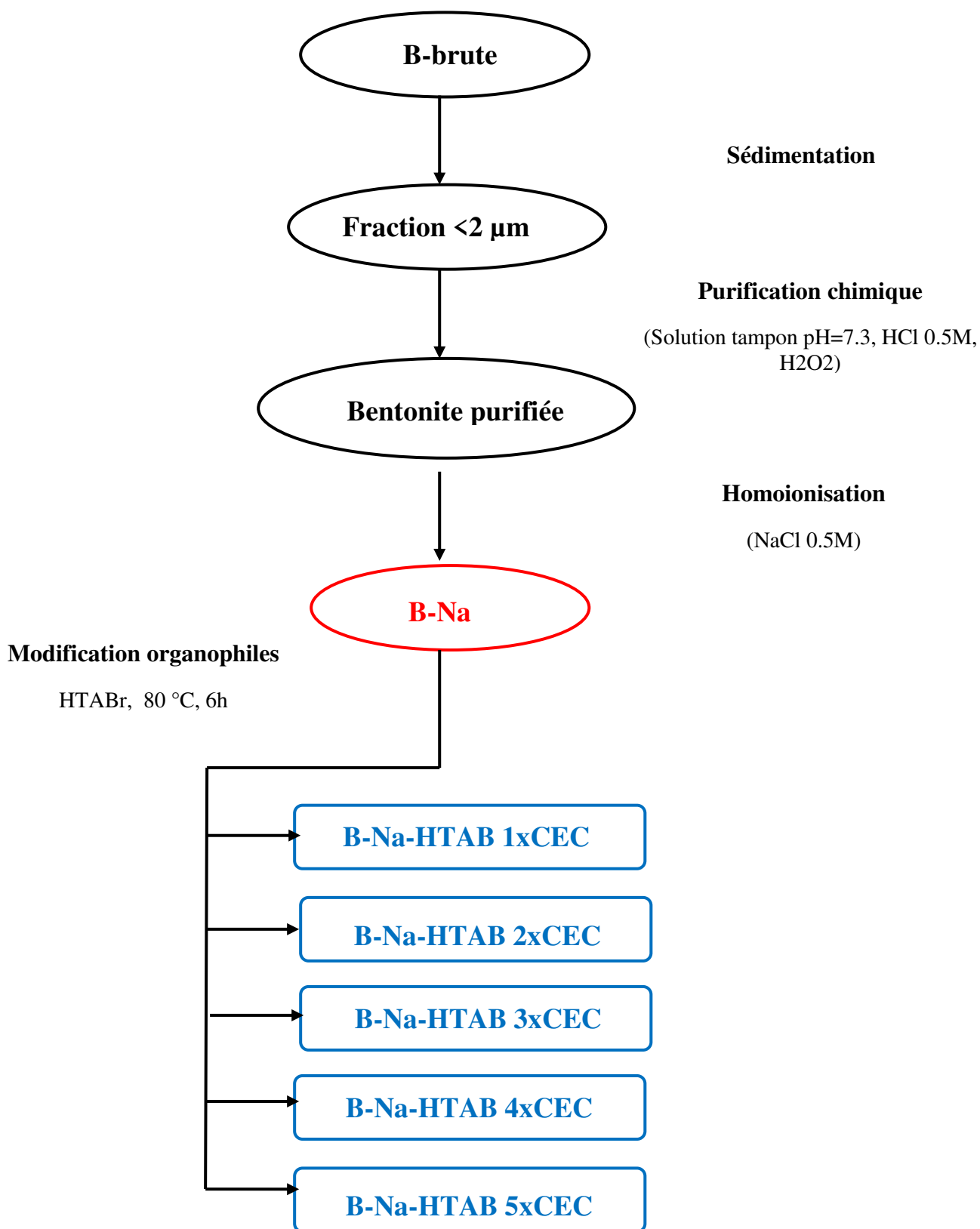


Figure III.2: Organigramme montrant la modification organophiles de la bentonite sodée par l'HTAB à différentes CEC.

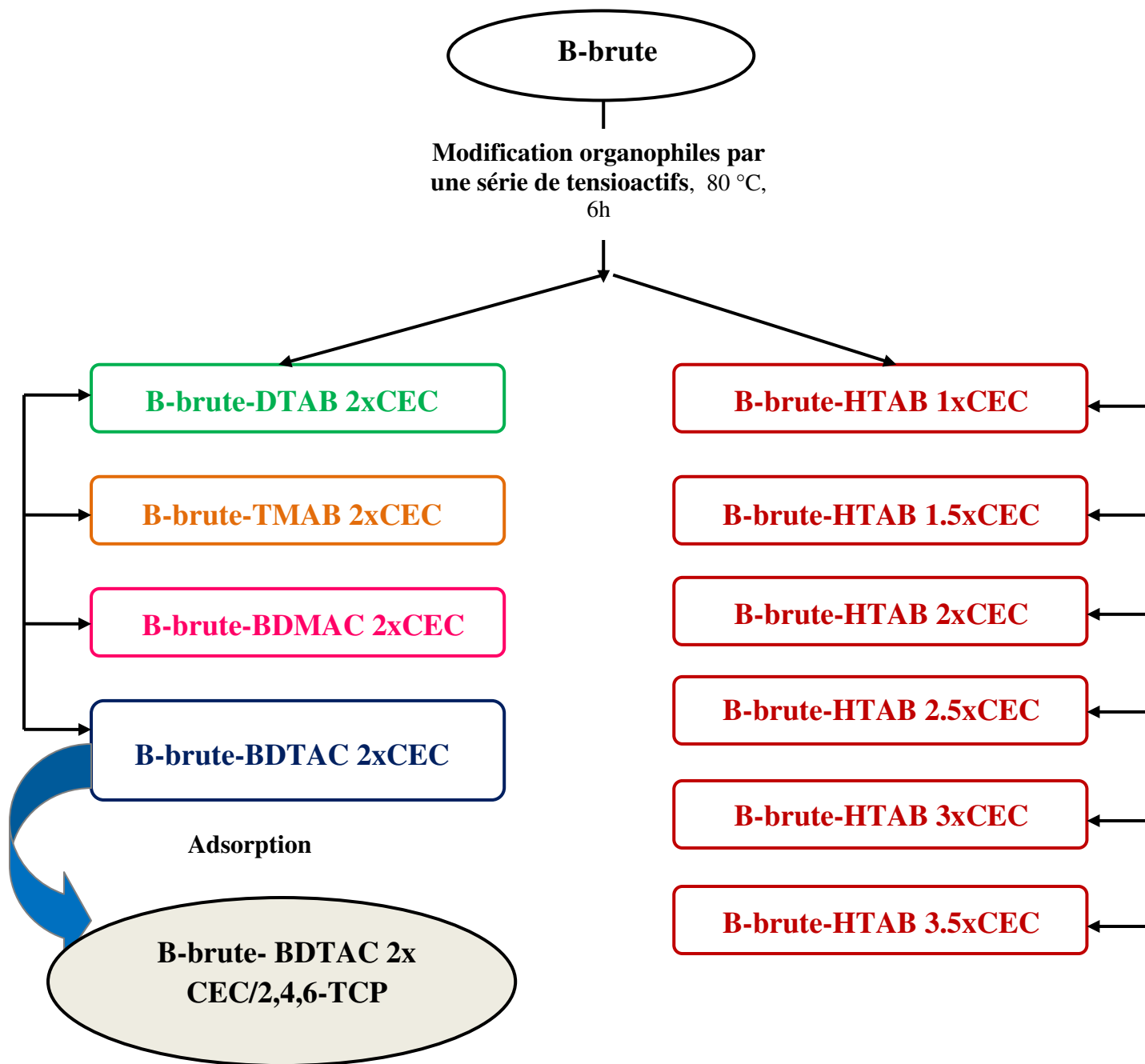


Figure III.3: Organigramme montrant la modification organophiles de la bentonite brute par une série de tensioactifs.

III. 2. Méthodes de caractérisation

Afin de connaître les propriétés texturales et structurales des matériaux préparés, divers techniques ont été combinées. Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets et/ou l'espace interfoliaire.

Dans notre travail, les techniques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : La diffraction par Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge (IR), l'analyse thermique gravimétrique (ATG) et la détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).

III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier les phases minéralogiques présentes dans les échantillons et de déterminer qualitativement si possible la nature des minéraux argileux.

L'étude par diffraction des rayons X a été réalisée successivement sur l'échantillon brut, purifié et modifié.

Cette technique est basée sur la mesure des angles de diffraction dans les plans de l'échantillon. Ces angles de diffraction sont liés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} : distance inter réticulaire des familles de plan hkl) et du rayonnement incident par la loi de **Bragg** :

$$n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

n : ordre de diffraction.

λ : longueur d'onde des rayons diffractés.

θ : angle de diffraction.

Les intensités et les largeurs de raies sont influencées par :

- ✓ l'ordre cristallin au sein des particules,
- ✓ la présence de défauts dans la structure,
- ✓ l'orientation et le mode d'empilement des feuillets.

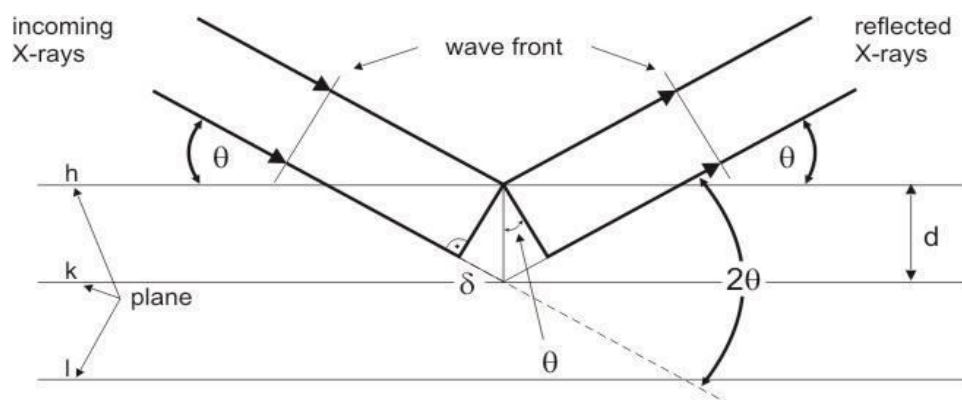


Figure III.4: Illustration de la loi de Bragg.

Un compteur à scintillations permet de recueillir l'intensité du signal diffracté pour chaque angle d'incidence du faisceau.

Lors d'un balayage en angle d'incidence du faisceau, la diffraction du faisceau par l'échantillon se manifeste par un pic d'intensité sur le signal transmis par le compteur à scintillations. On parle de pic de diffraction, correspondant à un angle de diffraction θ , équivalent à une distance réticulaire d d'après la loi de Bragg.

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X. Le domaine angulaire exploitable (en 2θ) va de 0 à 160°, mais la précision est moindre aux très faibles angles en raison de la mesure par le compteur à scintillations d'une partie du faisceau direct.

L'intensité des pics enregistrés ne renseigne pas de façon absolue sur la quantité de la phase cristallisée correspondante. En effet, des phases cristallisées (feuillet) peuvent s'orienter de façon préférentielle, lesquels, correspondent à des intensités de pics amplifiées. Un pic peut être associé à plusieurs minéraux.

La périodicité d_{001} caractérise l'épaisseur de l'unité structurale qui dépend du phyllosilicate. Sa valeur dépend de la nature du phyllosilicate, de la nature de son cation de compensation, de son hydratation ou de l'adsorption de molécules entre les feuillets. Ainsi, la position de la raie (001) est caractéristique de la nature du composé.

III. 2. 1. 1. Description de l'appareil

L'appareil utilisé pour toutes les caractérisations par diffraction des rayons X aux grands angles est le diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE.

CHAPITRE III PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES

Ce diffractomètre est équipé d'un goniomètre à géométrie BRAGG-BRENTANO. Dans ce type de diffractomètre, un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ est dirigé sur l'échantillon à analyser et le signal diffracté est analysé.

Le schéma de l'installation est présenté sur la Figure III.5 La source de rayons X est un tube "céramique" muni d'une anode en cuivre et alimenté par un courant de 40 kV pour une intensité de 40 mA. Le faisceau incident focalisant est purement monochromatique (Ge (1 1 1) Johannson). La valeur de la longueur d'onde est $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$).

Pour l'analyse, la poudre est disposée dans un porte-échantillon assurant l'obtention d'une surface de poudre plane. L'acquisition de chaque point du spectre est obtenu par pas de progression de $0,02^\circ$ et, un pas de temps d'acquisition de 15,5 seconde qui, correspond à un tour complet du porte échantillon sur lui-même.

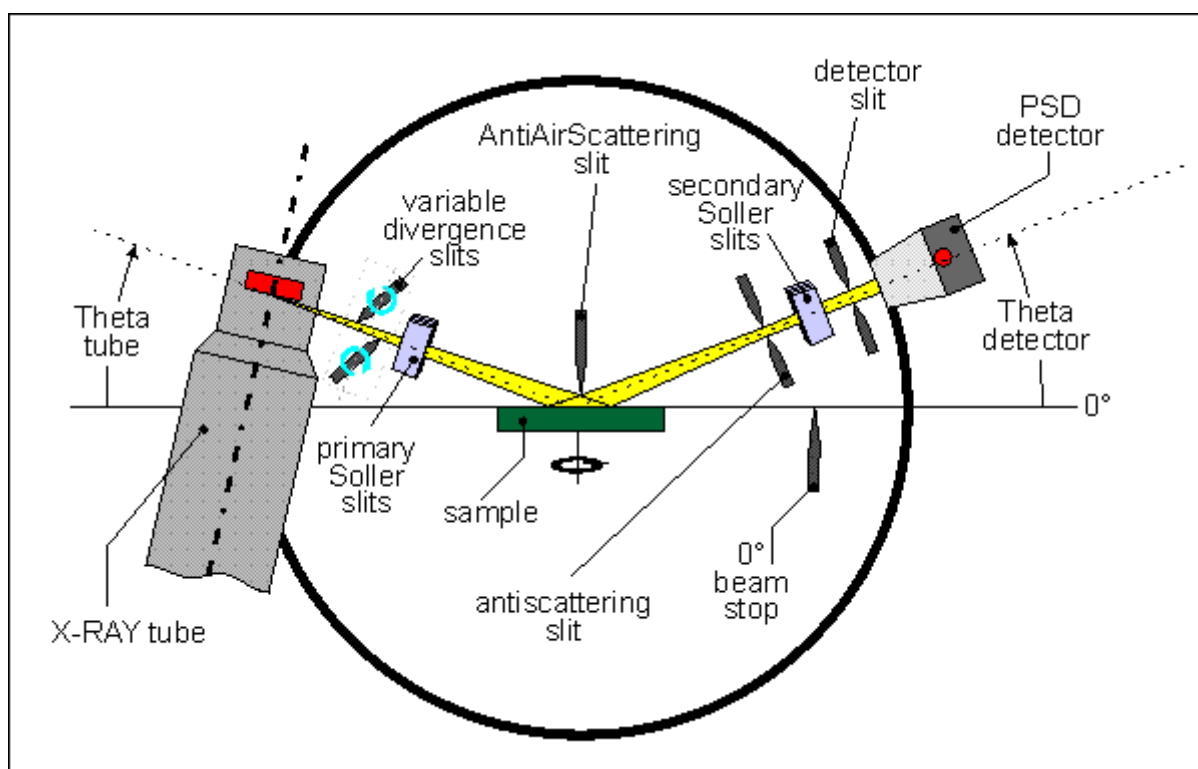


Figure III.5 : Schéma d'installation du Diffractomètre Bruker D8 Advance.

III.2.2. L'analyse par spectroscopie FTIR

L'Infrarouge (IR) a été pendant des décennies une méthode fréquemment utilisée pour étudier les propriétés structurales de liaisons et chimiques des minéraux argileux (Farmer et Russell, 1964; Heller-Kallai, 2001).

La gamme spectrale de l'infrarouge est communément fractionnée en trois domaines : le lointain, le moyen et le proche infrarouge. Les plages des fréquences spectrales sont respectivement : 30-400 cm^{-1} , 400-4000 cm^{-1} et 4000-12500 cm^{-1} . Le lointain infrarouge permet de sonder les modes de basse énergie (déformations d'angles), En moyen infrarouge, des modes de plus hautes énergies sont observés impliquant des atomes légers et différentes natures de liaisons. En proche infrarouge, les énergies sondées sont plus élevées.

La spectrométrie infrarouge dans le domaine moyen 400-4000 cm^{-1} est le plus souvent employée pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux. L'immense intérêt que procure cette analyse est l'observation de la majorité des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans ce domaine.

Le domaine spectral du moyen infrarouge est employé lors de cette étude pour obtenir des spectres des différents échantillons.

III. 2.2.1. Principe

Dans le domaine des vibrations du réseau, la spectroscopie infrarouge permet de confirmer et de compléter les données de la diffraction des rayons X en apportant des indications sur l'ordre à courte distance (vibrations).

La méthode spectrométrique d'absorption infrarouge est fondée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. Les vibrations peuvent être classées en deux catégories : les vibrations d'élongations ou allongements (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaire.

La fréquence de vibration entre deux atomes A et B peut être assimilée à celui d'un oscillateur harmonique, donnée par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_{AB}}{\mu_{AB}}}$$

CHAPITRE III PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES

où $\bar{\nu}$ est la fréquence de vibration (cm^{-1}), c la vitesse de la lumière (cm/s), k_{AB} constante de force de la liaison AB et, μ_{AB} la masse réduite du couple d'atomes AB donnée par la relation suivante :

$$\mu_{AB} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

III.2.2.2. Appareillage

Le spectromètre utilisé est de type « ALPHA FT-IR » de marque “Bruker” muni du module “Platinum ATR single réflexion diamond ATR”. Le domaine de fréquence balayé s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} avec résolution spectrale $< 2 \text{ cm}^{-1}$.

Les spectres sont enregistrés à température ambiante sur des échantillons finement broyés. L'échantillon est analysé sans dilution dans des matrices non absorbantes spectralement (KCl, KBr, NaCl, ...).

III.2.3. Analyse thermique

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, Une oxydation, une pyrolyse, une variation de volume, etc.... (Farmer, 1974). L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température.

Parmi les techniques mises en oeuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). L'analyse thermique permet de suivre la perte en masse de l'argile en fonction de la température, alors que l'analyse ATD représente la variation de la dérivée de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle nous permet de déterminer la température maximale où s'effectue la réaction de la perte de masse. Les deux analyses thermiques sont faites simultanément à l'aide d'un appareil de type LABSYS evo.

III.2.4. Mesures de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. La CEC est définie comme, le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g) (1 meq = 96.5 Coulomb). Plusieurs méthodes de mesure de la CEC sont citées dans la littérature.

CHAPITRE III PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES

La montmorillonite est saturée par un cation en solution. Les cations échangeables sont dosés directement dans cette même solution. La CEC est calculée par différence entre la quantité apportée et la quantité restant en solution qui conduit donc à la grandeur adsorbée (grandeur échangée entre l'argile et la solution). Les cations échangeables sont dosés par spectrophotométrie.

Le principe de cet essai repose sur la base d'échanges ioniques ayant lieu entre les cations d'argile facilement échangeables et les cations de bleu de méthylène dissous dans une eau déminéralisée. La CEC de la montmorillonite oscille généralement entre 70 et 120 meq/100g.

Dans une série d'erlenmeyer de 100 ml, on place successivement 80 ml d'une suspension d'argile à 3 g/l et un volume variable de solution de bleu de méthylène (BM) à 0,5 g/l (concentrations en BM variant de 0 et 6 $\mu\text{mol/l}$). Les suspensions sont abandonnées à température ambiante pendant 24 heures sous agitation avant d'être centrifugées. Les surnageant sont analysés par spectrophotométrie pour une longueur d'onde de 663 nm. Les quantités de bleu de méthylène adsorbées au point de floculation optimum (PFO) sont rapportées à 100 g d'argile; elles permettent de calculer la CEC et la surface spécifique (Pham et Brindley, 1970 ; Kahr et Madsen, 1995).

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Caractérisation des matériaux

III.3.1.1. Capacité d'échange cationique(CEC)

- **Méthode de titrage par du bleu de méthylène**

Le titrage du (BM) a été suivi par photométrie. La concentration du B.M est déterminée par colorimétrie avec un spectromètre UV-VIS de type Shimadzu UV- 2401 PC piloté par un ordinateur.

Dans cette expérience nous avons d'abord recherché les conditions maximales d'absorption photométrique du bleu de méthylène. A cet effet nous avons établi un étalonnage des solutions de bleu de méthylène. Pour une série de solutions comprises entre 0 et 6 $\mu\text{mol/l}$, la densité optique (D.O) est maximale pour une longueur d'onde de 663 nm.

Le principe est donc simple : ajouter du BM à une suspension d'argile, une partie sera adsorbée et la partie restante sera dosée par photométrie. La CEC correspond au point de

CHAPITRE III PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES

floculation optimal (quantité maximale de BM adsorbée) (Yan et al. 1996 ; Yan et Stucki, 1999).

Les résultats d'adsorption du BM sur la bentonite purifiée (sodée) sont reportés sur la figure III.7. La CEC correspond au plateau d'adsorption du BM (quantité maximale de BM adsorbée) sur la Bentonite brute est reportée sur la figure III.6.

La capacité d'échange cationique est calculée avec la relation :

$$CEC = (q_{\text{ads}} / m) \times 100$$

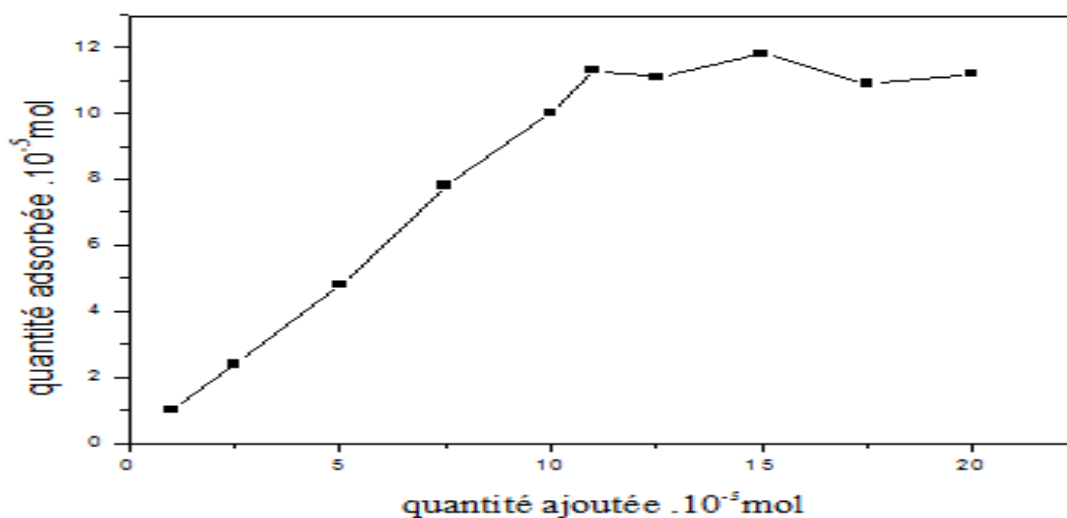


Figure III.6 : Courbe d'adsorption de bleu méthylène (BM) sur la Bentonite brute.

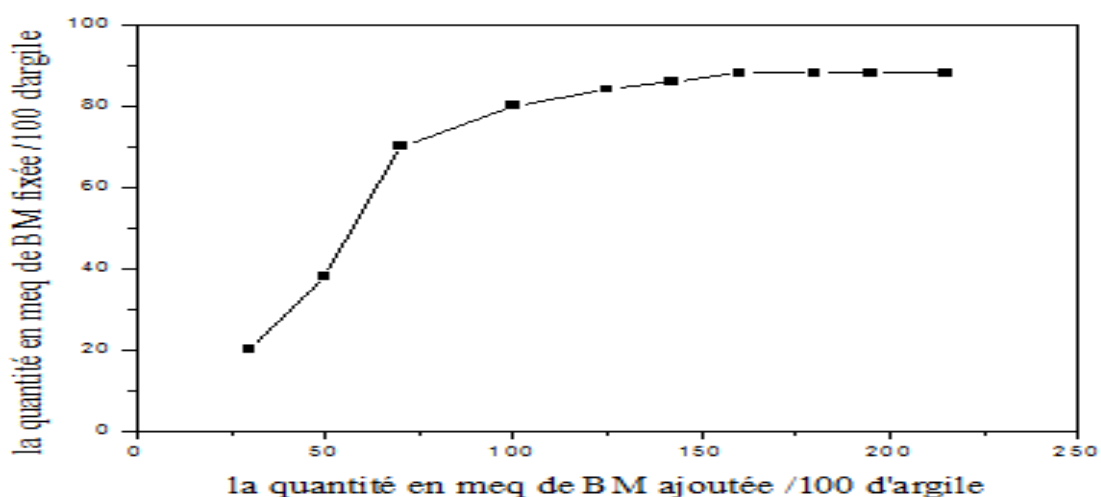


Figure III.7: courbe d'adsorption de bleu de méthylène (BM) sur la bentonite sodée.

La CEC déduite de ces courbes est de 80 meq/100g pour la bentonite brute et 98 meq/100g pour la bentonite sodée.

III.3.1.2. Diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des rayons X a été réalisée successivement sur des échantillons bruts, purifiés et modifiés. Cette analyse permet de contrôler la qualité de la purification de la bentonite et de suivre la variation de la distance interfoliaire de la montmorillonite avant et après intercalation.

III.3.1.2.1. Bentonite brute

Le spectre DRX de la bentonite brute représenté sur la figure 8 révèle l'identité de plusieurs phases minérales cristallisées tels que le quartz et le feldspath tableau 2, ainsi que le caractère majoritaire de la présence du minéral argileux : la montmorillonite.

Les spectres trouvés sont similaires à ceux trouvés lors de la caractérisation d'une montmorillonite (Khalaf et al. 1997). La raie (060) détermine le caractère di- ou trioctaédrique des phyllosilicates.

Un phyllosilicate est dit dioctaédrique lorsque 2/3 des cavités octaédriques sont occupés par un élément métallique ($d_{060} = 1.49 \text{ \AA}$) et trioctaédrique lorsque 3/3 des cavités octaédriques sont occupés par un élément métallique ($d_{060} = 1.52 \text{ \AA}$).

Sur le spectre de la figure 8 sont représentées les bandes hkl caractéristiques des montmorillonites (Magdefrau, 1937; Earley et al. 1953).

Le pic coïncidant à la réflexion (060) est situé à 1.49 \AA environs (1.4961 \AA), valeur qui indique bien la particularité dioctaédrique de la bentonite étudiée. La position observée pour la raie (001) correspond à la valeur relevée dans la littérature ($15 - 16 \text{ \AA}$) (Watanabe et sato, 1988; Yamada et al. 1994; Boeck et al. 1995).

La valeur $d_{001} = 14.79 \text{ \AA}$ de la bentonite étudiée de structure dioctaédrique, correspond à des valeurs observées dans la littérature pour des montmorillonites possédant deux couches de molécules d'eau autour de l'ion Na^+ , situé dans l'espace interfoliaire (Watanabe et sato, 1988; Yamada et al. 1994). Les principales raies sont représentées dans le tableau III.4.

CHAPITRE III PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES

Tableau III.4: Caractérisation de l'argile brute par DRX.

Angle 2θ (°)	Distance(Å)	Plan (hkl)	Phases
6	14.79	(001)	Montmorillonite
20	4.47	(110), (020)	Montmorillonite
25.88	3.45	NI	Cristobalite
26.62	3.34	NI	Quartz
35	2.56	(130), (200)	Montmorillonite
36.40	2.45	(131)	Illite
54.86	1.67	(210)	Montmorillonite
62	1.49	(060)	Montmorillonite

NI : non indexé

III.3.1.2.2. Bentonite purifiée et sodée

Le spectre de la DRX figure 9 de la bentonite purifiée présente les mêmes pics que la bentonite brute. On constate que le minéral principal de l'argile, montmorillonite. On remarque que les impuretés cristallines qui constituent notre argile telle que le quartz et la cristobalite sont éliminées en grande partie lors de la purification figure III.10.

- ✓ Disparition des raies des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26,62^\circ$.
- ✓ Intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 6$ et 29° .
- ✓ L'illite est caractérisée par des raies de faible intensités dont deux raies vers $2\theta = 23,96^\circ$ et $2\theta = 40,51^\circ$.

Ces résultats confirment une bonne purification de notre bentonite.

On remarque que la distance réticulaire (d_{001}) a subi une baisse (elle passe de 14,79 Å dans la bentonite brute à 14,37 Å dans la bentonite purifiée). Cette baisse est due au départ des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ , remplacés par Na^+ de rayon atomique plus petit.

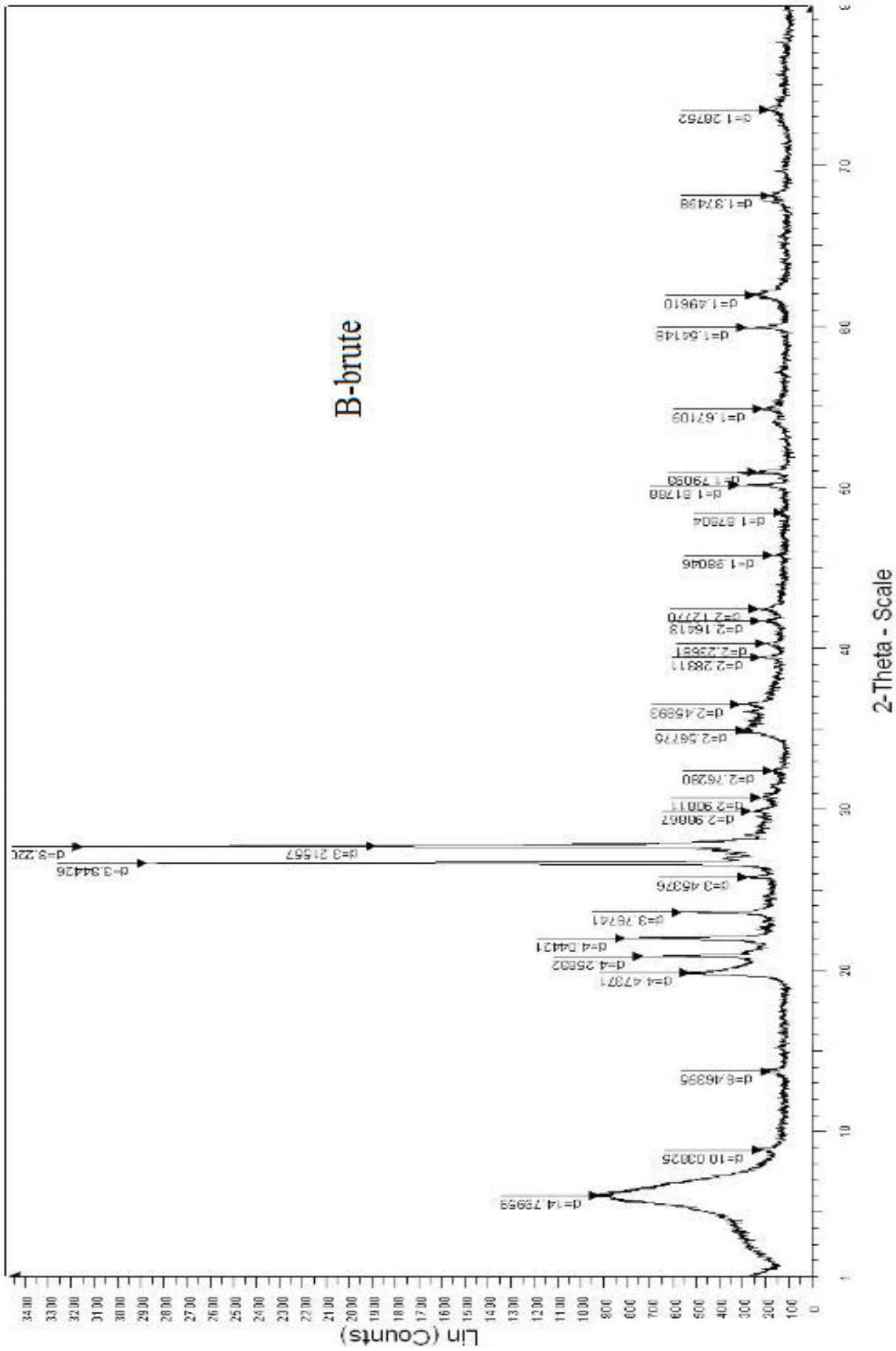


Figure III.8 : Spectre de Diffraction des Rayons X de la bentonite brute (B-brute).

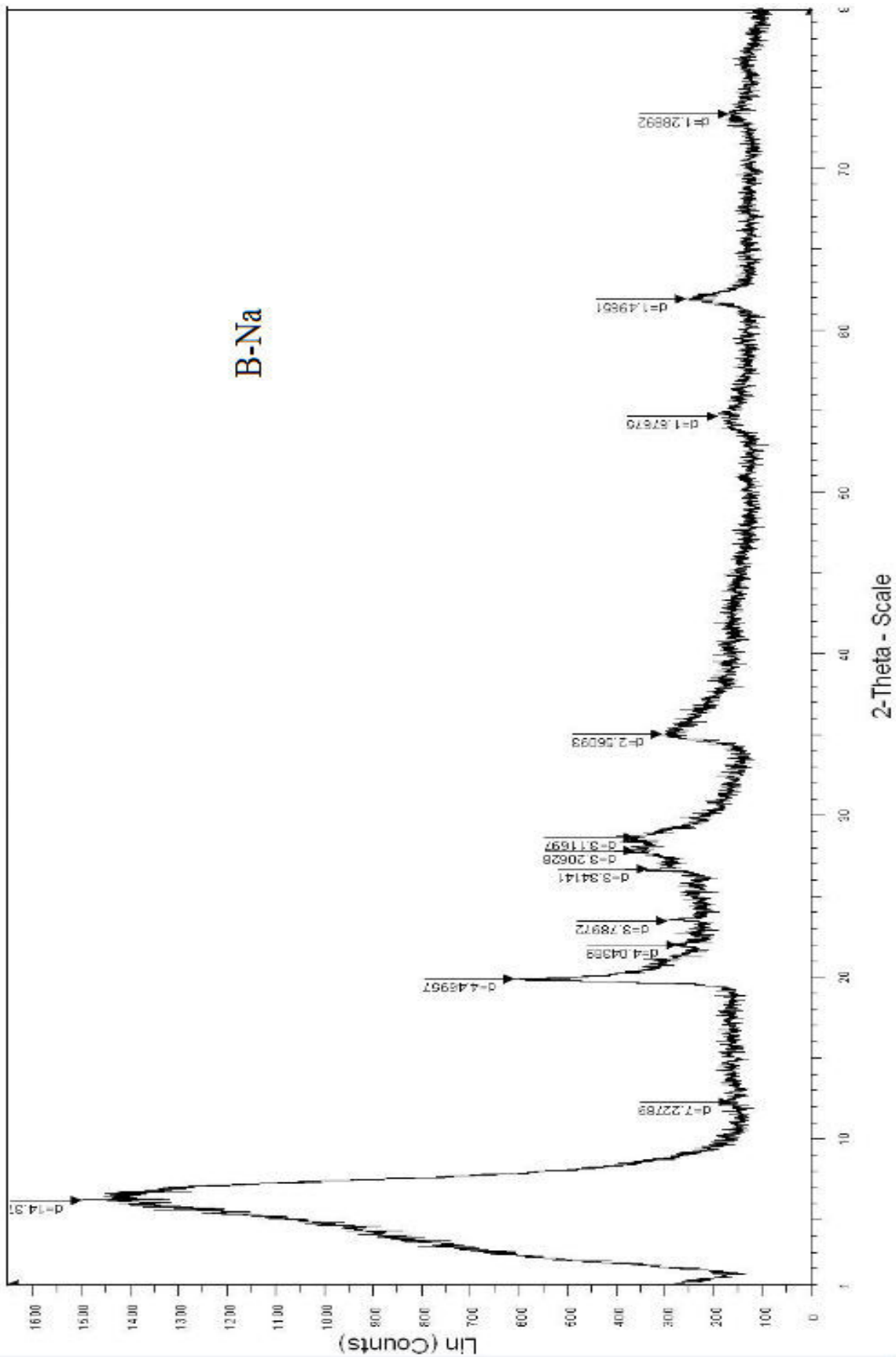


Figure III.9 : Spectre de Diffraction des Rayons X de la bentonite purifiée et sodée (B-Na).

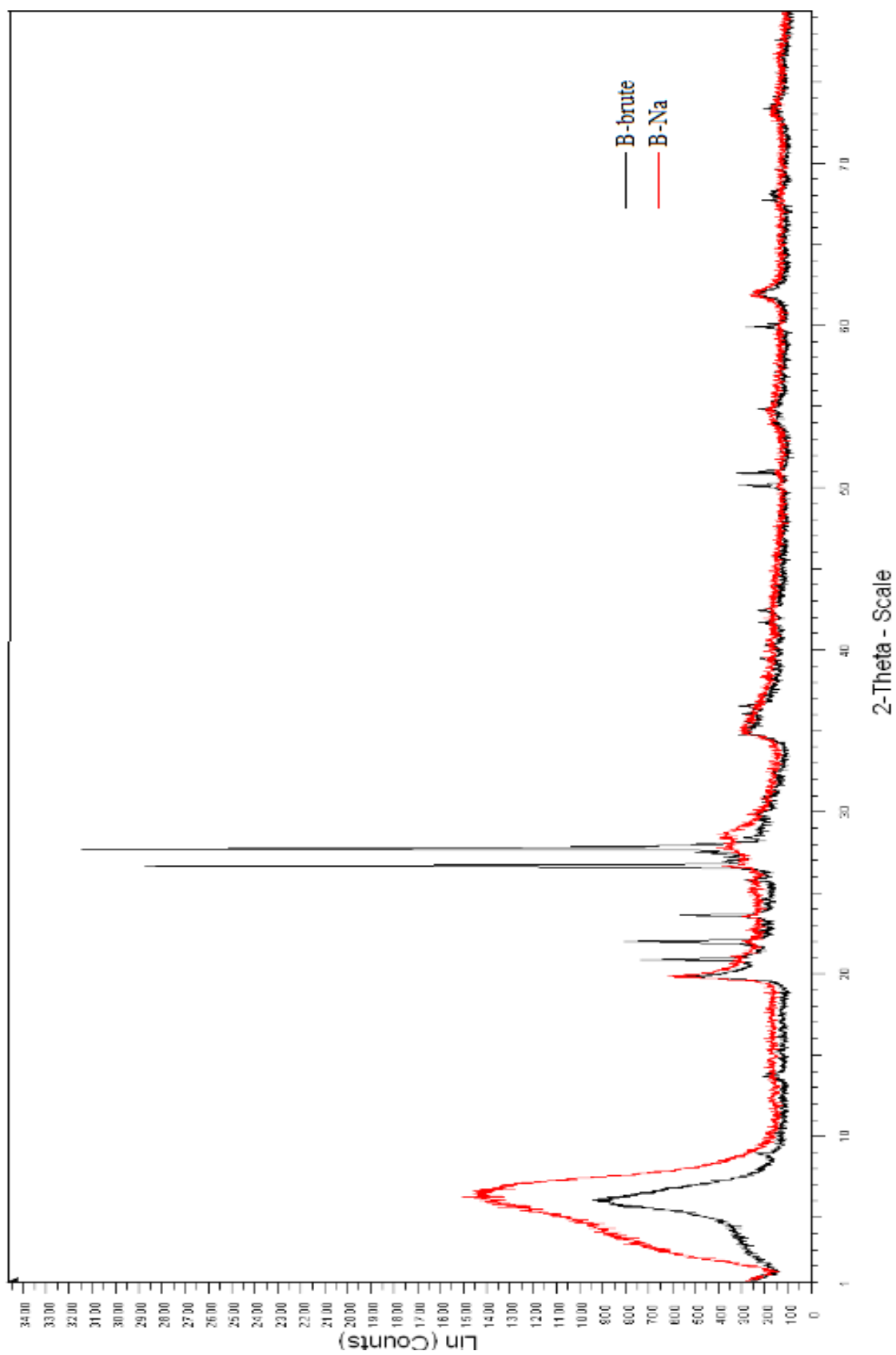


Figure III.10 : Spectre de Diffraction des Rayons X de la bentonite brute et la bentonite purifiée et sodée.

III. 3.1.2.3. Bentonites organophiles

III. 3.1. 2.3.a. Bentonite sodée

L'analyse DRX a été largement utilisée pour clarifier l'agencement du tensioactif adsorbé dans l'espace interfoliaire de l'argile (Bonczek et al. 2002 ; Li et Ishida, 2003 ; Xi et al. 2004).

Les spectres des échantillons organophiles modifiés par l'hexadécyltriméthylammonium bromide B-Na-HTAB de 1xCEC à 5xCEC sont représentés sur la figure III.11. La comparaison avec la bentonite sodée non modifiée montre que le pic correspondant à 14.37Å de la B-Na non modifiée a été déplacé aux plus petits angles par l'intercalation des ions alkylammonium.

Les pics d001 attribués à la bentonite B-Na-HTAB 1xCEC et B-Na-HTAB 2xCEC ont shifté vers l'angle 2θ égal 6° et 5.2° . Ceci montre l'insertion du tensioactif HTAB. Les pic obtenus qui sont bien défini montrent une phase homogène. Le premier spectre donne une distance interfoliaire de 14.93Å et le deuxième spectre une distance de 19.13Å.

Le cas des trois autres échantillons B-Na-HTAB 3xCEC, B-Na-HTAB 4xCEC, B-Na-HTAB 5xCEC est différent.

La charge en ions alkylammonium par rapport à la CEC de la bentonite sodique est importante, les spectres DRX montrent deux structures (phase hétérogène). Les trois distances interfoliaires d001 sont respectivement de 30.93Å (avec un épaulement de 19.55Å), 37.59Å (avec un épaulement de 19.39Å) et 37.59Å (avec un épaulement de 19.39Å).

III. 3.1.2.3.b. Bentonite brute

Nous avons appliqué la modification de la bentonite brute par l'hexadécyltriméthylammonium bromide à différentes concentrations 1xCEC, 1.5xCEC, 2xCEC, 2.5xCEC, 3xCEC et 3.5xCEC. Les spectres DRX de la bentonite brute modifiée sont donnés sur la figure III.12. On observe un déplacement du pic correspondant à la distance interfoliaire d001 de $2\theta = 6^\circ$ ($d = 14.79\text{Å}$) à $2\theta = 4.5^\circ$ ($d = 20.09\text{Å}$) pour la B-brute 1xCEC, et $2\theta = 4.2^\circ$ ($d = 19.93\text{Å}$) pour la B-brute 1.5xCEC. Pour les quatre échantillons 2xCEC, 2.5xCEC, 3xCEC, 3.5xCEC, on obtient presque les mêmes résultats que la bentonite sodée. Les doubles pics pour chaque cas sont respectivement 37.52Å (avec un épaulement de 19.39Å), 37.61Å (avec un épaulement de 19.38Å), 38.49Å (avec un épaulement de 19.47Å) et 37.84Å (avec un épaulement de 19.22Å). L'allure des pics obtenue après modification est liée à la concertation

CHAPITRE III PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES

du tensioactif HTAB et au nombre de molécules intercalées entre les feuillets. Les grandes distances d_{001} à (37.52Å, 37.61Å, 38.49Å, et 37.84Å) sont attribuées à l'arrangement de type paraffinique (Sun et al. 2013).

Vu que les résultats obtenus avec la B-brute modifiée par le HTAB à différentes concentrations (2xCEC, 2.5xCEC, 3xCEC, 3.5xCEC) sont du même ordre que la B-Na modifiée par le HTAB, nous avons réalisé la modification de la B-brute par les quatre autres tensioactifs : DTAB, TMAB, BDMAC, BDTAC à une seule concentration 2xCEC figure III.13. La symétrie des pics DRX et leur intensité montrent la bonne insertion de ces molécules dans l'espace interfoliaire respectivement à 18.01Å, 37.52Å (avec un épaulement de 19.39 Å), 40.71Å (avec un épaulement de 20.44 Å), 18.48 Å et 28.23Å. Nous remarquons que l'espace interfoliaire de la bentonite modifiée augmente lorsque la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif augmente ce résultat a été confirmé dans d'autres travaux (Heinz, H., Vaia, 2007 ; Zaghouane-Boudiaf, 2014).

L'orientation des chaînes alkyles à l'intérieur de l'espace interfoliaire joue un rôle important dans les interactions qui peuvent avoir lieu entre adsorbant et adsorbat. D'après Lagaly (Lagaly et al. 1976). L'organisation des chaînes alkyles dans l'espace interfoliaire dépend de plusieurs facteurs tel que : la densité des cations interfoliaires, la densité de charge de l'ion alkylammonium et la longueur de sa chaîne ce qui explique que les ions alkylammoniums peuvent adopter plusieurs arrangements dans l'espace interfoliaire. La géométrie de la surface et le degré de l'échange peuvent aussi jouer un rôle important (Lagaly et al. 1976).

Ainsi, Gherardi (Gherardi, 1998) décrit l'organisation d'ions alkylammonium (dont les chaînes carbonées possèdent plus de douze groupements méthylène) dans le cadre d'adsorptions supérieures à la CEC et ses conséquences sur l'organisation multi-échelle des montmorillonites en solution aqueuse. Elle constate que si la concentration initiale en ions est égale à la CEC de la montmorillonite, l'argile est totalement hydrophobe et floccule du fait des interactions entre chaînes carbonées. Les particules primaires sont alors composées de 7 à 8 feuillets. En revanche, lorsque la concentration est supérieure à la CEC de la montmorillonite (jusqu'à 1,5 fois la CEC), un réarrangement se produit dans les galeries conduisant à une organisation paraffinique qui donne une structure plus aérée. Les distances interfoliaires augmentent jusqu'à 20 Angströms. Les particules primaires sont composées d'un nombre plus réduit de feuillets (4 à 5). De plus, avec un tel excès d'ions, une deuxième couche vient

CHAPITRE III PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES

s'adsorber sur les surfaces extérieures des particules par des liaisons de Van der Waals (Kahr et Madsen 1995 ; Xie et al. 2001 ; Favre et Lagaly, 1991). Cette couche d'ions recombines à leur contre ion peut rendre un caractère hydrophile ou polaire à la surface des particules de montmorillonite et faciliter leur redispersion dans l'eau. Enfin, pour des concentrations initiales en ions allant de 1.5 à 2 fois la CEC, la surface externe des agrégats est totalement recouverte par la seconde couche adsorbée et on constate une distribution des distances interfoliaires bimodale, centrée sur deux valeurs : 20 et 35 Angströms. Les travaux de modélisation de Hackett et al. 1998 ont montré que les chaînes alkylammonium présentaient dans les galeries une forte tendance à se localiser sur la surface des feuillets tant que la densité de matière dans la galerie reste faible. Les chaînes sont alors dans un état de mobilité proche de l'état liquide. L'augmentation de la longueur de chaîne et/ou de la densité de matière dans la galerie augmente le degré d'ordre jusqu'à ce que la distance interfoliaire augmente, à afin obtenir une structure plus stable énergétiquement. Le passage d'une monocouche à une bicouche puis à un arrangement pseudotrimoléculaire se fait pas à pas en fonction de la densité de matière dans la galerie. Pospisilet al. 2001 ont récemment mis en évidence que l'augmentation de la concentration en ions alkylammonium lors de l'échange cationique permettait d'obtenir des distances interfoliaires plus importantes dues à l'obtention de structures paraffiniques dans les galeries. Ils calculent également l'énergie nécessaire à l'exfoliation de la montmorillonite en fonction de la structure de la galerie et concluent que les montmorillonites modifiées en grande quantité par des ions à longue chaîne carbonée peuvent être exfoliées plus facilement.

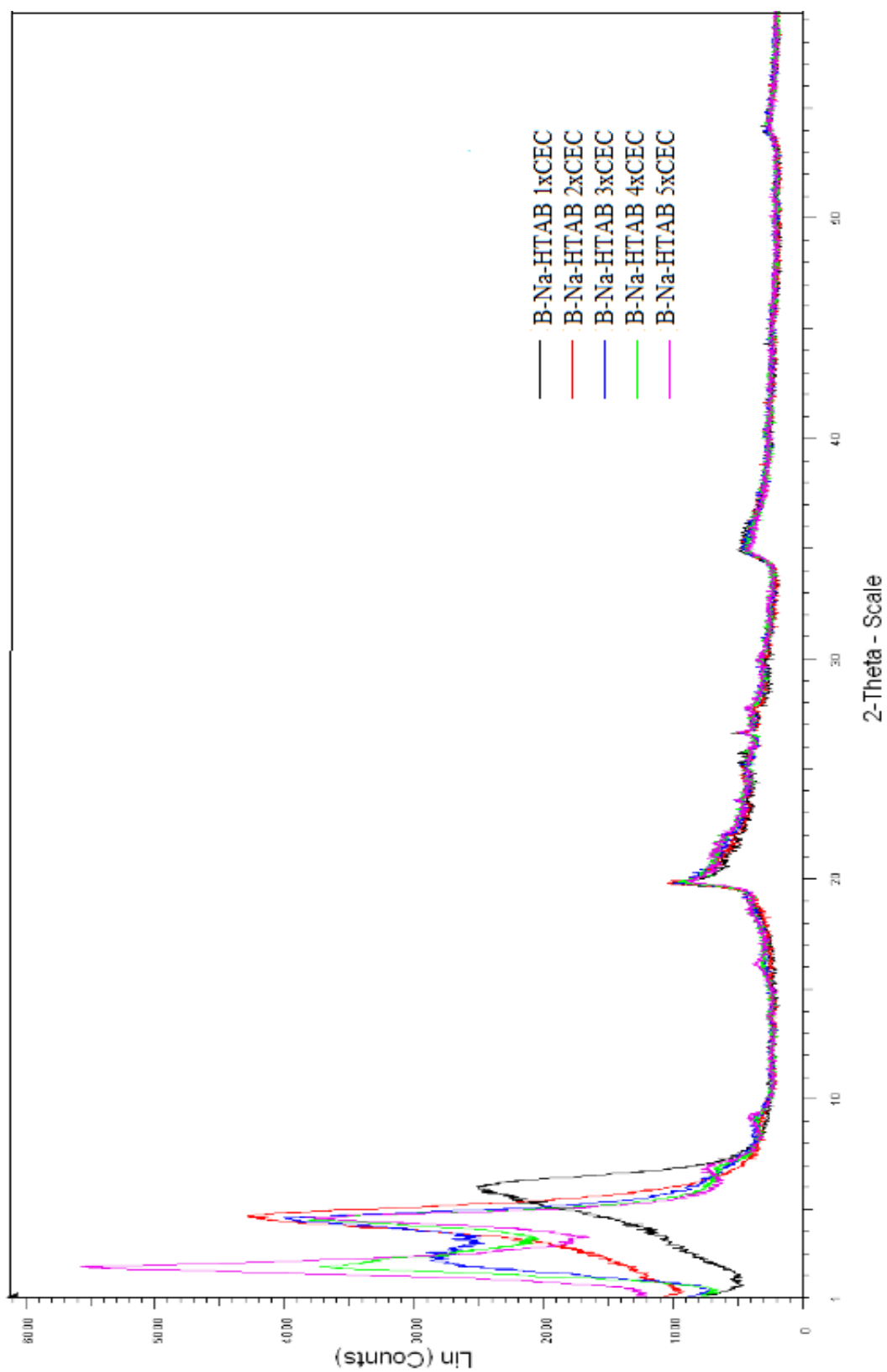


Figure III.11 : Spectre de Diffraction des Rayons X de la bentonite sodée modifiée par l'hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) à différentes CEC.

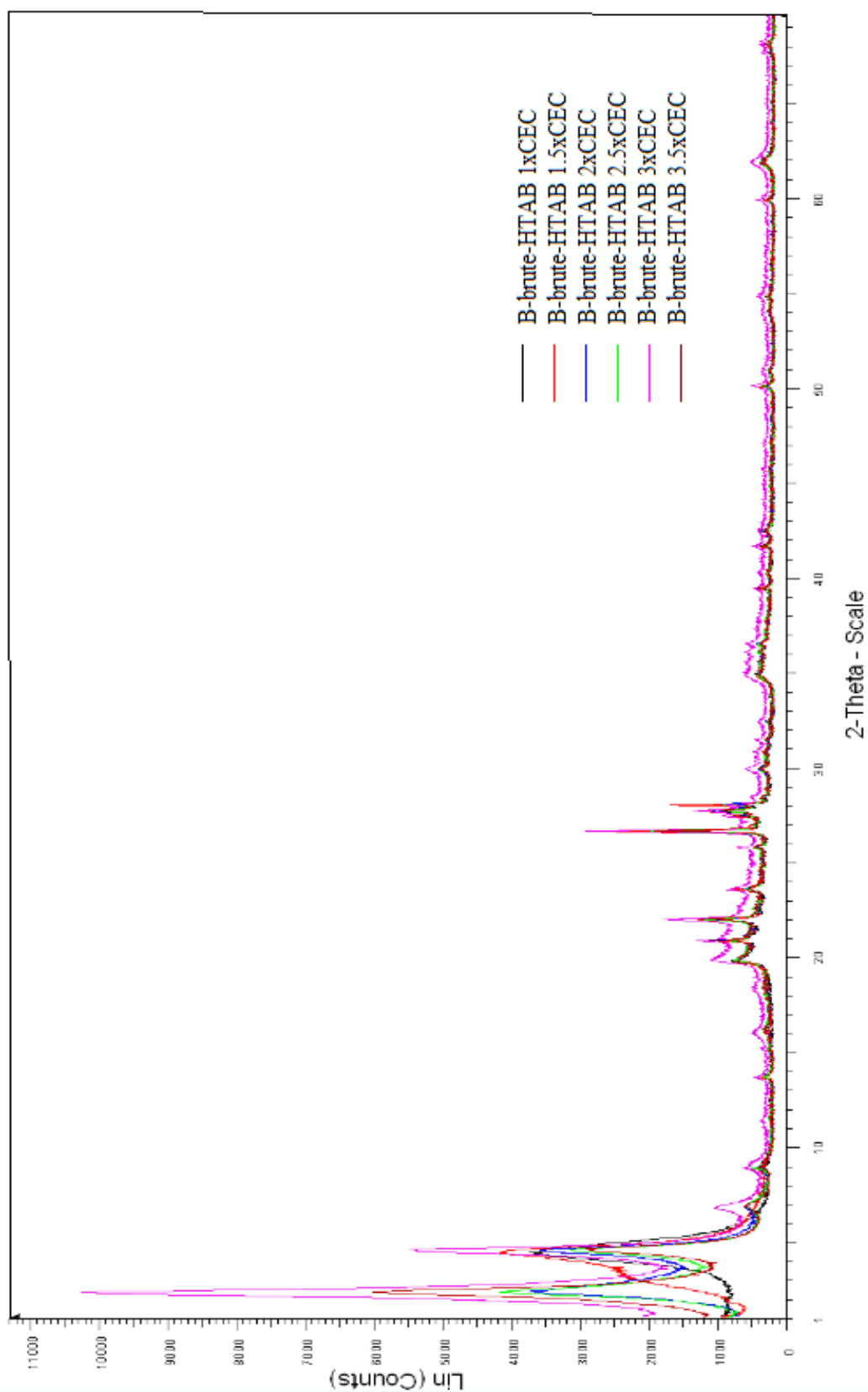


Figure III.12 : Spectre de Diffraction des Rayons X de la bentonite brute modifiée par l'hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) à différentes CEC.

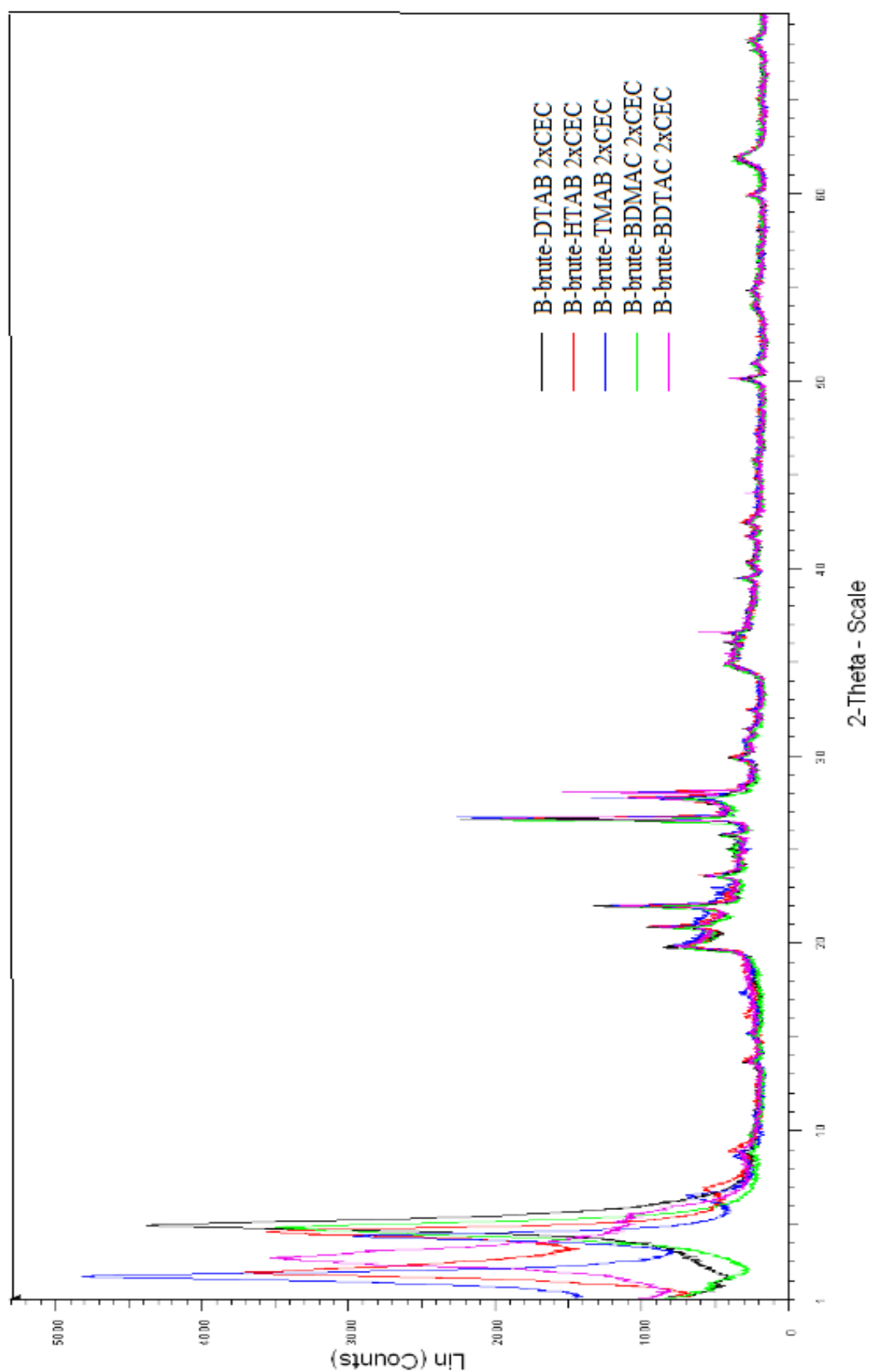


Figure III.13 : Spectre de Diffraction des Rayons X de la bentonite brute modifiée par différents tensioactifs à 2xCEC.

III.3.1.3. IR

III.3.1.3.1. Bentonite brute et bentonite sodée

La spectroscopie FTIR est une technique rapide, économique, facile et non destructive. C'est une technique courante de caractérisation pour les argiles, elle permet entre autre de déterminer leurs structures à partir des vibrations de leurs réseaux. Elle est très sensible aux modifications de la structure d'argile résultant d'un traitement chimique ou physique. Néanmoins cette technique est complémentaire de la diffraction des rayons X.

L'Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) est souvent utilisé pour étudier les interactions de l'eau avec les smectites. La plupart de ces études se sont concentrées sur les modes de vibration fondamentale de l'eau H-O-H (Farmer et Russell, 1971 ; Frost et al. 1998). Les vibrations d'élongation Si-O et les modes H-O-H de l'eau de la montmorillonite ont été largement étudiées (Yan et al. 1996 ; Yan, et Stucki, 1999).

Les figures III.14, III.15 représentent les spectres IR de la bentonite brute (B-brute) et la bentonite purifiée et sodée (B-Na). Nous distinguons la présence de bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse et des impuretés cristallines. L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Par exemple pour le groupement OH, la position de la bande d'absorption va dépendre du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique), de la nature dans les sites octaédriques et du taux d'occupation (Yan et Stucki, 1999 ; Salerno et al. 2001).

Liaison OH

Les spectres montrent deux bandes d'adsorption situées entre 3000 et 3700 cm^{-1} et entre 1600 et 1700 cm^{-1} :

- ✓ Les bandes qui s'étalent entre 3300 et 3700 cm^{-1} caractérisent la montmorillonite et correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.
- ✓ La bande située à 1632.56 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée (entre les feuillets).

Liaisons Si-O

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

- ✓ Une bande intense entre 900 et 1100 cm^{-1} (est centrée vers 990.74 cm^{-1}) correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O

CHAPITRE III PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES

- ✓ Une bande peu intense caractéristique des vibrations de déformation Al-OH apparaît à 918 cm^{-1} .
- ✓ Les bandes situées entre 400 et 600 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl, SiOMg et Si-O-Fe.

Liaisons M-OH (M=Al, Mg, Fe)

- ✓ Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 800 et 918 cm^{-1} . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 443.73 et 516.59 cm^{-1} .

La comparaison des deux figures 14 et 15 montre une disparition de certaines bandes du spectre de montmorillonite sodée, la bande située à 1460 cm^{-1} caractéristique des carbonates. Cette comparaison laisse apparaître une augmentation de l'intensité des pics du spectre de la montmorillonite sodée à cause de la disparition des impuretés.

III.3.1.3.2. Bentonites organophiles

La figure III.16 représente les spectres IR de la bentonite sodée traitée et modifiée par le HTAB à différentes concentrations, de $1x\text{CEC}$ à $5x\text{CEC}$. La B-brute modifiée avec le HTAB à différentes concentrations $1x\text{CEC}$, $1.5x\text{CEC}$, $2x\text{CEC}$, $2.5x\text{CEC}$, $3x\text{CEC}$, $3.5x\text{CEC}$ est représentée sur la figure III.17, et la figure III.18 représente la B-brute modifiée par le DTAB, TMAB, BDMAC et BDTAC à une seule concentration $2x\text{CEC}$.

Pour avoir des informations précises nous avons représenté sur la Figure III.19 les spectres IR de la B-brute, la B-Na et la B-Na modifiée par le HTAB à $2x\text{CEC}$. On observe une forte réduction de la bande d'absorption située entre 3200 et 3500 cm^{-1} indiquant le nouveau caractère hydrophobe des argiles modifiées. L'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives à la présence des molécules organiques dans l'échantillon B-Na-HTAB à $2x\text{CEC}$, confirme l'insertion réelle du tensioactif HTAB dans la bentonite sodée. Ces bandes d'absorption sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements des molécules organiques intercalées (Williams et Fleming, 1966). La bande située vers 2850 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence des liaisons $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Les vibrations de valence de la liaison $-\text{C}-\text{H}$ sont localisées à 2923 cm^{-1} . La bande située vers 2926 cm^{-1} est due aux vibrations de valence des groupes $\text{CH}_3-\text{N}-$ de la B-Na modifiée par HTAB. Les bandes caractéristiques de la liaison $\text{C}-\text{N}-$ se situent entre 910 et 1000 cm^{-1} et sont très intenses pour les composés de type $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, les bandes situées à 1469 cm^{-1} sont

CHAPITRE III PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES

attribuées aux vibrations de déformation des groupes $-CH_3$. Les bandes caractéristiques des ammoniums quaternaires avec effet de masquage par les vibrations de déformation Al-OH 926 cm^{-1} sont localisées vers 920 et 726 cm^{-1} . Les spectres IR des argiles traitées aux alkylammoniums montrent une forte atténuation de l'intensité des bandes d'absorption relatives au groupement OH, indiquant le remplacement des molécules H_2O par celles de HTAB. La présence de cette bande dans les matériaux organophiles, peut être due à l'existence des groupements OH dans les complexes polycationiques interfoliaires.

La figure III.20 montre les spectres IR des tensioactifs DTAB, HTAB, TMAB, BDMAC, BDTAC seuls.

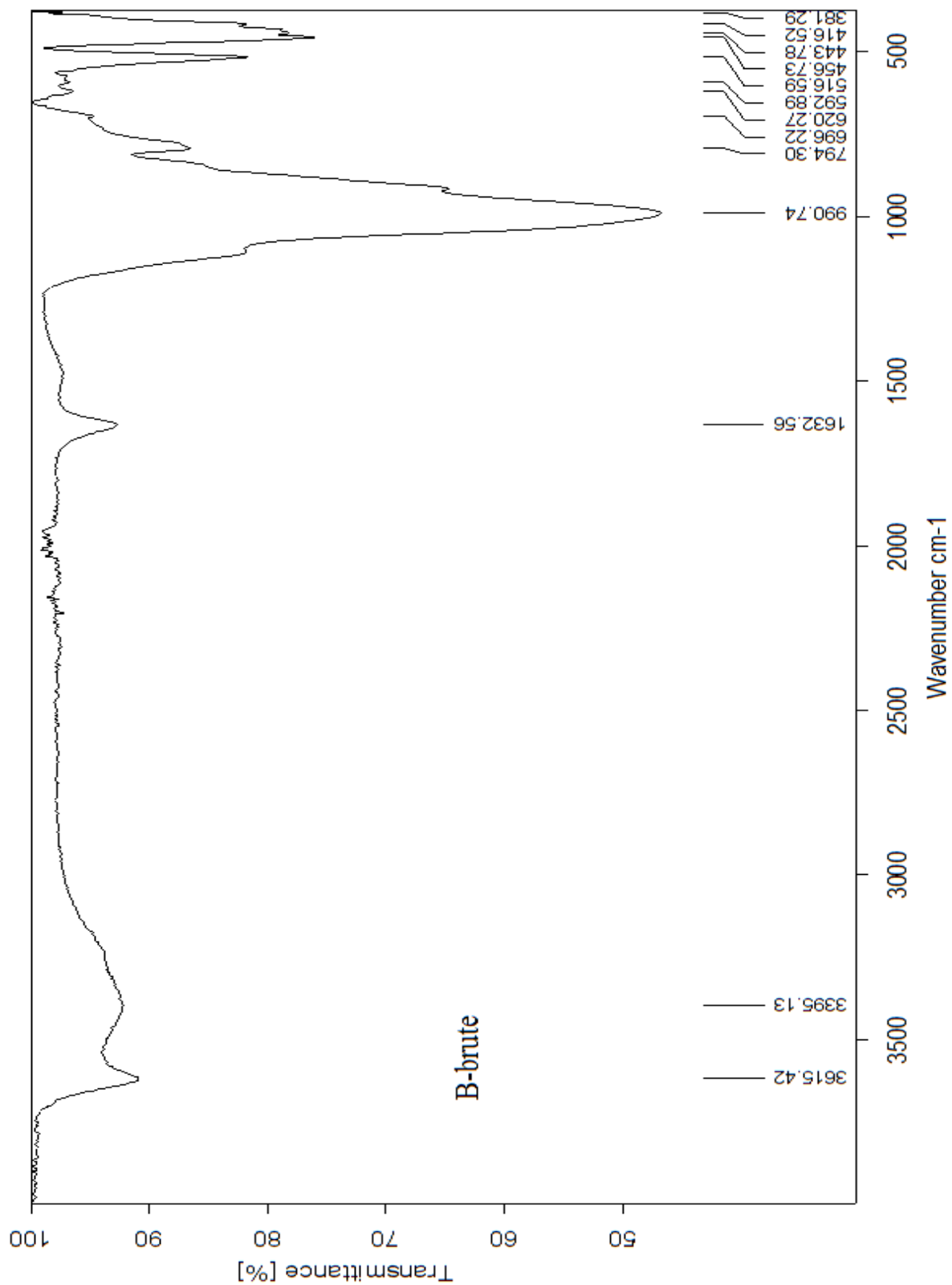


Figure III.14 : Spectre IR de la bentonite brute (B-brute).

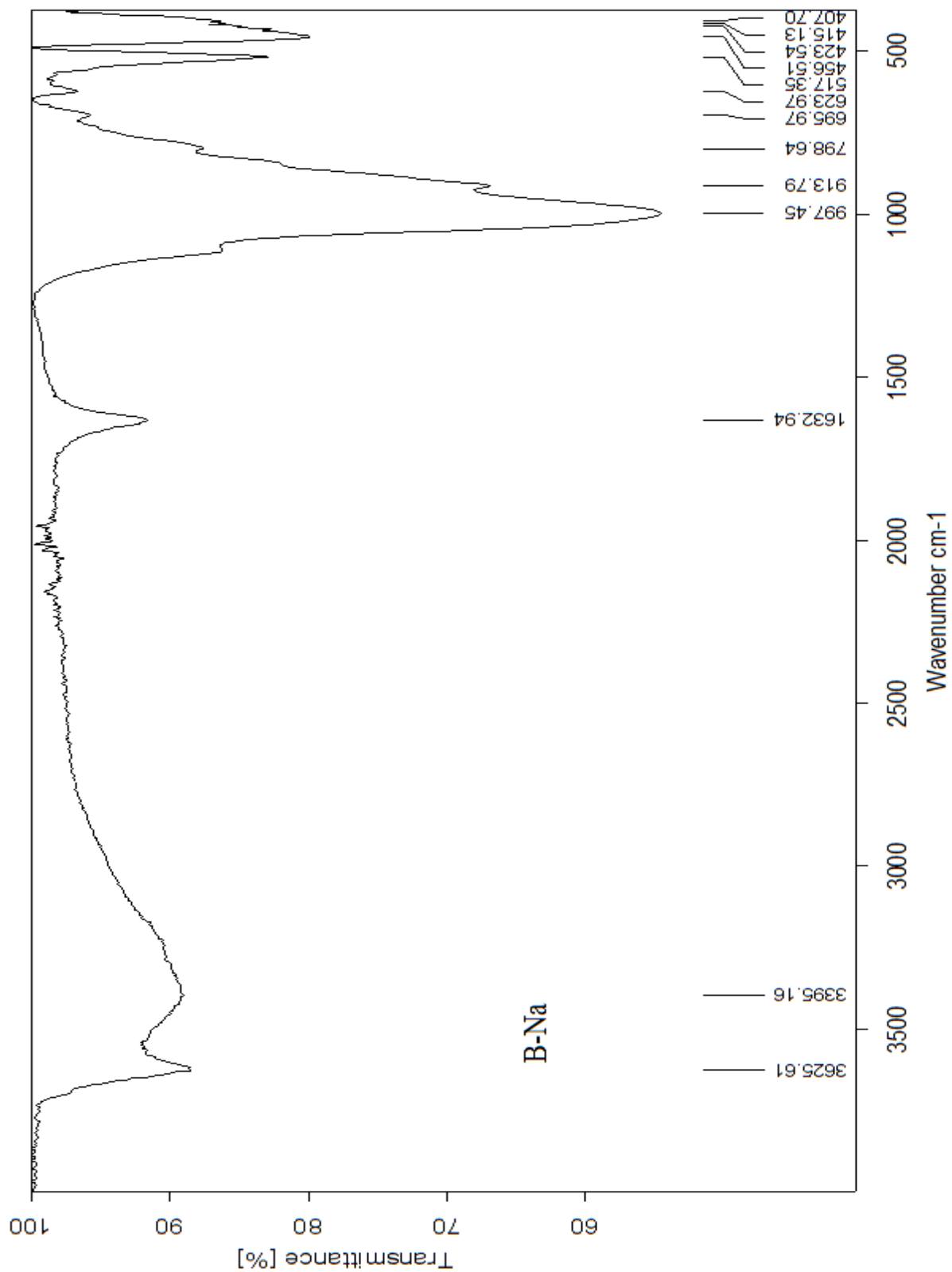


Figure III.15 : Spectre IR de la bentonite purifiée et sodée (B-Na).

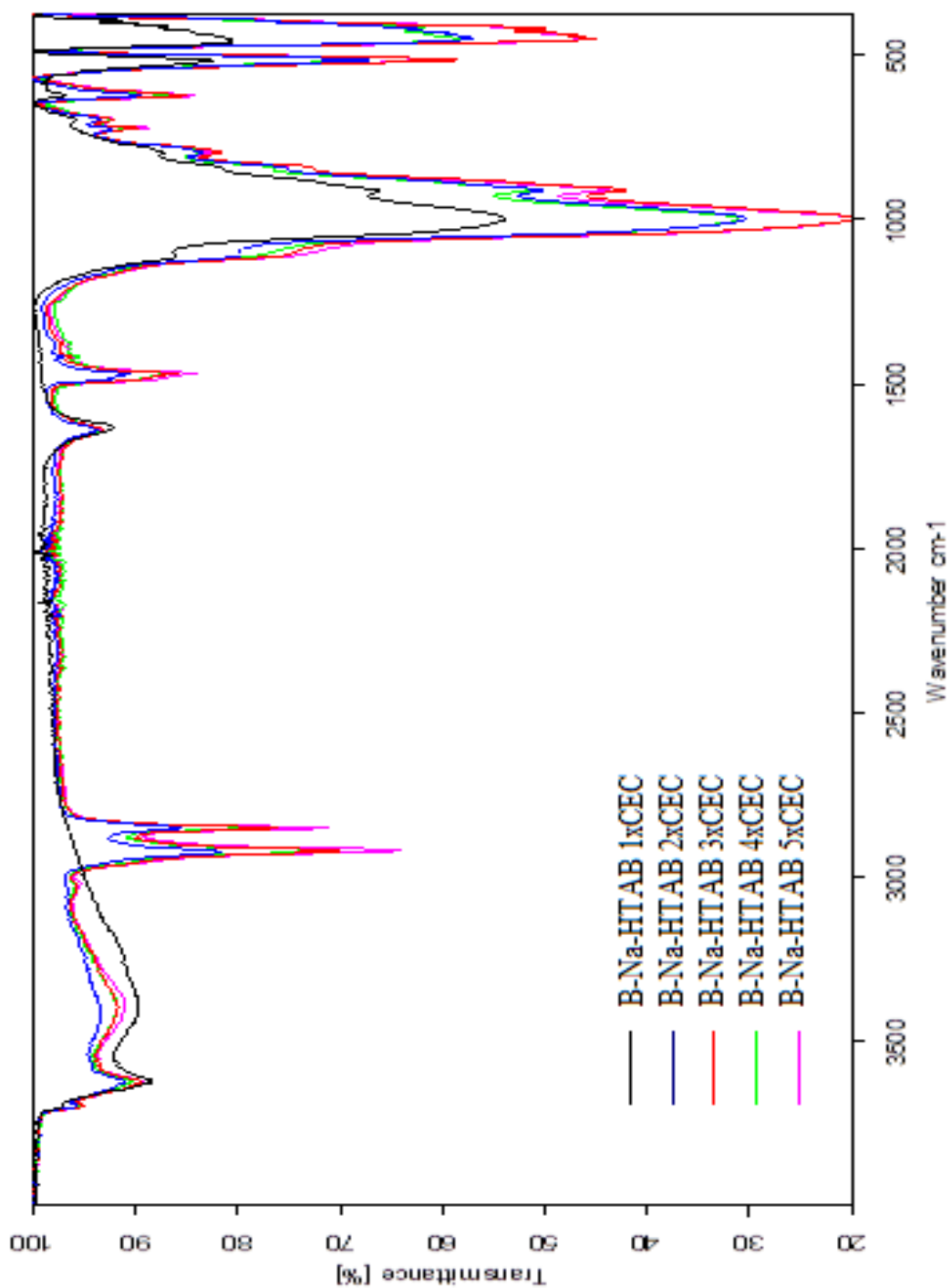


Figure III.16 : Spectre IR de la bentonite sodée modifiée par l'hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) à différentes CEC.

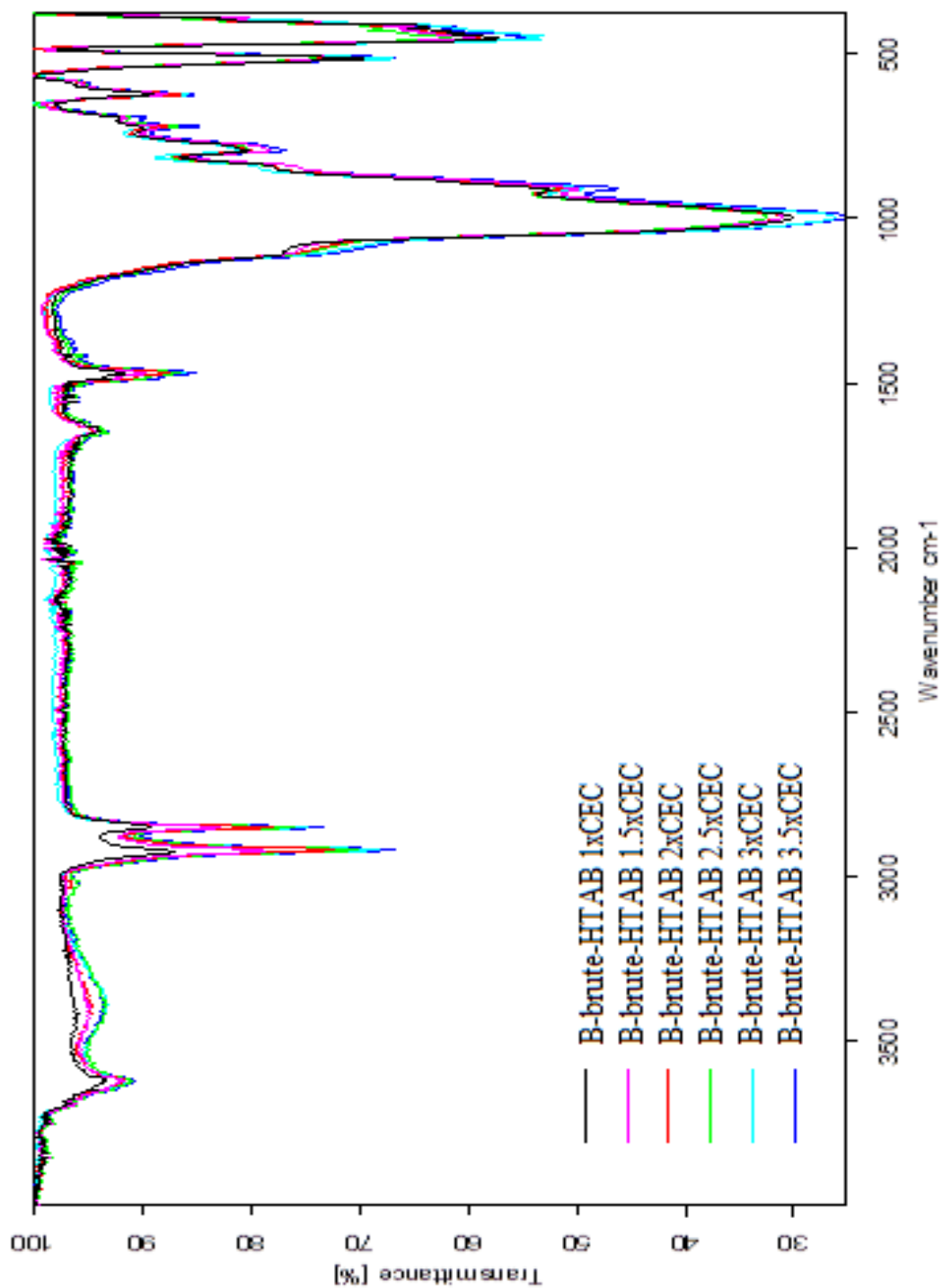


Figure III.17 : Spectre IR de la bentonite brute modifiée par l'hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) à différents CEC.

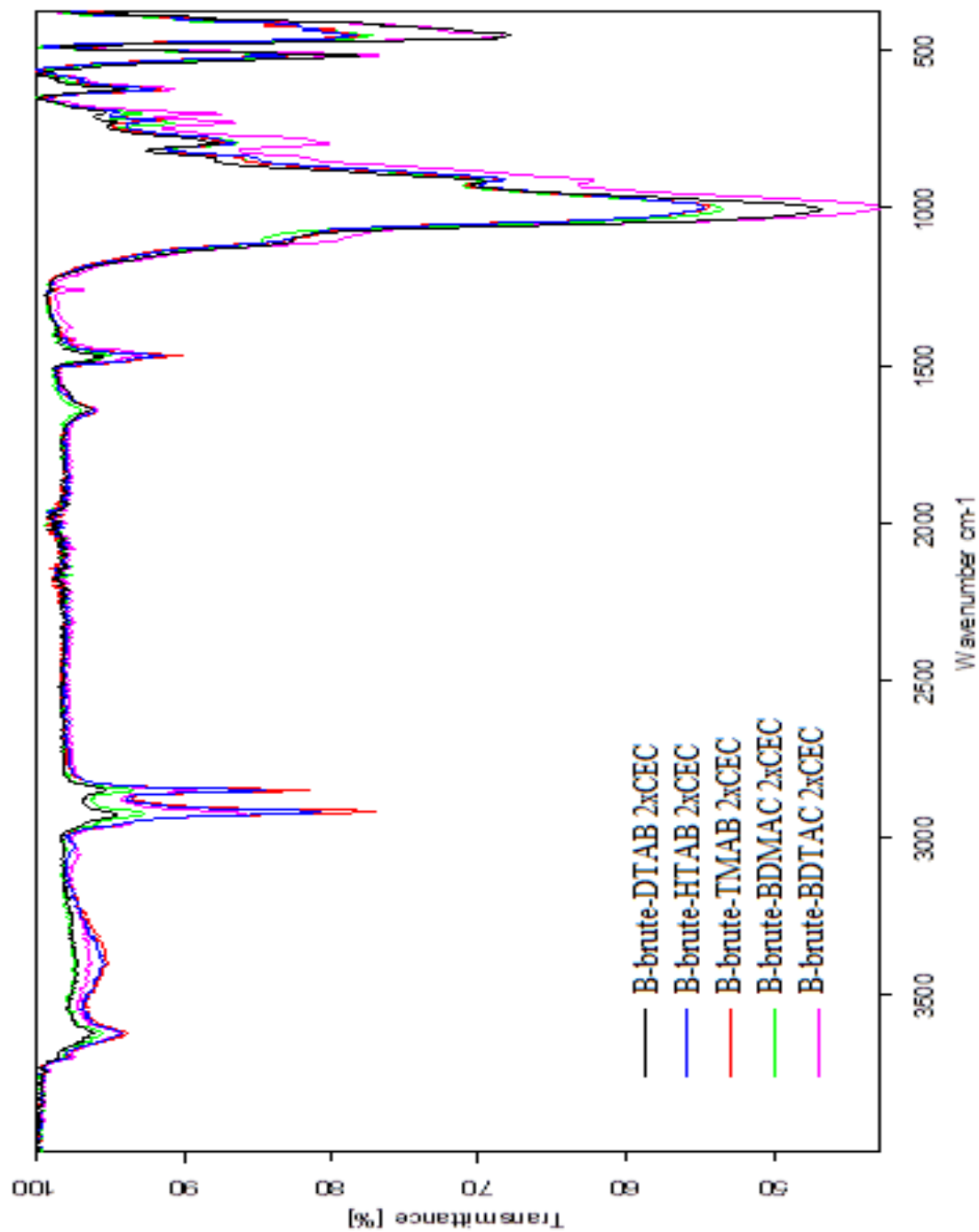


Figure III.18 : Spectre IR de la bentonite brute modifiée par différents tensioactifs à une seule concentration 2xCEC.

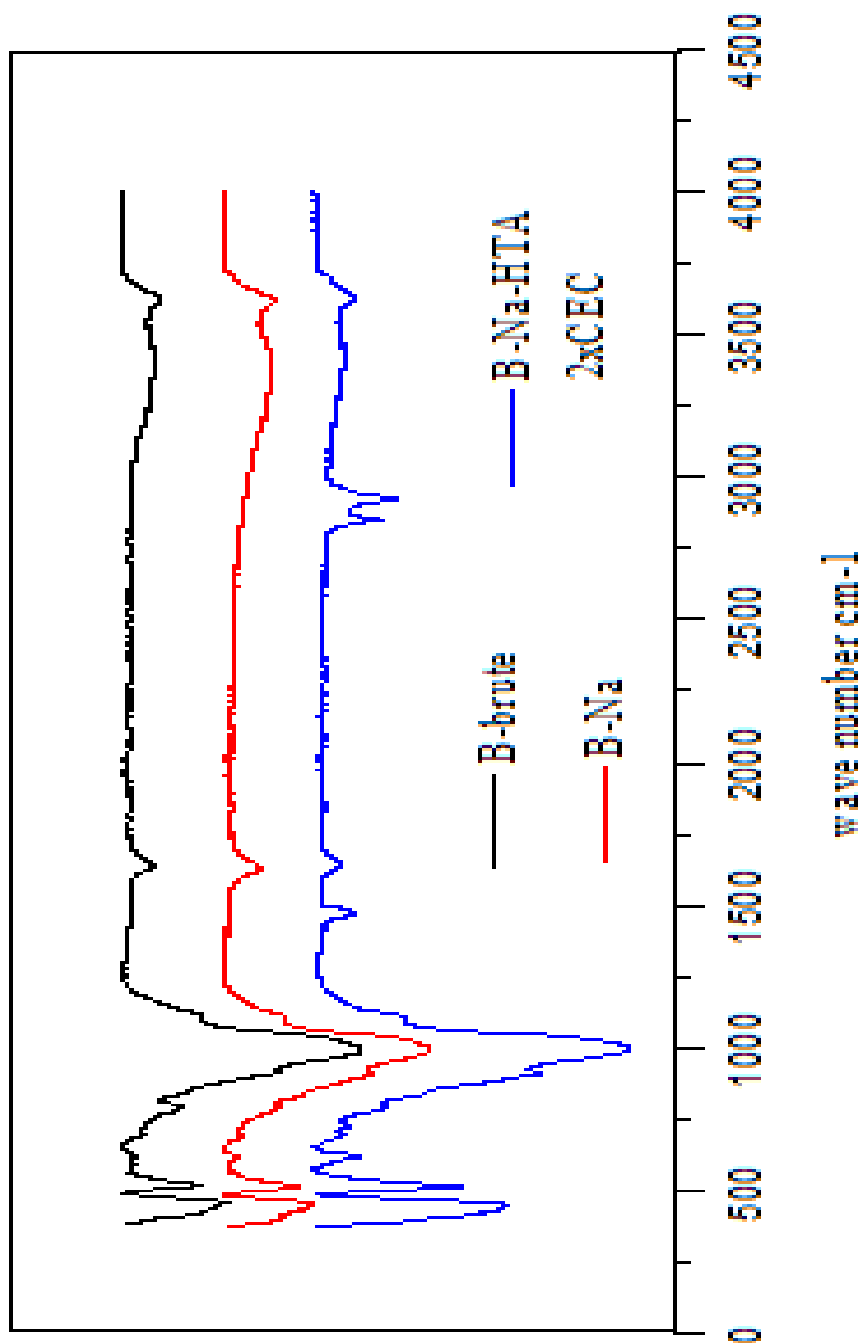


Figure III.19 : Spectre IR de la bentonite brute, la bentonite sodée et de la bentonite sodée modifiée par l'hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) à une seule concentration 2xCEC.

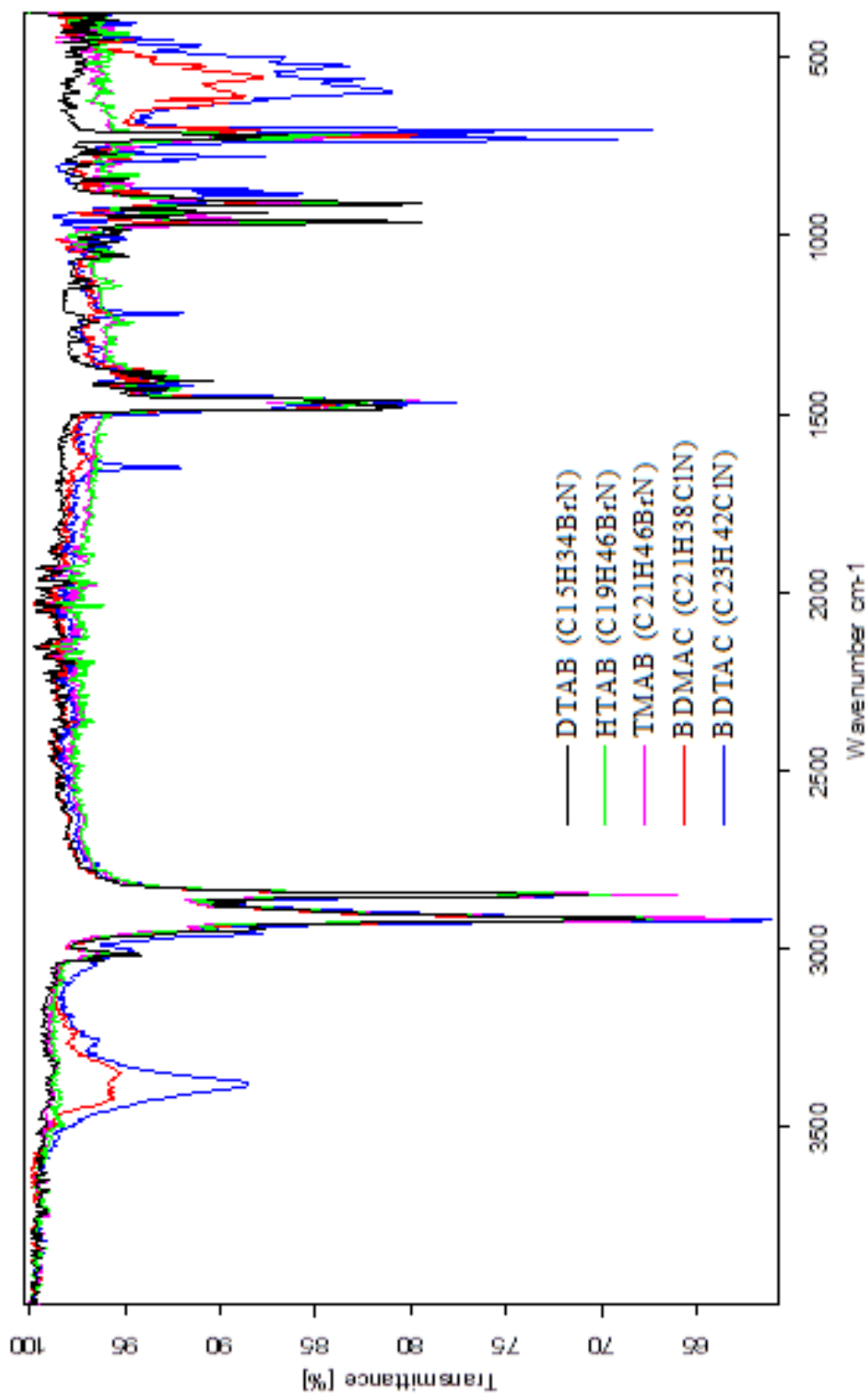


Figure III.20 : Spectre IR des différents tensioactifs.

III.3.1.4. Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermique a été employée pour explorer la structure du complexe B-brute-BDTAC. La figure III.21 montre les étapes multiples de la décomposition du matériau ; une perte de poids importante est observée entre 200 et 500°C. Cette perte est due à la décomposition des molécules du produit organique intercalé dans les couches de la bentonite. Cette perte est plus importante par rapport à celle observée pour la B-brute avant modification. On remarque aussi que la dégradation commence à partir de 300°C ce qui montre que ce matériau est adapté à toute utilisation dans cette gamme de température par contre aucune perte de masse n'est observée entre 700 et 850 °C ce qui témoigne de la stabilité thermique à des températures élevées.

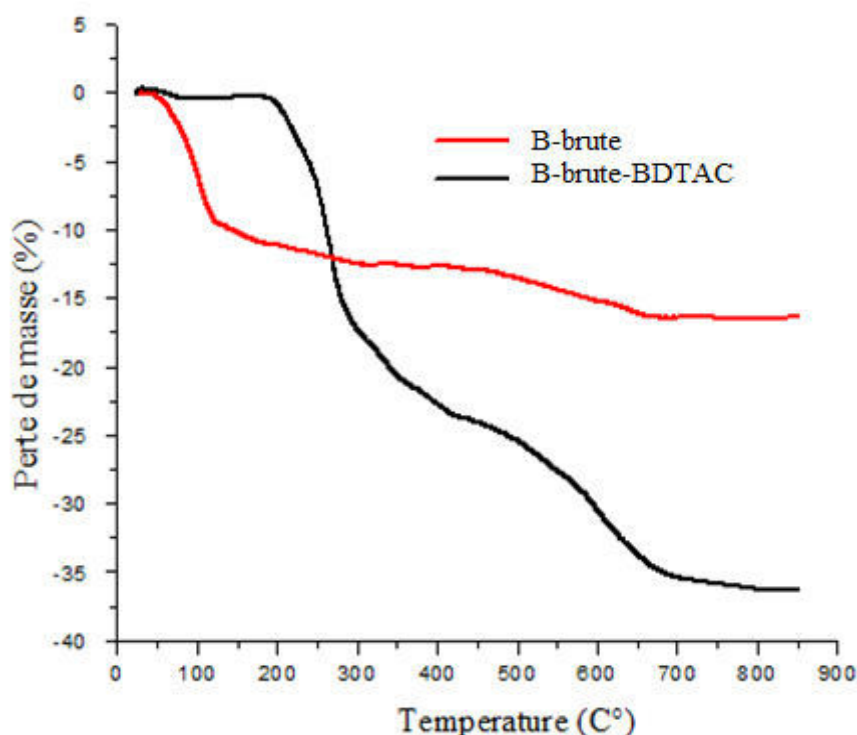


Figure III.21 : Courbes isothermes de l'ATG de la B-brute et la B-brute-BDTAC.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons consacré un descriptif détaillé de procédés de traitement suivis pour la préparation et la modification des matériaux argileux, ainsi que les méthodes

CHAPITRE III PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES

d'analyse utilisées, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR) et l'analyse thermique.

- ✓ Les fractions argileuses, dites aussi fines, majoritairement riches en minéraux argileux dont la taille des particules est inférieure à 2 μm , ont été isolées avec succès par sédimentation à partir des dispersions stables des argiles, après qu'elles soient préalablement traitées par les différentes attaques chimiques de purification et homionisées.
- ✓ Les spectres IR confirment l'intercalation des tensioactifs par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules de tensioactif dans les échantillons des bentonites modifiées.
- ✓ Les bandes allant de 2921 à 2931 cm^{-1} et de 2850 à 2853 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence des liaisons $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$ et un pic de faible intensité de 1468 à 1472 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation des groupements CH_3 . Les résultats de la DRX ont montré que nous avons réussi à préparer des matériaux avec des espaces interfoliaires assez importantes par la chaîne de l'alkylammonium. Le succès de l'intercalation est principalement vérifié par la mesure de l'augmentation de la distance réticulaire d001. La valeur de l'espace interfoliaire de la bentonite sodée (B-Na) organophile a augmenté de 14.37 Å à 37.59 Å dans le cas du HTAB et de 18.01 Å, 37.52 Å, 40.71 Å, 18.48 Å et 28.23 Å dans le cas de la bentonite brute (B-brute) intercalée avec le HTAB, DTAB, TMAB, BDMAC, BDTAC respectivement. Cette différence est expliquée par la concentration et la taille des molécules utilisés et leur mode d'arrangement dans les galeries de la bentonite. Plus le diamètre moléculaire est grand, plus l'intercalation est importante et la diffusion des produits dans les couches intercalaires est profonde.
- ✓ La stabilité thermique de la bentonite brute modifiée (B-brute- BDTAC) est confirmée pour des températures élevées allant jusqu'à 850 °C.

CHAPITRE IV:
L'ADSORPTION DU 2,4,6-
TCP SUR B-BRUTE-BDTA

L'objectif de ce chapitre est de mettre en valeur l'efficacité des matériaux que nous avons préparés par modification. Il y a peu de travaux réalisés sur l'élimination des polluants par la B-brute-BDTA c'est la raison pour laquelle nous l'avons choisi pour notre étude d'adsorption du 2,4,6- Trichlorophénol (2,4,6-TCP).

Nous allons tout d'abord donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments qui influent sur l'adsorption.

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

IV.1. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. Il voulait différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain, ce terme désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de la désorption (Gaballah et Kilbertus, 1998).

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide. Très souvent, l'adsorption des molécules organiques par les argiles est réalisée au laboratoire à l'aide de la technique en ' batch '. Cette technique consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations initiales et à l'équilibre. L'adsorption en système batch utilisé à l'échelle du laboratoire est comme tout processus de transfert, régi par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé; il fait appel au potentiel des forces, au gradient de concentrations et à la force de diffusion dans les pores.

IV.2. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées.

IV.2.a. La physisorption (adsorption physique): Où les forces entre les molécules et le solide sont du type de Vander waals. Elle provient de la dissymétrie des atomes de la surface du solide.

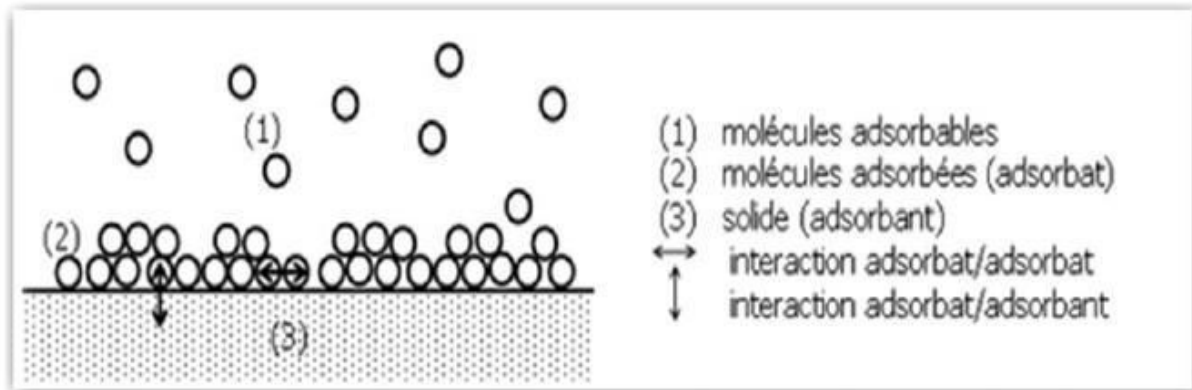


Figure IV.1 : Schéma de l'adsorption physique.

IV.2.b. La chimisorption (adsorption chimique): Dans laquelle le gaz et le substrat établissent des liaisons covalentes ou ioniques et créent des nouvelles espèces chimiques en surface. Lorsque la température augmente, la chimisorption va pouvoir avoir lieu sur certains sites privilégiés de la surface: les sites de chimisorption.

IV.3. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours suivi par un processus thermique qui peut être exothermique ou endothermique ; dont la mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption est donnée par la relation de Van T'hoff :

$$\log K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{T} \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

$$K_c = C_e / (C_0 - C_e) \quad (\text{IV.2})$$

K_c : Constante d'équilibre, ΔH : L'Enthalpie (cal/mole), ΔS : Variation de l'Entropie (cal/mole.K), C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât, C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât, T : Température absolue (K).

IV.4. Isotherme d'adsorption

Plusieurs chercheurs ont proposés des modèles, pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) est la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relation non cinétique $q_e = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes.

IV.4.1. Type d'Isothermes d'Adsorption

Selon la classification de l'U.I.C.P.A. pour le cas de l'adsorption en phase gazeuse, cinq formes d'isotherme peuvent être distinguées (Figure IV.2):

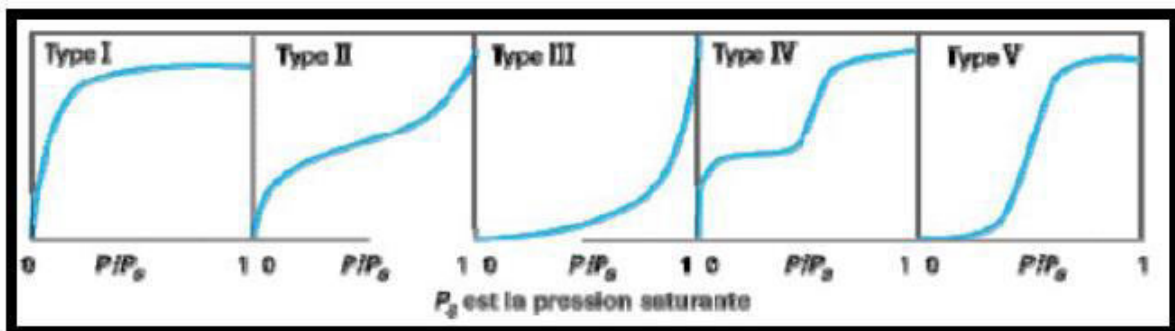


Figure IV.2 : Classification des isothermes d'adsorption (Krishman et Anirudhan, 2003).

Ces formes d'isotherme se rencontrent aussi en solution aqueuse, en phase gazeuse. Nous associons généralement ce type d'isotherme aux propriétés physiques de l'adsorbant.

- **Une isotherme de type I** est caractérisée par un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès des faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents.
- **Les isothermes de type II et III** sont observées dans le cas d'adsorbant ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à une condensation capillaire. L'isotherme de type III met en évidence une formation de multicouches dès des faibles concentrations. Ce comportement traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide.
- **Les isothermes de type IV** sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbât à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface

sont plus fortes que celles entre les molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que lorsque la première couche est pleine.

- **Les isothermes de types V** sont aussi caractérisées par des échantillons microporeux avec formation de multicouches dès des faibles concentrations. Comme c'est le cas des isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interaction plus fortes entre les molécules qu'entre les molécules et l'adsorbant.

Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz, mais cette vision apparait moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important.

$$q_e = f(C_e)$$

Afin d'étudier le pouvoir d'adsorbant de nos échantillons, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et de Freundlich (Krishman et Anirudhan, 2003).

IV.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

En 1918, l'isotherme proposée repose sur les hypothèses suivantes (Desjardins, 1997).

- ✓ Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- ✓ Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- ✓ L'activité d'un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents.
- ✓ Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par l'adsorbant.

IV.5.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de la surface par une monocouche (figure IV.3).

L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir, du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées. Et cela a conduit à la déduction d'autres types de modèle d'adsorption (Langmuir, 1918). L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (IV.3).

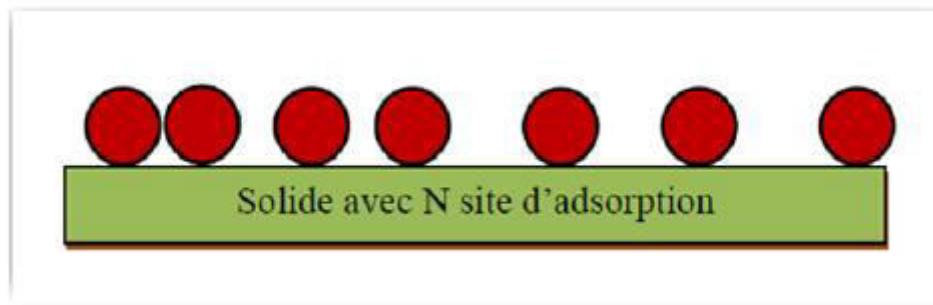


Figure IV.3 : Modèle d'adsorption de Langmuir.

$$q_e = q_m [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \quad (\text{IV.3})$$

K_L ($L \cdot mg^{-1}$): constante de Langmuir,

q_e ($mg \cdot g^{-1}$): quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre,

q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$): capacité maximale d'adsorption,

C_e ($mg \cdot L^{-1}$): concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbée, le terme ($K_L \cdot C_e$) peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbât en phase liquide:

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (\text{IV.4})$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme ($K_L \cdot C_e$) devient largement supérieur à 1. Cela implique que q_e tend vers q_m .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne:

$$\frac{1}{q_e} = \left[\left(\frac{1}{q_m \cdot K_L} \right) \cdot \left(\frac{1}{C_e} \right) + \left(\frac{1}{q_m} \right) \right] \quad (\text{IV.5})$$

L'équation obtenue est une droite sous forme de pente $1/q_m \cdot K_L$ et son ordonnée prend l'origine à $1/q_m$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation: q_m et K_L .

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation (adimensionnel) R_L , qui est calculé par la relation suivante:

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0) \quad (\text{IV.6})$$

C_0 étant la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution. Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit:

Défavorable pour $R_L > 1$; Linéaire pour $R_L = 1$; Irréversible pour $R_L = 0$; Favorable pour $0 < R_L < 1$.

IV.5.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes (figure IV.4). Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejet (Freundlich, 1906).

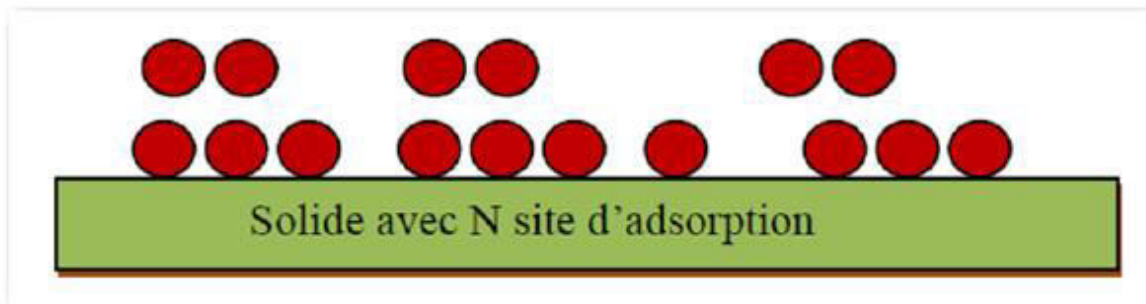


Figure IV.4 : Modèle d'adsorption de multicouche.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique (IV.7).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{IV.7})$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g); C_e : concentration à l'équilibre (mg/L); K_F : capacité tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g), n : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption. Ou K_F et $1/n$ sont les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire par l'équation suivante:

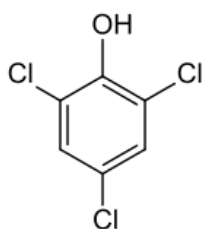
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{IV.8})$$

Il s'agit de l'équation d'une droite sous forme de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$ (concentration initiale en soluté), à condition que $C_0 = \text{Reste}$ une constante, on obtient la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudié.

IV.6. Etude de l'adsorption du 2, 4, 6-Trichlorophénol sur la bentonite brute modifiée par BDTAC

IV.6.1. Choix du polluant

Le choix de la molécule 2,4,6-TCP a été motivé par sa toxicité car le 2,4,6-TCP a été classé par l'EPA (EPA, 2002) comme un des 21 polluants les plus toxiques donc l'étude de son impact sur l'environnement est primordiale.



Formule brute : $C_6H_3Cl_3O$

Masse Molaire : 197.45 g/mol

IV.6.2. Détermination de la longueur d'onde λ_{\max} du (2,4,6-TCP)

Avant d'entamer l'étude cinétiques d'adsorption du 2,4,6-Trichlorophénol, on a d'abord déterminé la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est favorable en grande proportion qui est obtenue directement par balayage automatique entre 200 et 350 nm.

La vérification de la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié a été aussi effectuée. La longueur d'onde maximale du (2,4,6-TCP) obtenue est 290.64 nm.

Sur la base de ce résultat, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le polluant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

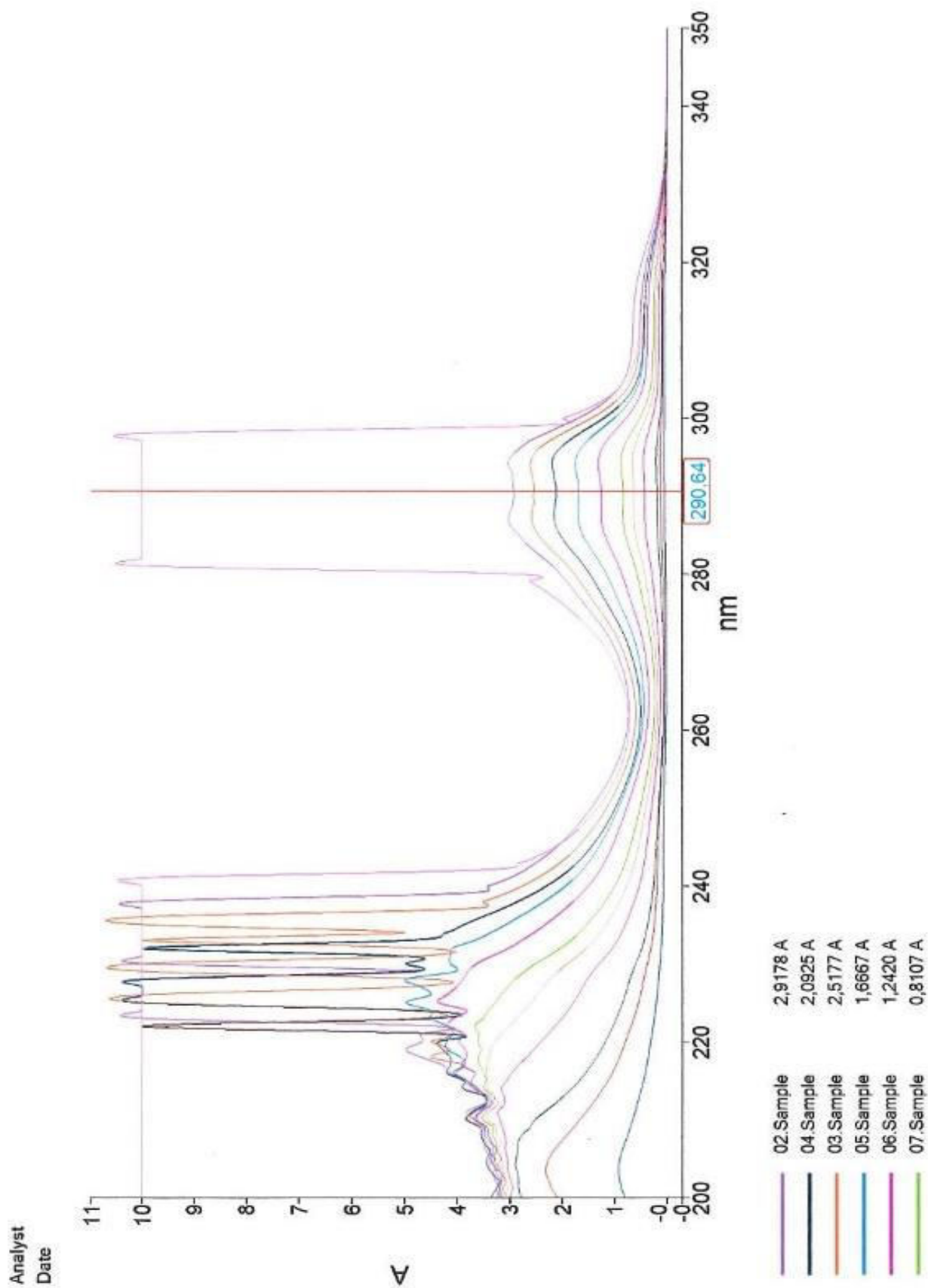


Figure IV.5 : Courbe de balayage du 2,4,6-Trichlorophénol.

IV.6.3. Établissement de la courbe d'étalonnage

Les concentrations des solutions du (2,4,6-TCP) ont été analysées en mesurant leurs absorbance à 290.64 nm sur un spectrophotomètre UV-Vis de type *PERKIN ELMER- Lambda 45*.

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations pour le (2,4,6-TCP) a été obtenue en employant les solutions de concentrations comprises entre 0 et 350 mg/l Figure IV.6. Les données expérimentales rapportées dans la figure IV.6 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,9999$). On peut donc, dire que la loi de B er Lambert est bien vérifiée.

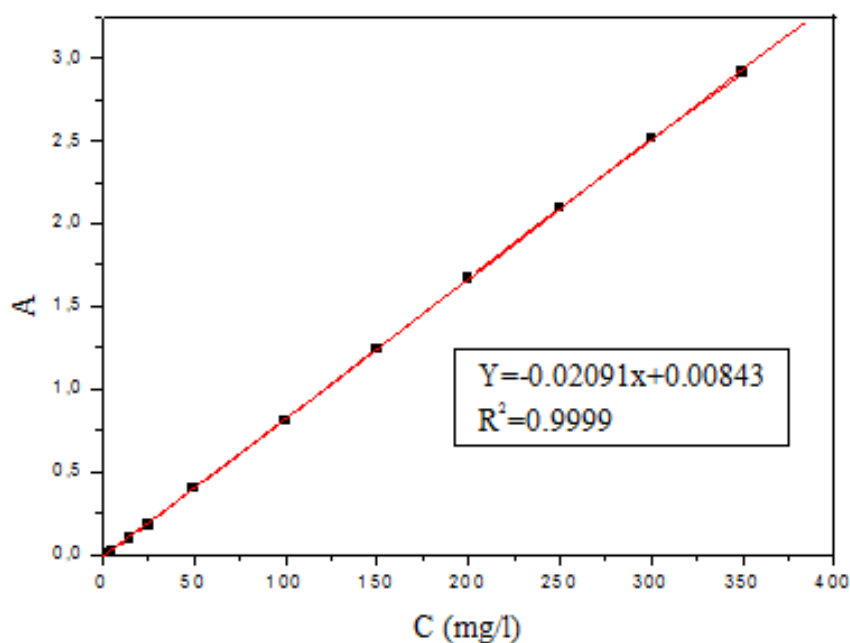


Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage du 2,4,6-Trichlorophénol.

IV.7. Adsorption du 2,4,6-Trichlorophénol sur la B-brute-BDTAC

IV.7.1. Optimisation des paramètres d'adsorption

Les paramètres influençant l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC tel que: la température, le pH, la concentration de la molécule adsorb e, le temps de contact et la masse de la bentonite brute modifiée B-brute-BDTAC ont été examinés. Le pourcentage d'adsorption du TCP a été calculé selon la relation (IV.9).

$$Adsorption \% = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (IV.9)$$

Ci et Ce sont les concentrations initiales et celle à l'équilibre du 2,4,6-TCP.

IV.7.1.1. Influence de la masse

Dans cette partie de notre travail, nous avons fait varier la masse de la bentonite brute modifiée (B-brute-BDTA) de (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 et 90 mg) dans des béchers de 100ml. L'adsorption a été réalisée à température ambiante ($19 \pm 2^\circ \text{C}$) sous une agitation constante 180tr/min, une concentration initiale du polluant (2,4,6-TCP) 100 mg/l, un pH initial = 4, un volume $V = 50 \text{ ml}$ et un temps de contact 2 heures. Des volumes de 5 ml de chaque échantillon ont été prélevés, centrifugés et la concentration du TCP a été déterminée à l'aide d'un spectromètre (Lambda 45-UV-Vis) à la longueur d'onde ($\lambda_{\text{max}} = 290.64 \text{ nm}$).

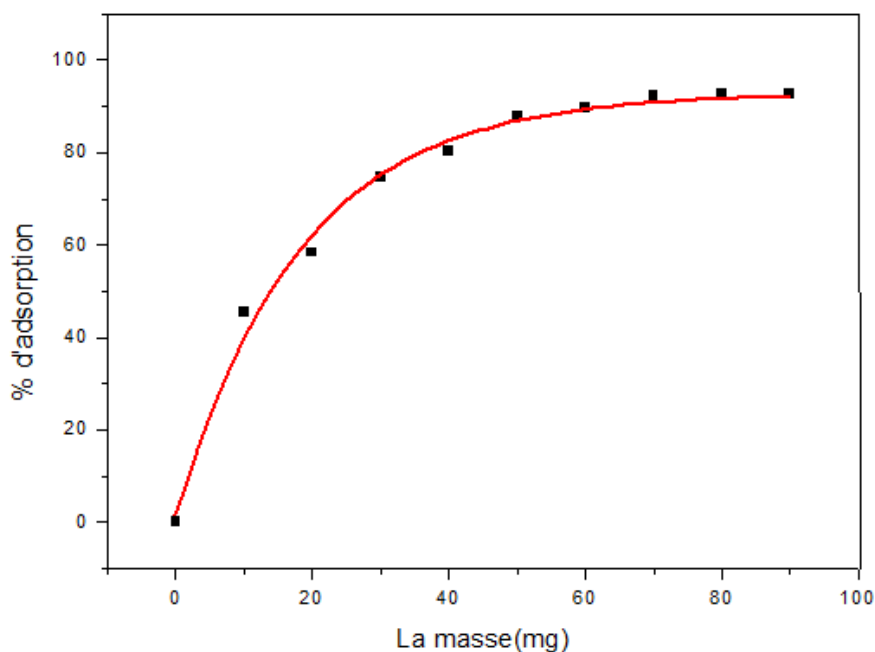


Figure IV.7 : Influence de masse de la B-brute-BDTAC sur l'adsorption du 2,4,6-TCP; Volume de solution = 50 ml; Concentration = 100 mg/l; Temps de contact = 120 min; Vitesse d'agitation = 180 tr/min; pH = 4; Température = 19°C .

Les résultats de la variation de la masse de l'adsorbant B-brute-BDTAC (10-90 mg) indiquent que le pourcentage d'élimination est maximal (92.93 %) pour une masse d'argile de 70 mg, mais au-delà de cette valeur l'influence de la masse devient quasiment constante comme le montre la figure IV.7. L'augmentation du pourcentage d'élimination peut être expliquée par le fait que lorsqu'on augmente la masse de l'adsorbant, on augmente la surface spécifique et le nombre des sites d'adsorption, et donc l'élimination du 2,4,6-TCP.

IV.7.1.2. Influence de la concentration

Pour examiner l'influence de la concentration du 2,4,6-TCP sur le rendement d'élimination de ce dernier par la B-brute-BDTA. On fait varier la concentration du polluant organique de (5, 10, 15, 20, 25, 50, 100 et 150mg/l) dans une série de béchers de 100ml, les paramètres qui suivent sont maintenus constants à température ambiante : masse de la bentonite brute modifiée = 70 mg, temps de contact 2heures et pH = 4. Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 180tr/min. Après la séparation adsorbant-adsorbat, la concentration du TCP a été déterminée par le spectromètre.

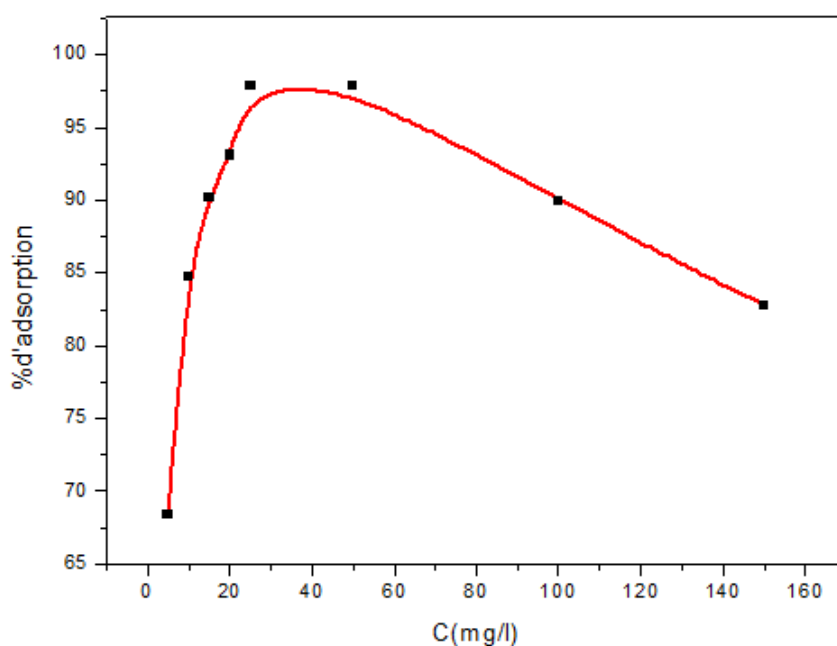


Figure IV.8 : Influence de la concentration du 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC; Volume de solution =50 ml; Masse d'adsorbant= 70 mg; Temps de contact = 120 min; Vitesse d'agitation = 180 tr/min; pH = 4; Température = 19°C.

La figure IV.8 montre que le pourcentage d'adsorption est maximal pour des concentrations faibles en 2,4,6-TCP. Cette valeur diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant mais reste élevé (97.88 %) pour 50 mg/l. Ce phénomène est dû à la saturation des sites d'adsorption.

IV.7.1.3. Influence du temps de contact

Pour étudier l'influence du temps de contact sur l'élimination du 2,4,6-TCP nous avons fait varier le temps entre 10 et 90 minutes à température ambiante sous agitation

constante 180 tr/min. Des prélèvements de 5 ml de chaque échantillon ont été centrifugés et la concentration du 2,4,6-TCP a été déterminée à l'aide du spectromètre.

Les résultats de la cinétique d'adsorption du 2,4,6-TCP sur l'argile brute modifiée, sont représentés en pourcentage d'adsorption en fonction du temps d'agitation, sur la figure IV.9, l'allure de la courbe montre deux étapes :

une adsorption du polluant très rapide depuis le début de l'expérience dans les 15-20 min, cela est dû à la disponibilité des sites de surface libre de l'argile organophile qui traduit l'augmentation linéaire de la capacité d'adsorption du 2,4,6-TCP avec le temps.

Une adsorption maximale a été atteinte en 60 minutes avec un taux de 99,46% suivie par une phase plus lente qui peut durer de 60 jusqu'à 90 min. la capacité d'adsorption du 2,4,6-TCP n'évolue pas, elle se stabilise ceci est du probablement à l'occupation quasi totale des sites d'adsorption disponibles (Hameed, 2007). L'établissement du palier traduit donc cette étape.

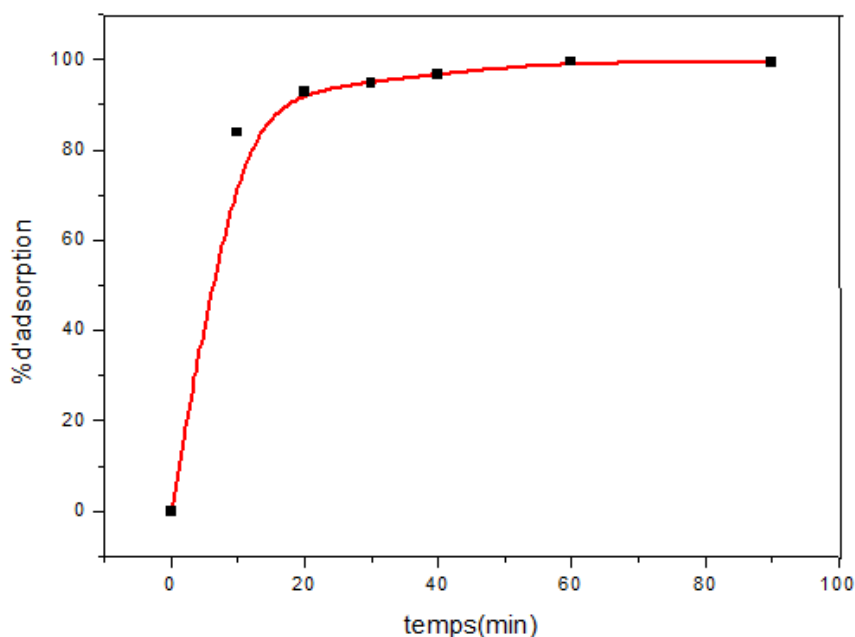


Figure IV.9 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du 2,4,6-TCP par la B-brute-BDTAC. Volume de solution = 50 ml; Masse d'adsorbant= 70 mg; Concentration = 50 mg/l; Vitesse d'agitation = 180 tr/min; pH = 4; Température = 19°C.

IV.7.1.4. Influence du pH

Pour examiner l'effet du pH nous avons employé un pH-mètre de type (LPH330T pHmeter). Dans des erlenmeyers de 100 ml, nous avons introduit des solutions de 50 ml de 2,4,6-TCP à une concentration de 50 mg/l et une masse de B-brute-BDTA 70 mg. Le pH des solutions a été ajusté sur les valeurs suivantes : 2.20, 3.93, 6.04, 7.87 et 11.67 on ajoutant quelques gouttes de solutions concentrées de HCl ou NaOH 0.1M. Les mélanges ont été ensuite agités pendant 60 min à $19 \pm 2^\circ \text{C}$. Les concentrations du TCP ont été déterminées par spectromètre UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 290.64 \text{ nm}$.

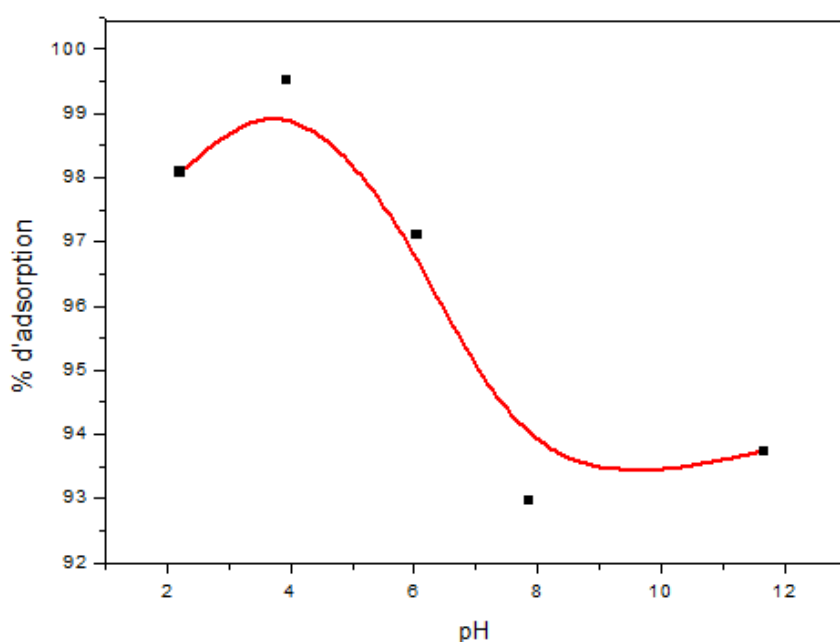


Figure IV.10 : Influence du pH sur l'adsorption du 2,4,6-TCP par la B-brute-BDTAC; Volume de solution = 50 ml; Masse d'adsorbant= 70 mg; Concentration = 50 mg/l; Vitesse d'agitation = 180 tr/min; Temps de contact= 60min ; Température = 19°C.

La Figure IV.10 montre une variation du taux d'adsorption à des valeurs de pH variant entre 2 et 12. Cette variation est liée à la composition chimique des adsorbats. On remarque que le taux d'adsorption du 2,4,6-TCP est nettement supérieur pour des pH faibles et particulièrement pour le pH= 4 (99.51%) où le pH est au-dessous du pKa du TCP (pKa du TCP est de 6.21). Ce résultat est comparable à ceux obtenus par d'autres auteurs (Zaghouane-Boudiaf et al. 2014 ; Hameed, 2007). Au pH acide les interactions de dispersion prédominent tandis qu'au pH basique la concentration élevée du chlorophenol à l'état ionique favorise la

répulsion électrostatique entre les espèces présentes diminuant ainsi le taux d'adsorption du 2,4,6-TCP.

IV.7.1.5. Influence de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du 2,4,6-TCP sur l'adsorbant utilisé a été évalué en procédant à des températures allant de 19, 30, 40 jusqu'à 50 °C. La masse de l'adsorbant a été fixée à 70 mg, le pH de la solution de 2,4,6-TCP à 4, nous avons maintenu une vitesse d'agitation de 180 tr/min et une concentration initiale de 50 mg/l.

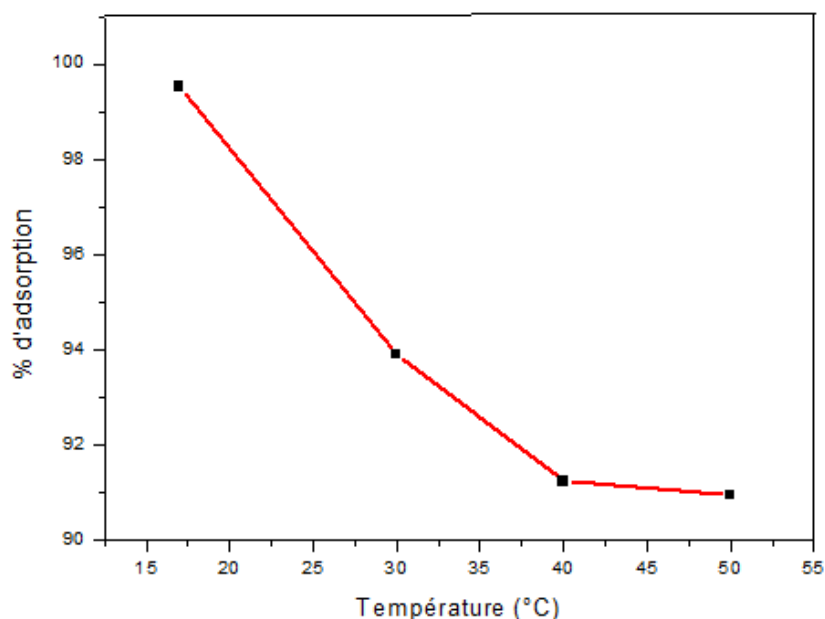


Figure IV.11 : Influence de la température sur l'adsorption du 2,4,6-TCP par la B-brute-BDTAC. Volume de solution = 50 ml; Masse d'adsorbant= 70 mg; Concentration = 50 mg/l; Vitesse d'agitation = 180 tr/min; Temps de contact= 60 min; pH = 4.

D'après les résultats reportés sur la figure IV.11, nous constatons que l'augmentation de la température diminue le taux d'adsorption. Le processus est donc exothermique pour le système 2,4,6-TCP/B-brute-BDTAC. Des résultats similaires ont été trouvés dans le cas de l'adsorption des chlorophénols sur des argiles organophiles (Zaghouane-Boudiaf et Boutahala, 2011 ; Al-Asheh et al. 2003 ; Zhou et al. 2011 ; Su et al. 2011). Quand la température augmente, la solubilité de 2,4,6-TCP augmente et son adsorption diminue. Cela est dû à un affaiblissement des forces d'attraction entre le 2,4,6-TCP et les sites adsorbants (Hameed, 2007).

IV.8. Etude cinétique

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique....), nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux. Plusieurs formalismes donnés dans la littérature sont appliqués en système batch dans le but de décrire le phénomène de transport de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant.

Avant de citer et traiter ces modèles nous avons présenté au premier temps sur la figure IV.12 la courbe de la cinétique d'adsorption dans les conditions optimisées précédemment: masse d'adsorbant = 70 mg; volume de solution = 50 ml; concentration initiale = 50mg/l ; vitesse d'agitation = 180 tr/ min; pH = 4; température 19 °C et temps de contact = 0-120 mn.

La forme de la courbe présente une allure caractérisée par une forte adsorption dans les 20 premières minutes de contact, suivie d'une étape lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps d'équilibre d'adsorption est de 60 min pour le couple (2,4,6-TCP/B-brute-BDTAC).

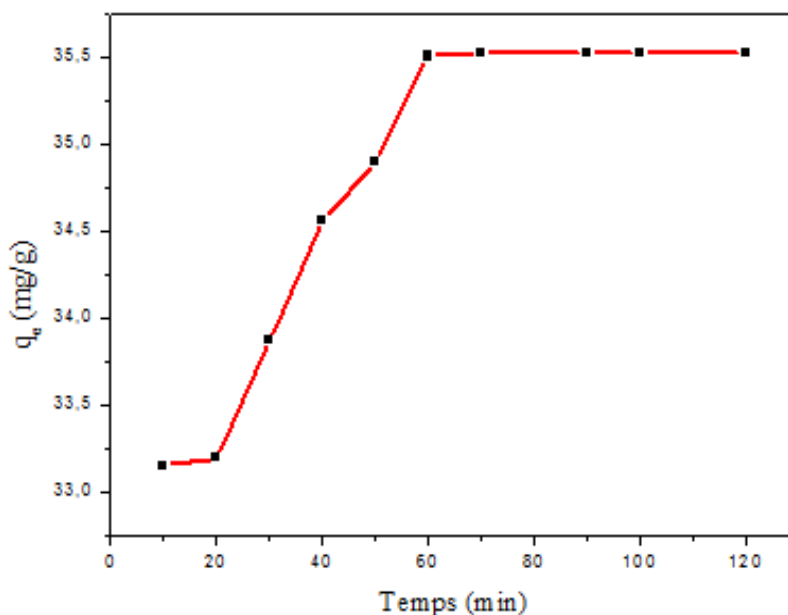


Figure IV.12 : Cinétique d'adsorption du 2,4,6-TCP sur B-brute-BDTAC . Masse d'adsorbant = 70 mg; Volume de solution = 50 ml; Concentration=50mg/l ; Vitesse d'agitation = 180 tr/ min; pH = 4; Temps de contact = 0-120 min.

IV.8.1. Les modèles cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instant t des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figures peuvent se présenter:

- ✓ Le matériau solide adsorbant est non poreux et il y aura une adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- ✓ Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- ✓ Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection - dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre;
- Sur la diffusion ; la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

Plusieurs modèles peuvent être appliqués parmi lesquels on retient trois modèles très utilisés pour décrire le mécanisme d'adsorption en phase liquide: modèle de pseudo premier ordre, modèle de pseudo second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire.

a. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation du pseudo-premier ordre (équation de Lagergren) est donnée par l'expression (IV.10) (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{IV.10})$$

Où k_1 est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre (mn^{-1}), q_e et q_t exprimées en mg/g sont respectivement les quantités de TCP fixées sur l'adsorbant à l'équilibre et à l'instant t . Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$,

Après intégration, la linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{IV.11})$$

En traçant $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on trouve une droite de pente k_1 et d'ordonnée à l'origine $\ln q_e$.

Si la droite trouvée a un coefficient de corrélation proche de l'unité, alors le processus est du premier ordre et les constantes optimums seront k_1 et q_e .

b. Modèle de pseudo-second-ordre

L'équation du pseudo- second ordre est donnée par l'expression suivante (Ho et McKay, 1999) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV.12})$$

Où k_2 est la constante de vitesse de réaction de pseudo-second ordre d'adsorption du TCP

(g/mg/min), q_t est la quantité adsorbée au temps t (mg/g), q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) et t est le temps de contact (min).

Après intégration de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{IV.13})$$

Le tracé de $\frac{t}{q_t} = f(t)$ donne une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_2 \cdot q_e^2}$

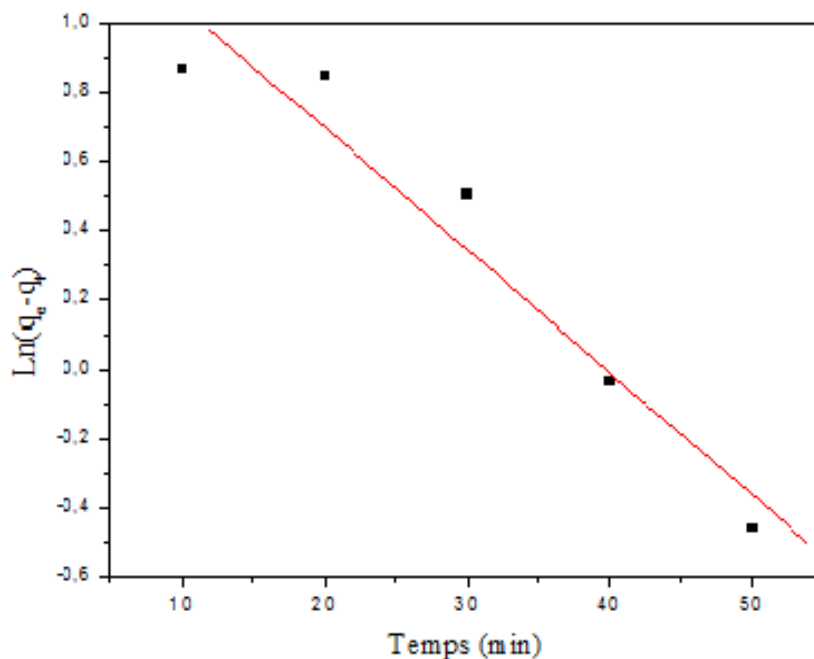


Figure IV.13 : Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC.

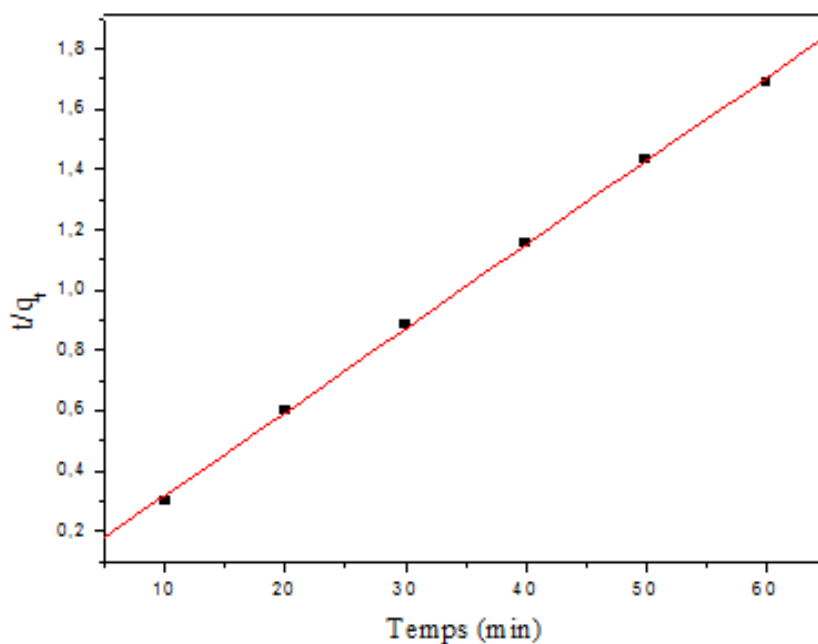


Figure IV.14 : Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC.

Les figures IV.13 et IV.14 regroupent les représentations linéaires de $\ln(q_e - q_t)$ et de t/q_t , les valeurs des constantes de vitesse K_1 et K_2 ainsi que leur coefficient de corrélation R^2 du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, respectivement ont été déduites à partir des pentes de ces droites.

Les résultats rapportés dans le tableau IV.1 montrent que l'élimination du 2,4,6-TCP par adsorption suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre ($R^2 = 0.99$). La plupart des processus d'adsorption de matières organiques sur les argiles sont des processus de pseudo-second ordre. Les mêmes résultats ont été trouvés par de nombreux auteurs (Hameed, 2007 ; Koyuncu, 2008; Khenifi et al. 2009 ; Zaghouane-Boudiaf et al. 2014).

Tableau IV.1: Paramètres de modèles cinétiques obtenus par adsorption de 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC.

modèle de pseudo-premier ordre			modèle de pseudo-second-ordre		
$K_1(1/\text{min})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$K_2(\text{g/mg min})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
0.035	4.070	0.93	0.060	24.509	0.99

c. Modèle de la diffusion intraparticulaire

L'équation de la diffusion intraparticulaire a été proposée par Weber et Morris (Weber et Morris, 1962) elle peut s'écrire comme suit :

$$q_t = K_i \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{IV.14})$$

k_i constante de vitesse de diffusion intraparticulaire exprimée en $\text{mg/g min}^{1/2}$ obtenue en traçant q_t en fonction de $t^{1/2}$.

C : constante.

Ce modèle prouve l'existence ou non d'une limitation diffusionnelle intraparticule. Le graphe $q_t = f(t^{1/2})$ représenté dans la figure IV.15 n'est pas une droite qui passe par l'origine. Les valeurs de la constante de diffusion et le coefficient de corrélation (K_i et R) sont présentés dans le Tableau IV.2 ; le non passage de la partie linéaire de la courbe par l'origine, indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape déterminante dans le processus d'adsorption du 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC. Il faut noter que d'autres mécanismes peuvent être impliqués dans le phénomène d'adsorption. Le processus d'adsorption peut être caractérisé en

trois étapes. L'adsorption superficielle externe, la diffusion intraparticulaire et l'équilibre final qui est très rapide (McKay, 1983).

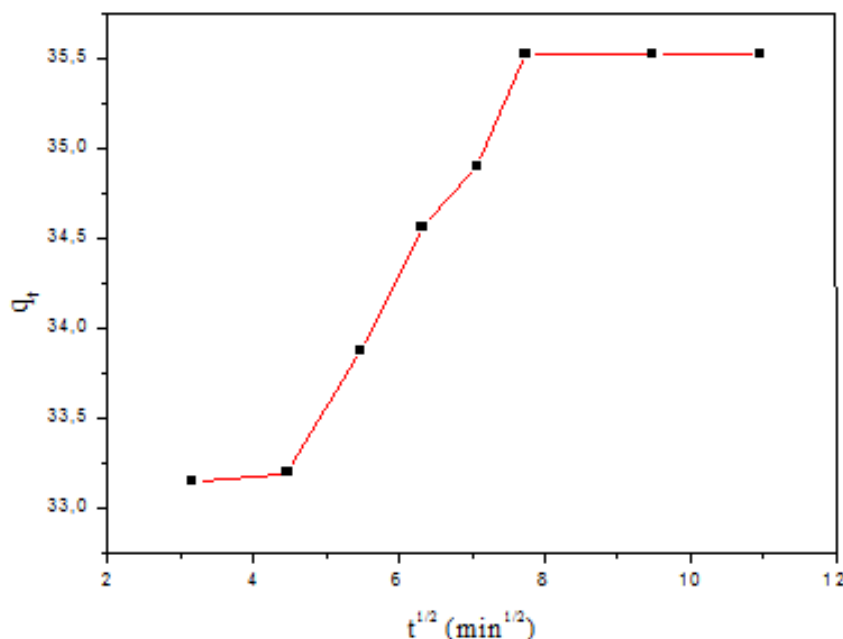


Figure IV.15 : Modèle cinétique « diffusion intraparticulaire» appliqué à l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC.

Tableau IV.2 : Modèle de la diffusion intraparticulaire: constantes pour l'adsorption de 2,4,6-TCP sur la B-brute-BDTAC.

diffusion intraparticulaire								
Etape 1			Etape 2			Etape 3		
K_{i1}	C_1	R^2	K_{i2}	C_2	R^2	K_{i3}	C_3	R^2
(mg/g.min ^{1/2})			(mg/g.min ^{1/2})			(mg/g.min ^{1/2})		
0.035	33.033	0.99	0.699	30.059	0.98	0	35.523	-

IV.9. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans cette partie, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Freundlich et Langmuir cité, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

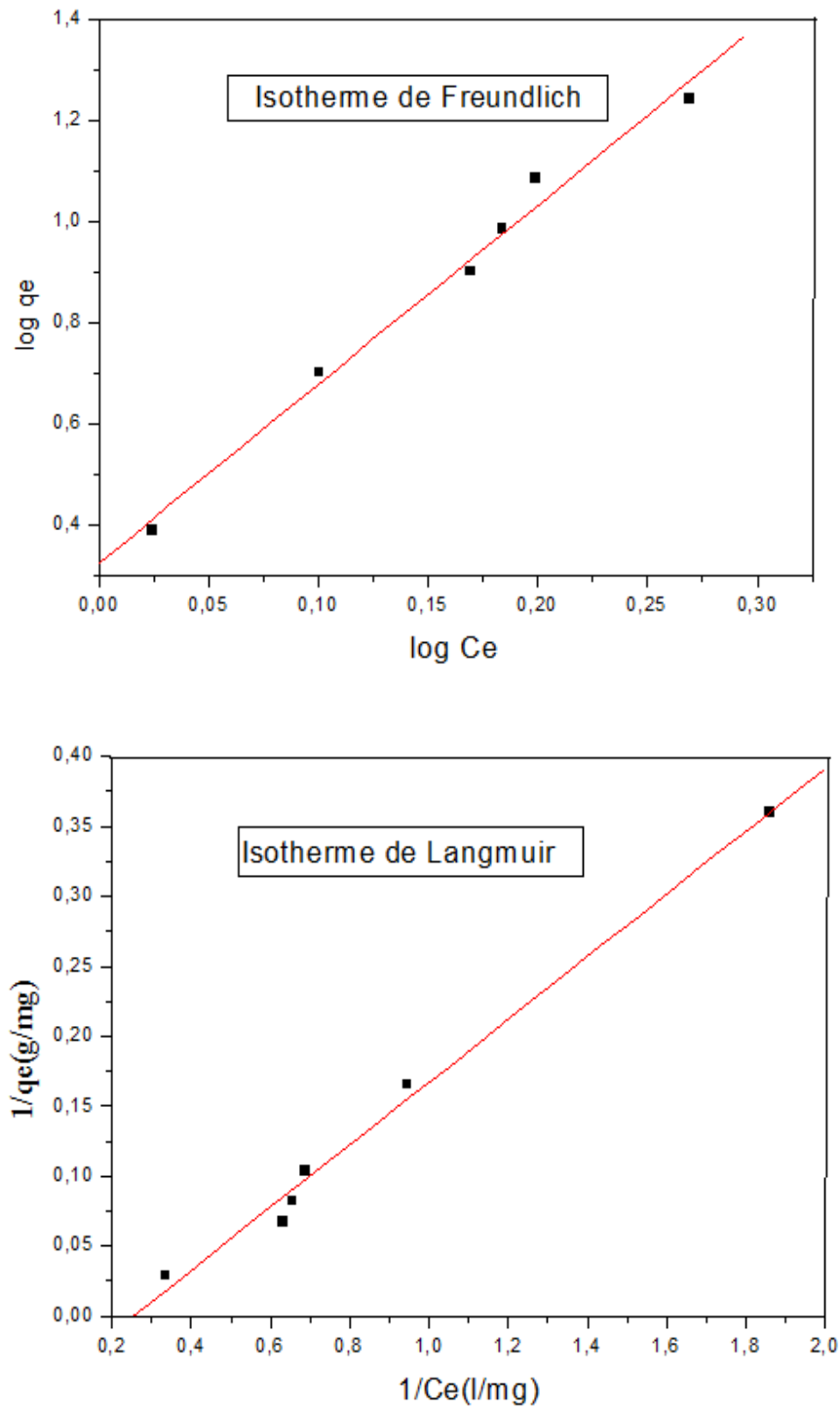


Figure IV.16 : Les isothermes d'adsorption (Freundlich, Langmuir).

La figure IV.16 montre les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich. Le tableau IV.3 résume les paramètres des isothermes correspondants.

Grâce à un ajustement par la méthode des moindres carrés, nous obtenons pour chaque loi étudiée une droite avec un coefficient de corrélation très satisfaisant $R^2 \geq 0,9$. L'application des formes linéarisées des lois de Langmuir et de Freundlich a permis de vérifier que ces deux modèles étaient applicables.

Tableau IV.3: Les paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich de l'adsorption de 2,4,6-TCP sur le brut-B-BDTAC.

Freundlich			Langmuir		
K_F	$1/n$	R^2	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
3.24	0.61	0.96	35	0.006	0.99

IV.10. Etude de la désorption

Dans cette partie nous avons analysé le processus d'adsorption et de désorption du 2, 4, 6-TCP sur la B-brute-BDTA dans les conditions suivantes : une masse d'argile de 70 mg est utilisée, une concentration du 2, 4, 6-TCP de 50 mg/l et un volume de 50 ml à température ambiante. Après un temps de contact de 60 min, un prélèvement a été effectué et centrifuger, le taux de 2, 4, 6-TCP adsorbé est de l'ordre de 99.52%. La même solution a été ensuite agitée pendant 60 min à une vitesse d'agitation de 250 tr/min. Le taux de 2, 4, 6-TCP libéré en solution est de l'ordre de 7.24% alors que 92.28% ont été piégés ; ce qui confirme l'efficacité de ce matériau.

Conclusion

L'étude de l'adsorption de 2,4,6-TCP sur la bentonite modifiée par BDTAC en fonction de différents paramètres nous permet de conclure que :

- ✓ L'adsorption est favorable en milieu acide où la forme moléculaire est plus dominante, donc une grande attraction entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- ✓ Le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant.
- ✓ L'adsorption du 2,4,6-TCP est contrôlée par un processus exothermique.

- ✓ Le meilleur modèle qui présente les résultats expérimentaux est le modèle du pseudo-second ordre avec un coefficient de corrélation $R^2=0.99$ et la diffusion intra-particule.
- ✓ Aussi les modèles de Freundlich et Langmuir sont les plus plausibles pour décrire les données expérimentales de l'isotherme.
- ✓ La réaction de désorption a montré que 7.24% du TCP est libéré, ce qui confirme l'efficacité de ce matériau qui pourrait être utilisé dans l'élimination des polluants des eaux usées.

PARTIE C :
ÉTUDE THÉORIQUE

CHAPITRE V :
SIMULATION DE
L'ADSORPTION DU 2,4,6-
TCP TRICHLOROPHENOL
SUR LA KAOLINITE

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

La pollution des eaux et des sols, constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. De nombreuses méthodes et techniques de dépollution se sont développées au cours de ces dernières années ; Parmi ces techniques il y a l'adsorption.

Le but de cette étude est de comprendre le processus d'adsorption du 2, 4, 6-Trichlorophénol (2, 4, 6-TCP) sur les surfaces de la kaolinite. Ce polluant a fait l'objet de nombreuses recherches expérimentales (Hameed, 2007; Gao et Wang, 2005; Chaliha et Bhattacharyya 2008; Tan et al., 2009) car c'est l'un des polluants les plus répandus dans l'environnement mais, à notre connaissance, aucune étude théorique sur les interactions du 2, 4, 6-TCP avec les minéraux argileux n'a été réalisée.

V.1. Calculs quantiques sur le 2, 4, 6-Tréchlorophénol

V.1.1. Optimisation de la géométrie

La minimisation d'énergie consiste à optimiser la géométrie d'une conformation, c'est-à-dire les positions atomiques, pour que la fonction d'énergie soit minimale. La recherche conformationnelle est faite de telle manière à converger vers un état énergétiquement stable.

Nous procédons au calcul des énergies et à l'optimisation de la structure du 2, 4, 6-Trichlorophénol, l'objectif principal des calculs quantiques est de produire théoriquement les préférences conformationnelles. Donc, le calcul des énergies de conformation peut être utilisé afin de déterminer la stabilité d'une structure donnée.

Le choix de la méthode HF, DFT, Moller plesset ...et le niveau de la théorie ont une grande influence sur l'exactitude des résultats. Le choix de l'ensemble de bases représente l'un des principaux paramètres ajustables dans tout calcul ab initio.

V.1.2. Description des calculs effectués

La géométrie initiale de la molécule est celle provenant des données RX et les énergies sont optimisées en utilisant la méthode Hartree Fock (RHF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité de type becke, Lee, Yang et Parr (B3LYP). Les calculs ont été effectués dans le vide, en utilisant différentes bases 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, dans le but d'obtenir la structure conformationnelles la plus stable (énergie la plus basse).

Les calculs d'optimisation ont été réalisés sur un pc Intel (R) Core (TM) i5 3.20GHZ en utilisant le programme Gaussian 09. Les logiciels MOLDEN et Gauss View 05 (Roy. Dennington II, Tod.A, Keith and john, M, Millan, Semichem, Inc, (2000-2008)). On été

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

utilisée pour visualiser les résultats des calculs et pour préparer des fichiers d'entrée de données.

V.1.3. Résultats et discussion

Le calcul d'énergie du 2, 4, 6-Trichlorophénol avec les deux méthodes HF et B3LYP, a été réalisé dans le but de comparer les énergies des structures après optimisation. (Voir tableau V.1)

Tableau V.1: Optimisation de l'énergie du 2, 4, 6-TCP avec les différentes méthodes de calcul quantique.

méthodes	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*
Energie d'optimisation (Hartree)	-1682.064	-1682.248	-1682.259	-1686.105	-1686.246

V.1.4. Conclusion

D'après les valeurs reportées sur le tableau 1, l'énergie la plus basse est fournie par la méthode B3LYP/6-31G* .notre choix s'est porté sur la conformation moléculaire obtenue avec cette méthode (figure V.1).

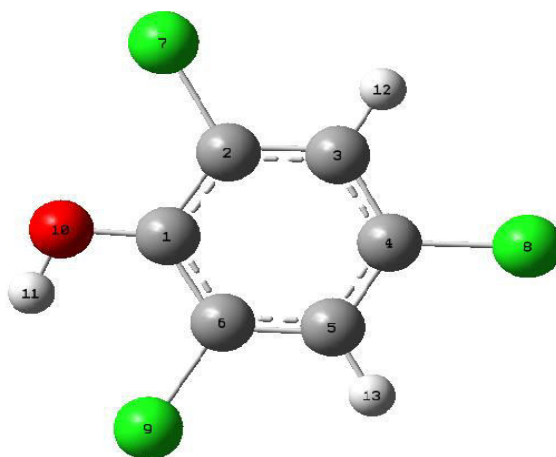


Figure V.1: Structure optimisée du 2, 4, 6-TCP avec la méthode B3LYP/6-31G*.

Les tableaux V.2, V.3, et V.4 résument les paramètres structuraux de la molécule 2, 4, 6-TCP dont la structure a été optimisée par la méthode B3LYP et la base 6-31G*.

**CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP
TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE**

Tableau V.2: Tableau sélectif des longueurs de liaison de la molécule 2, 4, 6-TCP optimisée avec la méthode B3LYP/6-31G*.

Longueur de liaison(Å)	B3LYP/6-31G*	RX
C ₁ -C ₂	1.405	1.376
C ₂ -C ₃	1.391	1.399
C ₃ -C ₄	1.393	1.414
C ₄ -C ₅	1.391	1.374
C ₅ -C ₆	1.391	1.403
C ₆ -C ₁	1.404	1.427
C ₁ -O ₁₀	1.349	1.376
O ₁₀ -H ₁₁	0.973	0.819
C ₂ -Cl ₇	1.745	1.778
C ₃ -H ₁₂	1.083	0.931
C ₄ -Cl ₈	1.754	1.763
C ₅ -H ₁₃	1.083	0.963
C ₆ -Cl ₉	1.760	1.727

Tableau V.3: Tableau sélectif des angles de valence de la molécule 2, 4, 6-TCP optimisée avec la méthode B3LYP/6-31G*.

Angles de valence (deg)	B3LYP/6-31G*	RX
H ₁₁ -O ₁₀ -C ₁	108.862	117.994
O ₁₀ -C ₁ -C ₂	119.063	116.909
C ₁ -C ₂ -Cl ₇	118.947	118.480
Cl ₇ -C ₂ -C ₃	119.529	121.635
C ₂ -C ₃ -H ₁₂	119.876	119.049

**CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP
TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE**

H ₁₂ -C ₃ -C ₄	120.812	120.583
C ₃ -C ₄ -Cl ₈	119.481	120.896
Cl ₈ -C ₄ -C ₅	119.433	117.009
C ₄ -C ₅ -H ₁₃	121.152	121.169
H ₁₃ -C ₅ -C ₆	120.393	122.813
C ₅ -C ₆ -Cl ₉	119.537	118.247
Cl ₉ -C ₆ -C ₁	117.986	118.000
C ₆ -C ₁ -O ₁₀	123.787	125.189
C ₁ -C ₂ -C ₃	121.523	119.881
C ₂ -C ₃ -C ₄	119.311	120.367
C ₃ -C ₄ -C ₅	121.085	122.087
C ₄ -C ₅ -C ₆	118.453	116.017
C ₅ -C ₆ -C ₁	122.475	123.733
C ₆ -C ₁ -C ₂	117.149	117.896

Tableau V.4 : Tableau sélectif des angles dièdres de la molécule 2, 4, 6-TCP optimisée avec la méthode B3LYP/6-31G*.

Angles dièdres (deg)	B3LYP/6-31G*	RX
C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	0.010	0.054
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-0.013	-1.191
C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	0.003	1.304
C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁	0.008	-0.384
C ₅ -C ₆ -C ₁ -C ₂	-0.011	-0.673
C ₆ -C ₁ -C ₂ -C ₃	0.001	0.817
O ₁₀ -C ₁ -C ₂ -Cl ₇	0.001	2.070
Cl ₇ -C ₂ -C ₃ -H ₁₂	-0.004	-0.566
H ₁₂ -C ₃ -C ₄ -Cl ₈	-0.003	-0.207
Cl ₈ -C ₄ -C ₅ -H ₁₃	-0.001	0.403
H ₁₃ -C ₅ -C ₆ -Cl ₉	-0.012	1.174
Cl ₉ -C ₆ -C ₁ -O ₁₀	0.020	-2.989
C ₆ -C ₁ -O ₁₀ -H ₁₁	0.037	0.661

V.2. La structure du cluster de la kaolinite

La structure d'une couche de kaolinite est constituée d'une surface octaédrique d'hydroxydes d'aluminium et une surface de silice tétraédrique. Les couches sont maintenues ensemble par des ponts hydrogène entre les groupes hydroxyle en surface de la face octaédrique et les atomes d'oxygène basales de la partie tétraédrique figure V.2.

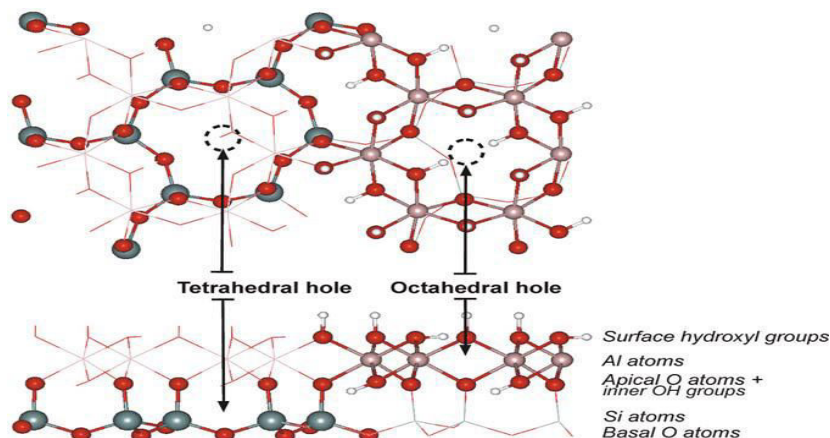


Figure V.2: Le modèle structural de la couche de kaolinite.

Le fragment de cluster de kaolinite se compose de 78 atomes de formule chimique $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{36}\text{H}_{30}$ et contient deux couches tétraédrique et octaédrique. Voir la figure V.3.

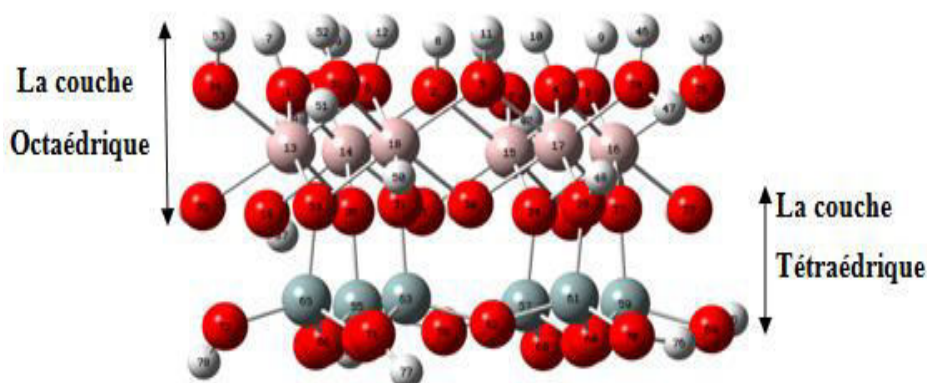


Figure V.3: Fragment du cluster de kaolinite.

V.3. L'adsorption de la molécule du 2, 4, 6-Trichlorophénol sur les surfaces de la kaolinite

Le but de ce travail est de modéliser l'adsorption du polluant le 2,4,6 Trichlorophénol (TCP) à la surface d'un fragment de kaolinite. Les modèles représentatifs de la surface tétraédrique et octaédrique du fragment de la kaolinite (phyllosilicate de type 1:1) sont

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

construits à l'aide de ses données structurales $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Les calculs quantiques ont été effectués en utilisant la méthode DFT à travers la fonctionnelle hybride B3LYP. Ces calculs ont été réalisés avec les bases 6-31G, 6-31G*, 6-31G** par le programme GAUSSIAN-09.

La géométrie des complexes formés a été réalisée par l'étude :

- ✓ les liaisons hydrogène : on compare pour les deux surfaces (octaédrique et tétraédrique) le nombre de liaisons hydrogènes constituées lors de l'adsorption, et la longueur de ces liaisons.
- ✓ les paramètres structuraux du TCP : longueurs de liaisons, angles de torsion et angles dièdres ont été étudiés avec différentes méthodes de calcul et comparées aux résultats RX.
- ✓ les énergies : les énergies d'optimisation ont été calculées pour les différents cas étudiés.

V.3.1. L'adsorption de la molécule du 2, 4, 6-Trichlorophénol sur la surface octaédrique de la kaolinite

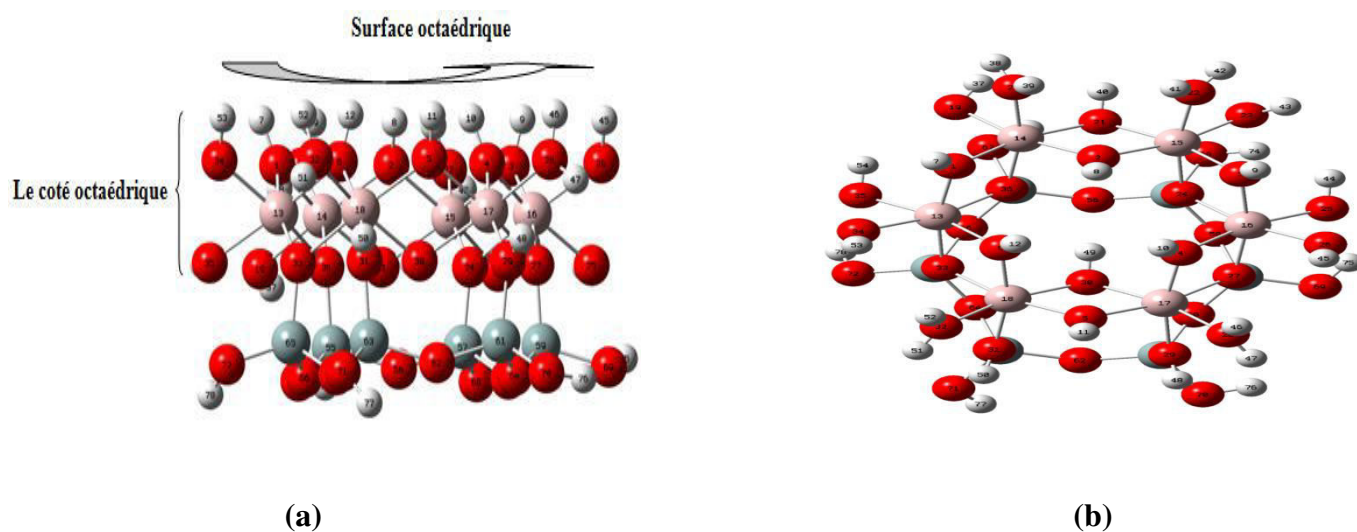


Figure V.4: Deux vues de la surface octaédrique de la kaolinite (a) vue latérale, (b) vue de haut.

V. 3. 1. 1. Les liaisons hydrogène

On a simulé l'adsorption du TCP sur la surface octaédrique de la kaolinite, en suite on a visualisé la géométrie du complexe 2, 4, 6-TCP-kaolinite avec logiciel molden ainsi que le nombre et la longueur des liaisons hydrogène formées entre les deux fragments, le tableau V.5 représente le nombre de liaisons hydrogène pour chaque méthode utilisée.

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

Tableau V.5: Le nombre de liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe 2, 4, ,6-TCP-kaolinite avec les différentes méthodes de calcul quantique.

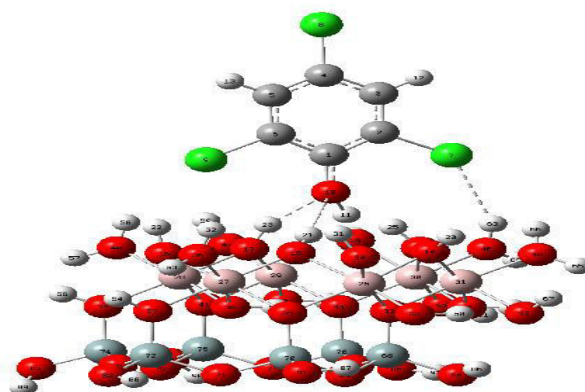
Méthodes	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**
Nombre de liaisons hydrogène	3	4	4

La première observation a partir de ce tableau est le nombre de liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation, ce nombre diffère d'une méthode de calcul à une autre. On note que les méthodes B3LYP /6-31G* et B3LYP /6-31G** fournissent le plus grand nombre de liaison.

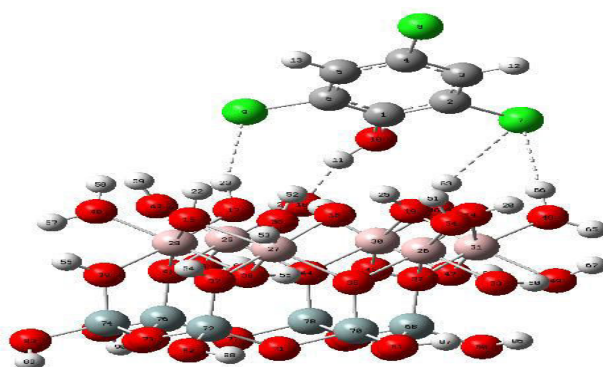
La structure du complexe TCP-kaolinite optimisé avec les différentes méthodes est représentée sur la figure V.5.

Tableau V.6: Longueur des liaisons d'hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe TCP-kaolinite avec différentes bases de calcul.

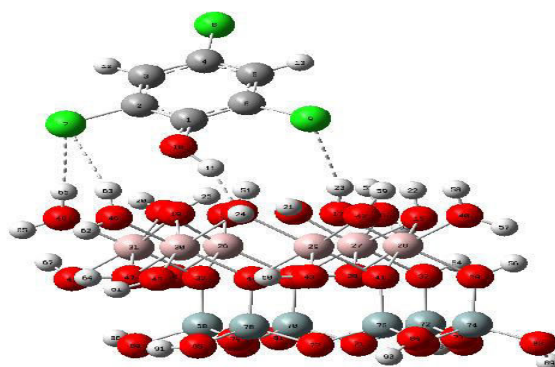
Méthode	Liaison hydrogène	Longueur de liaison(Å)
B3LYP /6-31G	C ₂ -Cl ₇ ---H ₆₃ -O ₄₆	2.601
	C ₁ -O ₁₀ ---H ₂₃ -O ₁₇	1.780
	C ₁ -O ₁₀ ---H ₂₁ -O ₁₅	3.074
B3LYP /6-31G *	C ₂ -Cl ₇ ---H ₆₆ -O ₄₈	2.564
	C ₂ -Cl ₇ ---H ₆₃ -O ₄₆	2.815
	C ₁ -O ₁₀ -H ₁₁ ---O ₁₈	1.654
	C ₆ -Cl ₉ ---H ₂₃ -O ₁₇	2.585
B3LYP /6-31G **	C ₂ -Cl ₇ ---H ₆₆ -O ₄₈	2.561
	C ₂ -Cl ₇ ---H ₆₃ -O ₄₆	2.804
	C ₁ -O ₁₀ -H ₁₁ ---O ₁₈	1.622
	C ₆ -Cl ₉ ---H ₂₃ -O ₁₇	2.560



(a)



(b)



(c)

Figure V.5: Les géométries optimisées du complexe TCP-kaolinite sur la surface octaédrique : (A) B3LYP/6-31G, (B) B3LYP/6-31G*, (C) B3LYP/6-31G**.

Selon le tableau V.6, on constate qu'il y a trois types de liaisons hydrogène. Le premier type, apparaît entre l'atome d'oxygène du groupement OH du 2, 4, 6-TCP et l'hydrogène du groupe hydroxyle de la kaolinite ($O_{10} \cdots H_{23}$ et $O_{10} \cdots H_{21}$). Cette liaison

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

apparaît avec le calcul B3LYP/6-31G, la valeur la plus courte est obtenue avec la méthode B3LYP/6-31G (1.78 Å).

Le deuxième type, apparaît entre l'atome d'hydrogène du groupement OH du 2, 4, 6-TCP et l'oxygène du groupe hydroxyle de la kaolinite ($H_{11}---O_{18}$ et $H_{11}---O_{18}$). Cette liaison apparaît avec les calculs B3LYP/6-31G* et B3LYP/6-31G**, la valeur la plus courte est obtenue avec la méthode B3LYP/6-31G** (1.62 Å).

Le troisième type, est formé entre l'atome de chlore du 2, 4, 6-TCP et les atomes d'hydrogène des groupes hydroxyles de la surface octaédrique de la kaolinite $Cl...H - O$ ($Cl_7---H_{63}-O_{46}$, $Cl_7---H_{66}-O_{48}$ et $Cl_7---H_{63}-O_{46}$, $Cl_7---H_{66}-O_{48}$ et $Cl_7---H_{63}-O_{46}$). On retrouve ce type de liaison avec les trois méthodes B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G* et B3LYP/6-31G**.

Pour les bases 6-31G* et 6-31G** on a les mêmes liaisons hydrogène et les même atomes mis en jeu pour leur formation Cl_7---H_{66} , Cl_7---H_{63} , $H_{11}---O_{18}$, Cl_9---H_{23} . Les atomes de chlore agissent comme donneurs de protons et l'oxygène agit comme accepteur de protons du groupe hydroxyle de la molécule du 2, 4, 6-TCP.

V.3.1.2. Les paramètres structuraux du 2, 4, 6-TCP adsorbé sur la surface octaédrique de la kaolinite

On observe les modifications de la géométrie du TCP après son adsorption sur le coté octaédrique de la kaolinite, voir tableau V.7.

Tableau V.7: Tableau sélectif des paramètres structuraux du TCP adsorbée sur la surface octaédrique de la kaolinite optimisée avec différentes bases de calcul.

Longueur de liaison (Å)	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**	RX
C_1-O_{10}	1.340	1.337	1.335	1.349
C_2-Cl_7	1.830	1.761	1.761	1.745
C_4-Cl_8	1.817	1.752	1.752	1.754
C_6-Cl_9	1.837	1.758	1.758	1.760
$O_{10}-H_{11}$	1.314	1.015	1.016	0.973
Angles de valence (deg)				
$O_{10}-C_1-C_2$	123.800	119.539	119.678	119.063

**CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP
TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE**

Cl ₇ -C ₂ -C ₃	117.174	118.421	118.369	119.529
Cl ₈ -C ₄ -C ₅	119.303	119.556	119.549	119.433
Cl ₉ -C ₆ -C ₁	118.504	118.664	118.593	117.986
C ₁ -O ₁₀ -H ₁₁	126.984	115.242	115.949	108.862
Angles dièdres (deg)				
Cl ₇ -C ₂ -C ₃ -H ₁₂	0.128	-0.194	-0.221	-0.004
Cl ₈ -C ₄ -C ₅ -H ₁₃	0.186	0.995	0.995	-0.001
Cl ₉ -C ₆ -C ₁ -O ₁₀	-1.386	0.805	0.738	0.020
H ₁₁ -O ₁₀ -C ₁ -C ₆	131.652	-39.154	-39.908	0.037

Il est important de signaler que la molécule est présente dans son environnement cristallin à l'état solide tandis que dans les calculs théoriques effectués dans le cadre de ce travail la molécule est à l'état solide, et que ceci est probablement à l'origine de certaines différences structurales.

D'après les données reportées sur le tableau V.7 on note que les longueurs de liaisons C₂-Cl₇, C₄-Cl₈, C₆-Cl₉, O₁₀-H₁₁ sont surestimées avec la méthode de calcul B3LYP/6-31G par rapport aux données R.X. D'un autre côté, la longueur de la liaison C₁-O₁₀ est sous-estimée par toutes les méthodes de calcul.

On remarque aussi que les angles de valence ainsi que les angles dièdre ont été réorientés ou simplement déviés de quelques degrés de leurs positions initiales (en fonction de la base de calcul utilisée la B3Lyp) ceci prouve qu'ils contribuent à la stabilité de la molécule.

Par exemple pour l'angle C₁-O₁₀-H₁₁, il y'a un changement entre la valeur des données RX qui est de 108.862° et la valeur calculée par les différentes bases qui est en moyenne de 115°. De plus, nous avons remarqué que les autres angles sont sous-estimés pour toutes les méthodes.

D'un autre côté nous observons que les angles dièdres du TCP sont déformés pour toutes les méthodes effectuées.

V.3.1.3. L'énergie d'optimisation

L'énergie d'optimisation calculée avec les différentes méthodes est représentée dans le tableau V.8.

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

Tableau V.8: L'énergie d'optimisation du complexe TCP-kaolinite.

Méthodes	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**
Energie (Hartree)	-7604.774	-7606.163	-7606.351

Dans ce travail, nous pouvons clairement voir que la méthode B3LYP/6-31G** fournit l'énergie la plus basse.

V.3.2. L'adsorption de la molécule du 2, 4, 6-TCP sur la surface tétraédrique de la kaolinite

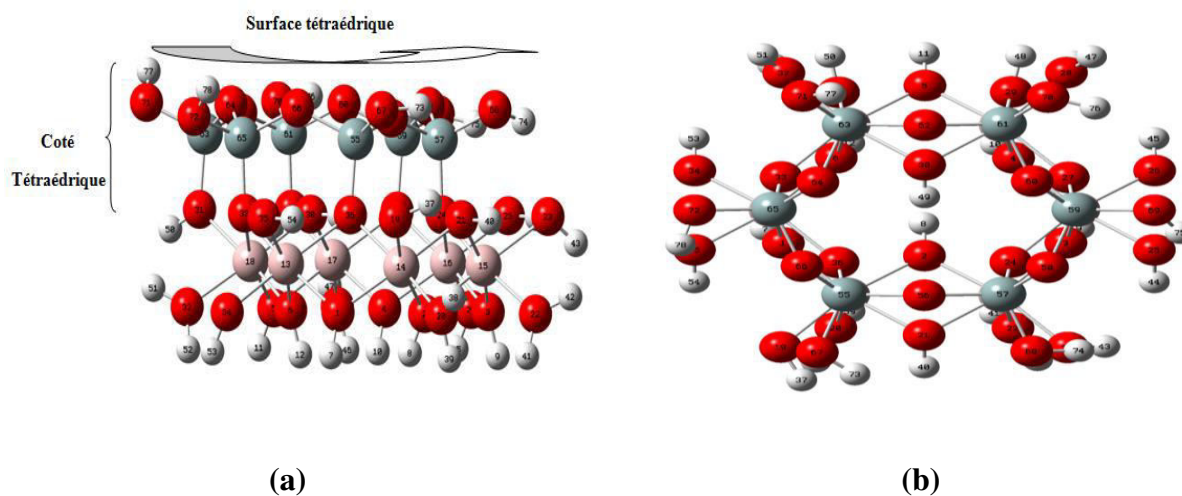


Figure V.6: Structure de la surface tétraédrique de la kaolinite (a) vue latérale, (b) vue de haut.

V.3.2.1. Les liaisons hydrogène

On a simulé l'adsorption du -TCP sur la surface tétraédrique de la kaolinite, ensuite on a visualisé la géométrie du complexe TCP-kaolinite ainsi que le nombre et la longueur des liaisons hydrogène formées entre les deux fragments, le tableau V.9 représente le nombre de liaisons hydrogène pour chaque méthode.

Tableau V.9: Le nombre de liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe TCP-kaolinite avec différentes méthodes de calcul quantique.

Méthodes	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**
Nombre de liaisons hydrogène	1	1	1

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

D'après le tableau V.9, on remarque que le même nombre de liaisons hydrogène se forme lors de l'optimisation du complexe avec les trois méthodes.

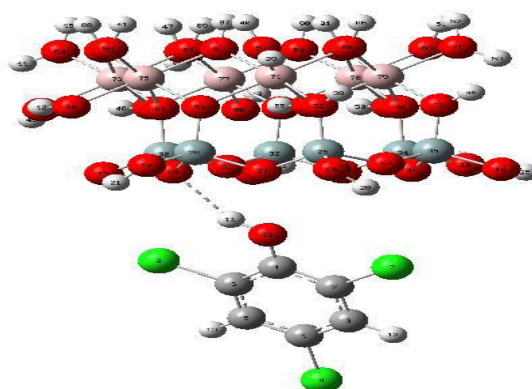
L'identification des longueurs des liaisons hydrogène et les atomes qui interviennent sont représentés pour chaque méthode dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.10: Liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe 2, 4, 6-TCP-kaolinite avec différentes méthodes de calcul quantique.

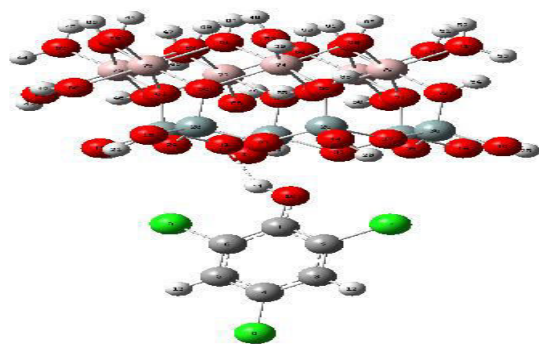
Méthode	Liaison hydrogène	longueur de liaison(Å)
B3LYP/6-31G	C ₁ -O ₁₀ -H ₁₁ ---O ₂₉	2.094
B3LYP/6-31G*	C ₁ -O ₁₀ -H ₁₁ ---O ₃₁	2.223
B3LYP/6-31G **	C ₁ -O ₁₀ -H ₁₁ ---O ₃₁	2.239

Le tableau ci-dessus montre que le même nombre de liaisons se forment avec toutes les méthodes de calcul. Un seul type de liaison hydrogène est distinguée, celui qui est formé à partir des atomes hydrogène du groupe OH de la molécule 2, 4, 6-TCP et les atomes d'oxygène basal de la surface tétraédrique de la Kaolinite.

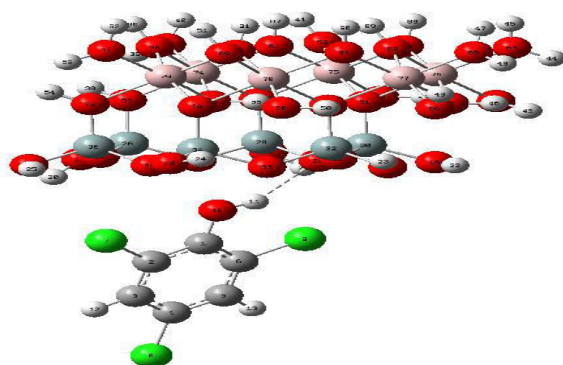
La méthode B3LYP/6-31G donne la liaison la plus courte H₁₁---O₂₉ de 2.094 Å, donc la liaison la plus forte, la figure V.7 représente les structures optimisées du complexe TCP-kaolinite.



(A)



(B)



(C)

Figure V.7: Les géométries optimisées du complexe 2, 4, 6-TCP-kaolinite sur la surface tétraédrique : (A) B3LYP/6-31G, (B) B3LYP/6-31G*, (C) B3LYP/6-31G**.

V.3.2.2. Paramètres structuraux du TCP adsorbé sur la surface tétraédrique de la kaolinite

On remarque pour les longueurs des liaisons, les angles de valence et les angles dièdres du 2, 4, 6-TCP une déformation de la structure par rapport aux données RX, les valeurs de ces paramètres structuraux sont représentés dans le tableau (V.11).

Tableau V.11 : Tableau sélectif des paramètres structuraux du TCP adsorbée sur la surface tétraédrique de la kaolinite avec différentes méthodes de calcul.

Longueur de liaison (Å)	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**	RX
C ₁ -O ₁₀	1.358	1.339	1.338	1.349
C ₂ -Cl ₇	1.814	1.753	1.753	1.745

**CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP
TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE**

C ₄ -Cl ₈	1.826	1.758	1.758	1.754
C ₆ -Cl ₉	1.813	1.748	1.748	1.760
O ₁₀ -H ₁₁	0.984	0.978	0.975	0.973
Angles de valence (deg)				
O ₁₀ -C ₁ -C ₂	118.216	118.515	118.640	119.063
Cl ₇ -C ₂ -C ₃	118.468	118.633	118.644	119.529
Cl ₈ -C ₄ -C ₅	119.198	119.598	119.585	119.433
Cl ₉ -C ₆ -C ₁	118.154	118.581	118.508	117.986
C ₁ -O ₁₀ -H ₁₁	116.523	112.902	112.983	108.862
Angles dièdres (deg)				
Cl ₇ -C ₂ -C ₃ -H ₁₂	-0.434	-0.189	-0.188	-0.004
Cl ₈ -C ₄ -C ₅ -H ₁₃	-0.023	0.201	0.194	-0.001
Cl ₉ -C ₆ -C ₁ -O ₁₀	0.194	-0.959	-0.924	0.020
H ₁₁ -O ₁₀ -C ₁ -C ₆	-11.720	-1.490	-1.380	0.037

On note que les longueurs de liaisons pour la méthode de calcul B3LYP/6-31G sont surestimées par rapport aux données R.X, par exemple on a pour la liaison C₄-Cl₈ une valeur de 1.82 Å et 1.75 Å pour RX.

On remarque que les longueurs des liaisons O₁₀-H₁₁ du groupe hydroxyle sont égales pour chaque méthode effectuée alors que pour la surface octaédrique la longueur de ces liaisons était légèrement différente.

Pour les angles de valences le tableau V.11 montre une déformation angulaire dans la structure du TCP par exemple pour l'angle C₁-O₁₀-H₁₁ il y'a un changement entre la valeur RX qui est de 108.863° alors que pour les autres méthodes on a une valeur moyenne de 114°.

D'un autre côté nous observons une réorientation de l'angle dièdre H₁₁-O₁₀-C₁-C₆ pour les trois bases qui sont de -11.720°, -1.490 et -1.380° respectivement alors que la valeur expérimentale est de 0.037°.

V.3.2.3 L'énergie d'optimisation

L'énergie d'optimisation du complexe 2, 4, 6-TCP-kaolinite calculée avec les différentes méthodes est représenté dans le tableau suivant :

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

Tableau V.12: L'énergie d'optimisation du complexe 2, 4, 6-TCP-kaolinite.

Méthodes	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**
Energie (Hartree)	-7604.688	-7606.081	-7606.272

On remarque que la méthode B3LYP/6-31G ** fournit la plus petite énergie et donc la conformation la plus stable avec une valeur de -7606.272 Hartree.

Pour conclure on remarque que l'adsorption du 2, 4, 6-TCP sur la surface tétraédrique est régie par la formation de la liaison hydrogène entre le groupement OH, qui joue le rôle d'accepteur d'électrons, et les atomes d'oxygène basal de la surface tétraédrique qui jouent le rôle de donneurs d'électrons.

V.4. L'adsorption de la molécule du 2, 4, 6-Trichlorophénol sur la surface octaédrique et tétraédrique de la kaolinite à différentes positions

Dans cette deuxième partie de notre étude théorique nous avons créé plusieurs modèles d'adsorption du 2, 4, 6-TCP sur les cotés octaédrique et tétraédrique de la kaolinite, qui diffèrent par la position de la molécule étudiée à la surface du cluster et nous avons abordé dans tous les cas les paramètres suivants: énergie de liaison, Le changement d'enthalpie (ΔH), l'énergie libre de Gibbs (ΔG), la contribution d'entropie (ΔS) et la constante d'adsorption, le gap HOMO-LUMO. L'analyse NBO des systèmes à liaisons hydrogène a été calculée et la force de cette interaction a été estimée par la théorie de perturbation de second ordre.

La molécule du TCP a été placée au-dessus du milieu octaédrique de la kaolinite de telle sorte que le groupe hydroxyle du 2, 4, 6-TCP soit dirigé vers le centre de la cavité octaédrique, tandis que pour la couche tétraédrique, la molécule du 2, 4, 6-TCP était située parallèlement et perpendiculairement à la surface. Les figures 8 et 9 illustrent les géométries de départ et les structures optimisées finales des complexes adsorbés.

V.4.1. Résultats et discussion

V.4.1.1.1. Optimisation de la géométrie

Afin d'obtenir les configurations stables du TCP adsorbé sur les couches de la kaolinite, on considère diverses géométries d'adsorption initiale possibles lorsque la molécule est orientée perpendiculairement, parallèlement et en position oblique de telle sorte que l'atome d'oxygène du 2, 4, 6-TCP soit dans le rôle d'accepteur et / ou du donneur de protons

**CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP
TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE**

avec des protons de groupe hydroxyle de la surface octaédrique et de la surface tétraédrique de la kaolinite, voir les structures initiales sur la figure V.8. Sur cette figure, les distances de séparation du groupe hydroxyle et l'atome de chlore de la molécule 2, 4, 6-TCP par rapport aux groupes hydroxyle les plus proches de la surface de la kaolinite sont représentées.

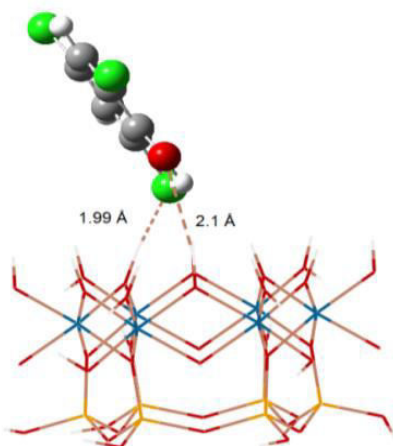
Les structures de tous les modèles optimisés avec la méthode B3LYP / 6-31G ** sont illustrées sur la figure V.9. Pour une meilleure description, deux vues sont représentées pour chaque modèle. Comme le montre la figure V.9, le 2, 4, 6-TCP est adsorbé sur la surface du cluster par différents types de liaisons d'hydrogène. Les données structurales de ces liaisons intermoléculaires sont présentes dans le tableau V.13.

Tableau V.13: Longueur de la liaison hydrogène calculée avec B3LYP / 6-31g ** pour les complexes 2, 4, 6-TCP-kaolinite.

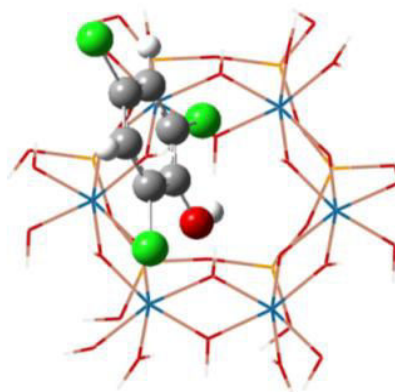
Configuration	Nombre de liaison hydrogène	Liaison hydrogène	longueur de liaison(Å)
<u>Surface octaédrique</u>			
(A)	4	$C_2-Cl_7 \cdots H_{63}-O_{46}$	2.80
		$C_2-Cl_7 \cdots H_{66}-O_{48}$	2.56
		$C_6-Cl_9 \cdots H_{23}-O_{17}$	2.56
		$O_{10}-H_{11} \cdots O_{18}-H_{24}$	1.62
(B)	4	$C_2-Cl_7 \cdots H_{63}-O_{46}$	2.80
		$C_2-Cl_7 \cdots H_{66}-O_{48}$	2.56
		$C_6-Cl_9 \cdots H_{23}-O_{17}$	2.55
		$O_{10}-H_{11} \cdots O_{18}-H_{24}$	1.62
(C)	1	$C_4-Cl_8 \cdots H_{25}-O_{19}$	2.62
(D)	2	$C_2-Cl_7 \cdots H_{21}-O_{15}$	2.92
		$O_{10}-H_{11} \cdots O_{17}-H_{23}$	1.54
<u>Surface tétraédrique</u>			

**CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP
TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE**

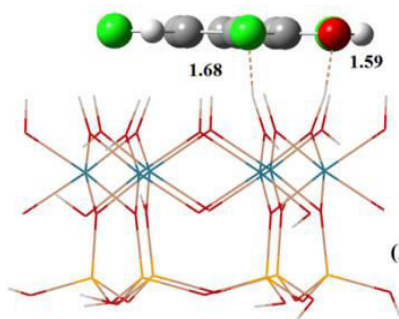
(E)	1	$C_1-O_{10}-H_{11} \cdots O_{31} < \begin{matrix} Si_{30} \\ Si_{32} \end{matrix}$	2.24
(F)	/	/	/



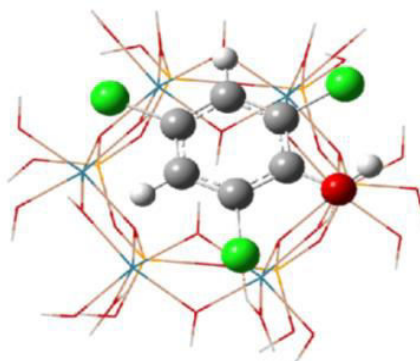
(A1)



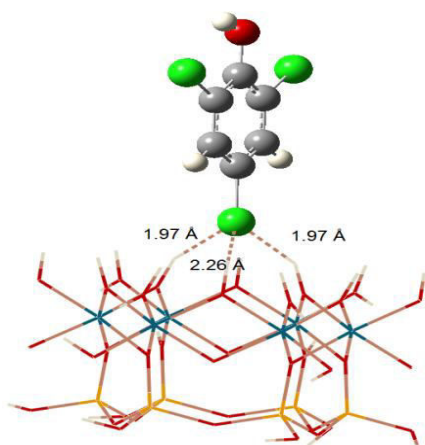
(A2)



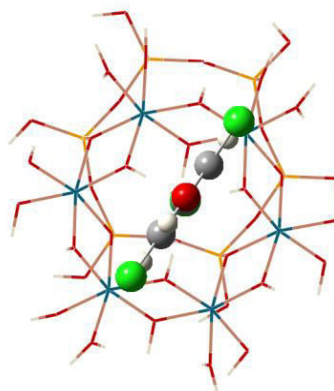
(B1)



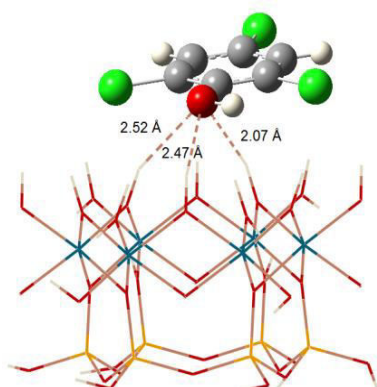
(B2)



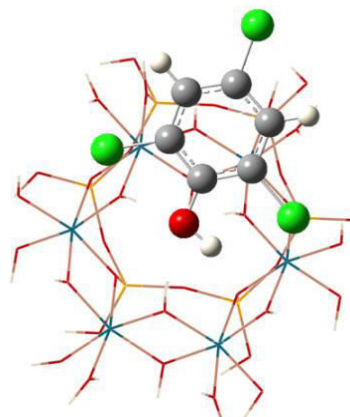
(C1)



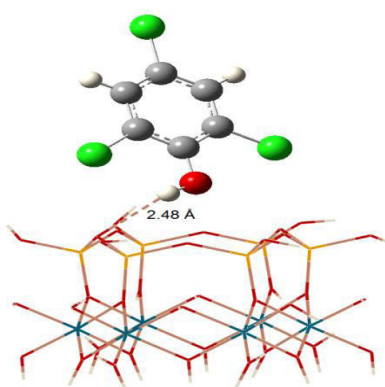
(C2)



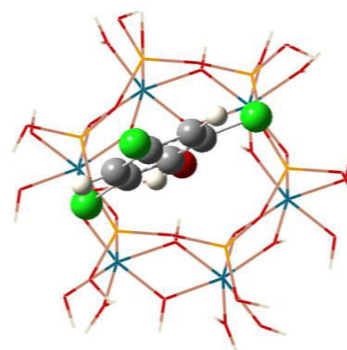
(D1)



(D2)



(E1)



(E2)

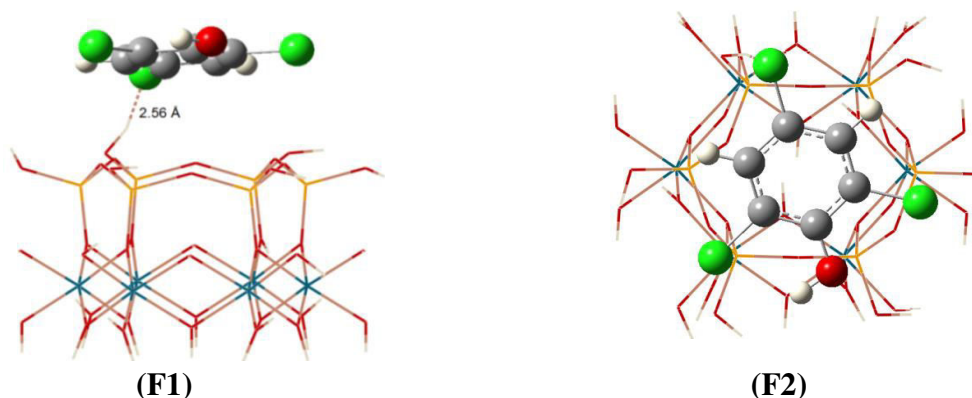


Figure V.8: Structures initiales du complexe 2, 4, 6-TCP-kaolinite: cotés octaédriques de la kaolinite (A-B-C-D) et tétraédriques de la kaolinite (E-F). (droite) vues de dessus et (gauche) vues de face. Les couleurs de l'atome sont : Bleu: Al, Jaune: Si, Rouge: O, Vert: Cl, Blanc: H et Gris: C.

Nous avons quatre configurations pour la position du 2, 4, 6-TCP au-dessus de la surface octaédrique de la kaolinite:

V.4.1.1.1. Configuration (A)

La figure V.9 illustre les géométries optimisées du complexe TCP-kaolinite avec le polluant placé dans une orientation perpendiculaire à la surface centré sur l'hexagone du cluster de la kaolinite, l'orientation oblique est maintenue. Le groupe hydroxyle et deux atomes de chlore du 2, 4, 6-TCP sont orientés vers le milieu de la surface octaédrique. Quatre groupes hydroxyle, qui entourent le centre de la surface octaédrique, sont impliqués dans la formation de liaison hydrogène avec la molécule de TCP. Trois d'entre eux agissent comme donneurs de protons pour les atomes de chlore du TCP et le quatrième agit comme accepteur de protons pour le proton du groupe hydroxyle de la molécule du TCP à une distance O ... H de 1,62 Å.

V.4.1.1.2. Configuration (B)

La molécule a été orientée parallèlement à la surface octaédrique; après optimisation, la configuration (B) a donné la même structure que celle révélée par l'optimisation de la configuration (A). L'adsorption de la molécule 2, 4, 6-TCP sur ces deux modèles est régie par les mêmes liaisons hydrogène. Nous remarquons une autre fois la capacité bi-fonctionnelle des groupes hydroxyle de la surface, qui agissent comme donneurs et accepteurs de proton.

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

V.4.1.1.3. Configuration (C)

Dans ce cas, le groupe hydroxyle du 2, 4, 6-TCP était orienté perpendiculairement et dans le sens opposé de la surface. Après optimisation, le 2, 4, 6-TCP est incliné de quelques degrés par rapport à la position initiale, la molécule a été tournée d'environ 60 ° autour d'un axe perpendiculaire au plan de la molécule. L'atome de chlore est lié aux groupes hydroxyle de la surface comme accepteur de protons.

V.4.1.1.4. Configuration (D)

Initialement, la molécule 2, 4, 6-TCP est orientée en position oblique; l'atome d'oxygène est lié à trois groupes hydroxyle de la surface. Après optimisation de la structure, deux groupes hydroxyle de la surface ont été impliqués dans la liaison hydrogène avec la molécule comme donneur et accepteur de proton à une distance comprise respectivement entre 2,92 et 1,54 Å, ce qui correspond à la plus petite distance obtenue entre la molécule du 2, 4, 6-TCP et la surface octaédrique de la kaolinite.

Pour le côté tétraédrique, deux configurations ont été retenues:

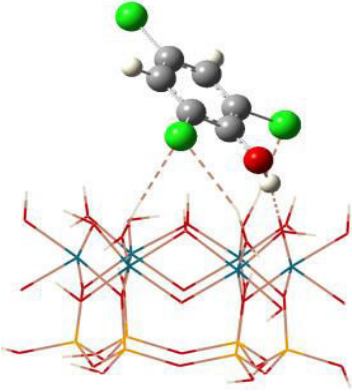
V.4.1.1.5. Configuration (E)

Initialement, la molécule du 2, 4, 6-TCP était orientée perpendiculairement à la surface; cette position a été maintenue après optimisation. Une seule liaison hydrogène intermoléculaire se forme entre le groupe hydroxyle du phénol et l'atome d'oxygène de la surface tétraédrique. La distance d'interaction correspondante est d'environ 2,24 Å.

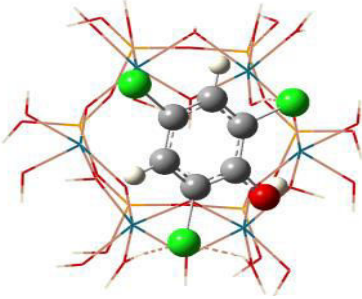
V.4.1.1.6. Configuration (F)

La molécule du 2, 4, 6-TCP a été placée dans une orientation parallèle avec l'hexagone de la molécule au-dessus de la surface, après optimisation, cette position a été maintenue avec une légère rotation de quelques degrés. Aucune liaison hydrogène intermoléculaire n'a été formée.

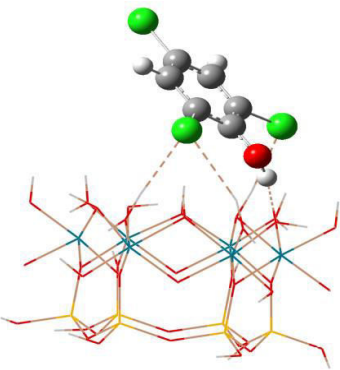
**CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP
TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE**



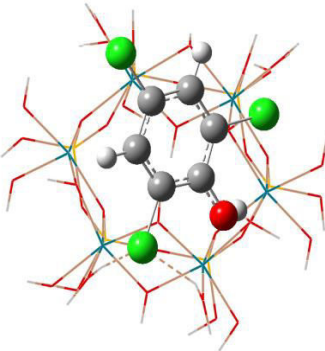
(A1)



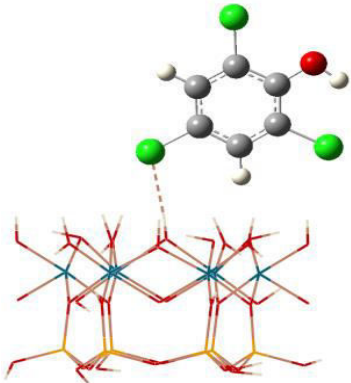
(A2)



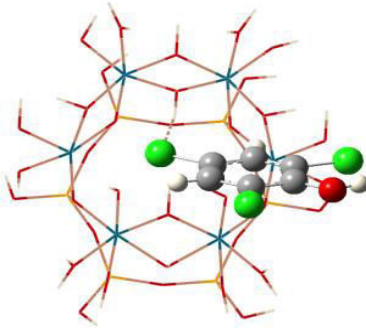
(B1)



(B2)



(C1)



(C2)

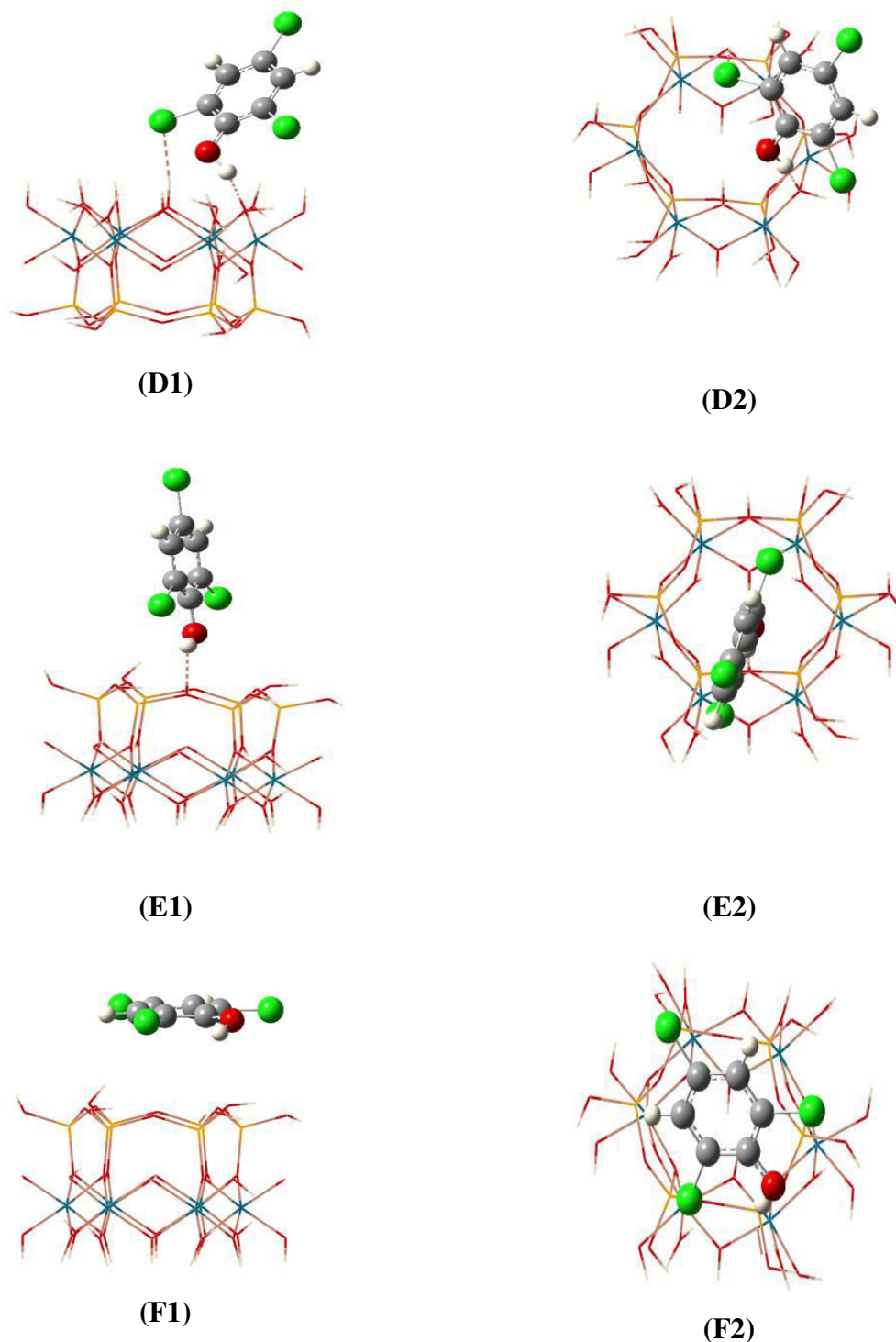


Figure V.9: Structures optimisées du complexe 2, 4, 6-TCP-kaolinite avec B3LYP / 6-31G

** . Cotés octaédriques de la kaolinite (A-B-C-D) et tétraédriques de la kaolinite (E-F).

(droite) vues de dessus et (gauche) vues de face. Les couleurs de l'atome sont Bleu: Al, Jaune:

Si, Rouge: O, Vert: Cl, Blanc: H et Gris: C.

V.4.1.2. Énergie de liaison

V.4.1.2.1. Erreur de superposition de base (BSSE)

Le problème de la consistance numérique apparaît lorsque les calculs sont faits avec des bases finies quelle que soit la méthode. Il résulte du fait que le dimère est décrit par une base formée par la superposition des bases des deux monomères. La base du complexe est donc plus grande ce qui conduit inévitablement à une énergie totale plus grande et par conséquent à un abaissement de l'énergie d'interaction calculée. Cette baisse d'énergie, due à l'inégalité des bases du dimère et des monomères, est appelée erreur de superposition de base (Basis set superposition error (BSSE)).

Boys et Bernadi (Boys et Bernadi, 1970) ont proposé en 1970 une méthode qui tend à diminuer la BSSE: c'est la méthode du contreponds qui peut se mettre sous la forme:

$$E_{CP} = E_A - E_A^B + E_B - E_B^A \quad (\text{V.1})$$

E_A et E_B représentent respectivement les énergies de chacun des fragments séparés. Cette formule nécessite le calcul de l'énergie des monomères pour chaque configuration géométrique du système dans la base du complexe.

$$E = E_{AB} - E_A^B - E_B^A \quad (\text{V.2})$$

Les résultats résumés dans le tableau V.14 concernant les structures les plus stables montrent : l'énergie de liaison (BE) de l'interaction du 2, 4, 6-TCP avec la kaolinite, le calcul de BSSE avec la méthode du contreponds conventionnel (CP), les énergies de liaison réelles corrigées par la méthode BSSE et l'énergie relative de tous les systèmes étudiés. L'énergie de liaison du 2, 4, 6-TCP adsorbé sur la kaolinite est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$BE_{bin} = E_{Tot(TCP/kaolinite)} - E_{(TCP)} - E_{(kaolinite)} \quad (\text{V.3})$$

Où BE_{bin} est l'énergie de liaison de la molécule adsorbée à la surface de la kaolinite. E_{Tot} est l'énergie totale du système, E_{TCP} et $E_{kaolinite}$ sont ceux de la molécule isolée et de la kaolinite isolée, respectivement. Par définition, une valeur négative de BE_{bin} correspond à une adsorption exothermique

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

Les valeurs de BSSE calculées avec la méthode du contreponds (CP) montrent que nos résultats sont en bon accord avec les résultats de Michalkova (Michalkova et al. 2011). La procédure CP surestime probablement la BSSE pour laquelle des études précédentes (Wang et al., 2013; Austen et al., 2008; Sainz-Díaz et al., 2011) ont suggéré que, pour les systèmes à interactions faibles, le BSSE réel est petit et le BSSE réel peut être considéré comme étant un ordre de grandeur inférieur à celui calculé par la méthode du contreponds (CP) ($BSSE = CP / 10$) proposée par Austen et al (Austen et al., 2008). Dans ce travail, nous avons appliqué l'approximation de $BSSE = CP / 10$.

Tableau V.14: Energie de liaison (BE_{bin}), l'énergie relative, BSSE avec la méthode contreponds conventionnel (CP) ($BSSE_{CP}$) et énergies de liaison réelles corrigées BSSE (BE_{bin}^{Corr}) de tous les systèmes étudiés sont calculées avec la base B3LYP / 6-31g **.

Configuration	BE_{bin} (kcal/mol)	ΔE	$BSSE_{CP}$ (kcal/mol)	BE_{bin}^{Corr} (kcal/mol)
Surface octaédrique				
(A)	-17.257	1.574	5.194	-16.738
(B)	-17.259	1.572	5.198	-16.739
(C)	-5.805	13.026	3.152	-5.489
(D)	-18.831	-	5.589	-18.272
Surface tétraédrique				
(E)	-7.790	-	4.825	-7.308
(F)	-7.039	0.751	5.069	-6.532

L'énergie de liaison négative prouve que le 2, 4, 6-TCP peut former des complexes stables avec la kaolinite. Les énergies de liaison corrigées par la BSSE sont compris entre -5,489 à -18,272 kcal / mol pour la surface octaédrique. Les stabilités relatives des structures des complexes d'adsorption basées sur leurs énergies de liaison relatives sont dans l'ordre: configuration (D) > (A) \approx (B) > (C) pour la surface octaédrique, les configurations (A) et (B) ont montré le même ordre de grandeur est d'environ -16,7 kcal mol⁻¹. Dans ces deux configurations, la molécule a été placée initialement directement au dessus du centre de la cavité octaédrique, perpendiculairement et parallèlement (après optimisation, cette orientation devient perpendiculaire) au plan des groupes hydroxyle de la surface, dans un intervalle allant

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

de 1,99 à 2,1 Å et de 1,59 à 1,68 Å, respectivement, voir la figure 8. La configuration (D) donne la position la plus prédisposée sur le plan énergétique à une adsorption, la valeur $BE_{bin\ corr}$ est de -18,272 kcal / mol.

La distance moyenne de la liaison intermoléculaire pour les configurations (A) et (B) est de 2,38Å qui est plus longue pour la configuration (D) pour une distance de 2,23 Å. Il faut mentionner que, pour ces deux configurations, la formation de multiples liaisons H avec les groupes hydroxyle de surface entourant le centre de la surface octaédrique ont une incidence sur les énergies d'adsorption. Ces liaisons hydrogène sont formées en raison de la flexibilité des groupes hydroxyle de surface.

Pour la surface tétraédrique, en fonction de leurs énergies de liaison relatives, les configurations sont dans l'ordre (E) > (F) avec les valeurs de -7,308 et -6,532 kcal / mol, respectivement. La configuration (E) est plus favorable que la configuration (F) avec une différence d'énergie de 0,751 kcal / mol

La configuration (C) montre une faible interaction, la valeur $BE_{bin\ corr}$ est de -5.489 kcal / mol, qui est plus faible que les énergies d'interaction sur la surface tétraédrique nous supposons que ceci est lié au fait que la molécule n'est pas lié à la surface octaédrique avec son groupe hydroxyle OH. Dans cette configuration, la molécule du 2, 4, 6-TCP était liée à la surface avec son atome de chlore Cl₈. Les données rapportées dans le tableau 14 indiquent également que des énergies d'adsorption plus importantes sont observées pour la surface octaédrique par rapport à la surface tétraédrique avec une différence d'énergie d'environ 11 kcal / mol. Ce résultat est conforme aux résultats obtenus dans d'autres travaux (Castro et al. 2012; Boys et Bernardi, 1970; Michalkova et al. 2011). Cela suggère que la molécule du 2, 4, 6-TCP est beaucoup plus stabilisée sur la surface octaédrique de la kaolinite en raison de la formation de multiples liaisons hydrogène entre la molécule et la surface des hydroxyles. Cependant, si nous comparons les configurations (D), (A) et (B), nous devons noter que la configuration (D) n'a que 2 liaisons hydrogène mais sont nettement plus stable que les configurations (A) et (B) qui ont quatre liaisons H. Trois d'entre eux sont des liaisons hydrogène C-Cl ... H et sont caractérisées comme faibles avec des distances comprises dans l'intervalle de 2,55 à 2,80 Å. Les longueurs des liaisons hydrogène rapportées dans le tableau 13 montrent que les liaisons les plus courtes correspondent précisément à la configuration (D) avec 1,54 Å; ceci conduit à une conclusion que plus la longueur de la liaison hydrogène est courte, plus l'interaction est stable.

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

V.4.1.3. Thermochimie

Les valeurs thermodynamiques calculées sont présentées dans le tableau V.15. La constante d'adsorption K à 298K et 1 atm est calculée à l'aide d'une équation thermodynamique.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln k \quad (\text{V.4})$$

Les valeurs négatives de ΔG° obtenues pour les configurations (A), (B) et (D) indiquent la faisabilité et la nature spontanée de l'adsorption du 2, 4, 6- TCP. Les valeurs négatives de ΔH° et ΔS° , dans tous les cas, indiquent que le processus d'adsorption est exothermique. De plus, les valeurs absolues de ΔH° augmentent de l'ordre de (C) <(A) \approx (B) <(D), ce qui suggère une affinité plus élevée pour la configuration (D).

Cependant, les changements d'enthalpie pour la surface octaédrique sont plus négatifs que le côté tétraédrique. Cela correspond à la force de la liaison intermoléculaire.

Malheureusement, nous n'avons trouvé aucune donnée thermochimique expérimentale pertinente pour le processus d'intercalation 2, 4, 6-TCP-kaolinite à comparer avec nos investigations théoriques.

Toutes les réactions d'adsorption des complexes étudiés sont spontanées, à l'exception du processus d'adsorption de la configuration (C), (E) et (F), voir tableau V.15. Les coefficients d'adsorption de ces processus d'adsorption ont une valeur de $5,99 \cdot 10^{-4}$ pour la configuration (C), $1,24 \cdot 10^{-2}$ et $8,63 \cdot 10^{-4}$ pour la configuration (E) et (F), respectivement, ce qui implique que les interactions de liaison ne sont pas favorisées.

Le coefficient d'adsorption est plus important avec la configuration (D) d'une valeur de $4,38 \cdot 10^9$. La valeur de ΔS° indique que l'adsorbat est faiblement lié à la surface de l'argile, probablement par les forces de Van der Waals.

Tableau V.15: Propriétés thermodynamiques, constantes d'adsorption pour toutes les configurations de processus d'adsorption.

Configuration	ΔH°_{298} (kcal/mol)	ΔG°_{298} (kcal/mol)	ΔS°_{298} (kcal/mol.K)	K_{298}
Surface octaédrique				
(A)	-15.81	-4.30	-0.038	$1.38 \cdot 10^3$

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

(B)	-15.82	-4.31	-0.038	$1.38 \cdot 10^3$
(C)	-4.74	4.42	-0.030	$5.99 \cdot 10^{-4}$
(D)	-23.72	-13.23	-0.035	$4.38 \cdot 10^9$
Surface tétraédrique				
(E)	-6.38	2.61	-0.030	$1.24 \cdot 10^{-2}$
(F)	-5.70	4.20	-0.033	$8.63 \cdot 10^{-4}$

V.4.1.4. Homo–Lumo

Les orbitales moléculaires inoccupées de plus basses énergies (E_{LUMO}) caractérisent la capacité d'accepter les électrons, les orbitales moléculaires occupées de plus hautes énergies (E_{HOMO}) caractérisent la capacité de donner des électrons et les écarts d'énergie ($\Delta E_{HOMO-LUMO}$) de tous les complexes d'adsorption sont présentés dans le tableau V.16. Ces valeurs nous renseignent sur la réactivité relative du 2, 4, 6-TCP adsorbé sur la kaolinite et la stabilité moléculaire. Les produits chimiques avec des valeurs plus élevées ($\Delta E_{HOMO-LUMO}$) ont tendance à avoir une plus grande stabilité (Karelson et al. 1996). Les résultats rapportés dans le tableau 16, pour l'énergie du gap, sont en parfait accord avec les résultats des énergies de liaison. La réactivité relative du 2, 4, 6-TCP adsorbé sur la kaolinite est la suivante: configuration (D) > (A) \approx (B) > (C), ce qui signifie que la configuration (D) présente une plus grande stabilité en raison de la grande énergie.

Cependant, pour la surface tétraédrique, nous avons remarqué que le niveau de HOMO se déplaçait légèrement aux énergies plus basses, de sorte que ΔE de la configuration a diminué à 0,824 eV pour la configuration (E) et à 0,779 eV pour la configuration (F). Les faibles valeurs de bande gap reflètent la faible stabilité du processus d'adsorption pour la surface tétraédrique.

Tableau 16: Les orbitales moléculaires inoccupées de plus basses énergies (E_{LUMO}), les orbitales moléculaires occupées de plus hautes énergies (E_{HOMO}) et l'énergie du gap ($\Delta E_{HOMO-LUMO}$) de tous systèmes étudiés.

Configuration	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E_{(HOMO-LUMO)}$ (eV)
Surface octaédrique			
(A)	-4.297	-2.246	2.051

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

(B)	-4.128	-2.158	2.050
(C)	-3.911	-2.140	1.771
(D)	-4.156	-2.002	2.154
<hr/> Surface tétraédrique <hr/>			
(E)	-3.313	-2.489	0.824
(F)	-3.262	-2.483	0.779

V.4.1.5. Analyse NBO

C'est une analyse visant à sommer les degrés d'occupation des NAO (Natural Atomic Orbitals). Les orbitales moléculaires sont délocalisées sur toute la molécule et n'ont généralement aucune ressemblance avec les liaisons covalentes localisées σ ou π si employées dans les raisonnements chimiques habituels.

Pourtant, le chevauchement entre des orbitales hybrides inventé par L. Pauling pour décrire les liaisons localisées a un fondement physique fort en la personne de la densité électronique.

L'analyse NBO consiste à transformer les N orbitales atomiques en N Natural Atomic Orbitals, puis à combiner les NAO en NHO (Natural Hybrid Orbitals) de façon à décrire l'implication des atomes dans la densité électronique de la molécule. Enfin, les NHO donnent les NBO en se recouvrant. Orbitales moléculaires ou NBO forment chacune un ensemble d'orbitales solution de l'équation de Schrödinger.

Une différence essentielle est que les orbitales moléculaires possède 0, 1 ou 2 électrons tandis que les NBO peuvent posséder un degré d'occupation fractionnel entre 0 et 2 inclus. Les NBO fractionnelles décrivent généralement des orbitales anti-liantes responsables des phénomènes de « donneur π », de conjugaison, ... Cette similarité avec les raisonnements chimiques (liaisons covalentes, π , conjugaison, donneur, accepteur) sont à l'origine de la popularité grandissante des orbitales NBO.

Dans ce travail une analyse NBO a été entreprise pour estimer le rôle du transfert de charge intermoléculaire dans la détermination de la force et de la longueur d'équilibre de la liaison hydrogène dans les complexes étudiés. Les interactions donneur-accepteur de

CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE

l'adsorption du 2, 4, 6-TCP sur la surface de l'argile kaolinite ont été illustrées au tableau V.17.

Selon les résultats du NBO, la molécule 2, 4, 6-TCP intervient comme donneur avec du chlore Cl₇ pour configuration (A), (B), (D), cette liaison hydrogène semble être la plus faible, car elle est la plus longue des liaisons H. La molécule 2, 4, 6-TCP intervient aussi comme donneur avec Cl₈ dans la configuration (C) et avec Cl₉ dans la configuration (A). Alors que le groupe de kaolinite intervient comme donneur avec l'oxygène des groupes hydroxyle: O₁₈ pour la configuration (A) et (B) O₁₇ pour la configuration (D) et O₃₁ pour la configuration (F).

Le tableau V.17 représente les valeurs calculées de l'énergie d'interaction de second ordre E⁽²⁾ entre les orbitales donneur-accepteurs dans les configurations étudiées. La magnitude des charges transférées d'un atome d'oxygène à paire unique, LP O17 à l'accepteur σ* O10 - H11 montre qu'une énergie de stabilisation d'environ 40,55 kcal / conduit à l'affaiblissement de la liaison H correspondant à une longueur de liaison de 1.54 Å.

Lorsque la kaolinite agit comme donneur, la stabilisation de l'énergie est beaucoup plus importante que lorsque le 2, 4, 6-TCP agit comme donneur.

Il faut noter que lorsque la kaolinite joue le rôle de donneur, la liaison hydrogène intermoléculaire la plus importante est observée entre LP O 18 et σ* O10 - H11 avec une énergie égale à 9,45 et 9,37 kcal / mol pour la configuration (A) et (B) respectivement, ainsi que pour la liaison H observée entre LP O17 et σ * O10 -H11 avec une énergie de 40,55 kcal / mol.

Tableau V.17: Energies des interactions donneur-accepteur, les distances et les angles obtenus pour tous les systèmes étudiés sont calculés avec B3LYP / 6-31g **.

Donneur	Accepteur	E ⁽²⁾ k(kcal/mol)	Longueur de liaison (Å)	Angle (°)
Surface octaédrique				
Configuration (B)				
LP Cl 7	σ* O 46 - H 63	0.25	2.80	159.43
LP Cl 7	σ* O 48 - H 66	4.37	2.56	174.13
LP Cl 9	σ* O 17 - H 23	3.96	2.55	163.39

**CHAPITRE V SIMULATION DE L'ADSORPTION DU 2,4,6-TCP
TRICHLOROPHENOL SUR LA KAOLINITE**

LP O 18	σ^* O 10 - H 11	9.37	1.62	158.52
Configuration (C)				
LP Cl 8	σ^* O 19 - H 25	0.05	2.62	159.39
Configuration (D)				
LP Cl 7	σ^* O 15 - H 21	1.02	2.92	154.19
LP O 17	σ^* O 10 - H 11	40.55	1.54	162.14
Surface tétraédrique				
Configuration (E)				
LP O 31	σ^* O 10 - H 11	3.71	2.24	149.35
Configuration (F)				
	/	/	/	/

Conclusion

L'objectif de ce travail est d'explorer, à l'aide des calculs théoriques le processus d'adsorption de la molécule du polluant organique 2,4,6-Trichlorophénol à la surface de l'argile kaolinite afin d'identifier les sites d'adsorption ainsi que les conformations correspondant à l'état le plus stable. L'étude du complexes argile-2, 4, 6-TCP, à été entreprise par les méthodes quantiques, en particulier, la théorie de la fonctionnelle de densité et la méthode Hartree Fock. Ceci a été fait en comparant les résultats obtenus aux données structurales déterminées par RX.

Nous avons constaté que plus la base de calcul est étendue plus les résultats sont meilleurs.

La base 6-31G** associée à la fonctionnelle B3LYP a fournit de meilleurs résultats pour le calcul de l'énergie d'optimisation et le calcul des liaisons hydrogène.

Les liaisons hydrogènes sont des facteurs importants qui influent et stabilisent la structure tridimensionnelle.

Le groupement hydroxyle de la surface octaédrique et l'oxygènes basale de la surface tétraédrique interviennent pour former des liaisons hydrogène avec les groupements OH et Cl dans le procédé d'adsorption.

Le complexe donneur-accepteur d'électrons entre la surface de la kaolinite et la molécule du 2, 4, 6-TCP était le principal mécanisme d'adsorption.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Parmi les composés phénoliques, le 2,4,6-Trichlorophenol (TCP) est une espèce toxique au-delà d'une certaine concentration. Ayant une faible biodégradabilité, il est considéré comme un polluant persistant posant des risques sérieux à l'environnement ; il est donc indispensable de l'éliminer ou de réduire sa présence dans le milieu naturel.

Notre travail comporte deux volets, le premier s'est à partir de différentes synthèses et traitements de l'argile Algérienne de Hammam Bouhrara que nous sommes arrivés à obtenir des échantillons très différents dans leur structure, leur surface avec des propriétés et des caractéristiques différentes les unes des autres. Les échantillons organophiles que nous avons préparés sont : la bentonite sodée modifiée par l'HTAB à différentes CEC, la bentonite brute modifiée par l'HTAB à différentes CEC et la bentonite brute modifiée par différents tensioactifs (DTAB, TMAB, BDMAC et BDTAC) à 2 fois leur CEC. Tous ces échantillons préparés à partir de la bentonite brute et sodée ont été soumis à différentes caractérisations. La bentonite brute modifiée par le benzyldiméthyltétradécylammonium chlorure a été appliquée dans l'adsorption du 2, 4, 6- Trichlorophénol. Tandis que, dans le deuxième volet, nous sommes intéressés à l'étude théorique du processus d'adsorption de la molécule du 2, 4, 6- Trichlorophénol sur les surfaces octaédrique et tétraédrique de la kaolinite dans le but de rechercher la conformation la plus stable du complexe kaolinite/2, 4, 6-TCP et définir les paramètres essentiels qui régissent cette physisorption.

Les résultats de caractérisation par la diffraction des rayons X ont montré que l'on peut préparer des matériaux avec des espacements basaux assez importants :

La valeur de la bentonite sodée (B-Na) organophile a augmenté de 14.37 Å à 37.59 Å dans le cas du HTAB. Les résultats obtenus avec la B-brute modifiée par le HTAB à différentes concentrations sont du même ordre que la B-Na modifiée par le HTAB. Les valeurs de la modification de la B-brute par les différents tensioactifs : HTAB, DTAB, TMAB, BDMAC, BDTAC à une seule concentration sont respectivement 18.01 Å, 37.52 Å, 40.71 Å, 18.48 Å et 28.23. Ce qui indique que les tensioactifs ont été bien intercalés dans l'espace interfoliaire. Cette différence des valeurs est expliquée par la concentration et la taille des molécules utilisées et leur mode d'arrangement dans les galeries de la bentonite. Plus le diamètre moléculaire est grand, plus l'intercalation est importante et la diffusion des produits dans les couches intercalaires est profonde.

Les spectres IR ont montré l'intercalation des tensioactifs par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules de tensioactif dans les échantillons des bentonites modifiées. L'apparition des bandes allant de 2921 à 2931 cm^{-1} et de 2850 à 2853 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence des liaisons $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$ et un pic de faible intensité de 1468 à 1472 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation des groupements CH_3 .

L'analyse thermique de la bentonite brute modifiée (B-brute- BDTAC) a montré les étapes multiples de la décomposition du matériau ; une perte de poids importante est observée entre 200 et 500°C. Cette perte est due à la décomposition des molécules du produit organique intercalé dans les couches de la bentonite. Cette perte est plus importante par rapport à celle observée pour la B-brute avant modification. On remarque aussi que la dégradation commence à partir de 300°C ce qui montre que ce matériau est adapté à toute utilisation dans cette gamme de température par contre aucune perte de masse n'est observée entre 700 et 850 °C ce qui témoigne de la stabilité thermique à des températures élevées.

L'étude de l'adsorption du 2, 4, 6-TCP sur la bentonite modifiée par BDTAC a montré une bonne élimination du polluant (99,52%) à une concentration de 50 mg / L, pH 4 et un temps de contact de 60 min. Le processus d'adsorption suit le modèle cinétique pseudo-second ordre et la diffusion intra-particule. Les données isothermes pour l'adsorption suivaient les modèles de Freundlich et Langmuir. La réaction de désorption a montré que 7,24% de 2, 4, 6-TCP est libéré, ce qui confirme l'efficacité de ce matériau pour l'élimination des polluants des eaux usées.

L'étude théorique de ce travail, avait pour but la simulation, par des calculs quantiques, le processus d'adsorption du polluant organique 2,4,6-Trichlorophénol à la surface de l'argile kaolinite afin d'identifier les sites d'adsorption ainsi que les conformations correspondant à l'état fondamental. La fixation de la molécule de 2, 4, 6-TCP sur la surface du minérale dépend de sa capacité à former des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyle de surface du côté octaédrique et avec des atomes d'oxygène du côté tétraédrique.

Différents emplacements et orientations du 2, 4, 6-TCP sur les surfaces d'argile ont été trouvés, mais la structure énergétique minimale correspond à celle où la molécule de 2, 4, 6-TCP est adsorbée en position comprenant le groupe hydroxyle du 2, 4, 6-TCP et un atome de chlore dans les liaisons hydrogène les plus fortes. Cette position semble minimiser les interactions répulsives. Le groupe hydroxyle de la molécule de 2, 4, 6-TCP joue le rôle d'accepteur de protons et forme plusieurs liaisons hydrogène avec des protons provenant de

groupes hydroxyle de surface: le complexe donneur-accepteur d'électrons entre la surface de la kaolinite et la molécule de 2, 4, 6-TCP est le mécanisme d'adsorption dominant. Les résultats indiquent une adsorption préférentielle du 2, 4, 6- TCP sur la surface octaédrique. Les prédictions théoriques des paramètres thermodynamiques permettent de conclure que le processus est sous control thermodynamique.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

A

- ✚ AL-ASHEH S., BANAT F., ABU-AITAH L., 2003. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, *Sep. Purif. Technol.*, 33, 1-10.
- ✚ AUSTEN K.F., WHITE T.O.H., MARMIER A., PARKER S.C., ARTACHO E., DOVE M.T., 2008. Electrostatic versus polarization effects in the adsorption of aromatic molecules of varied polarity on insulating hydrophobic surface. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20, 5215- 35222.

B

- ✚ BACKHAUS W. K., KLUMPP E., NARRES H. D., SCHWUGER M. J., 2001. Adsorption of 2,4-dichlorophenol on montmorillonite and silica: influence of non-ionic surfactants. *J. Colloid Interf. Sci.*, 242, 6–13.
- ✚ BAKHTI A., SAID OUALI M., 2005. Sorption of Chromate Ions on a Calcined Synthetic Hydrotalcite. *Water Qual Res J Can.* 40, 177 – 183.
- ✚ BANAT F. A., AL-BASHIR B., AL-ASHEH S., HAYAJNEH O., 2000. Adsorption of phenol by bentonite. *Environ. Pollut.*, 107, 391-398.
- ✚ BARIAND P., CESBRON F., GEFFROY J., 1977. Les minéraux: leurs gisements, leurs associations. *Minéraux et Fossiles*, 77-78 et 123.
- ✚ BEALL G. W., 2003. The use of organo-clays in water treatment. *Appl. Clay Sci.*, 24, 11–20.
- ✚ BERGAYA F., LAGALY G., 2001. Surface modifications of clay minerals., *Appl. Clay Sci.* 19, 1–3.
- ✚ BERTHIER G., 1954. Configurations électroniques incomplètes. *J. Chem. Phys.* 51, 363-371.
- ✚ BICH D. L., VON DREELE R., 1989. Rietveld refinement of non hydrogen atomic positions in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 37, 289-296.
- ✚ BOECK E.S., COVENEY P.V., SKIPPER N.T., 1995. Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na- and K-smectites : understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor. *J. Amer. Chem. Soc.*, 117, 12608-12617.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ✚ BONCZEK J.L., HARRIS W., NKEDI-KIZZA P., 2002. Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, 50, 11–17.
- ✚ BORISOVER M., GRABER E.R., BERCOVICH F., GERSTEL Z., 2001. Suitability of dye-clay complexes for removal of non-ionic organic compounds from aqueous solutions. *Chemosphere*, 44, 1033–1040.
- ✚ BORN M., J. R. “Oppenheimer, Quantum Theory of the Molecules,” *Annalen der Physik*, Vol. 84, 1927, pp. 457-484.
- ✚ BOUBERKA Z., KHENIFI A., SEKRANE F., BETTAHAR N., DERRICHE Z., 2008. Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide *Chem. Eng. Journal*, 136, 295-305.
- ✚ BOUFATIT M., AIT-AMAR H., MCWHINNIE W. R., 2007. Development of an Algerian material montmorillonite clay. Adsorption of phenol, 2-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes, *Desalination* 206, 394–406.
- ✚ BOUYAKOUB A.Z., 2009. Elimination des colorants réactifs dans les eaux résiduaires textiles par adsorption sur les flocons de la bentonite et le polyhydroxyaluminium. Application de la Flocculation / Electroflottation. Thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel Abbes, Algérie.
- ✚ BOYS S.F., 1950. Electronic wavefunctions. I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system. *Proc. Roy. Soc.*, A200, 542-554.
- ✚ BOY S.F., BERNARDI F., 1970. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, 19, 553-566.
- ✚ BOYD S.A., LEE J. F., MORTLAND M. M., 1988 (a). Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature*, 333, 345– 347.
- ✚ BOYD S.A., SHAOBAI S., LEE J. F., MORTLAND M. M., 1988(b). Pentachlorophenol sorption by organic-clays. *Clays Clay Miner.*, 36, 125–130.

C

- ✚ CAILLERE S., HENIN S., RAUTUREAU M., 1982. "Minéralogie des argiles: classification et nomenclature (tome 2)". Ed. Masson, Paris, 107-114.
- ✚ CASTRO E.A.S., GARGANO R., MARTINS J.B.L., 2012. Benzene–Kaolinite Interaction Properties. *Int. J. Quantum Chem*, 112, 2828–2831.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ✚ CEPERLEY D. M., ALDER B. J., 1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method,” *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566-569.
- ✚ CHALIHA S., BHATTACHARYYA K.G., 2008. Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2, 4-dichlorophenol and 2, 4, 6-trichlorophenol in water with Mn (II)-MCM41. *Chem. Eng. J.*, 139, 575-588.
- ✚ CLEMENTI E., 1965. Ab-initio Computations in Atoms and Molecules, *IBM J. Res. and Dev.* 9, 2-19.
- ✚ COWAN C.T., WHITE D., 1958. The mechanism of exchange reactions occurring between sodium montmorillonite and various n-primary aliphatic amine salts. *T. Faraday Soc.*, 54, 691-697.

D

- ✚ DE BROGLIE L., 1925. Research on the theory of quanta. *Ann. Physik*, 10, 22–128.
- ✚ DESJARDINS R., 1997. *Traitement des eaux* 2ieme Edition, Revue et Améliorée de l'école polytechnique de Montréal.
- ✚ DITCHFIELD R., HEHRE W. J., POPLE J. A., 1971. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* 54, 724-728.
- ✚ DULTZ S., RIEBE B., BUNNENBERG C., 2005. Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals II. Structural effects. *Appl. Clay Sci.*, 28, 17–30.

E

- ✚ EARLEY J.W., OSTHUS B.B., MILNE I.H., 1953. Purification and properties of montmorillonite. *Am. Mineral.* 38, 707-724.

F

- ✚ FARMER V.C, RUSSELL J.D., 1964. The Infrared Spectra of Layer Silicates. *Spectrochimica Acta*, 20, 1149-1173.
- ✚ FARMER V.C., RUSSELL J.D., 1971. Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions. *Trans. Faraday Soc.* 67, 2737– 2749.
- ✚ FARMER V.C., 1974. *The Infrared spectra of Minerals*. Monograph 4, Mineralogical Society, London.
- ✚ FAVRE H., LAGALY G., 1991. Organo Bentonites with Quaternary Alkylammonium Ions. *Clay Miner.*, 26, 19-32.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ✚ FOCK V., 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik, 61, 126-148.
- ✚ FREUNDLICH H.M., 1906. Over the adsorption in solution», J. Phy. Chem, V 57, 385-470.
- ✚ FRIPIAT J.J., SERVAIS A., LEONARD A., 1962. Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite. Bull. Soc. Chim. France, 617-644.
- ✚ FROST R.L., KRISTOF J., PAROZ P G.N., KLOPROGGE J.T., 1998. Role of Water in the Intercalation of Kaolinite with Hydrazine. J. Colloid. Interface Sci. 208, 216–225.

G

- ✚ GABALLAH I., KIBERTUS G., 1998. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. J. Geochemisry Exploration. 62 ,241-286.
- ✚ GANIGAR R., RYTWO G., GONEN Y., A. RADIAN A., MISHAEL Y.G., 2010. Polymer-clay nanocomposites for the removal of trichlorophenol and trinitrophenol from water. Appl. Clay Sci., 49, 311-316.
- ✚ GATES W.P., 2004. Crystalline swelling of organo-modified clays in ethanol–water solutions. Appl. Clay Sci. 27, 1–12.
- ✚ GHERARDI B., 1998. Organisation multiechelle et stabilite colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse de Doctorat. Orléans-France.
- ✚ GIESEKING J.E., 1939. The mechanism of cation exchange in the montmorillonite–beidellite–nontronite type of clay minerals. Soil Sci. 47, 1–14.
- ✚ GONEN Y., RYTWO G., 2006. Using the dual-mode model to describe adsorption of organic pollutants onto an organoclay. J. Colloid Interf. Sci., 299, 95–101.
- ✚ GRIM R., ALLAWAY W.H., CUTHBERT F.L., 1947. Reaction of different clay minerals with some organic cations. J. Am. Ceram. Soc. 30, 137-142.
- ✚ GRIM R.E., 1968. Clay mineralogy, Mc graw-Hill, 2nd .Ed. New York, 596p.
- ✚ GULNAZ O., KAYA A., MATYAR F., ARIKAN B., 2004. Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Activated Sludge, J. Hazard. Mater. 108, 183 – 188.

H

- ✚ HACHETT E., MANIAS E., GIANNELIS E.P., 1998. Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates. *J. Chem. Phys.*, 108, 7410-7415.
- ✚ HALL G. G., 1951. The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials. *Proc. Roy. Soc. London, A* 205, 541-552.
- ✚ HAMEED B.H., 2007. Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6 trichlorophenol adsorption onto activated clay, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 307, 45-52.
- ✚ HARTREE D.R., 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.*, 24, 89-110.
- ✚ HARRIS R.A., 1984. Induction and dispersion forces in the electron gas theory of interacting closed shell systems. *J. Chem. Phys.* 81, 2403 – 2405
- ✚ HE H., MA Y., ZHU J., YUAN P., QING Y., 2010. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied Clay Science* 48, 67– 72.
- ✚ HEHRE W. J.; DITCHFIELD R., POPLÉ J. A., 1972. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* 56, 2257-2261.
- ✚ HEINZ H., VAIA R.A., KRISHNAMOORTI R., FARMER B.L., 2007. Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity. *Chem. Mater.*, 19, 59–68.
- ✚ HEISENBERG W., 1927. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. *Z. Physik.* 43, 172–198.
- ✚ HOHENBERG, P., KOHN W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys.Rev. B*, 136, 864-871.
- ✚ HELLER-KALLAI L., 2001. Protonation–deprotonation of dioctahedral smectites. *Appl. Clay Sci.* 20, 27-38.
- ✚ HO Y.S., MCKAY G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465.

J

- ✚ JAYNES W.F., VANCE G.F., 1996. BTEX sorption by organo-clays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 60, 1742–1749.
- ✚ JAYNES W.F., VANCE G.F., 1999. Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic cations. *Clays Clay Miner.*, 47, 358–365.
- ✚ JIN S., HONG-FU L., QING-PING W., ZHENG-MIAO X., ZU-LIANG C., 2011. Adsorption of phenol from aqueous solutions by organo montmorillonites. *Desalination*, 269, 163-169.
- ✚ JORDAN J. W., 1949. Alteration of the properties of bentonite by reaction with amines. *Mineral. Mag. J. M. Soc.* 28, 598-605.
- ✚ JOZJA N., 2003. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Thèse de Doctorat de l'université d'Orléans-France.
- ✚ JUANG R.S., LIN S.H., TSAO K.H., 2002. Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite, *J. Colloid Interf. Sci.* 254 234–241.

K

- ✚ KAHR G., MADSEN F., 1995. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylen blue adsorption. *Appl. Clay SC.*, 9, 327-336.
- ✚ KARELSON M., LOBANOV V.S., KATRITZKY R., 1996. Quantum-Chemical Descriptors in QSAR/QSPR Studies. *Chem. Rev.*, 96, 1027-1044.
- ✚ KHAAF H., BOURAS O. PERRICHON V., 1997. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared algerian bentonite. *Microporous Mater.* 8, 141-150.
- ✚ KOYUNCU H., 2008. Adsorption kinetics of 3-hydroxybenzaldehyde on native and activated bentonite. *Appl. Clay Sci.*, 38, 279–287.;
- ✚ KHENIFI A., BOUBERKA Z., BENTALEB K., HAMANI H., DERRICHE Z., 2009. Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study. *Chem. Eng. J.*, 146, 345-354.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ✚ KOH S.M., DIXON J.B., 2001. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Appl. Clay Sci.*, 18, 111–122.
- ✚ KRISHMAN K.A., ANIRUDHAN T.S., 2003. Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *Water SA*. 29 ,147-156.

L

- ✚ LAGALY G., GONZALEZ M.F., WEISS A., 1976. Problems in layer-charge determination of montmorillonites. *Clay Miner.*, 11, 173-187.
- ✚ LAGALY G., 1986. Interaction of alkyamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics* 22, 43–51.
- ✚ LAGERGREN S., 1898. About the theory of so called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. Band*, 24, 1-39.
- ✚ LEE J.F., MORTLAND M.M., CHIOU C.T., KILE D.E., BOYD S.A., 1990. Adsorption of benzene, toluene and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities. *Clays Clay Miner.*, 38, 113–120.
- ✚ LE PLUART L., 2002. Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon-France.
- ✚ LEVY M., 1979. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 76, 6062–6065.
- ✚ LEVY M., 1982. Electron densities in search of Hamiltonians. *Phys.Rev. A* 26, 1200-1208.
- ✚ LI Y., ISHIDA H., 2003 Concentration dependent conformation of alkyl tail in the nanoconfined space. Hexadecylamine in the silicate galleries. *Langmuir* 19, 2479–2484.
- ✚ LIFANG ZHU A., RUNLIANG ZHU, 2008. Surface structure of CTMA⁺-modified bentonite and their sorptive characteristics towards organic compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 320, 19–24.
- ✚ LIU R., FROSTA R.L., MARTENS W.N., YUANA Y., 2008. Synthesis, characterization of mono, di and tri alkyl surfactant intercalated Wyoming

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems. *J. Coll. Interf. Sci.*, 327, 287-294.

- ✚ LUCKHAM, P. F., ROSSI S., 1999. Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 82, 43-92.

M

- ✚ MA Y., ZHU J., HE H., YUAN P., SHEN W., LIU D., 2010. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta Part A* 76, 122–129.
- ✚ MAC ATEE J.L., 1959. Inorganic-organic cation exchange on montmorillonite. *Am. Mineral.*, 44, 1230-1236.
- ✚ MAGDEFRAU H., 1937. *Zeitung of Kristallography*, 98, 300., base de données ICDD International Center for Diffraction Data.
- ✚ MARCOVICH D.Y., SHLOMO N., CHEN Y., 2004. Fluridone adsorption desorption on organo-clays. *Appl. Clay Sci.*, 24, 167-175.
- ✚ M'BODJ O., ARIGUIB N. K., AYADI M.T., MAGNIN A., 2004. Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan. *J. Colloidi. Interf. Sci.*, 273, 675-684.
- ✚ MCKAY, G., 1983. The adsorption of dyestuff from aqueous solution using activated carbon: analytical solution for batch adsorption based on external mass transfer and pore diffusion. *Chem. Eng. J.* 27, 187–195.
- ✚ MERING J., 1975. Smectites. *Encyclopedia of soil science.*, U. S. A, 97-119.
- ✚ MERINSKA D., MALAC Z., POSPISIL M., WEISS Z., CHMIELOVA M., CAPKOV P., SIMONIK J., 2002. Polymer/clay nanocomposites on MMT/ODTA intercalates. *Comp. Interf.* 9, 529–540.
- ✚ MICHALKOVA A., ROBINSON T.L., LESZCZYNSKI J., 2011. Adsorption of thymine and uracil on 1 : 1 clay mineral surfaces: comprehensive ab initio study on influence of sodium cation and water. *Physical Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 7862–7881.
- ✚ MICHOT L. J., PINNAVAIA, J. J., 1991. Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays. *Clays Clay Miner.*, 39, 634-641.
- ✚ MONIQUE- LAWRENCE A. M., RAVI- KUKKADAPU K., STEPHEN- BOYD A., 1998. Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

tetramethylammonium- and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite. *Appl. Clay Sci.*, 32, 13-20.

- ✚ MORTLAND M.M., SHAOBAI S., BOYD S.A., 1986. Clay–organic complexes as adsorbents for phenol and chlorphenols, *Clays Clay Miner.*, 34, 581–585.

P

- ✚ PATEL H.A., SOMANI R.S., BAJAH H.C., JASRA R.V., 2007. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability. *Appl. Clay Sci.*, 35, 194–200.
- ✚ PATZKO A., DEKANY I., 1993. Ion exchange and molecular adsorption of a cationic surfactant on clay minerals. *Colloid Surface A.*, 71, 299-307.
- ✚ PAULI W., 1925. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift für Physik.*, 31. 765-783.
- ✚ PEDRO G., 1994. Les minéraux argileux, 47-64, dans *pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol.* Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p.
- ✚ PHAM T.H., BRINDLEY G.W., 1970. Methylene blue absorption by clay minerals: determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays and clay Min.*, 18, 203-212.
- ✚ PINNAVAIA T. J., LAN T., KARIVATNA P. D., WANG Z., SHI H., 1996. Clay-reinforced epoxy nanocomposites: synthesis, properties and mechanism of formation. *ACS Polymeric Materials: Science and Engineering.*, 74, p 117-118.
- ✚ POPLER J. A., NESBET R. K., 1954. Self-Consistent Orbitals for Radicals. *J. Chem. Phys.* 22, 571-572.
- ✚ POSPISIL M., CAPCOVA P., WEISS Z., MALAC Z., SIMONIK J., 2001. Intercalation of octadecylamine into montmorillonite: molecular simulation and XRD analysis. *J. Colloid. Interf. Sci.* 245, 126-132.

R

- ✚ ROOHTAAN C. C. J., 1951. *New Developments in Molecular Orbital Theory.* Rev. Mod. Phys., 23, 69-89.
- ✚ ROWLAND R.A., WEISS E.J., 1963. Bentonite-methylamine complexes. *Clay Clay Miner.*, 10, 460-468.
- ✚ Roy. Dennington II, Tod.A, Keith and John, M, Millan, Semichem, Inc, (2000-2008).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ✚ RYTWO G., KOHAVI Y., BOTNICK I., GONEN Y., 2007. Use of CV- and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water. *Appl. Clay Sci.*, 36, 182–190.

S

- ✚ SAINZ-DIAZ C.I., FRANCISCO-MARQUEZ M., VIVIER-BUNGE A., 2011. Adsorption of polyaromatic heterocycles on pyrophyllite surface by means of different theoretical approaches. *Environ. Chem.*, 8, 429-440.
- ✚ SALERNO P., ASENJO M.B., MENDIROZ S., 2001. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs. *Thermochimica Acta*, 379, 101-109.
- ✚ SAYED HASSAN M., 2005. Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz. Thèse de Doctorat de l'institut national polytechnique de Lorraine-France.
- ✚ SAY R., BIRLIK E., ERDEMGIL Z., DENIZLI A., ERSOZ A., 2008. Removal of mercury species with dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites. *J. Hazard. Mater.*, 150, 560–564.
- ✚ SCHRODINGER E., 1926. Quantization as an eigenvalue problem. *Ann. Physik*, 384, 273–376.
- ✚ SHEN Y.H., 2001. Preparations of organo-bentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere* 44, 989–995.
- ✚ SHENG G., JOHNSTON T.C., TEPPEN B.J., BOYD S.A., 2001. Potential contribution of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 2899–2907.
- ✚ SHEN Y.H., 2004. Phenol adsorption by organoclays having different charge characteristics. *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.*, 232, 143–149.
- ✚ SLATER J.C., 1929. The Theory of Complex Spectra. *Phys.Rev.*, 34, 1293-1322 .
- ✚ SLATER J. C., 1930. Atomic Shielding Constants. *Physical Review*, 36, 57-64.
- ✚ SLATER J.C., 1951. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Physical Review*, 81, 385-390.
- ✚ SMITH C.R., 1934. Base exchange reactions of bentonite and salts of organic bases. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1561–1563.
- ✚ SU J., LIN H.F., WANG Q.P., XIE M.Z., CHEN Z.L., 2011. Adsorption of phenol from aqueous solutions by organo montmorillonites. *Desalination*, 269, 163-169.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ✚ SUN Z., PARK Y., ZHENG S., AYOKO G.A., FROST R.L., 2013. Thermal stability and hot-stage Raman spectroscopic study of Ca-montmorillonite modified with different surfactants: A comparative study. *Thermochim. Acta*, 569, 151-160.
- ✚ SWAMINATHAN K., SANDHYA S., SOPHIA A.C., PACHHADE K. SUBRAHMANYAM Y. V., 2003. Decolorization and Degradation of H-Acide and other Dyes using Ferrous-hydrogen Peroxide System. *Chemosphere.*, 50, 619 -625.
- ✚ SZABO A., OSTLUND N. S.O., 1982. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York.

T

- ✚ TANG Y., HU Y., SONG L., GUI Z., CHEN Z., FAN W., 2003. Preparation and thermal stability of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 82, 127–31.
- ✚ TAN I.A.W., AHMAD A.L., HAMEED B.H., 2009. Fixed-bed adsorption performance of oil palm shellbased activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol. *Bioresour. Technol.*, 100, 1494–1496.
- ✚ THEOPHARIS G. DANIS, TRIANTAFYLLOS A. ALBANIS, DIMITRIOS E. PETRAKIS, PHILIP J. POMONIS, 1998. Removal of chlorinated phenols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates. *Water Res.*, 32, 295-302.
- ✚ TOMOHIKO O., TAKAO M., MAKOTO O., 2005. Tris(2,2'bipyridine)ruthenium(II)-clays as adsorbents for phenol and chlorinated phenols from aqueous solution. *Appl. Clay Sci.*, 29, 45-53.

V

- ✚ VIALIS-TERRISSE H., 2000. Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de Doctorat de l'université de Bourgogne- France.
- ✚ VOSKO S. J., WILK L., NUSSAIR M., 1980. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* 58, 1200 – 1211.

W

- ✚ WANG X.P., SHAN X.Q., LUO L., ZHANG S.Z., WEN B., 2005. Sorption of 2,4,6-trichlorophenol in model humic acid-clay systems. *J. Agric. Food. Chem.*, 53, 3548-3555.
- ✚ WANG X., QIAN P., SONG K., ZHANG C., DONG J., 2013. The DFT Study of Adsorption of 2,4-Dinitrotoluene on Kaolinite Surfaces. *J. Theor. Comput. Chem.*, 1025, 16-23.
- ✚ WATANABE T., SATO T., 1988. Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions. *Clay Sci.* 7, 129-138.
- ✚ WEBER, W.J., MORRIS, J.C., 1962. Water pollution symposium. *Proc. Int. Conf.* vol. 2, Pergamon, Oxford, pp. 231–266.
- ✚ WHITE R. E., 2005. *Principles and Practice of Soil Science: The Soil as a Natural Resource*. 4th .Ed. Chicester, United Kingdom.
- ✚ WITTHUHN B., KLAUTH P., KLUMPP E., NARRES H.D., MARTINIUS H., 2005. Sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenol in the presence of organoclays. *Appl. Clay Sci.*, 28, 55–66.
- ✚ WITTHUHN B., PERNYESZI T., KLAUTH P., VEREECKEN H., KLUMPP E., 2005. Sorption study of 2,4-dichlorophenol on organoclays constructed for soil bioremediation. *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.*, 265, 81-87.
- ✚ WILLIAMS H.D., FLEMING I., 1966. *Spectroscopic methods in organic chemistry*. McGraw-Hill, London, 222 p.

X

- ✚ XI Y., DING Z., HE H., FROST R.L., 2004. Structure of organoclays – an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 116–120.
- ✚ XIE W., GAO Z., LIU K., PAN W.P., VAIA R., HUNTER D., SINGH A., 2001. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochim. Acta*, 367-368, 339-350.

Y

- ✚ YAMADA H., NAKAZAWA H., HASHIZUME H., SHIMOMURA S., WATANABE T., 1994. Hydration behavior of Na-smectite crystals synthesized at high pressure and high temperature, *Clays Clay Miner*, 42, 77-80.
- ✚ YAN L.B., ROTH C.B., LOW P.F., 1996. Effects of monovalent, exchangeable cations and electrolytes on the infrared vibrations of smectite layers and interlayer water. *J. Colloid Interface Sci.*, 184, 663–670.
- ✚ YAN L., STUCKI J.W., 1999. Effects of Structural Fe Oxidation State on the Coupling of Interlayer Water and Structural Si–O Stretching Vibrations in Montmorillonite. *Langmuir* 15, 4648–4657.
- ✚ YAPAR S., OZBUDAK V., DIAS A., LOPES A., 2005. Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyltrimethylammonium-bentonite. *J. Hazard. Mat.* B121, 135–139.
- ✚ YILMAZ N., YAPAR S., 2004. Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyltrimethylammonium 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.
- ✚ ZAGHOUANE-BOUDIAF H., BOUTAHALA M., SAHNOUN S., TIAR C., GOMRI F., 2014 « Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2, 4, 5-trichlorophenol. *Applied Clay Science* » 81–87.
- ✚ ZHANG Y.-Q., LEE J.-H., RHEE J.M., RHEE K.Y., 2004a. Polypropylene-clay nanocomposites prepared by in situ grafting–intercalating in melt. *Comp. Sci. Technol.* 64, 1373–1389.
- ✚ ZHANG Y.-Q., LEE J.-H., JANG H.-J., NAH C.-W., 2004b. Preparing PP/clay nanocomposites using a swelling agent. *Composites: Part B* 35, 133–138.
- ✚ ZHAO H., VANCE G.F., 1998. Sorption of trichloroethylene by organoclays in the presence of humic substances. *Water Res.*, 32, 3710–3716.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ✚ ZHOU Q., FROST R.L., HE H., XI Y., ZBIK M., 2007. TEM, XRD, and thermal stability of adsorbed paranitrophenol on DDOAB organoclay J. Colloid Interface Sci. 311, 24–37.
- ✚ ZHOU Y., JIN X.Y., LIN H., CHENA Z. L., 2011. Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater. Chem. Eng. J., 166, 176–183.
- ✚ ZILG C., MUELHAUPT R., FINTER J., 1999. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride cured epoxy resins and layered silicates. Macromol. Chem. Phys., 200, 661-670.
- ✚ ZHU L., CHEN B., SHEN X., 2000. Sorption of phenol, p-nitrophenol and aniline to dualcation organobentonites from water. Environ. Sci. Technol., 34, 468–475.

Résumé

La pollution des eaux et des sols, constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. De nombreuses méthodes et techniques de dépollution se sont développées au cours de ces dernières années ; Parmi ces techniques il y a l'adsorption. Le but de ce travail est l'étude expérimentale et théorique de l'adsorption du 2, 4, 6- trichlorophenol (TCP) sur des minéraux argileux. Dans la première partie une série d'échantillons organophiles a été préparé à partir d'une bentonite Algérienne provenant de Hammam Boughrara modifiée par une série de tensioactifs cationiques à différentes CEC. La spectroscopie IR, DRX et ATG ont permis de confirmer l'intercalation des tensioactifs à travers les feuillets des échantillons étudiés. L'adsorption du 2,4,6-TCP sur la bentonite brute modifiée par le BDTAC a montré une bonne élimination du 2, 4, 6-TCP (99,52%). Le processus d'adsorption suit le modèle cinétique pseudo-second ordre et la diffusion intra-particule. Les données isothermes d'adsorption suivent les modèles de Freundlich et Langmuir. La réaction de désorption a montré que (7,24%) du 2, 4, 6-TCP est libéré, ce qui confirme l'efficacité de ce matériau. Des calculs ab-initio dans la deuxième partie ont été utilisés pour étudier le processus d'adsorption du 2, 4, 6-TCP sur la kaolinite en utilisant un modèle de cluster représentatif. Selon les résultats obtenus sur les différents modèles étudiés, l'orientation du 2, 4, 6-TCP sur les surfaces argileuses affecte les paramètres tels que: l'écart énergétique HOMO-LUMO, le changement d'enthalpie (ΔH), l'enthalpie libre (ΔG) et la contribution d'entropie (ΔS). L'analyse NBO indique que le complexe donneur-accepteur d'électrons est le mécanisme d'adsorption dominant.

Mots clés : Adsorption, bentonite, intercalation, ab-initio, kaolinite.

ABSTRACT:

Water and soil pollution is a source of environmental degradation and is of particular interest at the international level. Many methods and techniques of depollution have developed during these last years; among these techniques. The aim of this work is the experimental and theoretical study of the adsorption of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) on clay minerals. In the first part a series of organophilic samples was prepared from an Algerian bentonite from Hammam Boughrara modified by a series of cationic surfactants at different CEC. IR, DRX and ATG spectroscopy confirmed the intercalation of the surfactants through the sheets of the samples studied. Adsorption of 2,4,6-TCP on BDTAC-modified crude bentonite showed good 2,4,6-TCP (99.52%) removal. The adsorption process follows the pseudo-second-order kinetic model and intraparticle scattering. The isothermal adsorption data follows the Freundlich and Langmuir models. The desorption reaction showed that (7.24%) of 2, 4, 6-TCP is released, which confirms the effectiveness of this material. Ab-initio calculations in the second part were used to study the 2, 4, 6-TCP adsorption process on kaolinite using a representative cluster model. According to the results obtained on the various models studied, the orientation of 2, 4, 6-TCP on the clay surfaces affects the parameters such as: the energy gap HOMO-LUMO, the change of enthalpy (ΔH), free enthalpy (ΔG) and the entropy contribution (ΔS). NBO analysis indicates that the electron donor-acceptor complex is the dominant adsorption mechanism.

Key words: Adsorption, bentonite, intercalation, ab-initio, kaolinite.

المخلص:

يعد تلوث المياه والتربة مصدرا للتدهور البيئي ، وهو ذو أهمية خاصة على المستوى الدولي. تم تطوير العديد من الأساليب المعالجة في السنوات الأخيرة ؛ من بين هذه التقنيات هو الامتزاز. الهدف من هذا العمل هو الدراسة التجريبية والنظرية لامتصاص 2,4,6-ثلاثي كلوروفينول (TCP) على المعادن الطينية. في الجزء الأول تم تحضير سلسلة من العينات العضوية من البنتونيت الجزائري من حمام بوغرارة تم تعديلها بواسطة سلسلة من العوامل السطحية الكاتيونية مع مختلف CEC. أكد التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء و DRX و ATG تداخلات العوامل الفاعلة بالسطح من خلال صفائح العينات التي تمت دراستها. أظهر الامتزاز 2, 4, 6-TCP على البنتونيت الخام المعدل BDTAC القضاء على 2, 4, 6-TCP (99.52%). تتبع عملية الامتزاز نموذج الحركة الحادق من الدرجة الثانية والتشتت داخل الجسم. تبعت البيانات المتساوية للامتصاص نماذج Freundlich و Langmuir. أظهر تفاعل الإمتداد أن (7.24%) من 2, 4, 6-TCP تم إصداره ، مما يؤكد فعالية هذه المادة. تم استخدام حسابات Ab-initio في الجزء الثاني لدراسة عملية الامتزاز 2, 4, 6-TCP على الكاولينيت باستخدام نموذج مجموعة تمثيلية. وفقاً للنتائج التي تم الحصول عليها من النماذج المختلفة التي تمت دراستها ، يؤثر اتجاه 2, 4, 6-TCP على الأسطح الطينية على المعلمات مثل: فجوة الطاقة HOMO-LUMO ، وتغير المحتوى الحراري (ΔH) ، و المحتوى الحر (ΔG) ومساهمة الإنتروبيا (ΔS). يشير تحليل NBO إلى أن مجمع متلقي الإلكترون هو آلية الامتصاص السائدة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، البنتونيت ، الإقحام ، ab-initio ، كاولينيت.