



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ ABDEL HAMID IBN BADIS MOSTAGANEM  
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE



DEPARTEMENT D'AGRONOMIE

Option : Sciences du Sol et de l'Environnement

## THESE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par

**KHATEM Rachid**

*Intitulée*

**ETUDE DES PROPRIÉTÉS ADSORBANTES DES ARGILES MODIFIÉES  
VIS À VIS DE POLLUANTS ORGANIQUES. CAS DES PESTICIDES ET  
DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES**

Soutenue publiquement le : 06/11/2017

***Jury composé de :***

**Président de jury :** Pr. BENKHELIFA M. Université de Mostaganem  
**Examineur :** Pr. BENDRAOUA A. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran  
**Examineur :** Pr. BENABDELI K. Université de Mascara  
**Examineur :** Pr. KOURI L. Ecole Supérieure d'Agronomie de Mostaganem  
**Examineur :** Pr. LARID M. Université de Mostaganem  
**Directeur de thèse :** Pr. BAKHTI A. Université de Mostaganem  
**Invitée :** Pr. HERMOSIN M.C. IRNAS, Séville (Espagne)

Laboratoire de Biodiversité et Conservation de Sols et des Eaux  
Institut de Ressources Agro-biologiques. Séville, Espagne

Année universitaire : 2016-2017

---

## Résumé

Cette étude a pour objectif principal de valoriser les propriétés de deux matériaux lamellaires peu coûteux dans le piégeage de micropolluants organiques toxiques susceptibles d'être présents dans les sols et dans les eaux de surface. Notre choix s'est porté sur une argile anionique qu'est l'hydrotalcite carbonatée et une argile cationique qu'est la bentonite de Maghnia.

Les études de caractérisation par diffraction aux rayons X, spectroscopie IR, analyses thermiques (ATD et ATG) et analyses physico-chimiques ont montré que :

L'hydrotalcite Mg-Al-CO<sub>3</sub>, préparée par une méthode de coprécipitation à pH constant de 10 et selon un rapport Mg/Al = 2, correspond bien à un composé de type hydrotalcite avec une bonne cristallinité, sa formule chimique est : [Mg<sub>0,68</sub> Al<sub>0,32</sub> (OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>0,16</sub> nH<sub>2</sub>O et la réhydratation de son produit calciné à 550°C donne, en présence des anions carbonates, une phase hydrotalcite ;

Et la phase argileuse de la bentonite de Maghnia est constituée essentiellement de beidellite, sa formule chimique est : Ca<sub>0,008</sub> K<sub>0,090</sub> Na<sub>0,942</sub>[Si<sub>7,242</sub> Al<sub>0,758</sub>][Al<sub>3,448</sub> Fe<sub>0,187</sub> Mg<sub>0,389</sub> Mn<sub>0,001</sub> Ti<sub>0,003</sub>]O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub> et sa capacité d'échange cationique est de l'ordre 100 meq/100g.

L'étude comparative des paramètres de fixation de deux herbicides (bispyribac et imazamox) et un anti-inflammatoire (diclofenac) sur l'hydrotalcite montre que le produit de calcination de ce matériau pourrait constituer d'intéressant support pour le piégeage de ces polluants. En effet, la capacité d'élimination est de 2,74, 1,8 et 1,3 mmole/g pour le diclofenac, imazamox et bispyribac respectivement. Aussi, cette étude révèle que la fraction fine de la bentonite de Maghnia, en raison de son caractère hydrophobe, n'est pas efficace pour l'élimination de ces trois polluants. En revanche, la modification de cette argile par l'intercalation entre ses feuillets des cations d'hexadecyltriméthylammonium (HDTMA) augmente son affinité vis-à-vis de ces polluants. Les résultats obtenus, comparés à ceux obtenus par d'autres auteurs pour une argile organophile commerciale (Cloisite 10A) sont encourageants. Les capacités de fixation sont de l'ordre de 0,45, 0,15 et 0,17 mmole/g pour le diclofenac, imazamox et bispyribac respectivement.

L'étude de l'utilisation de l'hydrotalcite dans le domaine de la préparation des systèmes à libération contrôlée des pesticides, pour réduire les méfaits environnementaux liés à l'utilisation non contrôlée de pesticides, a été réalisée. Les résultats mettent en évidence que les nano-herbicides préparés à base d'hydrotalcite et de deux herbicides (bispyribac et imazamox) peuvent être utilisés comme des systèmes à libération contrôlée de ces deux herbicides, en contribuant à la réduction de transfert non contrôlé de ces deux substances dans l'environnement, au prolongement de leur durée de vie et donc de leur efficacité.

---

**Mots clés :** pesticides, anti-inflammatoires, argile anionique, argile cationique modifiée, adsorption, nano-herbicides, libération contrôlée.

---

## Abstract

The aim of this study is to evaluate the properties of two low-cost lamellar materials in the trapping of toxic organic micropollutants that may be present in soils and surface waters. We chose an anionic clay called carbonate hydrotalcite and a cationic clay called Maghnia bentonite.

Characterizations studies by X-ray diffraction, IR spectroscopy, thermal analysis (DTA and TGA) and physico-chemical analysis have shown that:

The hydrotalcite Mg-Al-CO<sub>3</sub>, prepared by a coprecipitation method at a constant pH of 10 and with a Mg/Al ratio equal 2, corresponds well to a hydrotalcite-like compound with good crystallinity, its chemical formula is: [Mg<sub>0.68</sub> Al<sub>0.32</sub> (OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>0.16</sub> nH<sub>2</sub>O, the rehydrating the calcined product at 550 ° C gave in the presence of carbonate anions, a hydrotalcite phase;

and the clay phase of Maghnia bentonite is constituted essentially of beidellite, its chemical formula is: Ca<sub>0,008</sub> K<sub>0,090</sub> Na<sub>0,942</sub>[Si<sub>7,242</sub> Al<sub>0,758</sub>][Al<sub>3,448</sub> Fe<sub>0,187</sub> Mg<sub>0,389</sub> Mn<sub>0,001</sub> Ti<sub>0,003</sub>]O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>, its cation exchange capacity is about 100 meq/100g.

The comparative study of adsorption parameters of two herbicides (bispyribac and imazamox) and an anti-inflammatory (diclofenac) on hydrotalcite shows that the calcined product of this material could constitute an interesting support for the adsorption of these pollutants. Indeed, the elimination capacity is 2.74, 1.8 and 1.3 mmol/g for diclofenac, imazamox and bispyribac respectively. Therefore, this study reveals that the fine fraction of Maghnia bentonite, because of its hydrophobic nature, is not effective for the elimination of these three pollutants. In contrast, the Modification of this clay by the intercalation between its layers of the cations of hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) increases its affinity vis-a-vis these pollutants. The results obtained, compared to those obtained by other authors for commercial organophilic clay (Cloisite 10A), are encouraging. The adsorption capacities are of the order of 0.45, 0.15 and 0.17 mmol / g for diclofenac, imazamox and bispyribac respectively.

The study of the use of the hydrotalcite in the field of the preparation of controlled release systems for pesticides, to reduce the environmental misdeeds related to the uncontrolled pesticide use, was realised. The results demonstrate that nano-herbicides prepared hydrotalcite-based and two herbicides (bispyribac and imazamox) can be used as controlled release systems of these two herbicides, contributing to the reduction of uncontrolled transfer of these two herbicides in the environment, to prolong their life and hence their effectiveness.

---

**Key words:** Pesticide, anti-inflammatory, anionic clay, modified cationic clay, nano-pesticides, adsorption, controlled release

## الملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تثمين خصائص مادتين ذات بنية صفائحية غير مكلفة في إزالة الملوثات العضوية سامة التي قد تكون موجودة في التربة والمياه السطحية. اختيارنا وقع على الطين أنيوني (Hydrotalcite Mg-Al-CO<sub>3</sub>) والطين البنتونيت المستخرج من منطقة مغنية.

دراسات التوصيف بواسطة حياد الأشعة السينية، أشعة الطيف تحت الحمراء، التحليل الحراري (ATD et ATG) و التحاليل الفيزيائية والكيميائية أظهرت التالي :

الطين الأنوني المولف المحضر وفق طريقة الترسيب المزدوج في درجة حموضة ثابتة (pH = 10) بنسبة مغزيوم/ألومنيوم = 2، يتوافق جيدا مع مركب من نوع الهيدروتالسيت مع درجة تبلور جيدة، صيغته الكيميائية كالتالي:  $[Mg_{0.68} Al_{0.32} (OH)_2](CO_3)_{0.16} nH_2O$ ، إعادة إماهة الهيدروتالسيت الكربوناتي المكلس في وجود أيونات الكربونات ينتج مركب مماثل للمركب الأصلي.

الطينية لبنتونيت مغنية تتكون أساسا من ، وصيغتها الكيميائية :

$Ca_{0,008} K_{0,090} Na_{0,942}[Si_{7,242} Al_{0,758}][Al_{3,448} Fe_{0,187} Mg_{0,389} Mn_{0,001} Ti_{0,003}]O_{20}(OH)_4$  مع قدرة تبادل الكاتيونات حوالي 100 meq/100g.

دراسة مقارنة لمعايير إمتصاص إثنين من المبيدات العشبية (bispyribac et imazamox) ومضاد الإلتهاب (diclofenac) بواسطة الطين الأنوني المكلس (HT-C 500°C) تظهر أن هذا الأخير يمكن أن يمثل وسيلة مهمة لإمتصاص هذا النوع من الملوثات، بقدرة إمتصاص تقدر بحوالي (2.74، 1.8 و 1.3 ممول/غ للديكلوفناك، إماموكس و بيسبيريباك على التوالي). هذه الدراسة تكشف أيضا أن الجزء الطيني من بنتونيت مغنية، نظرا لطبيعته النافرة للماء، لسيت فعالة لإزالة هذه الملوثات. ولهذا، تعديل هذه الأخيرة بإحكام كاتيونات (HDTMA) بين صفائح الطين، تزيد من تقاربها مع هذه الملوثات. النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة مقارنة بتلك المتحصل عليها من طرف مؤلفين آخرين للطين العضوي التجاري (Cloisite 10A) مشجعة جدا. بقدرات تثبيت بحوالي 0.45، 0.15 و 0.17 ممول/غ للديكلوفناك، إماموكس و بيسبيريباك على التوالي.

دراسة إستخدام الهيدروتالسيت في مجال تحضير مركبات بخاصية تحرير المبيدات مسيطر عليها للحد من الأضرار البيئية المرتبطة باستخدام الغير العقلان للمبيدات. النتائج توضح أن النانومبيد المعد بواسطة الهيدروتالسيت وإثنين من المبيدات ( الاماموكس و البيسبيريباك) يمكن إستخدامها كمركبات تحرير مسيطر عليها لهذين المبيدين. والمساهمة في الحد من التنقل الغير منضبط لهذين المبيدين في البيئة، وتمديد حياتها وبالتالي فعاليتها.

**الكلمات المفتاحية:** مبيد الأعشاب، مضاد الإلتهاب، الطين الأنوني، طين الكتيوني المعدل، الامتصاص، نانو-مبيد.

## Remerciements

La présente étude a été réalisée en collaboration entre le laboratoire de biodiversité et conservation des eaux et des sols de l'université de Mostaganem et le laboratoire d'agrochimie environnementale de l'institut des ressources naturelles et agrobiologie (IRNAS) Espagne, dans le cadre d'une bourse PNE.

Je voudrais remercier tout particulièrement mon directeur de thèse Monsieur BAKHTI Abdellah, Professeur à l'université de Mostaganem et chef d'équipe de recherche de chimie des eaux et des sols, de m'avoir confié ce travail, pour son soutien, ses conseils et l'aide précieuse qu'il m'a apporté pour mener à bien cette étude.

Mes remerciements vont également à Madame Maria Del Carmen Hermosin Gavino, Professeur à l'IRNAS de Séville co-directrice de thèse, de m'avoir accueilli au sein de son groupe de recherche et aussi pour sa disponibilité et sa compétence qui ont largement contribué au bon déroulement de mon séjour de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à tous les membres du jury :

Le Professeur BENKHELIFA M. qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.

Le Professeur LARID M. pour avoir accepté d'être membre de mon jury. Il a suivi de près l'ensemble des mes travaux et m'a encouragé à réaliser cette thèse.

Les Professeurs BENDRAOUA A., KOURI L., BENABDELI K. Pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'examiner ce travail. Je les remercie sincèrement.

Je tiens à remercier également Messieurs Rafael Celis et Juan Cornijo, qu'ils trouvent ici le fruit de l'ensemble de leurs remarques objectives et suggestions ; ainsi que ma reconnaissance pour les conseils qu'ils n'ont cessé de me prodiguer.

Une pensée toute particulière à Madame Nathalie Fagel, docteur à l'université de Liège (Belgique), qui m'a accueilli un mois au sein de son équipe, et m'a enrichi de ses connaissances sur la minéralogie des argiles et la diffraction aux rayons X.

Une pensée toute particulière à Madame Maria Alice Santanna, Monsieur Danilo Rheinheimer dos Santos, Département de Physique, Université Fédérale de Santa Maria, (Brésil), pour leurs contributions par la caractérisation thermique (ATG et ATD) des argiles.

Je ne saurais oublier tous les membres du groupe de laboratoire d'Agrochimie environnementale IRNAS, qui par leur perpétuelle bonne humeur surtout aux heures de déjeuner et les jours de la feria de Sevilla, je pense particulièrement aux Anabel, Esperanza Duran, Garcia, Alegria Cabrere, Pili, béatriz et Rocio.

Je remercie chaleureusement mon accompagnateur de labo Miguel Ojeda pour toute l'aide qu'il m'a apporté pour mes expériences surtout l'utilisation de diffractomètre aux rayons X. Merci pour ses conseils qui ont contribué au bon avancement de mes travaux.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer ma famille, mes enseignants et mes amis et collègues Amine, Djilali, Haddad, Gourin, Tayeb Cherif, Zaidi et beaucoup d'autres, qu'ils m'excusent de ne pouvoir tous les citer, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour leur gentillesse.

À tous ceux que j'ai cité et à ceux qui ne sont pas cités et qui m'ont apporté à un moment ou un autre une aide à la conduite de ce travail : un grand Merci du fond de mon cœur.

## Dédicaces

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs

A ma femme et mes fillettes

A tous ceux qui mon chers

Je dédié ce modeste travail.

# SOMMAIRE

Résumé	
Remerciements	i
Dédicace	iii
Sommaire	iv
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xii
Liste des photos	xii
Liste des abréviations	xiii
<b>Introduction générale</b>	01
Références bibliographiques	06
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	12
I-1. Généralités sur les argiles cationiques	12
I-2. 1. Structure des argiles	12
I-2. 2. Substitutions isomorphiques	15
I-3. Les principales familles des argiles	16
I-3. 1. La kaolinite	16
I-3. 2. Les illites (argiles micacées)	16
I-3. 3. Les vermiculites	16
I-3. 4. Les smectites	17
I-3. 5. Les chlorites	17
I-4. Propriétés des smectites	18
I-4. 1. Colloïdalité	18
I-4. 2. Aptitude au gonflement	18
I-4. 3. Propriété d'échange d'ions	19
I-5. Les argiles modifiées	19
I-5. 1. Généralités	19
I-5. 2. Paramètres influençant le pontage	21
I-5. 3. Pontage des argiles par les polymères aluminiques	21
I-5.4. Les argiles organophiles	22
I-6. Généralités sur les argiles anioniques de synthèse	23
I-6.1. Les applications des argiles anioniques	26
I-6. 2. Synthèse des hydrotalcites	27
Références bibliographiques	30
<b>Chapitre II : Matériaux et méthodes</b>	40
II-1. Matériaux utilisés	40
II-1. 1. Argile cationique	40
II-1. 1. a. Nature et origine de l'échantillon argileux	40
II-1. 1. b. Purification de la bentonite de gisement	41

II-1. 2. Préparation des argiles modifiées	42
II-1. 2. a. Préparation	43
II-1. 3. Préparation d'une argile anionique de synthèse	43
II-1. 4. Préparation de l'hydrotalcite calcinée	43
II-1. 5. Préparation de l'hydrotalcite par réhydratation d'une hydrotalcite calcinée	43
II-1. 6. L'argile commerciale dénommée : Cloisite 10A	44
II-1. 7. Echantillon de sol étudié	45
II-1. 8. Substances polluantes étudiées	45
II-1. 8. a. Diclofenac	45
II-1. 8. b. Imazamox	45
II-1. 8. c. Bispyribac	46
II-1. 9. Préparation des nano-pesticides	48
II-1. 9. a. Préparation des formulations hydrotalcite/pesticide	48
II-1. 9. b. Préparation du complexe HT-Imazamox par coprécipitation directe	48
II-1. 9. c. Préparation du complexe HT-Imazamox et HT-Bispyribac par reconstruction de la structure d'une hydrotalcite	49
II-1. 10. Préparation des formulations Cloisite10A/pesticide	49
II-2. Méthodes	50
II-2. 1. Caractérisation des matériaux argileux	50
II-2. 1. a. Analyse élémentaire	50
II-2. 1. b. Diffraction aux rayons X	50
II-2. 1. c. Spectroscopie infrarouge FTIR	52
II-2. 1. d. Surface spécifique	53
II-2. 1. e. Capacité d'échange cationique et anionique	53
II-2. 1. f. Analyse thermique	54
II-2. 1. g. Microscopie électronique à balayage	54
II-2. 1. h. Potentiel Zêta	55
II-2. 2. Caractérisation du sol	55
II-2. 3. Dosage des pesticides	56
II-2. 4. Adsorption	57
II-2. 4. a. Cinétique	57
II-2. 4. b. Influence du pH	58
II-2. 4. c. Effet du rapport solide/solution	58
II-2. 4. d. Isothermes d'adsorption	58
II-2. 5. Etude de la lixiviation des herbicides étudiés présents dans les matrices argiles et sol	60
II-2. 5. a. Cinétique de libération des herbicides testés dans l'eau	60
II-2. 5. b. Etude de dissipation des herbicides utilisés dans le sol	61
II-2. 5. c. Essais de <i>lixiviation</i> en <i>colonne</i> de sol des <i>herbicides étudiés</i>	61
Références bibliographiques	63
<b>Chapitre III : Caractérisation des matériaux étudiés</b>	70
III- 1. Analyse élémentaire	70
III- 1. 1. Argile cationique	70

III- 1. 2. Argile anionique de synthèse	71
III- 1. 3. Argile anionique sous forme de formulations hydrotalcite/herbicide	72
III- 2. Analyse par diffraction aux rayons X	73
III- 2. 1. Argile cationique	73
III- 2. 2. Argile anionique de synthèse	78
III- 2. 3. Argile anionique sous forme de formulations hydrotalcite/herbicide (Nanoherbicides)	79
III- 3. Mesure de la capacité d'échange cationique (c.e.c.) et anionique (c.e.a)	81
III- 3. 1. Mesure de la capacité d'échange cationique (c.e.c.)	81
III- 3. 1. a. Méthode par titrage conductimétrique	81
III- 3. 1. b. Méthode au Bleu de méthylène (noté B.M)	83
III- 3. 2. Mesure de la capacité d'échange anionique (c.e.a.) de l'argile de synthèseHT	84
III- 4. Mesure de la de la surface spécifique	86
III- 4. 1. Mesure de la surface spécifique par l'adsorption du Bleu de méthylène	87
III- 4. 2. Mesure de la surface spécifique par l'adsorption de N <sub>2</sub>	87
III- 5. Analyse par spectroscopie infrarouge	88
III- 5. 1. Argiles brute et purifiée	88
III- 5. 2. Argiles modifiée	88
III- 5. 3. Argile anionique de synthèse	90
III- 5. 4. Argile anionique sous forme de formulations hydrotalcite/herbicide (Nanoherbicides)	91
III- 6. Analyse thermique différentiel et thermogravimétrique ATD-ATG	93
III- 6. 1. Argiles naturelles purifiée et modifiée	93
III-7. Microscopie électronique à balayage	95
III- 7. 1. Argiles naturelles purifiée et modifiée	95
III- 7. 2. Argile anionique de synthèse et les matériaux nano-composites	96
III- 8. Caractérisation de l'échantillon du sol	98
Références bibliographiques	101
<b>Chapitre IV : Etude d'adsorption du DFC, Imzx et Bis par les matériaux testés</b>	107
IV-1. Etude d'adsorption du Diclofenac sur les matériaux testés	107
IV-1. 1. Cinétique d'adsorption	107
IV-1. 2. Influence du pH	110
IV-1. 3. L'effet du rapport solide/solution	112
IV-1. 4. Isotherme d'adsorption du diclofenac	114
IV-1. 5. Caractérisation des matériaux testés par FTIR après traitement par diclofenac	118
IV-1. 6. Caractérisation des matériaux testés par DR-X après traitement par diclofenac	119
IV-2. Etude d'adsorption d'imazamox et bispyribac sur les matériaux testés	121
IV-2. 1. Cinétique d'élimination des pesticides étudiés	121
IV-2. 2. Influence du pH	125
IV-2. 3. Effet du rapport solide/solution	127
IV-2. 4. Isotherme d'adsorption du bispyribac et imazamox	128
IV-2. 5. Caractérisation des matériaux testés par FTIR après traitement par les herbicides	134
Références bibliographiques	138

<b>Chapitre V : Etude de lixiviation des herbicides retenus dans les matrices argileuses testées</b>	142
V-1. Système à libération contrôlée des herbicides	142
V-2. Stabilité des complexes HT-Imazamox DS et RE	142
V-3. Etude de dissipation des herbicides utilisés dans le sol	143
V-4. Cinétique de libération des herbicides testés dans l'eau	145
V-5. Essais de <i>lixiviation</i> en <i>colonne</i> de sol des <i>herbicides étudiés</i>	147
Références bibliographiques	153
<b>Conclusion générale</b>	155

## Liste des figures

<b>Figure I-1:</b> Structure générale d'une argile	12
<b>Figure I-2:</b> (a) cavité tétraédrique, (b) couche tétraédrique	13
<b>Figure I-3:</b> (a) cavité octaédrique, (b) couche octaédrique	13
<b>Figure I-4:</b> Feuillet de type <i>Te.Oc</i> (1 : 1)	14
<b>Figure I-5:</b> Feuillet de type <i>Te.Oc.Te</i> (2 : 1)	14
<b>Figure I-6:</b> Feuillet de type <i>Te. Oc. Te. Oc</i> (2 : 1 : 1)	14
<b>Figure I.7 :</b> Représentation schématique de quelques minéraux argileux	18
<b>Figure I-8 :</b> Méthode de préparation des argiles pontées	20
<b>Figure I-9 :</b> Représentation du polymère $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ intercalé entre les feuillets d'une smectite	22
<b>Figure I-10:</b> Arrangement des ions alkylammonium à la surface des feuillets d'une smectite	23
<b>Figure I-11:</b> (a) Modèle structural d'un feuillet de type brucite $Mg(OH)_2$ , (b) structure d'un feuillet de type hydrotacite	24
<b>Figure I-12:</b> Représentation schématique de la structure d'une hydrotalcite	25
<b>Figure II-1:</b> Localisation du gisement de bentonite de Hammam Boughrar	40
<b>Figure II-2:</b> Organigramme montrant les différentes étapes suivies pour l'obtention des argiles modifiées	42
<b>Figure II-3:</b> Synthèse des matériaux HT, HT-C et HT-R	44
<b>Figure II-4:</b> Structure moléculaire du diclofenac	53
<b>Figure II-5:</b> Structure moléculaire d'Imazamox	46
<b>Figure II-6:</b> Structure moléculaire de Bispyribac-Na	47
<b>Figure II-7:</b> Montage de processus de préparation des formulations HT-Pesticide	49
<b>Figure II-8:</b> Schéma du spectromètre de fluorescence X utilisé	50
<b>Figure II-9:</b> Diffractomètre des rayons X utilisé dans cette étude	51
<b>Figure II-10:</b> Spectroscopie JASCO FT/IR-6300 type A	52
<b>Figure II-11:</b> Microscope électronique à balayage	54
<b>Figure II-12:</b> Appareil Zetasizer Nano Zs utilisé	55
<b>Figure II-13:</b> Equipement HPLC utilisé	56
<b>Figure II-14:</b> Etude expérimentale de la dissipation d'Imazamox et de Bispyribac	61
<b>Figure II-15:</b> Colonnes de sol utilisées pour l'étude de lixiviation des herbicides	62
<b>Figure III-1:</b> Diagramme de diffraction X de l'argile brute (B-B).	73
<b>Figure III-2:</b> Diagrammes de diffraction X de l'échantillon (a) SM-Na et (b) glycérolé.	74
<b>Figure III-3:</b> Diagrammes de DRX de SM-Na : (a) orientée et séchée à l'air et à température ambiante, (b) saturée au $K^+$ et glycérolée, et (c) saturée au $K^+$ et chauffée à 110 °C.	75
<b>Figure III-4:</b> Diagrammes de diffraction X de l'échantillon SM-Na : (a) SM-Na, (b) saturé au $Li^+$ , (c) saturé au $Li^+$ et chauffé à 300 °C et (d) saturé au $Li^+$ , chauffé à 300 °C et glycérolé.	76

<b>Figure III-5:</b> Diagramme de diffraction X, obtenu à partir de poudres de l'argile SM-Na.	76
<b>Figure III-6:</b> Diagramme de diffraction X de l'échantillon SM-I.	77
<b>Figure III-7:</b> Diagramme de diffraction X de l'échantillon SM-HDTMA	78
<b>Figure III-8:</b> Diagrammes de RX de : (a) HT-CO <sub>3</sub> , (b) HT-CO <sub>3</sub> calcinée (HT-500°C) et (d) HT-CO <sub>3</sub> calcinée réhydratée (HT-R).	79
<b>Figure III-9:</b> Diagrammes de DRX: (a) HT IMZA DS et (b) HT IMZA RE.	80
<b>Figure III-10:</b> Diagramme de DRX du complexe HT-BIS RE.	80
<b>Figure III-11:</b> Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO <sub>4</sub> .	82
<b>Figure III-12:</b> Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO <sub>4</sub> .	82
<b>Figure III-13:</b> Courbe d'étalonnage de B.M.	83
<b>Figure III-14:</b> Adsorption de bleu de méthylène sur l'argile SM-Na.	84
<b>Figure III-15:</b> Courbe d'étalonnage du calcimètre de Bernard.	86
<b>Figure III-16:</b> Spectres IR de l'argile brute (B-B), l'argile purifiée (SM-Na) et l'argile intercalée (SM-I).	89
<b>Figure III-17:</b> Spectres IR de : (a) HT-CO <sub>3</sub> et (b) son produit de calcination HT-C.	90
<b>Figure III-18:</b> Spectres IR de l'Imazamox, HT-CO <sub>3</sub> et des complexe HT-IMZA DS et HT-IMZA RE	92
<b>Figure III-19:</b> Spectres IR du Bispyribac et du complexe HT-BIS RE	93
<b>Figure III-20:</b> Courbes de l'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG) des argiles : (a) (SM-Na) et (b) (SM-I).	94
<b>Figure III-21:</b> Courbe de l'analyse thermique de l'hydrotalcite (HT-CO <sub>3</sub> )	95
<b>Figure III-22:</b> Diagramme de RX de l'échantillon du sol.	99
<b>Figure III-23:</b> Diagramme de RX de la fraction fine extraite du sol et saturée par Mg <sup>2+</sup> .	99
<b>Figure III-24:</b> Diagramme de RX de la fraction fine extraite du sol et saturé par K <sup>+</sup> .	100
<b>Figure III-25:</b> Diagramme de RX de la fraction fine extraite du sol, saturée au potassium et calcinée à 500°C.	100
<b>Figure IV-1:</b> Cinétique d'élimination du Diclofenac sur les argiles anioniques	108
<b>Figure IV-2:</b> Cinétique d'élimination du Diclofenac sur les argiles cationique modifiées	108
<b>Figure IV-3:</b> Courbes pour les constantes de vitesse de l'adsorption du Diclofenac sur les argiles anioniques	109
<b>Figure IV-4:</b> Courbes pour les constantes de vitesse de l'adsorption du Diclofenac sur les argiles cationique modifiées	110
<b>Figure IV-5:</b> Influence du pH sur l'adsorption du Diclofenac sur l'hydrotalcite calcinée	111
<b>Figure IV-6:</b> Influence du pH sur l'adsorption du Diclofenac sur l'argile commerciale C10A	111
<b>Figure IV-7:</b> Influence du pH sur l'adsorption du Diclofenac sur SM-HDTMA	112
<b>Figure IV-8:</b> Effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du diclofenac sur HT-C	112
<b>Figure IV-9:</b> Effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du diclofenac sur SM-	113

## HDTMA

<b>Figure IV-10:</b> Effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du diclofenac sur C10A	113
<b>Figure IV-11:</b> Isotherme d'adsorption du diclofenac sur les matériaux HT-C, C10A et SM-HDTMA	115
<b>Figure IV-12:</b> Transformations linéaires des isothermes de Freundlich (A) et de Langmuir (B) pour la fixation du diclofenac	117
<b>Figure IV-13:</b> Facteur de séparation RL de l'adsorption du diclofenac sur C10A et SM-HDTMA	118
<b>Figure IV-14:</b> Spectre IR de HT-C saturée par le Diclofenac (a) Diclofenac, (b) HT-C Diclofenac	119
<b>Figure IV-15:</b> Diffractogramme des rayons X de HT-C après traitement par le diclofenac	120
<b>Figure IV-16:</b> Diffractogramme des rayons X de C10A après traitement par le diclofenac	120
<b>Figure IV-17:</b> Diffractogramme des rayons X de SM-HDTMA après traitement par le diclofenac	121
<b>Figure IV-18:</b> Cinétique d'adsorption de l'imazamox et bispyribac sur HT-C	122
<b>Figure IV-19:</b> Cinétique d'adsorption de l'imazamox et bispyribac sur C10A	122
<b>Figure IV-20:</b> Cinétique d'adsorption de l'imazamox et bispyribac sur SM-HDTMA	123
<b>Figure IV-21:</b> Courbes pour les constantes de vitesse de l'adsorption d'imazamox et bispyribac sur les matériaux testés.	124
<b>Figure IV-22:</b> Influence du pH sur l'adsorption du bispyribac et imazamox	126
<b>Figure IV-23:</b> Influence du rapport solide/liquide sur l'adsorption du bispyribac et imazamox	127
<b>Figure IV-24:</b> Isotherme d'adsorption de bispyribac et imazamox sur les matériaux préparés	129
<b>Figure IV-25:</b> Isotherme d'adsorption de bispyribac et imazamox sur les matériaux préparés pour des petites concentrations	130
<b>Figure IV-26:</b> Transformation linéaire des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du bispyribac et imazamox	131
<b>Figure IV-27:</b> Transformation linéaire de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du bispyribac et imazamox	132
<b>Figure IV-28:</b> Spectre IR de HT-C, C10A et SM-HDTMA après traitement par imazamox	134
<b>Figure IV-29:</b> Spectre IR de HT-C, C10A et SM-HDTMA après traitement par bispyribac	135
<b>Figure IV-30:</b> Diffractogramme des rayons X de HT-C après traitement par les herbicides	136
<b>Figure IV-31:</b> Diffractogramme des rayons X de C10A après traitement par les herbicides	137
<b>Figure V-1:</b> Stabilité des formulations HT-IMZA DS et HT-IMZA RE	143
<b>Figure V-2:</b> Courbes de dissipation de l'Imazamox appliqué dans le sol comme formulation et produit technique et commercial	144

<b>Figure V-3:</b> Courbes de dissipation de Bispyribac appliqué sous différentes formulations	144
<b>Figure V-4:</b> Cinétique de libération de l'Imazamox dans l'eau à partir des systèmes HT-IMZA DS et HT-IMZA RE	145
<b>Figure V-5:</b> Cinétique de libération de l'Imazamox dans l'eau à partir des systèmes C10A-IMZA GM, WC et SC	146
<b>Figure V-6:</b> Cinétique de libération de Bispyribac dans l'eau à partir des systèmes à libération contrôlée	147
<b>Figure V-7:</b> Courbes de lixiviation relative de l'Imazamox sous différentes formulations	149
<b>Figure V-8:</b> Courbes de lixiviation relative de Bispyribac sous différentes formulations	150
<b>Figure V-9:</b> Courbes de lixiviation cumulative de l'Imazamox sous différentes formulations	151
<b>Figure V-10:</b> Courbes de lixiviation cumulative de Bispyribac sous différentes formulations	152

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1 :</b> Classification des minéraux argileux de type t-o-t, d'après caillère et al. (1982)	15
<b>Tableau I- 2.</b> Classification des smectites en fonction de la localisation de la charge et la nature des cations octaédriques	17
<b>Tableau II-1 :</b> Caractéristiques physico-chimiques de la cloisite 10a	44
<b>Tableau II-2:</b> Quelques propriétés physico-chimiques des molécules étudiées	47
<b>Tableau II-3 :</b> Conditions d'analyse des molécules utilisées par hplc	56
<b>Tableau III- 1:</b> Composition chimique des échantillons SM-Na et SM-I calcinés.	70
<b>Tableau III- 2:</b> Résultats obtenus pour l'argile organophile (SM-HDTMA)	71
<b>Tableau III-3 :</b> Résultats de l'analyse chimique de l'argile de synthèse.	72
<b>Tableau III-4 :</b> Résultats de l'analyse chimique des nano-pesticides préparés par LDH	72
<b>Tableau III-5:</b> Les raies caractéristiques des impuretés.	74
<b>Tableau III-6:</b> Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de $ZnSO_4$ .	81
<b>Tableau III-7:</b> Variation de la conductance en fonction du volume de $ZnSO_4$ .	81
<b>Tableau III-8 :</b> Caractéristiques physico-chimiques du sol	98
<b>Tableau IV-1 :</b> Constantes de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre	110
<b>Tableau IV-2:</b> Constantes de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du diclofenac.	116
<b>Tableau IV-3 :</b> Les paramètres cinétique de l'adsorption de BIS et IMZA par les échantillons étudiés	125
<b>Tableau IV-4:</b> Constantes de Langmuir et de Freundlich pour les échantillons étudiés	133
<b>Tableau IV-5:</b> Constantes de Langmuir et de Freundlich pour les faibles concentrations	133

## Liste des photos

<b>Photo III-1:</b> Schéma d'un Calcimètre de Bernard.	85
<b>Photo III-2:</b> Clichés de MEB de l'argile sodique (SM-Na) et intercalée (SM-I)	96
<b>Photo III-3:</b> Clichés de MEB des matériaux préparés (A), hydrotalcite, (B) HT-IMZA RE, (C) HT-IMZA DS, (D) HT-BIS RE.	97

## Liste des abréviations

- ATD** : Analyse thermique différentielle
- ATG** : Analyse thermique thermogravimétrique
- ACN** : Acétonitrile
- B-B** : Bentonite brute
- B-Na** : Bentonite purifiée sodique
- BET** : Méthode de Brunauer, Emmet et Teller
- B.M** : Bleu de méthylène
- BIS** : Bispyribac herbicide
- CEA** : Capacité d'échange anionique
- CEC** : Capacité d'échange cationique
- C10A** : Cloisite 10A, argile commerciale
- C10A-IMZA MP** : Formulation cloisite 10A-Imazamox préparée par malaxage physique
- C10A-BIS MP** : Formulation cloisite 10A-Bispyribac préparée par malaxage physique
- C10A IMAZ WC** : Formulation cloisite 10A-Imazamox préparée par agitation faible
- C10A BIS WC** : Formulation cloisite 10A-Bispyribac préparée par agitation faible
- C10A IMZA SC** : Formulation cloisite 10A-Imazamox préparée par agitation forte
- C10A BIS SC** : Formulation cloisite 10A-Bispyribac préparée par agitation forte
- DFC** : Diclofenac anti-inflammatoire
- DRX** : Diffraction aux X
- ENOF** : Entreprise nationale des produits miniers non ferreux
- HCl** : Acide chlorhydrique
- HDTMA** : Cations d'alkylammonium HexaDecylTrimethylAmmonium
- HDTMA-Br** : Bromure d'hexadécyltriméthylammonium
- HDL** : Hydroxyde double lamellaire
- HPLC** : Chromatographie phase liquide à haute performance
- HT** : Hydrotalcite
- HT-C** : Hydrotalcite calcinée
- HT-R** : Hydrotalcite calcinée réhydratée
- HT-IMZA SD** : Formulation hydrotalcite-Imazmox préparée par synthèse directe
- HT-IMZA RE** : Formulation hydrotalcite-Imazmox préparée par reconstruction
- HT-BIS RE** : Formulation hydrotalcite-Bispyribac préparée par reconstruction
- FTIR** : Spectroscopie infra-rouge de transformée de fourier

**IMZA** : Imazamox herbicide

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**NaCl** : Chlorure de sodium

**Oc** : Couche octaédriques

**SM-I** : Bentonite purifiée modifiée par intercalation des polycations aluminique

**SM-HDTMA** : Bentonite purifiée modifiée par intercalation des cations HDTMA

**Te** : Couche tétraédriques

### INTRODUCTION GENERALE

A l'heure actuelle et à l'échelle mondiale, on assiste à une intensification des activités industrielles et agricoles pour faire face à une explosion démographique galopante. Ces activités ont introduit dans les hydrosystèmes (cours d'eau, nappes souterraines, lacs, estuaires, lagunes, océans...) des substances polluantes (Chaouki et al., 2014 ; Chaoui et al., 2015 ; Abdel-Satar et al., 2017 ; Yuanzheng et al., 2017). Ces substances ont des répercussions néfastes sur l'environnement, mais aussi sur la santé humaine (Fernández-Cruz et al., 2017 ; Van Den Dungen et al., 2017). Dans certains écosystèmes, elles peuvent être à l'origine de la disparition de certaines espèces animales et/ou végétales et par conséquent, entraînent le dysfonctionnement de la chaîne trophique (Melinda et al., 2005).

Parmi ces polluants, les composés aromatiques en général et les phénols en particulier, qui ont une toxicité certaine, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces (Schmidt et al., 1998 ; Oluwadara et al., 2016). Ils sont à l'origine dans la plupart des cas de la contamination de différents endroits de notre planète. A cela, s'ajoute l'utilisation abusive et parfois sauvage de certaines substances très toxiques qui posent un problème majeur et complexe. En effet, en plus de leur rémanence dans les sols, Elles génèrent des produits de dégradation qui peuvent être parfois encore plus toxiques (Calvet et al., 1980 ; Hirsch et al., 1999 ; Bouras, 2003 ; Drillia et al., 2005 ; Gupta et al., 2006 ; Simens et al., 2007). Parmi ces substances on trouve les produits pharmaceutiques et les pesticides.

Les substances pharmaceutiques suscitent un grand intérêt dans le contexte environnemental depuis quelques années. Ainsi, ayant été élaborées pour être biologiquement actives, elles peuvent avoir le même comportement physico-chimique pour traverser les membranes, être persistantes, s'accumuler et avoir des effets biologiques insoupçonnés sur des organismes dans les écosystèmes aquatiques et terrestres (Togola, 2006 ; Zhenxiang et al., 2016). Du fait de leur élimination incomplète par les techniques conventionnelles utilisées dans les stations d'épuration (Tixier et al., 2003 ; Göbel et al., 2007 ; Feitosa-Felizzola et al., 2007), la présence de certains produits médicamenteux et de leurs dérivés ou métabolites a été largement établie à l'échelle mondiale, en particulier dans les eaux superficielles et souterraines, dans les eaux

## Introduction générale

---

résiduaire, dans les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et dans les sols (Boxall et al., 2002; Heberer, 2002; Tixier et al., 2003; Cleuvers 2004; Tauxe-Wuersch et al., 2005; Vieno et al., 2006; Feitosa-Felizzola et al., 2007; Göbel et al., 2007; Togola & Budzinski, 2008 ; Marie-Hélène et al., 2013). Bien que les connaissances actuelles quant aux risques de ces substances sur les milieux naturels soient limitées, il importe de s'occuper de ce problème des résidus médicamenteux. Ces produits sont maintenant présents dans l'environnement à des concentrations du même ordre de grandeur que de nombreux produits phytosanitaires et dont certains ont déjà provoqué des effets sur la faune (Cleuvers, 2004; Tauxe-Wuersch et al., 2005; Ferreira et al., 2007; Lúcia et al., 2010).

Les pesticides sont aussi, considérés comme des substances dangereuses et nocives pour l'écosystème en raison de leur toxicité et de leur cancérogénicité même à de faibles concentrations (Rytwo et al., 2001 ; Bini Dhouib et al., 2016 ; Coscollà et al., 2017). Actuellement, et avec l'augmentation de la demande sur les produits agricole pour satisfaire les besoins de la population. Les pesticides sont largement utilisés dans l'agriculture moderne pour protéger les cultures contre les agresseurs, mais leur action n'est pas limitée à la cible visée, seule une partie de la quantité appliquée du pesticide est bioactive, le reste est diffusé dans les différents compartiments de l'environnement (Mogul et al., 1996 ; Hernández-Soriano et al., 2009 ; Azejjel et al., 2009). L'air et l'eau sont les vecteurs de migration des produits phytosanitaires. Au cours du transport par l'eau dans le sol se produisent des processus d'adsorption/désorption et des processus de dégradation, qui peuvent freiner, ou parfois accélérer, la migration (Gerhard Lagaly, 2001 ; Dabrowski et al., 2014 ; Montuori et al., 2016 ; Ragab et al., 2016). Pour compenser les pertes induites par adsorption, lessivage et transport, les agriculteurs utilisent parfois des quantités dépassant la norme requise. Cette surconsommation peut conduire à une contamination et à des dégâts irréversibles pour l'environnement (Al Rajab et al., 2007 ; Van Den Dungen et al., 2017).

Pour diminuer la biodisponibilité des produits pharmaceutiques et phytosanitaires dans l'environnement, plusieurs procédés sont utilisés tels que l'adsorption sur charbon actif, le procédé membranaire, l'oxydation à l'ozone, qui se sont révélés efficaces mais très onéreux et parfois génèrent des produits de dégradation plus toxiques que les produits de départ. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche utilisant des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et très abondants dans la nature comme les argiles ou

## Introduction générale

---

des matériaux de synthèse très réactifs et moins chers comme les hydroxydes doubles lamellaires.

Les argiles cationiques sont très répandues dans la nature. En Algérie, les gisements d'argiles les plus importants se rencontrent principalement dans la partie Nord-Ouest du pays (Bakhti et al., 2001). Le matériau argileux qui provient du gisement de Maghnia (Tlemcen), composé essentiellement de smectite, est de loin le minerai le plus exploité (Khalef et al., 1997 ; Arbaoui et al., 2014 ; Renac et al., 2014). De par ses propriétés physico-chimiques, il est utilisé comme matière première dans les boues de forage et dans d'autres industries comme sable de fonderie, support décolorant des huiles végétales alimentaires, agent de clarification du vin, catalyseur de cracking et matériau de construction (William et al., 1991 ; Mihaljevič et al., 2006 ; Sabah et al., 2007 ; Aghamelu et al., 2015). Aussi, présentant une capacité d'échange cationique relativement élevée et constituée de particules de l'ordre du micron, ce minéral présente une grande surface utile de contact qui lui confère la faculté de fixer de nombreux cations ou molécules écologiquement indésirables (Mhamdi et al., 2013 ; Thiebault et al., 2015 ; Dagnelie et al., 2017 ; Ngulube et al., 2017).

Etant donné que les substances utilisées dans l'agriculture sont pour la plupart des espèces anioniques tels que les pesticides et certaines substances médicamenteuses, récemment plusieurs travaux se sont intéressés à l'étude de l'interaction de ces espèces vis-à-vis des argiles naturelles modifiées dans le but de diminuer la biodisponibilité de ces substances et aussi, d'incorporer ces matériaux dans des formulations phytopharmaceutiques en tant que matrices de molécules de pesticides. Une stratégie intéressante pour une utilisation rationnelle de ces substances d'une part et d'autre part, pour diminuer leur effet de pollution (Herminosin et al., 2001, Herminosin et al., 2006, Celis et al., 2014, Alegria et al., 2015,).

Les argiles anioniques, qui se distinguent des précédentes par des feuillets hydroxylés chargés positivement, sont au contraire rares et le plus souvent obtenues par synthèse (Miyata et al 1980 ; Reichel, 1982 ; Cavani et al., 1991 ; Bakhti et al., 2007). Aussi appelées Hydroxydes Doubles Lamellaires (notés LDHs, acronyme de Layered Double Hydroxides), ces matériaux s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle de formule chimique  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , dans laquelle des cations magnésium divalents sont remplacés par des cations aluminium trivalents. La formule générale d'un LDH est donc:  $[\text{M}^{\text{II}}_{1-y} \text{L}^{\text{III}}_y (\text{OH})_2]^{y+} \text{X}^{n-}_{y/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$  (Stanimirova et al., 2003 ; Liang et al., 2008). La structure est

## Introduction générale

---

constituée d'un empilement de feuillets de type brucite  $(M, L)(OH)_2$  formés d'octaèdres  $(M, L)(OH)_6$  à arêtes communes. La substitution partielle des cations trivalents L aux cations divalents M génère un excès de charge positive sur les feuillets, la densité de charge étant proportionnelle au rapport  $y = L^{III} / (M^{II} + L^{III})$ . Afin d'assurer la neutralité électrique globale, des espèces anioniques ( $X^{n-}$ ) sont alors intercalées dans l'espace interfeuille, conjointement à des molécules d'eau. Plusieurs travaux ont montré que les hydroxydes doubles lamellaires (notés LDHs) peuvent être utilisés pour le piégeage de polluants chimiques organiques ou inorganiques, en raison de leur capacité d'échange parmi les plus fortes chez les échangeurs anioniques (Toraishi et al., 2002 ; Bakhti and Ouali, 2005). Les anions les plus rencontrés dans l'espace interfoliaire des LDHs sont les ions carbonate. Ces derniers, en raison de leur faible taille par rapport à leur charge (Mendiboure et Schöllhom, 1986), présentent une grande affinité pour ces matrices et, par conséquent, ils sont difficilement échangeables. L'emploi des LDHs calcinés a permis, par ailleurs, de s'affranchir des ions carbonate. Il semble en effet que de tels matériaux puissent se régénérer après calcination et former des oxydes mixtes (De Roy et al., 1992 ; Bakhti and Ouali, 2006). Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des LDHs, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, se réhydratent pour former une nouvelle phase LDH. Ainsi, plusieurs auteurs ont pu récemment, en utilisant cette propriété des LDHs à se régénérer par réhydratation après calcination, intercaler le diclofenac dans des matrices LDHs.

Sur la base de ces considérations, ce travail a pour centre d'intérêt principal la valorisation des propriétés adsorptives d'une argile anionique de synthèse de type hydrotalcite et d'une argile cationique de gisement, riche en smectite, dans le domaine de l'élimination des micropolluants organiques toxiques susceptibles d'être présents dans les sols et dans les eaux de surface.

Cette étude est subdivisée en cinq grands chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à un aperçu bibliographique sur la structure et les propriétés générales des argiles cationiques et des argiles anioniques de synthèse. Il rappelle les données essentielles concernant la modification de ces matériaux par insertion dans leur espace interfoliaire des espèces minérales ou organiques et leurs applications pour réduire la pollution de l'eau et des sols.

## **Introduction générale**

---

- ✓ Le second chapitre est subdivisé en deux parties, la première décrit les différentes étapes suivies pour : (i) extraire la fraction argileuse de l'échantillon brut provenant du gisement de Maghnia, (ii) la synthèse de l'hydrotalcite et son produit de calcination, (iii) modification des argiles étudiées et (iv) la préparation des formulations argile-pesticides. Ensuite dans la deuxième partie nous présentons les différentes méthodes d'investigation (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, analyses thermiques (ATD/ATG), analyse chimique...) utilisées pour caractériser les différents supports testés.
- ✓ Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats de caractérisation, par les différentes analyses physico-chimiques et structurales, obtenus et comparés avec ceux trouvés par d'autres auteurs pour des matériaux du même type.
- ✓ Le quatrième chapitre porte sur l'application des différents supports préparés pour réduire la biodisponibilité des substances polluantes telles que le Diclofenac, l'Imazamox et le Bispyribac. Les résultats de caractérisation, par spectroscopie infrarouge et diffraction aux rayons X, des adsorbants utilisés après traitement par ces substances, sont aussi présentés.
- ✓ Le cinquième chapitre présente les résultats de l'étude de la stabilité et la mobilité de deux herbicides (Bispyribac et Imazamox) insérés dans des matrices argileuses sous forme des systèmes à libération contrôlée
- ✓ En fin, une synthèse de tous les résultats ainsi que des recommandations suggérées pour valoriser davantage l'utilisation des matériaux étudiés sont données dans la conclusion générale.

### **Références bibliographiques**

Abdel-Satar A. M, Al-Khabbas M. H, Alahmad W. R, Yousef W. M, Alsomadi R. H, Iqbal T. 2017. Quality assessment of groundwater and agricultural soil in Hail region, Saudi Arabia. *Egyptian Journal of Aquatic Research* 43, 55–64.

Aghamelu O.P, Okogbue C.O. 2015. Characterization of some clays from Nigeria for their use in drilling mud. *Applied Clay Science*, 116–117, 158-166.

Al Rajab A. 2007. Impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, le glyphosate (*Approche modélisée en conditions contrôlées et naturelles*). Thèse de doctorat, Université de Lorraine

Arbaoui F, Boucherit M. N. 2014. Comparison of two Algerian bentonites: Physico-chemical and retention capacity study. *Applied Clay Science*, 91–92, 6-11.

Azejjel H, del Hoyo C, Draoui K, Rodríguez-Cruz M.S, Sánchez-Martín M.J. 2009. Natural and modified clays from Morocco as sorbents of ionizable herbicides in aqueous medium. *Desalination*, 249, 1151–1158.

Bakhti A, Ouali M.S. 2007. Étude des facteurs contrôlant la sorption de Cr(VI) sur une hydrotalcite de synthèse. *Revue des sciences de l'eau*, 20, 241–250.

Bakhti A, Ouali M.S. 2006. Sorption des ions phosphate sur une hydrotalcite de synthèse calcinée. *Annale de chimie*, 31, 407-420.

Bakhti A, Ouali M.S. 2005. Sorption of chromate ions on a calcined synthetic hydrotalcite. *Water Quality Research Journal of Canada*, 40, 177-183.

Bakhti A, Derriche Z, Iddou A, Larid M. 2001. A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites. *European Journal of Soil Science*, 52, 683–692.

Bini Dhouib I, Annabi A, Jallouli M, Marzouki S, Gharbi N, Elfazaa S, Lasram M.M. 2016. Carbamates pesticides induced immunotoxicity and carcinogenicity in human: A review. *Journal of Applied Biomedicine*, 14, 85-90.

Bouras O. 2003. propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat, Université de Limoges.

Boxall AB, Blackwell P, Cavallo R, Kay P, & Tolls J. 2002. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems. *Toxicol Lett.* 131, 19–28.

Brindley G. W, Sempels R. E. 1977. Preparation and properties of some hydroxyl-aluminium beidellites, *Clays Minerals*, 12, 229–237.

Cabrera A, Celis R, Hermosin M.C. 2015. Imazamox-clay complexes with chitosan- and iron(III)- modified smectites and their use in nanoformulations, *Pest Manag Sci*, 72, 1285–94

Chaoui W, Attoui B, Benhamza M, Bouchamid T, Alimi L. 2015. Water quality of the plain of El-Hadjar wilaya of Annaba (Northeast Algeria). *Energy Procedia*, 74, 1174 – 1181.

Chaouki M, Zeddouri A, Siboukeur H. 2014. Study of Mineral and Organic pollution of the unsaturated zone (UZ) of the bowl Ouargla, Southeast Algerian. *Energy Procedia*, 50, 567 – 573.

Calvet R, Terce M, Ariveu J.C. 1980. Mise au point bibliographique adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants, *Annale Agronomie*, 31, 33–62.

Cavani F, Trifirib F, Vaccari A. 1991. Hydrotalcite-type anlonlc clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, II, 173-301.

Celis R, Ángeles Adelino M, Beatriz G, Carmen Hermosín M, William C Koskinen, Juan Cornejo. 2014. Nanohybrids of Mg/Al, layered double hydroxide and long-chain (C18) unsaturated fatty acid anions: Structure and sorptive properties. *Applied Clay Science* 96, 81–90.

Coscollà C, López A, Yahyaoui A, Colin P, Robin C, Poinsignon Q, Yusà V.2017. Human exposure and risk assessment to airborne pesticides in a rural French community. *Science of the Total Environment*, 584–585, 856-868.

Cleuvers M. 2004. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicol Environ Saf*, 59, 309–315.

Dabrowski J.M, Shadung J.M, Wepener V. 2014. Prioritizing agricultural pesticides used in South Africa based on their environmental mobility and potential human health effects. *Environment International*, 62, 31-40.

De Roy A, Forano C, El Malki K. & Besse J.-P. 1992. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: *Synthesis of Microporous Materials* (M. L. Occelli & H. E. Robson eds). Van Nostrand Reinhold, New-York, pp. 108–169.

Dagnelie Romain V.H., Rasamimanana S, Emilie T, Gregory L. 2017. Competitive Adsorption of Organic Molecules on Clay Rock. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17: 144-147.

## Introduction générale

---

Drillia P, Katrina S. 2005. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices, *Chemosphere*, 60, 1034–1044.

Feitosa-Felizzola J, Temime B & Chiron S. 2007. Evaluating online solid-phase extraction coupled to liquid chromatography ion trap mass spectrometry for reliable quantification and confirmation of several classes of antibiotics in urban wastewaters. *Journal of Chromatogr. A*. 1164, 95–104.

Fernández-Cruz T, Martínez-Carballo E, Simal-Gándara J. 2017. Perspective on pre- and post-natal agro-food exposure to persistent organic pollutants and their effects on quality of life. *Environment International*, 100, 79-101.

Ferreira CS, Nunes BA, Henriques-Almeida JM & Guilhermino L. 2007. Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii* and to the crustacean *Artemia parthenogenetica*. *Ecotoxicol. Environ. Saf*, 67, 452–458.

Gerhard Lagaly. 2001. Pesticide–clay interactions and formulations. *Applied Clay Science*, 18, 205–209.

Göbel A, McArdell CS, Joss A, Siegrist H. & Giger W. 2007. Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Sci. Total., Environ.* 372, 361–371.

Gupta VK, Ali I, Saini VK. 2006. Adsorption of 2,4-D and carbofuron pesticides using fertilizer and steel industry wastes, *Journal of Colloid and Interface Sciences*. 299, 556–563.

Hermosin MC, Calderon MJ, Jean-Pierre A & Cornejo J. 2001. Organoclays for controlled release of the herbicide fenuron. *Pest manag sci*, 57, 803–809.

Hermosín MC, Celis R, Facenda G, Carrizosa MJ, Ortega-Calvo JJ, Cornejo J. 2006. Bioavailability of the herbicide 2,4-D formulated with organoclays. *Soil Biology & Biochemistry*. 38, 2117–2124

Hernández-Soriano MC, Mingorance MD, Peña A. 2007. Interaction of pesticides with a surfactant-modified soil interface: Effect of soil properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 306, 49–55.

Hirsch R, Ternes T, Haberer T, Kratz K. 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *Science Total environnement*. 225: 109-118.

Heberer, T. 2002. Tracking persistent pharmaceutical, residues from municipal, sewage to drinking water. *Journal Hydrol*. 266, 175–189.

- Khalef H, Bouras O, Perrichon V. 1997. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Materials*, 8, 141-150.
- Liang L, Yulin W, Min W, Jianjun C. 2008. Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1130–1137.
- Lúcia H. M. L. M. Santos, Araújo, A. N, Fachini A, Pena A, Delerue-Matos C, Montenegro M. C2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Material*, 175, 45–95.
- Melinda CW, Henry Huebner J, McDonald Thomas J, Kirby C Donnelly, Timothy D Phillips. 2005. Matrix-immobilized organoclay for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater. *Chemosphere*, 59: 1455–1464.
- Marie-Hélène, Karyn L.M, Liza V, Lodovico D.G, Patrick L, Hélène B. 2013. Ultra-trace analysis of hormones, pharmaceutical substances, alkylphenols and phthalates in two French natural mineral waters. *Science of The Total Environment*, 443, 621-632.
- Martin M, Vojtěch E, David H, Ondřej Š, Ladislav S. 2006. Dissolution of bentonite and release of rare earth elements at different solid / liquid ratios in a simulated wine purification process. *Applied Clay Science*, 31, 36-46.
- Mendiboure, A. & Schöllhorn, R. 1986. Formation and anion exchange reaction of layered transition metal hydroxides [Ni<sub>1-x</sub> M<sub>x</sub>](OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x/2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (M<sub>1/4</sub> Fe,Co). *Revue de Chimie Minérale*. 23, 819–827.
- Mhamdi M, Elimame E, Trabelsi-Ayadi M. 2013. Adsorption of zinc by a Tunisian Smectite through a filtration membrane. *Industrial Crops and Products*, 47: 204-211.
- Mihaljevič M, Ettler V, Hradil D, Šebek O, Strnad L. 2006. Dissolution of bentonite and release of rare earth elements at different solid / liquid ratios in a simulated wine purification process. *Applied Clay Science*, 31, 36-46.
- Miyata S. 1980. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays And Clays Minerals*, 94, 50-56.
- Mogul MG, Akin H, Hasirci N, Trantolo DJ, Gresser JD, Wise DL. 1996. Controlled release of biologically active agents for purposes of agricultural crop management. *Resour Conserv Recycl* 16 : 289–320.

## Introduction générale

---

Montuori P, Aurino S, Garzonio F, Triassi M. 2016. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Tiber River and Estuary: Occurrence, distribution and ecological risk. *Science of The Total Environment*, 571, 1001-1016.

Ngulube T, Gumbo J. R, Masindi V, Maity A. 2017. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management*, 191: 35-57.

Oluwadara O.A, Beatrice O.O, Vanessa J. 2016. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds: (acenaphthene and fluorene) in water using indigenous bacterial species isolated from the Diep and lankenburg rivers, Western Cape, South Africa. *Brazilian journal of microbiology*, 48 (2), 314-325.

Ragab S, El Sikaily A, El Nemr A. 2016. Concentrations and sources of pesticides and PCBs in surficial sediments of the Red Sea coast, Egypt. *Egyptian Journal of Aquatic Research* 42, 365–374.

Reichle, W. T. 1986. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal., hydroxides, Hydrotal.,cite). *Solid State Ion.* 22, 135–141.

Renac C, Mexias A, Louni-Hacini A, Brouillet S, Cottin J-Y. 2014. Rhyolite petrogenesis and meteoric–hydrothermal alteration at the Maghnia volcanic massif, Northwest Algeria. *Journal of Geochemical Exploration*, 143, 1-18.

Rytwo G, Tropp D. 2001. Improved efficiency of a divalent herbicide in the presence of clay, by addition of monovalent organocations. *Applied Clay Science* 18. 327–333.

Sabah E, Çinar M, Çelik M.S. 2007. Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of  $\beta$ -carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chemistry*, 100, 1661-1668.

Schmidit ML, Delfino JJ, James F.1998. Biodegradation of low aqueous concentration pentachlorophenol (PCP) contaminated ground water, *Chemosphere*. **38**: 2897–2912.

Siemens JG, Huschek C, Siebe M, Kaupenjohann. 2008. Concentration and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest waste water irrigation, Mexico Gily –Mezquital valley, *Water Research*. 42(8-9):2124-34.

Stanimirova T, Kirov G. 2003. Cation composition during recrystallization of layered double hydroxides from mixed (Mg, Al) oxides. *Applied Clay Science*, 22, 295– 301.

Taxe-Wuersch A, De Alencastro LF, Grandjean D & Tarradellas J. 2005. Occurrence of several., acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assesment. *Water Res.* 39, 1761–1772.

## Introduction générale

---

Thiebault T, Guégan R, Boussafir M. 2015. Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products. *Journal of Colloid and Interface Science*, 453: 1-8.

Tixier C, Singer H P, Oellers S. & Muller SR. 2003. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibrac acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen and naproxen in surface waters. *Environ Sci Technol.* 37, 1061–1068.

Togola, A. 2006. Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques. Thèse de doctorat Université de Bordeaux 1 Sciences et Technologies, 391 p.

Togola A, & Budzinski H. 2008. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal Chromatogr., A.* 1177, 150–158.

Toraishi T, Nagasaki S, Tanaka S. 2002. Adsorption behavior of  $\text{IO}_3^-$  by  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  hydrotalcite. *Appl. Clay Science.* 22, 17–23.

Van Den Dungen M. W, Murk A. J, Kok D. E, Steegenga W. T. 2017. Persistent organic pollutants alter DNA methylation during human adipocyte differentiation. *Toxicology in Vitro*, 40, 79–87.

Vieno NM, Tuhkanen T, Kronberg L. 2006. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. *Journal Chromatogr. A.* 1134, 101–111.

Yuanzheng Z, Xiaobing Z, Yanguo T, Xiao L, Junjun Z, Jin W, Rui Z. 2017. Groundwater nitrate pollution and human health risk assessment by using HHRA model in an agricultural area, NE China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 137, 130-140.

Zhenxiang H, Xiangrong C, George Z.K, Jie F. 2016. Pharmaceuticals pollution of aquaculture and its management in China. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 781-789.

William P, Hettinger Jr. 1991. Contribution to catalytic cracking in the petroleum industry. *Applied Clay Science*, 5:445-468.

### I-1. Généralités sur les argiles cationiques

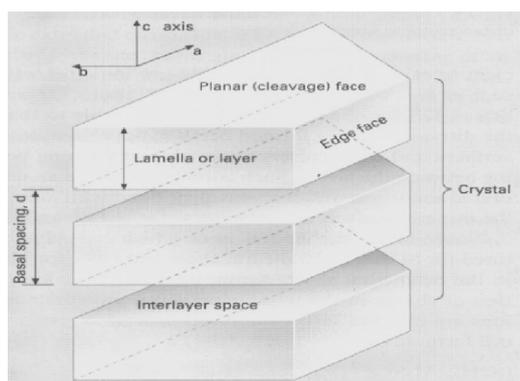
Il existe plusieurs définitions du terme “argile” selon la discipline concernée (Mbuyi, 2012). En général, le mot “argile” englobe deux connotations, l’une liée à la taille des grains et l’autre à la minéralogie. Le géologue ou le pédologue considèrent comme “ argile ” tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 microns (Meunier, 2013). Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage (Ait Saadi, 2003). Les chercheurs en sciences des matériaux s’attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux (Lemaire, 2004 ; Mbuyi, 2012).

Généralement les argiles sont des silicates d’aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, à structure en feuillets (phyllites) (Duchaufour, 1988 ; Meunier, 2013 ; Duchaufour, 2015).

Dans la nature l’argile (brute) est constituée généralement d’un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc....) et de certaines impuretés secondaires tels que, le quartz, la calcite et les matières organiques (Duchaufour, 1988; Caillère, 1982). Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, de leur variété et de leur abondance, les argiles sont utilisées dans des secteurs très divers (agriculture, industrie, pharmacie, bâtiment, ...) (Carretero, 2002; Choy, 2007 ; López-Galindo et al., 2007 ; Vieira et al., 2016 ; Keramatikerman et al., 2016)

#### I-2. 1. Structure des argiles

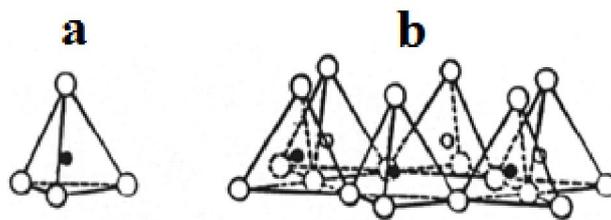
Les minéraux argileux sont caractérisés par leur unité structurale ou cellule de base (cristallite) qui est constituée d’un feuillet et d’un interfeuillet appelé aussi espace interfoliaire (figure I-1) (Pham, 2006 ; Bergaya et al., 2006 ; Bergaya et Lagaly, 2013). Quatre ions principaux forment la structure des feuillets : les ions  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . De plus, selon le type d’argile, d’autres ions sont également rencontrés tels que:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  (Morel, 1989; Theng, 2012 ; Meunier, 2013 ; Wilson, 2013).



**Figure I-1:** Structure générale d’une argile (Caillère et al., 1982).

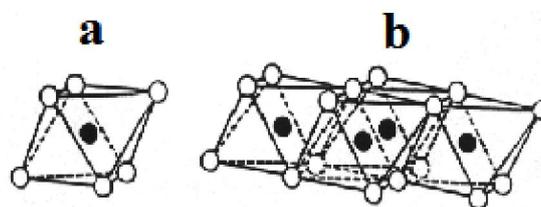
L'interfeuillet est constitué de fluide d'eau assurant une liaison électrochimique entre les feuillets. Il existe différents types de liaisons interfeuillet, liées notamment à des phénomènes de substitutions isomorphiques à la surface des cristallites. Une particule d'argile résulte de l'empilement de quelques cristallites élémentaires face à face. Le feuillet est formé de deux ou trois couches cristallisées. On distingue deux types de couches :

➤ une couche tétraédrique, chaque tétraèdre étant occupé par un atome de silicium  $\text{Si}^{4+}$  (Decarreau, 1990), géométriquement, encadré par quatre atomes d'oxygène; les tétraèdres, assemblés par leurs sommets, forment un réseau hexagonal (figure I-2). Electriquement, les quatre charges positives de l'ion silicium sont neutralisées par quatre charges négatives appartenant aux quatre ions d'oxygène, il reste quatre charges négatives libres; compensées par les charges positives des cations voisins (Duchaufour, 1988; Bergaya et al., 2006).



**Figure I-2:** (a) cavité tétraédrique, (b) couche tétraédrique (Caillère et al., 1982).

➤ une couche octaédrique (figure I-3), formée d'octaèdres, occupés par des atomes d'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  (0,57 Å) (Decarreau, 1990), et encadrés par des groupements ( $\text{OH}^-$ ) (la liaison avec les tétraèdres étant assurée par les oxygènes). Electriquement, les trois charges positives de l'ion aluminium sont neutralisées par trois charges négatives des anions de l'octaèdre; pour utiliser complètement leurs charges négatives (Meunier, 2013).



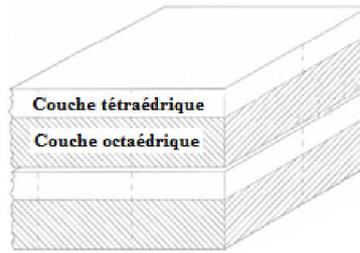
**Figure I-3:** (a) cavité octaédrique, (b) couche octaédrique (Caillère et al., 1982).

Les sites octaédriques peuvent aussi être occupés par les cations  $\text{Fe}^{3+}$ , pour les couches de type dioctaédrique et  $\text{Mg}^{2+}$  pour les couches de type trioctaédriques.

Suivant l'ordre d'empilement des couches octaédriques (Oc) et tétraédriques (Te), les minéraux argileux sont classés en trois types:

### Le type Te. Oc (ou dit encore 1 : 1)

Le feuillet est constitué par l'empilement d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique. Celles-ci mettent en commun un plan compact d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  (figure I-4).

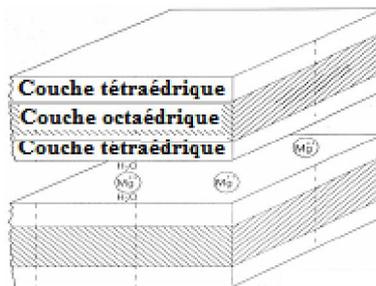


**Figure I-4:** Feuillet de type *Te.Oc* (1 : 1) (Caillère et al., 1982).

L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 7 Å (cas de la kaolinite) (Duchaufour, 1988).

Le type *Te. Oc. Te* (ou dit encore 2 : 1)

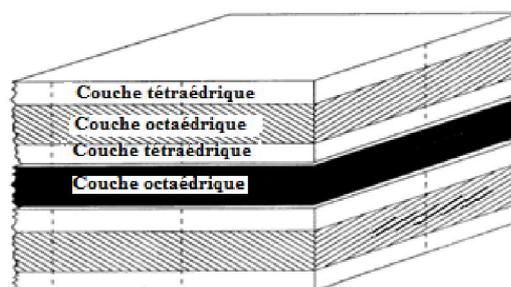
Le feuillet est formé par l'intercalation d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques. Cet empilement est réalisé par la mise en commun de deux plans compacts d'ions  $O^{2-}$  et  $OH$  (figure I-5). L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 9,5 Å (cas des vermiculites, des montmorillonites...) (Caillère et al, 1982 ; Meunier, 2013).



**Figure I-5:** Feuillet de type *Te.Oc.Te* (2 : 1) (Caillère et al., 1982).

Le type *Te. Oc. Te. Oc* (ou dit encore 2 : 1 : 1)

Les minéraux argileux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet constitué, en plus des trois couches des la série 2 : 1, par une quatrième couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire (cas des chlorites) (figure I-6).



**Figure I-6:** Feuillet de type *Te. Oc. Te. Oc* (2 : 1 : 1) (Caillère et al., 1982).

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

### I-2. 2. Substitutions isomorphiques

A partir de la structure de base des feuillets argileux, des substitutions entre cations sont possibles. On parle alors de substitutions isomorphes car les dimensions des feuillets ne varient quasiment pas. Ainsi, on observe fréquemment le remplacement de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ , dans le feuillet tétraédrique, et d' $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  ou par  $\text{Fe}^{2+}$  dans le feuillet octaédrique. D'autres ions tels que  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  peuvent également être retrouvés, mais en plus faible quantité. Dans le cas où le feuillet est chargé négativement, afin d'assurer l'électroneutralité à cette échelle (Decarreau, 1990), un processus de compensation de charges peut s'opérer à deux niveaux : soit au sein du feuillet qui, de fait, reste neutre; soit, et c'est la majorité des cas, à l'extérieur du feuillet, par adsorption de divers cations métalliques appelés alors cations compensateurs. Ces derniers peuvent être plus ou moins mobiles, en fonction des propriétés des surfaces des feuillets argileux et de la nature de ces cations. Les cations mobiles peuvent donc être échangés avec d'autres ions présents dans la solution interfoliaire. Par exemple, dans le groupe des smectites, l'électroneutralité est assurée grâce à la présence de cations interfoliaires hydratés. On peut citer les cations suivants:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . La présence de molécules d'eau associées aux cations compensateurs concourt alors à l'écartement des feuillets argileux et donc au gonflement macroscopique observé.

**Tableau I-1** : Classification des minéraux argileux de type T-O-T, d'après Caillère et al. (1982).

Charge par maille	DIOCTAEDRIQUE	TRIOCTAEDRIQUE
# 0	Pyrophyllite $(\text{Al}_4)(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Talc $(\text{Mg}_6)(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
<b>SMECTITES</b>		
0,4 à 1,2	Montmorillonite $\text{M}^+_y(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ Beidellite / Nontronite $\text{M}^+_y(\text{Al}_4/\text{Fe}_4)(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Hectorite - Stevensite $\text{M}^+_y(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ Saponite $\text{M}^+_x(\text{Mg}_6)(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
1,2 à 1,8	Illites $\text{K}^+_{x+y}(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{M}^{2+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Vermiculites $\text{M}^+_{x+y}(\text{Mg}_{6-y}\text{M}^{3+}_y)(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
<b>MICAS</b>		
2	Muscovite $\text{K}^+_2(\text{Al}_4)(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Phlogopite $\text{K}^+_2(\text{Mg}_6)(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
4	Margarite $\text{Ca}^{2+}_2(\text{Al}_4)(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Clintonite $\text{K}^+_2(\text{Mg}_6)(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

**I-3. Les principales familles des argiles** (Decarreau, 1990; Duchaufour, 1988, Caillère, 1982b ; Bergaya et Lagaly, 2012, Meunier, 2013)

On passera en revue les grandes familles d'argiles et leurs principales propriétés

### I-3. 1. La kaolinite

C'est la plus simple des argiles; feuillet de type 1 : 1 dioctaédrique, pratiquement sans substitution; de ce fait, les charges sont faibles ou nulles, et localisées surtout sur les zones de rupture latérales des feuillets ; les feuillets sont généralement accolés (épaisseur 7 Å), sauf dans le type Halloysite, moins bien cristallisé, qui peut retenir une couche interfoliaire (épaisseur 10 Å).

### I-3. 2. Les illites (argiles micacées)

Ce sont des argiles dites 2 : 1 sans substitution. Le feuillet primaire est constitué d'un feuillet octaédrique entouré de deux feuillets tétraédriques. Les cations de compensations sont les ions potassium  $K^+$ . La superposition des feuillets est réalisée par contact et de manière parfaitement ordonnée et jointive: ainsi le potassium situé entre deux feuillets ne peut être échangé. Ceci induit une liaison très forte entre feuillets élémentaires: l'« emboîtement » des cations  $K^+$  dans les cavités hexagonales interdit tout glissement ou séparation des feuillets, si bien que l'empilement des feuillets est alors ordonné et rigide et qu'il n'existe pas d'eau interfoliaire. Ce type d'empilement confère à la particule élémentaire associée une grande stabilité.

### I-3. 3. Les vermiculites

Il s'agit des argiles dérivent des micas, par ouverture des feuillets, accompagnée d'une disparition partielle ou totale des ions  $K^+$  et leur remplacement par des cations échangeables. Les vermiculites possèdent deux propriétés importantes:

- en présence d'une forte concentration d'ions  $K^+$  en solution, il y a fixation partielle de ces ions  $K^+$ , accompagnée d'une contraction des feuillets;
- en milieu acides, les vermiculites subissent le processus d'aluminisation; une partie des ions  $Al^{3+}$  de substitution est libérée, et forment des ions complexes hydratés  $Al(OH)^{2+}$  ou  $Al(OH)_2^+$ , qui s'insèrent entre les feuillets en formant des îlots. Non contigus, ce qui abaisse la capacité d'échange cationique.

### I-3. 4. Les smectites

Les smectites sont également des argiles de type 2 : 1, les substitutions octaédriques dominantes dans ces argiles dioctaédriques laissent aux feuillets un grand pouvoir d'écartement, et ne permettent qu'une fixation temporaire d'ions  $K^+$ . Plusieurs couches d'eau peuvent s'insérer entre les feuillets, dont l'espacement dépasse souvent 20 Å en milieu humide; inversement, en période sèche, les argiles subissent un retrait (10 Å).

La capacité d'échange est élevée, puisque les charges sont réparties aussi bien sur les faces externes que sur les faces internes des feuillets, la fixation d'ions  $K^+$  ne provoque qu'une contraction modérée et temporaire des feuillets.

Les smectites ont des charges variables induites par des substitutions pouvant être tétraédriques ( $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ ) ou octaédriques ( $Al^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou bien  $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$ ). La nature et la localisation du déficit de charge du feuillet, ainsi que la nature du cation octaédrique dominant, sont utilisées pour classifier les smectites (Tableau I. 2).

**Tableau I. 2.** Classification des smectites en fonction de la localisation de la charge et la nature des cations octaédriques. La charge est compensée par un cation  $M^+$  en position interfoliaire (Ferrage, 2004).

Localisation de la charge	Smectites dioctaédriques	Smectites trioctaédriques
Octaédrique	<b>Montmorillonite :</b> $M^+_{x-IV}Si_4^{VI}[(Al,Fe^{3+})_{2-x}Mg_x]O_{10}(OH)_2$	<b>Hectorite :</b> $M^+_{x-IV}Si_2^{VI}[Mg_{3-x}Li_x]O_{10}(OH)_2$ <b>Stévensite :</b> $M^+_{2x-IV}Si_4^{VI}[Mg_{3-x}Li_x]O_{10}(OH)_2$
Tétraédrique	<b>Beidellite :</b> $M^+_{x-IV}(Si_{4-x}Al_x)^{VI}Al_2O_{10}(OH)_2$ <b>Nontronite :</b> $M^+_{x-IV}[Si_{4-x}(Al,Fe^{3+})_x]^{VI}Fe^{3+}_2O_{10}(OH)_2$	<b>Saponite :</b> $M^+_{x-IV}(Si_{4-x}Al_x)^{VI}Mg_3O_{10}(OH)_2$

**Note :** □ = site vacant, <sup>IV</sup> = coordination tétraédrique et <sup>VI</sup> = coordination octaédrique.

### I-3. 5. Les chlorites

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite. L'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Il existe deux types de chlorites très différents: le premier, dit chlorite primaire, résulte d'un héritage de certaines roches contenant beaucoup de magnésium (roche métamorphiques, certaines roches sédimentaires); il est caractérisé par un feuillet supplémentaire octaédrique, magnésien, dit « brucitique ».

L'autre type, au contraire dit chlorite secondaire (ou alumineuse), résulte d'une aluminisation très poussée, de certaines vermiculites, intervenant en milieu à la fois acide et confiné, conduisant à la formation d'un feuillet intercalaire, dit « gibbsitique ».

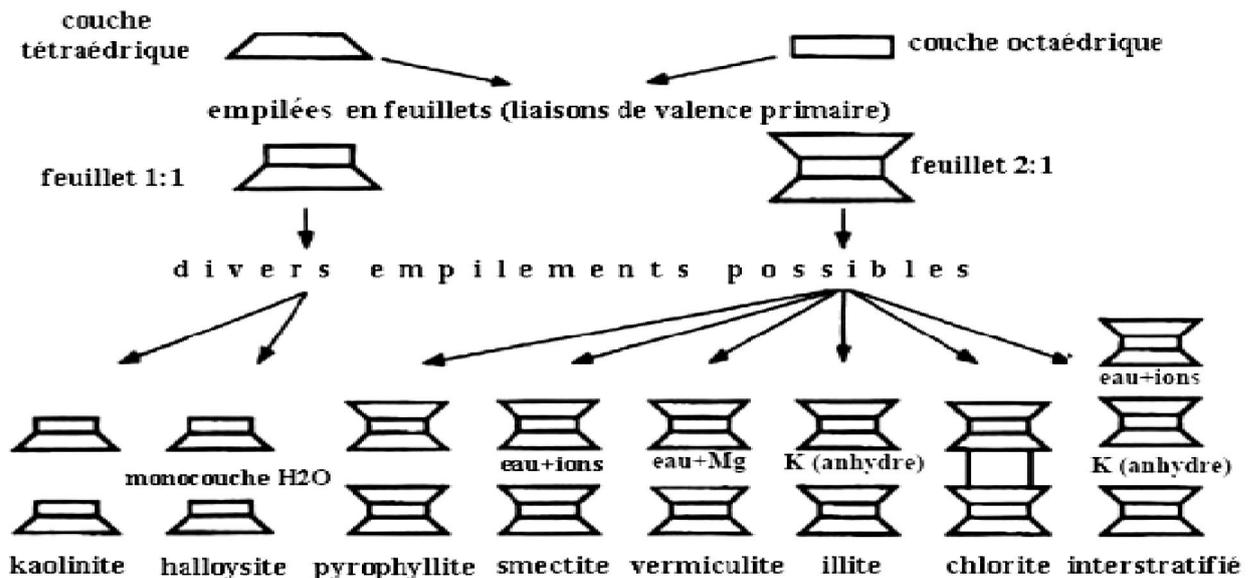


Figure I.7 : Représentation schématique de quelques minéraux argileux (Duchaufour, 1988)

## I-5. Propriétés des smectites

### I-5. 1. Colloïdalité

La nature colloïdale des particules argileuses est liée à la finesse de leur dimension et aux charges électriques négatives qu'elles présentent en suspension à leur surface (Jones et al., 1992; Sposito et al., 1999). Dans le cas de la smectite, la charge est due d'une part à des substitutions au niveau de la couche octaédrique ou tétraédrique et d'autre part, à la dissociation des groupes hydroxyles de bordures (Fies, 1971). Les grains ainsi chargés négativement sur leur périphérie se repoussent dans des solutions imprégnantes et il se produit une défloculation avec formation de suspension stable. Ceci présente un avantage certain quand il s'agit d'éliminer des impuretés de densité relativement élevées.

### I-5. 2. Aptitude au gonflement

Les smectites ont la propriété de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécules d'eau ou de nature variée dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène, appelé gonflement, s'accompagne d'une augmentation de l'espace interfoliaire et dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des cations de compensation (Duchaufour, 1988; Caillère, 1982a).

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

Les cations divalents comme  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , ..., facilitent l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire en formant des macro-cations. L'adsorption de molécules organiques peut apporter un caractère hydrophobe à l'argile et entraîne une importante augmentation de l'espace interfoliaire, jusqu'à 19 Å. C'est d'ailleurs, la valorisation de cette propriété particulière d'insertion des molécules organique ou des polymères inorganique a permis d'obtenir des argiles organiques ou inorganiques (Lagaly, 1986 ; Bakhti et al., 2001; Bouras et al., 2003 ; Hongping et al., 2014 ; Shah et al., 2016)

### I-5. 3. Propriété d'échange d'ions

La substitution partielle de cations dans les couches octaédriques conduit à un excès de charges négatives du feuillet. Celle-ci est compensée par des cations situés dans l'espace interfoliaire qui, dans certains cas, peuvent être échangés par d'autres cations. Il s'agit de l'une des propriétés majeures des smectites qui est à l'origine de nombreuses applications (A. Meunier, 2013). Cette propriété est souvent quantifiée par la capacité d'échange cationique (c. e. c), exprimée en milliéquivalents de cations échangés pour 100 g d'argile.

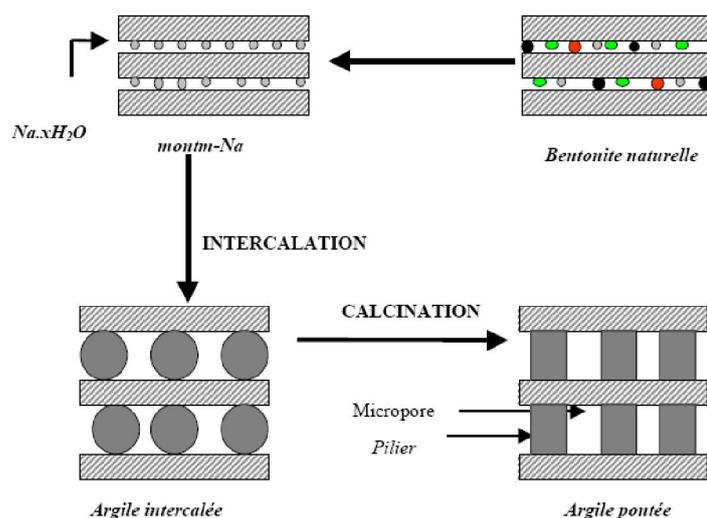
### I-6. Les argiles modifiées

#### I-6. 1. Généralités

Les études effectuées sur les montmorillonites montrent que les cations polluants s'adsorbent facilement sur ces matrices (Rytwo et al., 1996 ; Xu et al., 2007). Par contre, le simple fait de remettre le système argileux en suspension aqueuse, en présence d'un autre cation, se traduit par un contre échange facile entre les cations en solution et ces polluants. L'échange cationique ne conduisant pas à une fixation irréversible, il est utile de mettre au point des méthodes visant à fixer irréversiblement ces cations toxiques au sein de cette matrice minérale. L'utilisation des argiles modifiées par pontage pour la fixation de polluants organiques et inorganiques a attiré l'intention de beaucoup de chercheurs (Bouras et al., 2003; Cabrere et al., 2012 ; Abdenouri et al., 2016 ; Mishra et al., 2016). Des études microscopiques ont permis de montrer que les argiles pontées fournissent des sites d'adsorption spécifiques pour les cations où l'interaction avec ces polluants soit différente d'un simple échange cationique. En d'autres termes, les matériaux composites que se sont les argiles pontées pourraient être des bons candidats pour diminuer la mobilité des cations toxiques (Harsh & Doner, 1984; Kukkadapu & Kevan, 1988; Bergaoui et al., 1995). Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou

mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire (Talidi, 2006 ; Kooli et al., 2016).

Le principe de pontage est de prendre comme hôte un silicate lamellaire gonflant et d'y insérer par échange cationique des espèces polymériques cationiques d'une taille suffisante atteignant parfois le double de l'épaisseur du feuillet intrinsèque qui d'environ 10 Å. Ces espèces insérées doivent donc ensuite rester in-situ après calcination (Brindley et al., 1979; Occelli et al., 1983; Lahodny et al., 1994). La figure I-8 représente schématiquement la méthode de préparation des argiles pontées (Brindley et al., 1979).



**Figure I-8** : Méthode de préparation des argiles pontées

L'intérêt accordé cette décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement par leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles (Bergaoui et al., 1995, Bellaloui et al., 1990). Les caractéristiques recherchées lors du pontage par des polycations métalliques sont (Azouz, 1994; Harsh et al., 1984; Zhu et al., 1995):

- Un écartement entre les feuillets supérieurs à la taille des canaux des zéolites, et qui reste stable thermiquement;
- Une surface accessible développée par le pontage, supérieure à celle de l'argile collapsée;
- Une porosité totale qui augmente;
- Et enfin, une acidité développée par ces matériaux pontés, qui peut être d'origine différente ce qui engendre des sites actifs différents.

### I-6. 2. Paramètres influençant le pontage

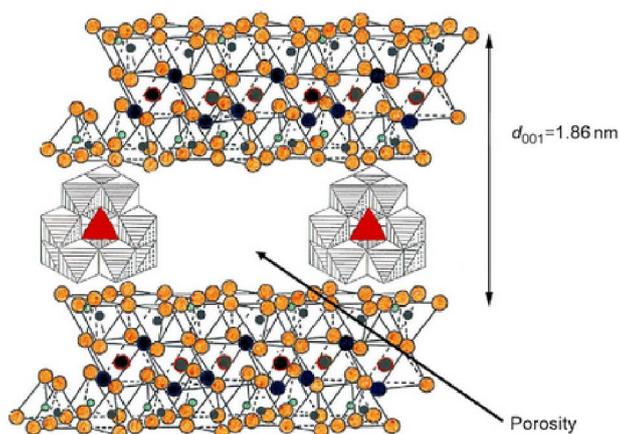
La modification des argiles par pontage dépend de plusieurs facteurs, nous les citons comme suit:

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser;
- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets);
- La concentration de l'argile dans la suspension, elle est fréquemment inférieure à 50 g/l (Bakhti et al., 2001);
- Le mode de séchage (Volzone et al., 2012);
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère (Montarges et al., 1998 ; Volzone et al., 2012);
- Et enfin, la température de calcination et de la vitesse de chauffe. Plusieurs auteurs (Bakhti et al., 2001) préconisent une calcination lente ( $< 60^{\circ}\text{C/h}$ ) jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$  afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau, qui conduirait à un matériau faiblement cristallisé.

### I-6. 3. Pontage des argiles par les polymères aluminiques

De tous les polymères cationiques étudiés, celui dont la nature exacte (composition chimique, structure et charge) est bien définie, est le polymère d'aluminium  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O}_{12})]^{7+}$ , noté  $\text{Al}_{13}$ . Sa structure a été proposée pour la première fois par Occelli et al., 2000. Il s'agit d'un tétraèdre d'aluminium entouré de douze octaèdres d'aluminium, l'ensemble ayant un diamètre de l'ordre de  $10 \text{ \AA}$  (Bergaya et al 2006).

L'hydrolyse d'un sel d'aluminium par une base est la méthode la plus utilisée pour l'obtention des polymères hydroxyaluminiques en solution. Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'intercalation de ce polycation entre les feuillets d'une montmorillonite (Aouad et al., 2006 ; Miri et al., 2011 ; Garcia et al., 2016 ; Yang et al., 2016 ). Ils montrent, suite aux résultats obtenus, qu'une intercalation suivie d'une calcination ménagée du polyhydroxyde d'aluminium conduit à la formation de piliers oxydes rigides (figure I-9). Il en résulte des solides avec des écartements de feuillets de l'ordre de  $17 \text{ \AA}$  à  $18 \text{ \AA}$  et de structure stable jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$  (Storaro et al., 1996).

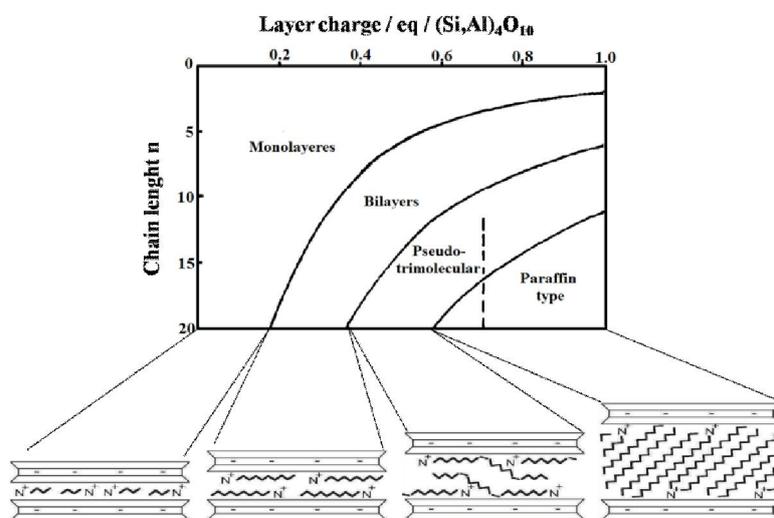


**Figure I-9** : Représentation du polymère  $[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  intercalé entre les feuillets d'une smectite (Storaro et al., 1996).

### I.6.4. Les argiles organophiles

Les argiles sont des minéraux hydrophiles. Leur incorporation dans les milieux organiques provoque une mauvaise dispersion due à l'incompatibilité entre les particules d'argile (hydrophile) et les matrices organiques (hydrophobe ou lipophile) (Yariv and Cross, 2001). Ainsi, afin d'augmenter la miscibilité de ces phyllosilicates avec les matrices organiques, il est nécessaire de les rendre plus organophiles. Cette modification se fait par le remplacement du cation échangeable inorganique par un surfactant cationique organique, tels que des ammoniums, des phosphoniums, ... lors d'une réaction d'échange. Ces surfactants (molécules tensioactives) possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile. (Celis et al., 1999 ; Yariv and Cross, 2001). Les argiles organophiles sont donc des argiles échangées avec des agents de surfaces spécifiques pour acquérir des propriétés favorisant leur dispersion dans les milieux organiques. Elles présentent un intérêt considérable en raison de l'importance de leurs applications dans différents secteurs industriels (traitement des eaux, forage, peintures, fonderie, cosmétiques...) (Calderon et al., 2008 ; Suin et al., 2014 ; Ezquerro et al., 2015 ; Alves et al., 2016) . En réalité ces argiles organiques sont une reproduction du complexe organo-argileux du sol, et selon le type de cation organique, la charge laminaire de l'argile et le degré de saturation, le matériau résultant a une grande diversité (Hermosin and Cornejo, 1992). Cette substitution améliore, les propriétés adsorptives de l'argile vis-à-vis des composés ioniques hydrophobes (Lagaly, 2001 ; Cornejo et al., 2004).

Les surfactants les plus utilisés pour la préparation des argiles organophiles sont les sels d'alkylammoniums (Yasushi et al., 2003 ; Bouras, 2003; Burmistr et al., 2005 ; Veiskarami et al., 2016 ). Dans ce contexte, les travaux pionniers de Lagaly (Lagaly, 1986 ; Vaia et al., 1997) ont démontré qu'en fonction de la charge, de la géométrie de surface et de la capacité d'échange cationique du feuillet du minéral argileux ainsi que de la longueur de la chaîne carbonée du surfactant cationique, l'intercalation des cations organiques peut être sous forme de monocouche, bicouche ou pseudotrimoléculaire accompagnée d'expansion de la distance basale, mise en évidence par la diffraction des rayons X ou de neutrons, du minéral argileux de 13.6 Å, 17.6 Å et 22 Å respectivement ou sous forme paraffinique dont la distance basale est fonction du nombre de carbone composant le surfactant cationique (Figure I.10) (Lagaly, 1986).



**Figure I.10 :** Arrangement des ions alkylammonium à la surface des feuillets d'une smectite (Lagaly, 1986).

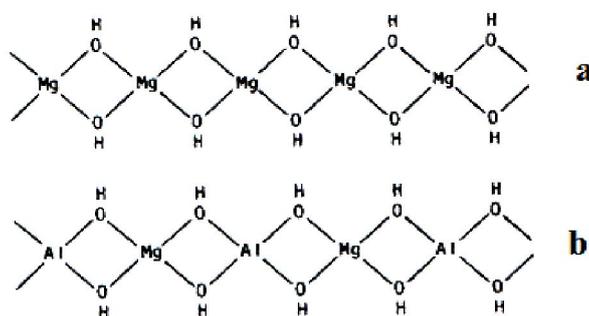
### **I-7. Généralités sur les argiles anioniques de synthèse**

Les argiles anioniques, aussi appelées hydroxydes doubles lamellaires (notés LDHs acronyme de layered double hydroxides), se distinguent des argiles cationiques, très répandues dans la nature, par des feuillets hydroxylés chargés positivement (Okamoto al., 2007; Carja et al., 2007). Elles sont aux contraires rares et le plus souvent obtenues par synthèse (Roussel, 1999; You et al 2002 ; Bakhti and Ouali, 2006).

Aujourd'hui, les argiles anioniques font l'objet d'un intérêt croissant pour leur faible coût de production et leurs propriétés d'échange anionique, magnétiques, électrochimiques,

catalytiques et pharmaceutiques (Miyata, 1983 ; Goh et al., 2007; Zhan et al., 2015 ; Fayyazbakhsh et al., 2017).

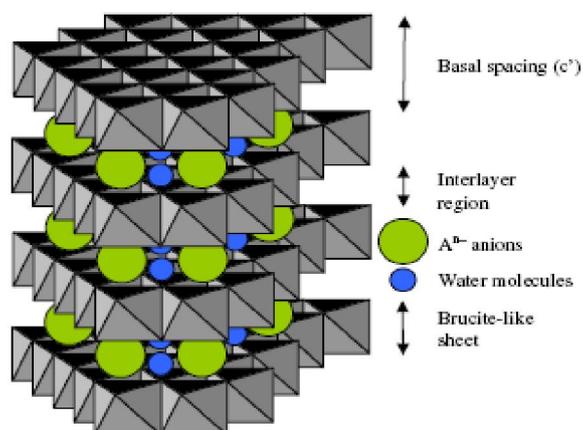
Les argiles anioniques s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle de formule chimique  $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . Dans laquelle des cations de magnésium divalents sont remplacés par des cations d'aluminium trivalents (Reichle, 1985). La structure de ces matériaux se caractérise par deux parties bien distinctes les feuillets et l'espace interfeuillets. Les feuillets sont composés de cations divalents et trivalents dont les octaèdres de coordination sont liés de façon coplanaire par une arête. C'est le même type de liaison des octaèdres que l'on retrouve dans les brucites  $Mg(OH)_2$  (Mackenzie, 1970; Scheinost et al., 2000). Le seul changement entre les feuillets des structures d'hydrotalcites et de la structure brucite concerne la substitution des cations divalents de la brucite par des cations trivalents dans les hydrotalcites (figure I-11).



**Figure I-11:** (a) Modèle structural d'un feuillet de type brucite  $Mg(OH)_2$ , (b) structure d'un feuillet de type hydrotalcite (Bergaya et al., 2006)

La présence des cations trivalents ( $Al^{3+}$ ) va entraîner la création de charges positives dans les feuillets, charges compensées par des anions, notés  $X^{n-}$  ou  $A^{n-}$ , dans l'espace interfeuillet (figure I-12). L'arrangement de l'espace interfeuillet est complété par des molécules d'eau.

La formule générale d'une hydrotalcite est donc  $[M^{II}_{1-y}L^{III}_y(OH)_2]^{y+} X^{n-}_{y/n} \cdot [H_2O]_z$ , où  $M^{II}$  et  $L^{III}$  désignent respectivement les cations di et trivalents et X l'anion intercalé, conjointement avec des molécules d'eau, qui compense la charge positive créée dans les feuillets par la substitution partielle des cations trivalents L aux cations divalents M.



**Figure I-12:** Représentation schématique de la structure d'une hydrotalcite (Bonina et al., 2007).

### Le feuillet

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des argiles anioniques. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle [Mg-Al-CO<sub>3</sub>]. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés (Mandal et al., 2008 ; Wang et al., 2016 ; Gao et al., 2016) :

- ❖ métaux divalents : Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, ...
- ❖ métaux trivalents : Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, ...

### L'espace interfeuillet

L'espace interfeuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions. Cependant, il faut que :

- ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires,
- qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuillet (Khaldi et al., 1998; Aramendia et al 1999; Khaldi et al., 2000; Crepald et al., 2000 ; Khatem and Bakhti, 2013):

- ❖ anions simples: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ...
- ❖ halocomplexes: (NiCl<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, (CoCl<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, (IrCl<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, ...
- ❖ cyanocomplexes: [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [Mo(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>, ...
- ❖ oxocomplexes: [MoO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, ...
- ❖ oxométallates: CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ...
- ❖ hétéropolyoxometalates: (PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)<sup>3-</sup>, (PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)<sup>3-</sup>, ...

- ❖ anions organiques ou polymères: acides oxalique, malonique, adipique, ou acrylates et polyacrylates, sulfonates,....

### I-7.1 Les applications des argiles anioniques

Parmi les composés lamellaires, les argiles anioniques se distinguent par une chimie très riche due à des combinaisons très variées d'éléments chimiques constitutifs des feuillets et des entités interlamellaires. Cette diversité chimique permet d'envisager un spectre particulièrement large de propriétés chimiques. En effet, les hydrotalcites trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles.

#### ❖ Piégeage de polluants

La propriété d'échange anionique offre de multiples possibilités de piégeage de molécules, dont les applications les plus répandues sont le piégeage d'éléments radioactifs (Kang et al., 2000; You et al., 2001; Toraishi et al., 2002), l'adsorption de gaz (Myata et al., 1978), la dépollution des sols et des eaux (minéraux, tensioactifs, pesticides ; produits pharmaceutiques et colorants,...) (Liang et al., 2008; Goswamee et al., 1998; Pavlovic et al., 2005; A. Bakhti and Ouali 2005; Li et al., 2005; Das et al., 2006 ; Tian et al., 2017, El Hassaniet al., 2017).

#### ❖ Médicale

Dans le domaine médical, la phase [Mg-Al-CO<sub>3</sub>] sert à traiter les ulcères gastriques en piégeant l'acide peptidique responsable de l'acidité dans l'estomac (Costantino et al., 2001), alors que des combinaisons à base de [Mg-Al-Fe] servent à la prévention et au traitement des maladies à des déficiences en fer. Aussi grâce à leurs propriétés basiques, elles sont par ailleurs utilisées pour des applications liées à la pharmacie (Dupin et al., 2004; Del Hoyo et al., 2007; Li et al., 2004 ; Khatem and Bakhti, 2013 ;Bruna et al., 2015)

#### ❖ Electrochimie et catalyse

Les échanges protoniques entre les groupements OH des feuillets et les molécules d'eau ainsi que la mobilité des anions confèrent à la structure des hydrotalcites des propriétés intéressantes de conduction ionique. Cette propriété est utilisée dans la mise au point de système microélectroniques, comme des capteurs et dans la conception des électrodes (Itaya et al., 1987; Hernandez et al., 2007). Elles ont par ailleurs suscité un grand intérêt en catalyse en tant qu'échangeurs d'anions (Constantino et al., 1995, Rives, 2002) et comme supports de catalyseurs (Basile et al., 2001; Bhattacharjee et al., 2004) ou bien grâce à leurs propriétés

basiques comme catalyseur pour effectuer des réactions de condensation aldolique par exemple (Tichit et al., 1998; Naciri Bennani et al., 1999 ; Hora et al., 2015).

Après traitement thermique et réduction, les hydrotalcites donnent naissance à des oxydes mixtes de type spinelle, qui sont aussi employés comme catalyseurs ou précurseurs de catalyseurs dans les réactions de synthèse d'alcools, de polymérisation de l'éthylène, d'oxydation,... (Bahranowski et al., 1999 ; Han et al., 2016 ; Li et al., 2017).

### I-7. 2. Synthèse des hydrotalcites

Les hydrotalcites peuvent être considérées comme une classe de matériaux qui sont facilement synthétisables dans le laboratoire. On distingue trois méthodes de préparation de ces matériaux :

- La coprécipitation directe ;
- l'échange anionique ;
- et enfin, la méthode par reconstruction.

#### **Méthode de co-précipitation directe**

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer une hydrotalcite, elle permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportion adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante (Vaysse, 2001; De Roy et al., 1992); une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée. Il existe deux types de coprécipitation : la coprécipitation à forte sursaturation et la coprécipitation à faible sursaturation.

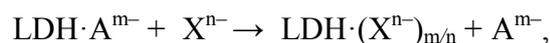
#### **Méthode par échange ionique**

Le procédé d'échange d'ions est particulièrement utile lorsque les procédés de coprécipitation sont inapplicables, par exemple lorsque, les cations métalliques divalents ou trivalents, et les anions impliqués forment des précipités stables en solution alcaline. Dans ce procédé, les précurseurs sont échangés avec les anions présents dans les régions interfeuillet de LDH préformées. La réaction d'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé mais également de l'énergie libre impliquée lors du changement de l'état d'hydratation du matériau. Ainsi, une augmentation de

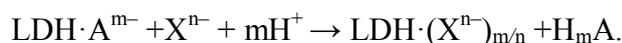
## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

la température favorise le processus d'échange (Prasanna et al., 2009). La méthode d'échange d'ions est réalisée dans l'un de deux procédés schématiquement comme suit (Jing et al., 2006):



ou



Dans le premier procédé, le précurseur contient des anions monovalents, tels que le chlorure, le nitrate ou le perchlorate, qui ont une faible interaction électrostatique avec les feuillets. Dans le second procédé, le précurseur contient des anions sensibles à une attaque acide, tels que des carbonates ou des carboxylates, par exemple les ions téréphtalate. Cette méthode a été proposée pour la première fois par Bish (Bish, 1980).

Pour que l'échange soit fructueux, quelques facteurs doivent être attentivement considérés :

- *L'affinité de l'anion à intercaler* : Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate ou chlorure intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate intercalés, car l'affinité des ions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$  pour le matériau est moindre que celle des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ . Cette affinité diminue en effet dans la série:



- *Le milieu réactionnel* : il est possible d'élargir l'espace interfoliaire, on utilisant un solvant adéquat, qui par conséquent facilite les échanges (Hyashi et al., 2011; Newman and Jones, 1998).
- *Le pH du milieu* : Une valeur faible de pH favorise la libération de l'anion d'origine en tant qu'acide conjugué et l'incorporation d'un anion moins basique à partir de la solution (Ravi et al., 1997). Par exemple, dans le cas de phases HDL carbonatées, la baisse du pH favorise la formation de l'acide carbonique, dont l'expulsion de l'espace interfoliaire est favorisée par un bullage et la présence d'un anion compensateur. La valeur de pH ne devrait pas être inférieure à 4.0, cependant, parce que les feuilles basiques de LDH commenceraient elles-mêmes à se dissoudre (Grégoir, 2012).
- *Composition chimique des couches* : La composition chimique du feuillet influence la densité de charge du feuillet ainsi que l'état d'hydratation de l'interfeuillet, modulant ainsi la capacité d'échange de l'HDL correspondant (Xing et al., 2003).

### Méthode par reconstruction

Les argiles anioniques ont la propriété de pouvoir se régénérer après calcination à une température n'excédant pas 550°C pour éviter la formation irréversible des oxydes

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

stœchiométriques, mais suffisamment élevé pour volatiliser l'anion intercalé et formation d'oxydes mixtes (Stanimirova et al., 2001). Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle de l'effet mémoire des hydrotalcites (Rocha et al., 1999 ; Erickson et al., 2005). Cette méthode concerne plus particulièrement les phases HDL carbonatées. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des hydrotalcites, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO<sub>2</sub>, se recombinent pour former une nouvelle phase d'hydrotalcite. La cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement préparé est affecté par la vitesse et la température de calcination (Klimkaite et al., 2011).

### Références bibliographiques

Ait Saadi L. 2003. Méthodologie de contrôle de l'homogénéité et de la perméabilité des barrières argileuses. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées Lyon.

Aouad A, Pineau A, Tchoubar D, Bergaya F. 2006. Al-pillared montmorillonite obtained in concentrated media. Effect of the anions (nitrate, sulfate and chloride) associated with the al species. *Clays and Clay Minerals*, 12,626-637

Aramendia MA, Avlés Y, Borau V, Marinas JM, Ruiz JR, Urbano FJ. 1999. Thermal decomposition of MgAl and Mg/Ga layered double hydroxides: a spectroscopic study, *Journal of Materials Chemistry*, 9, 1603-1607.

Azouz A, physico-chimie des tamis moléculaires, *Edition O. P. U.*, Alger, (1994)

Bakhti A, Derrich Z, Iddou A, Larid M. 2001. A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites. *European journal of soil science*, 52, 683-692

Bakhti A, Ouali M. S. 2005. Sorption of chromate ions on a calcined synthetic Hydrotalcite, *Water research Quality*. **40**:177-183.

Bakhti A, Ouali M.S. 2006. Sorption des ions phosphate sur une hydrotalcite de synthèse calcinée. *Annale de chimie*, 31, 407-420

Basile F, Fornasari G, Gazzano M, Vaccari A. 2001. Thermal evolution and catalytic activity of Pd/Mg/Al mixed oxides obtained from a hydrotalcite-type precursor, *Applied Clay Science*, **18**, 51-57.

Bahranowski K, Bueno G, Cortés Corberán V, Kooli F, Serwicka E.M, Valenzuela R.X, Wcisło K. 1999. Oxidative dehydrogenation of propane over calcined vanadate-exchanged Mg,Al-layered double hydroxides. *Applied Catalysis A: General*, 186 (1,6), 65-73

Bellaloui A, Plee D, Meriaudeau P. 1990. Gallium containing pillared interlayered catalytic properties, *Applied Catalysis*, **63**, L7-L10

Bergaoui L, Lambert JF, Suquet H, Che M. 1995. Cu<sup>II</sup> on Al<sub>13</sub>-pillared saponite : Macroscopic adsorption measurements and EPR spectra. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 2155-2161.

Bergaoui L, Lambert JF, Suquet H, Che M. 1995. Etude des propriétés adsorbantes d'une argile pontée vis-à-vis de Cu<sub>2+</sub> et Cd<sub>2+</sub> en fonction du pH. *Journal de chimie physique*, 92, 1486-1505.

Bergaya F, Theng B. K. G, Lagaly G. 2006. Handbook of Clay Science (developments in clay science). *Elsevier*, 2006 - 1224 pages

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

- Bergaya F, Gerhard L. 2013. Handbook of Clay Science (developments in clay science) part A- Fundamentals. *Elsevier*, 1752 pages.
- Bersillon JL, Hsu PA, Fiessinger F. 1980. Characterisation of hydroxyaluminium solution, *Soil Science Society American Journal*, 44, 630-634.
- Bhattacharjee S, Dines TJ, Anderson JA. 2004. Synthesis and application of layered double hydroxide-hosted catalysis for stereo selective epoxidation using molecular oxygen or air, *Journal of Catalysis*, **225**, 398–407.
- Bish DL. 1980. Anion-exchange in takovite : application to other hydroxide minerals, *Bulletin de Minéralogie*, 103, 170-175.
- Boukerroui A. 2002. Etude d'une nouvelle méthode d'activation chimique des bentonites mise en évidence et application. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran.
- Bonina FP, Giannossi ML, Medici L, Puglia C, Summa V, Tateo F. 2008. Diclofenac-hydroxalcite: In vitro and in vivo release experiments. *Applied Clay Science*, 41, 165–171.
- Bouras Omar. 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organiques: synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Université de Limoges. France
- Brateman PS, Tan C, Zhao J. 1994. Orientational effects in the infrared spectrum of the double layer material, magnesium aluminium hydroxide ferrocyanide, *Materials Research Bulletin*, 29, 1217-1221.
- Brindley GW, Yamanaka S. 1979. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. *American Minerals*, **64**, 830-835
- Bruna F, Pereira M.G, Polizeli Maria de Lourdes T. M, Valim João B. 2015. Starch Biocatalyst Based on  $\alpha$ -Amylase-Mg/Al-Layered Double Hydroxide Nanohybrids. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7 (33), 18832–18842
- Burmistr M. V, Sukhyy K. M, Shilov V. V, Pissis P, Spanoudaki A, Sukha I. V, Tomilo V. I, Gomza Y. P. 2005. Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes). *Polymer*, 46, 12226-12232
- Caillère S, Hénin S, Rautureau M, (1982). Minéralogie des argiles :I. Structure et propriétés physico-chimiques, *Edition INRA et Masson*. Paris.
- Caillère S, Hénin S, Rautureau M, (1982). Minéralogie des argiles : II. Classification et nomenclature, *Edition INRA et Masson*. Paris.
- Carja G, Chiric H, Luqu N. 2007. New magnetic organic inorganic composites based on hydroxalcite-like anionic clays for drug delivery, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311, 26-30.

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

Celis R, Koskinen WC, Hermosin MC, Cornejo J. 2000. Triadimefon Interactions with Organoclays and Organohydrotalcites. *Soil Science Society of America Journal*, 64(1), 36

Chao YF, Chen P, Wang S. 2008. Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides with varying layer charge density. *Applied Clays Science*, 40, 193–200

Costantino U, Nocchetti M. Layered double hydroxides and their intercalation compound in photochemistry and medicinal chemistry. In : Elimination de polluants minéraux et organique par des argiles modifiées. Bakhti Abdellah. Thèse de Doctorat 2005. Université de Sidi BEL ABBES.

Crepald EL, Pavan PC, Valim B. 2000. Anion exchange in layered double hydroxides by surfactant salt formation, *Journal of Materials Chemistry*, 10, 1337-1343.

Das J, Patra BS, Baliarsingh N, Parida KM. 2006. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions, *Applied Clay Science*, 32, 252–260.

Decarreau A, Matériaux argileux, structure, propriétés et applications, *Edition Masson*, Paris, (1990).

Del Arco M, Gutierrez S, Martin C, Rives V, Rocha J. 2004. Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDH) intercalated with non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID), *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 3954–3962.

Del Hoyo C. 2007. Layered double hydroxides and human health: An over view, *Applied Clay Science*, 36, 103–121.

De Roy A, Forano C, El Malki K, Besse JP. Anionic clays: trend in pillaring chemistry. In « Synthesis of microporous materials » (M. L. Occelli, H. E. Robson., Eds). Van Nostrand Reinhold, New-york, (1992) pp. 108-169.

Duchaufour P. Abrégés de pédologie. 2<sup>ème</sup> édition .Masson .Paris, (1988)

Duchaufour philippe. 2015. Introduction à la sciences du sol ( sol, végétation, environnement). 6<sup>ème</sup> édition, Dunod. 331 pages

Dupin J, Martinez H, Guimon C, Dumitriu E, Fehete I. 2004. Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with Dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization, *Applied Clay Science*, 27, 95–106.

El Hassani K, Beakou B. H, Kalnina D, Oukani E, Anouar A. 2017. Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: A comparative study. *Applied Clay Science*, 140, 124-131

Erickson KL, Bostrom TE, Frost RL. 2005. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM, *Materials. Letters*, 59 (2–3), 226–229.

Fayyazbakhsh F, Solati-Hashjin M, Keshtkar A, Shokrgozar M. A, Dehghan M. M, Larijani B. 2017. Novel layered double hydroxides-hydroxyapatite/gelatin bone tissue engineering scaffolds: Fabrication, characterization, and *in vivo* study. *Materials Science and Engineering: C*, 76, 1, 701-714

Fies JC, 1971. Recherche d'une interprétation texturale de la porosité des sols, *Annales d'agronomie*, 22, 655-685.

Gao P, Yang H, Zhang L, Zhang C, Zhong L, Wang H, Wei W, Sun Y. 2016. Fluorinated Cu/Zn/Al/Zr hydrotalcites derived nanocatalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 16, 32-41

Garcia Ana M, Moreno V, Delgado S. X, Ramírez A. E, Vargas L. A, Vicente M. Á, Gil A, Galeano L. A. 2016. Encapsulation of SALEN- and SALHD-Mn(III) complexes in an Al-pillared clay for bicarbonate-assisted catalytic epoxidation of cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 416, 10-19

Goh K, Lim T, Dong Z. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water research*, 42, 1343 – 1368.

Goswamee RL, Sengupta P, Bhattacharyya KG, Dutta DK. 1998. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 13, 21–34

Gregoire Brian. 2012. Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Thèse de doctorat, Université de Lorraine

Guangyao S, Shihe X, Stephen A. B. 1996. Co-sorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Water Research*. 30, 6, 1483-1489.

Han X, Fang K, Zhou J, Zhao L, Sun Y. 2016. Synthesis of higher alcohols over highly dispersed Cu–Fe based catalysts derived from layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 470, 162-171

Hansen HCB, Taylor RM. 1991. The use of glycerol intercalates in the exchange of CO<sub>3</sub><sup>-</sup> with SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, or Cl<sup>-</sup> in pyroaurite-type compound, *Clays Minerals*, 26, 311-327.

Harsh JB, Donner HE. 1984. Specific adsorption of copper on an hydroxy-aluminium montmorillonite complex. *Soil Science Society of America Journal*, 48, 1034-1039.

Hayashi A, Nakayama H. 2011. Intercalation Reaction of Carbonate MgAl-layered Double Hydroxide Using Alcohol as Solvent. *Chemistry Letters*, 40, 276-278

Hermosin MC, Cornejo J. 1992. Removing 2,4-D from water by organo-clays. *Chemosphere*, 24(10),1493-1503.

- Hernandez M, Fernandez L, Borrás C, Mostany J, Carrero H. 2007. Characterization of surfactant/hydrotalcite-like clay/glassy carbon modified electrodes: Oxidation of phenol, *Analytica Chimica Acta*, 597, 245–256.
- Hongping H, Lingya M, Jianxi Z, Ray L. F, Benny K.G. T, Bergaya F. 2014. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*, Volume 100, October 2014, Pages 22-28
- Hora L, Kikhtyanin O, Čapek L, Bortnovskiy O, Kubička D. 2015. Comparative study of physico-chemical properties of laboratory and industrially prepared layered double hydroxides and their behavior in aldol condensation of furfural and acetone. *Catalysis Today*, 241, B, 221-230
- Itaya K, Chang HC, Uchida I. 1987. Anion-exchanged hydrotalcite like-clay-modified electrodes, *Inorganic Chemistry*, 26, 624-626.
- Johansson G, Lundergrun G, Sillen GL, Soderquist R. 1960. The crystal structure of basic aluminium sulfate and the corresponding selenate. *Acta Chemistry Scandinavia*, 14, 769-771.
- Jones W. 1992. Utilising clays and other layered solids for the design of new materials, *University of Wales Review Science & Technology*, 8, 45-52.
- Khaldi M, Ennadi A, Ennaqadi A, Besse JP. 2000. Synthesis and characterization of selenate-containing layered double hydroxides, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 25, 27-30.
- Khaldi M, De Roy A, Chaouch M, Besse JP. 1998. A new strategy for synthesis of different varieties of sulfate intercalated zinc-chromium lamellar double hydroxides, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 23, 337-340.
- Kang MJ, Chun KS, Rhee SW, Do Y. 2000. Comparison of sorption behavior of I<sup>-</sup> and TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> on Mg/Al layered double hydroxyde, *Radiochemica Acta*. 85, 57-63
- Keramatikerman M, Chegenizadeh A, Nikraz H. 2016. Effect of GGBFS and lime binders on the engineering properties of clay. *Applied Clay Science*, 132–133, 722-730
- Klemkaite K, Prosycevas I, Taraskevicius R, Khinsky A, Kareiva A. 2011. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures. *Central European Journal of Chemistry*, 9(2), 275-282.
- Kooli F, Liu Y, Hbaieb K, Al-Faze R. 2016. Characterization and catalytic properties of porous clay heterostructures from zirconium intercalated clay and its pillared derivatives. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 482-492
- Kooli F, Chisem I. C, Vucelic M, Jones W. 1996. Synthesis and properties of terephthalate and benzoate intercalates of Mg-Al layered double hydroxides possessing varying layer charge, *Chemistry Materials*. 8: 1969-1977.

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

Kukkadapu R.K. & Kevan L. 1988. Synthesis and electron spin resonance studies of copper-doped alumina-pillared montmorillonite clay. *Journal of Physical Chemistry*, 92, 6073-6078.

Lagaly G, 1986. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, 22, 43-51.

Lahodny S, Khalaf H. 1994. Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays. *Applied Clay Science*, 8, 405-415.

Lemaire Thibault. 2004. Couplages électro-chimio-hydro-mécaniques dans les milieux argileux. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. France

Liang L, Wang Y, Wei M, Cheng J. 2008. Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides, *Journal of Hazardous Material*, 152, 1130–1137

Li F, Wang Y, Yang Q, Evans DG, Forano C, Duana X. 2005. Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on Mg/Al-layered double hydroxides in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, B125, 89–95.

Li B, He J, Evans DG, Duan X. 2004. Inorganic layered double hydroxides as a drug delivery System—intercalation and in vitro release of fenbufen, *Applied Clay Science*, 27, 199–207.

Li D, Fan Y, Ding Y, Wei X, Xiao Y. 2017. Preparation of cobalt-copper-aluminum spinel mixed oxides from layered double hydroxides for total oxidation of benzene. *Catalysis Communications*, 88, 60-63

López-Galindo A, Viseras C, Cerezo P. 2007. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Applied Clay Science*, 36, 1–3, 51-63

Mackenzie RC, Simple phyllosilicates based on gibbsite and brucite like sheets. In « Differential thermal analysis » (R. C. Mackenzie, Eds). *Academic press*. London, (1970) pp.497-537.

Mandal S, Mayadevi S. 2008. Adsorption of fluoride ions by Zn–Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 40, 54-62.

Meunier Alain. 2013. Argiles. *Collection géosciences*. 435 pages

Miri B, Bergaoui L, Ghorbel A. 2011. Synthesis and characterization of Al-pillared montmorillonite in presence of Mn(II). *Applied Clay Science*. 53, 4,691–695

Miyata S, Hirose T. 1978. Adsorption of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on hydrotalcite-like system : (Fe(CN)<sub>6+</sub>)<sup>4-</sup>, *Clays and Clays Minerals*, 26, 441-447.

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

- Miyata S. 1980. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition, *Clays and Clay Minerals*, 28, 50-56.
- Miyata S. 1983. Anion exchange properties of hydrotalcites-like compound, *Clays and Clay Minerals*, 31, 305-311.
- Moneyron JE, De Roy A, Besse JP. 1991. Protonic conductivity of hydrotalcite-type compound thick films: Application to a humidity sensor, *Solid State Ionics*, 46, 175-181.
- Morel R, les sols cultivés. *Edition Technique et documentation-Lavosier*. Paris, (1989).
- Montarges E, Moreau A, Michot L. J. 1998. Removing of organic toxicants from water by Al<sub>13</sub>-pluronic modified clay. *Applied Clay Science*, 13 : 165–185
- Naciri Bennani M, Tichit D, Fiqueras F, Abouarnadasse S. 1999. Synthèse et caractérisation d'hydrotalcites Mg-Al. Application à l'aldolisation de l'acétone, *Journal de Chimie Physique*, **96**, 498-509
- Newman SP, Jones W. 1999. Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions, *Journal of Solid State Chemistry*, 48, 26-40.
- Occelli ML, Tindwa RM. 1983. Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars. *Clays and Clay Mineral*, 31, 22-28.
- Occelli ML, Gould SAC, Dominguez JM. 2000. Physicochemical characterization of a Texas montmorillonite pillared with polyoxocations of aluminum: Part I. The microporous structure. *Microporous Mesoporous Materials*, **34**, 195–206.
- Okamoto K, Iyi N, Sasaki T. 2007. Factors affecting the crystal size of the MgAl-LDH (layered double hydroxide) prepared by using ammonia-releasing reagents. *Applied Clay Science*, 37 (1–2), 23–31
- Pavlovic I, Barriga C, Hermosin MC, Cornejo J, Ulibarri MA. 2005. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite, *Applied Clay Science*, 30, 125– 133.
- Pham Q. T. 2006. Effets de la désaturation et de la résaturation sur l'argilite dans les ouvrages souterrains. Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique.
- Photos-Jones E, Keane C, Jones A.X, Stamatakis M, Robertson P, Hall A.J, Leanord A. 2015. Testing Dioscorides' medicinal clays for their antibacterial properties: the case of Samian Earth. *Journal of Archaeological Science*, 57, 257-267
- Prasanna S. V and Vishnu Kamath P. 2009. Synthesis and characterization of arsenate-intercalated layered double hydroxides (LDHs): Prospects for arsenic mineralization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331( 2), 439-445

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

- Prasanna S. V and Vishnu Kamath P. 2009. Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides: Interplay between Coulombic and H-Bonding Interactions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (13), 6315–6320
- Ravi M, Narayana Rao D, Cohen S, Agranat I, Radhakrishnan T. P. 1997. Push–Pull Quinonoid Compounds: Enhanced Powder SHG Utilizing the Effect of Chiral Centers on the Dipole Alignment. *Chemistry of Materials*, 9 (3), 830–837
- Reichle WT. 1985. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals, *Journal of Catalysis*, 94, 547-557.
- Rives V. 2002. Characterization of layered double hydroxides and their decomposition products, *Materials Chemistry and Physics*, 75, 19–25.
- Rocha J, Del Arco M, Rives V, Ulibarri MA. 1999. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and 27Al MAS NMR study, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (10), 2499–2503.
- Roussel H. 1999. Ordre cationique dans des hydroxydes doubles lamellaire et étude de la formation de la phase [Zn-Cr-Cl], thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand).
- Rytwo G, Nir S, Margulies L. 1996. A Model for Adsorption of Divalent Organic Cations to Montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 181, 551–560
- Scheinost A, Sparks DL. 2000. Formation of layered single and double-metal hydroxide precipitates at the mineral/water interface: a multiple-scattering XAFS analysis, *Journal of Colloids and Interface Science*, 223, 167-178.
- Shah K. J, Shukla A. D, Shah D. O, Imae T. 2016. Effect of organic modifiers on dispersion of organoclay in polymer nanocomposites to improve mechanical properties. *Polymer*, 97 525-532
- Sposito G, Prost R. 1982. Structure of water adsorbed on smectites, *Chemical Reviews*, 82, 554-572.
- Sposito G, Skipper NT, Sutton R, Park SH, Soper A, Surface geochemistry of the clay minerals, Proceedings Of The National Academy Of Sciences Colloquium « Geology, Mineralogy, And Human Welfare » Irvin, USA, 96(1999) pp.3358-3364.
- Stanimirova T. S, Kirov G, Dinolova E. 2001. Mechanism of hydrotalcite regeneration. *Journal of Materials Science Letters*, 20, 453–455.
- Storaro L, Lenarda M, Ganzerla R, Rinaldi A. 1996. Preparation of hydroxy Al and hydroxy Al-Fe pillared bentonites from concentrated clays suspensions. *Microporous Materials*, 6, 55-63

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

- Takehira K, Shishido T, Wang P, Kosaka T, Takaki K. 2004. Autothermal reforming of CH<sub>4</sub> over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay, *Journal of Catalysis*, 221, 43–54.
- Talidi A. 2006. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse De Doctorat, UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL Rabat.
- Theng B. K. G. 2012. Formation and Properties of Clay-polymer Complexes. Elsevier, 511 pages
- Tian N, Zhaoxin Z, Tian X, Yang C, Li Y. 2017. Superior capability of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for selenite removal from contaminated groundwater during its reconstruction of layered double hydroxides. *Separation and Purification Technology*, Volume 176, 4, 66-72
- Tichit D. 1990. préparation et caractérisation de catalyseurs de craquage obtenus à partir d'argile, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier.
- Toraishi T, Nagasaki S, Tanaka S. 2002. Adsorption behavior of I<sub>3</sub><sup>-</sup> by CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> hydrotalcites, *Applied Clay Science*, 22, 17-23.
- Vaysse C. 2001. Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, thèse de Doctorat, Ecole Doctoral des Sciences chimiques Université Bordeaux I.
- Vaia R. A, Teukolsky R. K, Giannelis E. P. 1994. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemistry Materials*, 6, 1017-1022.
- Veiskarami M, Sarvi M. N, Mokhtari A.R. 2016. Influence of the purity of montmorillonite on its surface modification with an alkyl-ammonium salt. *Applied Clay Science*, 120, 111-120
- Vieira C. M. F, Pinheiro R. M, Sanchez Rodriguez R. J, Candido V. S, Monteiro S. N. 2016. Clay bricks added with effluent sludge from paper industry: Technical, economical and environmental benefits. *Applied Clay Science*, 132–133, 753-759
- Volzone C, Garrido, L. B. 2012. High Temperature Structural Modifications of Intercalated Montmorillonite Clay Mineral with OH-Al Polymers. *Procedia Materials Science*, 1 : 164 – 171
- Wang J, Kalinichev AG, Kirkpatrick RJ, Hou X. 2001. Molecular modeling of the structure and energetic of hydrotalcite hydration, *Chemistry Materials*, 13, 145-150
- Wang K, Ma J, Yao Z, Zhang W, Komarneni S. 2016. Synthesis and photocatalytic properties of new ternary Ni–Fe–Cr hydrotalcite-like compounds. *Ceramics International*, 42, 15981-15988

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

Wei M, Shi S, Wang J, Li Y, Duan X. 2004. Studies on the intercalation of naproxen into layered double hydroxide and its thermal decomposition by in situ FT-IR and in situ HT-XRD, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 2534–2541.

Wilson M.J. 2013. Rock-forming Minerals: Clay Minerals. Sheet silicates. Geological Society of London, Volume 3C - 724 pages.

Xing Y, Li D, Ren L, Evans D. G, Duan X. 2003. Assembly and structural characteristics of supramolecular salicylate-pillared hydrotalcites. *Acta Chimica Sinica*, 61, 267-272.

Xu D, Zhou X, Wang X. 2008. Adsorption and desorption of Ni<sup>2+</sup> on Na-montmorillonite : Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences, *Applied Clay Science*, 39, 133–141

Yariv S, Cross H. 2001. Organo-Clay Complexes and Interactions. *CRC Press*, 680 pages

Yang L, Xihua C, Zhiming Y, Xiuxian S, Lixia Q. 2016. Controlling harmful algae blooms using aluminum-modified clay. *Marine Pollution Bulletin*, 103, 1–2, 211-219

Yasushi U, Yoshio O, Akihiko Y. 2003. Layered structure of hybrid films of an alkylammonium cation and a clay mineral as prepared by the Langmuir–Blodgett method. *Thin Solid Films*, 426, 1–2, 216-220

You Y, Zhao H, Vance GF. 2002. Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 21, 217– 226.

You Y, Vance GF, Zhao H. 2001. Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 20, 13-25

Zhan T, Wang X, Zhang Y, Song Y, Liu X, Xu J, Hou W. 2015. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin immobilized in layered double hydroxides modified with amino functionalized ionic liquid through coprecipitation technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 1232-1240

Zhu H, Vansant F. 1995. The porosity and water adsorption of alumina pillared montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 171, 377-385.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

II-1. Matériaux utilisés

II-1. 1. Argile cationique

II-1. 1. a. Nature et origine de l'échantillon argileux

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée sur le site dénommé Roussel du gisement de Hammam Boughrara. Ce gisement est situé à 25 Km au nord-est de Maghnia et ses réserves actuelles d'argile sont estimées à 8,2 millions de tonnes (figure II-1). (Bakhti, 2004). Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).

L'argile brute est extraite du gisement sous forme de blocs de diamètre supérieur à 1 cm et inférieur à 15 cm, elle se présente en masse onctueuse, blanche à blanc grisâtre, friable par temps sec et gonflant par temps humide. Après traitement mécanique, L'échantillon brut est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,1 mm.

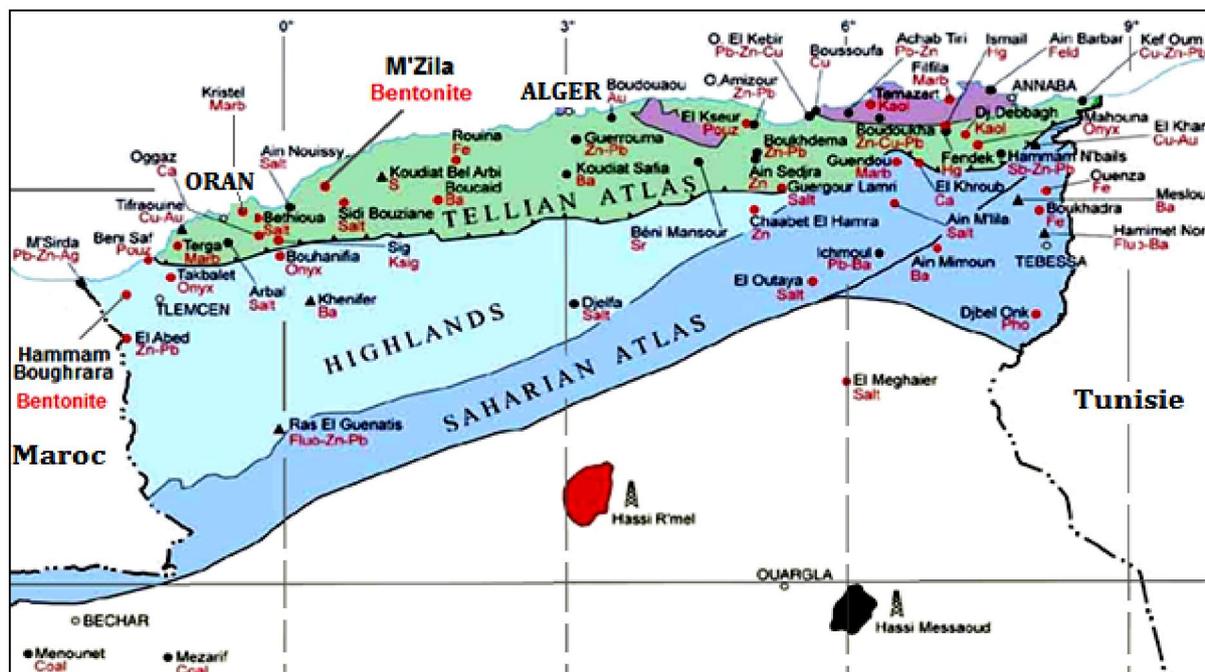


Figure II-1 : Localisation du gisement de bentonite de Hammam Boughrara.

II-1. 1. b. Purification de la bentonite de gisement

Le matériau argileux utilisé, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des associations avec des minéraux tels que les carbonates et les hydroxydes (Khan et al., 1995),

qui forment des revêtements couvrant les surfaces des particules argileuses (Caillère et al., 1998 ; Decarreau, 1986). Ces impuretés sont éliminées par lavage à l'acide relativement dilué (Duchauffour, 1988).

L'argile brute, de masse égale à 500 g, est d'abord délayée dans un récipient haut de six litres avec l'eau distillée sous agitation pendant 24 heures pour permettre aux feuillets de l'argile de se disperser. Après agitation, la suspension est passée sur le tamis de 50  $\mu\text{m}$ , puis on l'acidifie, par HCl N/20, jusqu'à un pH compris entre 1 et 2. Les suspensions acidifiées sont agitées pendant 24 heures, ensuite décantées. En suite on lave le mélange à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide surmontant le culot reste opalescent, ce qui indique le début de la défloculation. Les suspensions sont mises en agitation suivie d'une décantation, avec remplacement de la solution surnageant par l'eau distillée. Enfin, L'argile, en suspension dans l'eau, est ensuite récupérée sur une hauteur de 15 cm. Cette opération permet d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 $\mu\text{m}$ .

Le traitement préliminaire de l'argile naturelle, notée par **B-B**, par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi de remplacer tous les cations échangeables de nature diverse par des cations de sodium. Après lavage à l'acide chlorhydrique, on homoionise l'argile par une solution de NaCl 1N. Ensuite grâce à une série de lavage à l'eau distillée, on provoque la dispersion de l'argile par agitation durant 4 heures puis on laisse le mélange au repos pendant 24 heures. On effectue des prélèvements dans les éprouvettes hautes de deux litres, à des profondeurs de 10 cm. Cette opération est répétée deux fois de suite afin de permettre d'accéder à un taux maximal d'échange cationique. L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorures (test négatif au nitrate d'argent). Elle est ensuite homogénéisée par agitation mécanique puis séchée à 40 °C. Le matériau ainsi obtenu est désigné par la suite par l'argile sodique et noté **B-Na**.

### II-1. 2. Préparation des argiles modifiées

La modification des argiles exploite les propriétés caractéristiques de ces matériaux que sont la capacité d'échange et l'aptitude au gonflement, pour fixer entre leurs feuillets des espèces cationiques volumineuses. La procédure d'insertion des espèces minérales : polycations aluminiques  $\text{Al}_{13}$  et des espèces organiques : cations d'alkylammonium HexaDecylTrimethylAmmonium (HDTMA) dans l'espace interfoliaire de notre argile sodique (B-Na), en vue de son utilisation dans le piégeage de cations polluants, est inspirée des travaux antérieurs (Furrer et al., 1992 ; Hermosin et al., 1992 ; Bakhti et al., 2002 ; Cabrera

et al., 2012 ; Gàmiz et al., 2015). Nous présentons ici brièvement l'enchaînement des diverses étapes de cette préparation (figure II-2).

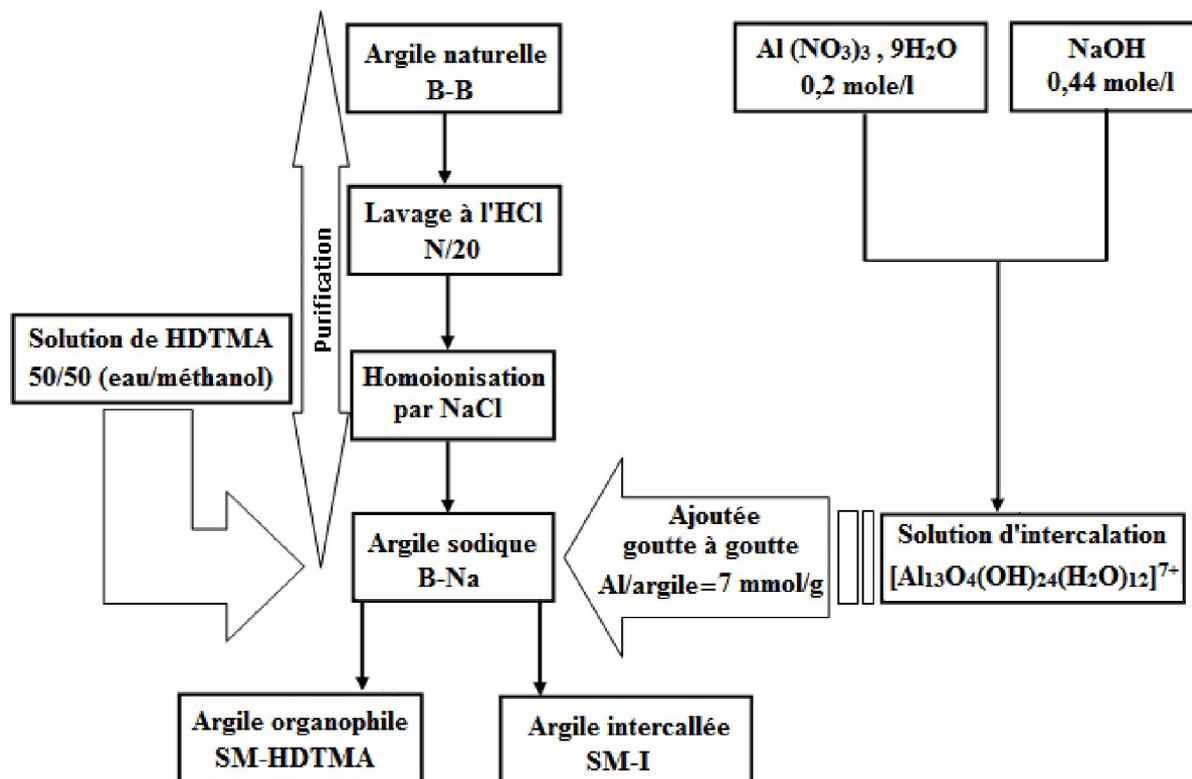


Figure II-2 : Organigramme montrant les différentes étapes suivies pour l'obtention des argiles modifiées.

### II-1. 2. a. Préparation

La source des polymères d'aluminium, est une solution de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$  hydrolysée par une solution de soude jusqu'à l'obtention d'un rapport  $\text{OH}/\text{Al} = 2,2$  et d'une concentration totale en Al à 0,2 mole/l en fin d'hydrolyse. Après 24 h sous agitation forte, à température ambiante, le pH de cette solution est de 4,21. Elle est alors ajoutée goutte à goutte à une suspension d'argile sodique à 6,5 g/l, jusqu'à l'obtention d'un rapport  $\text{Al}/\text{Argile} = 7,7$  mmol/g; le mélange est agité pendant 24 heures à température ambiante, puis filtré et lavé quatre fois par l'eau distillée. La phase solide est séchée dans une étuve à 60°C. L'argile intercalée par des polycations aluminiques obtenue est notée **SM-I**.

La méthode la plus utilisée pour rendre l'argile organophile se fait par le remplacement du cation échangeable inorganique ( $\text{Na}^+$ ) par un surfactant cationique organique (Celis et al., 1999b ; Hermosin et al., 2006). Une quantité d'argile est mise en suspension dans une

solution de Bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA-Br) avec une concentration équivalente à la CEC de l'argile utilisée, Le cation organique est dissout dans une solution d'eau/éthanol (50/50). Après 24 h d'agitation la suspension est séparée par centrifugation et ensuite lavée par des cycles de mise en suspension dans une solution eau/éthanol (50/50) et une fois par l'eau distillée. L'élimination totale se fait par dialyse jusqu'à un test négatif de nitrate d'agent. L'argile organophile obtenue est séchée par lyophilisation. Dans notre étude, elle est dénommée **SM-HDTMA**.

### II-1. 3. Préparation d'une argile anionique de synthèse

L'argile anionique (l'hydrotalcite [Mg-Al-CO<sub>3</sub>]) a été obtenue par la méthode de coprécipitation à pH constant (Reichle, 1982). Une solution de 0,2 mole de Mg(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O et 0,1 mole de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H<sub>2</sub>O dans 160 ml d'eau distillée est ajoutée goutte à goutte et sous forte agitation à 200 ml d'une solution aqueuse contenant 0,7 mole de NaOH et 0,18 mole de NaCO<sub>3</sub>. Le pH est ajusté et maintenu à la valeur de 10 à la fin de l'ajout, par addition de HNO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Après 20 heures de mûrissement à 65 °C, la suspension est filtrée et le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée. L'argile ainsi préparée, noté **HT**, est séchée à 105°C pendant 24 heures, ensuite broyée et tamisée à 0,1 mm.

### II-1. 4. Préparation de l'hydrotalcite calcinée

L'argile HT a été calcinée dans un four à moufle à programmation de température de marque Nabertherm (type GmbH) avec une montée de température de 55°C/h, de la température ambiante à 550°C, suivie d'un plateau de 2 h à cette température. Le solide obtenu est noté **HT-C**.

### II-1. 5. Préparation de l'hydrotalcite par réhydratation d'une hydrotalcite calcinée

Il a été démontré que si on calcine un composé de type hydrotalcite à une température n'excédant pas 550°C, on peut, par simple remise en solution de la phase calcinée, reformer (reconstruire) la structure de l'hydrotalcite de départ (Kovanda et al., 1999 ; Climent et al 2004 ; Abelló et al., 2005 ; Mostarih, 2006). Pour cela, une condition doit être respectée: l'espèce anionique du domaine interlamellaire doit être volatile et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les métaux présents (Mostarih, 2006).

La réhydratation du matériau calciné a été effectuée par dispersion de 2g de HT-C dans 100 ml de solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,05 M et agitation pendant 2 heures. Après filtration de la suspension et lavage du solide, ce dernier est séché à 105°C pendant 18 heures. Le solide obtenu est noté **HT-R**. L'ensemble du protocole est repris dans la figure II-3.

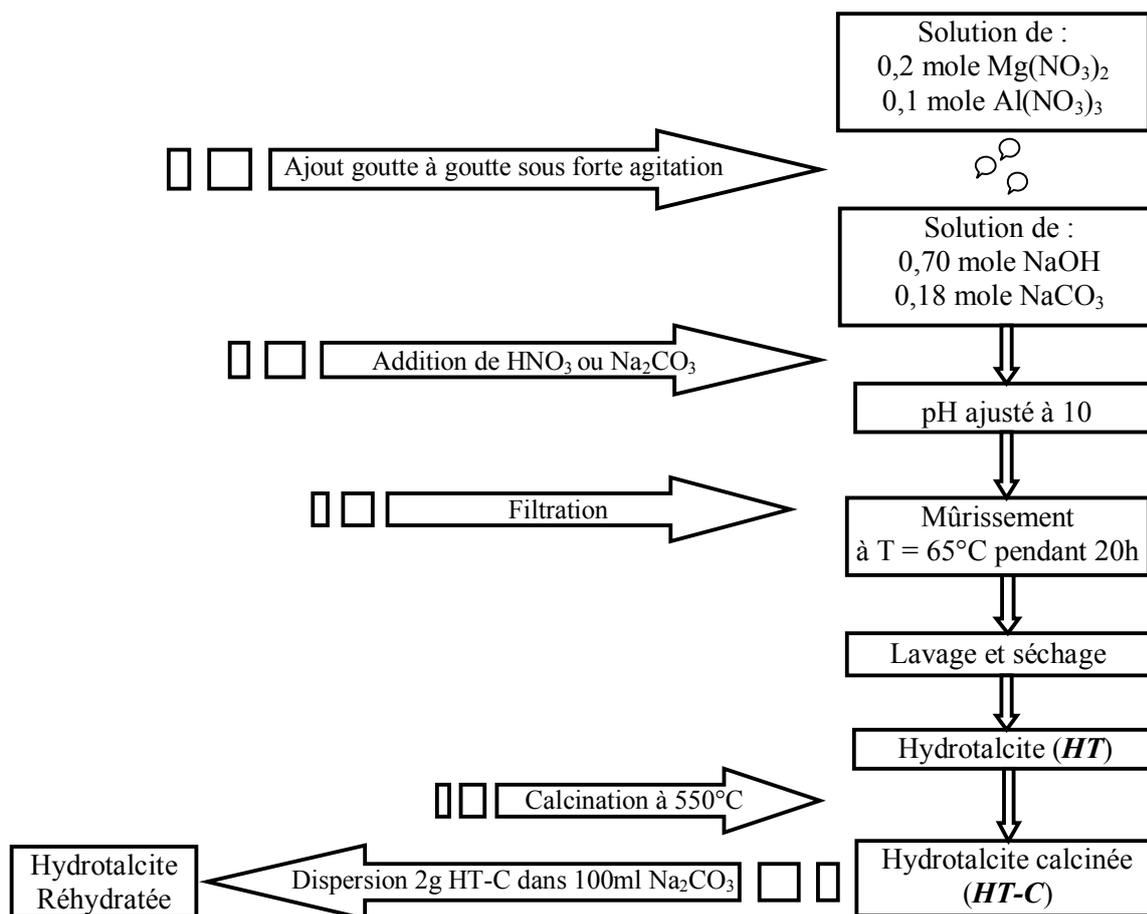


Figure II-3 : Synthèse des matériaux HT, HT-C et HT-R.

### II-1. 6. L'argile commerciale dénommée : Cloisite 10A

La Cloisite 10A est une argile organophile commerciale, a été utilisée dans cette étude dans le but de comparer son rendement d'éliminations des polluants choisis avec ceux des argiles modifiées étudiées. La Cloisite 10A est une montmorillonite organophile, ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau II- 1.

Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques de la Cloisite 10A.

	CEC (mécq/100g)	BET (m <sup>2</sup> /g)	densité	H (%)	C(%)	H(%)	N(%)	d <sub>001</sub> (Å)
Cloisite 10A	125*	18,99*	1,9*	< 3	0,7	0,9	0,4	19

\*Nigmatullin et al., 2008

### II-1. 7. L'échantillon de sol étudié

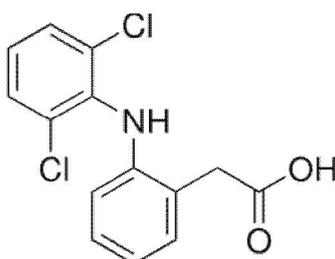
L'échantillon de sol utilisé dans notre étude de lixiviation a été prélevé de la ferme expérimentale du département d'agronomie de l'université de Mostaganem (exploitation de Mazagan) sur une parcelle enherbée et non traitée. Les prélèvements de terre recueillis sur l'horizon superficiel, jusqu'à 20 cm de profondeur, sont mis dans un sac en plastique. A son arrivée au laboratoire, l'échantillon est séché à t° ambiante à l'abri de la lumière puis tamisé à 2 mm avant d'être analysé.

### II-1. 8. Substances polluantes étudiées

#### II-1. 8. a. Diclofenac

Le diclofenac est un anti-inflammatoires non-stéroïdiens dérivé de l'acide phénylacétique du groupe des acides arylcarboxyliques (Rowlinson et al., 2003). Qui sert à atténuer les douleurs articulaires. Il est considéré comme l'anti-inflammatoire le plus vendu annuellement dans plusieurs pays (Kuspis et al., 1996 ; Jim et al., 2006), Il est largement diffusé dans la pharmacopée mondiale sous diverses appellations (Voltaren, Solaraze,...) (Kuspis et al., 1996 ; Ferrari et al., 2002 ; Herberer, 2003) et, se révèle d'une toxicité aiguë et persistant dans l'environnement (Andreozzi et al.,2003 ; Hernando et al.,2006 ; Mehinto et al.,2010). Le diclofenac est éliminé dans des proportion moins importantes, de 17 à 70% dans les stations d'épuration conventionnelle, ce qui explique sa présence assez fréquente dans les eaux de surface (Tixier et al., 2003; Heberer and Feldmann, 2005).

La figure II-4 présente la structure de la molécule de diclofenac. Ses caractéristiques physico-chimiques sont données dans le tableau II-2.



**Figure II-4** : Structure moléculaire du diclofenac (Dupin et al., 2004).

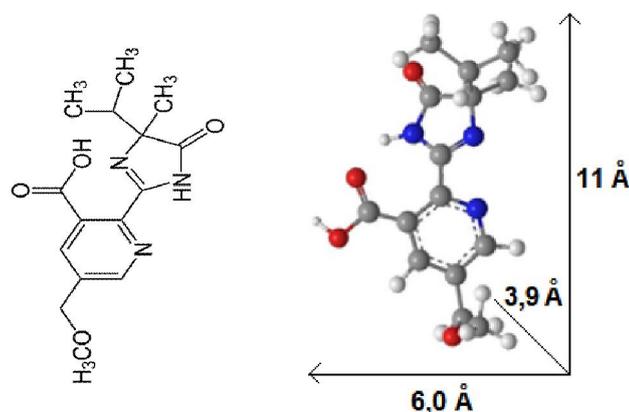
#### II-1. 8. b. Imazamox

Les Imidazolinones font partie d'une classe relativement nouvelle d'herbicides. Ils sont utilisés pour combattre les dicotylédones et les mauvaises herbes graminées dans diverses cultures (Allan et al., 2012), les Imidazolinones sont constitués de trois parties essentielles (figure II-5) (Harir, 2008) :

- un cycle pyridinique ;
- un cycle imidazole ;
- et un groupement acide lié au cycle pyridinique.

Cette classe d'herbicides comporte actuellement six espèces disponibles dans le commerce : Imazapyr, Imazapic, Imazethapyr, Imazamox, Imazaquin et Imazamethabenz-methyl. Ces espèces sont largement utilisées dans l'agriculture en raison de leurs faibles taux d'application et leur sélectivité dans un large éventail de cultures (Ramezani et al., 2009).

L'Imazamox, de formule  $C_{15}H_{19}O_4N_3$ , produit par la société BASF (Formerly American Cyanamid Company, Princeton, NJ, USA), est un herbicide sélectif et à large spectre d'action destiné pour de nombreuses cultures de légumineuses telles que le soja, le pois, la luzerne, les haricots secs et les arachides (Giuseppe et al., 1998; Allan et al., 2012). Il est faiblement adsorbé sur les particules de sol ce qui facilite sa mobilité et sa biodisponibilité (Hudan Safarpour et al., 2004).

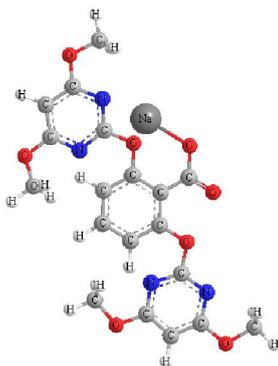


**Figure II-5 :** Structure moléculaire d'Imazamox.

### II-1. 8. c. *Bispyribac*

Le Bispyribac est un herbicide sélectif utilisé en poste-émergence, il fait partie de la famille des carboxy pyrimidinyls. Il est utilisé comme inhibiteur de l'enzyme Acétolactate synthase (ou ALS) chez les plantes (Fischer et al., 2000). Le sel de sodium (Bispyribac-Na) est la forme la plus utilisée par les agriculteurs en raison de sa solubilité dans l'eau et son efficacité dans la lutte contre les mauvaises herbes (figure II-6). En outre, bien que le Bispyribac-Na soit généralement appliqué à des doses faibles, mais pour maîtriser les mauvaises herbes en stade de développement avancé, on utilise des doses supplémentaires ce qui entraîne un risque accru de contamination des sols et les ressources en eaux (Zhang et al., 2003 ; López-Piñeiro et al., 2016). En effet, le Bispyribac-Na est considéré comme une substance relativement très mobile dans le sol et par conséquent, il est susceptible d'entrer en

contact avec les eaux souterraines et superficielles (Chirukuri et al., 2015 ; Singh et al., 2015) ce qui constitue un risque certain de contamination de ces milieux aquatiques.



**Figure II-6 :** Structure moléculaire de Bispyribac-Na.

**Tableau II-2:** Quelques propriétés physico-chimiques des molécules étudiées (Index phytosanitaire, 2016).

Imazamox	Nom commun	Imazamox
	Nomenclature	(+)-2-(4-isopropyl-4-méthyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)- 5-(methoxyméthyl) nicotinic acid
	Formule moléculaire	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Masse moléculaire	305,336 g/mole
	Etat physique	Solide (poudre)
	Point de fusion	165,5 – 167,2°C
	Solubilité	626 mg/l dans l'eau à 25°C
	pKa	2,3            3,3            10
Nom commercial	Pulsar40	
Diclofenac	Nom commun	Diclofenac-Na
	Nomenclature	Diclofenac (2-[(2,6-dichlorophényl amino phényl] acétate de sodium)
	Formule moléculaire	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NC <sub>2</sub> Na
	Masse moléculaire	318,1 mole/g
	Etat physique	Solide (poudre)
	Solubilité	50 g/l dans l'eau à 25°C
	pKa à 20 °C	4,2
Nom commercial	Voltaren, ..... Etc	
Bispyribac	Nom commun	Bispyribac-Na
	Nomenclature	Sodium 2,6-bis((4,6-diméthoxy-pyrimidin-2-yl)oxy)benzoate
	Formule moléculaire	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>8</sub>
	Masse moléculaire	452,3 g/mole
	Etat physique	Solide (poudre)
	Solubilité	75 g/l
	pKa à 20 °C	4,3
	Nom commercial	Nominée 40

### II-1. 9. Préparation des nano-pesticides

Dans le souci de minimiser les pertes, dues surtout au lessivage, en pesticides et limiter leurs impacts sur l'environnement au moment de l'application, plusieurs laboratoires ont orienté leur recherche dans le développement de systèmes à libération contrôlée de pesticides (Hermosin et al., 1992 ; Cornejo et al., 1990 ; Nahhal et al., 2001 ). Les supports minéraux adsorbants (argiles) sont des véhicules qui peuvent être utilisés dans un mélange de différentes formulations pour moduler la libération d'un pesticide (Cox et al., 2000 ; Bruna et al., 2008). Ces produits sont donc considérablement moins dangereux car ils vont être appliqués de façon plus ciblée vers leurs destinataires, ce qui offre des avantages importants, en particulier par une réduction des quantités utilisées de pesticides et des pertes par lessivage.

#### *II-1. 9. a. Préparation des formulations hydrotalcite/pesticide*

Pour la préparation du complexe hydrotalcite/herbicide nous avons utilisé deux méthodes :

- (i) Par synthèse directe selon la méthode de Reichel (Pavlovic, 1998; Cordoso et al., 2006), elle consiste à provoquer la précipitation simultanée (coprécipitation) des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une solution alcaline à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Dans ce cas le pesticide est l'espèce anionique qui va occuper l'espace interlamellaire de l'hydrotalcite (HT) et compenser la charge positive des feuilletts ;
- (ii) Par reconstruction d'une phase HDL. Cette méthode concerne plus particulièrement les hydrotalcites à base de magnésium et aluminium et permet de synthétiser des phases contenant des anions assez divers (Dupina et al., 2004 ; Cordoso et al., 2006; Celis et al., 2014). Le précurseur le plus adapté est la phase carbonatée, mais on peut aussi envisager la reconstruction avec des phases intercalées par des anions organiques. La solution utilisée pour réaliser la régénération contient alors l'anion (pesticide) que l'on désire intercaler.

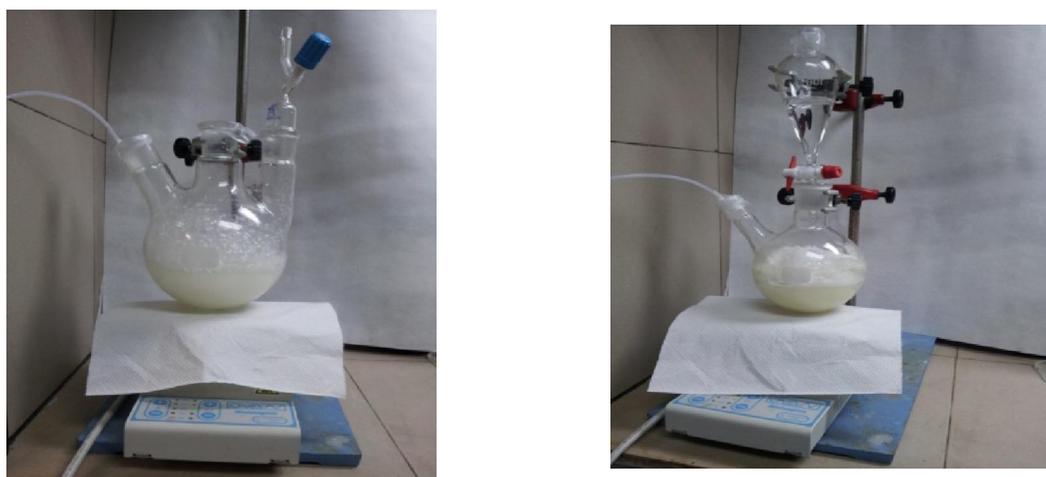
Dans les deux cas, la préparation doit se faire sous atmosphère exempte de CO<sub>2</sub>, afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés (figure II-7).

#### *II-1. 9. b. Préparation du complexe HT-Imazamox par coprécipitation directe*

Le complexe HT-Imazamox, noté dans le texte **HT-IMZA SD**, a été préparé par la méthode de coprécipitation sous une atmosphère d'azote. Une solution de 0,1 mmole de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O et 0,1 mmole de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H<sub>2</sub>O dans 100 ml d'eau MilliQ décarbonatée est ajoutée goutte à goutte et sous forte agitation à 500 ml de solution aqueuse contenant 0,35 mole d'Imazamox et 0,75 mmole de NaOH. La suspension obtenue est soumise à un traitement thermique dans une bombe calorimétrique pour une durée de 20 h à 80 °C. Après filtration, le solide obtenu est lavé trois fois à l'eau distillée décarbonatée puis séché à 60 °C.

### II-1. 9. c. Préparation du complexe HT-Imazamox et HT-Bispyribac par reconstruction de la structure d'une hydrotalcite

Sous une atmosphère d'azote, 500 mg de HT-C est mise en suspension par agitation dans une solution contenant 12 mmole d'Imazamox (ou Bispyribac) pendant 16 h. Les suspensions sont ensuite centrifugées et les matériaux récupérés sont lavés trois fois par l'eau distillée décarbonatée puis séchés à 60 °C. Les complexes HT-Imazamox et HT-Bispyribac sont notés **HT-IMZA RE** et **HT-BIS RE**.



**Figure II-7** : Montage de processus de préparation des formulations HT-Pesticide.

### II-1. 10. Préparation des formulations Cloisite10A/pesticide

Pour la préparation des formulations à base d'argile commerciale Cloisite10A, nous avons utilisé trois méthodes.

(i) Par un malaxage physique d'une quantité de 400 mg de Cloisite10A avec 100 mg d'Imazamox (ou Bispyribac) dans un mortier en agate, les complexes préparés notés **C10A-IMZA MP** (ou **C10A-BIS MP**).

(ii) Par la mise en contact d'une quantité d'argile commerciale Cloisite10A avec Imazamox (ou Bispyribac) avec un rapport (P/P : 20%) dans 2 ml d'éthanol. le mélange est agité manuellement pendant 5 minutes puis, il est séché à l'aire libre. Les solides récupérés sont broyés dans un mortier en agate et notés **C10A IMAZ WC** (ou **C10A BIS WC**).

(iii) Finalement les complexes saturé en pesticide sont préparés par la même méthode que le complexes **C10A IMAZ WC** (ou **C10A BIS WC**) mais cette fois-ci l'agitation est maintenue pour une durée de 24 h, les complexes préparés sont notés **C10A IMZA SC** (ou **C10A BIS SC**).

### II-2. Méthodes

#### II-2. 1. Caractérisation des matériaux argileux

##### II-2. 1. a. Analyse élémentaire

La composition chimique des matériaux argileux étudiés a été réalisée par spectrométrie de fluorescence X (figure II-8) à l'unité de recherche d'Argiles, Géochimie et Environnements sédimentaires (AGEs) de l'Université de Liège.

La quantité d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) intercalée dans l'espace interfoliaire de l'argile sodique a été déterminée par la mesure de la teneur en C et N. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un analyseur élémentaire marca LECO, modèle TruSpec micro au centre de recherche technologique et innovation de l'université de Séville.

L'analyse élémentaire de l'hydrotalcite a été effectuée à l'aide d'une spectroscopie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (Horiba Jobin Yvon, modèle última 2) au laboratoire de Rayons X (CITIUS) de l'université de Séville. Le pourcentage en Mg et en Al est déterminé après la dissolution de l'hydrotalcite dans une solution concentrée d'HCl (37%).

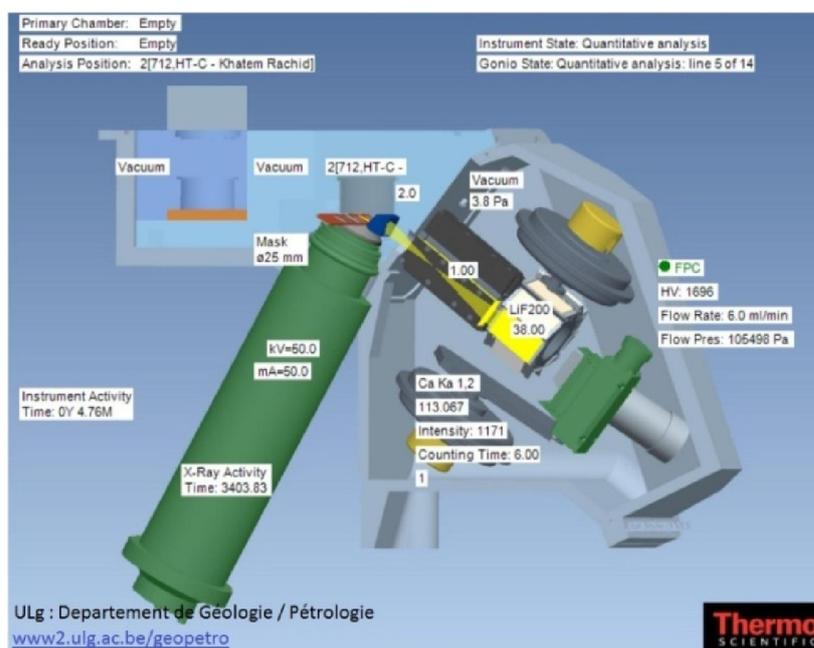


Figure II-8 : Schéma du spectromètre de fluorescence X utilisé.

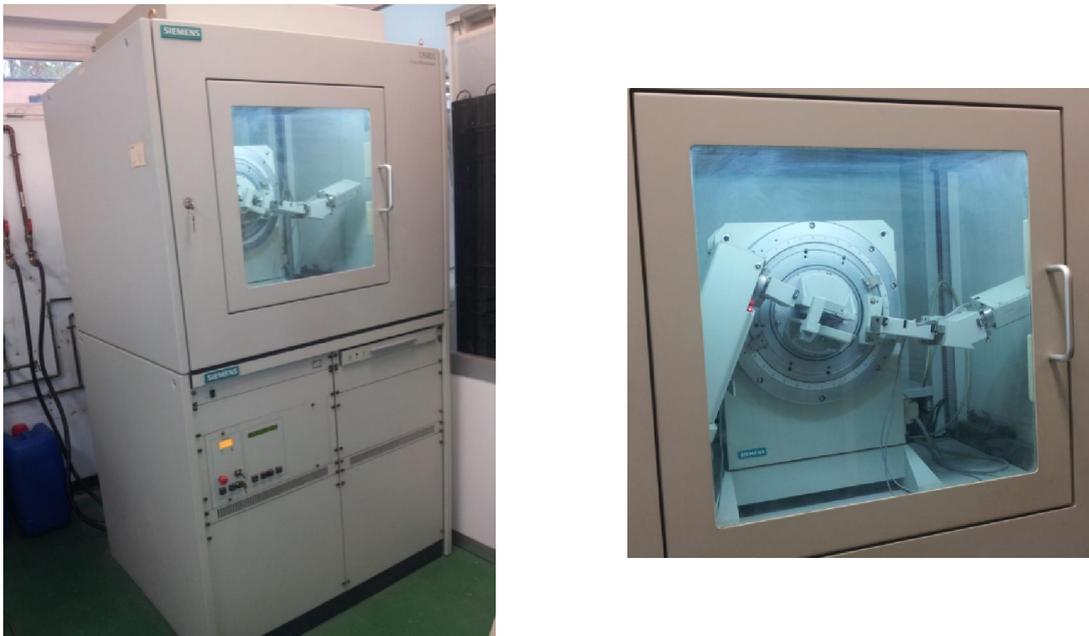
##### II-2. 1. b. Diffraction aux rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'étude de la structure des argiles. On fait appel à cette analyse, le plus souvent, pour déterminer la nature des argiles et pour avoir des

renseignements sur le feuillet, sur l'espace interfeuillet et les impuretés associées à l'argile (Brindley et al., 1980 ; Caillère et al., 1982).

Dans cette étude, les analyses par D.R.X ont été effectuées sur poudres et agrégats orientés à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000, (raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), 45 kV, 40 mA) au laboratoire (IRNAS) de Rayons X de l'université de Séville (figure II-9).

Les minéraux argileux ont des comportements physiques et des propriétés structurales qui varient avec la nature du cation occupant l'interfeuillet (Bergaya et al., 2006 ; Bergaya et al., 2013, Meunier, 2013), à cet effet, l'échantillon argileux a subi un certain nombre de traitement par l'insertion de divers cations dans l'espace lamellaire de notre échantillon argileux afin de déterminer la nature de (ou des argiles) qui constitue la phase argileuse de l'argile de gisement.



**Figure II-9 :** Diffractomètre des rayons X utilisé dans cette étude.

- **Test au  $MgCl_2$  :** Ce teste est utilisé généralement pour identifier les argiles gonflante, et qui consiste à traiter l'argile jusqu'à la saturation par une solution normale de  $MgCl_2$ . Ensuite, il est traité au glycérol pendant 24 heures. Les smectites gonflantes présenteront une expansion jusqu'à  $17 \text{ \AA}$  après ce test (Grim and Kulbick, 1961 ; Ross and Mortland, 1966).
- **Test au  $KCl$  :** Ce test consiste à saturer l'argile par une solution normale  $KCl$ . Le matériau obtenu est séché à  $25^\circ\text{C}$  puis à  $110^\circ\text{C}$ . Ce test permet de distinguer les

smectites des vermiculites. En effet, la vermiculite montre une fermeture des feuillets à 10 Å, par contre les smectites donne un pic au environ de 12 Å (Thorez, 1976).

- **Test de Hoffman & Klemen** : Le procédé consiste à saturer l'argile par de  $\text{Li}^+$  à l'aide d'une solution molaire de chlorure de lithium. L'argile est ensuite lavée par l'eau distillée jusqu'à un test négatif au nitrate d'argent. Deux à trois gouttes de la suspension argileuse sont déposées sur deux lames en verre à l'aide d'une pipette. Après séchage, l'échantillon de la première lame est analysé par DRX et celui du deuxième est calciné à 300°C pendant 4 heures. Enfin, les deux lames sont déposées pendant 24 heures dans un dessiccateur dans lequel règne une atmosphère de glycérol. Si le minéral conserve son pouvoir de réexpansion à 17 Å, Cette caractéristique exclut son appartenance au groupe des montmorillonites dont l'équidistance réticulaire se réduit à 10 Å à la suite de ce traitement (Hoffman and Klemen, 1950 ; Greene-Kelly, 1953).

### II-2. 1. c. Spectroscopie infrarouge FTIR

La spectroscopie infrarouge peut fournir des renseignements précieux sur les substitutions susceptibles d'exister dans nos matériaux argileux, les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux (Farmer et al., 1974). Elle complète et supplée souvent l'analyse par diffraction des rayons X.

Les spectres I.R ont été obtenus dans le domaine 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  sur un appareil JASCO FT/IR-6300 type A (figure II-10). Les spectres ont été obtenus avec résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$  et un nombre total de scan 50 entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été préparés sous forme de pastille par dispersion dans de la poudre de KBr.



Figure II-10 : Spectroscopie JASCO FT/IR-6300 type A.

### *II-2. 1. d. Surface spécifique*

Par définition, La surface spécifique d'un adsorbant représente la surface totale par unité de masse de l'adsorbant accessible aux molécules hôtes. Elle est généralement exprimée en  $m^2/g$  (Meunier, 2013). Les méthodes utilisées pour déterminer la surface spécifique sont généralement basées sur l'adsorption des liquides polaires comme l'eau et les polyalcools (Ormerod et al., 1983 ; Yukselen et al., 2006). Les colorants sont aussi employés pour ce but, par exemple le bleu de méthylène ou le Para-nitrophénol (Pham et al., 1970 ; Ristori et al., 1989 ; Kahr et al., 1995 ; Santamarina et al., 2002).

Dans cette étude la surface spécifique a été déterminée par deux méthodes différentes ;

(i) La méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) dont le principe est basé sur l'adsorption en multicouches de molécules d'azote. C'est la méthode la plus fréquemment utilisée et la plus fiable pour la caractérisation des matériaux (Feller et al., 1992 ; Elm'chaouri et al., 1999). Il est utile d'indiquer que cette méthode permet d'estimer seulement la surface accessible aux molécules de l'adsorbat (Dogan et al., 2007). L'analyse a été effectuée à l'aide d'un appareil de physisorption ASAP 2420 de type Micrometrics Instruments, c'est un système d'analyse utilisé pour mesurer la surface spécifique et la porosité d'un solide. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sont établies pour une masse d'échantillon argileux égale à 1g. Avant chaque essai, les poudres subissent un dégazage à température ambiante pendant une durée de 5 heures. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit  $-195^{\circ}C$ .

(ii) La méthode au Bleu de méthylène est basée sur la mesure des quantités maximales fixées de bleu de méthylène par l'adsorbant. cette méthode permet de mesurer la surface spécifique totale (externe et interne) de l'adsorbant (Kahr et al., 1995).

### *II-2. 1. e. Capacité d'échange cationique et anionique*

La capacité d'échange cationique de l'argile sodique et intercalée a été déterminée par la méthode conductométrique (Chio et al., 1990). Et afin de vérifier l'exactitude de nos résultats, une deuxième méthode (méthode au bleu de méthylène) (Hang et al., 1790 ; Kahr et al., 1995) a été aussi utilisée.

Pour la détermination de la capacité d'échange anionique de l'argile anionique (HT), nous avons eu recours à la méthode d'évaluation des carbonates d'échantillons de terre selon la norme française (X31-105 : 1983 F) (AFNOR, 1985). Le principe de cette méthode consiste à déterminer à l'aide d'un calcimètre de Bernard, le volume de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) dégagé sous l'action d'un acide fort à température ambiante pour un échantillon séché préalablement à  $105^{\circ}C$ .

### *II-2. 1. f. Analyse thermique*

L'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) sont souvent employées dans la recherche et les essais pour étudier les comportements thermodynamiques de matériaux tels que les argiles, déterminer leurs caractéristiques, déterminer les températures de destruction de ces matériaux, l'humidité absorbée et éventuellement la quantité en composés organiques adsorbée sur ces matériaux (Bergaya et al., 2006).

- L'ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz).
- L'ATD est une technique mesurant la différence de Température entre un échantillon et une référence 'matériau inerte thermiquement en fonction du temps ou de température lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée.
- L'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrie (ATG) ont été effectuées à l'aide d'un appareil Q600 SDT. La vitesse de montée de la température est constante, fixée à 10°C par minute, en débutant de la température ambiante pour atteindre la température finale de 1000 °C (Ayari et al., 2005 ; ).

### *II-2. 1. g. Microscopie électronique à balayage*

L'observation au MEB a été réalisée par l'obtention des images de microscopie électronique, utilisant un microscope électronique à balayage JEOL 6460LV (figure II-11). Les échantillons ont été collés sur du "scotch " carbone double-face, sous forme de poudre ensuite revêtu par une couche d'or pour les immobiliser avant la visualisation.

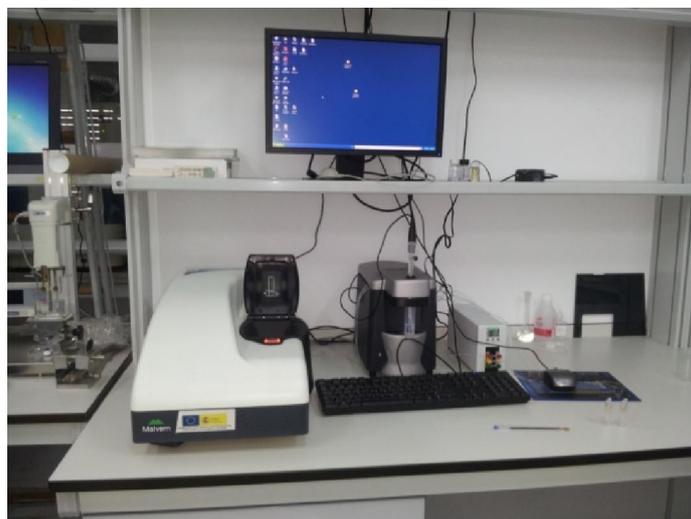


**Figure II-11 :** Microscope électronique à balayage.

L'observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) a été faite dans le but de compléter la caractérisation minéralogique des minéraux argileux étudiés : l'argile naturelle, l'argile intercalée et les complexes à base d'argile préparés. Elle permet de préciser la morphologie, la micro texture et la structure des phases en présence. En outre, elle présente l'avantage de nous permettre de visualiser des surfaces, et de mettre en évidence des détails d'une grande finesse surtout pour caractériser les espaces inter et intra granulaires.

### II-2. 1. h. Potentiel Zêta

Le potentiel zêta est l'un des paramètres fondamentaux qui contrôlent l'interaction des particules en suspension aqueuse. Le potentiel zêta ( $\zeta$ ) des particules d'argile permet une estimation de la charge de surface portée par celle-ci (Khenifi, 2010 ; Meunier, 2013). L'analyse a été réalisée à l'aide d'un appareil Zetasizer Nano Zs au laboratoire du CITUS de l'université de Séville. C'est un appareil de haute sensibilité (figure II-12). Les mesures de potentiel Zêta ont été réalisées en utilisant des suspensions de 5mg du matériau dans 100 ml d'eau MilliQ. Cet appareil permet en outre de déterminer la distribution la taille des particules.



**Figure II-12 :** Appareil Zetasizer Nano Zs utilisé

### II-2. 2. Caractérisation du sol

Après échantillonnage, broyage et tamisage, les caractéristiques physico-chimiques du sol ont été déterminées en combinant diverses méthodes d'analyse (granulométrie, pH, calcaire, matière organique, carbone total et organique et finalement l'azote).

Afin d'identifier les principaux minéraux argileux présents, la fraction fine de notre échantillon du sol (fraction de taille de particule  $<2\mu\text{m}$ ) a été caractérisée par DRX. Les

analyses ont été effectuées, sur des lames orientées à l'air ambiant, pour des échantillons saturés en  $K^+$  et  $Mg^{++}$  et après solvataion à l'éthylène glycol. Enfin, pour identifier la présence éventuelle de la kaolinite, la fraction fine de l'échantillon du sol saturée en  $K^+$  et calcinée à  $450^{\circ}C$  pendant 24 a été aussi analysée par DRX à partir de poudres désorientées.

### II-2. 3. Dosage des pesticides

La méthode analytique utilisée pour le dosage des pesticides est la chromatographie liquide de haute performance (HPLC). Le chromatographe utilisé est de marque waters Millipore, composé d'un système de contrôle Waters 600<sup>E</sup> system Controller, un détecteur de radiation UV, émise par une lampe à deutérium (Waters 998 Photodiode Array Detector), un injecteur automatique (Waters 717 Autosampler) et d'une colonne Novapack C<sub>18</sub> de 150 mm de longueur et 3,9 mm de diamètre interne (figure II-13). Les conditions analytiques utilisées pour les molécules utilisées sont présentées dans le tableau II-3.



**Figure II-13:** Equipement HPLC utilisé.

**Tableau II-3 :** Conditions d'analyse des molécules utilisées par HPLC.

Molécules	Phase mobile (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /ACN)	$\lambda$ de détection	Temps de rétention	Temps d'analyse (min)	Flux de PM (ml/min)	Volume injecté ( $\mu$ l)
Imazamox	80/20	245	3,5	6	1	25
Bispyribac	60/40	255	2,7	6	1	25
Diclofenac	55/45	278	7,0	10	1	25

### II-2. 4. Adsorption

#### II-2. 4. a. Cinétique

Dans une série de tubes de centrifugation de 35 ml, on introduit 12 mg de matériaux (HT, HT-C, SM-HDTMA, SM-I et SM-Na) et 10 ml de la solution de réactifs de concentrations initiales de l'ordre de 1mmole/l pour les trois substances retenues (Imazamox, Bispyribac ou Diclofenac). Les suspensions obtenues sont mises sous agitation rotatif constante. A la fin du temps imparti pour chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation et la concentration résiduelle en réactif est déterminée par HPLC. La quantité ( $Q_a$ ) exprimée en mmole adsorbée par gramme d'argile, s'obtient à partir de la relation suivante (1) :

$$Q_a = \frac{X}{m} \cdot V, \quad (1)$$

où  $X$ , est la différence entre la concentration initiale et les concentrations aux temps  $t$  ;  $m$ , la masse de l'argile et  $V$ , le volume de la solution.

Pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption des solutés tel que la vitesse d'adsorption, des modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux (Weber et al., 1963 ; Dusert et al., 1991; Belmouden et al., 1992 ; Gupta et al., 1992 ; Viraraghavan et al., 1999 ; Wu et al., 2001 ; Azizian, 2004).

- Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

Le modèle cinétique du premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren de la forme (équation 2) (Gupta et al., 1992):

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_a). \quad (2)$$

Après intégration de l'équation 1 entre les instants  $t = 0$  et  $t = t$  on obtient (équation 3) :

$$\log(Q_e - Q_a) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t, \quad (3)$$

Où  $Q_e$  et  $Q_a$  (mmole/g), les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps  $t$  ;  $k_1$  ( $\text{mn}^{-1}$ ), la constante de vitesse d'adsorption du premier ordre et  $t$  (mn), le temps de contact.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\log(Q_e - Q_a)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente  $\frac{k_1}{2,303}$  et d'ordonnée à l'origine  $\log(Q_e)$ .

- Modèle cinétique du deuxième ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme (équation 4) (Belmouden et al., 1992 ; Ho et al., 1998a, 1998b):

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_{e2} - Q_a)^2 \quad (4)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne (équation 5) :

$$\frac{t}{Q_a} = \frac{1}{k_2 Q_{e2}^2} + \frac{1}{Q_{e2}} t, \quad (5)$$

où  $Q_{e2}$  et  $Q_a$  représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) respectivement à l'équilibre et au temps  $t$  ;  $k_2$  (g/(mg.mn)), la constante de vitesse apparente du second ordre et  $t$  (mn), le temps de contact.

Le tracé de  $\frac{t}{Q_a}$  en fonction du temps  $t$  donnera une droite de pente  $\frac{1}{Q_{e2}}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{k_2 Q_{e2}^2}$ . Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente  $k_2$  et la capacité d'adsorption du matériau à l'équilibre  $Q_{e2}$ .

### II-2. 4. b. Influence du pH

L'influence du pH du milieu sur l'adsorption a été étudiée par la mise en contact d'une masse de 12 mg du matériau adsorbant à une solution d'Imazamox, de Bispyribac ou de Diclofenac de concentration de l'ordre de 1mmole/l. Le pH des solutions en polluant est ajusté à la valeur désiré (de 4 à 10), en début d'expérience, avec des solutions décimolaires de soude ou de l'acide chlorhydrique.

### II-2. 4. c. Effet du rapport solide/solution

Afin d'étudier l'effet du rapport solide/solution sur l'adsorption des substances choisies, des suspensions de masses d'adsorbant comprises entre 4 et 24 mg dans 10 ml de la solution de soluté de concentration de l'ordre de 1mmole/l de réactif.

### II-2. 4. d. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies, à la température ambiante (17-19 °C) et un pH naturel des solutions, en utilisant des suspensions de 10 mg de l'adsorbant (HT-C) et 08mg du C10A et SM-HDTMA dans 10 ml de solution à teneur croissante en réactif (0 à 2 mmole/l) pour le Diclofenac et de (0 à 4 mmole/l) pour l'Imazamox et le Bispyribac, les

suspensions sont agitées pendant 4 heures, puis centrifugées. Dans les surnageants, on mesure la concentration totale d'équilibre en réactif.

Les modèles les plus couramment cités dans la littérature, concernant des études se rapportant aux phénomènes qui régissent les interactions entre ces types des matériaux et des espèces chimiques organiques ou minérales (Bergaoui et al., 1995 ; Bakhti et al., 2005 ; Bruna et al., 2008 ; Gomiz et al., 2015) sont ceux de Freundlich et de Langmuir.

- Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption de faibles quantités entre le soluté et la surface de l'adsorbant (Chitour et al., 1981 ; Gomiz et al., 2015) les isothermes de type L et H sont les plus largement rencontrés. Elle se présente sous la forme (équation 6) :

$$Q_a = k \cdot C_e^{1/n}, \quad (6)$$

avec :

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mmole/l) ;

$Q_a$  : quantité adsorbée du soluté par g d'adsorbant (mmole/g) ;

$1/n$  ;  $k$  : constantes de Freundlich qui caractérisent l'isotherme d'adsorption.

La linéarisation de l'équation 6 conduit à la relation suivante :

$$\log(Q_a) = \log(k) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (7)$$

En traçant  $\log(Q_a) = f(\log(C_e))$  on pourra déterminer les valeurs des constantes  $k$  et  $n$  de Freundlich.

- Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes (Bouras, 2003 ; Limousin et al., 2007):

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée) ;
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

Ce modèle est traduit par l'équation (équation 8) (Zhou et al., 2005) :

$$Q_a = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}, \quad (8)$$

avec :

$Q_0$  : capacité maximum d'adsorption du solide (mmole/g) ;

$b$  : constante d'équilibre ;

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mmole/l) ;

$Q_e$  : quantité adsorbée du soluté par g d'adsorbant (mmole/g) à l'équilibre.

Cette équation est linéarisée sous la forme (équation 9) :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (9)$$

Le tracé  $C_e/Q_e = f(C_e)$  permet de déduire les valeurs de  $Q_0$  et  $b$ .

### II-2. 5. Etude de la lixiviation des herbicides étudiés présents dans les matrices argiles et sol

Les différents pesticides contenus dans le sol sont susceptibles d'être transférés vers le milieu ambiant, en particulier lors du contact du sol avec l'eau. Le risque associé à cette pollution, comme celui que fait encourir la plupart des substances toxiques en traces, résulte de la solubilisation de ces éléments dans les eaux du sous-sol. En effet, une fois en solution aqueuse, ces derniers se trouvent d'une part bio-disponibles et peuvent d'autre part contaminer des nappes phréatiques exploitées pour la consommation en eau potable (Arias-Estévez et al., 2008). La qualité de fixation de ces polluants est évaluée au moyen de tests de lixiviation. Cette étude contribue à l'acquisition des connaissances sur le transfert des espèces étudiées dans le système sol- eau.

Toutes les expériences ont été réalisées en triplicata et dans des conditions identiques.

#### II-2. 5. a. Cinétique de libération des herbicides testés dans l'eau

La libération des herbicides Imazamox et Bispyribac à partir des différentes formulations préparées a été étudiée dans l'eau distillée en condition statique. Dans l'idée de comparer, des expériences ont été menées sur des herbicides Imazamox et Bispyribac de formulation commerciale. La cinétique de libération est réalisée sur une série de flacons de 500 ml, en verre obscur, contenant 250 ml d'eau distillée. On ajoute ensuite 3 mg d'herbicide. Les flacons sont agités à main puis laisser reposer pendant 10 min, à des temps imparti (0 à 144h), on prélève 2,5 ml de surnageant. La concentration d'herbicide dans le surnageant (quantité d'herbicide libérée) est mesurée par HPLC.

### *II-2. 5. b. Etude de dissipation des herbicides utilisés dans le sol*

L'étude cinétique de dissipation des herbicides utilisés dans le sol est réalisée sur une série de flacons en verre possédant un bouchon étanche. 300 g de sol traité avec une dose de 75 et 45 mg/kg d'Imazamox et Bispyribac, respectivement. Les mélanges, sol et herbicide ajouté sous forme de formulation commerciale ou argile-herbicide, sont homogénéisés par un malaxage. Les expériences ont été effectuées à l'air ambiant (température moyenne avoisine les 22 °C et une humidité relative moyenne de 40 %) et à l'obscurité (figure II-14). Après quoi, 5 grammes du mélange sont prélevés et l'herbicide est extrait par 10 ml d'une solution renfermant un mélange d'acide phosphorique de pH = 2 et d'acétonitrile avec des proportions (80/20) pour l'Imazamox et (60/40) pour le Bispyribac (Alegria et al., 2015). La concentration en herbicide dans le surnageant est mesurée par HPLC.



**Figure II-14 :** Etude expérimentale de la dissipation d'Imazamox et de Bispyribac.

### *II-2. 5. c. Essais de lixiviation en colonne de sol des herbicides étudiés*

L'étude de lixiviation des herbicides est menée à l'aide de colonnes de sol en verre de 30 cm de longueur et d'environ 3 cm de diamètre interne (figure II-15).

Dans la partie inférieure des colonnes, une quantité de laine de verre et 10 g de sable de mer grossier sont déposés pour empêcher le lessivage des particules de sol. Les tubes (colonnes) sont remplies à une hauteur de 20 cm par les particules du sol (environ 380 g) et afin d'éviter la formation des canaux de flux préférentiels, on surmonte l'échantillon du sol par une couche mince de sable de mer grossier.

## Chapitre II : Matériaux et méthodes

Une fois les colonnes de sol saturées par de l'eau (Ajout d'eau distillée et ensuite laissée drainer pendant 24 heures) et le volume de pores calculé ( $57 \pm 2$  ml), les herbicides sont ajoutés, sous forme de formulation commerciale ou argile-herbicide, avec une dose de 75 et 45 g/ha d'Imazamox et Bispyribac, ces doses sont équivalentes aux doses appliquées dans l'agriculture. Le choix de cette dose n'est pas arbitraire ; il tient compte des travaux d'autres auteurs (Alegria et al., 2015). Les colonnes sont ensuite irriguées par 15ml d'eau distillée. Après lixiviation de l'eau, l'opération d'irrigation est répétée jusqu'à ce le volume d'eau ajouté soit égal à 195 ml. Les lixiviats récupérés sont conservés dans un environnement d'environ 2 - 4°C entre le moment du prélèvement et la préparation des filtrats pour l'analyse par HPLC.

Cette opération est complétée par la détermination des teneurs en herbicides retenus dans l'échantillon du sol utilisé. Pour cela, l'échantillon du sol est retiré de la colonne à l'aide d'injection d'air comprimé puis, divisé en 4 parties de 5 cm de longueur, qui correspondent aux différents niveaux de profondeur (0-5, 5-10, 10-15 et 15-20 cm). Chaque partie est mise dans un tube de centrifugation de 250 ml en présence de 200 ml de solution d'extraction. Le mélange est agité pendant 24 heures puis la concentration d'herbicide dans le surnageant, récupéré par centrifugation, est mesurée par HPLC.



**Figure II-15** : Colonnes de sol utilisées pour l'étude de lixiviation des herbicides.

### Références bibliographiques

- Abelló, S ; Medina, F ; Tichit, D ; Pérez-Ramírez, J ; Groen, J ; Sueiras, J. E ; Salagre, P ; Cesteros, Y. 2005. Aldol Condensations Over Reconstructed Mg–Al Hydrotalcites: Structure–Activity Relationships Related to the Rehydration Method. *European journal of chemistry*, 11(2) :728–739
- Allan, J. C., Jane, A. E., Jonathan, B., 2012 Leaching of Three Imidazolinone Herbicides during Sprinkler Irrigation. *J. Environ. Qual.* 41, 882–892.
- Andreozzi, R; Marotta, R; Praéxus, NA. 2003. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50: 1319-1330.
- Arias-Estévez, M ; López-Periago, E ; Martínez-Carballo, E ; Simal-Gándara, J ; Mejuto, J ; García-Río, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123 (4) : 247–260
- Ayari, F ; Srasra, E ; Trabelsi-Ayadi, M. 2005.Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination*, 185(1–3) : 391-397
- Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276 (1) : 47–52
- Bakhti A, Derrich Z, Iddou A, Larid M. 2001. A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites. *European journal of soil science*, 52, 683–692
- Bakhti A, Ouali M. S. 2005. Sorption of chromate ions on a calcined synthetic Hydrotalcite, *Water research Quality*. **40**:177-183.
- Bakhti, A. 2005. Elimination de polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées, Thèse de Doctorat, Université DJILALI LIABES SIDI BEL ABBES.
- Belmouden, M ; Assabbane, A ; Ait Ichou, Y. 1999. Removal of 2,4-dichloro phenoxyacetic acid from aqueous solution by adsorption on activated carbon. A kinetic study, *Annales de Chimie Sciences des Matériaux*, **26** :79-85.
- Benjamin W. L and Robert M. Clark. 1989. Drinking Water from Agriculturally Contaminated Groundwater. *Journal of Environmental Quality*, 20 : **707-717**
- Bergaoui L, Lambert JF, Suquet H, Che M. 1995. Cu<sup>II</sup> on Al<sub>13</sub>-pillared saponite : Macroscopic adsorption measurements and EPR spectra. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 2155-2161.
- Bergaoui L, Lambert JF, Suquet H, Che M. 1995. Etude des propriétés adsorbantes d'une argile pontée vis-à-vis de Cu<sub>2+</sub> et Cd<sub>2+</sub> en fonction du pH. *Journal de chimie physique*, 92, 1486-1505.

- Bergaya F, Theng B. K. G, Lagaly G. 2006. Handbook of Clay Science (developments in clay science). *Elsevier*, 2006 - 1224 pages
- Bergaya F, Gerhard L. 2013. Handbook of Clay Science (developments in clay science) part A- Fundamentals. *Elsevier*, 1752 pages.
- Bouras Omar. 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organiques: synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Université de Limoges. France
- Brindley GW, Yamanaka S. 1979. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. *American Minerals*, **64**, 830-835
- Brindley, G.W and Brown, N.G. 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification. *Mineralogical society*. 451p
- Bruna, F ; Pavlovic, I ; Celis, R ; Barriga, C ; Cornejo, J ; Ulibarri, MA. 2008. Organohydrotalcites as novel supports for the slow release of the herbicide terbuthylazine. *Applied Clay Science*, 42 (1) : 194-200
- Cabrera, A ; Trigo, C ; Cox, L ; Celis, R ; Hermosín, MC ; Cornejo, J ; Koskinen, W C. 2012. Sorption of the herbicide aminocyclopyrachlor by cation-modified clay minerals. *European Journal of Soil Science*, 63 (5) : 694-700
- Caillère S, Hénin S, Rautureau M, *Minéralogie des argiles :I. Structure et propriétés physico-chimiques*, *Edition INRA et Masson*. Paris, (1982).
- Caillère S, Hénin S, Rautureau M, *Minéralogie des argiles : II. Classification et nomenclature*, *Edition INRA et Masson*. Paris, (1982).
- Cardoso, L.P; Celis, R; Cornejo, J; Valim, J. B. 2006. Layered Double Hydroxides as Supports for the Slow Release of Acid Herbicides. *J. Agric. Food Chem.* 54 (16), 5968–5975.
- Celis, R ; Koskinen, W.C ; Cecchi, A.M ; Bresnahan, G. A ; Carrisoza, M. J ; Ulibarri, M. A ; Pavlovic, I ; & Hermosin, M. C . 1999. Sorption of the ionizable pesticide imazamox by organo-clays and organohydrotalcites. *Journal Of Environmental Science And Health Part B-Pesticides Food Contaminants And Agricultural wastes*, 34 (6) : 929-941
- Celis, R ; Adelino, M. Á ; Gámiz, B ; Hermosín, M.C ; Koskinen, W. C ; Cornejo, J. 2014. Nanohybrids of Mg/Al layered double hydroxide and long-chain (C18) unsaturated fatty acid anions: Structure and sorptive properties. *Applied Clay Science*, 96 : 81–90
- Chio, Y. C; Huang, L. N; Uang, C. M; Huang, J. F. 1990. Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes. *Colloids and Surfaces*, **46** : 327-337.
- Chitour, S. 1981. *Chimie des surfaces-introduction à la catalyse*, Edition O. P. U., Alger

Chirukuri, R ; Atmakuru, R. 2015. Sorption characteristics and persistence of herbicide bispyribac sodium in different global soils. *Chemosphere*, 138 : 932–939

Climent, M.J ; Corma , A ; Iborra, S ; Velty, A. 2004. Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. *Journal of Catalysis*, 221(2) : 474–482

Cox, L ; Celis, R ; Hermosín, MC ; Cornejo, J. 2000. Natural soil colloids to retard simazine and 2, 4-D leaching in soil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 48 (1) : 93-99

Cornejo, J ; Jamet, P. 2000. Pesticide/Soil Interactions. *Editions Quae*

Decarreau A, Matériaux argileux, structure, propriétés et applications, *Edition Masson*, Paris, (1990).

Dogan, M; Dogan, A. U; Yesilyurt, F. I; Alaygut, D; Buckner, I; Wurster, D. E. 2007. Baseline studies of The Clay Minerals Society special clays: specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method. *Clays and Clay Minerals*, 55(5) : 534-541(8)

Duchaufour P. Abrégés de pédologie. 2<sup>ème</sup> édition .*Masson* .Paris, (1988)

Duchaufour philippe. 2015. Introduction à la science du sol (sol, végétation, environnement). 6<sup>ème</sup> édition, Dunod. 331 pages

Dupin J, Martinez H, Guimon C, Dumitriu E, Fehete I. 2004. Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with Dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization, *Applied Clay Science*, 27, 95–106.

Dusert, O ; Dussoubs, D. M ; Serpaud, B. 1991. Elimination de colorants industriels sur tourbe, celluloses greffées, sciure et charbon de bois, *Tribune de l'eau*, 554 : 15-22.

Elm'chaouri, A ; Simonot-Grange, M.H. 1999. Données expérimentales et modélisation d'adsorption des systèmes N<sub>2</sub>(g)/montmorillonite potassique de Camp-Berteau et N<sub>2</sub>(g)/hydrotalcite carbonatée. *Thermochemica Acta*, 339(1–2) : 117–123

El-Nahhal, Y ; Undabeytia, T ; Polubesova, T ; GoldaMishaël, Y ; Nir. S . 2001. Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation. *Applied Clay Science*. 18, 309–326

Farmer, V. C. 1974. Layered silicates, the infrared Spectra of Minerals. *Monograph No 4, Mineralogica Society*, Londen, pp. 331-363.

Ferrari, B; Paxieus, N; lo Guidice, R; Pollio, A; Garric, J. 2003. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated waste waters: study of carbamazepine, clofibric acid and diclofenac. *Ecotoxicology and environmental Safety*, 55 : 359-370.

Feller, C; Schouller, E; Thomas, F; Rouiller, J; Herbillon, A. J. 1992. N<sub>2</sub>-BET specific surface areas of some low activity clay soils and their relationships with secondary constituents and organic matter contents. *Soil science*, 153 (4) : 293-299

Fischer, A. J ; Bayer, D. E ; Carriere, M. D ; Ateh, C. M ; Yim, K. 2000. Mechanisms of Resistance to Bispyribac-Sodium in an *Echinochloa phyllopogon* Accession. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **68** : 156–165

Furrer, G; Ludwing, C; Schindler, P. W.1992. On the chemistry of the Al<sub>13</sub> polymer-I. Acid-base properties. *Journal of Colloid and interface Science*, **149**: 56-67.

Gámiz, B; Hermosin, M.C; Cornejo, J; Celis, R .2015.Hexadimethrine-montmorillonite nanocomposite: Characterization and application as a pesticide adsorbent. *Applied Surface Science*, 332: 606-613

Greene-Keely (1953): The identification of montmorillonoids in clays. *Journal of Soil Science*, 4:2, 232-237.

Grim. R.E, Kulbicki. G, 1961. Thermal of clay analysis. *Amer. Min*, 46 : 1329–1333.

Gupta, G. S; Shukla, S. P; Prasad, G; Singh, V. N. 1992. China clay as an adsorbent for dye house wastewaters, *Environmental Technology*, **13** :925-936.

Giuseppe, D., Alessandra, G., Stefano, M., Daniela, P., 1998. Development of a method based on liquid chromatography–electrospray mass spectrometry for analyzing imidazolinone herbicides in environmental water at part-per-trillion levels. *Journal of Chromatography A*. 800, 109–119

Hang, P. T, Brindley, G. W. 1970. Methylen blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays and Clays Minerals*, **18**: 203-212.

Harir, M. 2008. Phototransformation de l'imazamox en milieu aqueux par excitation directe et indirecte: etude cinetique et caracterisation des photoproduits. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Rabat.

Hermosin MC, Cornejo J. 1992. Removing 2,4-D from water by organo-clays. *Chemosphere*, 24(10),1493-1503.

Hermosín, M.C ; Celis, R ; Facenda, G ; Carrizosa, M.J ; Ortega-Calvo, J.J ; Cornejo, J . 2006. Bioavailability of the herbicide 2,4-D formulated with organoclays. *Soil Biology & Biochemistry*, 38, 2117–2124

Heberer, T. 2002. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *J. hydrol.* 266: 175-189.

Heberer, T; Feldmann, D. 2005. Contribution of effluents from hospitals and private households to the total loads of diclofenac and carbamazépine in municipal sewage effluents. *J. Hazard. Mater.* B122: 211-218.

Hernando, MD; Mezcuca, M; Fernandez-Alba, AR; Barcelo, D. 2006. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 69: 334-342.

Ho, Y.S ; Mckay, G. 1998. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. *Process Safety and Environmental Protection*,76(2) :183-191

Ho, Y.S ; Mckay, G. 1998. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*,76(4) :332-340

Hofmann, U. and Klemen, R. 1950. Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 262 : 95-99.

Hudan, S ; Reza, A ; Stanley, K. 2004. Quantitative analysis of imazamox herbicide in environmental water samples by capillary electrophoresis electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.* 1036, 217–222

INDEX Phytosanitaire, ACTA réalisation Sophie CLUZEAU, 52 Editions,(2016).

Jim T, Yu; Bouwer, Edward J; Coelhon, M. 2006. occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agricultural water management*, 86: 72-80.

Kahr G, Madsen F. T. 1995. Determination of the cation exchange capacity of the surface area of bentonite by methylen blue adsorption. *Applied Clay Science*, 9: 327-336.

Khan S. A, Riaz-Ur-Rehman, Khan M. A. 1995. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste management*, 15 : 271-282.

Khenifi, A. 2010. Elaboration des matériaux à base d'argile, caractérisation, et application à l'élimination des polluants organiques. Thèse de doctorat, Université d'Oran

Kovanda, F ; Kováčsová, E ; Koloušek, D. 1999. Removal of Anions from Solution by Calcined Hydrotalcite and Regeneration of Used Sorbent in Repeated Calcination-Rehydration-Anion Exchange Processes. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 64 :1517-1528

Kuspis, D; Krenzelok, E. 1996. What happens to expired medication? a survey of community medication disposal. *Vet. Human Toxicol.*, 38 : 48-49.

Limousin, G ; Gaudet, J.-P ; Charlet, L ; Szenknect, S ; Barthès, V ; Krimissa, M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2) :249–275

López-Piñeiro, A ; Sánchez-Llerena, S ; Peña, D ; Albarrán, Á ; Ramírez, M. 2016. Transition from flooding to sprinkler irrigation in Mediterranean rice growing ecosystems: Effect on behaviour of bispyribac sodium. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 223 : 99–107

Mehinto, AC; Hill, EM; Tyler, CR. 2010. Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Sc. Technol.* 44: 2176-2182.

Meunier Alain. 2013. Argiles. *Collection géosciences*. 435 pages

Mostarih, R. 2006. Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont Ferrand II.

Nigmatullin, R., Gao, F., Konovalova, V., 2008. Polymer-layered silicate nanocomposites in the design of antimicrobial materials. *J Mater Sci.* 43, 5728-5733

Ormerod, E. C; Newman, A. C. D. 1983. Water sorption on Ca-saturated clays. II: Internal and external surfaces of Montmorillonite. *Clay Minerals*, 18: 289-299.

Pavlovic, I. 1998. Adsorción de contaminantes orgánicos en hidrotalcitas. Thèse de doctorat, Université de Cordoba

Qualité des sols, Normes françaises, Edition AFNOR, Paris (1987).

Ramezani, M.k ; Simpson, N ; Oliver, D ; Kookana, R ; Gurjeet, G ; Preston, C. 2009. Improved extraction and clean-up of imidazolinone herbicides from soil solutions using different solid-phase sorbents. *Journal of Chromatography A*, 1216 : 5092–5100

Rowlinson, Scott W ; Kiefer, James R ; Prusakiewicz, Jeffery J ; Pawlitz, Jennifer L ; Kozak, Kevin R ; Kalgutkar, Amit S ; Stallings, William C ; Kurumbail, Ravi G ; Marnett, Lawrence J. 2003. A novel mechanism of cyclooxygenase-2 inhibition involving interactions with ser-530 and tyr-385. *The Journal of Biological Chemistry*, 278 : 45763-45769.

Reichle WT. 1985. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. *Journal of Catalysis*, 94, 547-557.

Ristori, G. G ; Sparvoli, E ; Landi, L ; Martelloni, C. 1989. Measurement of Specific Surface Areas of Soils by p-Nitrophenol. *Applied Clay Science*, 4: 521-532

Santamarina, J C ; Klein, K A ; Wang, Y H ; Prencke E. 2002. Specific surface: determination and relevance. *Revue canadienne de géotechnique*, 39(1): 233-241

Sheindorf, Ch; Rebhun, M. 1981. A Freundlich-type multicomponent isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(1) : 136-142

Singh, N ; Singh, S. B. 2015. Adsorption and Leaching Behaviour of Bispyribac-Sodium in Soils. *Bull Environ Contam Toxicol*, 94:125–128

Stackelberg P. E, Furlong E. T, Meyer M. T, Zaugg S. D, Henderson A. K, Reissman D. B. 2004. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of The Total Environment*, 329 (1–3) : 99–113

Thorez, J. 1976. Practical identification of clay minerals (A handbook for teachers and students in clay mineralogy. *Editions G. LELOTTE.*, 90p.

Tixier, C; Singer, HP; Oellers, S; Muller, SR. 2003. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibrac acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen and naproxen in surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 37: 1061-1068.

Viraraghavant, T; Ramakrishna, K. R. 1999. Fly ash for colour removal from synthetic dye solution, *Water Quality Research Journal of Canada*, **33** :505-517.

Weber, W. J; Morris, J. C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*, **2** :31-59.

Wu, F-C ; Tseng, R-L ; Juang, R-S. 2001. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*, 35 (3) : 613–618

Yeliz Yukselen, M.ASCE; Abidin Kaya, P.E., M.ASCE. 2006. Comparison of Methods for Determining Specific Surface Area of soil. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 132 (7) : 931-942

Zhang, Q ; Zhao, Y ; Fan S ; Bai, A ; Li, X ; Pan, C. 2003. Dissipation and residues of bispyribac-sodium in rice and environment. *Environ Monit Assess*, 185:9743–9749

Zhou, A ; Tang, H ; Wang, D. 2005. Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition. *Water Research*, 39 (7) : 1245–1254

### **III- 1. Analyse élémentaire**

#### III- 1. 1. Argile cationique

Les résultats de l'analyse élémentaire des argiles purifiée (SM-Na) et modifiées par intercalation entre ses feuillets des espèces minérales (polycations aluminiques) (SM-I) ou organiques (des cations d'hexadecyltriméthylammonium) (SM-HDTMA) sont consignés dans les tableaux III-1 et 2.

Les résultats de l'analyse chimique montre que la fraction fine de l'argile brute, du gisement de Hammam Boughrara, est relativement riche en aluminium (30 %) et le rapport molaire Si/Al = 1,80, proche de 2 (tableau III-1), est caractéristique de smectites dioctaédriques (Bergaya et al., 1986). La quantité du potassium, non échangée par le sodium, est non négligeable. Ceci est dû probablement à la présence d'illite dans cette phase.

La formule structurale, établie pour le minéral SM-Na déshydraté, en choisissant pour base 22 oxygènes, à partir de l'analyse chimique et suivant la méthode de Mauguin décrite par Caillère et al., 1982, est :



La valeur de la charge interfoliaire du minéral, voisine de 1, est comprise entre 0,40 et 1,20 indique la nature smectite prédominante des phyllosilicates contenus dans la fraction argileuse étudiée (Chevalier and Dejou, 1982). Nous constatons aussi qu'environ 30 % de la charge sont dus à des substitutions dans la couche octaédrique.

**Tableau III- 1:** Composition chimique des échantillons SM-NA et SM-I calcinés.

Matériaux	Eléments constituants (%)									
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
SM-Na	60,90	0,03	<b>30,00</b>	2,09	≤ 0,02	2,20	0,06	<b>4,09</b>	0,36	≤ 0,02
SM-I	57,57	0,03	<b>36,43</b>	2,06	≤ 0,02	2,17	0,05	<b>0,29</b>	0,41	≤ 0,02

On note aussi, qu'après modification de l'argile SM-Na par intercalation des polycations aluminiques, une augmentation de la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au détriment de la teneur en ions sodium. Ceci confirme que l'insertion des polyhydroxydes d'aluminium s'est effectuée par

échange cationique contre les ions Na<sup>+</sup>. La réaction peut alors se présenter par l'équilibre suivant :



Le taux de saturation de l'argile (SM-Na), en cations d'hexadecyltriméthylammonium (HDTMA) (tableau III-2), est déduit des teneurs en carbone et hydrogène, déterminées par l'analyseur élémentaire « marca LECO, modele TruSpec micro ». Il est de l'ordre de 80%. Nous pensons que ce résultat est lié d'une part à l'existence des contraintes électrostatiques entre les cations d' HDTMA qui se repoussent et d'autre part, à la présence probablement de protons ce qui entraîne une compétition entre ceux-ci et tous les autres cations présents.

**Tableau III- 2:** Résultats obtenus pour l'argile organophile (SM-HDTMA)

Constituants en carbone et en hydrogène (%)	
C	N
15,96	0,95

### III- 1. 2. Argile anionique de synthèse

Le tableau III-3 présente les résultats de l'analyse chimique de l'hydrotalcite préparée et utilisée dans cette étude. Sachant que la formule chimique générale d'une hydrotalcite peut s'écrire par  $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x} \text{M}^{\text{III}}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Où M<sup>II</sup> et M<sup>III</sup> désignent les cations di et trivalents respectivement, et A l'anion intercalé. La relation atomique entre les métaux est donnée par la relation suivante (Châtelet et al., 1996 ; Kloprogge et al., 2001 ; You et al., 2002) :

$$\frac{\text{M}^{\text{II}}}{\text{M}^{\text{III}}} = \frac{(1-x)}{x} \quad (1)$$

A partir de l'équation (1), on peut donc calculer la valeur du paramètre « X » de la formule de l'hydrotalcite. Cette valeur est donc « X » = 0,33. Elle est proche de celle du rapport des quantités des métaux utilisés pour la synthèse (Mg/Al=2), ce qui indique une co-précipitation complète des ions Mg et Al lors de la formation de la phase argileuse de synthèse. Aussi, la valeur de « X » représente la charge interlaminaire créée par la substitution isomorphique des cations divalents (Mg<sup>2+</sup>) par des cations trivalents (Al<sup>3+</sup>) dans le feuillet du brucite (Bergaya et al., 2006 ; Goh et al., 2008). Cette charge est compensée par l'anion carbonate occupant l'espace interfoliaire de l'hydrotalcite du type HT-CO<sub>3</sub> (Kloprogge et al., 2001 ; Bakhti et al., 2005). Donc, pour chaque Al<sup>3+</sup> introduit dans la structure du brucite génère un excès d'une

### Chapitre III : Caractérisation des matériaux étudiés

charge positive sur le feuillet, de sorte que la relation théorique C/Al égale à 0,50. Pour notre matériau le rapport C/Al est légèrement supérieur à cette valeur. Cette différence est communément justifiée à ce que les ions carbonates sont sorbés non seulement dans l'espace interfoliaire, mais aussi adsorbés sur la surface externe du matériau (Celis et al., 2015). Aussi, le potentiel zêta de l'hydrotalcite HT-CO<sub>3</sub> mesurée est de + 22 mV. Il indique donc une charge en surface globalement cationique, ce qui est cohérent avec la structure et la composition de l'hydrotalcite (Yang et al., 2006 ; Xu et al., 2008)

**Tableau III-3** : Résultats de l'analyse chimique de l'argile de synthèse.

Eléments constituants					Relations atomiques			Z.D.P (d nm)	Potentiel zêta (mV)
Mg (mg/l)	Al (mg/l)	C (%)	H (%)	N (%)	X	Mg/Al	C/Al		
6,94	3,73	2,15	3,88	≤ 0,02	0,33	2,06	0,53	429,20	+ 22,00

#### III- 1. 3. Argile anionique sous forme de formulations hydrotalcite/herbicide

Le tableau IV-4 regroupe les résultats de l'analyse élémentaire des formulations hydrotalcite/herbicide préparées : HT dont la charge interfoliaire est neutralisée par des anions d'herbicides imazamox (HT-IMZA DS, HT-IMZA RE) ou bispyribac (HT-BIS RE).

**Tableau III-4** : Résultats de l'analyse chimique des nano-pesticides préparés par LDH.

Complexe	quantité en herbicide fixée (mg/g)					Z.D.P (d nm)	Potentiel zêta (mV)
	Déterminée Par HPLC	% C	% H	% N	Déterminée par l'analyse élémentaire		
HT-IMZA DS	164,86	10,24	3,95	5,37	173,10	225,40	+ 33,70
HT-IMZA RE	335,83	21,80	4,81	4,93	358,36	306,20	+ 31,50
HT-BIS RE	226,15	18,90	3,95	4,43	345,40	Nd	- 17,83

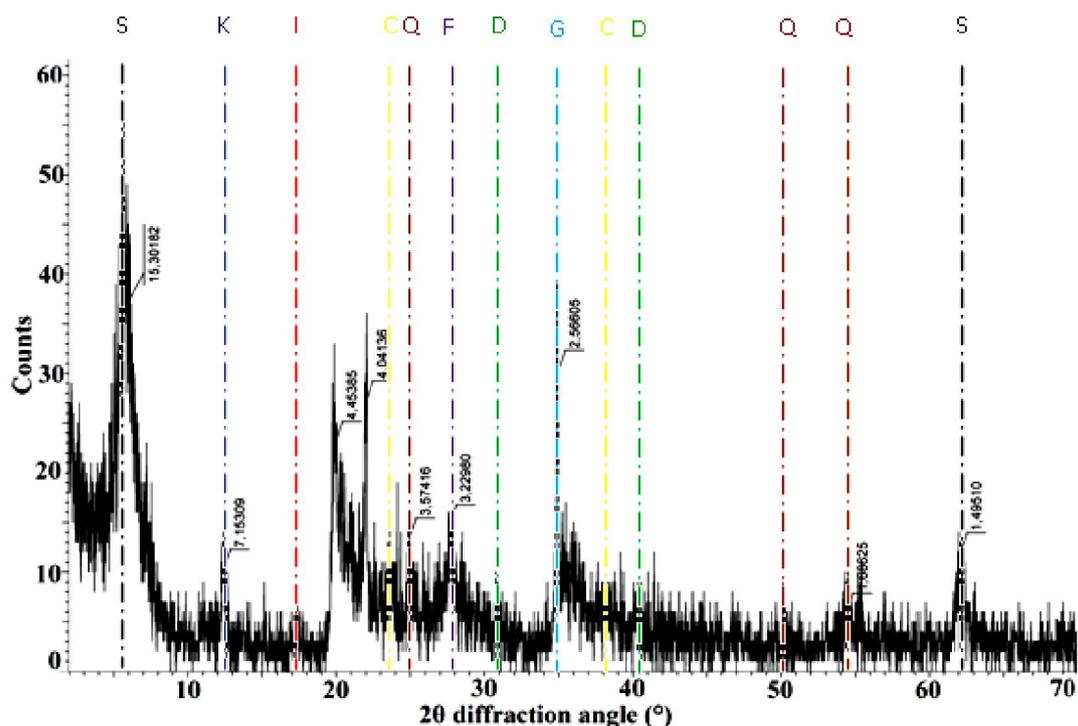
Nous remarquons que les quantités en herbicide, déterminées par HPLC, fixées par l'hydrotalcite sont de 16,5 ; 33,5 et 22,6 % pour les complexes HT-IMZA DS, HT-IMZA RE et HT-BIS RE respectivement. Ces quantités sont inférieures à celles déterminées par l'analyse élémentaire cela est peut-être due à une précipitation d'une certaine quantité

d'herbicides lors de la dissolution du complexe hydrotalcite/herbicide dans un milieu acide. Cet effet a été déjà observé par plusieurs auteurs (Cordoso et al., 2006). Nous constatons aussi, que les potentiels zêtas des complexes hydrotalcite/Imazamox sont positifs, ce qui indique que les ions d'herbicides sont retenus dans l'espace interfoliaire de l'hydrotalcite. Cependant pour le complexe hydrotalcite/Bispyribac, la charge de surface a donc été modifiée et est à présent globalement anionique, ce qui indique que certaines quantités de Bispyribac anioniques se sont adsorbées sur la surface externe de l'hydrotalcite modifiant ainsi sa charge de surface (Adelino, 2014).

### **III- 2. Analyse par diffraction aux rayons X**

#### **III- 2. 1. Argile cationique**

Le diagramme de rayons X de l'argile brute (figure III-1), obtenu à partir de poudres, révèle la présence des pics caractéristiques des minéraux argileux (15,30 ; 7,15 ; 4,3 ; 1,49 Å ; ...) (Thorez, 1976 ; Caillère et al., 1982b), et d'autres phases cristallines considérées comme impuretés, qui se composent essentiellement de quartz (4,45 ; 3,57 Å ; ...), calcite (3,7 Å ; ...), feldspath (3.22 Å) et dolomite (2,90 Å ; ...) (Corroll, 1974) (tableau III-5).



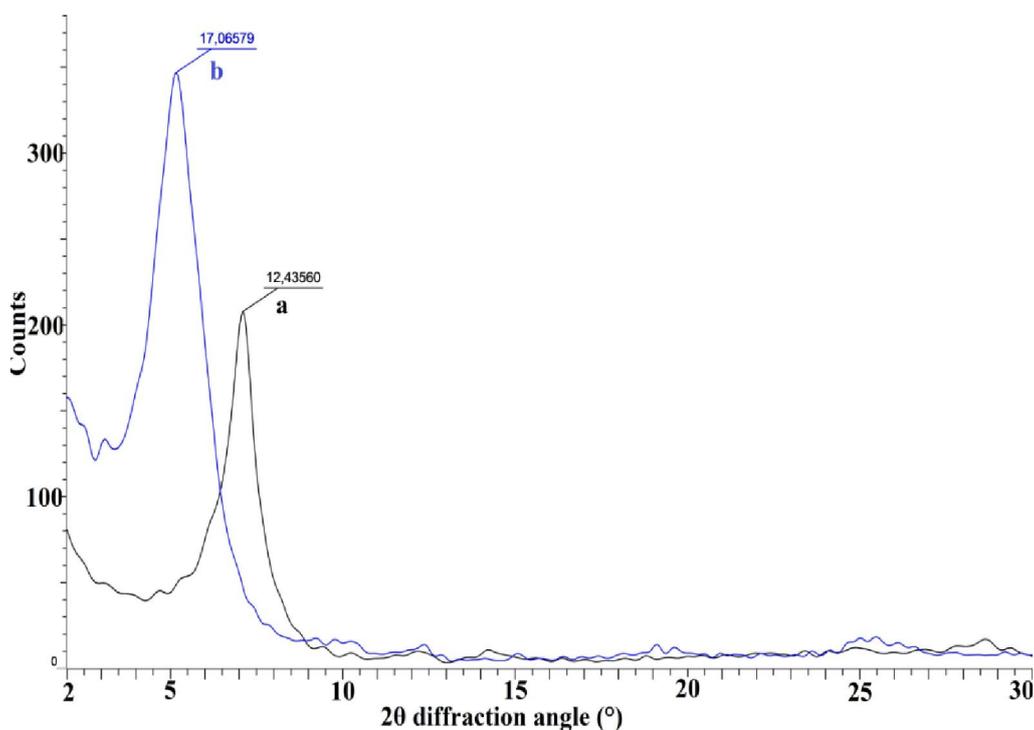
S : Smectite	K : Kaolinite	D : Dolomite	Q : Quartz
I : Illite	C : Calcite	G : Gypsite	F : Feldspath

**Figure III-1:** Diagramme de diffraction X de l'argile brute (B-B).

**Tableau III-5:** Les raies caractéristiques des impuretés.

Quartz		Dolomite		Calcite		Feldspath	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
20,78	4,45	30,78	2,90	24,07	3,7	28	3,22
25,59	3,57	41,67	2,16	39,42	2,28		
50,08	1,81						

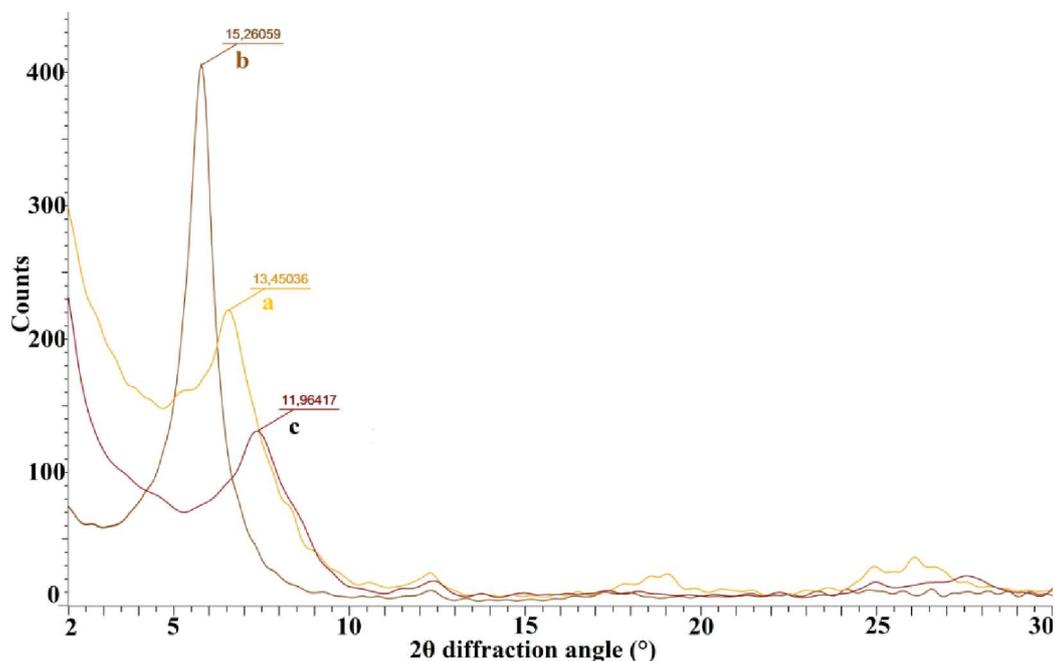
Le diagramme de DRX de l'argile sodique (SM-Na) (figure III-2a), effectué sur lame orientée à l'air ambiant, donne une raie correspondant à la distance interlamellaire de 12,46 Å qui révèle que les feuillets sont majoritairement dans un état monohydraté, et une raie à 7,15 Å correspond à la réflexion 001 d'une phase 1:1 (kaolinite). En outre, nous constatons sur le diffractogrammes la disparition des raies caractéristiques des impuretés qui indique que la purification a permis de les éliminer. Le déplacement du premier pic (12,46 Å) après saturation au glycérol vers 17,06 Å (figure III-2b) (implique que notre matériau est une argile gonflante qui peut être une smectite-Na ou vermiculite-Na (Greene-Kelly, 1953 ; Thorez, 1976, Bergaya et al., 1986).



**Figure III-2:** Diagrammes de diffraction X de l'échantillon (a) SM-Na et (b) glycérolé.

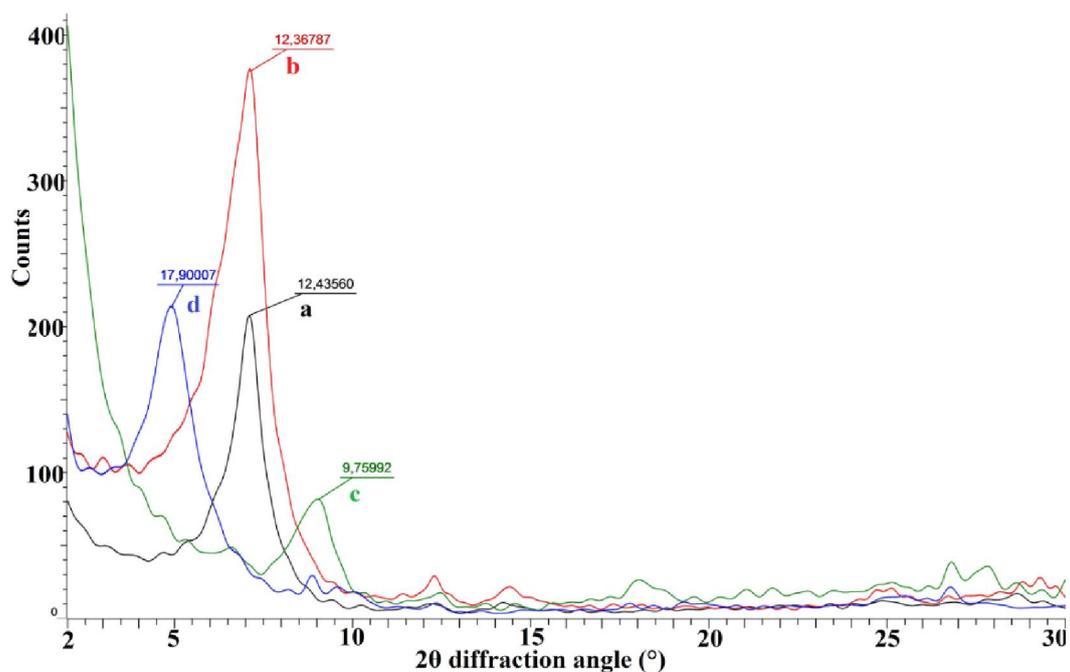
Cependant, l'échantillon saturé par K<sup>+</sup> et séché à 110°C pendant 24 h donne une raie basale (001) au environ de 11,96 Å (figure III- 3c). Il s'agit donc d'une smectite, car la vermiculite donne une raie entre 10 à 10,5 Å après ce test (Thorez, 1976).

L'expansion de la raie  $d_{001}$  à 17,90 Å après saturation au  $\text{Li}^+$  et chauffage à 350°C pendant 4 h suivi d'un séjour en atmosphère de glycérol pendant 24 h (figure III-4d), montre que notre argile conserve son pouvoir de réexpansion, ce qui indique que notre minéral n'est pas une montmorillonite car cette dernière se collapse à 9,6 Å et perd sa capacité de re-expansion après ce traitement (Thorez, 1976 ; Lim et al., 1986).

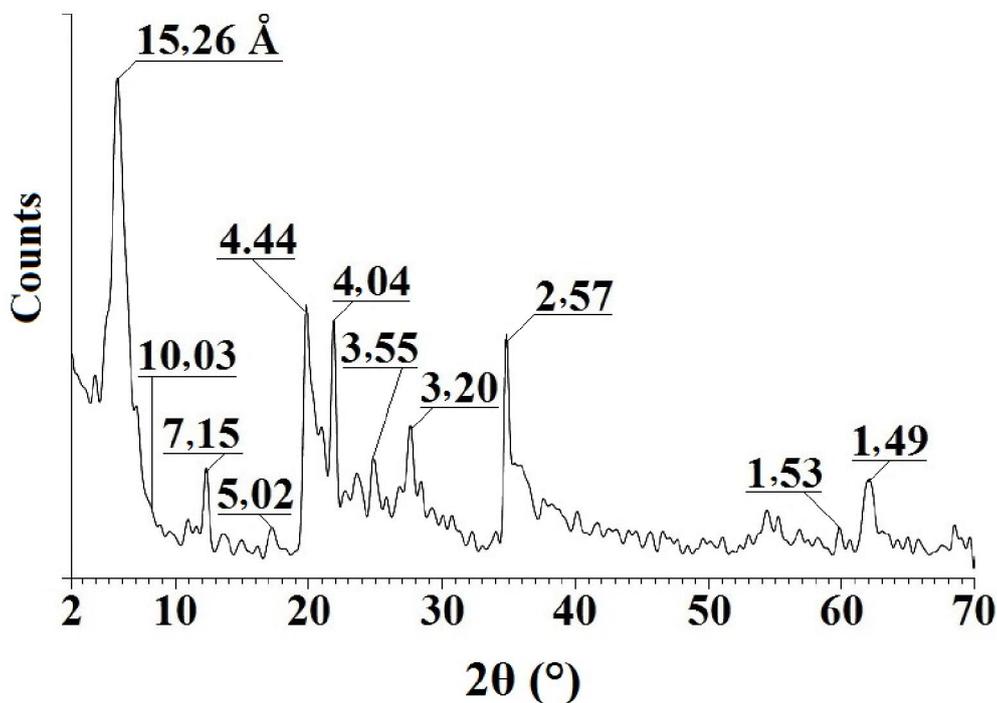


**Figure III-3:** Diagrammes de DRX de SM-Na : (a) orientée et séchée à l'air et à température ambiante, (b) saturée au  $\text{K}^+$  et glycérolée, et (c) saturée au  $\text{K}^+$  et chauffée à 110 °C.

La raie (060) est particulièrement importante pour la détermination du caractère di et tri-octaédrique des smectites, une smectite est dite di-octaédrique lorsque deux parmi ces trois sites octaédriques sont occupés par des ions trivalents comme par exemple  $\text{Al}^{3+}$ , ( $d_{060} = 1,49 - 1,52$  Å) et tri-octaédrique lorsque les trois sites octaédriques sont tous occupés des ions divalents, en l'occurrence  $\text{Mg}^{2+}$  ( $d_{060} \geq 1,53$  Å) (Marc Reinholdt, 2001 ; Bouna et al., 2012). On observe sur le diffractogramme de RX, obtenu à partir de poudres désorientées de l'argile SM-Na, une réflexion (060) correspondant à une distance réticulaire  $d_{060} = 1,49$  Å. Un tel pic est caractéristique de smectites dioctaédriques (Chevalier and Dejous, 1982 ; Yamada et al., 1991 ; Bouna et al., 2012). Cependant, à proximité de ce pic, un autre pic est apparu à 1,53 Å, est caractéristique des smectites trioctaédriques apparentées aux saponites (Chevalier and Dejous, 1982). Néanmoins, la taille de ce pic par rapport à celui des smectites dioctaédriques est faible. Ce qui suggère que la fraction fine SM-Na est une smectite dioctaédrique (beidellite ou nontronite) et possède également un faible caractère trioctaédrique (saponite).



**Figure III-4:** Diagrammes de diffraction X de l'échantillon SM-Na : (a) SM-Na, (b) saturé au  $\text{Li}^+$ , (c) saturé au  $\text{Li}^+$  et chauffé à 300 °C et (d) saturé au  $\text{Li}^+$ , chauffé à 300 °C et glycérolé.



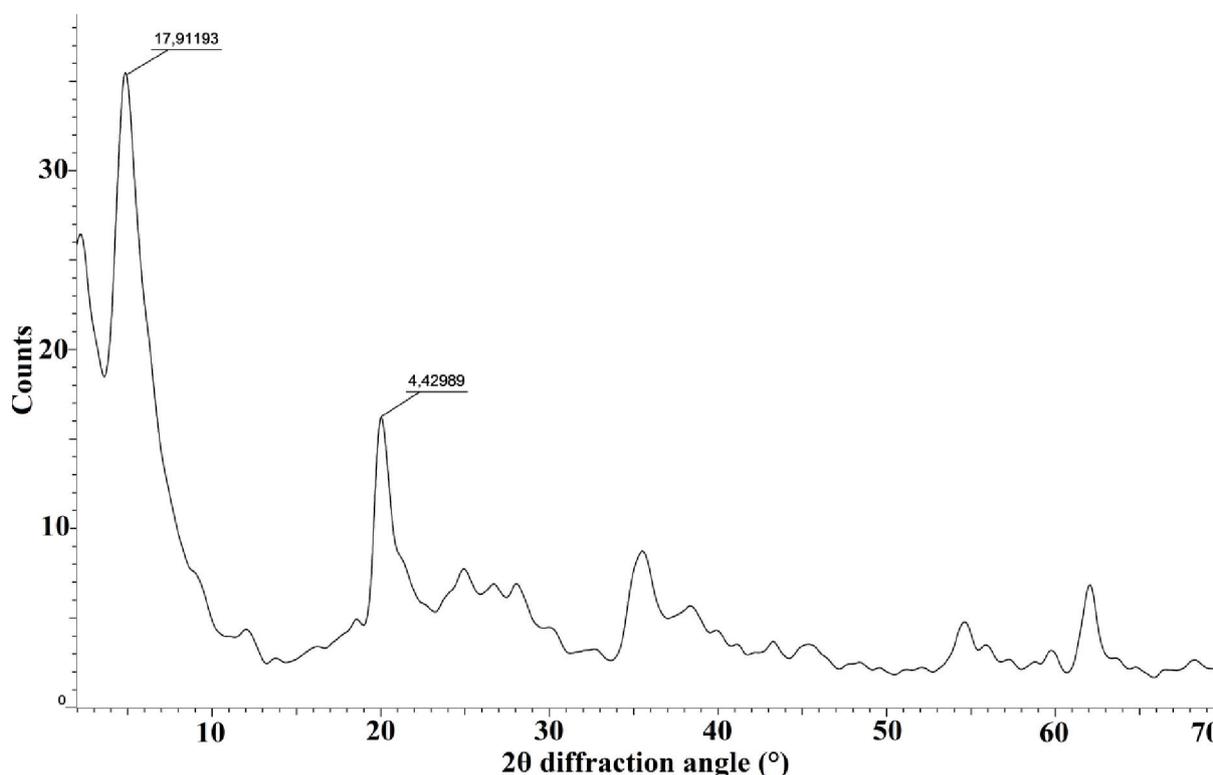
**Figure III-5 :** Diagramme de diffraction X, obtenu à partir de poudres de l'argile SM-Na.

A partir des résultats de l'analyse chimique (tableau III-1) et la caractérisation par DRX de l'argile sodique (figures III-2-5), nous remarquons que la fraction argileuse présente une teneur en fer et en magnésium relativement beaucoup moins importante que celles trouvée pour la nontronite et saponite, respectivement (Suquet et al., 1987 ; Koster et al., 1999). De même, la composition chimique de notre échantillon argileux est nettement plus proche que

celles des beidellites de Black Jake Mine (Idaho, USA) ou d'Unterrupsroth (Germany) (Weir, 1968), que de celles des nontronites et saponites, ces résultats rapprochent donc notre fraction argileuse SM-Na d'une beidellite.

La fraction fine SM-Na est donc une beidellite. Elle contient peu de Kaolinite et très peu d'illite et que son caractère trioctaédrique est faible.

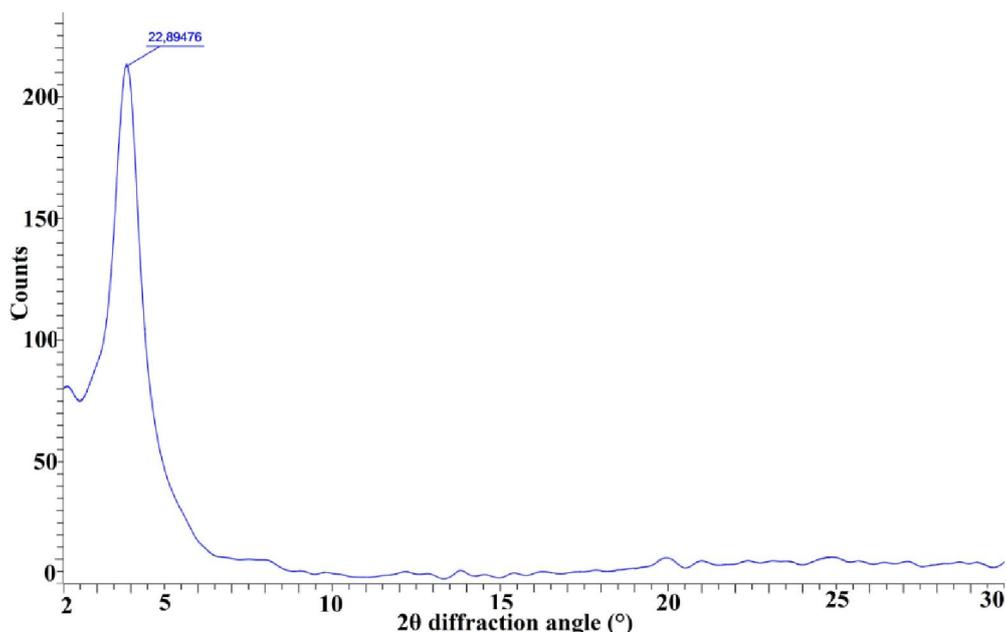
Nous constatons que la distance réticulaire  $d_{001}$  qui était initialement de 12,46 Å (figure III-2) croît jusqu'à 17,91 Å après intercalation des polycations aluminiques entre les feuillets de l'argile sodique (figure III-6). Des observations analogues, dans les conditions usuelles d'humidité relative du laboratoire, ont été rapportées par plusieurs auteurs (Runliang et al., 2009 ; Zonghua et al., 2010). Il ressort également de la figure III-6, que la raie (001) est individualisée, ce qui suggère, que les espacements sont uniformes (Bakhti et al., 2001).



**Figure III-6:** Diagramme de diffraction X de l'échantillon SM-I.

Le diffractogramme de RX obtenu après intercalation de l'argile SM-Na par des cations d'HDTMA (Figure III-7) révèle la présence d'une raie de diffraction qui correspond à la distance interfeuille, d'une valeur de 22,89 Å. Cette valeur, en accord avec celle rapportée par d'autres auteurs (Celis et al., 2007 ; Cabrera et al., 2008 ; Gamiz et al., 2015), suggère que

l'intercalation des cations HDTMA dans l'espace interfoliaire a bien eu lieu et que ces cations sont arrangés en structure paraffinique.



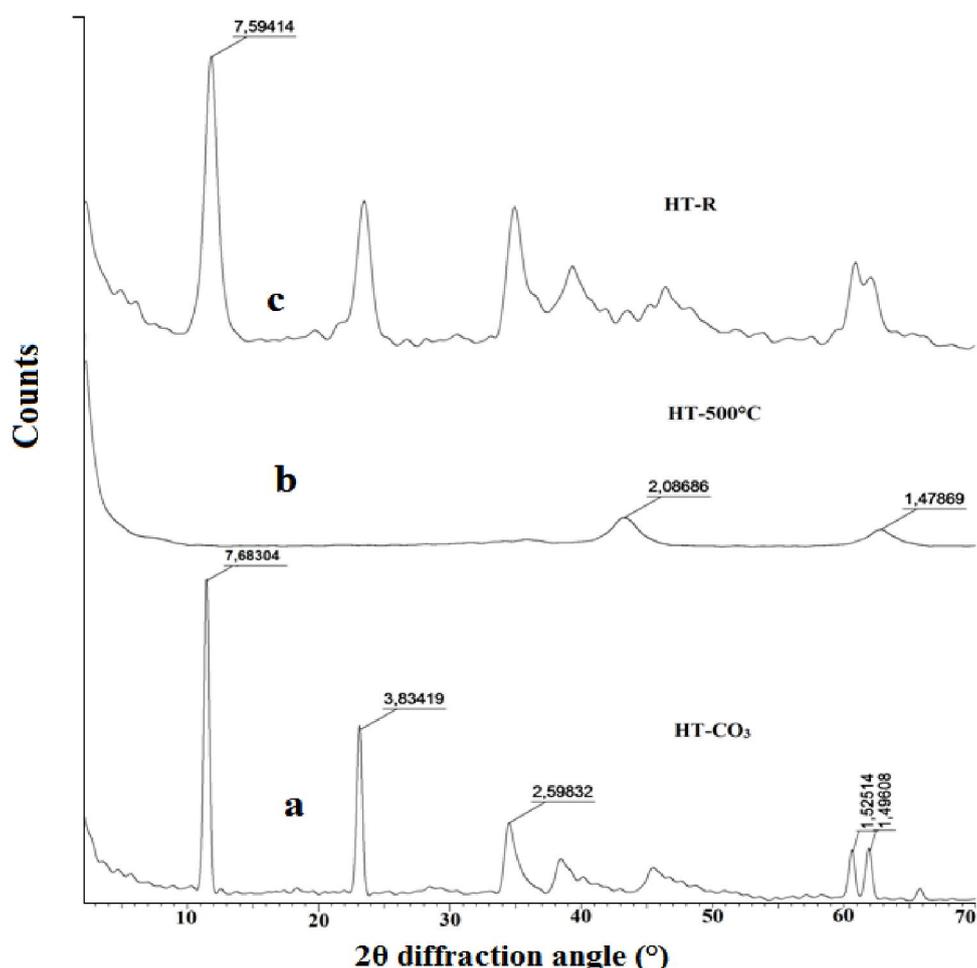
**Figure III-7:** Diagramme de diffraction X de l'échantillon SM-HDTMA

#### III- 2. 2. Argile anionique de synthèse

Le diffractogramme de RX du matériau HT-CO<sub>3</sub> (figure III-8a), montre le diagramme caractéristique de l'hydrocalcite avec notamment l'ensemble des raies (001) rencontrées dans les composés à structure lamellaire (De Roy et al., 1992 ; Ulibarri et al., 1994 ; Pavan et al., 1998). La distance interréticulaire de la raie (003) correspond à la distance interfeuille, La présence de raie à 7,66 Å, qui serait la signature d'une hydrocalcite contenant des anions carbonates intercalés dans l'espace interfoliaire est en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature (De Roy et al., 1992 ; Kameda et al., 2003)

On note sur le diffractogramme de RX de l'échantillon calcinée HT-C (figure III-8b), la disparition des raies de diffraction de la phase lamellaire, et seules deux raies larges (200) et (220) appartenant à la phase MgO sont observées. L'oxyde d'aluminium n'est pas détecté parce que ses oxydes qui se forment à des températures inférieures à 550°C sont faiblement cristallisés (Roelofs et al., 2002 ; Bakhti and Ouali, 2005).

Après hydratation des oxydes mixtes obtenus, en présence d'anions carbonates, l'hydrocalcite [Mg-Al-CO<sub>3</sub>] se reforme (figure III-8c). Les résultats obtenus montrent qu'il s'agit d'une véritable reconstruction de la structure.



**Figure III-8:** Diagrammes de RX de : (a) HT-CO<sub>3</sub>, (b) HT-CO<sub>3</sub> calcinée (HT-500°C) et (d) HT-CO<sub>3</sub> calcinée réhydratée (HT-R).

### III- 2. 3. Argile anionique sous forme de formulations hydrotalcite/herbicide (Nanoherbicides)

Les figures III-9 et 10 montrent les diagrammes de diffraction aux rayons X, obtenus à partir de poudres, des complexes HT-herbicides élaborés. Les diffractogrammes des matériaux HT-IMZA DS, HT-IMZA RE et HT-BIS RE montrent la réussite de l'intercalation des molécules d'Imazamox et Bispyribac dans l'espace interfoliaire de l'hydrotalcite par les deux méthodes utilisées que ce soit par synthèse directe ou par réhydratation de l'hydrotalcite calcinée en présence des anions d'herbicides. En effet, la réflexion basale initiale ( $d_{003}$ ) qui était initialement de 7,6 Å, pour une phase HT-CO<sub>3</sub>, croît jusqu'à 8,91 et 20,32 Å pour HT-IMZA DS, HT-IMZA RE respectivement (figure III-9) et 22,42 Å pour HT-BIS RE.

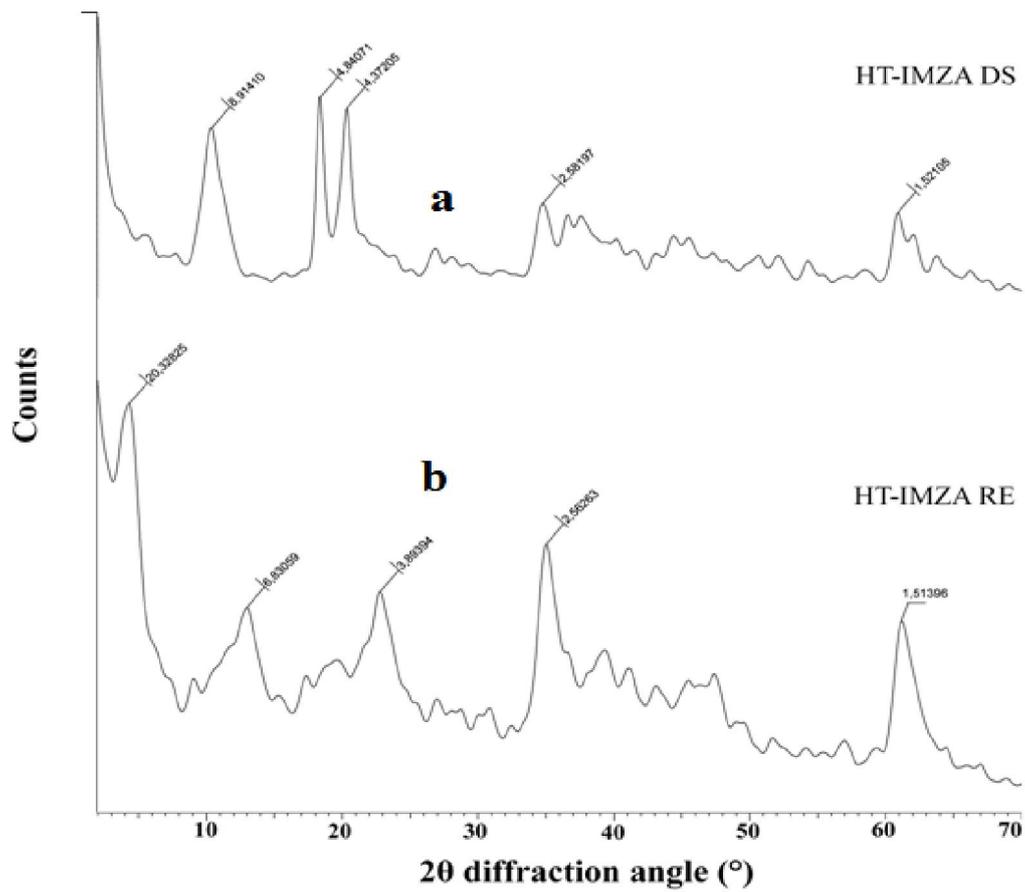


Figure III-9: Diagrammes de DRX: (a) HT IMZA DS et (b) HT IMZA RE.

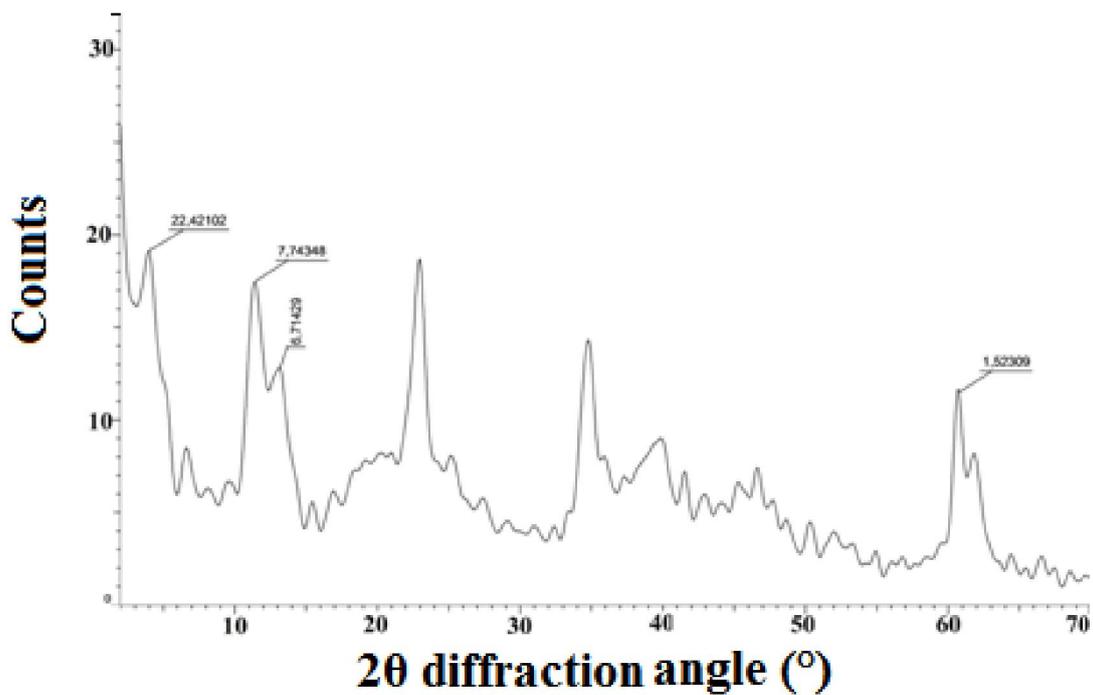


Figure III-10: Diagramme de DRX du complexe HT-BIS RE.

**III- 3. Mesure de la capacité d'échange cationique (c.e.c.) et anionique (c.e.a)**

III- 3. 1. Mesure de la capacité d'échange cationique (c.e.c.)

III- 3. 1. a. Méthode par titrage conductimétrique

Le principe de cette méthode consiste à saturer la capacité d'échange de l'échantillon argileux par des solutions, renouvelées deux fois, de chlorure de baryum à 0,5 N tamponnées à pH 8,2 par la triéthanolamine (Chiu et al., 1990). Le matériau récupéré est lavé plusieurs fois, puis séché. Les ions Ba<sup>2+</sup> fixés sont déplacés par une solution titrée de sulfate de zinc à 0,025 N et dosés par conductimétrie. Pour avoir une meilleure précision dans les résultats et pour tenir compte, autant que possible, de la participation de chaque ion à la mesure de la conductivité. On a apporté une correction sur les valeurs de la conductance pour compenser les effets de dilution (Chiu et al., 1990).

$$C_{(réelle)} = \left(\frac{V + v}{V}\right) \times C_{(notée)} \quad (2)$$

Avec : C, la conductance; V, le volume initial et v, le volume ajouté.

**Résultats obtenus**

➤ **Test à blanc** : Dans ce cas, on a établi la courbe de titrage en l'absence de l'argile (tableau III-6 et figure III- 11) pour déterminer la variation de la conductivité en fonction du volume de ZnSO<sub>4</sub> versé.

**Tableau III-6:** Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de ZnSO<sub>4</sub>.

Volume de ZnSO <sub>4</sub> ajouté (ml)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Conductance (μS /cm)	5,10	76,30	132,20	182,00	246,20	298,10	345,00

➤ **Dosage conductimétrique des ions Ba<sup>2+</sup> déplacés** : Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III-7.

**Tableau III-7:** Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO<sub>4</sub>.

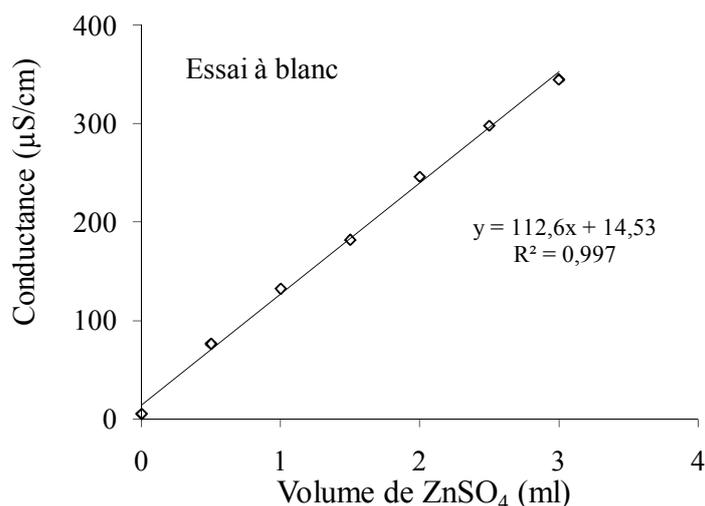
<b>Argile sodique (SM-Na)</b>							
Volume de ZnSO <sub>4</sub> ajouté (ml)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Conductance (μS /cm)	16,79	27,33	24,75	26,28	26,56	29,37	31,40
Volume de ZnSO <sub>4</sub> ajouté (ml)	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,5	7,5
Conductance (μS /cm)	39,70	43,70	100,90	172,20	240,30	361,00	482,00

**Exploitation des résultats**

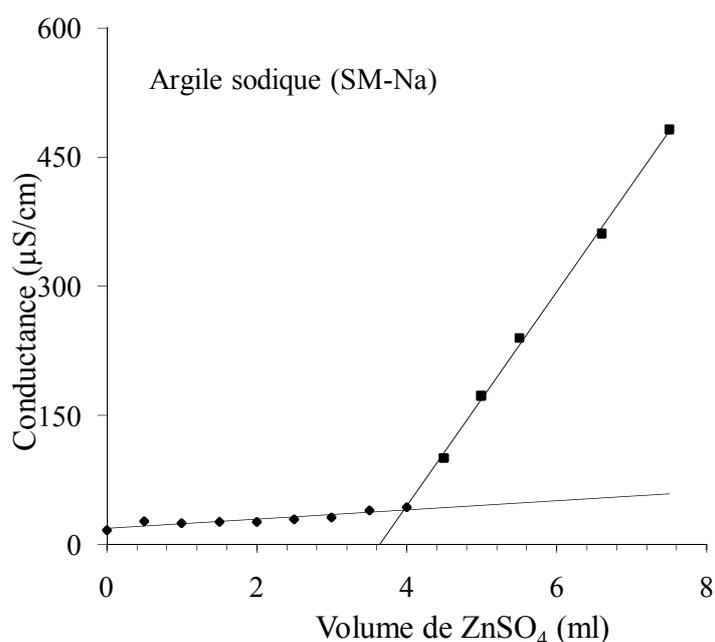
Le point équivalent (l'intersection des deux demis droites) est obtenu graphiquement, par calcul de régression et égalisation des équations des deux branches linéaires du graphe (figures III-12). Soit (V) le nombre de millilitres de la solution de sulfate de zinc de formule ( $ZnSO_4, 7H_2O$ ).

$$c.e.c \text{ (échantillon)} = (0,0125 \times 2) \times V \times 1000 \text{ meq/100 g d'échantillon} \quad (3)$$

Il ressort de l'examen des résultats, regroupés dans le tableau III-7 et représentés sur la figure III-12, que les valeurs de c.e.c. de l'argile SM-Na est : **c.e.c (SM-Na) = 100 meq/100 g d'argile**



**Figure III-11:** Variation de la conductance en fonction du volume de  $ZnSO_4$ .

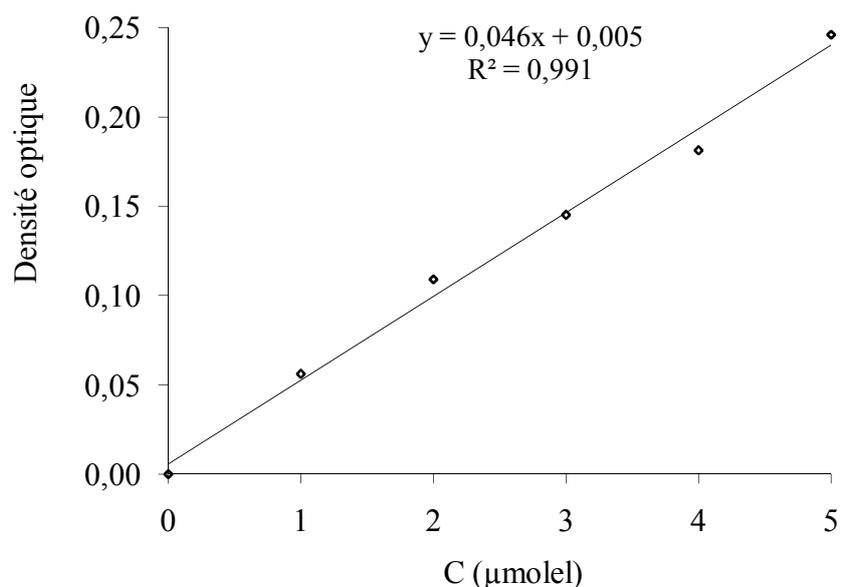


**Figure III-12:** Variation de la conductance en fonction du volume de  $ZnSO_4$ .

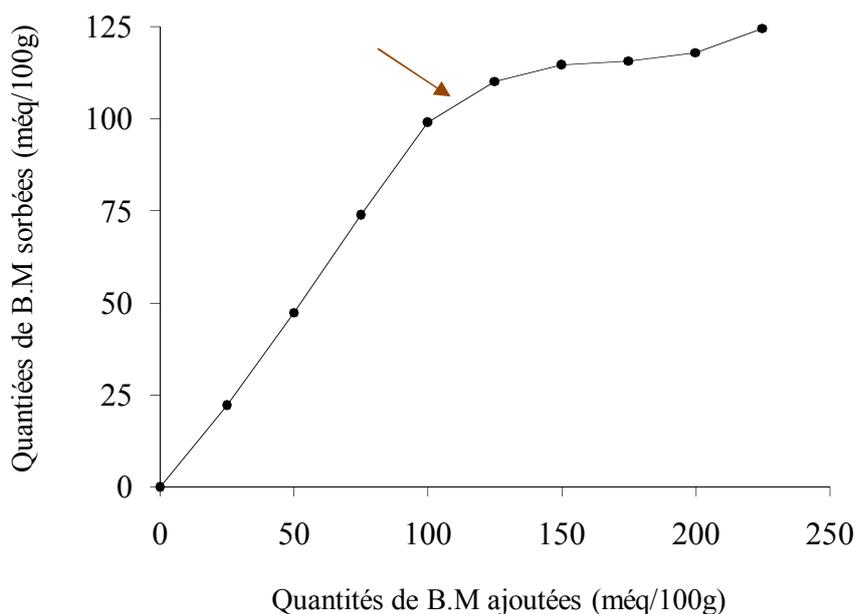
#### III- 3. 1. b. Méthode au Bleu de méthylène (noté B.M)

Afin de vérifier l'exactitude de nos résultats, une deuxième méthode (méthode au Bleu de méthylène) (Hang et al., 1970 ; Kahr et al., 1995; Yukeselen & Kaya, 2008) a été aussi utilisée. L'expérience a été réalisée à la température ambiante en mettant en contact une masse fixe de 40 mg d'argile sodique avec une solution aqueuse de bleu de méthylène à 0,5 g/l de volume variable. Les volumes des suspensions obtenus sont ajustés à 100 ml par l'eau distillée. Les suspensions sont agitées durant deux heures après quoi, elles sont filtrées. Dans le surnageant, on mesure la concentration résiduelle en Bleu de méthylène par spectrométrie UV-VIS à la longueur d'onde de 665 nm.

Le Bleu de méthylène utilisé est un réactif Merck de qualité RP (99,5%). Nous avons établi la courbe d'étalonnage (figure III-13) de B.M qui donne la densité optique (*D.O.*) en fonction de la concentration (*C*) en B.M dans un domaine compris entre 0 et 5  $\mu\text{mole/l}$ . l'équation de la courbe d'étalonnage est  $D.O. = 0,047X + 0,006$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0,99$ . Le tracé des quantités fixées de B.M par 100 g d'argile (méq/100g) en fonction des quantités ajoutées de B.M par 100 g d'argile (figure III-14) nous permet de calculer la c.e.c. cette dernière correspond au point de floculation optimal (quantité maximale en B.M adsorbée) (Hang et al., 1970 ; Kahr et al., 1995; Yukeselen & Kaya, 2008).



**Figure III-13:** Courbe d'étalonnage de B.M.



**Figure III-14:** Adsorption de bleu de méthylène sur l'argile SM-Na.

Nous considérons le point de floculation optimum comme étant le point où la courbe dévie de la linéarité. La valeur de la capacité d'échange calculée pour l'argile sodée (SM-Na) est :

$$\text{c. e. c. (SM-Na)} = 99 \text{ meq/100 g d'argile.}$$

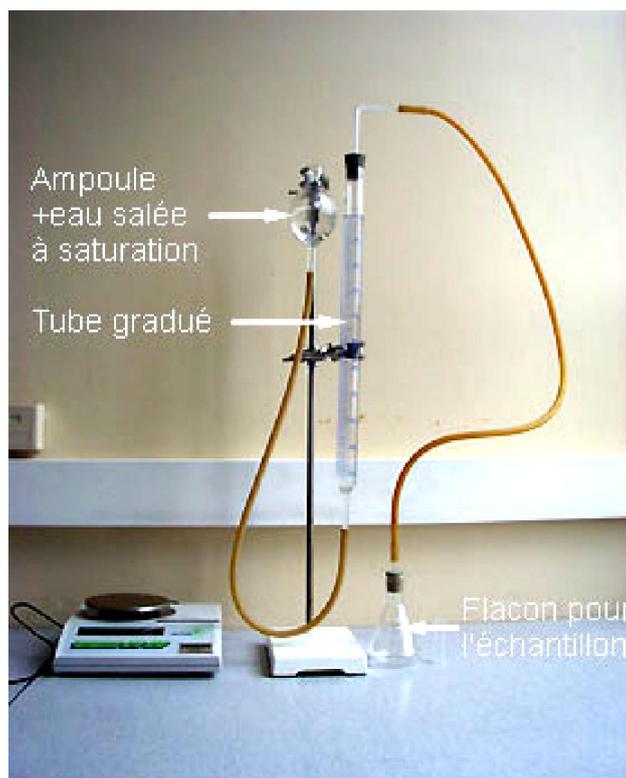
Nous constatons que les deux valeurs de la capacité d'échange cationique de l'argile sodique sont voisines, selon que nous utilisons la méthode au bleu de méthylène ou la méthode conductimétrique. Ce résultat va dans le même sens que des travaux effectués par d'autres auteurs (Bentouhami et al., 2006, Indraratne et al., 2007).

#### III- 3. 2. Mesure de la capacité d'échange anionique (c.e.a.) de l'argile de synthèse (HT)

Pour la détermination de la capacité d'échange anionique de l'argile (HT-CO<sub>3</sub>), nous avons eu recours à la méthode d'évaluation des carbonates d'échantillons de terre selon la norme française (X31-105 : 1983 F) (AFNOR, 1985). Le principe de cette méthode consiste à déterminer à l'aide d'un calcimètre de Bernard (photo III-1), le volume de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) dégagé sous l'action d'un acide fort à température ambiante pour un échantillon séché préalablement à 105 °C.

➤ **Méthode** : On introduit la prise d'essai 0,300 g de HT-CO<sub>3</sub>, séchée préalablement à 105°C, dans la fiole à réaction à tubulure latérale. A l'aide d'une pipette à bout recourbé, on remplit au  $\frac{3}{4}$  l'appendice latéral avec de l'acide chlorhydrique ( $\rho_{20} = 1,19 \text{ Kg/l}$ ) dilué au  $\frac{1}{3}$  en prenant soin de ne pas le verser sur la prise d'essai. On relie la fiole au calcimètre puis on équilibre les

pressions en ramenant au zéro du tube gradué, le niveau d'eau de l'ampoule par le dispositif prévu.



**Photo III-1:** Schéma d'un calcimètre de Bernard.

On verse la solution d'acide contenu dans le tube sur la prise d'essai en inclinant la fiole et on agite énergiquement, en tenant la fiole par le bouchon. On repose ensuite la fiole et on laisse la réaction se poursuivre. Pendant ce temps, le gaz dégagé a refoulé l'eau du tube vers l'ampoule. On fait descendre l'ampoule, de façon que le niveau d'eau dans les deux parties de l'appareil soit sur une même horizontale. On suit et on équilibre en permanence le niveau d'eau du tube gradué et celui de l'ampoule. Une fois que le niveau de l'eau dans les deux parties soit parfaitement immobilisé ce qui indique que la réaction est terminée. La graduation lue sur le tube gradué est le volume  $V$  (mesuré en  $\text{cm}^3$ ) du gaz dégagé.

Dans les mêmes conditions de température et avec les mêmes réactifs, on étalonne le calcimètre de Bernard avec des prises d'essai de 0,050 - 0,100 - 0,150 - 0,200 g de carbonate de calcium pur et séché préalablement à 105 °C. On note les volumes correspondants du gaz dégagé (figure III-15).

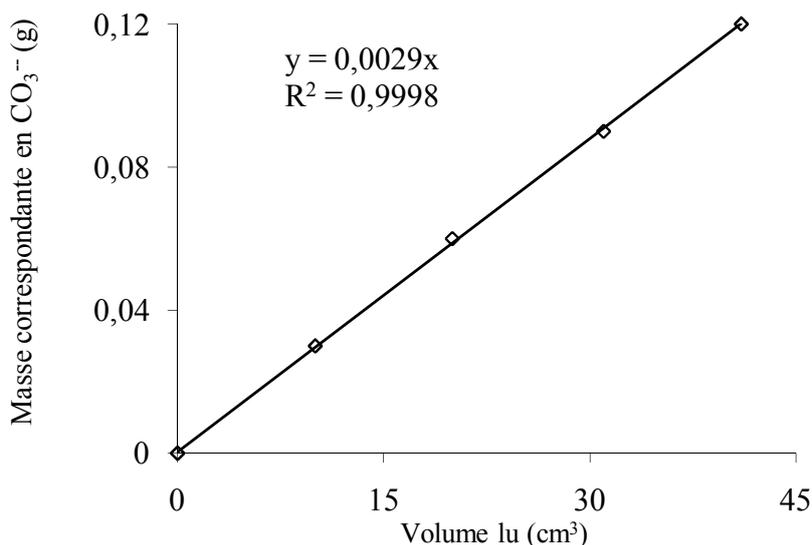


Figure III-15: Courbe d'étalonnage du calcimètre de Bernard.

➤ **Exploitation des résultats** : Nous avons obtenu, pour notre échantillon (HT-CO<sub>3</sub>), un volume moyen de 22 cm<sup>3</sup> ce qui correspond à une valeur de c.e.a d'environ :

$$\text{c. e. a} = 354 \text{ mmole /100g d'argile}$$

La valeur de la capacité d'échange anionique de l'échantillon HT obtenue est supérieure à celle observée pour l'hydrotalcite naturelle (330 mmole/100g) (Hourri et al., 1999). Cette différence pourrait être attribuée à la présence d'impuretés associées à l'hydrotalcite naturelle.

#### III- 4. Mesure de la de la surface spécifique

La surface spécifique d'une argile est dépendante de la méthode de mesure. Les méthodes de mesure de la surface spécifique peuvent être groupées dans deux catégories principales (Yukselen et Kaya, 2006 ; Konrad et al., 2008), à savoir :

- L'adsorption de gaz, qui mesure la surface spécifique externe des particules par l'adsorption des molécules simples, telles que l'azote (N<sub>2</sub>) (Brunauer et al., 1938) ou la vapeur d'eau.
- L'adsorption des molécules, qui mesure la surface spécifique totale des particules par l'adsorption des liquides polaires, tels que l'éthylène glycol, l'éthylène glycol mono éthylique éther, le Bleu de méthylène (Hang et al., 1970 ; Konrad et al., 2008), et plusieurs autres molécules polaires. Dans les méthodes d'adsorption de gaz, la surface spécifique est déterminée à partir de relations entre la pression appliquée et le volume d'un gaz forcé à pénétrer à travers l'échantillon, selon la théorie d'adsorption de gaz de Brunauer, Emmett, and Teller (BET). Cette technique est développée sur un échantillon sec. Cette méthode nécessite

un prétraitement thermique des échantillons (dégazage) afin d'enlever tous les gaz préalablement adsorbés. Ce prétraitement appliqué aux argiles gonflantes, entraîne la fermeture des feuillets donc l'inaccessibilité des surfaces internes aux molécules gazeuses comme N<sub>2</sub>. De plus, l'azote (N<sub>2</sub>) qui est un gaz neutre, ne peut pas pénétrer entre les couches des argiles gonflantes (Hang et al., 1970 ; Konrad et al., 2008). C'est la raison pour laquelle la valeur de la surface spécifique obtenue par cette méthode se réfère seulement à la surface externe de l'argile. Toutefois, pour estimer la surface spécifique externe et interne des silicates minéraux gonflants, on utilise la rétention des liquides chargés. Dans le cas de nos échantillons nous avons adopté la méthode utilisant le bleu de méthylène, du fait qu'elle est précise et a fait l'objet de plusieurs publications (Kahr et al., 19985 ; Santamarina et al 2002 ; Yukselen et al., 2008).

#### III- 4. 1. Mesure de la surface spécifique par l'adsorption du Bleu de méthylène

La surface spécifique est calculée à partir du point de floculation optimum (*P.F.O.*). C'est le premier point sortant de la pente à 45° de la courbe représentant la quantité de B.M adsorbée en fonction de la quantité de B.M ajoutée pour 100 g d'argile (figure III-14). La surface spécifique est déterminée selon l'équation 3 (Hang et al., 1970):

$$Ssp = Q_f \cdot A_m \cdot N, \quad (3)$$

où  $Q_f$  est la quantité de B.M. fixée (meq/100g) quand la surface est totalement couverte ;  $A_m$ , est la surface occupée par une molécule de B.M prise égale à 130 Å<sup>2</sup> (Hang et Brindley, 1970) et  $N$ , est le nombre d'Avogadro. La valeur de la surface spécifique de l'argile SM-Na, déduite de l'équation 3, est de l'ordre :

$$Ssp = 780 \text{ m}^2/\text{g}.$$

Cette valeur est de même ordre de grandeur que celles citées dans la littérature pour des smectites de différentes origines (Indraratne et al., 2007).

#### III- 4. 2. Mesure de la surface spécifique par l'adsorption de N<sub>2</sub>

La surface spécifique de la SM-Na déterminée par l'isotherme d'adsorption et désorption de N<sub>2</sub> est estimée à 61 m<sup>2</sup>/g. Cette valeur est de même ordre de grandeur que celles de la littérature pour des smectites de différentes origines (Husten et al., 1999). Pour l'argile intercalée on note une augmentation de la surface spécifique 3 fois plus que l'argile sodique 181 m<sup>2</sup>/g, ceci est probablement dû à ce que les feuillets de l'argile SM-I sont alors maintenus

écartés par les espèces intercalées lors du prétraitement appliqué aux argiles gonflante avant la mesure de sa surface spécifique.

#### III- 5. Analyse par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge fournit des renseignements précieux sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux (Farmer, 1976 ; Bakhti et al., 2001). Elle complète et supplée souvent l'analyse par diffraction des rayons X.

##### III- 5. 1. Argiles brute et purifiée

L'examen des spectres FTIR des argiles brute et purifiée (B-B et SM-Na) (figure III-16) conduits aux constatations suivantes :

- Un épaulement au environ de 3634 et 917  $\text{cm}^{-1}$  attribuable aux vibrations de valence et de déformation respectivement des hydroxyles dans les espèces (Al-OH) de structure de la couche octaédrique de la beidellite et de la kaolinite (Lahodny & Khalaf, 1994);
- une bande large à 3465  $\text{cm}^{-1}$  due aux vibrations de valence des hydroxyles (H-O-H) des molécules d'eau sorbées dans l'espace interfoliaire (Kooli et al., 2016);
- une bande à 1638  $\text{cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations de déformation H-O-H due aux molécules d'eau adsorbées entre les feuillets (Farmer, 1976).
- une bande d'absorption intense située à 1033  $\text{cm}^{-1}$ , qui caractérise les phyllosilicates (Besson et al., 1987), correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans l'argile purifiée (B-Na), elle est déplacée vers 1042  $\text{cm}^{-1}$ ;
- et les bandes situées entre 523- 478  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-M, M peut être Mg, Al ou Fe (Farmer, 1976).

##### III- 5. 2. Argile modifiée

Le spectre I.R de l'argile intercalée (SM-I) (figure III-16) montre que :

- l'élargissement de la bande 3466  $\text{cm}^{-1}$ , qui pourrait être attribué à l'existence d'une structure de Keggin  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  (Acemana et al., 1999), mise en évidence par analyse aux rayons X aux petits angles ;
- la diminution de l'intensité du pic caractéristique à la vibration de déformation des molécules d'eau intercalées et adsorbées (1641  $\text{cm}^{-1}$ ), due probablement à l'insertion de polycations dans l'espace interfoliaire.
- une légère augmentation de l'intensité de la bande 478  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de déformation du groupe Al-O, due à l'intercalation des polycations aluminiques.

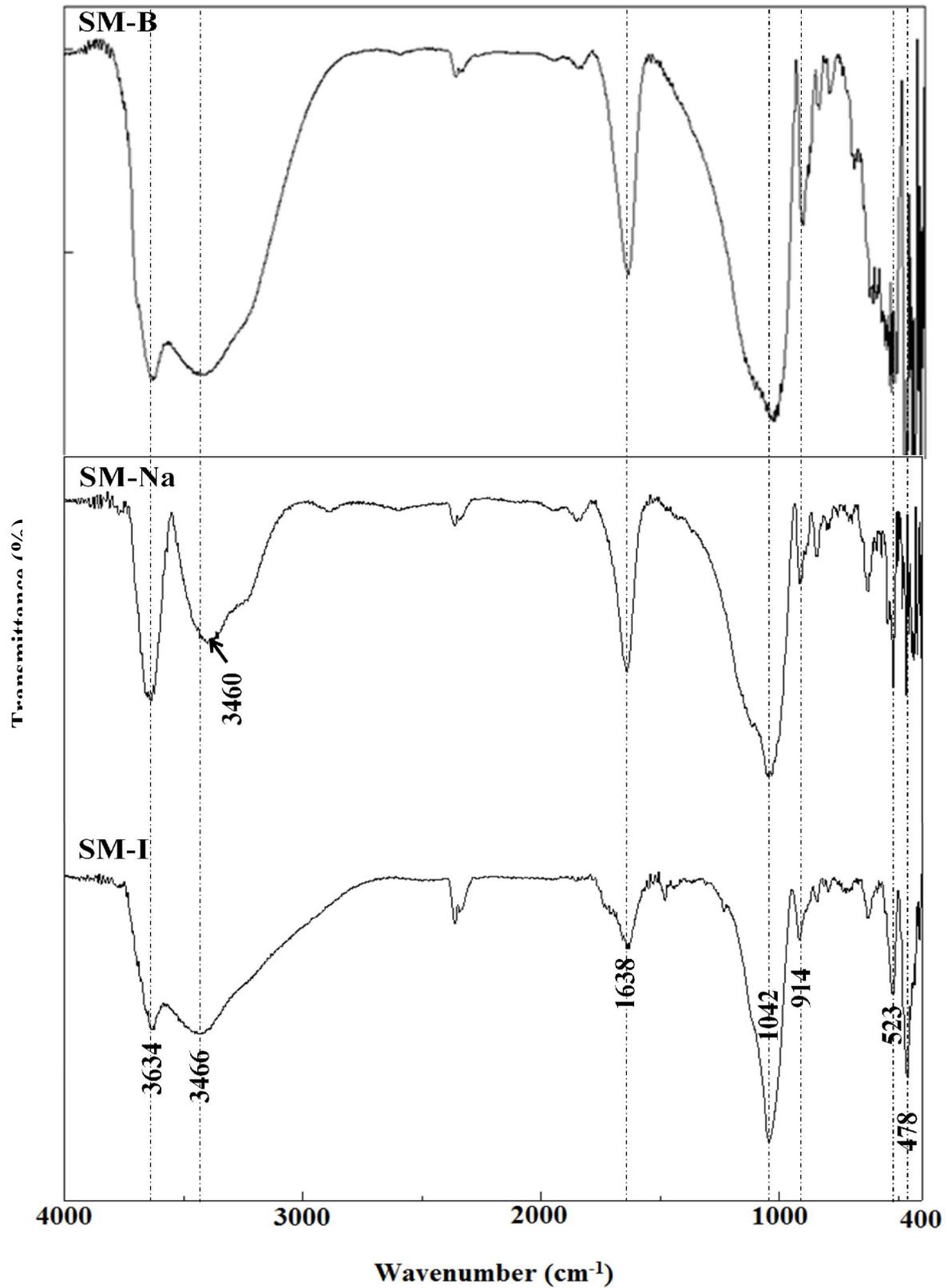


Figure III-16: Spectres IR de l'argile brute (B-B), l'argile purifiée (SM-Na) et l'argile intercalée (SM-I).

### III- 5. 3. Argile anionique de synthèse

Le spectre infrarouge de l'argile anionique de synthèse HT-CO<sub>3</sub> (figure III-17a) est comparable à ceux de la littérature (Ulibarri et al., 1994; You et al., 2001 ;Wang et al., 2007). On y observe :

- une bande d'absorption centrée à 3448 cm<sup>-1</sup>, attribuée aux vibrations de valence des groupements d'hydroxyle de feuillets (νOH) et des molécules d'eau adsorbées et intercalées, l'intensité et la position de cette dernière dépendent au taux d'hydratation ;
- une bande à 1635 cm<sup>-1</sup> attribuée aux vibrations de déformation (δH-OH) des molécules d'eau intercalées et adsorbées ;
- deux bandes d'absorption vers 1360 cm<sup>-1</sup> et 788 cm<sup>-1</sup> attribuables aux ions carbonate interfoliaires ;

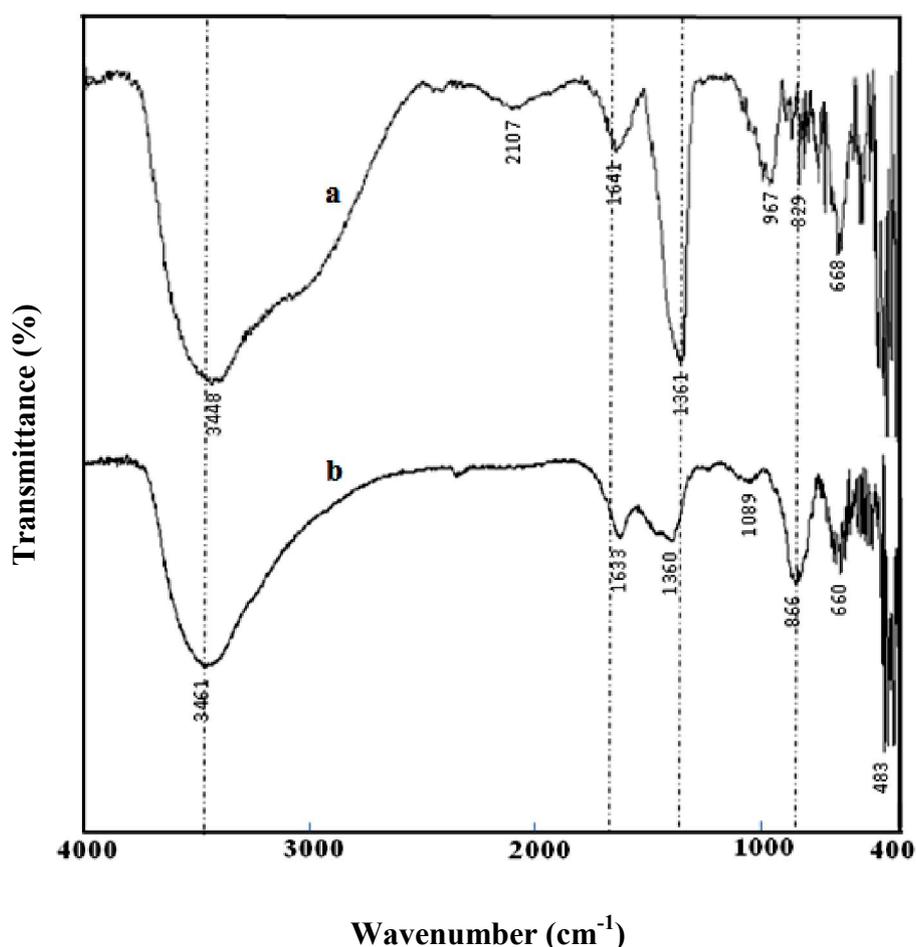


Figure III-17: Spectres IR de : (a) HT-CO<sub>3</sub> et (b) son produit de calcination HT-C.

- enfin, trois bandes à 669, 549 et 453 cm<sup>-1</sup> qui correspondent à des vibrations caractéristiques des liaisons Mg-O et Al-O.

Le spectre infrarouge du matériau calciné HT-C (figure III-17b) montre la diminution relative de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques des molécules d'eau. En outre, on y observe que la bande située à  $1360\text{ cm}^{-1}$  est encore détectable. La présence de cette dernière serait due à une contamination par le dioxyde de carbone atmosphérique.

#### III- 5. 4. Argile anionique sous forme de formulations hydrotalcite/herbicide (Nanoherbicides)

Les spectres infrarouges des différents complexes préparés sont présentés dans les figures III-18 et 19. La présence des anions d'herbicides Imazamox et Bispyribac dans les formulations hydrotalcite/herbicide préparés est vérifiée par comparaison des spectres IR obtenus pour ces matrices avec ceux de l'hydrotalcite et des herbicides correspondant. En effet, Les spectres montrent la présence de nouvelles bandes caractérisant les deux espèces ioniques d'Imazamox et de Bispyribac.

➤ **Complexes HT IMZA RE et DS** (figure III-18) : L'apparition d'une bande à  $1696\text{ cm}^{-1}$ , due aux vibrations C=O du groupe arylcarboxylique et une bande à  $1650\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations C=O avec des liaisons d'hydrogène interne de l'acide (Ballemey et al., 1975). Cette dernière bande est à peine détectée car elle est masquée par la vibration de déformation de l'eau d'hydratation de HT-CO<sub>3</sub>. L'apparition de bandes situées entre  $1465\text{--}1369\text{ cm}^{-1}$  relatives aux groupements quinoniques (C=O) et aromatiques ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) conjugués (C=C), aux liaisons (C=O) et aux liaisons peptidiques (N-H) attribuées aux molécules d'Imazamox (Cabrer et al., 2015) associées aux complexes hydrotalcite/Imazamox élaborés.

➤ **Complexe HT BIS RE** (figure III-19) : L'apparition de nouvelles bandes d'absorption attribuables aux molécules de Bispyribac en l'occurrence la bande à  $1465\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de d'élongation de groupement C=C de cycle de benzène (Costa et al., 2008) et la bande à  $1368\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation des anions carboxylates provenant de l'ionisation de Bispyribac (Silverstein and Webster, 1998).

➤ Enfin, pour les spectres des nanoherbicides, nous constatons une diminution de l'intensité de la bande située entre  $4000\text{ et }3000\text{ cm}^{-1}$  attribuées à la vibration de valence des groupements OH des molécules d'eau interlaminaire liées aux carbonates de la phase HT-CO<sub>3</sub>. Ceci justifie la présence des anions de pesticides dans l'espace interfoliaire de l'hydrotalcite et confirme les résultats de DRX.

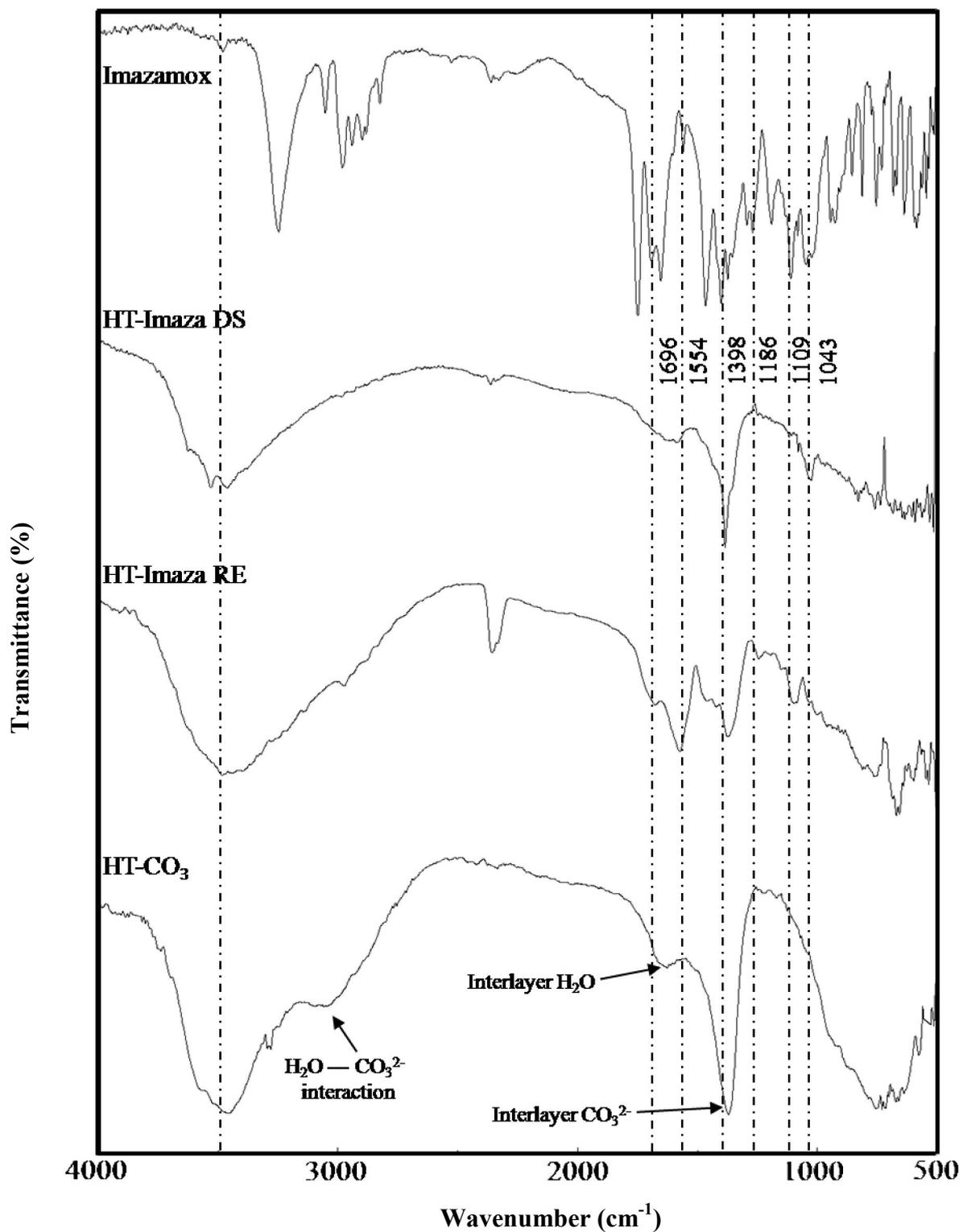


Figure III-18 : Spectres IR de l'Imazamox, HT-CO<sub>3</sub> et des complexe HT-IMZA DS et HT-IMZA RE

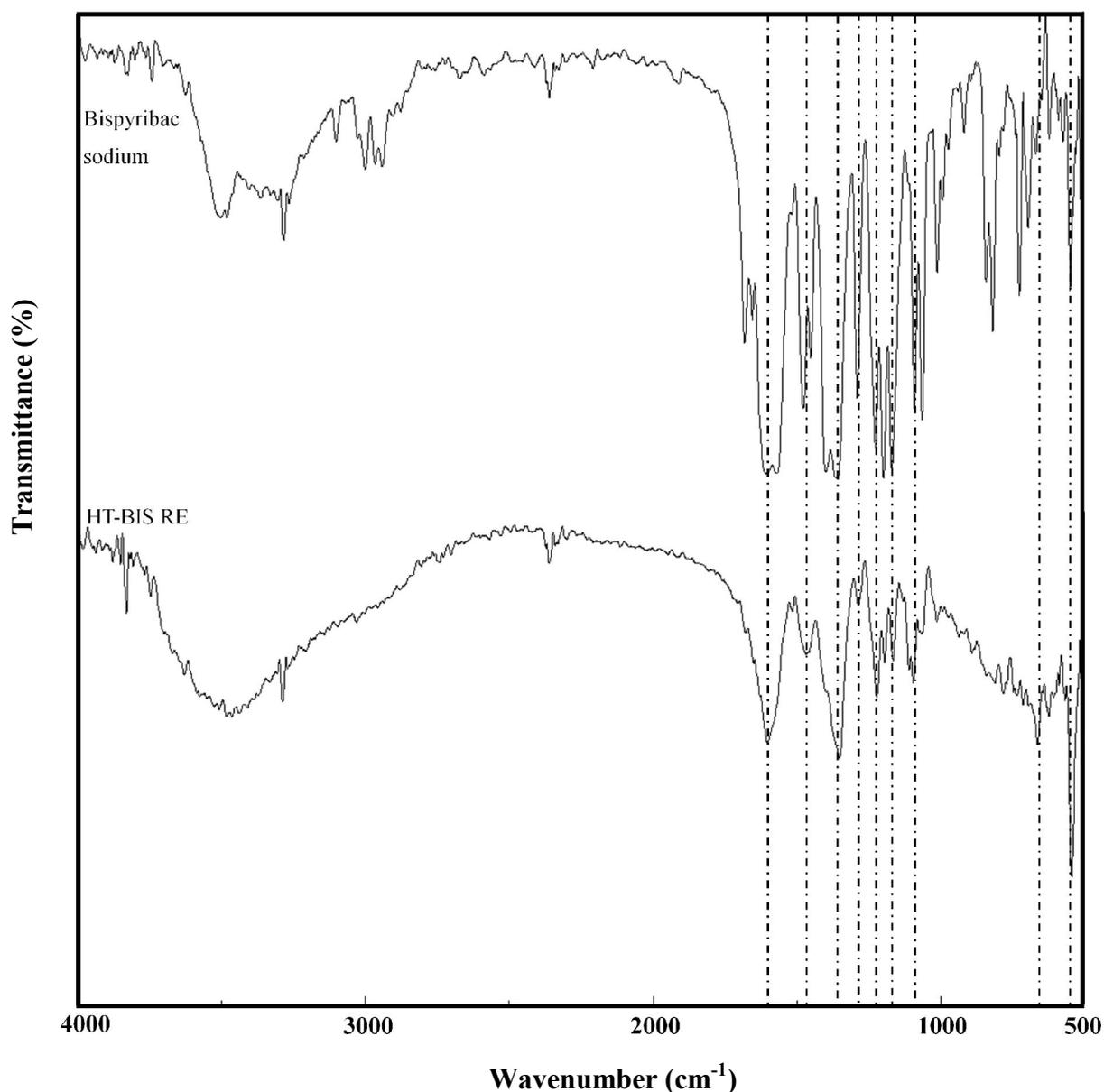


Figure III-19 : Spectres IR du Bispyribac et du complexe HT-BIS RE

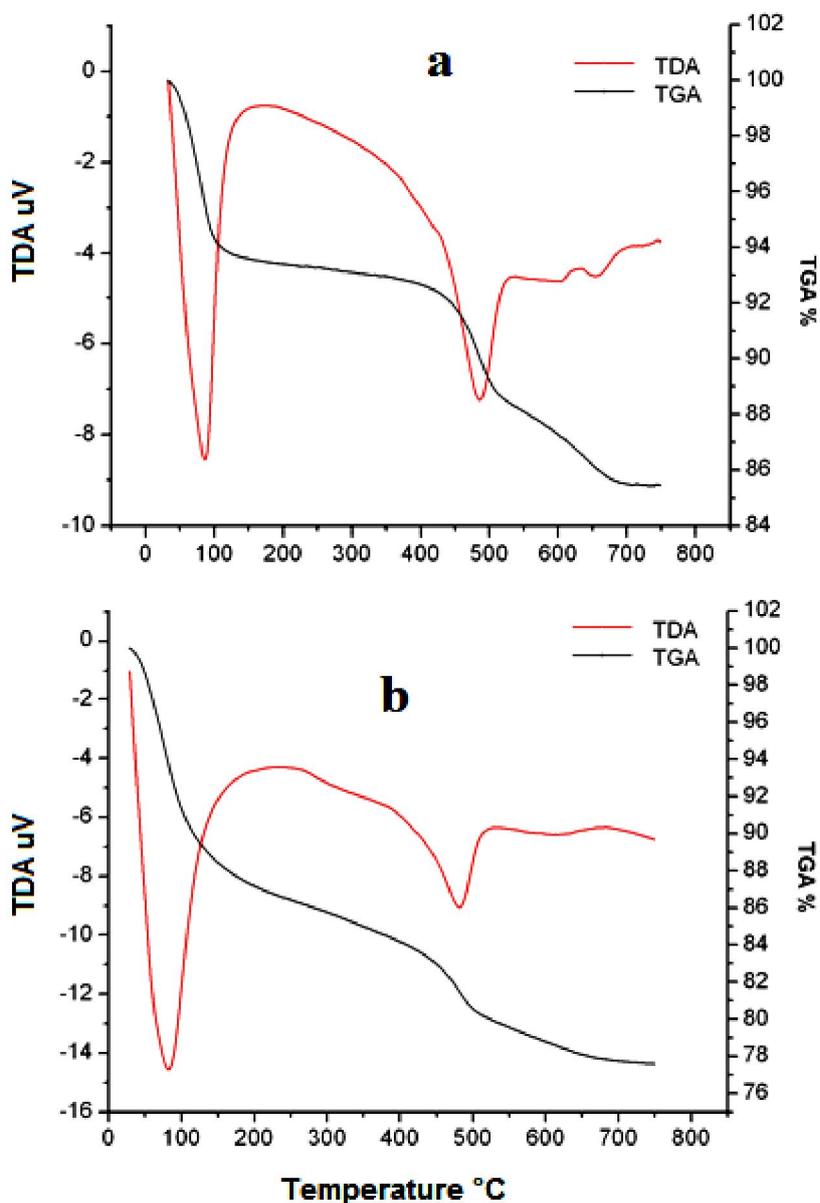
### III- 6. Analyse thermique différentiel et thermogravimétrie ATD-ATG

#### III- 6. 1. Argiles naturelles purifiée et modifiée

La courbe thermodifférentielle (Figure III-20 a et b), fait apparaître les pics caractéristiques des argiles (Ayari et al., 2005 ;Bentouami et al., 2006 ;Bergaya et al., 2006 Suzuki et al., 2008);

➤ Les smectites se manifestent par la présence de deux pics, le premier s'étale entre 30 et 120 °C, qui correspond au départ de l'eau d'hydratation hygroscopique et/ou d'hydratation des cations interfoliaires (accompagné d'une perte de masse (6%)) et le deuxième qui se place

entre 650 et 700 °C et correspond au départ de l'eau de constitution (figure III-20 a) (Ayari et al., 2005 ; Bergaya et al., 2006).



➤ **Figure III-20:** Courbes de l'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG) des argiles : (a) (SM-Na) et (b) (SM-I).

➤ La présence de la kaolinite est caractérisée par un pic endothermique avec un maximum vers 530 °C, est dû au départ de l'eau de constitution. Il en résulte du métakaolin de structure mal organisée (Bakhti et al., 2001).

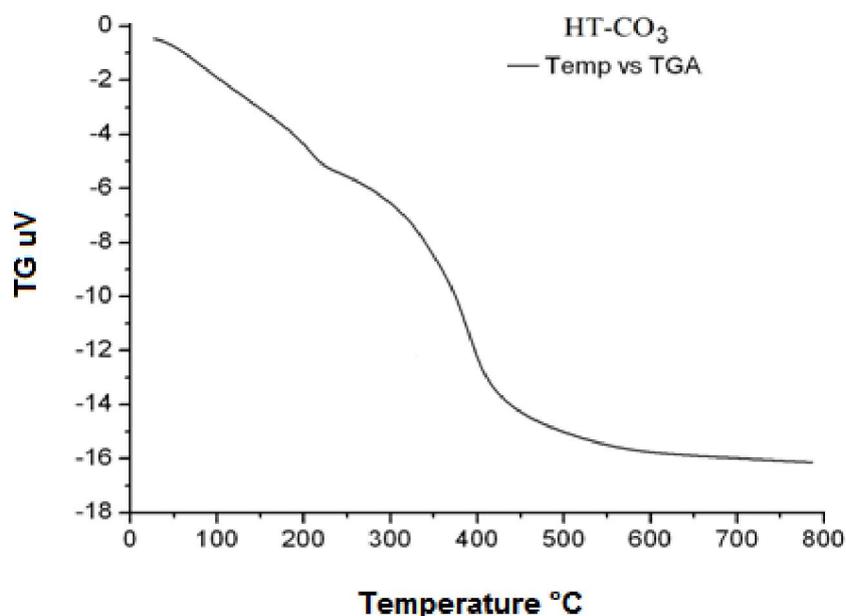
➤ Pour l'argile intercalée (SM-I) (figure III-20b), les courbes d'ATD et TG sont presque similaires à ceux du matériau SM-Na. La seule différence entre les deux réside dans les quantités d'eau perdues. En effet, l'argile SM-I présente une perte de masse relativement plus

importante due probablement à la présence des cations de polyhydroxydes d'aluminium (Bergaya et al., 2006).

#### III- 6. 2. Argile anionique de synthèse

La figure III-21 montre la courbe de l'analyse par ATG de l'hydrotalcite de synthèse, la courbe montre un profil de décomposition typique d'une phase Mg-Al- CO<sub>3</sub>, qui peut être divisé en deux parties bien distinctes (Pesic et al., 1992 ; Roelofs et al., 2002 ;Shekoochi et al., 2016) :

- La première qui se produit de la température ambiante à 230°C atteint 17% de la masse initiale. Elle représente la perte des molécules d'eau adsorbées et de l'eau interfoliaire.
- La seconde perte de masse d'environ 26% se situe de 230°C à 430°C et elle correspond à la perte de l'eau de constitution et des carbonates interfoliaires.



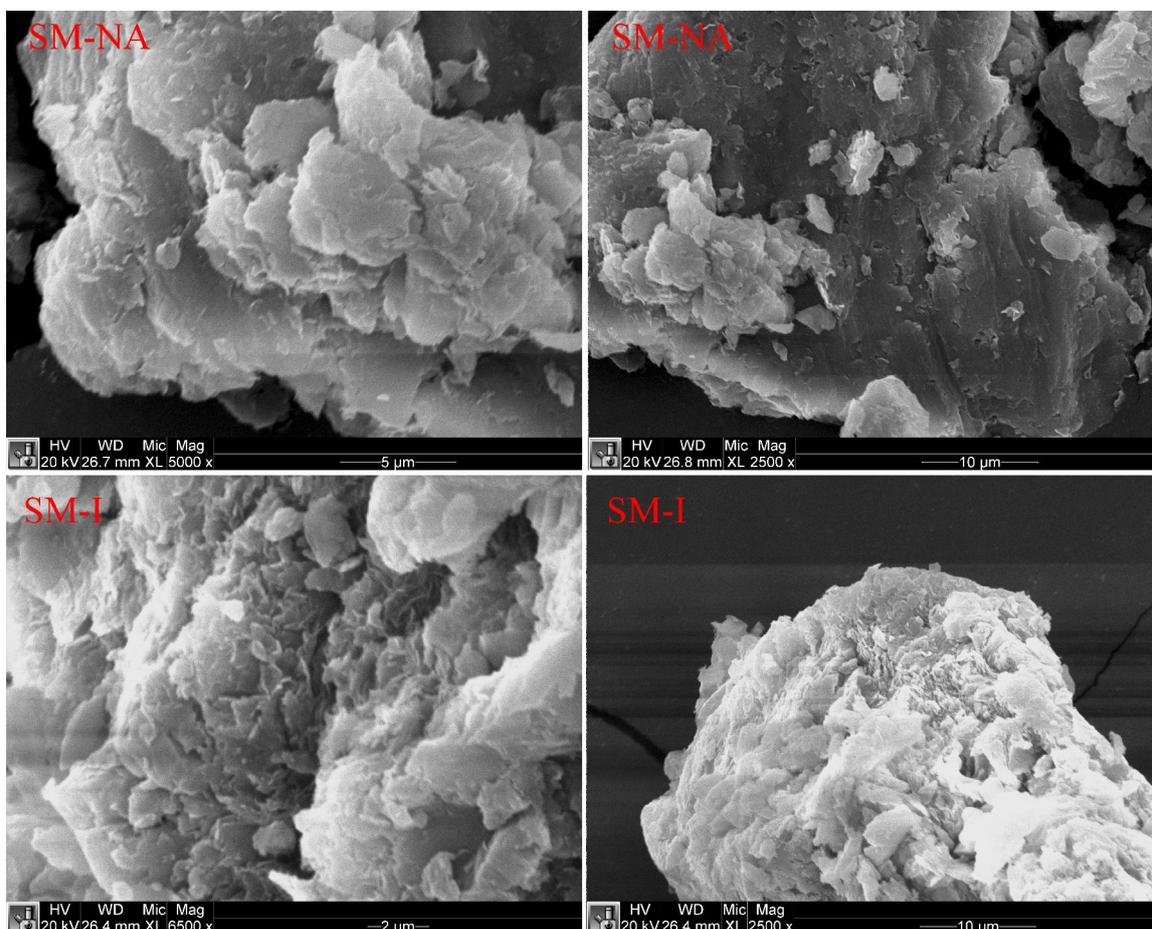
**Figure III-21:** Courbe de l'analyse thermique de l'hydrotalcite (HT-CO<sub>3</sub>)

#### III-7. Microscopie électronique à balayage

##### III- 7. 1. Argiles naturelles purifiée et modifiée

La photo III-2 présente les clichés de microscopie électronique à balayage des matériaux SM-Na et SM-I. Nous observons que l'argile SM-Na se présente sous forme d'agrégats de feuillets. Ces derniers de forme pétaloïde, caractéristique des smectites (Huang et al., 2015), irréguliers et n'ont pas de limites définies (Mouzon et al., 2016 ; Özkan et al., 2016).

Le cliché de MEB de l'argile intercalée par des polycations aluminiques (SM-I) révèle une structure poreuse et pelucheuse plus ouverte que celle de l'argile SM-Na. Ce qui est en accord avec les observations d'autres auteurs (Altunlu and Yapar, 2007). L'argile devient plus rugueuse avec quelques petites écailles feuilletées observées sur sa surface. Cette modification de la structure de la surface de l'argile, après modification, semble-t-il a contribué à l'augmentation de sa surface spécifique (Salerno & Mendioroz, 2002; War et al., 2006; Zeng et al., 2013 ; Kumararaja et al., 2017).



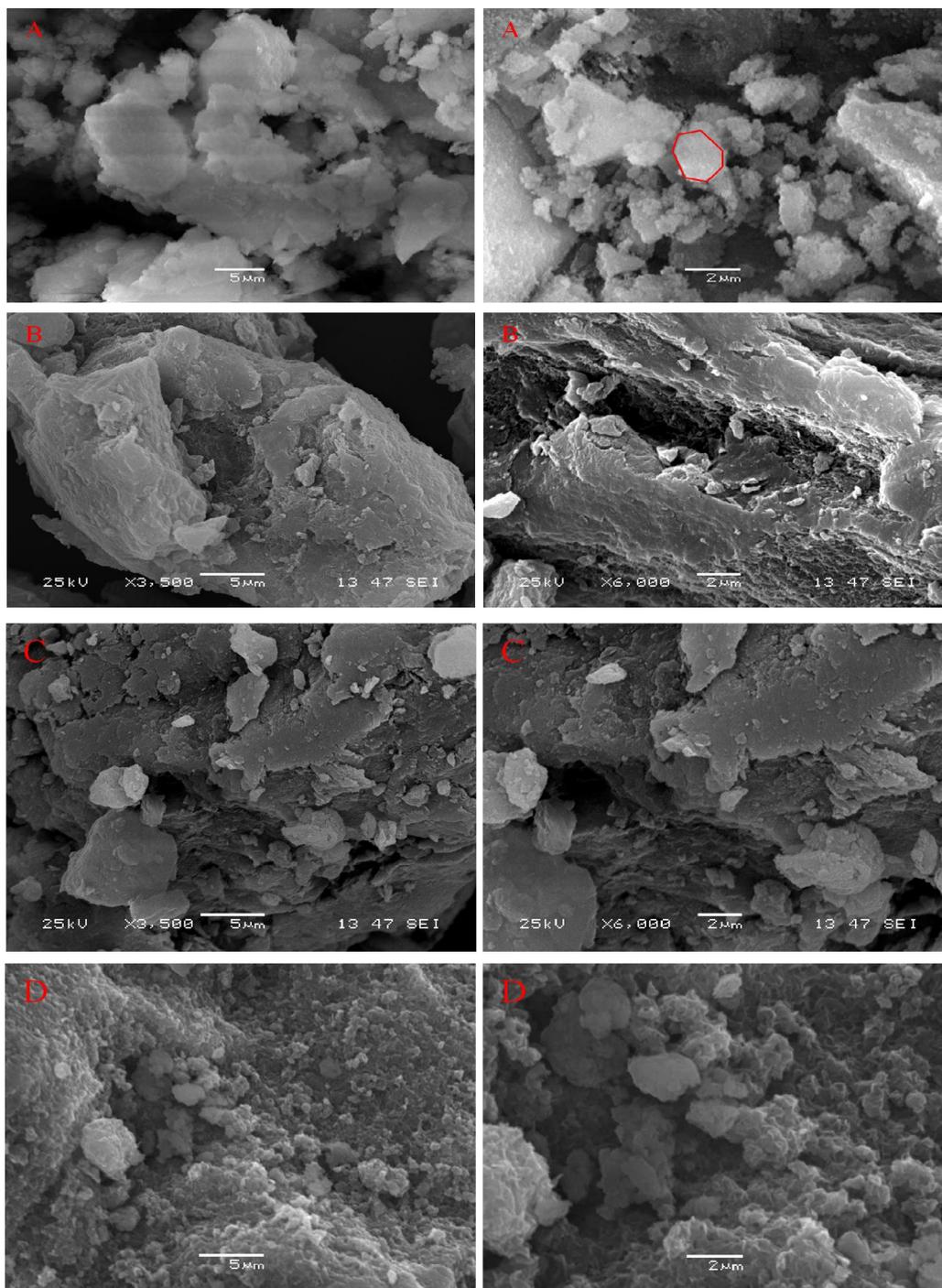
**Photo III-2:** Clichés de MEB de l'argile sodique (SM-Na) et intercalée (SM-I)

#### III- 7. 2. Argile anionique de synthèse et les matériaux nano-composites

Les clichés MEB de l'hydrotalcite (photo III-3A). Présentent des cristaux minces hexagonaux et bien développés en forme de plaquette de taille inférieure à  $1\mu\text{m}$ , typique d'une structure lamellaire (Bergaya et al., 2006). Ces cristaux forment des empilements denses en accord avec la structure des composés de type hydrotalcite (Carja et al., 2002).

### Chapitre III : Caractérisation des matériaux étudiés

Les clichés des complexes nanocomposites HT-IMZA DS, HT-IMZA RE et HT-BIS RE montrent que ses matériaux possèdent une structure lamellaire moins dense et non poreuse. Ils se présentent sous forme d'agglomérats non-réguliers et ceci peut être relié à la présence des molécules d'herbicides dans l'espace interfoliaire de l'hydrotalcite (Costa et al., 2008).



**Photo III-3 :** Clichés de MEB des matériaux préparés (A), hydrotalcite, (B) HT-IMZA RE, (C) HT-IMZA DS, (D) HT-BIS RE.

**III- 8. Caractérisation de l'échantillon du sol**

Les caractéristiques de l'échantillon du sol utilisé dans cette étude sont présentés dans le tableau III-7, le sol est classé comme sableux-limoneux avec une abondance de la fraction du sable grossier plus de 71%, de pH alcalin et pauvre en matière organique (1,2%) avec un rapport C/N égal 10%.

**Tableau III-8 : Caractéristiques physico-chimiques du sol**

pH <sub>(H<sub>2</sub>O)</sub>	CaCO <sub>3</sub> (%)	C.O (%)	Matière organique (%)	Carbone inorganique (%)	Carbone organique (%)	Carbone total (%)	N Kjeldahl (%)
8,28	5,60	0,69	1,18	0,60	0,90	1,40	0,06
Sable grossier (%)		Sable fin (%)		Limon (%)	Argile (%)	Classe texturale	
71,9		8,4		7,1	12,6	Sableux- limoneux	

La nature des argiles de la fraction fine du sol a été déterminée par l'analyse par diffraction aux rayons X. Pour cela, la fraction inférieure à 2µm, extraite de l'échantillon du sol, est agitée pendant deux heures dans une solution de normale chlorure du cation choisi pour saturer la capacité d'échange. Après centrifugation et élimination de l'excès de solution, on renouvelle deux fois l'opération. La phase solide, lavée plusieurs fois jusqu'à test négatif au nitrate d'argent. Deux gouttes de suspension argileuse de chaque échantillon sont étalées sur une lame pour la confection des lames orientées. Nous avons choisi les cations K<sup>+</sup> et Mg<sup>2+</sup>. La saturation par le magnésium a été effectuée pour identifier la présence des argiles gonflantes, car cette dernière donne une distance basale à 14 Å et se déplace à 17 Å après une saturation par l'éthylène glycol. Tandis que la saturation par le K<sup>+</sup> pour différencier entre les smectites et vermiculite (Thorez, 1976 ; Vali et al., 1992).

Le diagramme de diffraction des rayons X, obtenu à partir de poudres désorientées (Figure III-22), met en évidence la présence des raies caractéristiques de quartz aux environs de 3,33, 1,81 et 1,54 Å, de feldspath à 3,22 Å, de la calcite à 3,06 et 2,27 Å et d'une phase argileuse à 4,25 Å. Les diagrammes de DRX, orientée et séchée à l'air ambiant, de la fraction fine saturée au Magnésium ou au potassium montrent la présence de deux pics à 10 et 7 Å, ce qui indique

que la fraction argileuse est composée essentiellement par l'illite et de la kaolinite respectivement. Le non déplacement de la raie principale (001) après saturation au Magnésium indique l'absence des argiles gonflante (smectite et vermiculite).

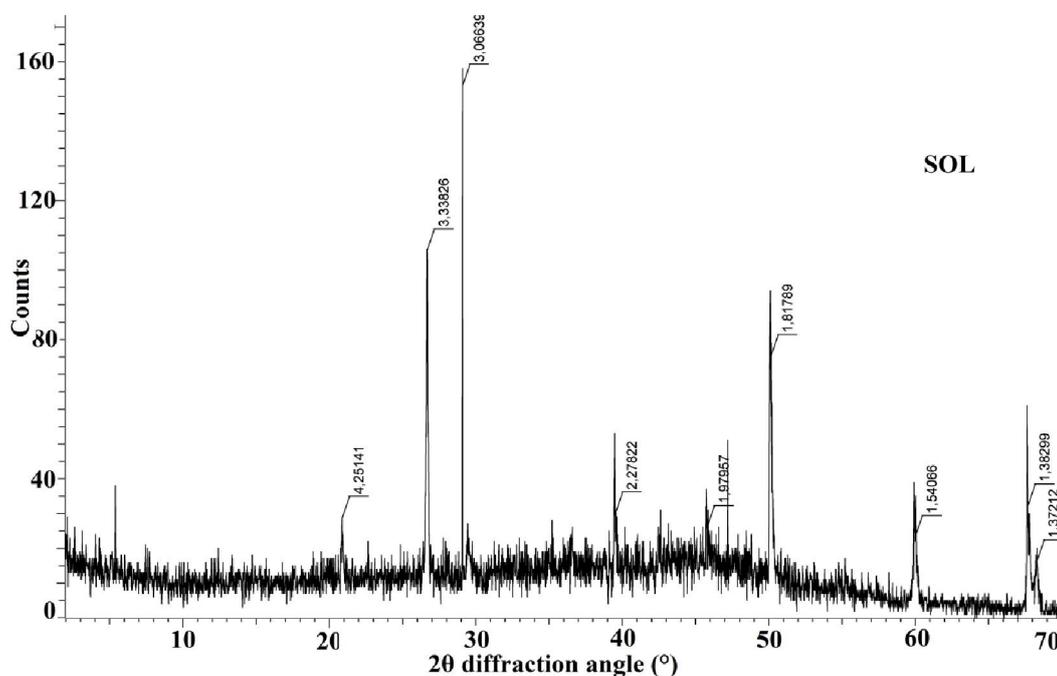


Figure III-22 : Diagramme de RX de l'échantillon du sol.

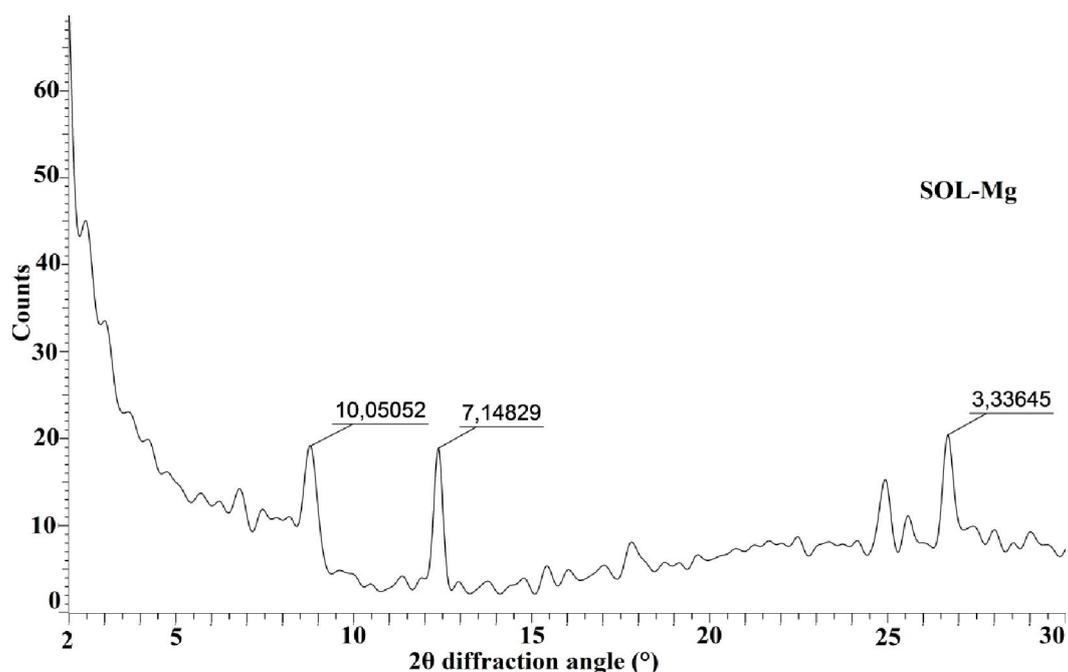


Figure III-23 : Diagramme de RX de la fraction fine extraite du sol et saturée par  $Mg^{2+}$ .

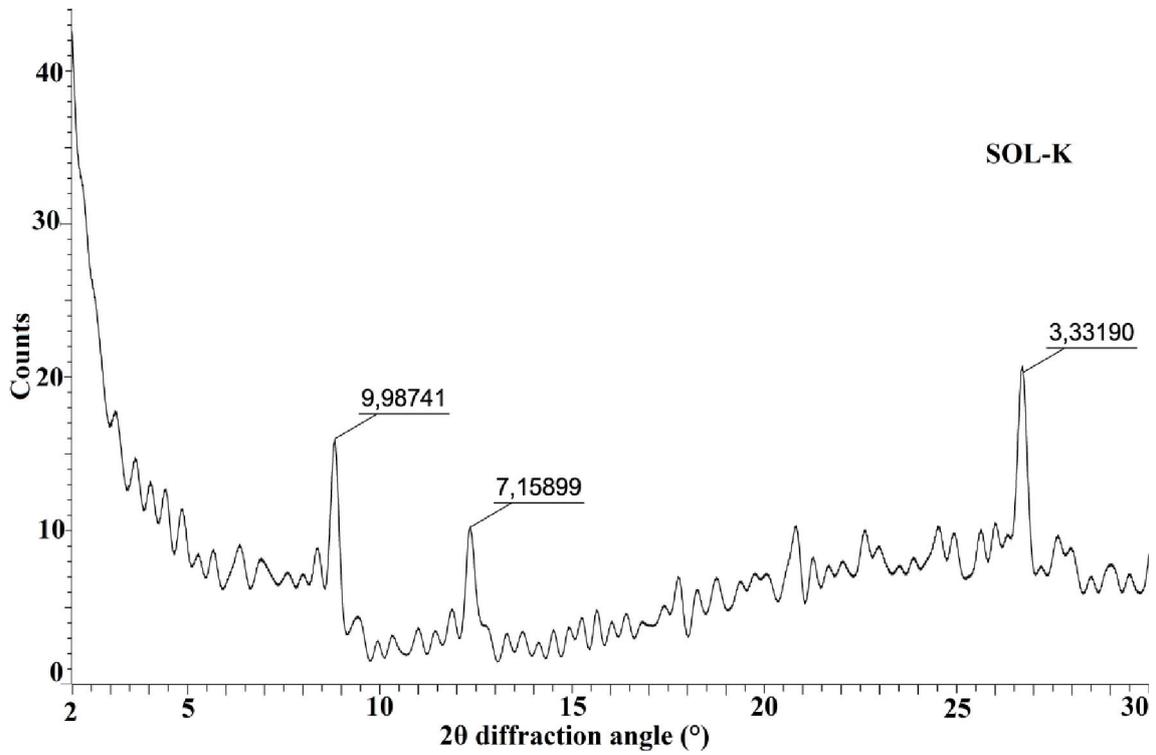


Figure III-24 : Diagramme de RX de la fraction fine extraite du sol et saturé par  $K^+$ .

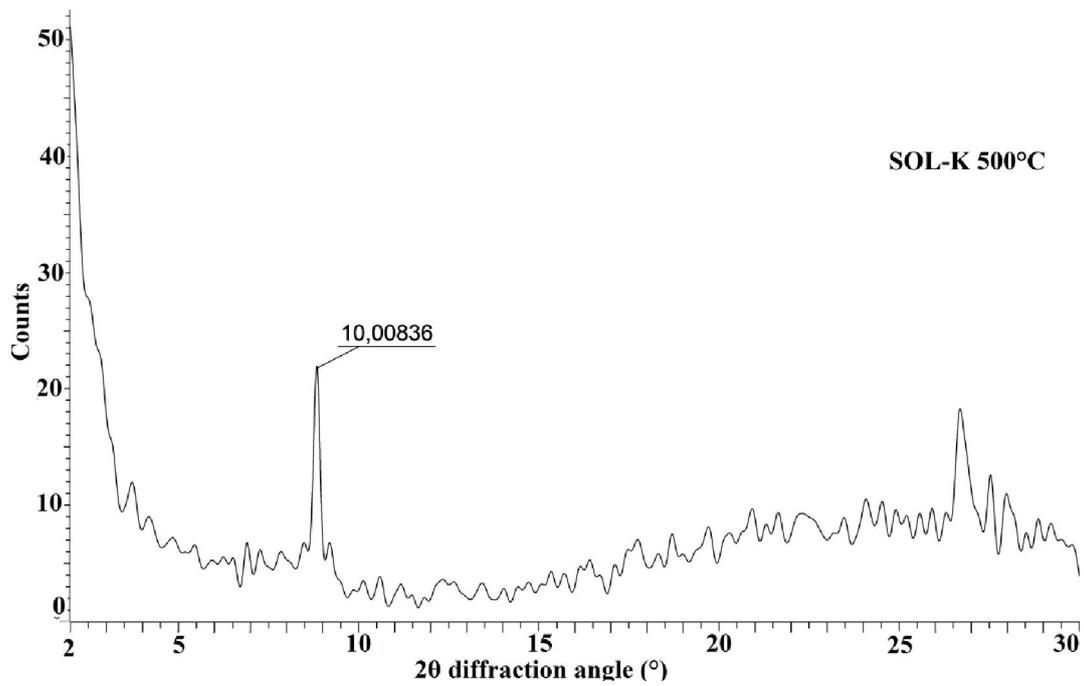


Figure III-25 : Diagramme de RX de la fraction fine extraite du sol, saturée au potassium et calcinée à 500°C.

#### Références bibliographiques

- Acemana S, Lahav N, Yariv S. 1999. A thermo-FTIR-spectroscopy analysis of Al-pillared smectites differing in source of charge, in KBr disks. *Thermochimica Acta*, 340–341 : 349–366
- Altunlu M and Yapar S. 2007. Effect of OH<sup>-</sup>/Al<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup>/clay ratios on the adsorption properties of Al- pillared bentonites. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, 306 (1-3) : 88-94
- Ayari F, Srasra E, Trabelsi-Ayadi M. 2005. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination*, 185( 1–3) : 391-397
- Bakhti A, Derrich Z, Iddou A, Larid M. 2001. A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites. *European journal of soil science*, 52, 683–692
- Bakhti A, Ouali M. S. 2005. Sorption of chromate ions on a calcined synthetic Hydrotalcite. *Water research Quality*, 40:177-183.
- Bakhti A. 2005. Elimination de polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées, Thèse de Doctorat, Université DJILALI LIABES SIDI BEL ABBES.
- Bentouami A, Ouali M.S. 2006. Cadmium removal from aqueous solutions by hydroxy-8 quinoleine intercalated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293: 270–277
- Bergaya F, Theng B. K. G, Lagaly G. 2006. Handbook of Clay Science (developments in clay science). *Elsevier*, 2006 - 1224 pages
- Bergaya F, Stroiazzo J.P, Trauth N, Van Damme H. 1986. Caractérisation de la fraction fine de trois argiles de gisements exploités comme substance utile en France, Tunisie, Arabie. *Clay Minerals*, 21 : 965-970.
- Bergaya F. 2008. Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107(1):141-148
- Bouna L, Rhouta B, Daoudi L, Maury F, Amjoud M, Senocq F, Lafont MC, Jada A, Aït Aghzzaf A. 2012. Mineralogical and physico-chemical characterizations of ferruginous beidellite-rich clay from agadir basin (morocco). *Clays and Clay Minerals*, 60 (3): 278-290.
- Brunauer s, Emmett P. H, Edward T. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Contribution From The Bureau Of Chemistry And Soils And George Washington University*. 60 : 309-319
- Cabrera A, Trigo C, Cox L, Celis R, Hermosín MC, Cornejo J, Koskinen W.C. 2012. Sorption of the herbicide aminocyclopyrachlor by cation-modified clay minerals. *European Journal of Soil Science*, 63 (5) : 694-700
- Cabrera A, Trigo C, Cox L, Celis R, Hermosin M. C, Cornejo J. 2008. A Comparative Study of the Use of Organoclay-Based Formulations and Organic Amendment to Reduce the Leaching of the Herbicide MCPA in Soil. ,36(12) :990–995

- Caillère S, Hénin S, Rautureau M, Minéralogie des argiles :I. Structure et propriétés physico-chimiques, *Edition INRA et Masson*. Paris, (1982).
- Cardoso L.P, Celis R, Cornejo J, Valim J. B. 2006. Layered Double Hydroxides as Supports for the Slow Release of Acid Herbicides. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 54 (16) : 5968–5975.
- Carja G, Nakamura R, Niiyama Hiroo. 2002. Copper and iron substituted hydrotalcites: properties and catalyst precursors for methylamines synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 236 : 91–102.
- Celis R , Trigo C, Facenda G, Hermosín M.C, Cornejo J. 2007. Selective Modification of Clay Minerals for the Adsorption of Herbicides Widely Used in Olive Groves. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 55 (16) : 6650–6658
- Celis R, Gámiz B, Facenda G, Hermosín M.C. 2015. Enantioselective sorption of the chiral fungicide metalaxyl on soil from non-racemic aqueous solutions: Environmental implications, *Journal of Hazardous Materials*, 35: 300-581
- Chatelet L, Bottero j.y, Yvon j, Bouchelaghem A. 1996. Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 111 : 167-175
- Chevalier Y and Dejoux J. 1982. Etude D'Une Smectite Magnésienne De Transition, A Caractéristiques Di Et Trioctaédriques Et Derivée De L'Évolution Superficielle D'une Trachydolerite De Provence. *Clay Minerals*, 17 : 349-357.
- Chui Y. C, Huang L.N, Uang C.M, Huang J.F. 1990. Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes. *Colloids and Surfaces*, 46 : 327-337.
- Carroll D.1974 . Clay Minerals: A Guide to Their X-ray Identification. *The geological society of america. INC*, 77 pages
- Costa F. R, Leuteritz A, Wagenknecht U, Jehnichen D, Häußler L, Heinrich G. 2008. Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization. *Applied Clay Science*, 38 (3–4) : 153–164
- De Roy A, Forano C, El Malki K, Besse J.-P. 1992. Anionic clays: trends in pillaring chemistry, In: *Synthesis of microporous materials* (M.L. Occelli & H.E. Robson, ed.). Van Nostrand Reinhold, New-York, USA, pp. 108—169.
- Del Hoyo C. 2007. Layered double hydroxides and human health: An overview. *Applied Clay Science*, 36: 103—121.
- Dupina J, Martinez H, Guimon C, Dumitriu E, Fehete I. 2004. Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with Dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization, *Applied Clay Science*, 27, 95–106.

- El-Nahhal Y, Undabeytia T, Polubesova T, GoldaMishael Y, Nir S. 2001. Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation. *Applied Clay Science*, 18 : 309–326
- Eugenia Roca Jalil M, Baschini M, Rodríguez-Castellón E, Infantes-Molina A, Sapag K. 2014. Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays. *Applied Clay Science*, 87 : 245–253
- Farmer V. C. 1974. Layered silicates, the infrared Spectra of Minerals. *Monograph No 4, Mineralogical Society*, Londen, pp. 331-363.
- Gámiz B, Hermosín M.C, Cornejo J, Celis R. 2015. Hexadimethrine-montmorillonite nanocomposite: Characterization and application as a pesticide adsorbent. *Applied Surface Science*, 332: 606–613
- Goh K, Lim T, Dong Z. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 42 : 1343 – 1368
- Greene-Keely (1953): The identification of montmorillonoids in clays. *Journal of Soil Science*, 4-2: 232-237.
- Hang P. T, Brindley G. W. 1970. Methylen blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays and Clays Minerals*, 18: 203-212.
- Hofmann U and Klemen R. 1950. Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung: *Z. Anorg. Allg. Chemistry*. 262 : 95-99.
- Houri B, Legrouri A, Barroug A, Forano C, Besse J. P. 1998. Use of the ion-exchange properties of layered double hydroxides for water purification, *Collection of Czechoslovak Chemical communication*, 63: 732-740.
- Huang W, Chen J, He F, Tang J, Li D, Zhu Y, Zhang Y. 2015. Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite: insight into equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Applied Clay Science*, 104: 252–260
- Hutson N. D, Hoekstra M. J, Yang R. T.1999. Control of microporosity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pillared clays : effect of pH, calcination temperature and clay cation exchange capacity. *Microporous Mesoporous Materials*, 28 : 447-459
- Indraratne S.P, Tee Boon G, Shindo H. 2007. Sorption of organic compounds by hydroxy-interlayered clays through chelation and humification processes. *Geoderma*. 139: 314–320
- Kahr G, Madsen F. T. 1995. Determination of the cation exchange capacity of the surface area of bentonite by methylen blue adsorption. *Applied Clay Science*, 9: 327-336.
- Kameda T, Yabuuchi F, Yoshioka T, Uchida M. & Okuwaki A. 2003 New method of treating dilute mineral acids using magnesium-aluminium oxide. *Water Research*, 37: 1545—1550.
- Klopprogge J.T, Hickey L, Frost R.L. 2001. Heating stage Raman and infrared emission spectroscopic study of the dehydroxylation of synthetic Mg-hydrotalcite. *Applied Clay Science*, 18 :37–49

Kooli F, Chisem I. C, Vucelic M, Jones W. 1996. Synthesis and properties of terephthalate and benzoate intercalates of Mg-Al layered double hydroxides possessing varying layer charge. *Chemistry Materials*, 8: 1969-1977.

Kooli F, Liu Y, Hbaieb K, Al-Faze R. 2016. Characterization and catalytic properties of porous clay heterostructures from zirconium intercalated clay and its pillared derivatives. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226 : 482-492

Konrad J-M, Alonso F, Gabezas V. 2008. Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. Rapport GCT-2008-01, Ministère des Transports du Québec. Pp. 54.

Koster H. M, Ehrlicher U, Gilg H. A, Jordan R, Murad E, Onnich K. 1999. Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites. *Clay Minerals*, 34 : 579-599

Kumararaja P, Manjaiah K.M, Datta S.C, Sarkar B. 2017. Remediation of metal contaminated soil by aluminium pillared bentonite: Synthesis, characterisation, equilibrium study and plant growth experiment. *Applied Clay Science*, 137 : 115–122

Lahodny S, Khalaf H. 1994. Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays. *Applied Clay Science*, 8 : 405-415.

Lambert J.-F, Poncelet G. 1997. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. *Topics in Catalysis*, 4(1) : 43–56

Mitchell J.K. 1976. Fundamentals of soil behaviour. 3<sup>rd</sup> edition John Wiley & Sons, Inc. 592 pages

Mouzon J, Iftekhar U. B, Hedlund J. 2016. The structure of montmorillonite gels revealed by sequential cryo-XHRSEM imaging. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465: 58–66

Özkan A, Semra K, Ahmet G. 2016. Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, in press

Qualité des sols, Normes françaises, Edition AFNOR, Paris (1987).

Pavan P.C, Crepaldi E.L. & Valim, J.B. 2000 Sorption of anionic surfactants on layered double hydroxides. *Journal of Colloid Interface Science*. 229: 346—352.

237Pesic L, Salipurovic S, Markovic V, Vucelic D, Kagunya W, Jones W. 1992. Thermal characteristics of a synthetic hydrotalcite-like material. *Journal of Materials Chemistry*, 2:1069-1073.

Reinholdt M. X. 2001. Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Etude structurale par spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire. Thèse de doctorat. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2001.

Roelofs J.C.A.A, Van Bokhoven J.A, Van Dillen A.J, Geus J.W. & De Jong K.P. 2002 The thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites: Effects of interlayer anions and characteristics of the final structure. *Chemistry European Journal*, 8: 5571—5578.

Runliang Z, Lizhong Z, Jianxi Z, Fei G, Tong W. 2009. Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB–Al<sub>13</sub> intercalated bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3) : 1590–1594

Salerno P, Mendioroz S. 2002. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. *Applied Clay Science*, 22: 115– 123.

Santamarina J. C, Klein K.A, Wang Y.H, Prencke E. 2002. Specific surface: determination and relevance. *Revue canadienne de géotechnique*, 39(1): 233-241,

Shekoohi K, Hosseini F, Haghighi A, Sahrayian A. 2017. Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and characterization. *Methods X*, 4 : 86–94

Silverdtein R.M, Webster F.X, Kiemle D.J. 1998. Spectrometric od determination of organic compounds. John Wiley & Sons, Inc , 7edition, 550 pages

Suquet H, Malard C and Pezerat H. 1987. Structure et proprietes d'hydratation des nontronites. *Clay Minerals*, 22 : 157-167.

Suzuki S, Sazarashi M, Akimoto T, Haginuma M, Suzuki K. 2008. A study of the mineralogical alteration of bentonite in saline water. *Applied Clay Science*, 41(3–4) :190–198

Thorez J. 1976. Practical identification of clay minerals (A handbook for teachers and students in clay mineralogy. *Editions G. LELOTTE.*, 90p.

Ulibarri M. A, Labajos F. M, Trujillano V, kagunya W, Jones W. 1994. Comparative study of the synthesis and properties of vanadate-exchanged layered double hydroxides. *Inorganic Chemistry*, 33 : 2592-2599.

Vali H, Hesse R. 1992. Identification of vermiculite by transmission electron microscopy and x-ray diffraction. *Clay Minerals*, 27 : 185-192

Volzone C, Garrido L. B. 2012. High Temperature Structural Modifications of Intercalated Montmorillonite Clay Mineral with OH-Al Polymers. *Procedia Materials Science*, 1 : 164 – 171

Wang S.L, Wang C.P. 2007. In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 292(2–3) :131–138

War D.L, Airoidi C, Lemos V.P, Angelica R.S, Viana R.R. 2006. Application of Al-PILC in the adsorption of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> models using physical and chemical adsorption. *Adv. Technol. Mater. Mater. Process.* 8 (1) : 5–12.

Weir A. H and Greene-Kelly R. 1962. Beidellites. *American Mineral*, 47 : 137-146

Xu Z.P, Niebert M, Porazik K, Walker TL, Cooper HM, Middelberg AP, Gray PP, Bartlett PF, Lu GQ. 2008. Subcellular compartment targeting of layered double hydroxide nanoparticles. *Journal of Controlled Release*, 130 (1) : 86–94.

Yang F, Liu S, Xu J, Lan Q, Fang W, Dejun S. 2006. Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: The effect of salt on emulsion formation and stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302 : 159–169

Yukselen Y , Kaya A. P.E. 2006. Comparison of Methods for Determining Specific Surface Area of soil. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 132 (7) : 931-942

Yukselen Y, Kaya, A. 2006. Prediction of cation exchange capacity from soil index properties. *Clays Minerals*, 41 (4) ; 827-837.

Yukselen Y , Kaya A. 2008. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Engineering Geology*, 102 (1–2) : 38–45

You Y, Vance G.F. & Zhao H. 2001. Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 20: 13—25.

Zonghua Q, Peng Y, Jianxi Z, Hongping H, Dong L, Shuqin Y. 2010. Influences of thermal pretreatment temperature and solvent on the organosilane modification of Al<sub>13</sub>-intercalated/Al-pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, 50(4) : 546–553

Zeng L, Wang S, Peng X, Geng J, Chen C, Li M. 2013. Al-Fe PILC preparation, characterization and its potential adsorption capacity for aflatoxin B1. *Applied Clay Science*, 83–84 : 231–237

**Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées**

**IV-1. Etude de l'adsorption du Diclofenac**

**IV-1. 1. Cinétique d'adsorption**

Les tracés des quantités de diclofenac fixées sur les argiles anioniques (HT-CO<sub>3</sub> et HT-C) et cationiques modifiées (SM-Na, SM-HDTMA, SM-I et Cloisite 10A) en fonction du temps de contact sont présentés sur les figures IV-1 et 2 respectivement.

Nous notons tout d'abord que l'argile anionique HT-CO<sub>3</sub> a une capacité de rétention du Diclofenac presque nulle (figure IV-1). Ceci peut s'expliquer d'une part par le déplacement des anions carbonates de HT-CO<sub>3</sub> qui est connu pour être très difficile, notamment en raison de la faible taille de l'anion carbonate par rapport à sa charge (Mendiboure & Schöllhorn, 1986), et d'autre part, par la présence dans la solution des espèces alcalines provenant essentiellement de la dissolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique, étant donné que l'opération est effectuée à l'air libre, ce qui défavorise la réaction d'échange des anions carbonates intercalés par des anions diclofénates. Ce résultat va dans le même sens que ceux des travaux effectués par d'autres auteurs (Kaneyoshi & Jones, 1999; You et al., 2002) qui ont rapporté l'échange non fructueux des anions carbonates de l'espace interfeuillet par des anions nitrilotriacetates et 3,6-dichloro-2-methoxybenzoates.

Il ressort également de la figure IV-1 que la sorption sur le matériau HT-C est relativement rapide. En effet l'équilibre est atteint au bout de 50 min de contact. Ce résultat a été confirmé par de nombreuses expériences (Hermosin et al., 1996; You et al., 2002; Bruna et al., 2006). Dans notre cas, le fait que les expériences sont effectuées au contact de l'air soulève la question d'un possible déplacement du Diclofenac retenu par les ions carbonates (la présence de ces derniers serait due à une contamination par le dioxyde de carbone atmosphérique). C'est pourquoi nous avons prolongé les expériences pendant 120 min, bien que le temps d'équilibre soit inférieur à 60 min. L'équilibre se manifestait par une constance de la concentration résiduelle en Diclofenac.

Enfin, nous notons que l'adsorption est plus rapide à son début qu'à sa fin, phénomène dû probablement à la résistance au transfert de matière à l'intérieur des grains du matériau. On note aussi que le temps d'équilibre varie avec la concentration initiale en Diclofenac.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

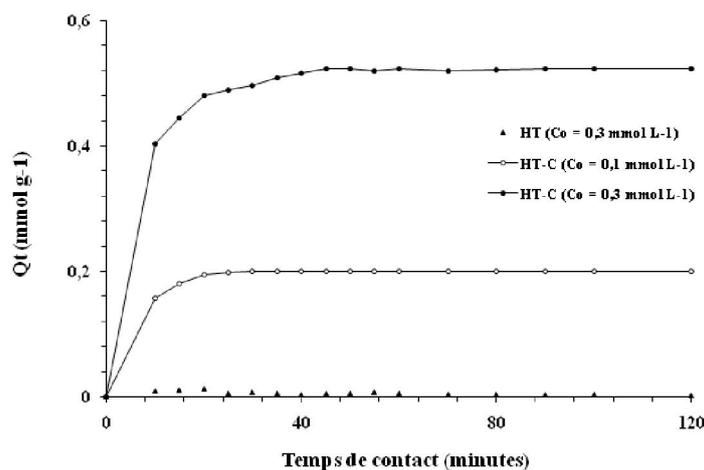


Figure IV-1: Cinétique d'adsorption du Diclofenac sur les argiles anioniques.

Aussi, l'adsorption des ions Diclofenac sur les argiles purifiée (SM-Na) et intercalée par des polycations aluminiques (SM-I) est presque nulle (figure IV-2), ce résultat est peut-être dû à la nature hydrophile de la surface de ces matériaux (Celis et al., 1999 ; Celis et al., 2007). Le potentiel zêta de SM-Na et SM- $\text{Al}_3$  montre que la charge de la surface externe de ces matériaux est négative ce qui produit une énergie répulsive envers les molécules anioniques, ce qui est en accord avec nombreuses études antérieures (Celis et al., 2007). Cependant, sur les argiles organophiles SM-HDTMA et commerciale Cloisite 10A (C10A) (figure IV-2), nous constatons qu'il y a effectivement une certaine affinité du Diclofenac et ces matrices. La cinétique d'adsorption est aussi rapide sur l'argile commerciale C10A, où l'équilibre est atteint au bout de 30 min de contact avec un taux d'adsorption de l'ordre de 81%.

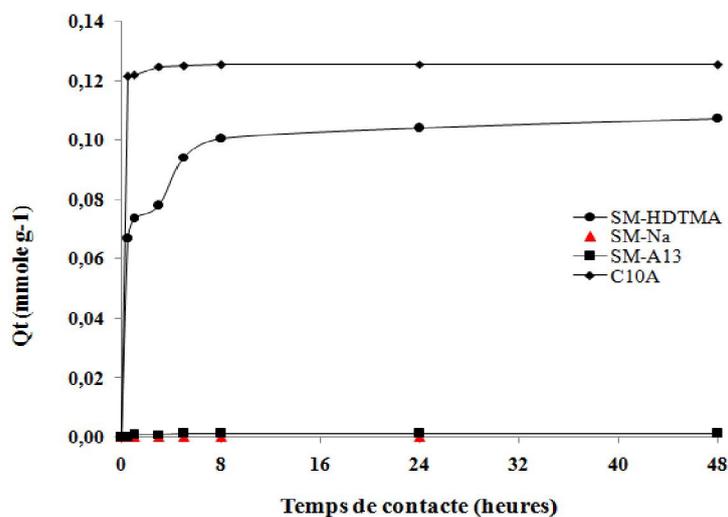
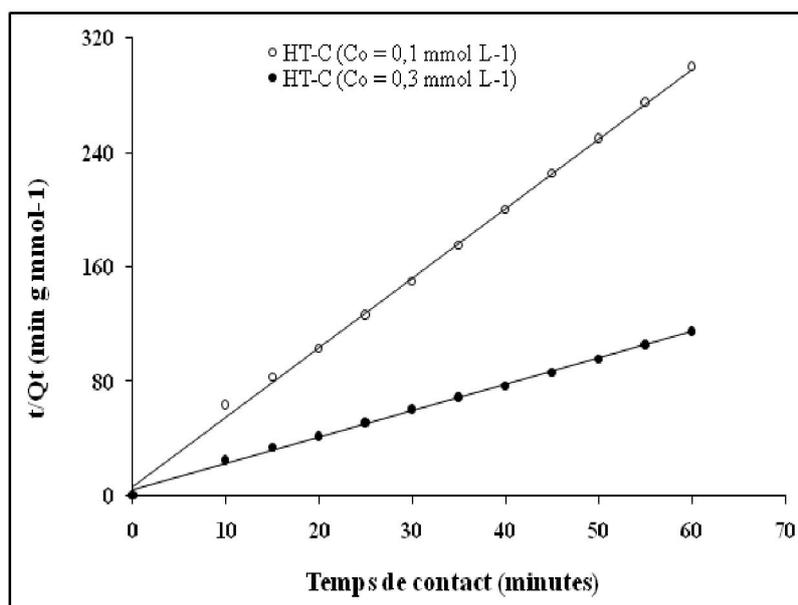


Figure IV-2: Cinétique d'adsorption du Diclofenac sur les argiles cationiques modifiées.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

Par contre sur l'argile organophile de Maghnia la cinétique d'adsorption est relativement lente et passe par deux étapes ; au cours de la première étape, qui dure 5 heures, nous atteignons un taux d'adsorption de l'ordre de 52%, ensuite une deuxième étape au bout de laquelle un plateau d'équilibre est atteint. Le taux adsorption maximale est de l'ordre de 70%. Ceci est probablement dû à l'effet d'encombrement stérique qui influence considérablement sur la vitesse de pénétration des ions diclofénates dans l'espace interfoliaire du matériau SM-HDTMA.

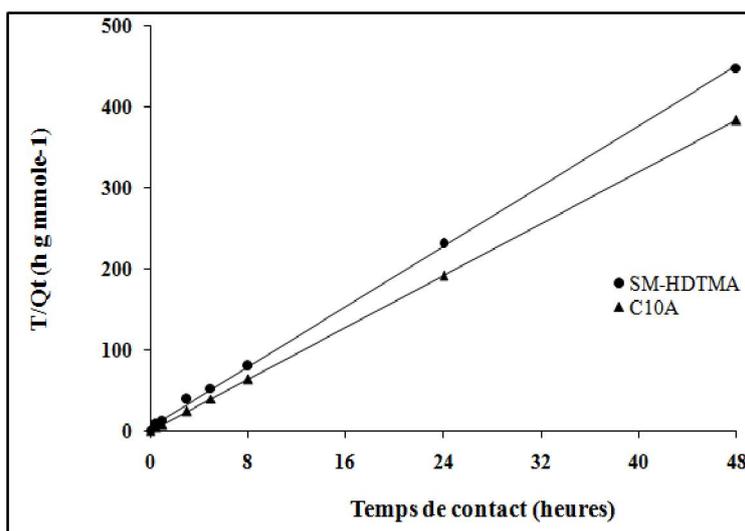
Les résultats de l'application du modèle du pseudo second ordre (HO and McKay, 1999 ; Lazaridis et al., 2003 ; Ho, 2006) à l'ensemble des points expérimentaux sont reportés sur les figures IV-3 et 4. Ils indiquent que les cinétiques de sorption sont correctement décrites par ce modèle, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99. Des observations analogues ont été rapportées par d'autres auteurs pour l'adsorption des espèces organiques autre que le Diclofenac sur des matrices organophiles similaires (Park et al., 2011 ; Hermosin et al., 2006). Enfin, ces résultats nous ont permis aussi de déterminer les constantes de vitesse apparente  $k_2$  et  $Q_m$  pour chaque matériau et qui sont présentées dans le tableau IV-1.



**Figure IV-3:** Courbes pour les constantes de vitesse de l'adsorption du Diclofenac sur les argiles anioniques

Les valeurs théoriques de l'adsorption  $Q_m$  pour les différents adsorbants calculés à partir de l'application du modèle de cinétique de second ordre sont très proches des valeurs expérimentales ce qui confirme l'adéquation du modèle.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées



**Figure IV-4:** Courbes pour les constantes de vitesse de l'adsorption du Diclofenac sur les argiles cationiques

**Tableau IV-1 :** Constantes de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre

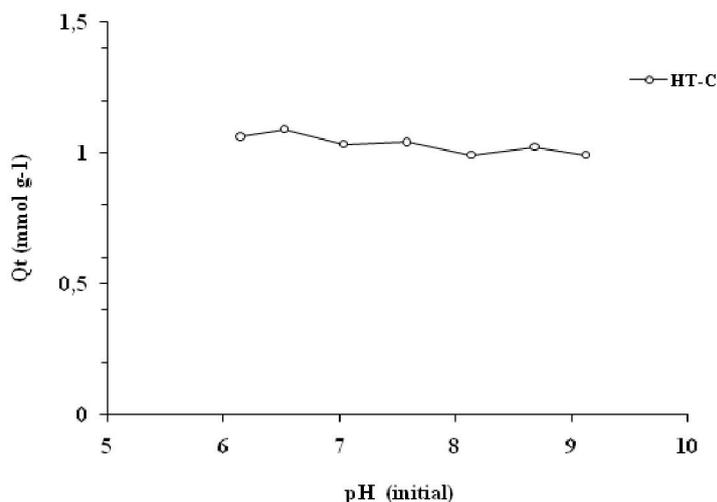
Adsorbant	$K_2$	$Q_m$	$R^2$
HT-C 0,3 (mmole l-1)	3,92	0,205	0,99
HT-C 0,1 (mmole l-1)	0,82	0,545	0,99
C10A	842,10	0,125	1,00
SM-HDTMA	16,73	0,107	0,99

### IV-1. 2. Influence du pH

La figure IV-5 montre l'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption des ions provenant du Diclofenac sur l'hydrotacite calcinée. Elle montre que le pH dans la gamme pH 6 à pH 9. N'a pas d'effet notable sur les quantités adsorbées du Diclofenac. Notons aussi que les pH des solutions d'équilibre sont toujours supérieurs aux pH des solutions initiales et que, ces valeurs sont approximativement égales à 10. Ce phénomène a été signalé par d'autres auteurs (You et al., 2001; Kameda et al., 2003), et pourrait être justifié par le fait que les matériaux HT-C, au cours du processus de réhydratation, libèrent des ions  $\text{OH}^-$  selon la réaction (10). Il en résulte une augmentation du pH de la solution.

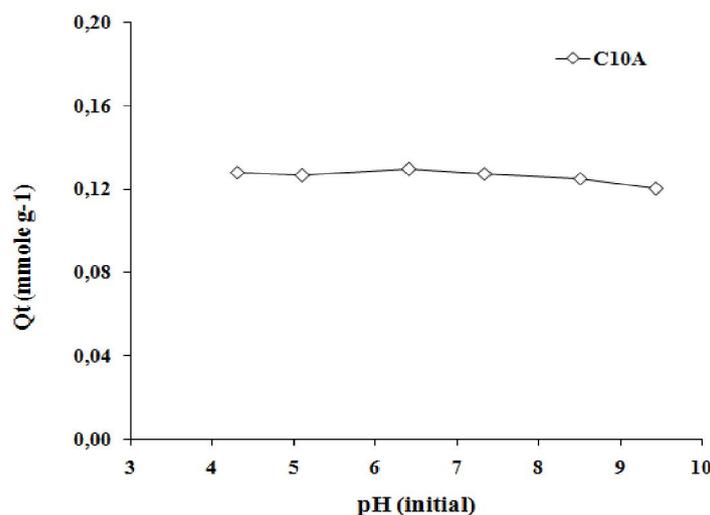


où  $\text{X}^-$  l'anion à intercaler.



**Figure IV-5:** Influence du pH sur l'adsorption du Diclofenac sur l'hydrotalcite calcinée.

La même variation des quantités fixées du Diclofenac en fonction du pH a été aussi observée pour l'adsorption du Diclofenac sur l'argile commerciale C10A dans la gamme de pH 4-9. En effet, le pH ne présente aucun effet significatif sur le rendement d'adsorption (figure IV-6).

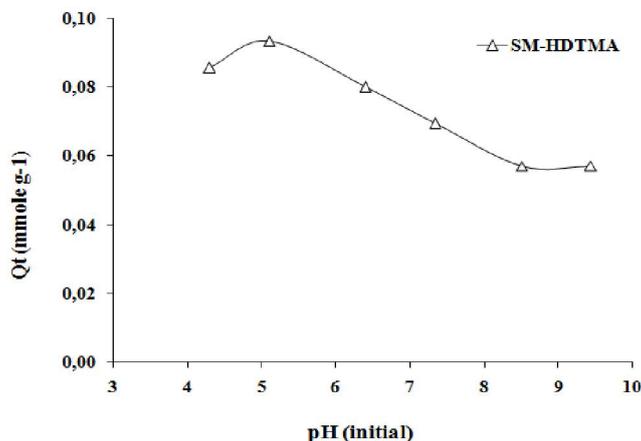


**Figure IV-6:** Effet du pH sur l'adsorption du Diclofenac sur l'argile commerciale C10A.

Sur SM-HDTMA, l'adsorption du Diclofenac est affecté par la variation du pH (figure IV-7) : l'adsorption diminue considérablement avec l'augmentation du pH. Nous notons qu'à des valeurs de pH comprises entre 4 à 6 pH, et qui sont proches de pKa du Diclofenac (la forme moléculaire est dominante), l'adsorption est optimale. En revanche, pour des pH supérieurs à 6 où la forme anionique prédomine, l'adsorption est fortement défavorisée. Cet effet est communément interprété par la déprotonation des groupements silanols (Si-OH) des bords des

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

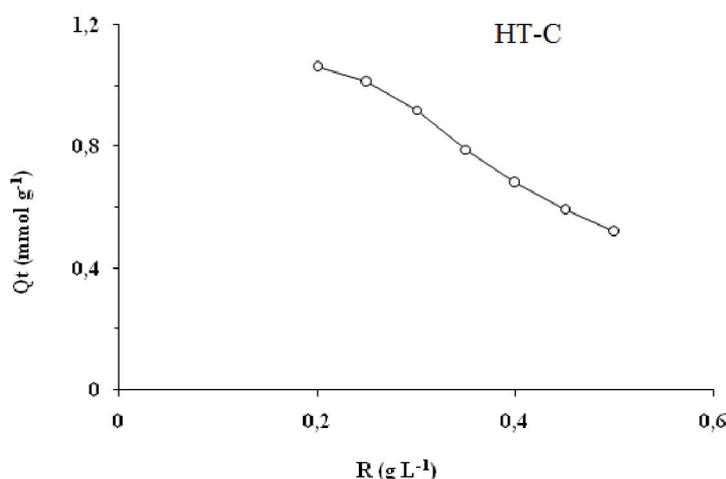
feuilletés et de la surface de l'argile qui provoque une augmentation de la charge négative qui exerce une action repulsive envers les anions du diclofenac (Hongting et al., 1996 ; Abidi et al., 2014).



**Figure IV-7:** Influence du pH sur l'adsorption du Diclofenac sur l'argile SM-HDTMA.

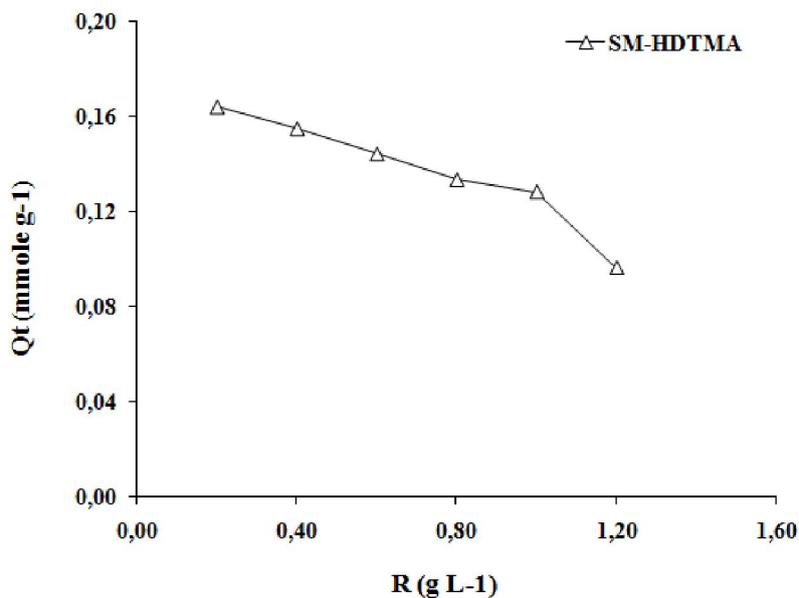
### IV-1. 3. L'effet du rapport solide/solution (R)

Les résultats de l'effet de la variation de la masse de l'adsorbant sur les quantités adsorbées sont présentés dans les Figures IV-8, 9 et 10. D'après les résultats obtenus, nous constatons que la sorption du Diclofenac sur les matériaux testés (HT-C, C10A et SM-HDTMA) est affectée par une variation du rapport solide/solution (R). En effet, pour un décroissement de R de 1,2 à 0,2 g L<sup>-1</sup>, la sorption est multipliée par un facteur 2,04, 2,5 et 1,7 pour HTC, C10A et SM-HDTMA respectivement.

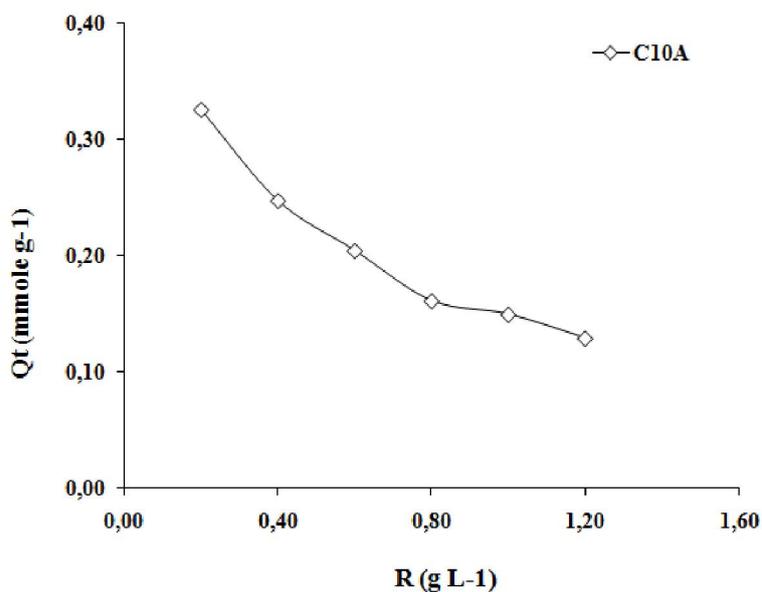


**Figure IV-8:** Effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du Diclofenac sur HT-C.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées



**Figure IV-9:** Effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du Diclofenac sur SM-HDTMA.



**Figure IV-10:** Effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du Diclofenac sur C10A.

Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs (Lazaridis et al., 2003 ; Khatem and Bakhti, 2013) et justifiée par le fait que lorsque la masse de sorbant augmente, les cristallites tendent à s'agglomérer, ce qui engendre une diminution de la surface des particules de l'adsorbant disponible à la fixation des anions.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

---

### V-1. 4. Isothermes d'adsorption du Diclofenac

La figure IV-11 montre les isothermes d'adsorption du Diclofenac sur les adsorbants étudiés. A partir des résultats expérimentaux, on note que l'adsorption augmente en général avec la concentration initiale du Diclofenac sur les différents adsorbants, cette augmentation s'achève quand les sites disponibles pour l'adsorption sont saturés, sauf pour le cas de l'argile SM-HDTMA, où on observe un infléchissement de la courbe. Cette dernière présente un premier palier mais continue à augmenter sans atteindre une quantité constante de Diclofenac retenue. Ce qui signifierait que le matériau a tendance à adsorber encore plus de quantités de Diclofenac. Ce qui suggère, en accord avec plusieurs observations antérieures (Hermosin et al., 1992 ; Yaron-Marcovich et al., 2004 ; Sanchez-Martón et al. 2006), qu'en premier lieu les molécules de Diclofenac s'adsorbent sur les chaînes alkyammonium d'HDTMA, ceci va augmenter le caractère hydrophobe du matériau en facilitant par la suite l'adsorption d'autres quantités de Diclofenac. Nous constatons aussi la supériorité d'adsorption de l'argile de synthèse calcinée comparativement aux autres adsorbants, en raison de sa capacité d'échange anionique élevée (Newman et Jones 1999 ; Celis et al., 1999 ; Toraiishi et al. 2002). L'isotherme d'adsorption de Diclofenac sur les différents matériaux (Figure IV-11) montre qu'elle est de type L (Giles et al., 1960). Les isothermes de type L peuvent être interprétés par les modèles de Freundlich ou de Langmuir, c'est pourquoi nous avons appliqué ces deux modèles à nos expériences d'adsorption.

Les résultats expérimentaux obtenus sont traités suivant les équations linéarisées de Freundlich (Équation 5) et de Langmuir (Équation 6) (voir page 47, Chapitre II).

L'examen des résultats présentés sur la figure IV-12 indique que le modèle de Freundlich, dans le domaine des concentrations initiales inférieures à  $0,3 \text{ mmole L}^{-1}$ , convient pour décrire la sorption du Diclofenac sur l'hydrotalcite calcinée. En revanche, la rétention du Diclofenac sur le matériau HT-C apparaît bien corrélée avec le modèle de Langmuir aux concentrations supérieures à  $0,3 \text{ mmole L}^{-1}$ . L'exploitation des équations des droites permet de calculer les paramètres de Freundlich et de Langmuir (paramètres  $k_f$ ,  $n$ ,  $Q_0$  et  $b$ ) qui sont regroupés dans le Tableau IV-2. La capacité de fixation du matériau HT-C ( $1,91 \text{ mmole g}^{-1}$ ) apparaît importante. Ce résultat suggère, en accord avec plusieurs observations antérieures pour la sorption d'autres espèces organiques (Pavan et al., 2000; You et al., 2002; Bascialla & Regazzoni, 2008), qu'en plus du processus d'adsorption sur la surface externe, il y a également un processus d'intercalation du Diclofenac lors de la reconstruction du domaine interlamellaire.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

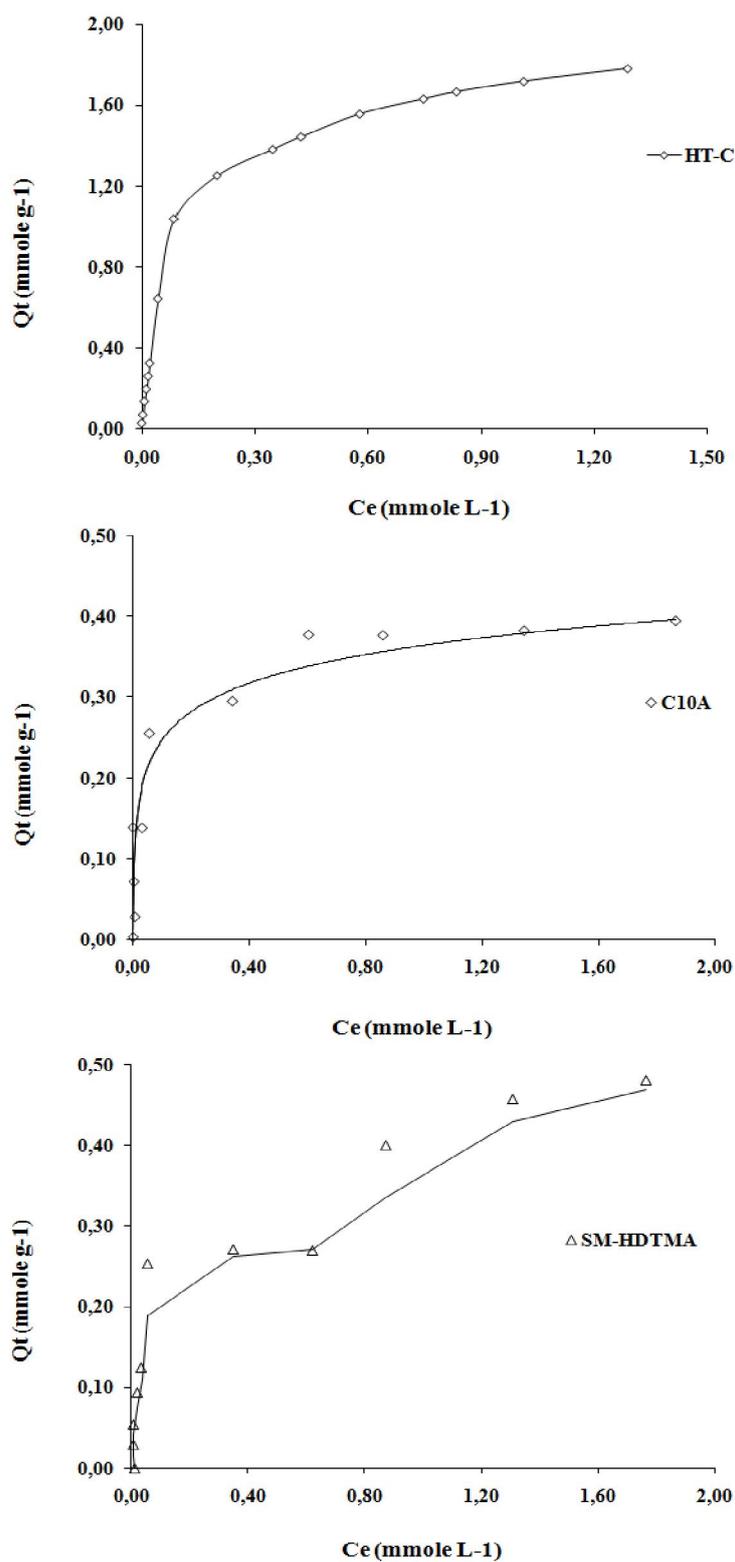


Figure IV-11: Isothermes d'adsorption du Diclofenac sur les matériaux HT-C, C10A et SM-HDTMA.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

**Tableau IV-2:** Constantes de Langmuir pour les isothermes d'adsorption du Diclofenac

	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	k (mmole.g <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>	Q <sub>m</sub> (mmole.g <sup>-1</sup> )	b	R <sup>2</sup>
HT-C (0 < C <sub>0</sub> < 0,3 mmole L <sup>-1</sup> )	7,05	0,806	0,99	–	–	–
HT-C (0,3 ≤ C <sub>0</sub> ≤ 2 mmole L <sup>-1</sup> )	–	–	–	1,91	8,87	0,99
C10A	0,403	0,414	0,57	0,41	10,57	0,98
SM-HDTMA	0,424	0,427	0,88	0,49	6,60	0,97

La comparaison des coefficients de détermination (R<sup>2</sup>) (tableau IV-2), montre que le modèle d'isotherme de Langmuir est plus appropriés pour décrire l'adsorption du Diclofenac sur les matériaux C10A et SM-HDTMA. Les quantités maximales adsorbées coïncident avec celles obtenus expérimentalement qui confirme que ce modèle convient bien pour interpréter l'adsorption du Diclofenac sur C10A et SM-HDTMA.

Le facteur de séparation adimensionnel R<sub>L</sub> de Hall et al., 1966 (Nicoleta et al., 2009) a été calculé pour déterminer la "favorabilité" de l'adsorption de Diclofenac sur le C10A et SM-HDTMA.

$$R_L = 1 + \frac{1}{(1 + bQ_i)}$$

La valeur du facteur de séparation indique le type de sorption, pour une valeur du paramètre R<sub>L</sub> (Nicoleta et al., 2009):

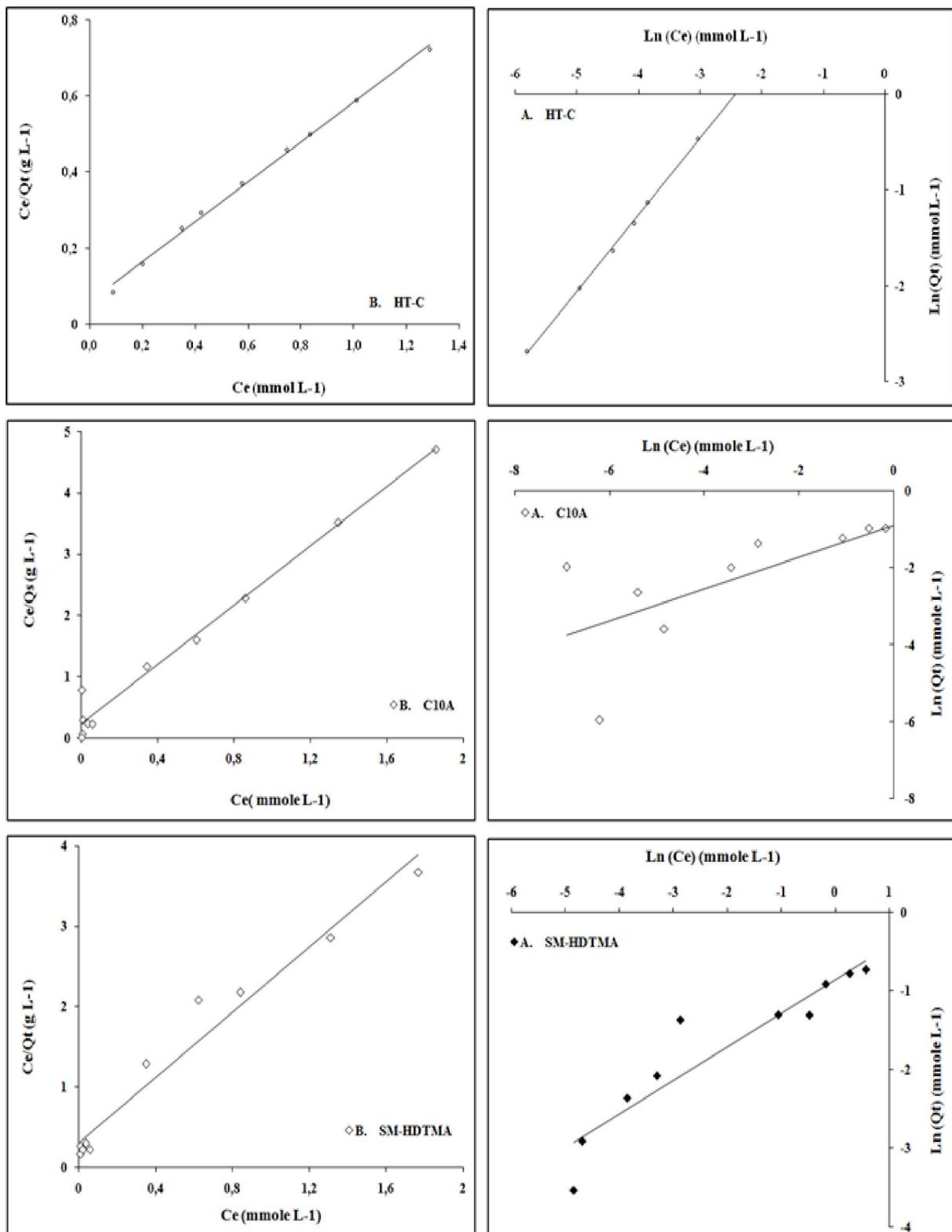
R<sub>L</sub> > 1, indique que la sorption est non favorable

R<sub>L</sub> = 1, indique que la sorption est linéaire

0 < R<sub>L</sub> < 1, indique que la sorption est favorable.

Les facteurs de séparation de l'ensemble des points expérimentaux de l'adsorption du Diclofenac sur C10A et SM-HDTMA sont présentés sur la figure IV-13, nous remarquons que le paramètre R<sub>L</sub> est toujours compris entre 0 et 1, ce qui confirme que le procédé d'adsorption dans la gamme de concentrations initiales allant de 0,002 à 2 mmole/l est favorable pour les deux matériaux. Aussi, nous notons que pour des concentrations élevées, l'adsorption est d'autant plus favorable.

**Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées**



**Figure IV-12:** Transformations linéaires des isothermes : (A) Freundlich et (B) de Langmuir pour la fixation du Diclofenac.

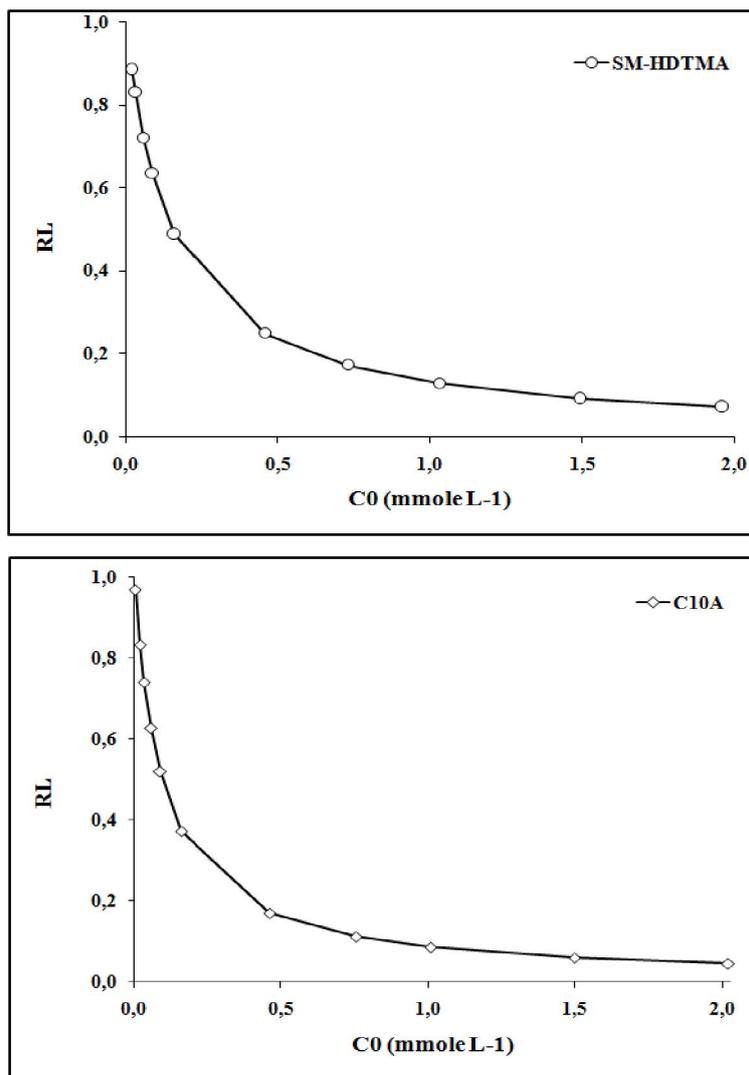
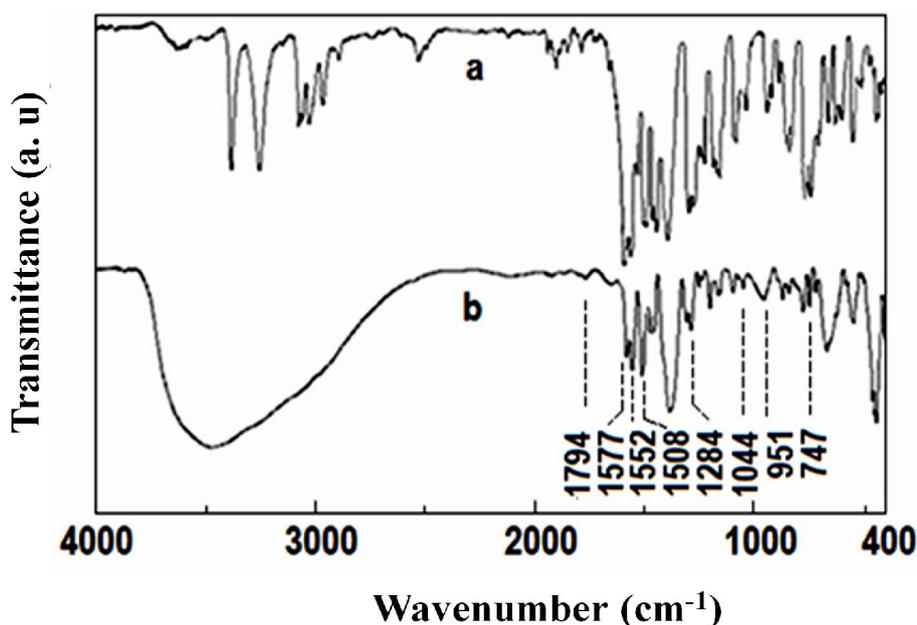


Figure IV-13: Les facteurs de séparation  $R_L$  de l'adsorption du Diclofenac sur C10A et SM-HDTMA.

#### IV-1. 5. Caractérisation des matériaux testés par FTIR après traitement par Diclofenac

Le spectre IR du matériau HT-C après traitement par le Diclofenac (Figure IV-14b), montre que la bande de vibration située entre 3000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ , comparée à celle observée pour les HT-CO<sub>3</sub> (figure III-8a, page 64), attribuée aux vibrations de valence des molécules d'eau intercalées et adsorbées, est légèrement élargie. Ceci suggère que certains anions provenant du Diclofenac sont intercalés dans l'espace interfeuillet, ces derniers sont soumis à des interactions avec les groupements OH des molécules d'eau et par conséquent le milieu devient désordonné (Vaysse, 2001). La présence des bandes situées à 1794, 1577, 1552, 1508, 1284, 1044, 957 et 747  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV-14b), attribuées dans la littérature à des

combinaisons de vibrations dues aux espèces Diclofenac (Palomo et al., 1999), confirme le fait que certains anions diclofénates sont intercalés dans l'espace interfeuillet ou bien adsorbés à la surface des particules du solide HT-C. Des observations analogues ont été rapportées par d'autres auteurs (Ambrogi et al., 2002). Enfin, la figure IV-14b présente une bande de vibration vers  $1380\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à des ions carbonate co-intercalés, serait due à une contamination par le dioxyde de carbone atmosphérique lors du traitement de HT-C par le Diclofenac.



**Figure IV-14:** Spectres IR : (a) Diclofenac, (b) HT-C traitée par le Diclofenac.

#### IV-1. 6. Caractérisation des matériaux testés par DR-X après traitement par Diclofenac

Les diffractogrammes de RX (Figure IV-15) obtenus des matériaux testés, après traitement par une solution de Diclofenac, l'interprétation de ces figures montre :

a) La présence d'une raie de diffraction qui correspond à la distance interfeuillet, d'une valeur de  $21\text{ \AA}$ . Cette valeur, en accord avec celle rapportée par d'autres auteurs (Ambrogi et al., 2008; Perioli et al., 2011; San Román et al., 2012) pour une phase Mg-Al-(Diclofenac), suggère que l'intercalation du Diclofenac dans l'espace interfoliaire a bien eu lieu. Cependant, à proximité de cette raie, une autre raie de diffraction à  $7,66\text{ \AA}$ , qui serait la signature d'une phase Mg-Al contenant des anions carbonates intercalés (Figure IV-9), est apparue et peut être attribuée à des ions carbonates cointercalés.

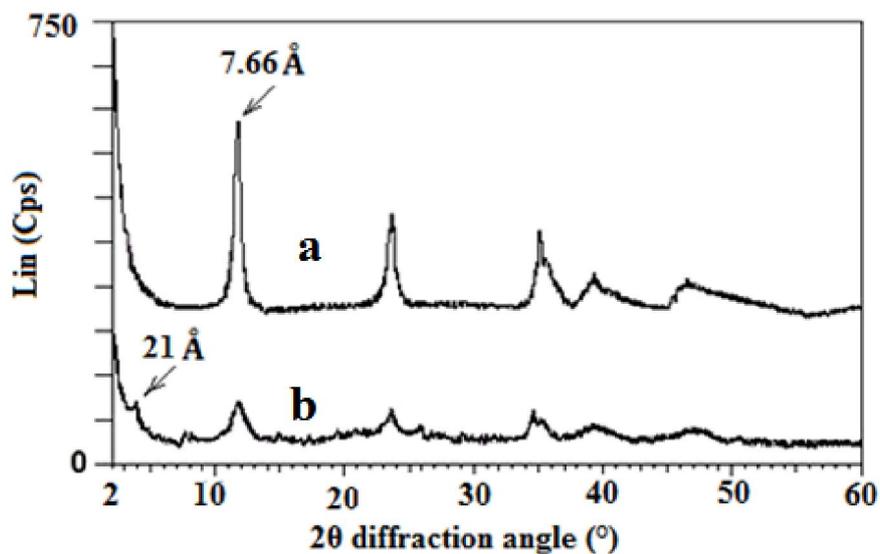


Figure IV-15: Diffractogrammes de rayons X : (a) HT-CO<sub>3</sub> et (b) après traitement de HT-C par le Diclofenac.

b) L'expansion de la distance basale du matériau C10A après l'adsorption du Diclofenac, qui passe de 18,90 à 39,06 Å (figure IV-16) avec une raie bien résolue (39,06 Å) indique que l'espace interfoliaire est bien ordonné, ce qui confirme qu'une grande partie de Diclofenac s'est adsorbée dans l'espace interfoliaire sur les chaînes alkyl ammonium.

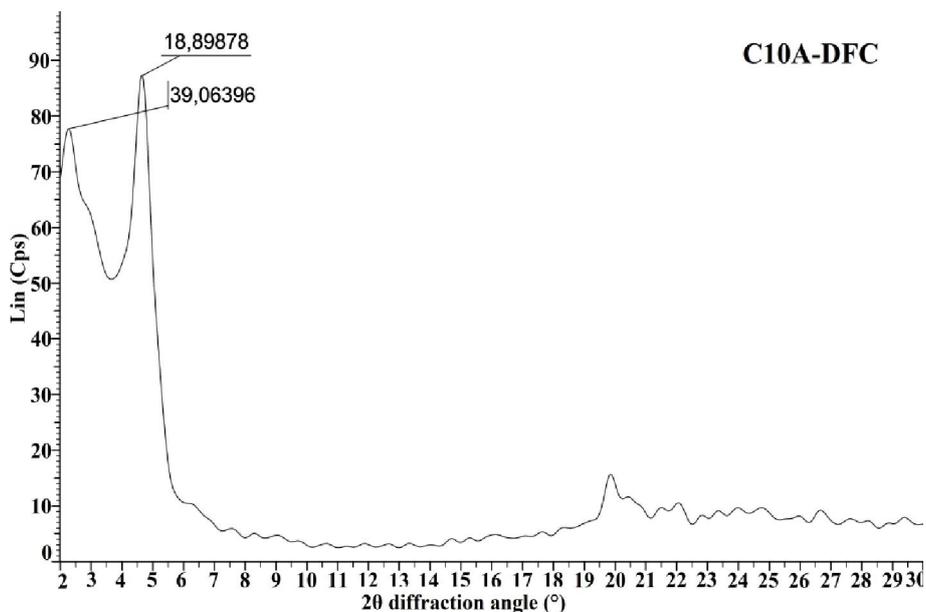
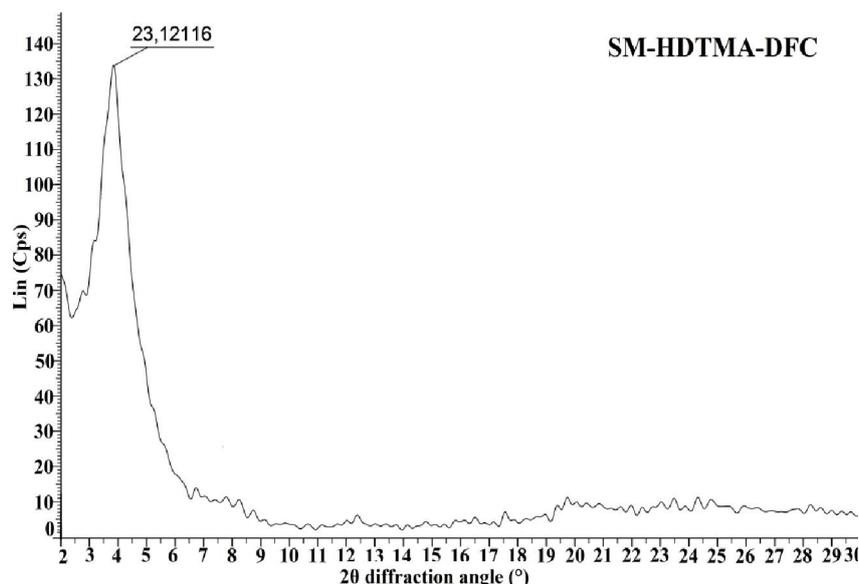


Figure IV-16: Diffractogramme de rayons X de C10A après traitement par le Diclofenac.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

c) Le diffractogramme de rayons X obtenus après traitement du matériau SM-HDTMA (figure 17) par le Diclofenac, est similaire à celui du matériau SM-HDTMA : La raie de diffraction qui correspond à la distance interfoliaire au environ de 23 Å, n'évolue pas. Ce qui suggère que les molécules du Diclofenac se placent sur les sites externe du matériau. Quoique la présence ou l'absence du Diclofenac dans l'espace interfoliaire est difficilement vérifiables. D'après Extremera et al., 2012, l'absence de modifications majeures n'exclut pas l'éventuelle présence de molécules du Diclofenac dans l'espace interfoliaire et suggèrent que les molécules du Diclofenac retenues se placent parallèlement au feuillet.



**Figure IV-17:** Diffractogramme de rayons X de SM-HDTMA après traitement par le Diclofenac.

### IV.2. Etude de l'adsorption d'Imazamox et Bispyribac sur les matériaux testés

#### IV-2. 1. Cinétique d'élimination des herbicides étudiés

Les résultats de la cinétique d'adsorption du Bispyribac et Imazamox sur les matériaux testés sont présentés sur la figure IV-18-20. Ils nous indiquent que la cinétique d'adsorption du Bispyribac et Imazamox sur HT-C est relativement rapide (figure IV-18). L'équilibre est atteint au bout de 12 heures de contact pour les deux herbicides, avec un taux d'élimination de l'ordre de 75 % pour les deux pesticides. Ce résultat a été confirmé par de nombreuses expériences pour l'élimination de pesticides anioniques et de l'acide glutamique sur ces

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

matériaux (Chaara et al., 2010 ; Jiao et al., 2014). On note aussi que la sorption est très rapide pour les premières minutes suivi par une sorption progressive jusqu'à l'équilibre, phénomène dû probablement à la résistance au transfert de matière à l'intérieur des grains de solide.

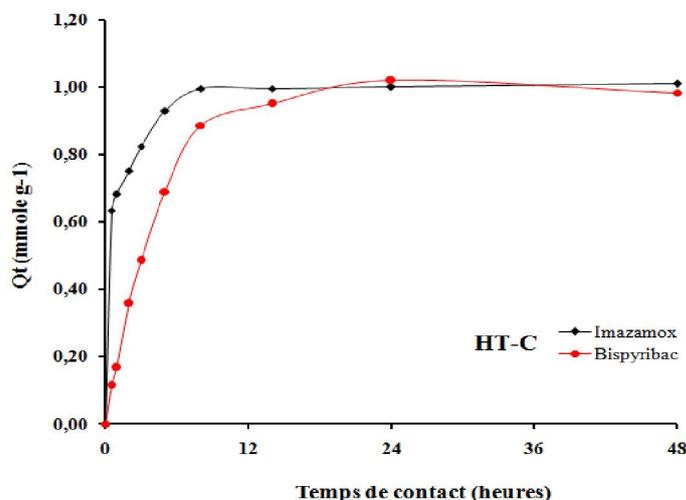


Figure IV-18 : Cinétique d'adsorption de l'Imazamox et Bispyribac sur HT-C.

Les résultats de l'adsorption du Bispyribac et Imazamox sur la Cloisite 10A (figure IV-19), mettent en évidence deux modes d'adsorption : le premier est rapide où une forte proportion des pesticides est adsorbée pour un temps de contact de 3 heures pour Imazamox et une heure pour Bispyribac. Cette étape correspond à l'adsorption du pesticide sur les sites les plus rapidement accessibles, probablement localisés sur les surfaces externes des particules du matériau et les bordures des feuillettes (Gilchrist et al., 1993 ; Gao et al., 1998a ; Singh et al., 2001).

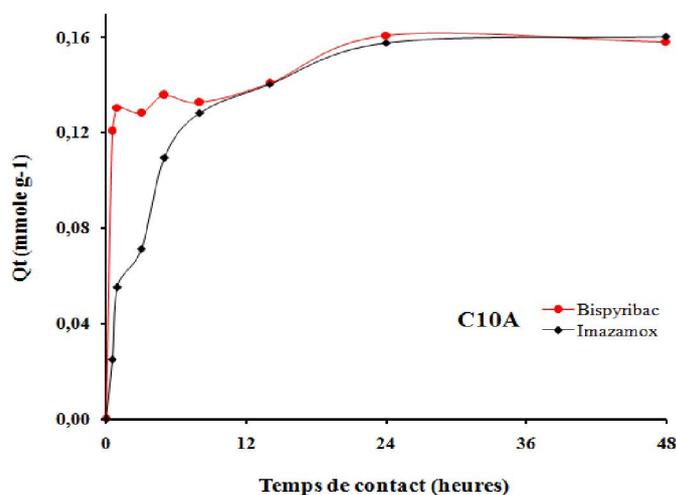
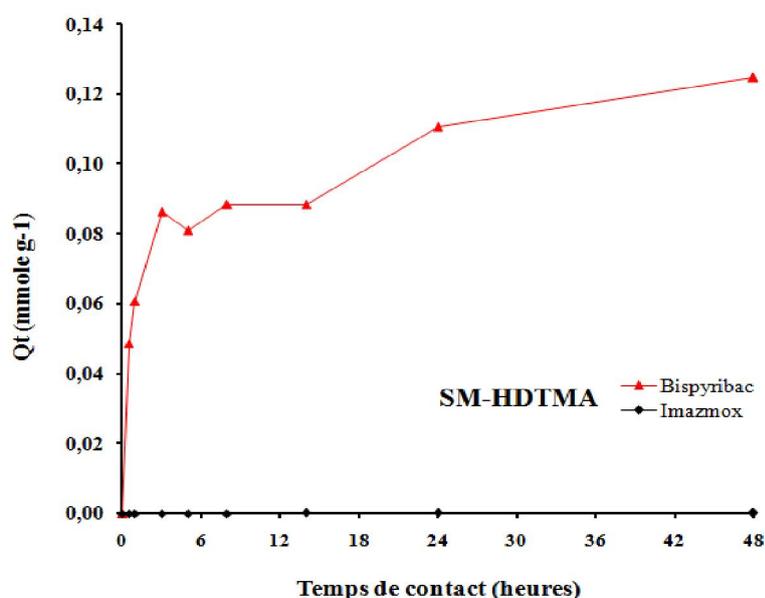


Figure IV-19 : Cinétique d'adsorption de l'Imazamox et Bispyribac sur C10A.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

Ensuite, l'adsorption se poursuit mais plus lentement. Cette limitation de la vitesse d'adsorption est probablement due à la diffusion moléculaire des pesticides dans les sites les moins accessibles tels que les galeries de l'espace interfoliaire (Pignatello et Xing, 1996 ; Moreau et Mouvet, 1997 ; Lesan et Bhandari, 2000). Après 24 heures d'agitation, les quantités adsorbées cessent d'évoluer en indiquant que l'équilibre d'adsorption est atteint.

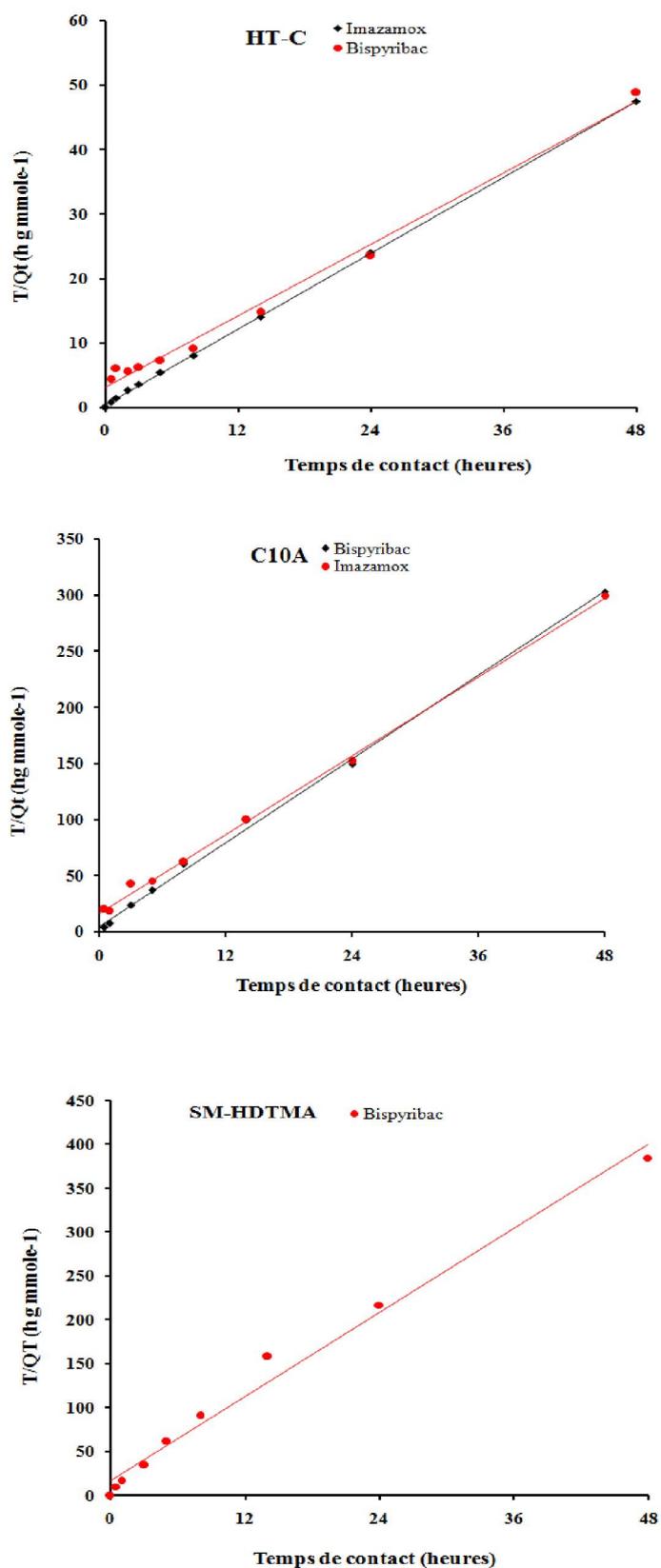
Pour le matériau SM-HDTMA, Nous notons tout d'abord que ce dernier a une capacité de rétention d'Imazamox presque nulle (figure IV-20). Il ressort également que l'adsorption de Bispyribac sur ce matériau est relativement moins rapide et présente la même allure que celle du Bispyribac sur la Cloisite 10A.



**Figure IV-20** : Cinétique d'adsorption de l'Imazamox et Bispyribac sur SM-HDTMA.

Les résultats de l'application du modèle de cinétique du deuxième ordre à l'ensemble des points expérimentaux sont reportés sur la figure IV-21. Ils indiquent que ce modèle de cinétique convient parfaitement pour décrire l'adsorption du Bispyribac et de l'Imazamox sur les matériaux testés. En effet, Les tracés de  $(t/Q_a)$  en fonction du temps  $t$  sont des droites (figure V-21), de pente  $(1/Q_{e2})$  et d'ordonnée à l'origine  $(1/K_2Q_{e2}^2)$ , avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,99. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer les constantes de vitesse apparente  $k_2$  et la quantité maximale adsorbé  $Q_m$  (tableau IV-3). Ce résultat va dans le même sens que ceux des travaux effectués par d'autres auteurs (Ozcan et al., 2004 ; Bruna et al., 2006 ; Zhou et al., 2008) lesquels ont rapporté que les cinétiques d'adsorption des pesticides sur de tels matériaux sont correctement décrites par ce modèle.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées



**Figure IV-21:** Courbes pour les constantes de vitesse de l'adsorption d'Imazamox et de Bispyribac sur les matériaux utilisés.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

**Tableau IV-3** : les paramètres cinétique de l'adsorption des deux herbicides.

Adsorbants	Paramètres	Imazamox	Bispyribac
HT-C	k	2,395	0,271
	Qe (mmole g <sup>-1</sup> )	1,019	1,084
	R <sup>2</sup>	0,999	0,991
Cloisite 10A	k	7,719	2,029
	Qe (mmole g <sup>-1</sup> )	0,161	0,171
	R <sup>2</sup>	0,998	0,998
SM-HDTMA	k	-	3,895
	Qe (mmole g <sup>-1</sup> )	-	0,125
	R <sup>2</sup>	-	0,985

### V-2. 2. Influence du pH

Les résultats de l'étude de l'effet du pH de la solution initiale sur l'adsorption des herbicides étudiés sur les matériaux testés sont regroupés sur la figure IV-22.

L'examen des courbes de l'influence de pH sur l'adsorption du Bispyribac et de l'Imazamox sur le matériau HT-C, montrent que le pH ne présente pas une influence significative sur la sorption. Nous constatons qu'une légère diminution de l'efficacité dans la gamme des pH basiques, et pourrait être expliqué par le fait qu'une augmentation du pH favorise la dominance des anions d'hydroxyde OH<sup>-</sup> qui entre en compétition avec les anions de Imazamox. Ce résultat a été confirmé par d'autres auteurs pour d'autres anions (Bouraada et al., 2007). L'adsorption du Bispyribac et de l'Imazamox sur la Cloisite 10A et SM-HDTMA est affectée par la variation du pH initial des solutions, on observe en effet, une diminution sensible de l'adsorption avec l'augmentation du pH. Pour un pH ≈ 4, pH proche de pKa des deux pesticides, où la forme moléculaire est dominante, l'adsorption est donc maximale. Dans le domaine du pH alcalin on note une diminution des quantités adsorbées, Cette diminution, a été aussi observée par plusieurs auteurs (Hermosin et al., 1993 ; Xiang et al., 2015) pour l'adsorption de molécules organiques sur des argiles cationiques organophiles est communément justifiée par le faite que la forme phenolate des deux pesticides prédomine à

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

des valeurs de pH alcalin, de charge négative, exerce une action répulsive vis-à-vis la surface de l'argile.

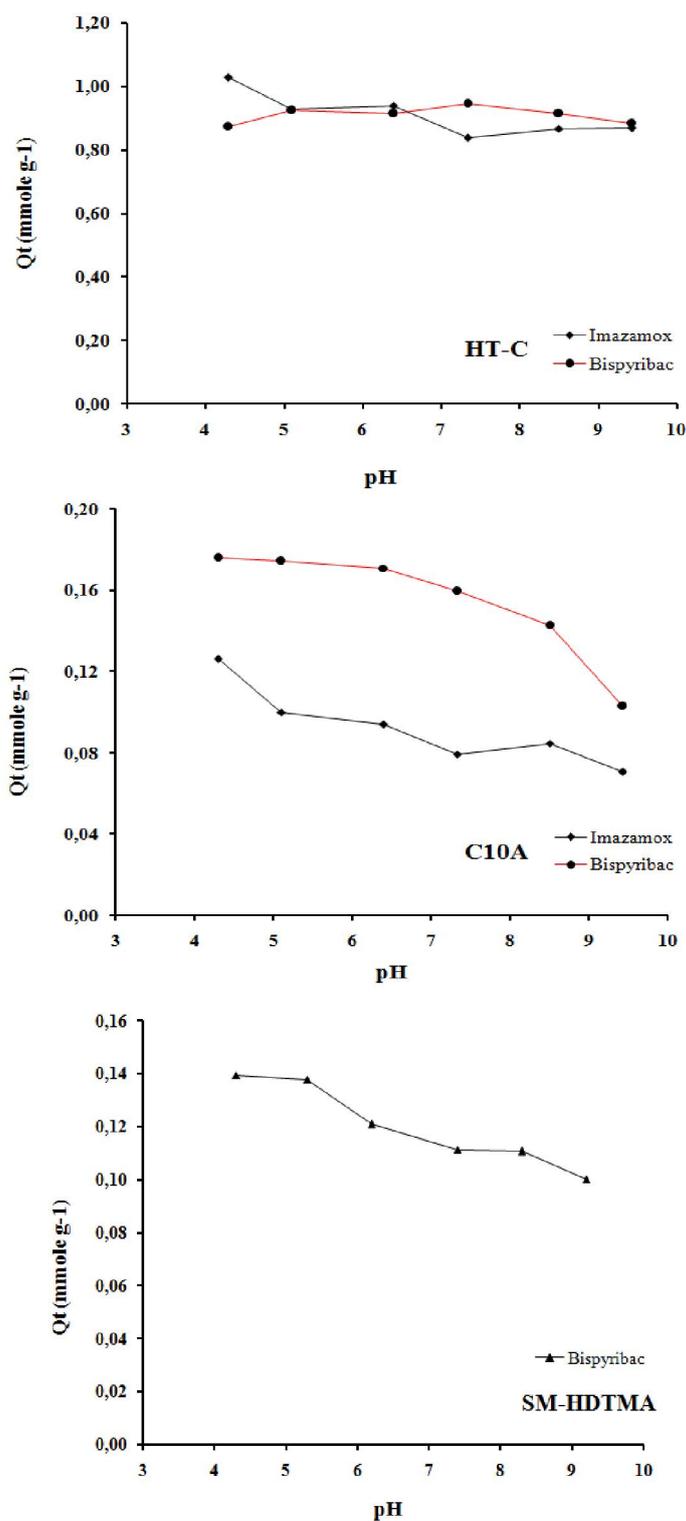


Figure IV-22: Influence du pH sur l'adsorption du Bispyribac et de l'Imazamox.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

### V-2. 3. Effet du rapport solide/solution

Pour une meilleure optimisation de l'adsorption une étude de l'effet de variation du rapport solide/solution à été réalisée et les résultats sont présentés dans la figure IV-23.

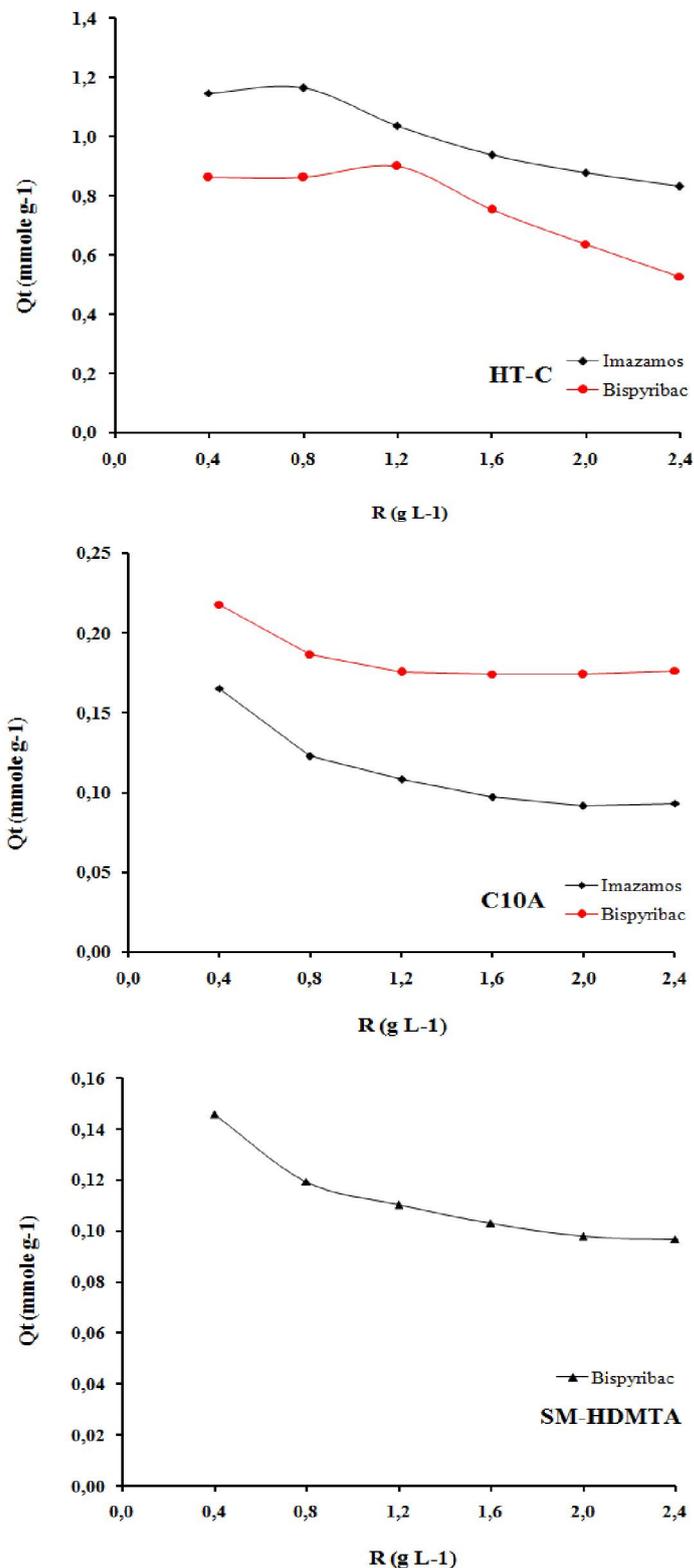


Figure IV-23: Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption du Bispyribac et Imazamox.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

---

Nous constatons que l'élimination du Bispyribac et l'Imazamox est affectée par une variation de la masse de l'adsorbant. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs concernant l'adsorption d'autres substances organiques (Pavlovic et al., 2005 ; Chao et al., 2007), et provient du fait que lorsque la masse de l'adsorbant diminue les cristallites tendent à se disperser, ce qui engendre une augmentation de la surface totale des particules de l'adsorbant disponible à la fixation du Bispyribac et Imazamox.

### IV-2. 4. Isotherme d'adsorption du Bispyribac et Imazamox

Les résultats de l'adsorption des herbicides étudiés sur les matériaux étudiés sont portés sur la figure IV-24. Nous remarquons que l'adsorption est très sensiblement influencée par la concentration initiale. Elle augmente avec la concentration initiale des adsorbats. L'isotherme d'adsorption du Bispyribac et de l'Imazamox sur les différents matériaux est de type L (Giles et al., 1960), indiquant une forte adsorption au départ, suivie d'une adsorption lente qui tend à un maximum indiqué par l'apparition d'un plateau.

A partir des résultats expérimentaux de l'isotherme nous notons la supériorité d'adsorption de l'hydrotalcite calcinée par rapport à la Cloisite 10A et SM-HDTMA avec une capacité maximale d'adsorption de 1,78 et 1,25 mmole g<sup>-1</sup> pour Bispyribac et Imazamox respectivement qui reflète une forte interaction entre ce soluté et le solide HT-C. Nous constatons aussi, que les isothermes obtenus pour l'adsorption des herbicides sur les différents matériaux présentent deux marches caractéristiques d'une adsorption bicouche qui résulte d'une somme de deux isothermes (remplissage de la surface interne suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe) ou une adsorption bicouche sur une surface non-poreuse homogène (Slasli, 2002). Ce dernier processus est obtenu par la création de nouveaux sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant, qui peut être due généralement à la réorganisation des molécules adsorbées sur la surface externe et qui peuvent à leur tour, engendrer des sites actifs favorables pour l'adsorption d'autres quantités de soluté en bicouche sur l'adsorbant (Inacio et al., 2001 ; bruna et al., 2008).

La figure IV-25 montre les résultats des isothermes d'adsorption de Bispyribac et Imazamox sur les matériaux préparés pour des concentrations faibles allant de 0 à 20 ppm. Les résultats montrent un rendement très appréciable d'adsorption du matériau HT-C vis-à-vis de l'Imazamox avec un taux d'élimination de l'ordre de 96%. En revanche pour le Bispyribac, c'est le matériau Cloisite 10A qui montre une adsorption totale de ce réactif dans cet intervalle de concentration.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

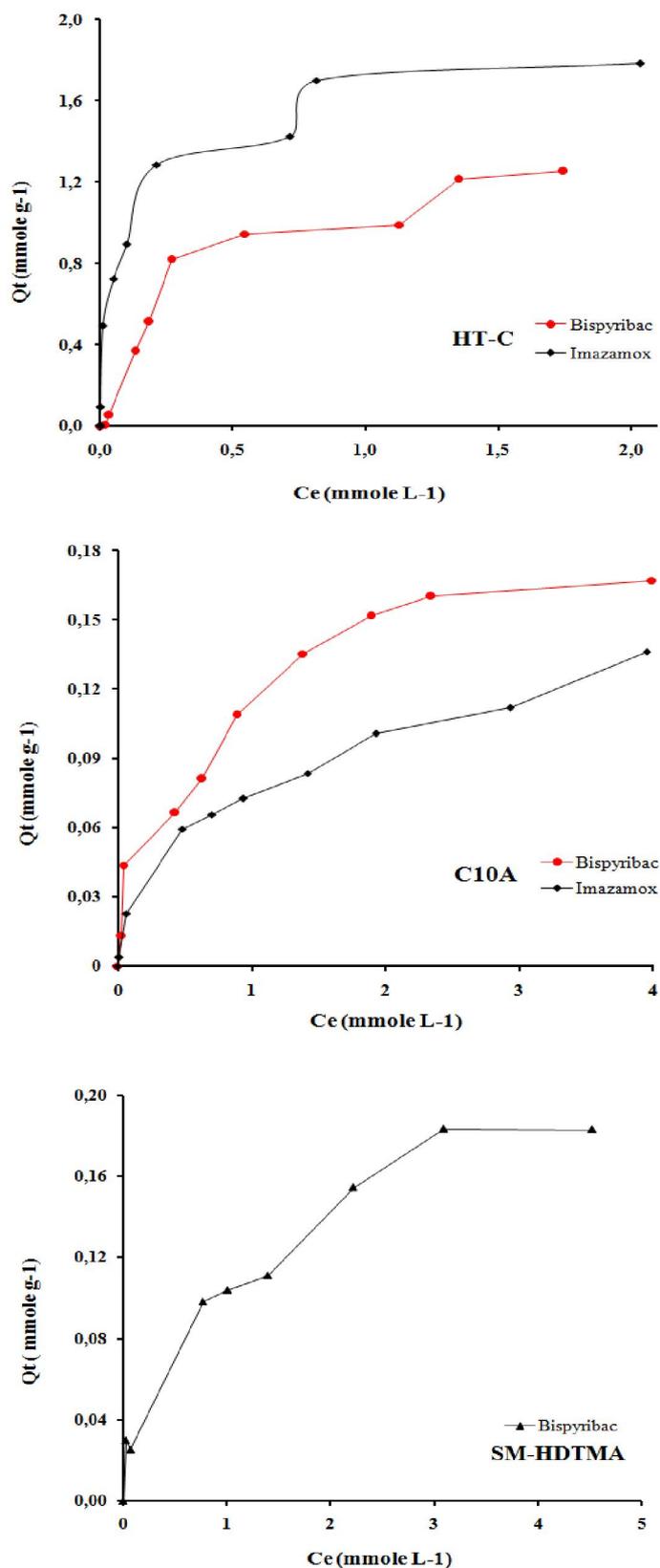
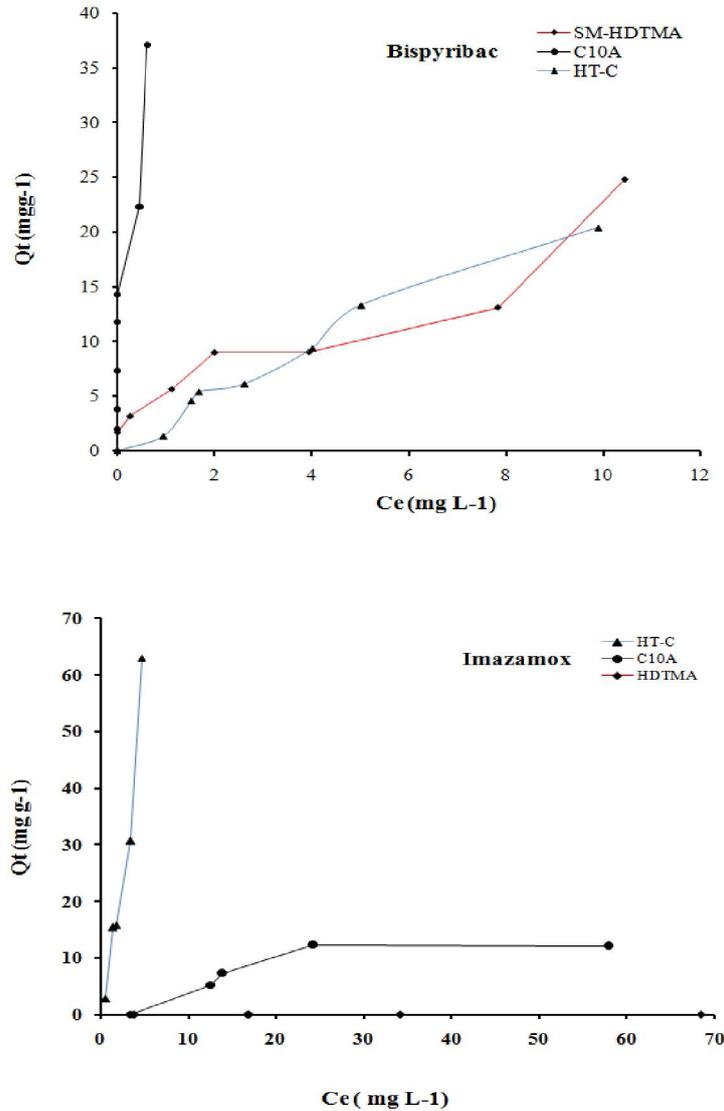


Figure IV-24: Isothermes d'adsorption de Bispyribac et d'Imazamox.

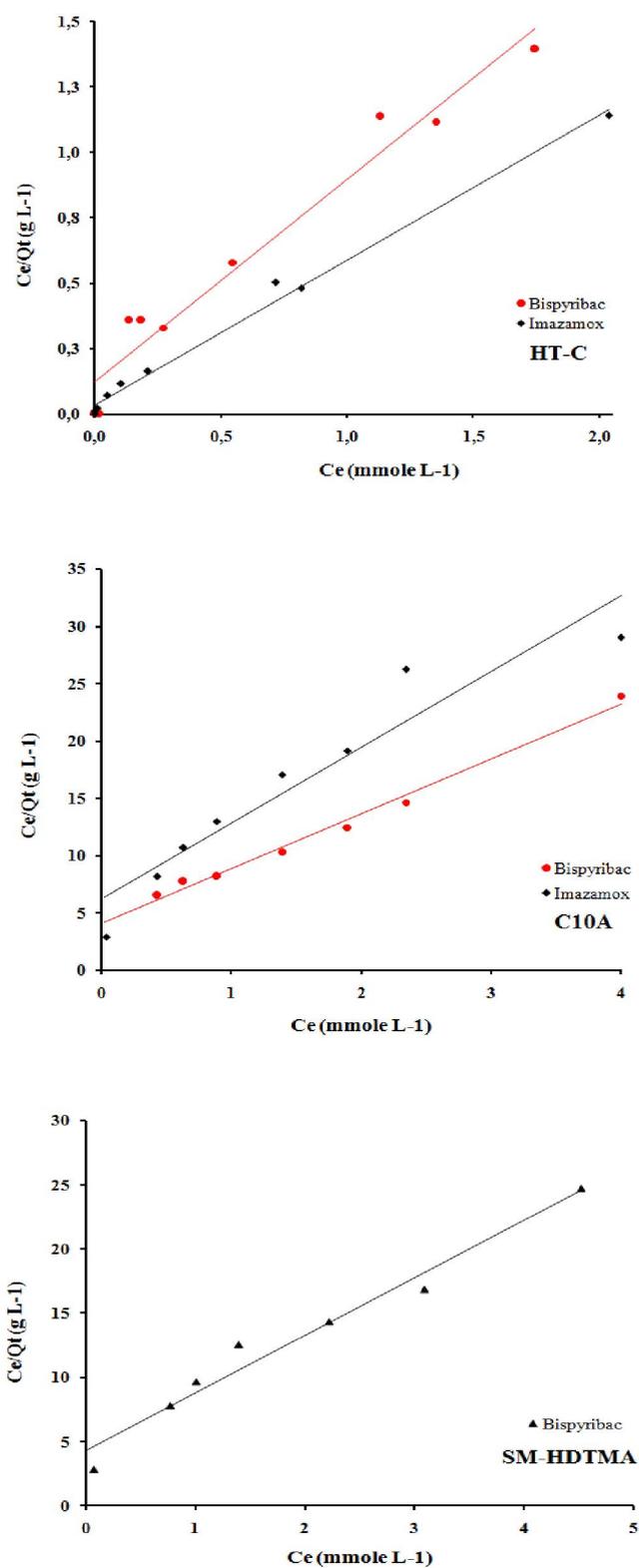
## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées



**Figure IV-25:** Isothermes d'adsorption de Bispyribac et Imazamox ( $0 \leq C_0 \leq 20$  ppm).

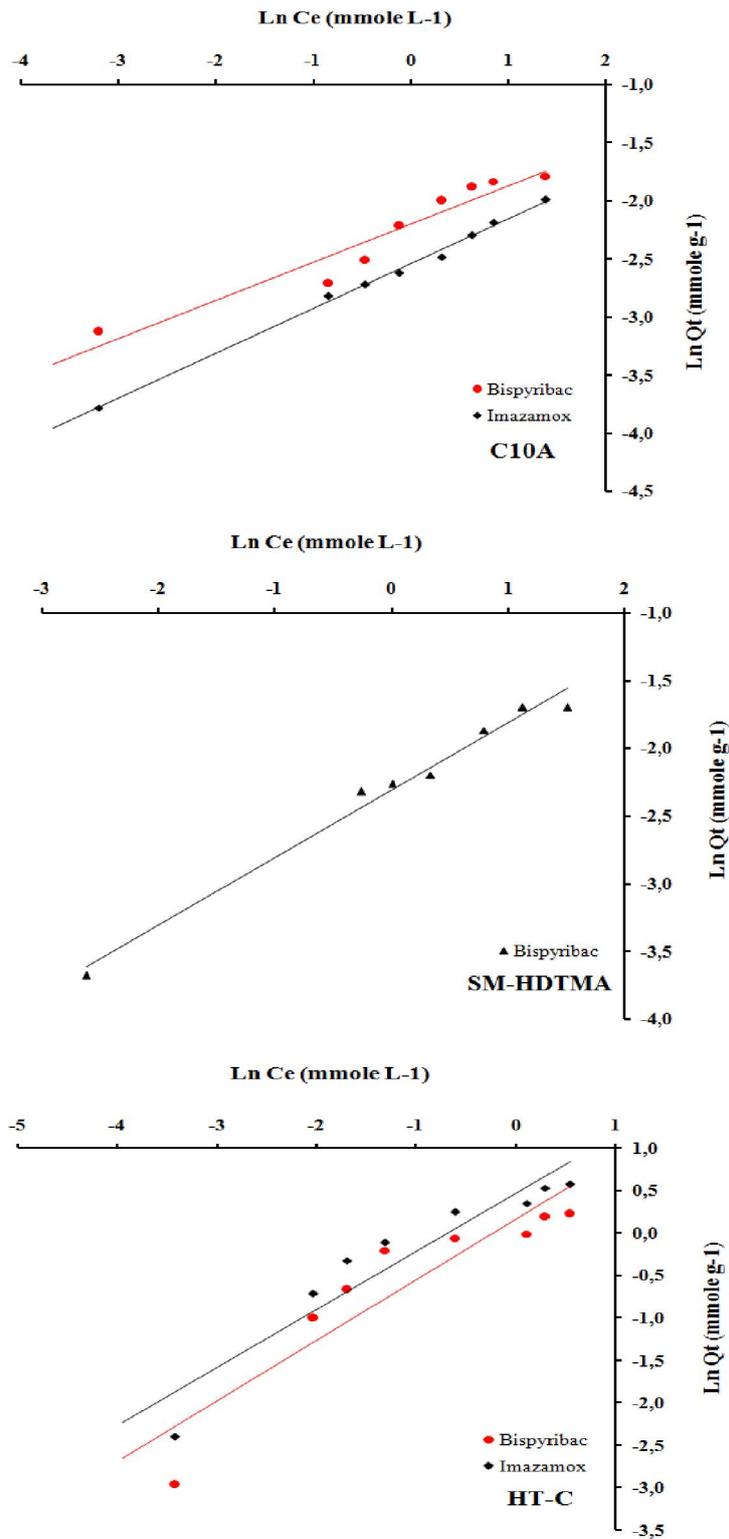
Les résultats de l'application des modèles de Freundlich et de Langmuir à l'ensemble des points expérimentaux indiquent que le modèle de Langmuir est approprié pour décrire l'élimination par adsorption du Bispyribac et Imazamox par HT-C (figures IV-26 et 27). En effet, le coefficient de détermination de ce modèle est supérieur à celui du modèle de Freundlich. Cependant, pour l'adsorption du Bispyribac et Imazamox par C10A et SM-HDTMA est bien régit par les deux modèles en effet les coefficients de corrélation sont presque égaux. L'exploitation de l'équation de la droite de Langmuir et de Freundlich (équation 9, 10) nous a permis de calculer les paramètres caractéristiques de ces deux modèles et qui sont regroupés dans le tableau IV-4.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées



**Figure IV-26:** Transformations linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Bispyribac et Imazamox.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées



**Figure IV-27:** Transformations linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Bispyribac et Imazamox.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

**Tableau IV-4:** Constantes de Langmuir et de Freundlich pour les échantillons étudiés

		Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
		k (mmole g <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>	Q <sub>m</sub> (mmole g <sup>-1</sup> )	b	R <sup>2</sup>
Imazamo x	HT-C	1,579	0,680	0,892	1,801	15,860	0,992
	C10A	0,078	0,389	0,996	0,151	1,076	0,908
	SM-HDTMA	-	-	-	-	-	-
Bispyribac	HT-C	1,539	5,328	0,877	1,294	6,227	0,956
	C10A	0,110	0,327	0,922	0,207	1,202	0,989
	SM-HDTMA	0,099	0,497	0,983	0,222	1,045	0,967

La capacité de fixation du matériau HT-C (1,75 et 1,25 mmole g<sup>-1</sup> pour Imazamox et Bispyribac respectivement) apparaît inférieure à la capacité d'échange anionique déterminée expérimentalement (3,54 mmole g<sup>-1</sup>). La différence entre la quantité retenue de ces espèces sur le solide HT-C et sa capacité d'échange anionique pourrait être attribuée en partie à l'effet compétitif des espèces alcalines présentes dans la solution, provenant essentiellement de la dissolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique, étant donné que l'opération est effectuée à l'air libre. Ce résultat est en accord avec plusieurs observations antérieures pour l'adsorption d'autres espèces organiques (Pavan et al., 2000; You et al., 2002; Bascialla & Regazzoni, 2008).

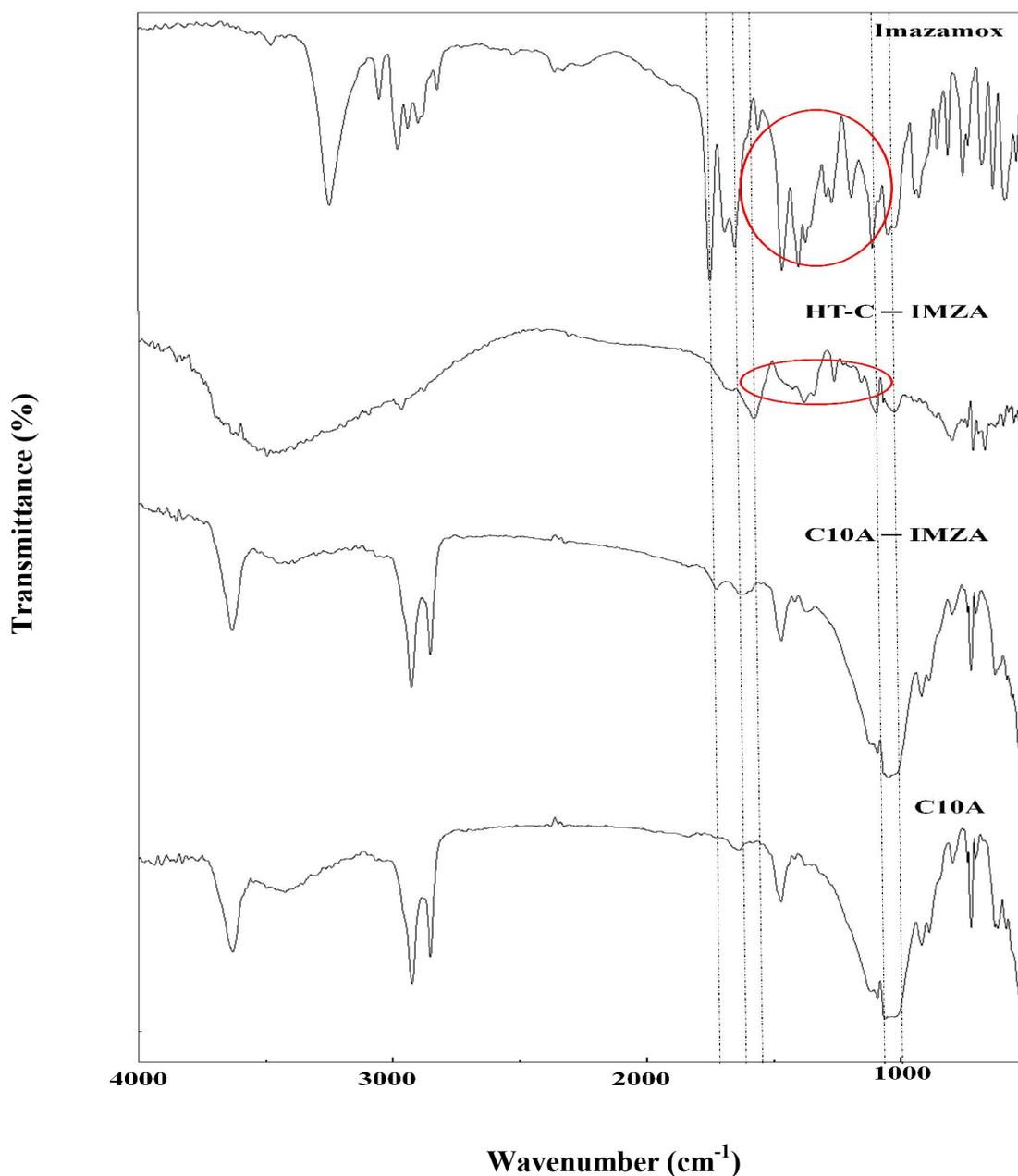
Enfin, l'application des ces deux modèles pour l'adsorption du Bispyribac et Imazamox pour des concentrations faibles (Tableau IV-5), indique que le modèle de Freundlich, dans cette gamme de concentration, convient pour décrire l'adsorption des herbicides étudiés.

**Tableau IV-5:** Constantes de Langmuir et de Freundlich pour les faibles concentrations.

		Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
		k (mg g <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>	Q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	b	R <sup>2</sup>
Imazamox	HT-C	6.81	1,390	0,971	45,450	0,127	0,538
	C10A	0,003	2,799	0,955	16,161	0,053	0,884
	SM-HDTMA	-	-	-	-	-	-
Bispyribac	HT-C	3,244	0,803	0,973	62,505	0,0490	0,632
	C10A	-	-	-	-	-	-
	SM-HDTMA	5,71	0,494	0,919	22,727	0,373	0,702

IV-2. 5. Caractérisation des matériaux testés par FTIR après traitement par les herbicides

Les spectres IR obtenus après traitement des matériaux préparés en présence du Bispyribac et de l'Imazamox montrent l'apparition de nouvelles bandes d'absorption sur les spectres infrarouges des adsorbants utilisés (figures IV-28 et 29). Ces bandes sont attribuables aux molécules de Bispyribac et Imazamox. Ceci confirme la rétention de ces derniers sur les adsorbants utilisés.



**Figure IV-28:** Spectres IR de HT-C, C10A et SM-HDTMA après traitement par Imazamox.

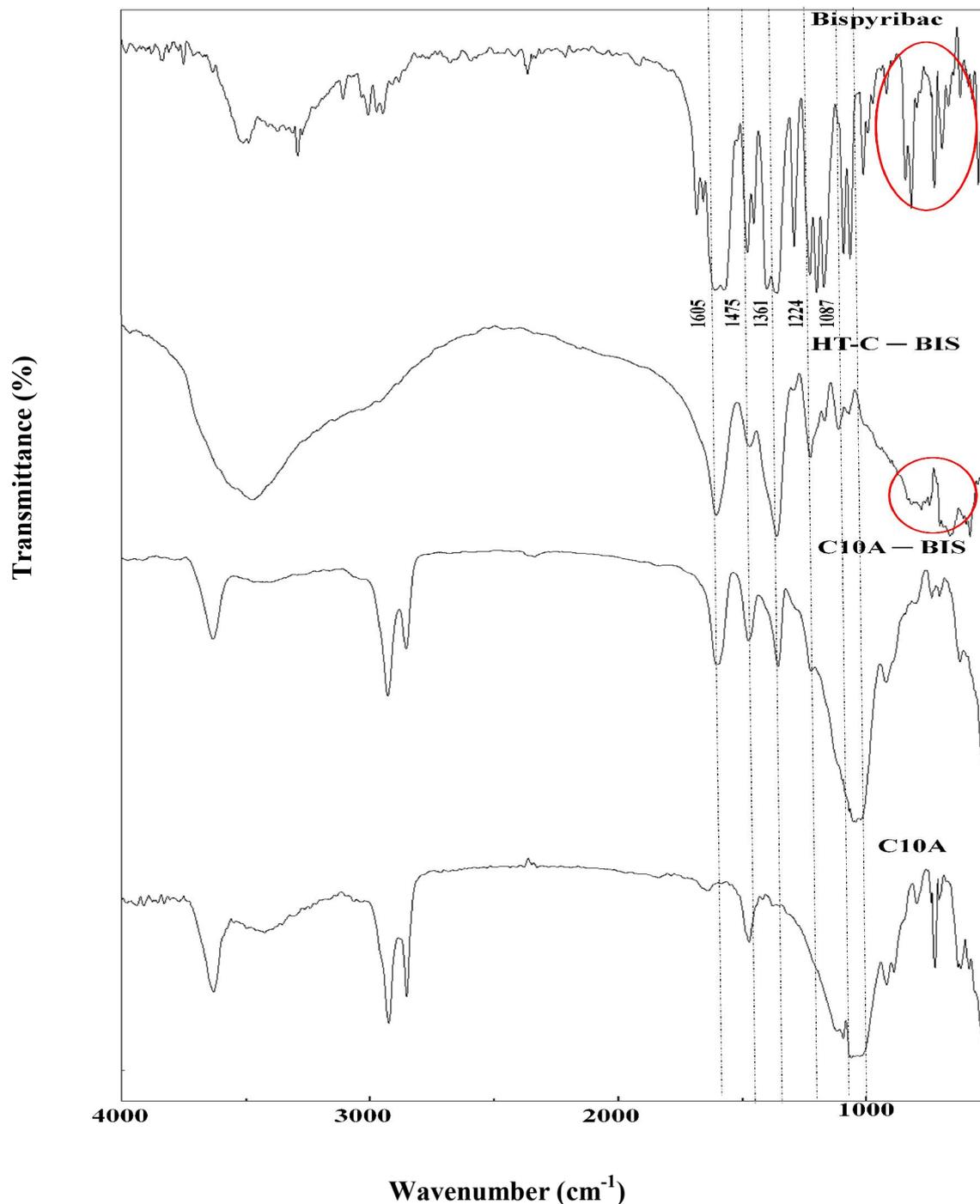


Figure IV-29: Spectres IR de HT-C, C10A et SM-HDTMA après traitement par Bispyribac.

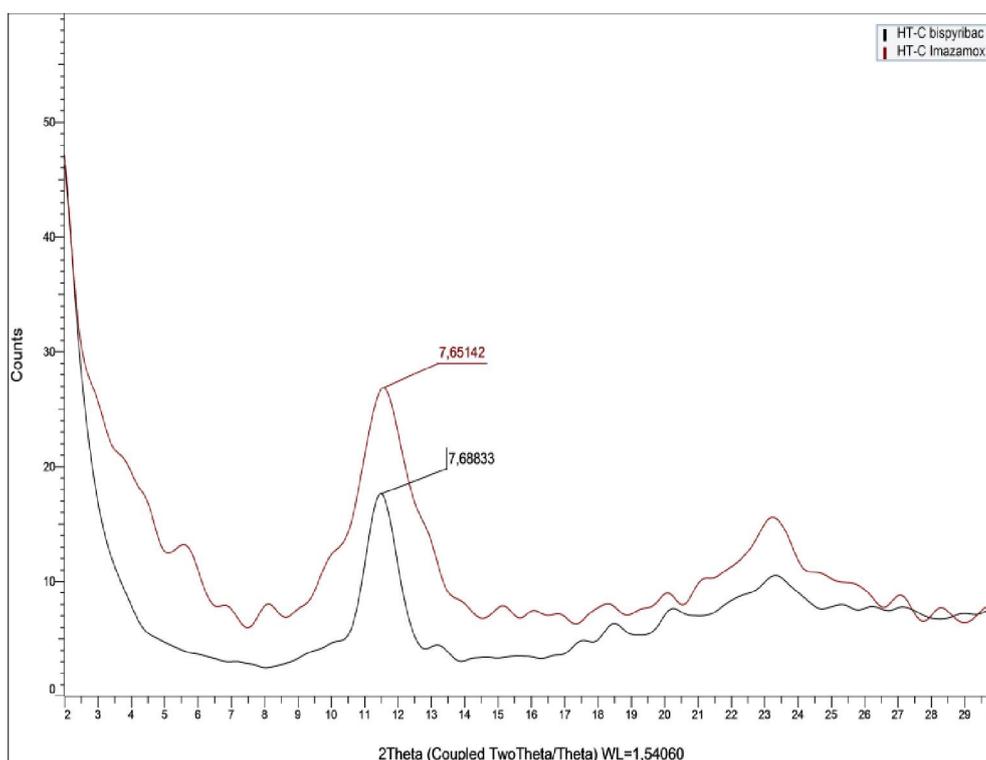
#### IV-2. 6. Caractérisation des matériaux testés par DR-X après traitement par les herbicides

Les diffractogrammes de RX (figures IV-30 et 31) obtenus des matériaux HT-C et Cloisite 10A, après traitement par des solutions de Bispyribac ou d'Imazamox montrent :

a) Les diffractogrammes de rayons X obtenus après réhydratation du matériau HTC (figure IV-30), en présence des ions de Bispyribac ou d'Imazamox sont similaires au DRX de HT-C

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

réhydratée par les ions carbonates (figure III-8). En effet, la raie de diffraction qui correspond à la distance interfoliaire de l'ordre de 7,7 Å, n'évolue pas. Ce résultat a été confirmé par de nombreux travaux (Ambrogi et al., 2008; Perioli et al., 2011; San Román et al., 2012). Ceci peut s'expliquer par la compétition prononcée des anions carbonates présents dans la solution en raison de la faible taille de l'anion carbonate par rapport à sa charge (De Roy *et al.* 1992). Par contre, la présence ou l'absence des molécules du Bispyribac ou d'Imazamox dans l'espace interfoliaire est difficilement vérifiable. D'après Extremera *et al.* (2013), l'absence de modifications majeures n'exclut pas l'éventuelle présence de molécules du soluté dans l'espace interfoliaire et suggèrent que les molécules des herbicides étudiés se placent parallèlement au feuillet.

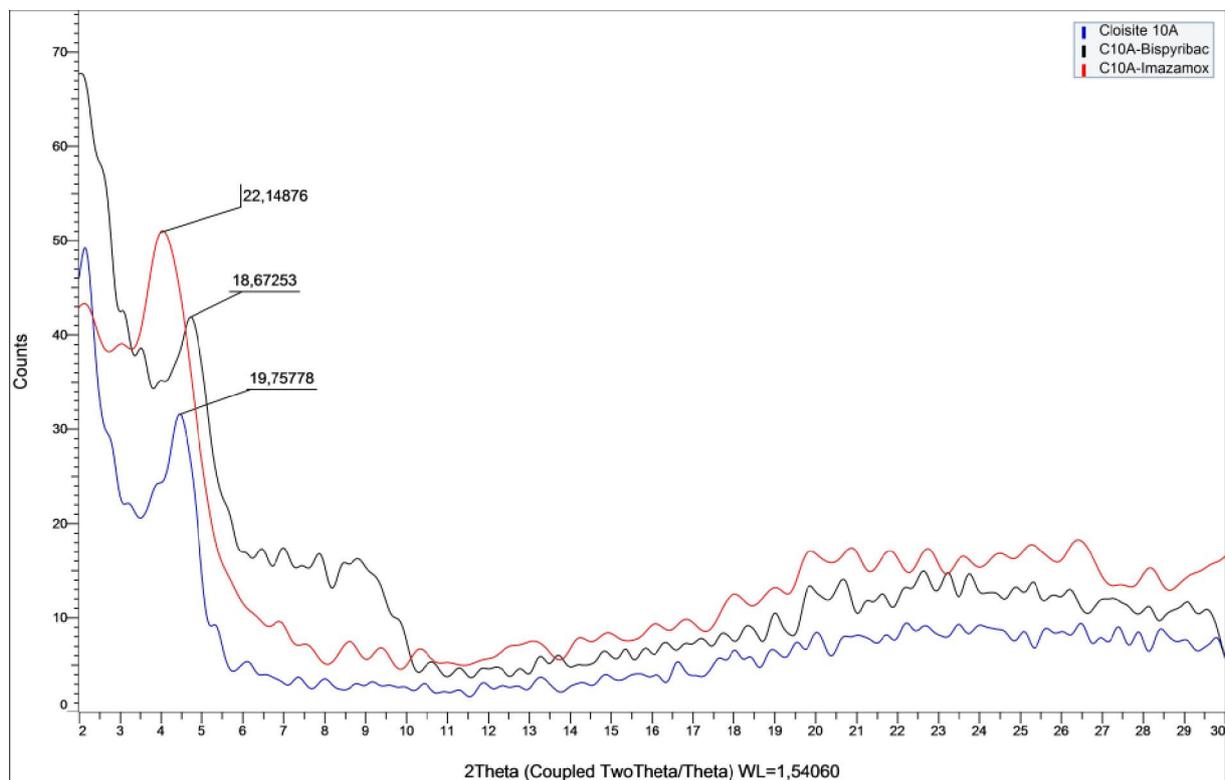


**Figure IV-30:** Diffractogrammes de rayons X de HT-C après traitement par les herbicides.

b) L'expansion de la distance basale du matériau C10A après l'adsorption d'anions provenant d'Imazamox, qui passe de 19,8 à 22,1 Å (figure IV-31) suggère l'insertion de l'Imazamox dans l'espace interfoliaire par un processus électrostatique en se fixant sur les sites favorables développés par les chaînes alkyl ammonium et en provoquant l'écartement davantage des feuillets. Cependant, Le diffractogramme de rayons X obtenu après traitement du matériau C10A (figure IV-31), par des ions du Bispyribac est similaire à celui du matériau C10A avant

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

traitement : la raie de diffraction qui correspond à la distance interfoliaire de l'ordre de 19,7 Å, n'évolue pas. Suggèrent que les molécules du Bispyribac se sont fixées sur la surface externe du matériau.



**Figure IV-31:** Diffractogrammes de rayons X de C10A après traitement par les herbicides.

**Références bibliographiques**

Abidi N, Duplay J, Kleitz K, Ceccantini J, Jada A, and Trabelsi-Ayadi M. 2016. The Application of Natural Clay Adsorbents for the Removal of Reactive Red 120 Dye from the Industrial Textile Effluents: Modelling, Kinetics and Thermodynamic Study. *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, 5: 145–156.

Ambrogi V, Fardella G, Grandolini G, Perioli L. & Tiralti M.C. 2002. Intercalation compounds of hydrotalcite-like Anionic clays with anti-inflammatory agents, II : Uptake of Diclofenac for a controlled release formulation. *AAPS Pharm. Sci. Technol*, 3: 1–6.

Ambrogi V, Perioli L, Ricci M, Pulcini L, Nocchetti M, Giovagnoli S, Rossi C. 2008. Eudragit and hydrotalcite-like anionic clay composite system for Diclofenac colonic delivery. *Microporous Mesoporous Materials*, 115: 405–415.

Bascialla G & Regazzoni A.E. 2008. Immobilization of anionic dyes by intercalation into hydrotalcite. *Colloids Surf. A*, 328 : 34–39.

Bouraada M, Lafjah M, Ouali M.S , De Menorval L.C. 2008. Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite. *Journal of Hazardous Materials*, 153( 3) : 911–918.

Bruna F, Pavlovic I, Barriga C, Cornejo J. & Ulibarri M.A. 2006. Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. *Applied Clay Science*, 33 : 116–124.

Bruna F, Pavlovic I, Celis R, Barriga C, Cornejo J, Ulibarri M.A. 2008. Organohydrotalcites as novel supports for the slow release of the herbicide terbuthylazine. *Applied Clay Science*, 42 : 194–200.

Chao YF, Chen PC, Wang S.L. 2008. Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides with varying layer charge density. *Applied clay Science*, 40 : 193–200.

Celis, R ; Koskinen, WC ; Cecchi, AM ; Bresnahan, G A ; Carrisoza, M. J ; Ulibarri, M A ; Pavlovic I, Hermosin, M.C. 1999. Sorption of the ionizable pesticide Imazamox by organo-clays and organohydrotalcites. *Journal of Environmental Science And Health Part B- Pesticides Food Contaminants And Agricultural wastes*, 34 (6) : 929–941.

Celis R, Trigo C, Facenda G, Hermosín MC, Cornejo J. 2007. Selective modification of clay minerals for the adsorption of herbicides widely used in olive groves. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55 (16) : 6650–6658.

Chara D, Pavlovic I, Bruna F, Ulibarri M.A, Draoui K, Barriga C. 2010. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Applied Clay Science*, 50(3): 292–298.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

---

Extremera R., Pavlovic I., Perez M.R., Barriga C. 2012. Removal of acid orange 10 by calcined Mg-Al layered double hydroxides from water and recovery of adsorbed dye. *Chemical Engineering Journal*, 213: 392–400.

Gao J, Guo H, Zhu HM, Jiang L, Yang H. 2008. Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption-desorption and mobility of prometryne in soils. *Chemosphere*, 70(11) : 2127–34.

Gilchrist GFR, Gamble DS, Kodama H, Khan SU. 1993. Atrazine interaction with clay minerals: Kinetics and equilibria of sorption. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41:1748–1755.

Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of Chemistry Society*, 3973–3993.

Hermosin MC, Cornejo J. 1992. Removing 2,4-D from water by organo-clays. *Chemosphere*, 24(10),1493–1503.

Hermosin MC, Cornejo J. 1993. Binding mechanism of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by organo-clays. *Journal of Environmental quality*, 22 (2) : 325–331.

Hermosin MC, Pavlovic I, Ulibarri M.A, Cornejo J. 1996. Hydrotalcite as sorbent for trinitrophenol: Sorption capacity and mechanism. *Water Research*, 30: 171–177.

Ho Y.S and McKay G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34 (5) : 451–465

Ho Y S. 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3) : 681–689

Hongting Z, William FJ and George FV. 1996. Sorption of the ionizable organic compound, dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid), by organo-clays. *Chemosphere*, 33(10) : 2089–2100.

Inacio J, Taviot-Guého C, Forano C, Besse J.P. Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 18(5–6) : 255–264.

Jiao F, Shuai L, Yu J, Jiang X, Chen X, Du S. 2014. Adsorption of glutamic acid from aqueous solution with calcined layered double Mg-Fe-CO<sub>3</sub> hydroxide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(12): 3971-3978.

Kameda T, Yabuuchi F, Yoshioka T, Uchida M & Okuwaki A. 2003. New method of treating dilute mineral acids using magnesium-aluminium oxide. *Water Research*, 37: 1545–1550.

Kaneyoshi M, Jones W. 1999. Formation of Mg-Al Layered double hydroxides intercalated with nitrilotriacetate anions. *Journal of Materials Chemistry*, 9: 805–811.

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

---

Lazaridis NK, Karapantsios TD, Georgantas D. 2003. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. *Water Research*, 37: 3023–3033.

Lesan HM, Bhandari A. 2003. Atrazine sorption on surface soils: time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis. *Water Research*, 37(7):1644–54.

Özcan A. S, Erdem B, Özcan A. 2004. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 : 44–54

Mendiboure A, Schöllhom R. 1986. Formation and anion exchange reaction of layered transition metal hydroxides  $[Ni_{1-x} M_x](OH)_2(CO_3)_{x/2}(H_2O)_x$  (M=Fe,Co). *Rev. Chim. Min.* 23; 819–827.

Mouvet C, Jeannot R, Riolland H, Maciag C. 1997. Stability of isoproturon, bentazone, terbuthylazine and alachlor in natural groundwater, surface water and soil water samples stored under laboratory conditions. *Chemosphere*, 35(5):1083–1097.

Nicoleta A Suciú & Ettore Capri. 2009. Adsorption of chlorpyrifos, penconazole and metalaxyl from aqueous solution by modified clays. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 44, 525–532.

Palomo M.E, Ballesteros M.P & Frutos P. 1999. Analysis of Diclofenac sodium and derivatives. *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* 21: 83–94.

Park Y, Ayoko G. A, Frost R. L. 2011. Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354 (1) : 292–305

Pavan P.C, Crepaldi E.L & Valim J.B. 2000. Sorption of anionic surfactants on layered double hydroxides. *Journal Colloid Interface Science*, 229: 346—352.

Pavlovic I, Barriga C, Hermosin M.C, Cornejo J, Ulibarri M.A. 2005. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. *Applied Clay Science*, 30 : 125–133.

Perioli L, Posati T, Nocchetti M, Bellezza F, Costantino U & Cipiciani A. 2011. Intercalation and release of antiinflammatory drug Diclofenac into nanosized ZnAl hydrotalcite-like compound. *Applied Clay Science*, 53: 374–378.

Pignatello J. J and Xing B. 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology*, 30 (1) : 1–11.

Sanchez-Martin M.J, Rodriguez-Cruz M.S, Andrades M.S, Sanchez-Camazano M. 2006. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption du Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles testées

---

pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. *Applied Clay Science*, 31: 216– 228

San Román M.S, Holgado M.J, Salinas B. & Rives V. 2012. Characterisation of Diclofenac, Ketoprofen encapsulated in layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 55: 158–163.

Slasli M.A. 2002. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. *Thèse de doctorat*, Université de Neuchâtel.

Vaysse C. 2001. Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés. *Thèse de Doctorat*, Université Bordeaux I.

Singh N, Singh S. B. 2015. Adsorption and leaching behaviour of bispyribac-sodium in soils. *Bull Environ Contam Toxicol*, 94:125–128.

Xiang L, Qian D, Zaili Z & Xiaoshan J. 2015. Removal of tetrabromobisphenol-A from aqueous solution by Al<sub>13</sub>-Montmorillonite modified with different types of surfactants and transition metals. *Desalination and Water Treatment*, 57 : 1–17.

Yaron-Marcovich D, Nir S, Chen Y. 2004. Fluridone adsorption–desorption on organo-clays. *Applied Clay Science*, 24 : 167– 175

You Y, Zhao H, Vance G.F. 2002. Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 21: 217–226.

You Y, Vance GF, Zhao H. 2001. Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 20: 13–25.

Zhou Q, He H. P, Zhu J. X, Shen W, Frost R. L, Yuan P. 2008. Mechanism of *p*-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA<sup>+</sup>-pillared montmorillonite—Implications for water purification. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3) : 1025-1032

**Chapitre V : Etude de lixiviation des herbicides retenus dans les matrices argileuses testées**

**V-1. Systèmes à libération contrôlée des pesticides**

A cause des transformations chimiques qui s'effectuent dans le sol et d'autres phénomènes tels que le ruissellement et la volatilisation, la plus part des fertilisants et pesticides utilisés en agriculture sont en grande partie perdus (Withers et al., 2003 ; Davidson, 2012). Ce qui entraîne une perte d'efficacité et d'éventuel risque de contamination des milieux aquatiques. La mise au point d'un système efficace de libération contrôlée permettant de livrer les pesticides au rythme requis par les plantes et réduit les méfaits environnementaux liés à l'agriculture (Davidson, 2012). Plusieurs auteurs ont montrés l'efficacité de l'utilisation des argiles anionique de synthèse et les argiles cationiques organophile comme des excellents matériaux pour l'élaboration des systèmes à libération contrôlée des pesticides, pour augmenter de l'efficience en matière d'usage de pesticides chimiques et réduire les méfaits environnementaux liés à l'utilisation non contrôlée de pesticides (El-Nahhal et al., 1998; Celis et al., 2002a; Celis et al., 2002b; Hermosín et al., 2001; Nennemann et al., 2001; Hermosín et al., 2006). Dans ce contexte nous avons étudié des systèmes à libération contrôlée de deux herbicides élaborés à base d'une hydrotalcite et d'une argile organophile.

**V-2. Stabilité des complexes HT-Imazamox DS et RE**

Plusieurs études ont montré que certains pesticides se dégradent par hydrolyse. Cet effet devient plus prononcé dans des milieux de pH alcalin (Mangels, 1991 ; Aichele et al., 2007 ; Milan et al., 2016). Nous avons donc commencé notre étude par contrôler la stabilité de l'herbicide Imazamox inséré dans une matrice de type hydrotalcite à pH alcalin. L'expérience menée consiste à vérifier les quantités d'Imazamox contenues dans les complexes HT-Imazamox DS et RE en Imazamox pendant 80 jours. Les résultats de l'étude sont présentés sur la figure V-1. Nous observons que les quantités d'herbicide restent presque constantes pour les deux formulations durant cette période. Nous pouvons conclure que l'Imazamox sous cette forme matricielle reste stable durant au moins cette période d'essai.

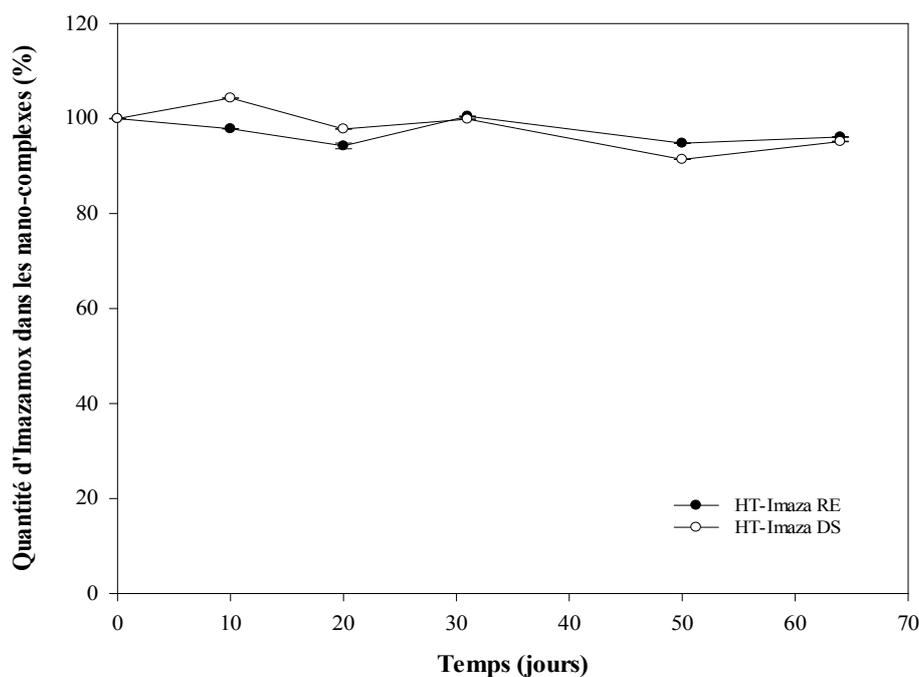


Figure V-1 : Stabilité des formulations HT-Imazamox DS et RE.

### V-3. Etude de dissipation des herbicides utilisés dans le sol

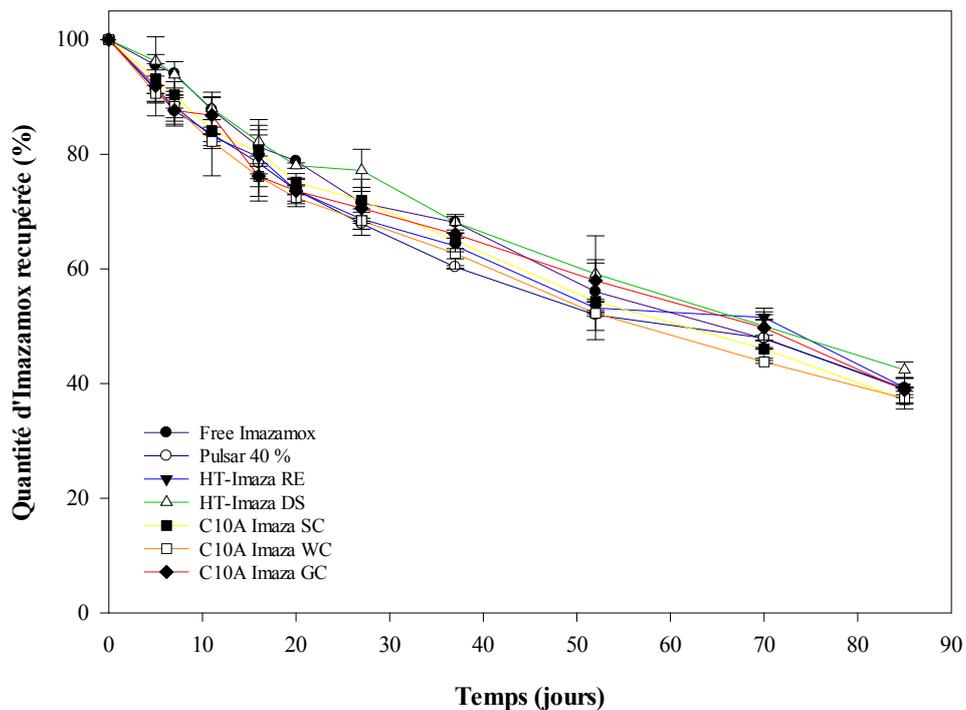
Les figures V-2 et 3 montrent les courbes de dissipation de Bispyribac et Imazamox, utilisés sous différentes formes (commerciale ou nanoformulations préparées), dans le sol utilisé. Elles présentent la même allure pour chaque herbicide et dans les deux cas, nous observons une diminution de la quantité d'herbicide.

➤ Pour l'Imazamox, la quantité restante diminue de façon presque uniforme avec le temps de séjour dans le sol. Nous pouvons considérer que la cinétique de dissipation de l'Imazamox est voisine d'une cinétique du premier ordre. Des hypothèses similaires ont été rapportées par d'autres auteurs (Kearney et al., 1997 ; Trigo et al., 2009).

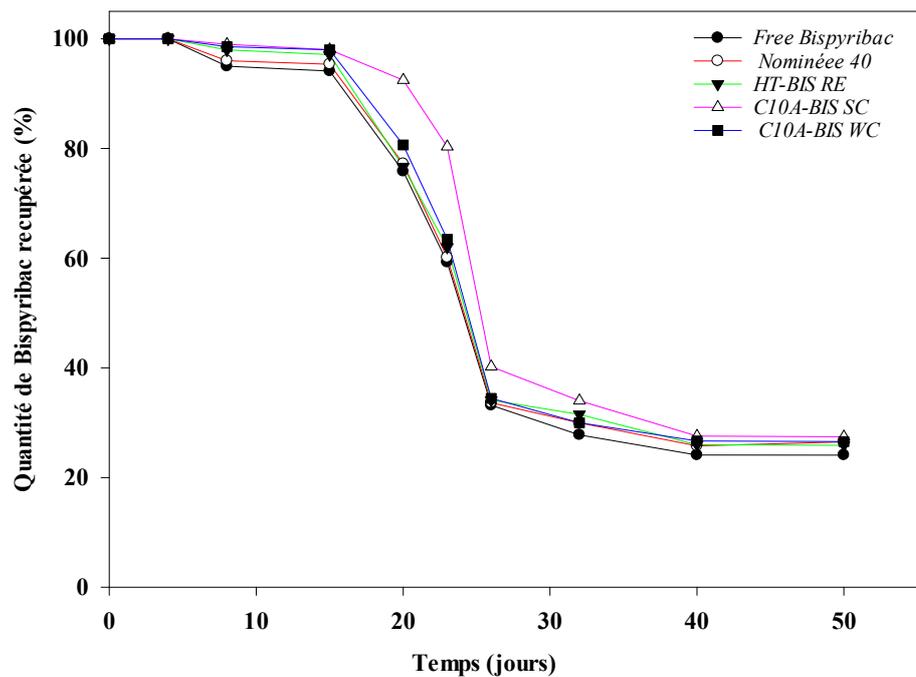
➤ Pour le Bispyribac, son processus de dissipation diffère de celui de l'Imazamox. Il passe par trois étapes. Dans la première l'herbicide présente une certaine résistance à la dégradation de sa structure chimique puis, une décomposition rapide est uniforme au cours de la deuxième étape et enfin, une troisième caractérisée par une dissipation très lente du Bispyribac.

Aussi, nous observons que la dégradation au cours de cette période n'est pas complète pour les deux réactifs. Cela nous laisse supposer que la dégradation des deux herbicides soit longue. Ceci est en accord avec d'autres travaux qui ont montré que ces deux herbicides sont persistants et souvent détectés dans le sol (Bundt et al., 2015 ; Singh and Singh, 2015).

**Chapitre V : Etude de lixiviation des herbicides retenus dans les matrices argileuses  
testées**



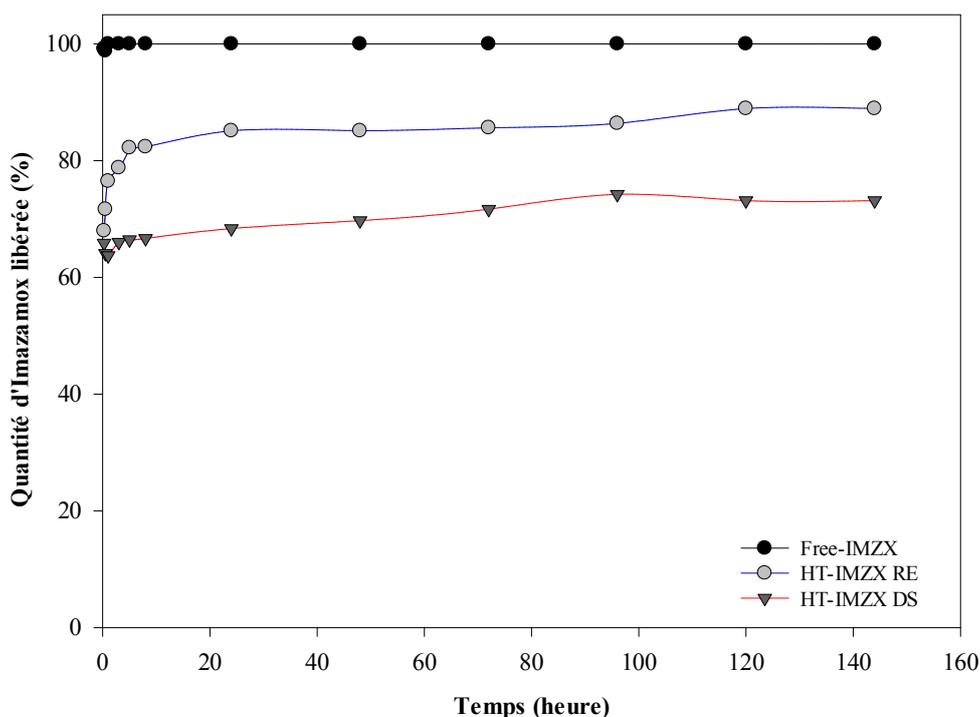
**Figure V-2 :** Courbes de dissipation de l'Imazamox appliqué sous différentes formulations.



**Figure V-2 :** Courbes de dissipation de Bispyribac sous différentes formulations.

**V-4. Cinétique de libération des herbicides testés dans l'eau**

L'objectif de ces essais est de déterminer la cinétique de libération de Bispyribac et d'Imazamox à partir des systèmes à libération contrôlée de deux herbicides en milieu aqueux. Les figures V-4, 5 et 6 regroupent les résultats obtenus et indiquent que les formulations préparées ont une vitesse de libération en herbicide relativement lente par rapport aux herbicides tels que vendus dans le commerce. Cet effet est plus marqué pour les formulations élaborées à base de l'hydrotalcite (*HT-IMZA* et *HT-BIS*) (figures V-4 et 6) Ceci pourrait être dû à ce que le processus du relargage des herbicides dans ce cas se fait par échange ionique contre les anions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) présents dans le milieu aqueux. La libération s'effectue donc progressivement à partir de la surface externe, les bordures des feuillettes et finalement de l'espace interfolaire, ce qui fait que la désorption d'herbicides est d'autant plus retardée. Cette observation a également été soulignée par plusieurs auteurs pour des systèmes à libération contrôlée d'herbicides élaborés à partir d'hydrotalcites (Celis et al., 2000 ; Hussein et al., 2005 ; Menga et al., 2005, Qiu et al., 2009).



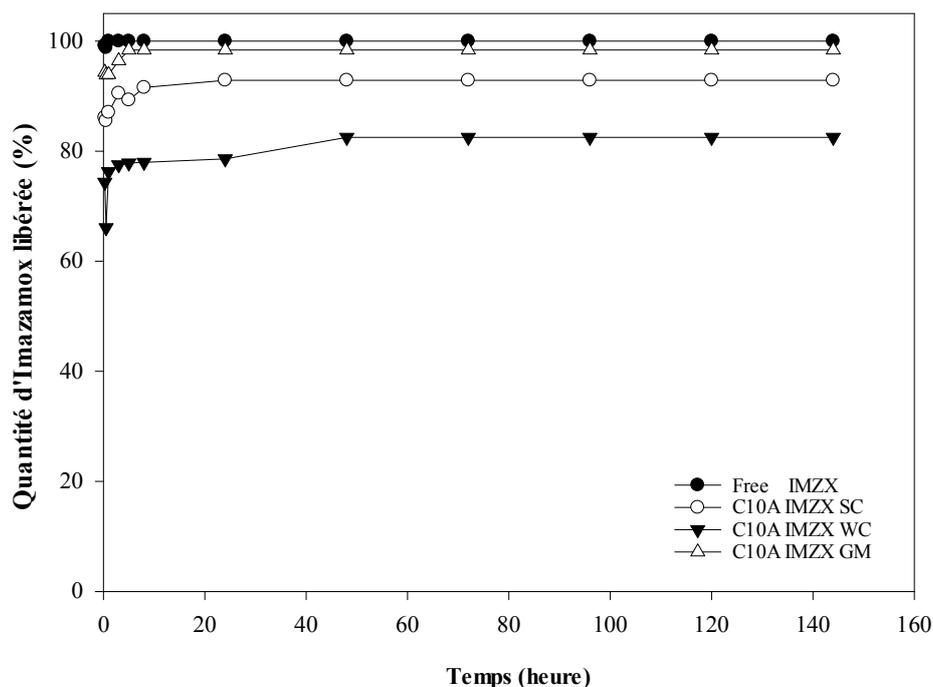
**Figure V-4 :** Cinétiques de libération de l'Imazamox dans l'eau à partir des systèmes *HT-IMZA DS* et *HT-IMZA RE*.

## Chapitre V : Etude de lixiviation des herbicides retenus dans les matrices argileuses testées

Il ressort également des figures V-5 et 6 que la libération des herbicides à partir des systèmes *C10A-IMZA WC*, *C10A IMZA SC* et *C10A BIS WC* est lente au début de l'opération. Ceci peut être expliqué par l'existence d'une interaction forte entre l'argile et les herbicides retenus et conforte l'hypothèse que l'adsorption de Bispyribac et d'Imazamox, met en jeu d'autres sites que les groupements ionisables des feuillettes. Nous pensons que ce sont les sites du domaine interlamellaire par une interaction hydrophobe avec l'alkylammonium. Ce résultat va dans le même sens que des travaux effectués par (Hermosin and Cornejo, 1993 ; Chevillard et al., 2012). Nous constatons enfin que les complexes préparés par malaxage physique (*C10A-Imazamox GM* et *C10A-Bispyribac GM*) libèrent la totalité des herbicides qu'ils contiennent. Pour les autres systèmes, les taux de libération de Bispyribac ou d'Imazamox à décroissent dans l'ordre suivant:

*C10A-IMZA SC* (92 %) > *HT-IMZA RE* (79 %) > *C10A-IMZA WC* (72 %) > *HT-IMZA DS* (70 %).

*C10A-BIS WC* (65%) > *HT-BIS RE* (62%) > *C10A-BIS SC* (23%).



**Figure V-5 :** Cinétiques de libération de l'Imazamox dans l'eau à partir des systèmes *C10A-IMZA GM*, *C10A-IMZA SC* et *IMZA WC*.

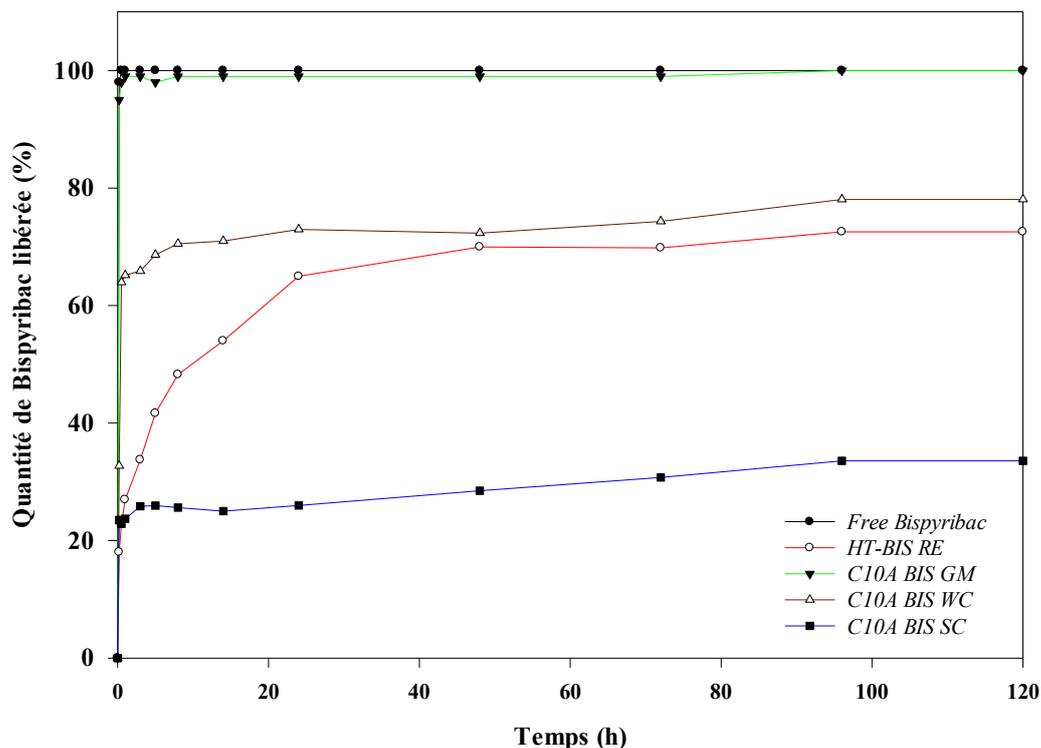


Figure V-6 : Cinétiques de libération de Bispyribac dans l'eau à partir de systèmes à libération contrôlée.

#### V-5. Essais de lixiviation en colonne de sol des herbicides étudiés

Les résultats de lixiviation des deux herbicides Bispyribac et Imazamox, appliqués sous différentes formulations, dans des colonnes de sol sont présentés, sous forme de courbes d'élution relative, sur les figures (V-7 et 8) et sous forme de courbes cumulatives sur les figures (V-9 et 10). Sur la figure V-7 nous remarquons que la lixiviation des deux herbicides de formulation commerciale est maximale pour un volume d'eau ajouté proche du volume des pores (58 ml). Ceci met en évidence une mobilité très élevée de ces deux herbicides dans le sol étudié et pourrait être justifié par la nature sableuse du sol d'une part et d'autre part, par la nature anionique de ces deux herbicides (Van Genuchten et al., 1990; Beck et al., 1993). Ce constitue un risque élevé d'entraînement en profondeur par lessivage. Ce profil de lixiviation est noté pour tous les complexes utilisés sauf les complexes *HT BIS RE* et *C10A BIS SC* où le pic des quantités maximales lessivées est déplacé pour un volume d'eau ajouté supérieur au volume des pores, ce qui signifie que l'application de ces formulations augmente

## Chapitre V : Etude de lixiviation des herbicides retenus dans les matrices argileuses testées

---

le temps de séjour de Bispyribac dans le sol et diminuer la mobilité du Bispyribac (comportement souhaité). D'après la figure V-7 on note aussi que la quantité maximale d'Imazamox lessivée à partir de la formulation technique et commerciale est de l'ordre 0,27 et 0,24 mg cette quantité est diminuée jusqu'à 0,21 et 0,20 mg pour *HT-IMZA RE* et *HT-IMZA DS* respectivement et 0,21, 0,2 et 0,17 mg pour *C10A IMZA GM*, *C10A IMZA SC* et *C10A IMZA WC* respectivement. Ce qui représente une réduction d'environ 16% pour les complexes *HT-IMZA RE* et *DS*, *C10A IMZA GM*, *C10A IMZA SC* et 30% pour le complexe *C10A IMZA WC*. Ces résultats montrent que l'application de l'Imazamox sous forme de formulations à libération contrôlée diminue le risque de contamination des eaux souterraine par infiltration lorsque la réserve en eau du sol est saturée.

Les courbes de lixiviation cumulative d'Imazamox dans les lixiviats des colonnes de sol montrent que l'application de cet herbicide sous forme des formulations préparée à base de C10A et d'hydrotalcite diminue fortement la quantité lessivée (70-80%) de la quantité de l'herbicide appliqué. L'ordre de lessivage de cet herbicide selon les formulations testées est : *IMZA C10A WC* < *IMZA-C10A SC* < *IMZA-LDH RE* < *IMZA-LDH DS* < *IMZA-C10A GM*.

Cette différence de comportement est probablement justifiée par le fait que l'interaction l'Imazamox avec l'argile Cloisite10A est plus forte que celle avec l'hydrotalcite. Le même comportement est observé pour les quantités lessivées à partir des systèmes à libération contrôlée contenant le Bispyribac. En effet les quantités lessivées de Bispyribac à partir des complexes *C10A-BIS SC* et *C10A-BIS WC* sont les faibles ; 34 et 72 % respectivement.

## Chapitre V : Etude de lixiviation des herbicides retenus dans les matrices argileuses testées

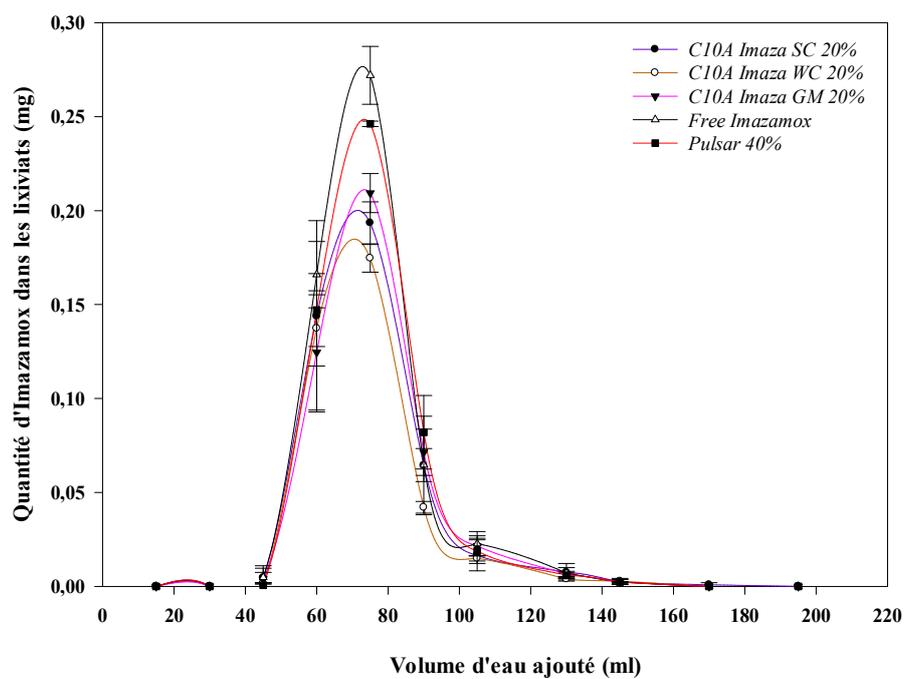
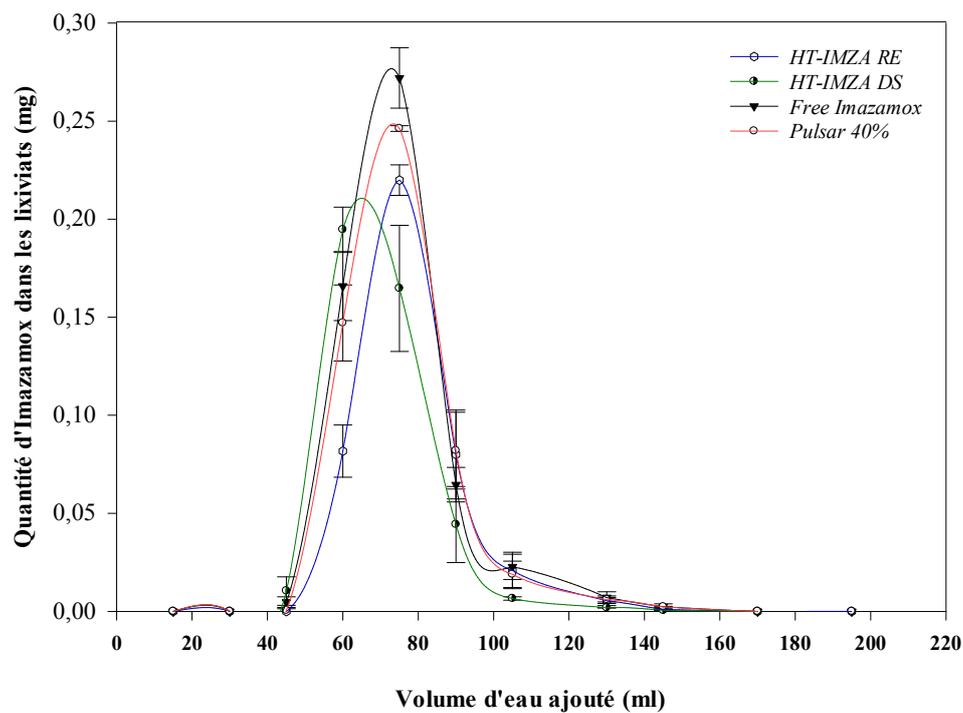


Figure V-7 : Courbes de lixiviation relative de l'Imazamox sous différentes formulations.

## Chapitre V : Etude de lixiviation des herbicides retenus dans les matrices argileuses testées

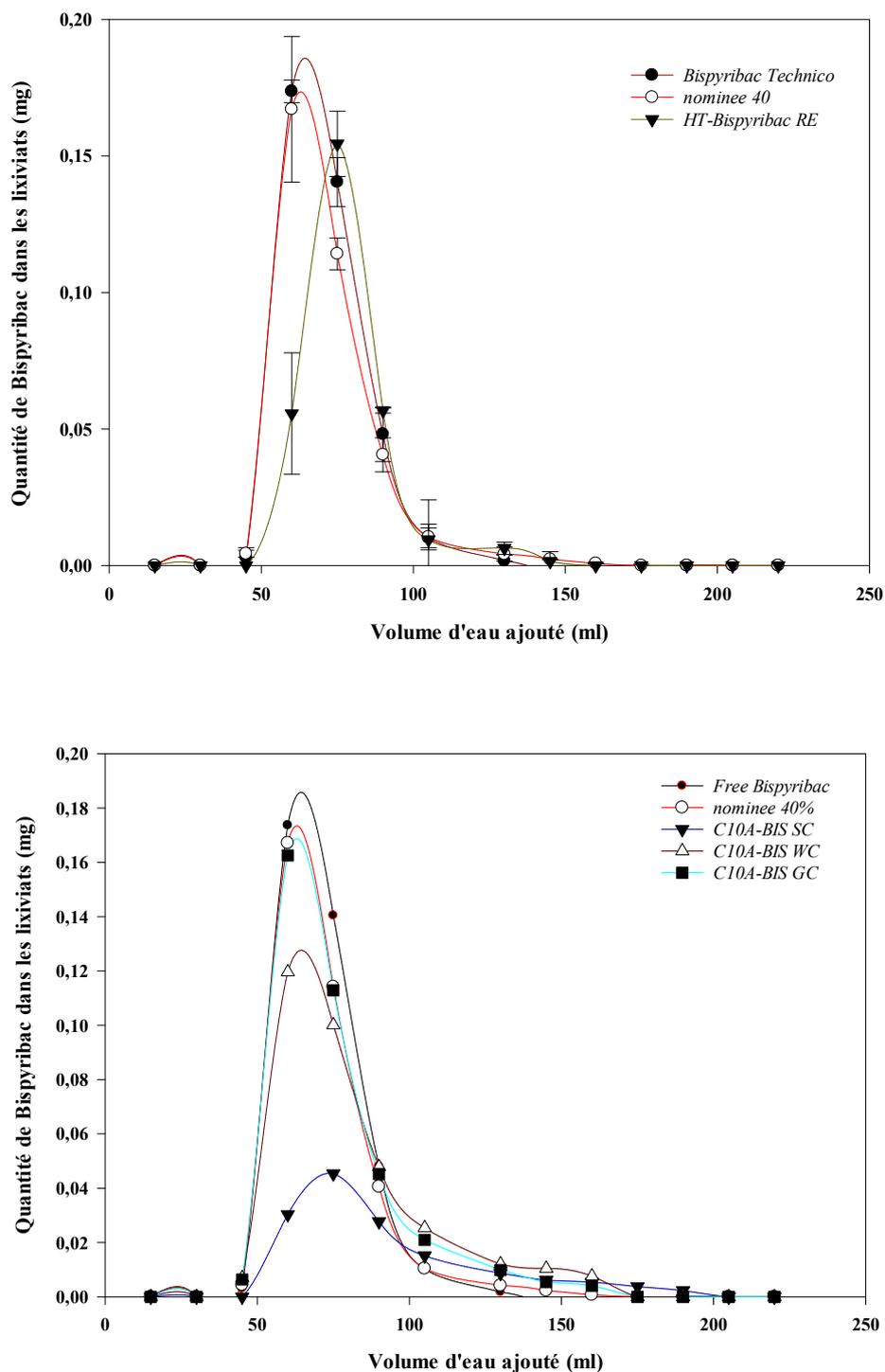


Figure V-8 : Courbes de lixiviation relative de Bispyribac sous différentes formulations.

## Chapitre V : Etude de lixiviation des herbicides retenus dans les matrices argileuses testées

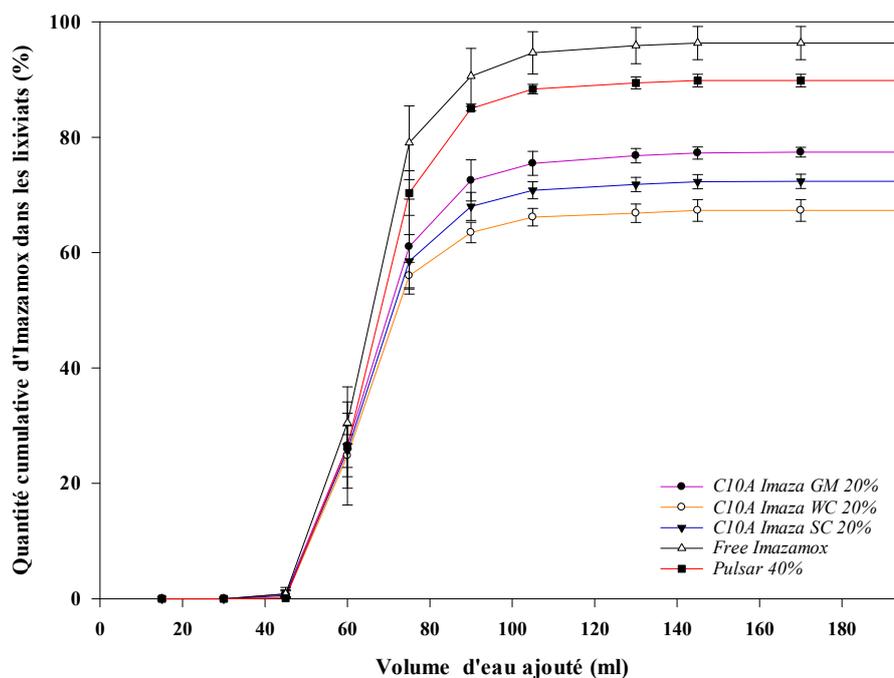
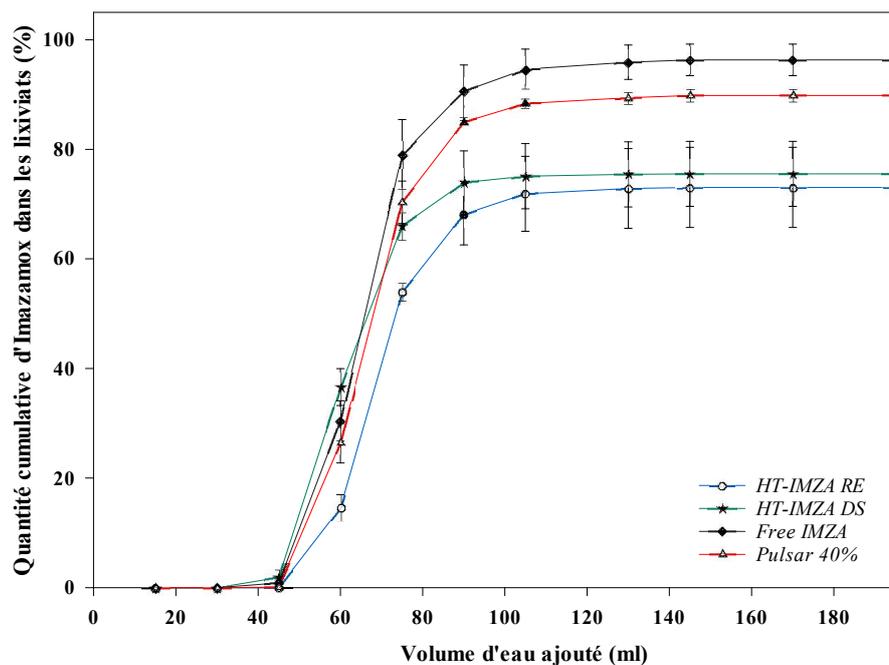


Figure V-9 : Courbes de lixiviation cumulative de l'Imazamox sous différentes formulations.

## Chapitre V : Etude de lixiviation des herbicides retenus dans les matrices argileuses testées

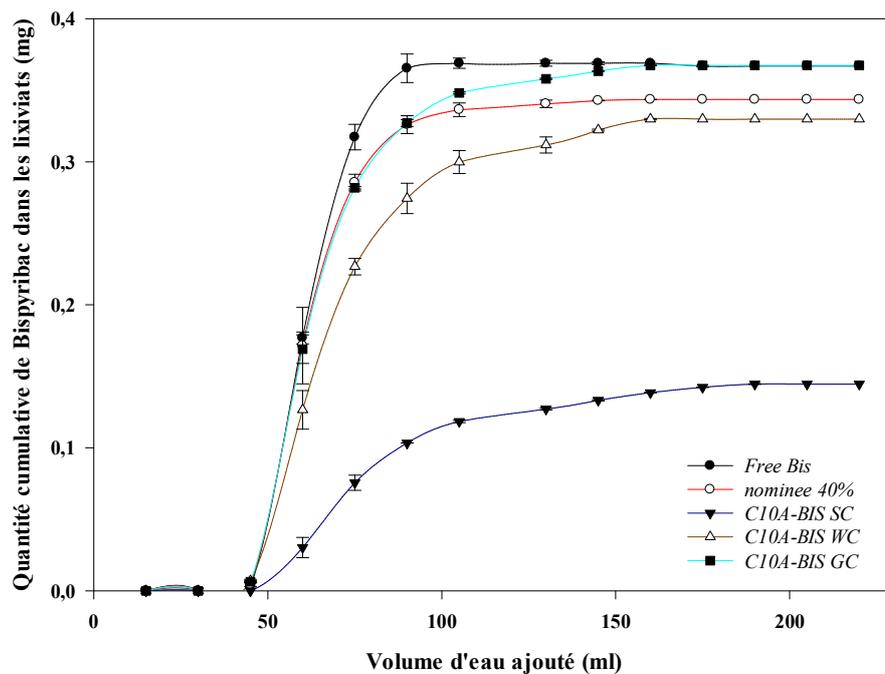
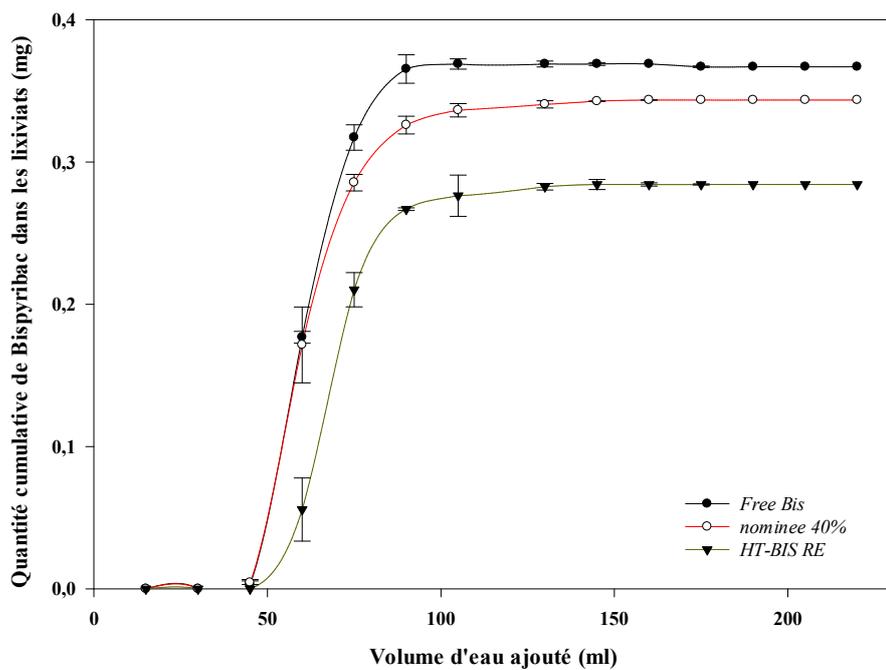


Figure V-10 : Courbes de lixiviation cumulative de Bispyribac sous différentes formulations.

### **Références Bibliographiques**

- Aichele TM, Penner, D. 2005. Adsorption, desorption, and degradation of imidazolinones in soil. *Weed Technology*. 19 (1): 154–159.
- Bundt AC, Avila LA, Pivetta A, Agostinetto D, Dick DP, Burauel P. 2015. Imidazolinone degradation in soil in response to application history. *Planta Daninha, Viçosa-MG*, 33(2), 341–349.
- Beck AJ, Johnston AE, Jones KC. 1993. Movement of nonionic organic chemicals in agricultural soils. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23 (3): 219–248.
- Celis R, Koskinen W C, Hermosin MC, Ulibarri MA, Cornejo J. 2000. Triadimefon interactions with organoclays and organohydrotalcites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64: 36-45.
- Celis R, Hermosin MC, Carrizosa MJ, Cornejo J. 2002. Clay-herbicide complexes to retard picloram leaching in soil. *International Journal of Environmental & Analytical Chemistry*, 82 (8-9): 503–517.
- Celis R, Hermosin MC, Carrizosa MJ, Cornejo J. 2002. Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (8) : 2324–2330.
- Chevillard A, Angellier-Coussy H, Peyron S, Gontard N, Gastaldi E. 2012. Investigating ethofumesate–clay interactions for pesticide controlled release. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 76: 420–431.
- Davidson D. 2012. Libération contrôlée de produits agrochimiques à l'aide d'hydrogels de carboxyméthylcellulose fonctionnalisés. Rapport de recherche, Université de Waterloo. Disponible sur : [http://capi-icpa.ca/awards/Davidson2012\\_FRA.pdf](http://capi-icpa.ca/awards/Davidson2012_FRA.pdf).
- El-Nahhala Y, Undabeytia T, Polubesova T, GoldaMishael Y, Nir S. 2001. Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation. *Applied Clay Science*, 18: 309–326.
- Hermosin M. C, Cornejo J, 1993. Binding mechanism of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by organo-clays. *J. Environmental quality*, 22 (2): 325–331.
- Hermosin MC, Calderón MJ, Aguer J P, Cornejo J. 2001. Organoclays for controlled release of the herbicide fenuron. *Pest Management Science*, 57(9): 803–809.
- Hermosin MC, Celis R, Facenda G, Carrizosa MJ, Ortega-Calvo JJ, Cornejo J. 2006. Bioavailability of the herbicide 2,4-D formulated with organoclays. *Soil Biology & Biochemistry*. 38: 2117–2124.
- Hussein MZ, Zainal Z, Yahaya AH, Kian LH. 2005. Nanocomposite-based controlled release formulation of an herbicide, 2,4- dichlorophenoxyacetate incapsulated in zinc–aluminium-layered double hydroxide. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6: 956–962.

## Chapitre V : Etude de lixiviation des herbicides retenus dans les matrices argileuses testées

---

Kearney P C, Shelton D R, Koskinen WC. 2000. Soil chemistry of pesticides. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th édition : pp. 419–451.

Mangels, G. 1991. Behavior of the imidazolinone herbicides in soil: a review of the literature. In D. L. Shaner and S. L. O'Connor, eds. *The Imidazolinone Herbicides*. Boca Raton, FL: CRC. Pp. 191–209.

Milan M, Ferrero A, Fogliatto S, De Palo F, Vidotto F. 2016. Imazamox dissipation in two rice management systems. *The Journal of Agricultural Science*, 154, 1–13.

Nennemann A, Mishaël Y, Nir S, Rubin B, Polubesova T, Bergaya F, van Damme H, Lagaly G. 2001. Clay-based formulations of metolachlor with reduced leaching. *Applied Clay Science*, 18 (5–6): 265–275.

Qiu D, Hou W, Xu J, Liu J, Liu S. 2009. Synthesis and Characterization of Imidacloprid/Hydrotalcite-like Compound Nanohybrids. *Chinese Journal of chemistry*, 27, 1879–1885.

Singh N, Singh SB. 2015. Adsorption and Leaching Behaviour of Bispyribac-Sodium in Soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94, 125–128.

Trigo C, Celis R, Hermosín MC, Cornejo J. 2009. Organoclay-based formulations to reduce the environmental impact of the herbicide diuron in olive groves. *Soil Science Society of America Journal*, 73 (5): 1652–1657.

Van Genuchten M. Ralston D E, Germann PF. 1990. Transport of water and solutes in macropores. *Geoderma Special Ed.*, 46 (1-3), pp.297.

Withers PJA, Ulen B, Stamm C, Bechmann M. 2003. Incidental phosphorus losses are they significant and can they be predicted? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* , 166: 459–468.

## CONCLUSION GENERALE

Cette présente étude a pour objectif, d'une part de valoriser les propriétés de certains matériaux lamellaires peu coûteux dans le domaine de piégeage de polluants toxiques susceptibles d'être présents dans l'environnement et d'autre part, d'utiliser ces matériaux comme des supports pour la préparation des nano-pesticides utilisés comme des systèmes à libération contrôlée des pesticides pour réduire la dissipation de ces substances dans d'autres compartiments de l'environnement. Notre choix s'est porté sur trois types d'argiles ; une argile cationique très répandue dans la nature qu'est la bentonite de Hammam Boughrara (Tlemcen), une argile anionique de synthèse qu'est l'hydrotalcite carbonatée et à titre comparatif, une argile organophile commerciale largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels.

La bentonite brute, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. Elle a été donc purifiée par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée. La fraction inférieure de 2µm est homoionisée par le sodium, puis lavée plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorure.

Les études par diffraction des rayons X, spectroscopie IR, MEB, BET et analyses physico-chimiques ont montré que :

✓ La fraction argileuse est constituée essentiellement de beidellite et d'une faible quantité de kaolinite ; sa formule chimique déduite à partir de l'analyse chimique est :



✓ Sa capacité d'échange cationique est voisine de 1 meq/g, selon que nous utilisons la méthode au bleu de méthylène ou la méthode conductimétrique.

✓ Sa surface spécifique mesurée par BET est 81 m<sup>2</sup>/g, de même ordre de grandeur que celles de la littérature pour des beidellites sodiques.

✓ Les clichés de microscopie électronique à balayage montrent que l'argile purifiée a une structure bien ordonnée et le mode d'empilement de ces feuillets ressemble à celui observé pour les smectites.

Les argiles modifiées ont été obtenues par l'insertion des espèces minérales (polycations aluminiques notés Al<sub>13</sub>) ou organiques (cations d'hexadecyltriméthylammonium notés HDTMA) entre les feuillets de l'argile purifiée. Les résultats de caractérisation de ces

matrices élaborées (SM-I et SM-HDTMA) ont montré que l'intercalation des cations  $Al_{13}$  et HDTMA dans l'espace interfoliaire a bien eu lieu

L'argile anionique  $Mg-Al-CO_3$  a été synthétisée par la méthode de coprécipitation à pH constant de 10 et selon un rapport  $Mg/Al = 2$ . Les différentes études de caractérisation ont montré que :

- ✓ l'argile anionique obtenue correspond bien à un composé à structure hexagonale caractéristique des hydrotalcite avec une bonne cristallinité ;
- ✓ le rapport  $Mg/Al$  déduit de l'analyse chimique du matériau résultant confirme le succès de l'opération de synthèse d'une phase  $Mg-Al-CO_3$  de rapport  $Mg/Al = 2$  ;
- ✓ sa formule chimique est :  $[Mg_{0,67} Al_{0,36} (OH)_2]^{0,12+} [CO_3^{2-}]_{0,12} .mH_2O$  ;
- ✓ sa capacité d'échange anionique est de l'ordre de 3,5 mmole/g ;
- ✓ et possède la propriété de pouvoir se régénérer après calcination et formation d'oxydes mixtes.

L'étude comparative des paramètres d'élimination de Diclofenac, d'Imazamox et de Bispyribac par l'hydrotalcite calcinée montre que :

- ✓ l'argile  $Mg-Al-CO_3$  calcinée est de loin plus efficace que le matériau de départ ( $Mg-Al-CO_3$ ) ;
- ✓ les cinétiques d'adsorption des trois espèces polluantes sont rapides et suivent une expression de vitesse de deuxième ordre ;
- ✓ le pouvoir d'élimination n'est pas dépendant du pH initial de la solution ;
- ✓ La capacité d'adsorption maximale de l'argile calcinée est d'environ 2,74, 1,80 et 1,29 mmole/g pour le Diclofenac, l'Imazamox et le Bispyribac respectivement ;
- ✓ La caractérisation par spectroscopie IR de l'hydrotalcite calcinée, traitée par une solution de polluants étudiés, confirme la rétention de ces espèces polluantes par l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques des molécules testées sur le spectre de l'hydrotalcite calcinée. L'analyse par DRX confirme que l'intercalation du diclofenac dans l'espace interfoliaire a bien eu lieu. Cependant, pour le Bispyribac et Imazamox la raie de diffraction qui correspond à la distance interfoliaire de l'ordre de 7,7 Å, caractéristique d'une phase  $Mg-Al-CO_3$ , n'a pas évolué. Ce qui suggère que les herbicides étudiés sont adsorbés sur la surface externe de l'argile calcinée.

Les résultats obtenus pour l'adsorption des substances Diclofenac, Imazamox et Bispyribac sur les argiles purifiée, modifiées (SM-I et SM-HDTMA) et organophile commerciale (Cloisite 10A) ont montré que :

- ✓ les argiles purifiées (SM-Na) et modifiées (SM-I) présentent une capacité d'adsorption presque nulle pour ces substances ;
- ✓ la modification de l'argile organophile synthétisée augmente sa capacité d'adsorption vis-à-vis ces polluants.
- ✓ les cinétiques d'adsorption des herbicides sur les argiles organophiles (SM-HDTMA et Cloisite 10A) sont relativement lentes comparativement à la cinétique de rétention de ces substances sur l'argile anionique calcinée (HT-C). Elles suivent une expression de vitesse de deuxième ordre;
- ✓ le processus d'adsorption des herbicides sur les argiles organophiles dépend du pH de la solution ;
- ✓ enfin, l'argile organophile commerciale (Cloisite 10A) présente une meilleure efficacité de rétention de l'Imazamox. En revanche, l'argile organophile, élaborée à partir de l'argile locale (SM-HDTMA), son efficacité d'élimination du Bispyribac est bien meilleure.

L'étude de la stabilité et la mobilité de deux herbicides (Bispyribac et Imazamox) insérés dans des matrices argileuses sous forme des systèmes à libération contrôlée montre que les herbicides, sous cette forme matricielle, demeurent stables pendant toute la période d'essai et leur vitesse de libération dans l'eau à partir de ces complexes est lente par rapport à celle des formulations telles que vendues dans le commerce. Ce qui suggère que ces systèmes à libération contrôlée contribuent certainement à la réduction de transfert non contrôlé de ces substances dans l'environnement, au prolongement de leur durée de vie et donc de leur efficacité. Enfin, les résultats de lixiviation des deux herbicides Bispyribac et Imazamox, appliqués sous différentes formulations, dans des colonnes de sol montrent que l'application des deux herbicides sous forme nanopesticides diminue fortement leur quantité lessivée de la quantité initiale appliquée. Ces résultats suggèrent un impact positif de l'utilisation de ces deux herbicides sous forme de formulation à libération contrôlée pour l'environnement, même si, en ce qui concerne les eaux souterraines en diminuant le risque de contamination de ces eaux par infiltration lorsque la réserve en eau du sol est saturée.