

---

## *TABLE DES MATIÈRES*

---

# Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	7
<b>Chapitre I</b>	
I.- ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	11
I.1. SITUATION DU PROBLEME.....	11
I.2 LES DIFFÉRENTS TYPES DE POLLUTION.....	12
I.2.1. Les métaux lourds.....	13
I.2.2 La pollution par les composés organiques.....	14
I.3 LES PESTICIDES.....	16
I.3.1 qu'est ce qu'un pesticide ?.....	16
I.3.2- Les pesticides organiques et leur effet sur la santé et l'environnement.....	17
I.3.3 classifications des pesticides.....	19
I.3.4 Pesticides utilisés.....	22
I.3.4.1 le paraquat.....	22
I.3.4.2 Le penconazole :.....	24
I.4. LES ADSORBANTS ET LA DÉCONTAMINATION.....	26
I.4.1. L'adsorption, un moyen de décontamination .....	26
I.4.2 les matériaux utilisés comme adsorbants dans la décontamination.....	31
I.4.2.1 Introduction.....	31
I.4.2.2 Les argiles.....	33
I.4.2.3 Les argiles modifiées: échangeable.....	35
I.4.2.4 Les matériaux mésoporeux.....	38
<b>Chapitre II</b>	
II.- ÉTUDES DES ADSORBAT.....	44
II.1- MATÉRIAUX ET MÉTHODES.....	44
II.1.1- Préparation des adsorbants.....	44
II.1.1.1. La montmorillonite brute.....	44
II.1.1.2. Montmorillonite naturelle traitée thermiquement.....	45
II.1.1.3. Montmorillonite modifiée avec un surfactant.....	45
II.1.1.4. Matériaux mésoporeux.....	46
II.1.2.-Caractérisation physico-chimique des adsorbants.....	46
II.1.2.1 analyse chimique.....	47
II.1.2.2.- Diffraction aux rayons X.....	47

II.1.2.3.- La surface spécifique d'adsorption.....	47
II.1.2.4.- Analyse spectroscopique à l'infrarouge FTIR.....	48
II.1.2.5.- Analyse Thermogravimétrique .....	48
II.1.2.6-microscopie électronique a balayage (MEB).....	48
II.1.2.7- Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) .....	48
II.1.2.8.-Détermination de la quantité de carbonates :.....	49
II.2.- RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	50
II.2.1.- Analyse chimique.....	50
II.2.3.- Diffraction aux rayons X.....	51
II.2.2.- La surface spécifique d'adsorption.....	58
II.2.3.- Infrarouge FTIR.....	61
II.2.5.- Analyse Thermogravimétrique.....	61
II.2.6-analyse au microscope électronique a balayage (MEB).....	69.
II.2.7.- Détermination de la capacité d'échange cationique, acidité d'échange et de la quantité de carbonates.....	71
<b>Chapitre III</b>	
III - ÉTUDE DU PROCESSUS D'ADSORPTION DES PESTICIDES.....	74
III.1- MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	74
III.1.1.-Caractéristiques et description de l'adsorbat.....	74
III.1.1.1-les adsorbats utilisés. ....	74
III.1.1.2-spectres d'absorption IR.....	76
III.1.1.3.-spectres d'absorption UV.....	77
III.1.2.-Méthode analytique.....	78
III.1.2.1.- Paraquat.....	78
III.1.2.2. – penconazole.....	78
III.1.3.- Étude du processus d'adsorption.....	79
III.1.3.1.- Détermination du temps d'équilibre.....	79
III.1.3.2. – Isothermes d'adsorption.....	80
III.1.3.3 :- spectre FTIR de la montmorillonite saturée en paraquat.....	80
III.1.3.4:- Étude de la désorption.....	81
III.1.3.5 :- Étude de l'adsorption en colonne.....	82
III.2.- RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	84
III.2.1- Caractéristiques et description des adsorbats.....	84
III.2.1.1.- Spectres d'absorption IR.....	84

---

III.2.1.2.- Spectres d'adsorption UV-visible.....	84
III.2.1.3.- Étude du processus d'adsorption du paraquat par l'argile de Maghnia... ..	84
III.2.1.3.1.- Détermination du temps d'équilibre.....	84
III.2.1.3.2.- isothermes d'adsorption.....	85
III.2.1.3.3.- formes linéaires des isothermes d'adsorption des différents modèles... ..	89
III.2.1.3.4.- Spectre FTIR adsorbant-paraquat.....	98
III.2.1.3.5.- Étude de l'adsorption en colonne.....	101
III.2.1.4.- Étude du processus d'adsorption du penconazole par les échantillons MMT-CTAB et Fe-MCM-41.....	103
III.2.1.4.1.- Détermination du temps d'équilibre..... ;.....	103
III.2.1.4.2.- isothermes d'adsorption.....	104
III.2.1.4.3.- ajustement des isothermes d'adsorption à différents modèles applicables au processus d'adsorption en solution.....	113
III.2.1.4.4 :- Études du processus de désorption du penconazole.....	122
<b>Chapitre IV</b>	
IV.- CONCLUSION.....	126
BIBLIOGRAPHIE.....	129
LISTE DES TABLEAUX.....	142

---

## Introduction

---

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le 30 octobre 2011 la population mondiale a atteint sept milliards de personnes alors qu'au début du dix-huitième siècle elle n'était que d'un milliard. C'est autant de gens qu'il faut nourrir et c'est la raison de la problématique qui se pose quant à l'utilisation des pesticides. Certes il est préférable de ne consommer que des produits bio, mais encore faut-il en produire assez pour répondre aux exigences d'une si grande population tant en quantité qu'en disponibilité durant toute l'année. Pour subvenir à ses besoins en alimentation, l'homme et grâce à l'industrie chimique utilise et de plus en plus des fertilisants dont la quantité est souvent moins importante que les pesticides mais nous donne une idée sur l'ampleur de l'utilisation de ce qui sont communément appelé produits phytosanitaires. Les statistiques de la banque mondiale pour 2009-2012 indiquent que la moyenne de la quantité de fertilisants utilisée dans le monde est de 133,5 kg par hectare de terre arable. En

---

Algérie cette moyenne est de l'ordre de 12,7 kg/ha mais peut atteindre jusqu' à 3000 ou même 6000 kg/ha comme c'est le cas respectivement à Singapour ou au Qatar <sup>(1)</sup>.

L'homme a toujours utilisé des fertilisants tels que le fumier ou les cendres des restes des cultures après leurs consommation, alors qu'il désherbaient mécaniquement plusieurs fois par ans. Mais l'extension de l'agriculture aux grands espaces puis l'arrivée de la culture intensive ont fait que les anciennes méthodes ne peuvent à elles seules répondre aux besoins de cette agriculture moderne. Actuellement il n'est pas rare de faire pousser des fruits dans l'eau ou certains légumes dans du sable, ce qui implique un fort apport d'engrais notamment les nitrates et le confinement de ces cultures dans des espaces fermés a conduit à une utilisation massive de pesticides de tous genres.

Ces pesticides et fertilisants appelés aussi produits phytosanitaires s'avèrent être un mal nécessaire. Ils sont responsables de la rentabilité considérable dans les cultures intensives mais aussi responsables d'une dégradation de l'environnement au niveau des sols et de l'eau provoquant ainsi un certain nombre de maladies et une dégradation de la qualité des aliments.

Ce travail est une contribution aux efforts déployés pour la préservation, et la protection de l'environnement, son organisation répond aux différentes étapes nécessaires pour mettre en place une stratégie de décontamination, à savoir :

- **Identification des polluants.**
- **recherche ou mise au point de décontaminants adéquats.**
- **étude de la décontamination par adsorption et optimisation.**
- **instauration d'un système exploitable a grande échelle.**
- **recherche de solutions de prévention du phénomène.**

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à des pesticides organiques à grande utilisation, couramment utilisés dans presque tous les pays. Nous nous sommes donnés comme objectif d'utiliser des matériaux très bon marché et largement disponibles en Algérie pour la décontamination des eaux atteintes par cette pollution.

Dans le but de l'utiliser comme adsorbant, nous avons fait une analyse complète d'une argile de Maghnia qui, bien que largement utilisée, la littérature n'en rapporte que des analyses très partielles, selon les besoins de son utilisation. La caractérisation que nous avons entreprise et qui a été publiée peut servir de référence dans ce domaine.

---

Il est évident que cette argile ne peut à elle seule résoudre tous les problèmes de décontamination. Pour varier de support d'adsorption et pour les exigences de structure d'autres pesticides, nous avons aussi utilisé cette même argile après modification ainsi qu'un matériau mésoporeux synthétisé et doté d'un ion ferreux pour d'un côté étudier la rétention de pesticides non ioniques et d'un autre côté comparer le potentiel d'adsorption de ces deux matériaux.

Comme pesticides, nous avons utilisé le paraquat, un herbicide très puissant, persistant et très toxique, ainsi que le penconazole un fongicide largement utilisé dans diverses cultures.

En deuxième partie nous avons étudié le comportement (adsorption désorption dans l'eau) de la montmorillonite de Maghnia vis à vis du paraquat et varier certains paramètres tels que la température et la force ionique pour se rapprocher des conditions réelles dans lesquelles ce pesticide est utilisé dans le sol. L'aboutissement de cette partie est la mise au point d'un système de décontamination des eaux contaminées par le paraquat.

Dans la troisième partie, on a entrepris l'étude de la sorption du penconazole sur deux matériaux différents:

Le premier est l'argile utilisée ultérieurement mais qui a été modifiée avec un surfactant.

Le deuxième est un mésoporeux synthétisé en utilisant le même surfactant que celui utilisé pour la modification de l'argile. ce mésoporeux est en plus dopé au fer pendant la synthèse.

Dans les deux cas une étude complète est faite en prenant en considération les différents effets auxquels sont soumis ces pesticides dans la nature.

Nous avons étudié également l'effet des proportions de surfactant utilisés pendant la synthèse sur la montmorillonite modifiée

L'étude de la désorption du paraquat et du penconazole par la montmorillonite pour le premier et la montmorillonite modifiée puis le matériau mésoporeux pour le deuxième nous a permis d'aboutir à une possible utilisation de ces systèmes saturés comme système de libération contrôlée



---

Chapitre I

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Clicours.COM

---

## I.- ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. SITUATION DU PROBLEME

Depuis l'origine des temps, la composition, la température et les capacités d'épuration de l'atmosphère terrestre ont beaucoup évolué. Cette évolution s'est considérablement accélérée au cours des deux derniers siècles et l'atmosphère se modifie bien plus rapidement que pendant n'importe quelle autre période de l'histoire humaine, notamment avec une augmentation importante de la pollution atmosphérique urbaine <sup>(2)</sup>.

De même que l'atmosphère, les sols et les sous sols particulièrement les nappes phréatiques n'ont pas échappé à une pollution de plus en plus importante, qui parfois provient de l'activités humaine, tels que les engrais et pesticides qui proviennent de l'agriculture ou tous les autres polluants minéraux et organiques qui proviennent des activités industrielles. Cette même pollution est souvent entraînée vers les mers et océans pour qu'eux aussi se retrouvent contaminés à leur tour.

Beaucoup d'études ont été entreprises pour montrer l'ampleur de la pollution aussi bien dans l'atmosphère, les sols ou la mer et pour démontrer la relation entre cette pollution et l'augmentation ou l'apparition de certaines pathologies. Ainsi la pollution atmosphérique « particulière » serait responsable de l'augmentation de la mortalité cardiovasculaire, de la mort par le cancer et de pathologies cérébrovasculaires. Parfois même, on attribue à cette pollution la mort subite du nourrisson <sup>(3)</sup>. D'autres études ont démontré la relation entre la pollution de l'air particulièrement ce qui est appelé TAP (trafic-related air pollution) et le développement de l'eczéma et des allergies <sup>(4)</sup>.

Des études ont montré l'existence de pollution marine par des produits organiques persistants et il a été reconnu que cette contamination provient de sources terrestres ponctuelles ou diffuses <sup>(5)</sup>.

Une étude sur la pollution marine en Algérie a démontré la présence de mercure dans Oued el Harrach qui se déverse dans la mer ainsi que d'autres éléments toxiques tels que chrome, arsenic, cadmium, plomb, cuivre et manganèse provenant probablement de différentes industries implantées dans les environs <sup>(6)</sup>.

Il a été montré que dans certaines régions de la méditerranée, l'eau est contaminée par une grande variété de polluants tels que des molécules pharmaceutiques ou des pesticides: terbuthylazine, atrazine, irgarol ou simazine, pour ne citer que ceux là <sup>(7)</sup>.

---

Il est évident que toute cette pollution de la mer trouve son origine dans les déversements des eaux provenant des écoulements charriant sur leur passage toutes les substances contaminant les sols ou déversées dans les lits des rivières.

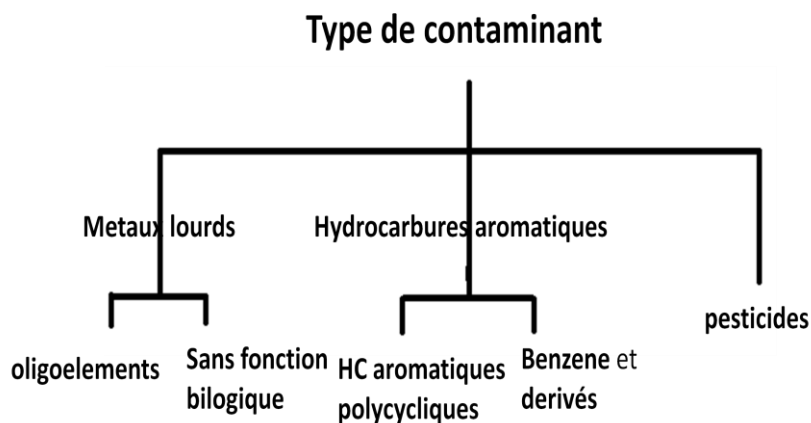
Ainsi donc le nombre de polluants est extrêmement élevé et les responsables sont aussi bien l'industrie par le rejet de déchets et les déversements accidentels de composés organiques et parfois aussi de métaux lourds, le trafic automobile provoque une pollution de l'air par les gaz libérés ainsi que certains polluants qu'on retrouve dans les sols tel que le plomb. Les déchets ménagers produits par l'homme quotidiennement sont une autre source de pollution qui est d'autant plus notable que la protection de l'environnement ne constitue pas une priorité dans la culture des citoyens. Dans cette catégorie nous citons particulièrement le phosphore qui est présent pratiquement dans tous les produits de blanchiment et qui est particulièrement responsable du phénomène d'eutrophisation avec les nitrates.

Ce que nous venons de citer ne constitue pas une liste exhaustive de tous les problèmes de contaminations dont souffre notre environnement mais des exemples pour montrer l'ampleur du problème et sa généralisation.

Pour situer le travail que nous entamons, et qui concerne particulièrement des composés qu'on peut retrouver dans l'eau ou dans les sols il est nécessaire de situer la pollution par ces composées que sont les pesticides parmi l'ensemble de la pollution à laquelle est soumis notre environnement.

## **I.2 LES DIFFÉRENTS TYPES DE POLLUTION**

D'une façon générale les nappes phréatiques et les sols peuvent subir une contamination qui peut être naturelle ou due à l'activité humaine et qui souvent être répartie comme suit :



### I.2.1. Les métaux lourds

Parmi les métaux lourds il y a les oligo-éléments qui ont un rôle important dans les processus biologiques des végétaux et sont nécessaires dans l'alimentation de l'homme mais en quantité très réduite. Lorsqu'ils dépassent les quantités nécessaires ou tolérées, ils deviennent dangereux et toxiques au même titre que beaucoup d'autres métaux lourds dont nous n'avons pas besoin dans notre alimentation et qui n'ont aucun rôle biologiques dans les organismes vivants.

La présence des métaux lourds dans l'eau ou le sol peut être naturelle, Mais ils proviennent également, comme c'est le cas des oligo-éléments, des effets de correction des sols pauvres pour augmenter la fertilité des végétaux ou par une pollution sous diverses formes s'il s'agit d'un excès ou de métaux autres que les oligo-éléments.

Certaines études ont démontré une pollution par les métaux lourds plus importante dans les zones urbaines ou industrielles que dans les zones agricoles et attribuent cela aux retombées atmosphériques des gaz provenant du trafic automobile et de l'industrie, comme on retrouve dans d'autres études l'attribution de la pollution par les métaux lourds, notamment par le cadmium le cuivre ou le zinc, attribuée à l'activité agricole par épandage des fertilisants ou aux boues d'épuration. Il ne faut pas omettre bien sûr parmi toutes ces formes de pollution par les métaux lourds, celle provenant des sous sols géochimiques.

La dangerosité des métaux lourds est surtout le fait de leur non dégradabilité et le large spectre de risques qu'ils présentent pour le système nerveux et digestif et des effets cancérogènes surtout chez les enfants. Les métaux lourds peuvent atteindre l'organisme par

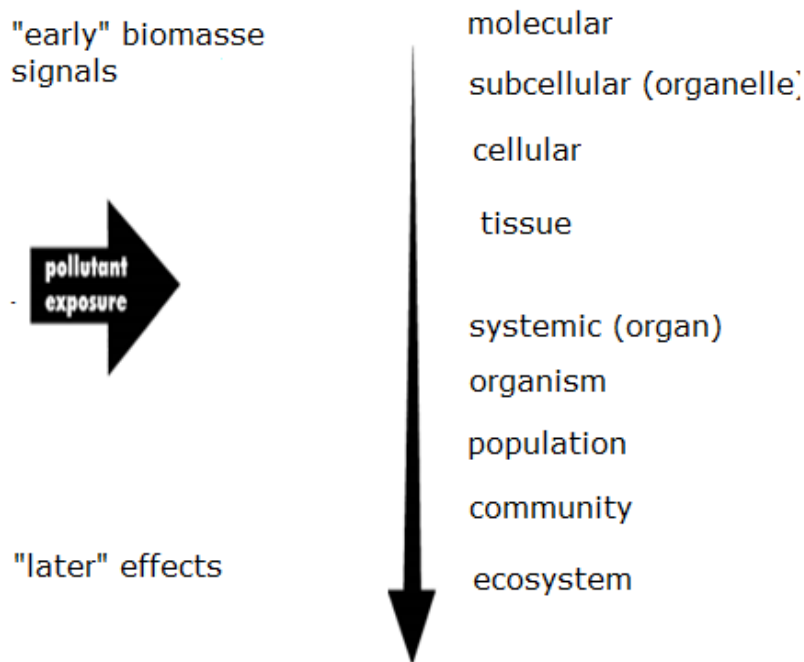
---

plusieurs voies dont le contact et la consommation des végétaux et des viandes et s'accumuler avec le temps même si les prises régulières ne sont pas très importantes.

### **I.2.2 La pollution par les composés organiques:**

La production de composés organiques de synthèse a augmenté d'une manière drastique depuis le début du XXème siècle, ils ont certes changé notre manière de vivre (pesticides, lubrifiants, solvants, carburants ...etc.) mais ont aussi été à l'origine de beaucoup d'incidents dans lesquels ces substances se sont retrouvées dans l'atmosphère, l'hydrosphère, les sols et les sédiments provoquant des contaminations épisodiques. Des études européennes ont montré la présence de plus de 175 composés organiques dans les eaux souterraines parmi lesquels 67 pesticides différents <sup>(8)</sup> .

Dans la littérature scientifique beaucoup d'exemples sont cités concernant l'utilisation des contaminants organiques et leurs effets négatifs sur l'environnement notamment à cause de leur persistance et accumulation dans les sols, les systèmes aquatiques ainsi qu'une bioaccumulation dans les organismes vivants. À long terme même si les niveaux d'exposition ne sont pas importants leur présence s'accroît au fur et à mesure que nous avançons dans la chaîne biologique tel que représenté dans la figure 1 qui montre que souvent lorsque la pollution est mise en évidence il est déjà très tard pour y remédier (9)



**Figure 1 : Représentation schématique de l'ordre séquentiel des réponses aux polluants dans un système biologique<sup>(10)</sup>.**

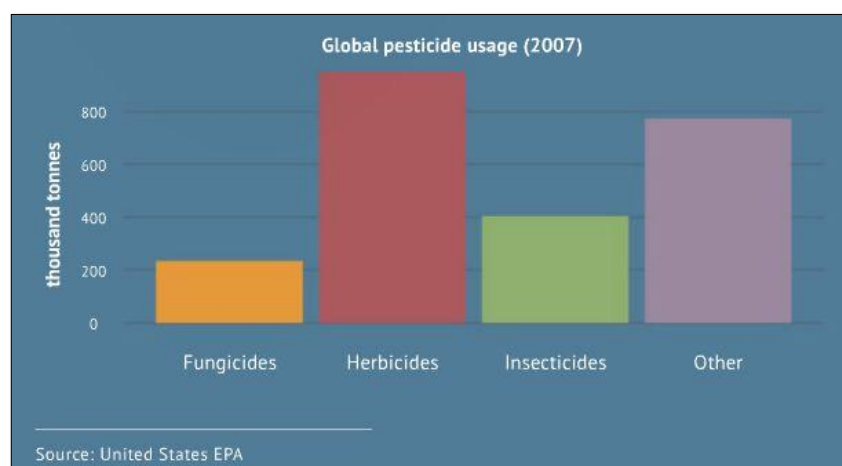
La pollution organique provient essentiellement de deux sources : industrielle et urbaine. Ce qui implique une très grande variété de polluants. Nous trouvons notamment les hydrocarbures qui sont les plus prépondérants mais nous retrouvons également les polychlorobiphenyls (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorodibenzo-dioxines et polychlorodibenzo-furanes ainsi que les composés organiques volatiles (COV). Ces composés peuvent donner lieu à une pollution ponctuelle ou diffuse selon leurs modes d'arrivée au sol<sup>(11)</sup>.

Il est difficile de séparer la pollution par les produits organiques d'une façon générale et les pesticides puisque la majeure partie de ces derniers fait partie des composés organiques. La spécificité des pesticides vient de leur utilisation et se différencie du reste des composés organiques par leur répartition dans la nature.

## I.3 LES PESTICIDES

### I.3.1 qu'est ce qu'un pesticide ?

Le Code international de conduite pour la distribution et l'utilisation des pesticides (FAO, 1990) définit ainsi les pesticides: «toute substance ou association de substances qui est destinée à repousser, détruire ou combattre les ravageurs, y compris les vecteurs de maladies humaines ou animales, et les espèces indésirables de plantes ou d'animaux causant des dommages ou se montrant autrement nuisibles durant la production, la transformation, le stockage, le transport ou la commercialisation des denrées alimentaires, des produits agricoles, du bois et des produits ligneux, ou des aliments pour animaux, ou qui peut être administrée aux animaux pour combattre les insectes, les arachnides et les autres endo- ou ectoparasites. Le terme comprend les substances destinées à être utilisées comme régulateurs de croissance des plantes, comme défoliants, comme agent de dessiccation, comme agent d'éclaircissage des fruits ou pour empêcher la chute prématurée des fruits, ainsi que les substances appliquées sur les cultures, soit avant, soit après la récolte, pour protéger les produits contre la détérioration durant l'entreposage et le transport» (12). Dans la Figure 2 nous montrons la consommation de pesticides au niveau mondial selon l'agence de protection de l'environnement (EPA) pour l'année 2007.



**Figure I.1:- consommation globale de pesticides  
( annuaire statistique de la FAO, 2012) <sup>(13)</sup>**

### I.3.2- Les pesticides organiques et leur effet sur la santé et l'environnement

Les pesticides dans les sols continuent à être étudiés plus que tout autre contaminant de l'environnement, car ils sont largement utilisés pour contrôler les parasites qui affectent les cultures et les parasites dans les maisons, les cours et les jardins. Leur présence dans l'eau,

---

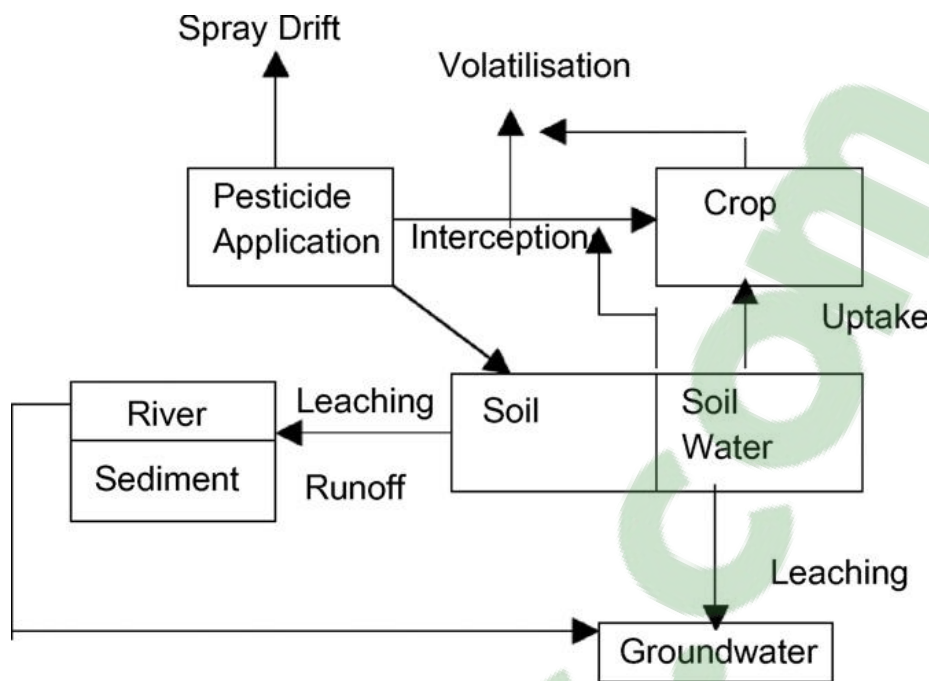
le sol et l'air a soulevé des préoccupations relatives à la protection de l'environnement, en particulier la protection de la qualité de l'eau potable. Cette préoccupation est essentiellement due au fait qu'il n'est pas toujours possible de faire en sorte que l'action des pesticides se limite aux seuls objectifs de lutte par suite de la complexité du milieu naturel et des multiples interactions entre les organismes nuisibles visés. Il a été observé depuis longtemps que l'emploi des pesticides est susceptible d'entraîner des effets secondaires parfois catastrophiques sur la faune environnante <sup>(14)</sup>

Malgré cela Ils représentent une nécessité vitale, ils ont contribué à l'élimination de maladies tels que la malaria ou le typhus et ont augmenté l'espérance de vie de bien des populations. Au même titre que les fertilisants, ou le recours à la génétique, Ils sont aussi responsables de l'amélioration de la qualité et du rendement des cultures.

L'efficacité de l'action toxique d'un produit, tout comme sa capacité à atteindre un certain stade de l'organisme cible, sont largement fonction de sa persistance dans le milieu et donc des processus et de la vitesse de sa dégradation. Cette caractéristique qui peut être une qualité nécessaire pour leur efficacité, est d'un autre côté la première raison de la nocivité des pesticides. En effet, On a constaté depuis quelques décennies que certains pesticides très employés, en particulier, la plupart des insecticides organochlorés présentent une remarquable stabilité. Ils peuvent être stockés, à des doses sublétales, par les organismes vivants, et sont ainsi susceptibles d'être progressivement concentrés tout au long des chaînes alimentaires, La vie animale toute entière se trouve ainsi menacée, l'homme en particulier, que sa qualité de super prédateur place tout naturellement au sommet de ces chaînes (14).

Le processus de contamination par un pesticide prend différents chemins dont les principaux sont le contact avec les végétaux et sa fixation dans les sols. Il est connu que seule une partie de la quantité appliquée d'un pesticide est bioactive, le reste est perdu dans l'environnement et souvent il reste dans le sol ou migre vers les nappes phréatiques. D'une façon générale les pesticides évoluent selon un cycle tel que représenté dans la figure I.2





**Figure I.2 :-Chemin de pesticide appliqué sur une récolte.  
Il y a contact selon au moins une voie .**

Dans le schéma de la Figure I.2, apparaît clairement le rôle du sol comme milieu principal d'échange et de transport des pesticides. La quantité de pesticides retenue par celui-ci est déterminée par  $K_d$  Constante de distribution entre le sol et la solution. Plus le  $K_d$  est grand mieux les molécules sont retenues par le sol sans que cela veuille dire que c'est le seul facteur qui détermine la diffusion des pesticides vers les nappes aquifères. D'autres facteurs peuvent intervenir tel que le  $K_{oc}$  (coefficient de distribution avec la matière organique des sols), sa composition, le taux de matière organique qu'il contient et enfin la durée de vie du pesticide. C'est donc tous ces paramètres qui, pris ensemble, déterminent le degré de contamination des eaux souterraines par les pesticides présents dans le sol <sup>(15; 16)</sup>.

Cette contamination des eaux est considérée comme la plus dangereuse car elle touche une source de vie de l'homme.

Le nombre de composés utilisés comme pesticide ne cesse d'augmenter et il a été montré en Europe particulièrement que leurs résidus dans la plupart des fruits et légumes dépassent souvent le maximum recommandé par l'union européenne dans pratiquement tous les fruits et légumes <sup>(17)</sup>. Aux états unis d'Amérique, la US Geological Survey a révélé une contamination répandue des ressources en eau aux États-Unis, où plus de 95%

---

des échantillons prélevés à partir des flux, et près de 50% des échantillons prélevés dans des puits, contenait au moins un pesticide <sup>(18)</sup> .

L'omniprésence des pesticides pratiquement dans tous les milieux en contact avec l'homme n'est surement pas étrangère au développement de beaucoup de maladie qui jusqu'à une époque pas lointaine étaient très rares. En effet Il a été démontré la relation de divers pesticides avec l'apparition de plusieurs maladies dont la plus récurrente est le cancer causé par ce qui est appelé les POPs « les pesticides organophosphoré » qui sont les plus utilisés et qui sont aussi mutagènes, cytotoxiques et génotoxiques <sup>(17)</sup>.

L'étude des pesticides doit conduire à une meilleure gestion de leur utilisation avant de penser à leur élimination qui ne peut être qu'une solution ponctuelle pour remédier a des situations déjà provoquées

### **I.3.3 classifications des pesticides**

Les pesticides peuvent être classés soit par rapport à leur action et nous retrouvons :

- Les herbicides: ils éliminent les végétaux qui gênent la croissance des plantes à protéger.
- Les fongicides: ils combattent la prolifération des maladies provoquées par les champignons ou les bactéries.
- Les insecticides : ils éliminent les insectes nuisibles aux végétaux. Ils sont aussi utilisés en milieu urbain contres tout type d'insectes.

D'autres aussi moins utilisés peuvent être cités tels que les acaricides, les nematicide les rodenticide, etc.

Ceci étant une première classification une autre qui est aussi souvent utilisé est beaucoup plus chimique car en rapport avec la fonction organique qui les caractérisent et nous la représentons dans le tableau I.1. Nous retrouvons dans ce tableau les plus grandes classes chimiques de pesticides avec quelques exemples.

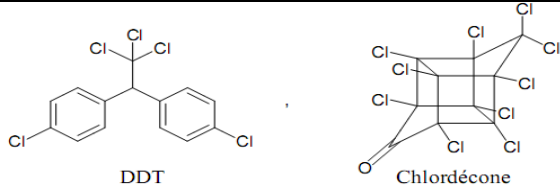
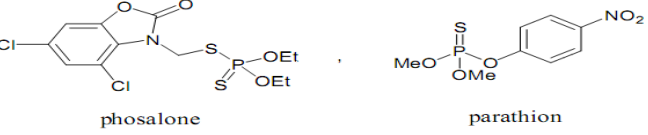
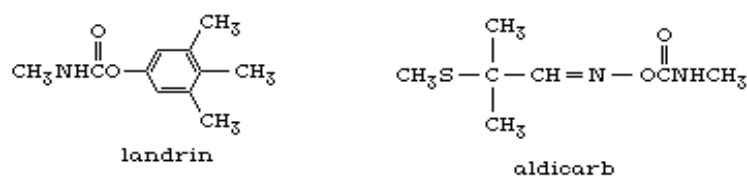
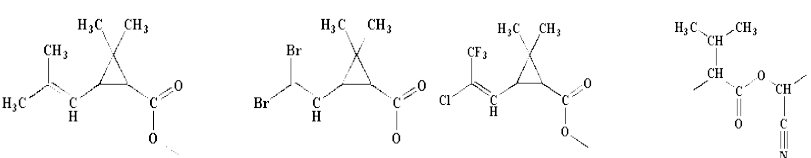
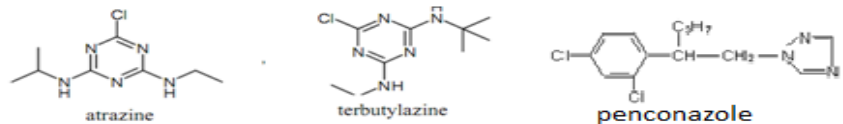
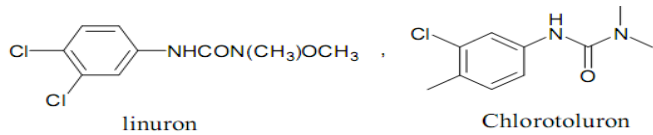
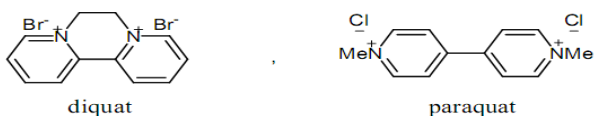
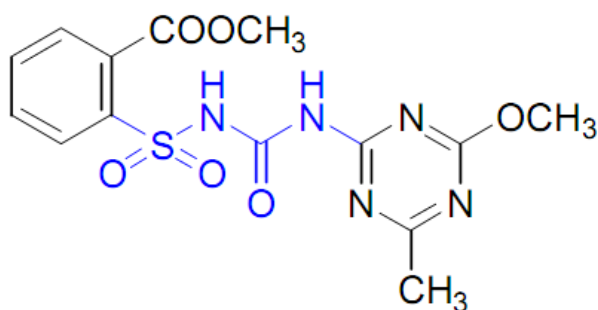
Nom	Abré- viation	Type de composé
Organo- chlorés	ORC	 <p>DDT</p> <p>Chlordécone</p>
Organo- phosphorés	ORP	 <p>phosalone</p> <p>parathion</p>
Carbamates	CAR	 <p>landrin</p> <p>aldicarb</p>
Pyrethry- noïdes	PYT	
Triazines	TRI	 <p>atrazine</p> <p>terbutylazine</p> <p>penconazole</p>
Urées substitués	URE	 <p>linuron</p> <p>Chlorotoluron</p>
Bipyridinium Ammoniums quaternaires	AMM	 <p>diquat</p> <p>paraquat</p>

Tableau I.1- classification des pesticides par fonction chimique.

Parfois il est difficile de classer un pesticide car il est utilisé contre plusieurs parasites ou contient plus d'une substance active. Le composé de la Figure 3, metsulfuron-méthyle, est utilisé comme herbicide et peut appartenir à plusieurs classes chimiques de pesticides comme les urées, sulfonylurées, triazines et tétrazines, guanidines et acide benzoïque et dérivés

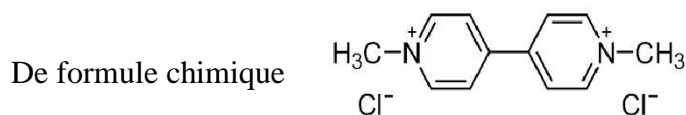


**Figure I.3 Metsulfuron-méthyle: herbicide classé comme sulfonylurée.**

### I.3.4 Pesticides utilisés

Dans ce travail nous nous intéressons à l'adsorption et l'élimination du paraquat qui est un herbicide puissant utilisé notamment dans les oliveraies et au penconazole qui est un fongicide.

#### I.3.4.1 le paraquat



Il a été synthétisé pour la première fois en 1882 et était utilisé dans les laboratoires de chimie comme indicateur redox (sous le nom de methyl viologen) depuis 1933. C'est en 1957 que ses propriétés herbicides ont été découvertes et depuis 1962 il était enregistré dans plus de 130 pays comme herbicide de contact très efficace. Il est l'un des herbicides les plus utilisés dans le monde pour sa grande efficacité, en effet c'est un inhibiteur de la photosynthèse sans être d'aucun danger pour l'écorce des arbres, c'est la raison pour

---

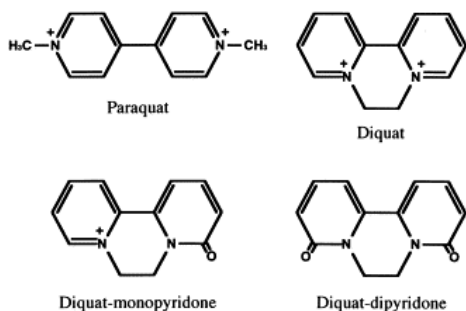
laquelle il est particulièrement utilisé dans les vergers malgré sa toxicité. C'est un composé très nocif, par ingestion il peut endommager l'appareil digestif, les reins et les poumons entre autres, et la maladie la plus communément causé par le paraquat est la fibrose pulmonaire qui résulte de la transformation de l'oxygène présent dans les poumons en radicaux libres<sup>(19)</sup>.

Le paraquat avec le diquat et le chlormequat font partie d'un groupe appelé les quats, des sels d'ammonium quaternaires très dangereux qui agissent sur le système nerveux. Ces composés dont les noms chimiques sont relativement l'ion 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium , PQ; l'ion 1,1'-éthylène-2,2'-bipyridinium , DQ et l'ion 2-chloroéthyltriméthylammonium, CQ ; sont utilisés particulièrement dans la culture des olives. Ils sont toxiques pour les insectes les algues, les poissons et d'autres animaux marins telles que les écrevisses. Ceux sont des pesticides très rapides d'action, ils sont absorbés par les plantes causant une translocation qui provoque la dessiccation du feuillage.

Le paraquat et le diquat sont inclus dans une liste prioritaire des herbicides de préoccupation potentielle établie pour les pays méditerranéens de l'Union européenne (UE), en raison de leur utilisation généralisée. Par conséquent, ils peuvent être présents sous forme de résidus dans divers échantillons de l'environnement notamment les aliments et les êtres biologiques. Ils sont souvent rencontrés dans des cas d'empoisonnement<sup>(20)</sup>.

Une fois le paraquat en contact avec le sol, il est désactivé car fortement lié aux matériaux minéraux argileux et à la matière organique le constituant<sup>(21)</sup>.

Le paraquat ne se transforme pas facilement, ni dans le sol ni dans l'organisme bien que lorsqu'on fait son extraction du sol il est souvent accompagné par certains métabolites même si ce n'est qu'en petite quantité. Nous retrouvons notamment dans le sol en plus du paraquat inchangé, le diquat , le diquat monopyridone (3,2%), et le diquat-dipyridone.<sup>(22)</sup>



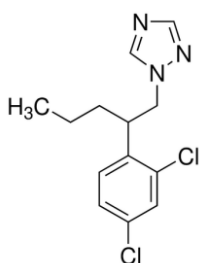
---

### I.3.4.2 Le penconazole :

Le Penconazole est un triazole, qui fait partie d'un groupe de pesticides appelés les conazoles qui sont des fongicides systémiques. Ils sont utilisés dans la protection des fruits, des céréales et des graminées pour leurs propriétés préventives et curatives contre la croissance fongique, notamment celle de l'oïdium, sur les cultures <sup>(23)</sup>. Cette utilisation conduit à leur libération dans l'environnement et une possible accumulation dans les organismes vivants. Ils agissent en bloquant la synthèse de l'ergostérol qui est un composant essentiel de la membrane cellulaire fongique. Absorbés par les feuilles, ils arrêtent le développement des champignons en interférant avec la biosynthèse des stérols dans les membranes cellulaires.

Bien qu'étant d'une grande utilité dans la production agricole, ils soulèvent de graves préoccupations au sujet des effets nocifs potentiels sur les écosystèmes.

Le penconazole de nom chimique 1 [2 pentyle (2,4-dichlorophenyl)] - 1H-1,2,4-triazole

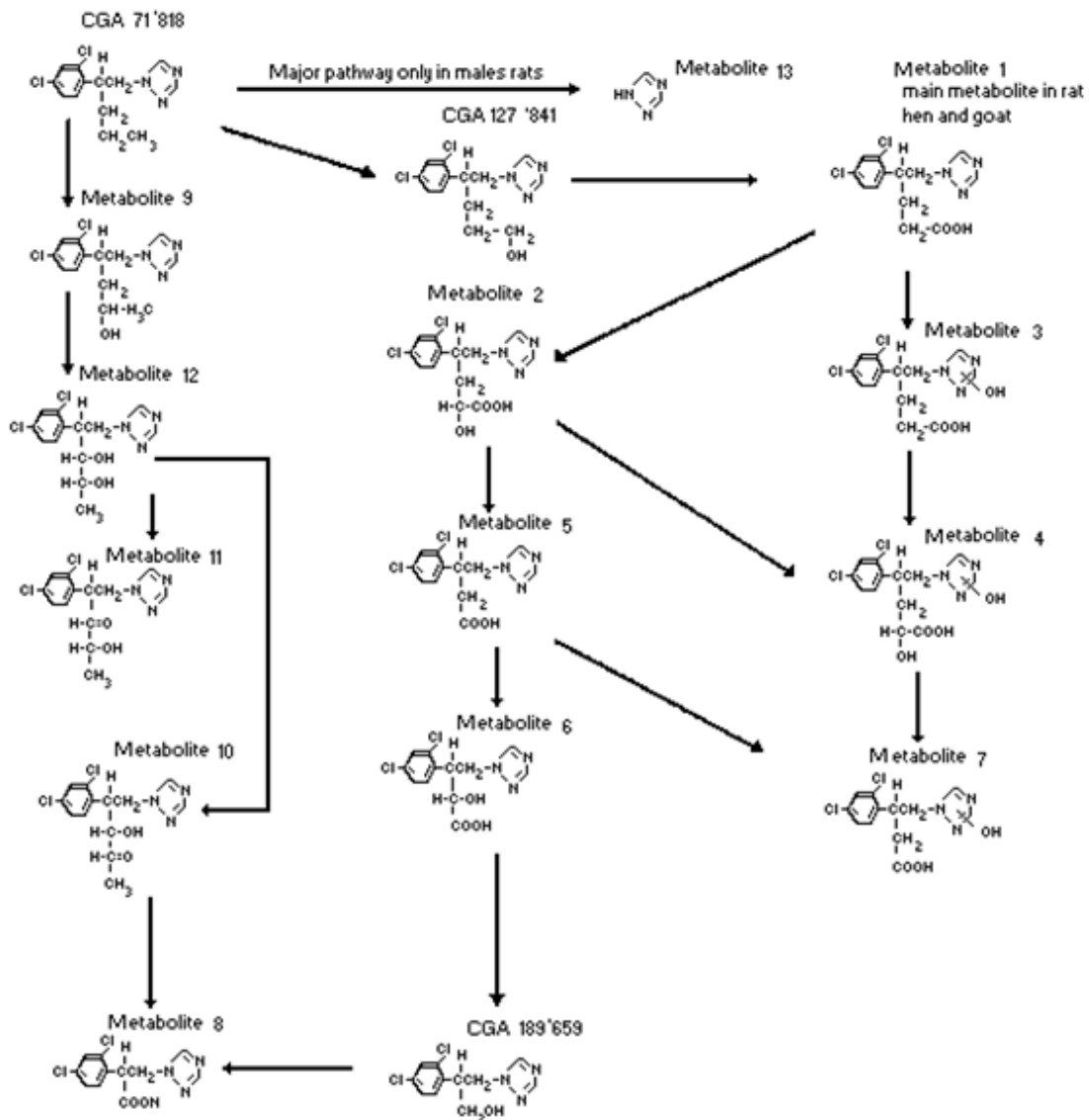


Qui est sujet de notre étude fait partie de cette famille des conazoles. Il est toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique. L'exposition à ce composé à des effets toxicologiques indésirables, Irritant pour les yeux, il est aussi hépatocarcinogène <sup>(24)</sup> et provoque des tumeurs de la thyroïde <sup>(25)</sup>.

Le penconazole ne montre pas de persistance dans le sol, Il à une très grande mobilité et il est persistant dans l'eau (26). Il peut donner lieu à toute une série de métabolites <sup>(27)</sup>.

La figure I.4 montre les métabolismes du penconazole qui on été observés.

Proposed metabolic pathways of penconazole



- Metabolite 1: 4-(2,4-dichlorophenyl)-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-pentanoic acid. CGA 177279.
- Metabolite 2: 4-(2,4-dichlorophenyl)-2-hydroxy-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-pentanoic acid.
- Metabolite 3: 4-(2,4-dichlorophenyl)-5-[3-(or 5)-hydroxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl]-pentanoic acid.
- Metabolite 4: 4-(2,4-dichlorophenyl)-2-hydroxy-5-[3-(or 5)-hydroxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl]-pentanoic acid.
- Metabolite 5: 3-(2,4-dichlorophenyl)-4-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butanoic acid. CGA 177280
- Metabolite 6: 3-(2,4-dichlorophenyl)-2-hydroxy-4-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butanoic acid. CGA 177282
- Metabolite 7: 3-(2,4-dichlorophenyl)-4-[3-(or 5)-hydroxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl]-butanoic acid.
- Metabolite 8: 3-(2,4-dichlorophenyl)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-propanoic acid. CGA 179944
- Metabolite 9: 2-(2,4-dichlorophenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-pentane-4-ol. CGA 132465
- Metabolite 10: 2-(2,4-dichlorophenyl)-3-hydroxy-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-pentane-4-one.
- Metabolite 11: 2-(2,4-dichlorophenyl)-4-hydroxy-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-pentane-3-one.
- Metabolite 12: 2-(2,4-dichlorophenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3,4-pentandiol.
- Metabolite 13: 1H-1,2,4-triazole. CGA 71019

Figure I.4.- Tableau montrant les métabolismes potentiels du penconazole <sup>(27)</sup>.

---

## **I.4. LES ADSORBANT ET LA DÉCONTAMINATION**

### **I.4.1. L'adsorption, un moyen de décontamination.**

Beaucoup de techniques ont été utilisées depuis très longtemps dans la décontamination et la dépollution, des méthodes aussi bien physiques que chimiques selon la nature, la concentration du contaminant et le milieu à décontaminer.

Parmi toutes les techniques utilisées nous citons les radiations UV pour détruire des bactéries dans l'eau <sup>(28)</sup>, la dégradation biologique, les membranes de nanofiltration <sup>(29)</sup>, des procédés d'oxydation avancée <sup>(30)</sup>, l'ozonation, la transformation de composés minéraux, ou tout simplement l'utilisation d'un catalyseur comme c'est le cas dans les tuyaux d'échappement des véhicules. Tout cela peut être classé dans la décontamination ou la dépollution soit en aval ou en amont d'un processus. Les quelques méthodes de dépollution citées nous montrent la diversité des moyens mis en œuvre actuellement pour éliminer les contaminants. Au même moment l'évolution de la science ne cesse de produire de nouveaux produits toxiques par eux même ou par leur mauvaise utilisation ce qui conduit à une recherche perpétuelle pour que ces produits n'aient pas d'effets sur l'environnement et n'atteignent pas l'homme.

Pour notre part, et dans ce travail, nous allons étudier l'adsorption comme moyen de décontamination dans des cas bien déterminés.

Il est connu que plusieurs types de matériaux sont utilisés dans l'adsorption pour éliminer des contaminants particulièrement dans l'eau. Le plus ancien adsorbant connu est le charbon, puis différents matériaux ont été découverts tel que les zéolites, les matériaux mésoporeux ou des produits naturels telle que les argiles ainsi que d'autres produit naturels que nous citerons plus loin.

-L'adsorption est un phénomène de surface qui se produit quand un gaz ou un soluté en solution s'accumulent sur la surface d'un solide formant un film moléculaire ou atomique.

-L'adsorption a été décrite comme un procédé de séparation efficace pour le traitement industriel et les effluents domestiques. Il est largement utilisé en tant que procédé de séparation physique efficace pour éliminer ou réduire la concentration d'un grand nombre de polluants dissous (des composés inorganiques ou organiques) dans les effluents. <sup>(31)</sup>, <sup>(32)</sup>.

-L'adsorption en tant que moyen de purification a toujours été utilisée en pharmacie, dans l'industrie chimique ou dans le traitement des eaux usées <sup>(33)</sup>.



---

-L'étude de l'adsorption d'un composé quelconque impose la prise en considération d'un très grand nombre de facteurs qui peuvent influencer sur la quantité maximale adsorbée et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Elle peut être physique « physisorption » ou chimique « chimisorption ». La différence entre la physisorption et la chimisorption est due à un certain nombre de facteurs qui favorisent l'une ou l'autre.

La physisorption est caractérisée par des liaisons adsorbat/adsorbant faibles (forces de Van der Waals), une possibilité de superpositions de couches de molécules adsorbées, l'énergie mise en jeu est relativement grande, elle est aussi caractérisée par sa vitesse importante et sa réversibilité.

La chimisorption est caractérisée par une grande affinité (adsorbat/adsorbant), l'adsorption est monocouche de faible énergie et peu réversible.

Pour l'étude des phénomènes d'adsorption souvent on utilise la méthode dite (bath équilibration) en régime statique: la solution à décontaminer est mise en contact avec l'adsorbat sous agitation à température constante jusqu'à atteindre l'équilibre.

L'autre méthode utilisée étant en régime dynamique (flow équilibration): c'est une technique qui consiste à faire passer la solution à travers une colonne contenant l'adsorbant.

Plusieurs types d'isothermes sont rencontrés lors de l'étude de l'adsorption comme indiqué dans la figure 5. Elles résument l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'équilibre et nous renseignent plus ou moins sur l'affinité entre adsorbat et adsorbant ainsi que le potentiel adsorbant du matériau.

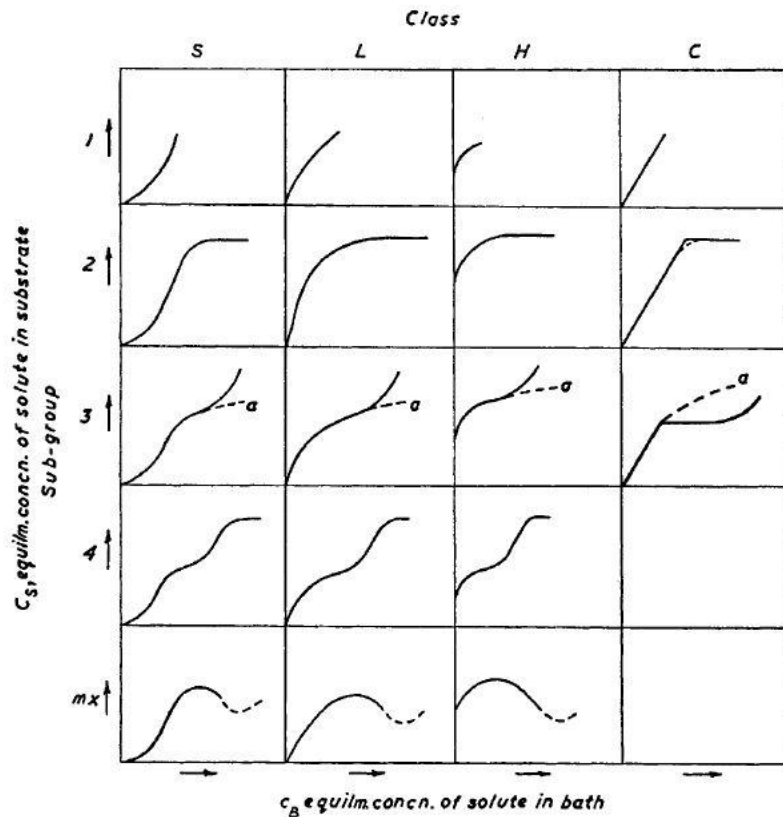


Figure I.5 : Classification des isothermes (Classification de Giles).

**Isotherme de type L:** appelée aussi de type Langmuir, c'est la plus commune des quatres. Elle est typique d'une adsorption forte, non compétitive, adsorption qui décroît lorsque diminue le nombre de sites d'adsorption disponibles sur la surface de l'adsorbant.

**Isotherme de type H:** également appelée de haute affinité, elle peut être considérée comme un cas spécial de l'isotherme de type L ; ce type d'isotherme indique que l'adsorbant a tellement d'affinité pour l'adsorbant qu'en solution il est quasi complètement adsorbé, c'est pourquoi la partie initiale de la courbe est verticale.

**Isotherme de type C:** elle a une forme linéaire, ce qui indique une répartition constante de l'adsorbant entre la solution et l'adsorbant ; dans ce cas la linéarité prouve que : au même temps que le soluté est adsorbé, de nouveaux sites d'adsorption sont créés.

**Isotherme de type S:** typique d'une adsorption compétitive, où la quantité adsorbée augmente lorsque la concentration de l'adsorbant dans la phase liquide augmente, ce qui est dû principalement à des forces de liaisons intermoléculaires

---

## **Ajustement des données expérimentales d'adsorption aux différents modèles applicables aux processus d'adsorption en solution.**

Ces isothermes de sorption sont affinées à l'aide des modèles de type Langmuir et de type Freundlich, qui permettent de décrire les phénomènes de sorption de solutés sur une surface. Ces modèles sont empiriques mais sont fréquemment utilisés pour leur simplicité et leur bonne adéquation avec les données expérimentales<sup>(34)</sup> :

L'étude du processus d'adsorption d'une espèce chimique en solution présente une complexité plus élevée que le processus d'adsorption des gaz, due à la présence d'un composant, le solvant; qui peut rentrer en compétition pour les sites actifs de la surface de l'adsorbant avec l'adsorbat lui-même.

Ainsi donc, alors que le processus d'adsorption d'un gaz sur un solide a été largement décrit, et généralement, les isothermes d'adsorption peuvent être interprétées physiquement à partir des différents modèles théoriques existant dans la bibliographie<sup>(35; 36; 37)</sup>, malheureusement, pour les processus d'adsorption en solution, on ne dispose que d'interprétations empiriques des isothermes expérimentales.

En outre, la difficulté d'interprétation théorique du processus d'adsorption en solution a fait que, conjointement aux équations développées directement pour son étude, il a fallu appliquer des équations spécifiques au système solide-gaz légèrement modifiées afin d'adapter les grandeurs qui y sont utilisées à leurs équivalents en solution. À cet effet, plusieurs auteurs<sup>(38; 39; 40)</sup> HANSEN, 1945 ; Bernalte 1981 ; Gonzalez-PRADAS 1983; wauchope, 1985 ont montré que dans le cas de systèmes expérimentaux dans lequel l'adsorbant a une plus grande affinité pour les molécules d'adsorbat que pour celle du solvant, et en travaillant avec des solutions très diluées, il peut être considéré que l'isotherme résultant correspond uniquement au processus d'adsorption de l'adsorbat, et on peut négliger l'effet du solvant.

---

Le modèle le plus général est celui proposé par Giles et col (GILES, 1947) et est basé sur l'équation de Langmuir (Langmuir, 1918; KIPLING, 1965).

$$X = \frac{k \cdot K_L \cdot C_e}{1 + k \cdot C_e} \quad \text{Équation 1}$$

Où  $k = w \cdot C^\beta$

X = Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

$C_e$  = Concentration d'équilibre du soluté

$K_L, w, \beta$  = Constantes.

Cette équation permet une description de plusieurs types d'isothermes d'adsorption, en fonction de la variation de X par rapport à la concentration d'équilibre ( $C_e$ ) et de la valeur de  $\beta$ . Quand K est une constante, apparaît alors l'équation classique de Langmuir applicable aux processus d'adsorption en solution (LANGMUIR, 1918; KIPLING, 1965):

$$X = \frac{b \cdot X_m \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Équation 2}$$

Où

X = Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant.

$C_e$  = Concentration d'équilibre de l'adsorbat.

b = Constante relative a l'énergie d'adsorption.

$X_m$  = capacité d'adsorption attribuée a la monocouche.

---

Partant de l'Équation 3 pour le cas des solutions diluées, c'est-à-dire, pour des valeurs faibles de  $C_e$ , nous obtenons l'équation (3.3), qui est l'équation de Freundlich (Adamson, 1982):

$$X = K_L \cdot w \cdot C_e^{(\beta+1)} \quad \text{ou} \quad X = k_f \cdot C_e^n \quad \text{Equation 3}$$

Où  $X$  et  $C_e$  ont la même signification que dans les équations antérieures,  $k_f = K_L \cdot w$ , et  $n = \beta + 1$  sont des constantes caractéristiques du processus d'adsorption.

Il est intéressant de noter que les valeurs de la constantes  $n$  dans certains cas égalent ou sont très proches de l'unité; dans ces conditions, la relation (3.3) décrit une isotherme linéaire qui est donné par l'équation de Henry (3,4) (BOAST 1973; VOICE, 1983):

$$X = k_H \cdot C_e \quad \text{Équation 4}$$

Où  $k_H$  est le coefficient de partage de l'adsorbat entre la phase solide et la phase en solution.

## **I.4.2 les matériaux utilisés comme adsorbants dans la décontamination**

### **I.4.2.1 Introduction**

Depuis la découverte du charbon actif comme adsorbant à nos jours, les scientifiques n'ont cessé de porter leur intérêt pour toute sorte de matériaux qui puissent contribuer à la dépollution dans des milieux, conditions ou exigences distinctes. Souvent le traitement pour décontamination s'opère sur de très grands volumes d'eau ou de sol ce qui impose l'utilisation de matériaux économiquement intéressants.

Dans la littérature, beaucoup de matériaux sont décrits comme adsorbants utilisés pour différents polluants tant minéraux qu'organiques et particulièrement des pesticides. Il est évident que le choix, en plus de la disponibilité et l'intérêt économiques, est fait selon l'affinité que présente cet adsorbant vis à vis du polluant.

Parmi les plus cités, il y a des matériaux naturels utilisés en l'état ou modifiés, d'autres sont des produits de recyclages et enfin des matériaux de synthèse.

---

Comme matériaux naturels, il y a les argiles comme la bentonite utilisée surtout dans l'élimination des métaux <sup>(41; 42)</sup>, la sépiolite pour l'adsorption du chloridazone <sup>(43)</sup> la kérolyte pour l'adsorption de l'atrazine <sup>(44)</sup>.

Des argiles sédimentaires comme la diatomite d'origine fossile <sup>(45)</sup>. Ou le tuf phillipsite–faujasite <sup>(46)</sup> qui est une pierre poreuse aussi d'origine sédimentaire qui ont été utilisés y compris pour l'élimination du paraquat comme nous le verrons plus loin.

Ces mêmes argiles sont parfois modifiées avec des composés organiques ou subissent un échange de cations qui leur confère des propriétés plus intéressantes en augmentant leur surface d'adsorption, le volume de leurs pores et leurs propriétés électriques pour renforcer ou carrément modifier leur potentiel adsorbant vis-à-vis d'un contaminant donné, on parle alors d'argile pontée.

C'est le cas par exemple de la montmorillonite qui modifiée avec Al/Fe peut adsorber l'arsenic <sup>(47)</sup>, Une bentonite de Turquie modifiée avec le (nonyl- ou dodecylammonium chlorides) utilisées y compris pour l'adsorption du paraquat <sup>(48 p. 2005)</sup>

Parmi les matériaux de récupération ou recyclage utilisés dans la décontamination nous pouvons trouver les écorces de pastèques séchées et traités chimiquement pour l'élimination du méthyle parathion <sup>(49)</sup>, la sciure de bois pour l'adsorption de pesticides organiques <sup>(19)</sup> ou l'Utilisation de pneus carbonisés dans l'adsorption de colorants <sup>(50)</sup>.

Même si les matériaux naturels ou de récupération sont largement étudiés comme décontaminant une grande partie des études concerne les matériaux de synthèse qui permettent une orientation dès leur préparation pour des utilisations ciblées. Dans cette catégorie nous trouvons des composés comme les zéolites ou zéolites couverte d'alkyl silane <sup>(51)</sup>, des mésoporeux particulièrement les MCM-41 utilisés pour l'élimination du nitrobenzène un composé très toxique, intermédiaire dans plusieurs synthèses dont celle des pesticides et qui se retrouve souvent comme déchet dans les rejets des usines <sup>(52)</sup>, des matériaux carbonés magnétisés préparés à base de résine échangeuse d'ion pour l'élimination de métaux lourds et de pesticides ou des membrane en nanofibres de kératine pour l'adsorption de colorants <sup>(53)</sup>.

---

Les matériaux utilisés dans la décontamination ne cessent d'augmenter pour parer à l'augmentation de la pollution et sa diversité, nous avons, dans ce qui précède, donné quelques exemples et nous allons donner des explications supplémentaires concernant les matériaux que nous avons utilisés dans notre étude.

#### **1.4.2.2 Les argiles**

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons particulièrement à la bentonite qui est l'argile que nous avons utilisée et à sa composante principale qu'est la montmorillonite <sup>(54)</sup>. Cette bentonite dont fait partie l'argile de Maghnia est un matériau largement abondant dans la nature et qu'on retrouve aussi bien en Amérique, en Europe ou en Afrique du nord.

Les argiles de type bentonite ont été largement étudiées pour toutes les possibilités d'utilisation qu'elles offrent en plus de leur coût réduit même par rapport au charbon actif qui est souvent utilisé dans l'adsorption.

Les bentonites sont utilisées dans de nombreux produits industriels tels que les céramiques, les peintures, les revêtements, les boues de forage et sont efficacement utilisées comme adsorbants pour de nombreux polluants dans les eaux usées en raison de leur surface spécifique élevée <sup>(55)</sup> ainsi que leurs propriétés structurales, leur porosité leur granulométrie et leur capacité de gonflement dans l'eau (swiling). Ces propriétés leur confèrent des réactions de surfaces à grand effet biogéochimique et écologique sur les sols et les eaux <sup>(56)</sup>. La montmorillonite a un pouvoir de substitution isomorphe substantiel grâce aux cations situés dans les couches 2:1 qui équilibrent les charges négatives générées par la substitution isomorphe. La cinétique d'échange est rapide et les cations tels que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  forment des complexes extra-sphères qui sont facilement échangeables avec des ions solutés en variant la composition cationique de la solution <sup>(57)</sup>. Pour leurs propriétés de très bons adsorbants de métaux notamment de Mn, Pb, Cd, Zn, Ni, Cu, Cr, ces argiles ont été utilisées même à grande échelle comme obstacles à la propagation de la pollution vers les nappes phréatiques dans les décharges.

Les phyllosilicates d'une façon générale présentent la même forme de structure Figure I.5.

La montmorillonite qui appartient au groupe des smectites a une structure cristalline dont la forme est représentée dans la Figure I.6.

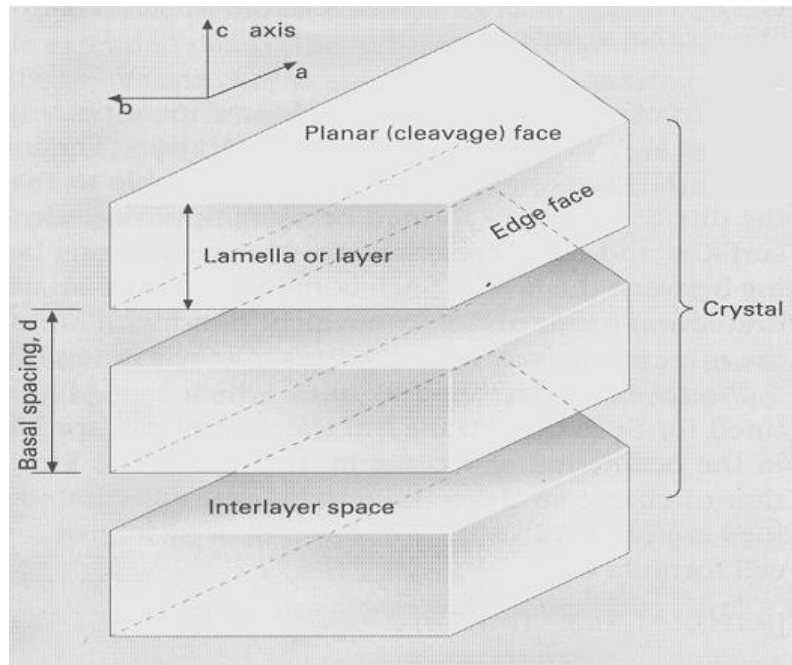
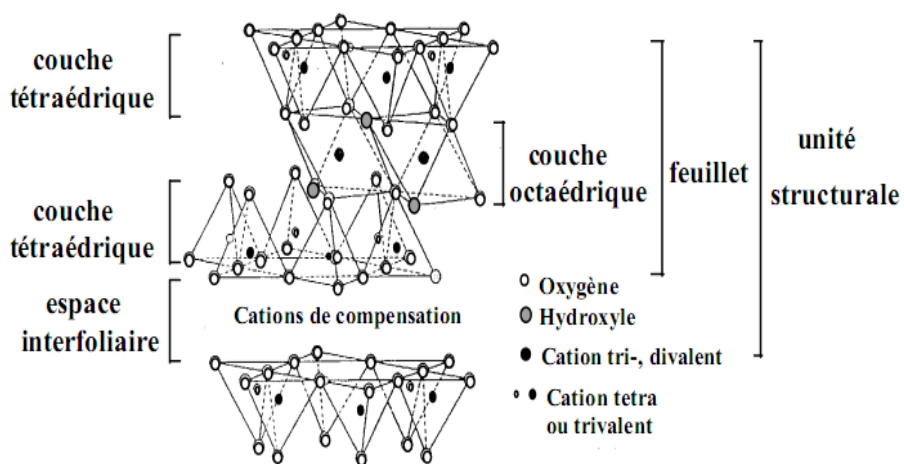


Figure I.5 : Structure générale des phyllosilicates (White, 1999).

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



Figure

4 :

Structure de la montmorillonite <sup>(58)</sup>.



---

La structure de la montmorillonite est constituée d'un plan octaédrique intercalé entre deux plans tétraédriques. Les sommets des tétraèdres et octaèdres sont occupés par des atomes d'oxygène ou des groupes hydroxyle

Dans les montmorillonites naturelles, le silicium ou des éléments trivalents (Al, Fe) occupent le centre des tétraèdres et des éléments trivalents (Al, Fe) et divalents (Mg, Ni, Co, Zn, ...) le centre de deux octaèdres sur trois. La montmorillonite est qualifiée de dioctaédrique. Un tel édifice est électriquement neutre. La substitution partielle de l'aluminium de la couche octaédrique par un élément métallique divalent lui confère une charge négative, compensée par des cations situés dans l'espace inter foliaire.<sup>(58)</sup>

Cependant, leur capacité d'adsorption pour des molécules organiques solubles dans l'eau, polaires, est très faible. Cela est dû à la nature hydrophile des surfaces minérales (55).

#### **1.4.2.3 Les argiles modifiées: échangeable**

Les argiles modifiées ou pontées sont devenues, par leur simplicité de préparation, particulièrement la montmorillonite modifiée, les adsorbants les plus utilisées ces dernières années<sup>(59)</sup>.

Ces argiles sont le résultat d'un échange de cations échangeable par d'autres cation minéraux, il s'agit de pontage, ou par des cations organiques et on parle alors d'argile modifiée. Dans ce dernier cas, non seulement la capacité d'adsorption augmente considérablement mais aussi l'argile se transforme de matériau hydrophile a organophile<sup>(60), (61)</sup>

Dans la littérature beaucoup de travaux sont rapportés concernant l'utilisation des argiles modifiés. Parmi celles ci on retrouve la montmorillonite, la bentonite en premier lieu mais aussi l'illite la kaolinite la muscovite la sépiolite palygorskite et autres. La modification s'effectue avec des métaux (argile ponté) ou avec divers surfactants. Les argiles ainsi obtenues sont utilisées pour l'adsorption de métaux lourds ou de molécules complexes de pesticides. Nous rapportons dans le Tableau I.2 quelques applications qui sont en rapport avec les matériaux et pesticide de notre étude que sont la montmorillonite, la bentonite ou le surfactant que nous avons utilisé, a savoir le CTAB pour l'élimination de divers polluant et notamment le penconazole<sup>(62), (63), (64) (65) (66) (67) (68) (69)</sup>.

<b>Argile</b>	<b>Agent de modification</b>	<b>Application</b>	<b>Capacité d'adsorption (mg/g)</b>
Montmorillonite	CTAB	Acide benzoïque	0.3904
Montmorillonite	CTAB	Rouge Congo	351
Montmorillonite	DHDDMA	Penconazole	10.793
Montmorillonite	ODTMA	Penconazole	40.3x10 <sup>-3</sup>
Bentonite	CTAB(IntercaléAl,Cr)	SupranoYellow 4GL	113.86
Bentonite	CTAB	Acid Green 25	2.9838
Illite	DHDDMA	Penconazole	2.997
Kaolinite	DHDDMA	Penconazole	0.530
Muscovite	DHDDMA	Penconazole	1.364
Sepiolite	DHDDMA	Penconazole	0.857
Palygorskite	DHDDMA	Penconazole	1.234
Elite	ODTMA	Penconazole	24.1 x10 <sup>-3</sup>
Kaolinite	ODTMA	Penconazole	11.3 x10 <sup>-3</sup>
Muscovite	ODTMA	Penconazole	9.39 x10 <sup>-3</sup>
Sepiolite	ODTMA	Penconazole	13.4 x10 <sup>-3</sup>
Palygorskite	ODTMA	Penconazole	8.11 x10 <sup>-3</sup>

**Tableau I.2 Argiles organo-minerales utilisées pour l'élimination de composés organique dans l'eau <sup>(69)</sup>.**

**CTAB** : cetyltrimethylammonium bromide

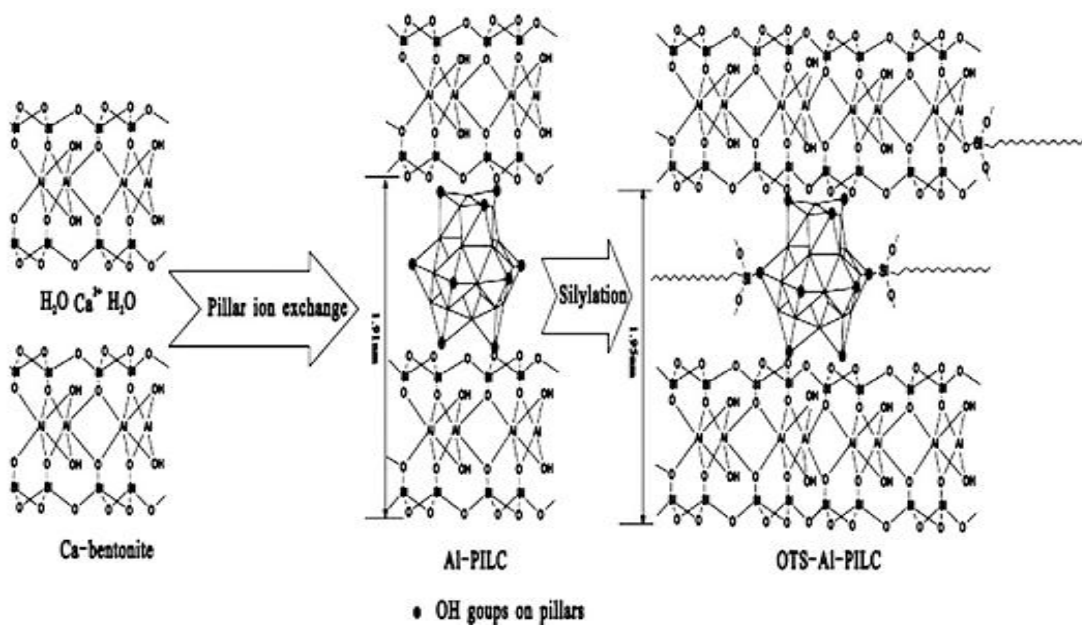
**DHDDMA** : Dihexadecyldimethyl ammonium

**ODTMA** : Octadecyltrimethylammonium bromide

**Acid Green 25** : 1,4-di-[(2-sulfono-4-methylphenyl) amino]-9,10-anthracenedione, disodium salt

Il est clair que ce tableau n'est pas exhaustif mais il montre la diversité de possibilités qu'offre la synthèse d'argile inorgano-organique.

La modification de l'argile en général ou de la montmorillonite se fait selon les étapes indiquées dans la Figure I.7 où on voit le passage d'une bentonite ordinaire (Ca-bentonite) à une bentonite pontée et modifiée avec un surfactant.



**Figure I.7 Schéma général de synthèse d'une argile organo-minérale <sup>(70)</sup>**

**OTS: Octadecyltrichlorosilane**

Le mécanisme de la formation de SPILCs (argile pontée inorgano-organique) est généralement un processus en deux étapes. Al-PILC (l'argile pontée) est produite en échangeant les cations disponibles entre les couches d'argile avec un polycation hydroxyaluminium. Lors du chauffage, le polycation hydroxyaluminium subit une déshydratation et une déshydroxylation partielle, formant des piliers stables qui créent un espace  $d_{001}$  de 1,91 nm avec des groupes réactifs OH. Dans la seconde étape, OTS (le surfactant) est greffée de manière covalente sur Al-PILC par réaction avec les groupes réactifs OH. Par conséquent, l'espacement de  $d_{001}$  reste relativement peu changé au cours du processus de silylation <sup>(70)</sup>.

---

#### 1.4.2.4 Les matériaux mésoporeux

Après les premiers brevets publiés dans Nature et JACS en 1992 les mésoporeux ont attiré l'attention de beaucoup de chercheurs. Les caractéristiques de ces matériaux permettent de surmonter la limite qui étaient imposées par les zéolites jusque là. Ces matériaux ont acquis tout cet intérêt pour leurs propriétés dont les plus importantes sont <sup>(71), (72)</sup>:

- Des structures à canaux uniformes, de grandes surfaces
- Une bonne stabilité thermique.
- Des dimensions de pores dépassant de loin celles des matériaux connus jusqu'à leur découverte, telles que les argiles et les zéolites, avec des ouvertures jusqu'à 30 nm
- Des surfaces de 500 à 1000m<sup>2</sup>/g et même plus.
- Des possibilités de modifications de leurs surfaces qui permettent diverses applications.
- Leur nature hybride organique-inorganique leur confère un ordre structural et une stabilité thermique et mécanique par leur mésostructure inorganique
- Divers possibilités offertes dans le contrôle des caractéristiques des matériaux et particulièrement interfaciales par les groupes organiques (73).

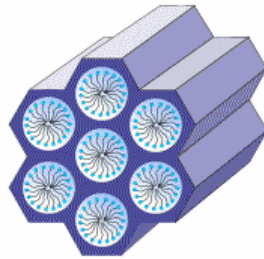
Bien que relativement facile à synthétiser, beaucoup de facteurs interviennent pendant leur préparation pour obtenir l'un ou l'autre des mésoporeux et décider de la forme et le type de pores ainsi que la rigidité des parois.

Les paramètres les plus influents dans la synthèse des mésoporeux sont le type de matière inorganique (métal, oxyde de métal ou autre) et sa capacité à cristalliser sur les parois, le type de précurseurs utilisés (alcooates ou des sels) et leur cinétique d'hydrolyse et de condensation, le type de molécules tensioactives (cationique, anionique ou non ionique), les concentrations respectives et relatives de tensioactif (micellaire ou cristaux liquides) et les espèces inorganiques; le pH, la température, les additifs (sels minéraux ou molécules organiques), ordre du mélange et type de solvant <sup>(74)</sup>.

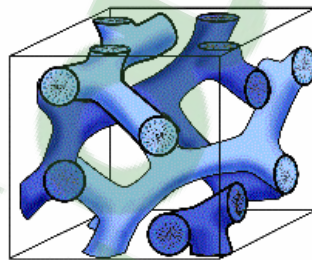
---

Tous ces paramètres sont sélectionnés pour conduire à des matériaux dont les plus synthétisés et étudiés sont:

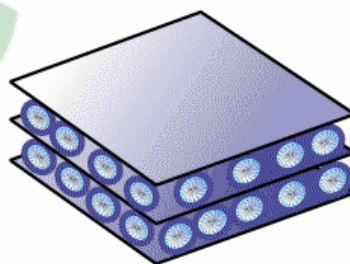
**MCM-41:** de structure hexagonale, avec des pores unidimensionnels, ils sont construits avec une matrice de silice en forme de nid d'abeilles. Leurs ouvertures de pores sont de grande taille et leur surface élevée <sup>(75)</sup>.



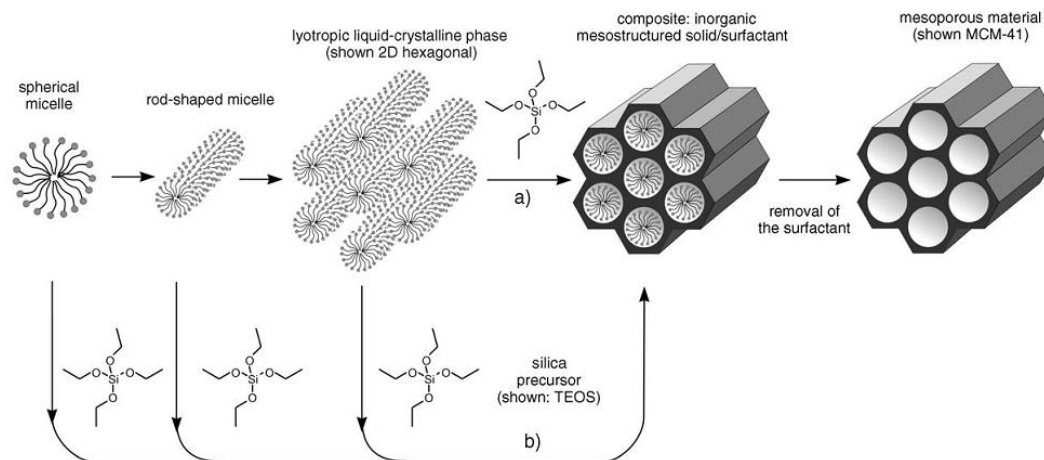
**MCM-48:** de structure cubique avec un système de pores tridimensionnel, ce qui fait d'eux des matériaux plus avantageux par rapport aux premiers dans l'adsorption et en tant que catalyseurs. Néanmoins les MCM-48 nécessitent plus de surfactants pour leur synthèse et des conditions plus spécifiques.



**MCM-50 : structure lamellaire.**



Parmi cette famille de matériaux solides mésoporeux ordonnés, le plus important et donc le plus étudié est le matériau MCM-41. Dans la Figure I.8, nous présentons les étapes de synthèse de mésoporeux sur un exemple de MCM-41



**Figure I.8 les étapes de formation d'un mésoporeux**

Parmi les utilisations des mésoporeux en plus de leur utilisation en catalyse et dans l'adsorption, et vu toutes la possibilité qu'ils offrent pour le choix de leurs pores et la possibilité de fonctionnalisation de leur surface, ils ont déjà été utilisé comme système de libération contrôlée notamment pour des produits pharmaceutique. il a été prouvé par exemple qu'ils peuvent servir de support pour l'ibuprofène et permettre ainsi sa libération avec une cinétique contrôlée et désirée dans les même condition que celle qu'on trouve dans le corps humain (76).

**Fe-MCM-41 :** pour notre part nous avons utilisé une variante du matériau MCM-41. Comme pour les argiles naturelles, on opère souvent des modifications sur les matériaux mésoporeux pour changer leurs caractéristiques et leurs comportements vis-à-vis d'un composé donné. L'une des modifications qu'on utilise est ce qui est appelé imprégnation où l'on peut introduire des hétéroatomes dans la structure. Deux méthodes<sup>(77)</sup> sont utilisées pour cet objectif, une imprégnation du matériau MCM-41 déjà préparé avec une solution contenant du nitrate de fer ou l'introduction de ce métal pendant la synthèse par voie hydrothermale en utilisant comme surfactant le CTAB.

---

Sa caractérisation n'est pas très compliquée. Parmi les méthodes physico-chimiques utilisées, l'analyse par spectroscopie infrarouge qui montre des pics à 800 et 1080  $\text{cm}^{-1}$  qui sont caractéristiques de ce matériau puisque ces bandes qui sont relatives à vibrations d'élongation présentent un léger décalage par rapport au matériau MCM-41 sans fer. Ce changement indique que les hétéroatomes ont été intégrés dans la structure du matériau, la longueur de la liaison Fe-O étant plus grande que celle de Si-O ce qui conduit à une diminution de la fréquence de vibration.

L'intérêt porté à ce type de matériau est dû au fait que plus que le matériau MCM-41, il permet plus de possibilités pour l'obtention de divers volumes de pores et surface d'adsorption rien qu'en modifiant la quantité de Fe introduite.

Cette facilité à le modéliser selon les besoins ont fait de ce matériau un catalyseur de choix, largement utilisés dans divers domaines. Nous citons en particulier son utilisation dans la dégradation de plastiques, notamment le polyéthylène, le poly méthacrylate, et polystyrène ayant différents poids moléculaires. Pour ces capacités, il a été utilisé pour réduire les résidus de plastique en les transformant comme produits chimiques ou combustible <sup>(77)</sup>. Ce matériau a été également utilisé pour la catalyse de la réaction du diphenylmethane et permet d'obtenir jusqu'à 100% de rendement avec le même taux de sélectivité alors qu'avec d'autres méthodes il n'était pas possible de dépasser les 80%. <sup>(78)</sup>

Nous pouvons également citer son utilisation comme modèle de catalyse dans le processus d'ozonation de l'acide p-chlorobenzoïque, il est connu pour sa résistance à l'ozone et il est un intermédiaire dans la synthèse des colorants, fongicides et de produits pharmaceutiques <sup>(79)</sup>. Comme autre exemple de son utilisation, nous pouvons citer son rôle dans l'hydroxylation du phénol avec du  $\text{H}_2\text{O}_2$  aqueux ou dans les réactions de Friedel-Craft; avec une énorme capacité de recyclabilité <sup>(80)</sup>. Ceux-ci ne sont que quelques exemples pour montrer l'intérêt de ce mésoporeux.

nous pouvons dire que le Fe-MCM-41 est un matériau qui a fait ces preuves en tant que catalyseur mais il n'a été cité que rarement comme matériau de décontamination par adsorption, nous avons trouvé dans la littérature quelques utilisations dans ce sens telle que son utilisation pour la rétention de  $\text{Cu}^{++}$  en solution, ce processus élimine ce métal et forme Fe-MCM-41-Cu qui lui-même est utilisé comme catalyseur pour l'oxydation de l'adamantine en présence de peroxyde d'hydrogène en doublant le rendement <sup>(81)</sup> ou dans l'adsorption de l'ammoniac gazeux <sup>(82)</sup>





---

CHAPITRE II

ÉTUDE DES ADSORBANTS

---

## II.- ÉTUDES DES ADSORBANTS

### II.1- MATÉRIAUX ET MÉTHODES

#### II.1.1- Préparation des adsorbants

Pour réaliser l'étude du processus d'adsorption, nous avons utilisé deux types d'adsorbants, une montmorillonite provenant de la vallée de Maghnia et un matériau mésoporeux synthétique. L'échantillon d'argile pour sa part a été soumis d'une part à des traitements thermiques et d'autre part à une modification avec un surfactant dans le but d'améliorer et de modifier ses propriétés relatives à l'adsorption.

Nous décrivons dans ce chapitre, la préparation et la caractérisation des solides servant à l'adsorption. La bibliographie mentionne les travaux, entre autres, de Bacquet *et al.*, Korichi *et al.*, Khenifi *et al.* et Cheknanea *et al.* <sup>(83; 84; 85; 55)</sup>, sur la description des modes de préparation et de traitement des solides adsorbants de même type que nous étudions dans ce travail. Nous identifions de la même façon les phases structurales et texturales des échantillons choisis dans cette étude.

Beaucoup de techniques d'analyses sont utilisées pour identifier les matériaux préparés. Auparavant, la méthode de préparation des échantillons est détaillée pour arriver à l'étude de l'adsorption des pesticides qui sera abordée dans le chapitre suivant.

##### II.1.1.1. La montmorillonite brute

La bentonite utilisée dans cette étude provient des gisements de la région de Maghnia, elle est commercialisée par l'ENOF. Avant d'être commercialisée cette argile est concassée, activée au carbonate de soude, séchée puis broyée et enfin conditionnée dans des sacs.

Les échantillons d'argile tel que commercialisé par l'ENOF sont soumis à un processus d'aération et séchés à température ambiante au laboratoire pendant une semaine, dans un lieu sec et loin de toute contamination organique. Par la suite ces échantillons sont séchés à 110°C pendant 24h dans une étuve de dessiccation et stérilisation de marque SÉLECTA type air renforcé, qui permet une variation de température de 40 à 250°C. Les échantillons n'ont pas été soumis au concassage vu que la taille des particules du produit de l'usine sont inférieure à 60 microns, dans ce document nous donnons à cette argile l'appellation **MMT**

---

### **II.1.1.2. Montmorillonite naturelle traitée thermiquement**

Pour la préparation des adsorbants activés thermiquement, les échantillons de montmorillonite sont soumis au chauffage à 400 et 600°C durant une période de 24 heures, dans un four à moufle de marque HERAEUS qui permet d'atteindre des températures jusqu'à 1200°C. Ces échantillons que nous avons appelés respectivement **MMT400** et **MMT600** ont été conservés dans un dessiccateur sec pour éviter qu'elles ne reprennent de l'humidité.

### **II.1.1.3. Montmorillonite modifiée avec un surfactant**

Les argiles sont connues par leur structure en forme de feuillets et il est possible d'augmenter l'espace inter foliaire par ajout d'un tensioactif cationique qui remplacerait les cations mobiles de l'argile comme Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et autres. L'argile ainsi modifiée pourrait augmenter ses capacités d'adsorption.

L'intercalation de sels d'alkyl ammonium de longue chaîne dans l'espace interlamellaires des argiles conduit à des nanocomposites organique-inorganique lamellaires et hautement ordonnés. Pour cela et pour réaliser la modification de la montmorillonite de Maghnia nous avons utilisé comme surfactant cationique le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) que nous allons également utiliser dans la synthèse d'un matériau mésoporeux.

Le mode opératoire de cette synthèse est très simple et consiste en ce qui suit : 5g de montmorillonite sont mélangés à une solution de tensioactif ( 3g de CTAB dans 50 ml d'eau). Ce mélange est maintenu sous agitation mécanique pendant 5h à température ambiante. La montmorillonite modifiée est recueillie par filtration, lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis séchée à 80°C <sup>(60)</sup>. Cette argile sera appelée **MMT-CTAB**

### **II.1.1.4. Matériaux mésoporeux**

Pour synthétiser le matériau mésoporeux, nous avons procédé comme suit <sup>(86)</sup> :

La synthèse en milieu hydrothermal consiste à mélange d'une source minérale (silice) et d'une source organique (tensioactif) en milieu acide, basique ou neutre. La nature du tensioactif cationique, mais également anionique ou neutre conduit à la phase désirée du matériau. Nous avons suivi la synthèse décrite par Chaoa et al. <sup>(86)</sup> pour préparer le matériau mésoporeux avec la composition massique suivante :

---

1,764g de CTAB sont dissous sous agitation vigoureuse dans 100 mL de solution aqueuse de l'acide chlorhydrique dont le pH mesuré est égal à 0. Une deuxième solution est préparée par dissolution de 2,34g de sel de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) dans 50 mL de solution de HCl (pH=0) et enfin, 4,52g de tétraéthylorthosilicate (TEOS) de formule chimique  $(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O})_4 - \text{Si}$  sont dissous dans 50 mL du même acide avec le même pH.

Les deux dernières solutions sont mélangées entre elles, toujours sous agitation permanente et versées dans la première solution du tensioactif. Le mélange ainsi obtenu est gardé sous agitation pendant 10 mn et qui sera versé par la suite dans 600 mL de solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,125M) préalablement préparée. La mesure donne un pH proche de 2 et qui ne permet pas d'observer la formation d'un gel ; en ajoutant davantage du  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,125M), soit environ 300 ml, le pH grimpe à valeur comprise entre 8 et 9, et laisse voir la formation d'un gel qui précipite rapidement. Celui-ci est séparé par centrifugation à très grande vitesse (8000 tr/min) à deux reprises avec un lavage à l'eau entre les deux opérations. Le solide ainsi obtenu est séché à 110 °C dans l'étuve pour environ 2 heures. La masse obtenue est égale à 3.42 grammes. Nous désignons ce produit par l'appellation **Fe-MCM-41**.

### **II.1.2.-Caractérisation physico-chimique des adsorbants**

Pour identifier les phases présentes dans nos échantillons, nous faisons appel à plusieurs techniques expérimentales de caractérisation. Il s'agit de déterminer la composition chimique, la structure et la texture du matériau, sa capacité d'échange cationique, son caractère acide et la morphologie des particules qui le composent.

#### **II.1.2.1 analyse chimique**

La composition chimique de tous les échantillons à été déterminée par fluorescence de rayons X dans un spectromètre séquentiel de rayons X MagiX PANalytical.

Les résultats obtenus par cette technique ont permis de connaître les pourcentages massiques de tous les éléments présents dans des matériaux que nous avons utilisés.

#### **II.1.2.2.- Diffraction aux rayons X**

Les diagrammes de rayons X obtenu par la méthode des poudre pour les argiles (avant et après activation) on été collectés sur un diffractomètre XPERT PRO DE PANALYTICAL en utilisant une radiation  $K_\alpha$  de Cu filtré par un monochromateur en graphite, rendija automática et opérant a 40 Kv avec un courant de 40 mA

---

### **II.1.2.3.- La surface spécifique d'adsorption**

Les mesures d'adsorption d'azote à 77K sur les solides poreux permettent de préciser la surface d'adsorption et le diamètre des pores. L'analyse est manométrique et consiste à introduire la texture poreuse en donnant sa surface spécifique (appelée également  $S_{BET}$ ), le volume poreux successivement des quantités d'azote dans la cellule où se trouve l'échantillon en poudre. A l'équilibre, nous obtenons la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  ou  $V_{ads}$  exprimée en  $cm^3.STP/g$  fonction de la pression relative  $P/P_0$ . Cela nous permet de tracer l'isotherme d'adsorption à 77K et de déduire les paramètres texturaux du matériau. Nos mesures sont effectuées sur un appareil Micromeritics (Modèle Gemini II-2375) automatisé et doté d'un accessoire informatique utilisant les modèles théoriques d'adsorption.

Les échantillons sont au préalable, soumis à un dégazage sous vide à 210 °C toute une nuit. L'adsorption est étudiée à 77K en plongeant la cellule contenant l'échantillon dans un Dewar rempli d'azote liquide. La mesure se fait automatiquement et s'arrête lorsque la pression d'équilibre atteint la pression atmosphérique de la salle  $P_0$  proche de 760 mm Hg.

### **II.1.2.4.- Infrarouge FTIR**

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un spectromètre de marque ATI Mattson à transformée de Fourier FTIR. Les échantillons sont analysés sous forme de pastilles contenant un mélange d'argile et de KBr (rapport : 1/120) soumis à une pression de 1,01 MPa pendant 90 secondes. L'intervalle de balayage de l'appareil est compris entre 4000  $cm^{-1}$  et 400  $cm^{-1}$ . Pour chaque échantillon, 16 accumulations ont été effectués avec une résolution de 4  $cm^{-1}$  en mode transmittance.

### **II.1.2.5.- Analyse Thermogravimétrique**

Le comportement et la stabilité thermiques sont mis en évidence par l'analyse thermogravimétrique à l'aide d'un appareil de marque TA Instrument (modèle TGA Q50) qui donne simultanément des courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG). Les analyses ont été effectuées à pression atmosphérique sous un flux d'air (100 ml/min) et une vitesse de chauffe de 10° C/min avec une limite de température de 900°C.

---

### **II.1.2.6-microscopie électronique a balayage (MEB)**

Les analyses sont réalisées par un microscope électronique model Hitachi S-3500N, fonctionnant à 20 Kev, à vide poussé. Le métalliseur utilisé est le modèle Bal-Tec SCD 005, utilisant une couche de 15 nm. Les échantillons sont collés sur les porte-échantillons en utilisant des rubans adhésifs de graphite à double face.

### **II.1.2.7- Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)**

La méthode pour la détermination de la capacité d'échange cationique est celle du chlorure de baryum/triethanolamine (méthode de Melich). Son principe est basé sur l'extraction des ions du sol avec une solution de chlorure de baryum et triethanolamine, une solution d'extraction a grand pouvoir d'amortissement qui favorise le déplacement des cations d'une manière totale pour être remplacés par le baryum. Par la suite, les ions de baryum sont déplacés avec une solution de sulfate de magnésium. Enfin l'excès d'ions magnésium est dosé à l'EDTA.

Pour cela nous prenons une petite quantité d'argile, nous la faisons réagir avec la solution extractrice qui déplace tous les cations (dont les plus fréquents sont  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $K^+$ ) par  $Ba^{++}$ . La solution produite lors de cette extraction est conservé pour la détermination de l'acidité d'échange tandis qu'on fait réagir le résidu solide avec la solution de sulfate de magnésium.

La capacité d'échange se calcule a partir de  $Mg^{2+}$  dosé avec l'EDTA.par différence entre le contenu de la solution original de sulfate de magnésium et le contenu de l'extrait de la dite solution <sup>(87)</sup>.

#### **Acidité d'échange.**

La détermination de l'acidité d'échange d'un sol est souvent réalisée en utilisant la méthode de Mehliche , la même que celle utilisée dans la détermination de la capacité d'échange cationique. Les protons du sol sont extraits avec une solution de chlorure de baryum et triethanolamine. La solution surnageant est dosée à l'acide chlorhydrique. Parallèlement on détermine l'alcalinité de la solution d'extraction et par la différence entre les deux on obtient l'acidité d'échange du sol <sup>(87)</sup>.

La détermination de l'acidité d'échange est une propriété du sol qui nous permet de déterminer de façon indirecte le pourcentage de saturation en base, V, du complexe d'échange selon la formule

$$V(\%) = \frac{CEC-H}{CEC} \cdot 100$$

### II.1.2.8.-Détermination de la quantité de carbonates :

La quantité de carbonates est déterminée en utilisant un calcimètre de Bernard, qui est constitué d'une burette dans laquelle est mesuré le volume de CO<sub>2</sub> produit et dégagé à l'issue de l'attaque de l'échantillon d'argile avec de l'acide chlorhydrique. Le résultat est exprimé comme pourcentage de carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> présent dans l'argile en minimisant l'apport de tous les autres carbonates existant dans l'argile <sup>(87)</sup>.

## II.2.- RÉSULTATS ET DISCUSSION

### II.2.1.- Analyse chimique

Les résultats obtenus par l'analyse par fluorescence aux rayons X des différents adsorbants sont présentés dans les tableaux II.1 et II.2 , la composition de la montmorillonite est de l'ordre de ce qui est rapporté par d'autres auteurs (54).

ECHANTILLON		SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	MnO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	PaC
ARGILE	MMT	53,29	20,03	1,58	2,72	0,04	0,03	0,92	2,95	0,01	3,94	14,12
	MMT400	55,21	20,75	1,62	2,75	0,04	0,03	0,96	3,04	0,01	4,02	11,29
	MMT600	60,63	22,85	1,77	3,04	0,04	0,03	1,05	3,36	0,01	4,16	2,94
	MMT-CTAB	67,70	24,80	1,03	3,38	----	----	1,31	1,23	----	0,45	----

**Tableau II.1: composition chimique des échantillons d'argile**

composé	SiO <sub>2</sub>	CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	ZnO
(%)	61,90	0,089	37,87	0,023	0,031

**Tableau II.2 : composition chimique du mésoporeux Fe-MCM-41**

Il apparait dans le tableau II.1 que dans l'argile intercalée MMT-CTAB, la quantité de sodium cationique Na<sup>+</sup> a fortement diminuée du fait de l'échange avec le cation organique CTA, Br<sup>+</sup> indiquant une substitution presque totale du Na<sup>+</sup> favorisée par la mobilité de ce cation dans l'espace inter foliaire de l'argile; une légère baisse de la quantité de Fe<sup>2+</sup> est également observée lors de l'intercalation du tensioactif.

---

Par ailleurs, il semble que le traitement thermique ne semble pas affecter la composition massique de l'argile puisque les pourcentages varient très peu entre MMT et ses variétés MMT400 et MMT600. On pourrait même ajouter que le rapport de la silice sur l'aluminium reste constant entre les différentes variétés ( $Si/Al=2.66$ ), celui de MMT-CTAB est peu différent ( $Si/Al=2.72$ ). Ceci indique que la modification par traitement thermique ou par ajout de CTA-Br n'affecte pas la structure de l'argile : le nombre des espèces silicates  $SiO_4$  et d'aluminate  $AlO_4^-$  reste constant et constitue une charpente aluminosilicate non concernée par les traitements subis par l'argile de départ. Ce qui peut changer est la quantité des éléments alcalins, cations compensateurs ( $Na^+$  par exemple), les cations divalents ( $Ca^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ ) dans une moindre mesure ; ceux-ci se trouvant à la périphérie de la charpente et peu liés avec la charpente aluminosilicate.

### II.2.3.- Diffraction aux rayons X

Les spectres de poudre des rayons X de l'argile commerciale et ses variétés traitées à 400 et 600 °C sont représentés dans les figures 1-3. On retrouve les réflexions caractéristiques pour ce type d'argile <sup>[9, 10]. (88; 89)</sup>. Dans MMT, La réflexion située à  $2\theta=7,05^\circ$  correspond à la distance inter réticulaire  $d_{001}= 12,53\text{\AA}$ , soit la distance moyenne entre les feuillets argileux. Celle-ci passe à  $12.46\text{\AA}$  et à  $9.81\text{\AA}$  respectivement pour MMT400 et MMT600, due à la contraction de l'argile sous l'effet de la température. La structure lamellaire est confirmée par la présence de réflexions (110) et (200) qui se situent à  $2\theta=19.31^\circ$  ( $d_{100}=4.63\text{\AA}$ ) et  $2\theta= 29.10^\circ$  ( $d_{200}= 3.06\text{\AA}$ ). Le diffractogramme montre qu'en plus de la montmorillonite, l'échantillon contient d'autres constituants et impuretés de feldspath, de Kaolin, de quartz et de calcite. La littérature mentionne toujours la présence de ces constituants même avec un traitement chimique et thermique sévères <sup>(90)</sup>.

Les pics caractéristiques de la kaolinite n'apparaissent pas dans le diffractogramme de l'échantillon calciné a 600°C ce qui suggère qu'une transformation de celle-ci en métakaolin due a la perte du groupe OH structural <sup>(91)</sup>.



Figure II.1 : Spectre de poudre de MMT

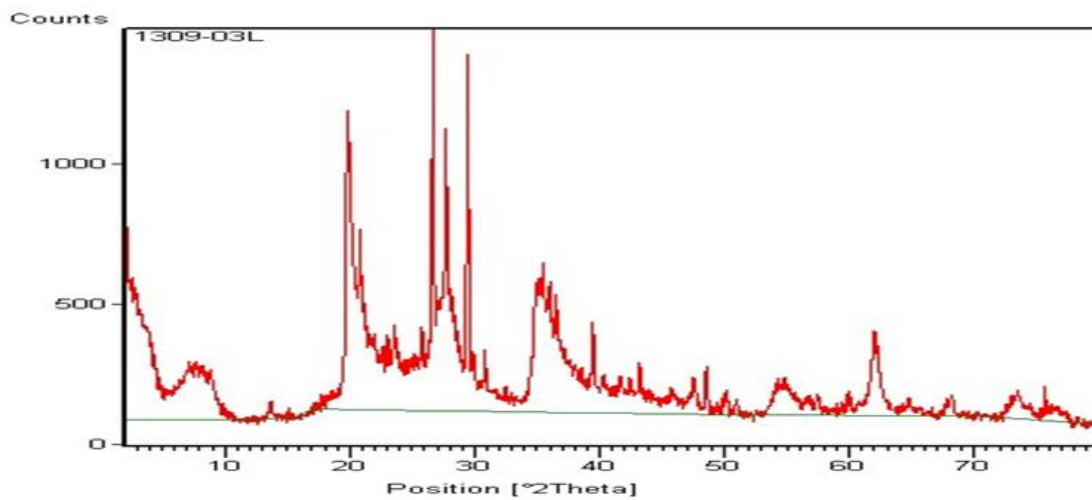
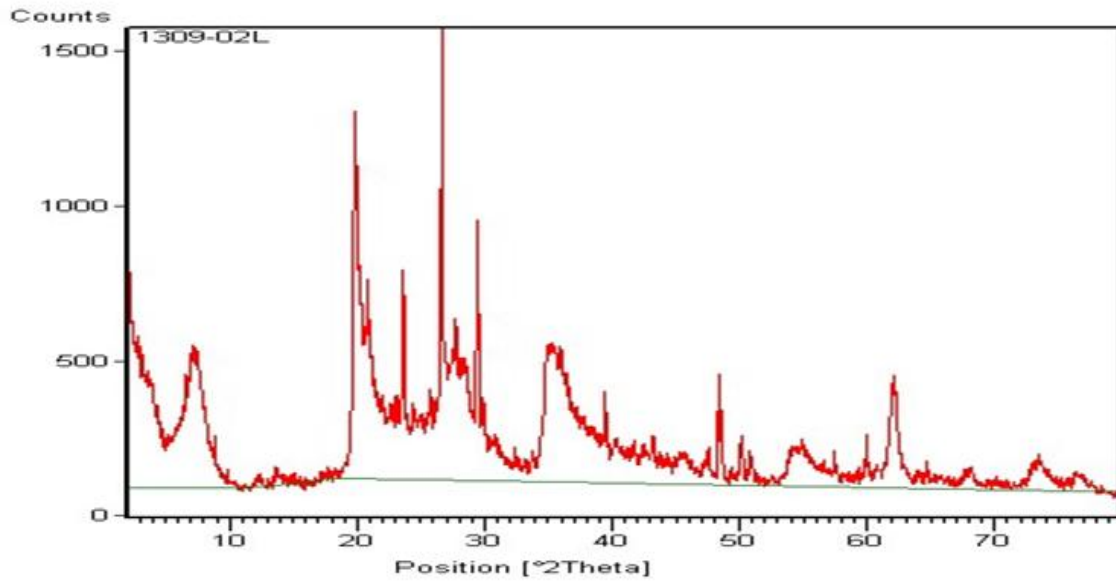
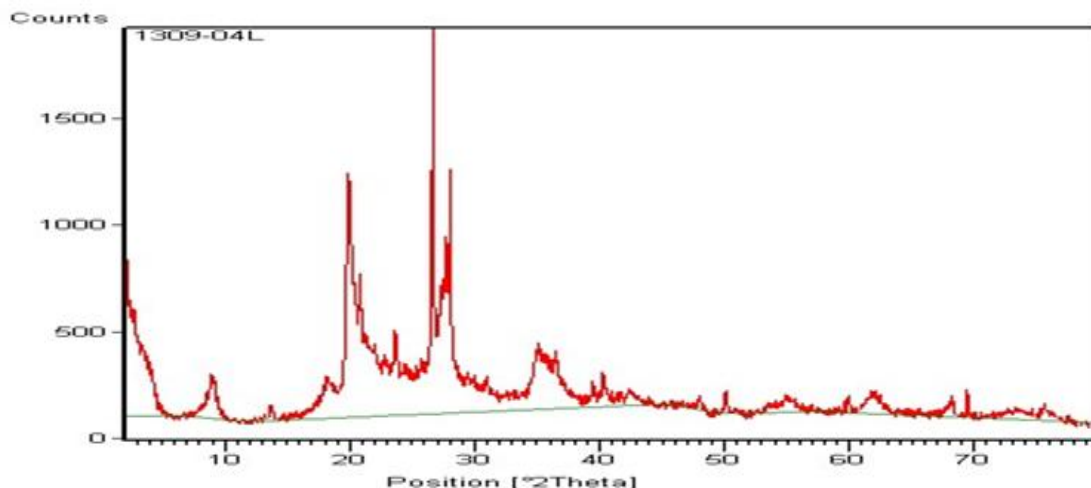


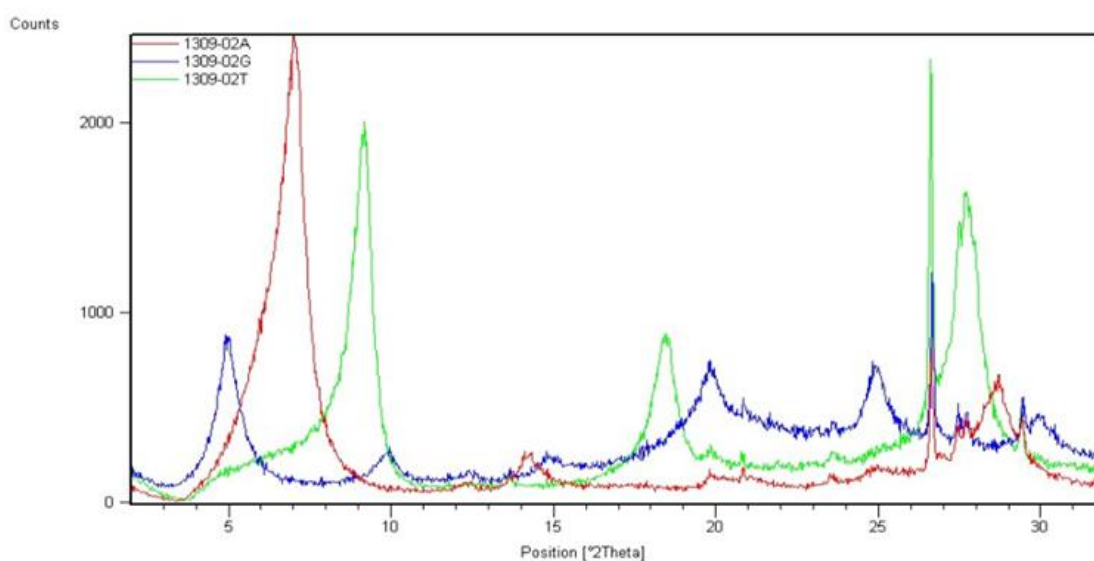
Figure II.2 : Spectre de poudre de MMT400

Cllicours.COM

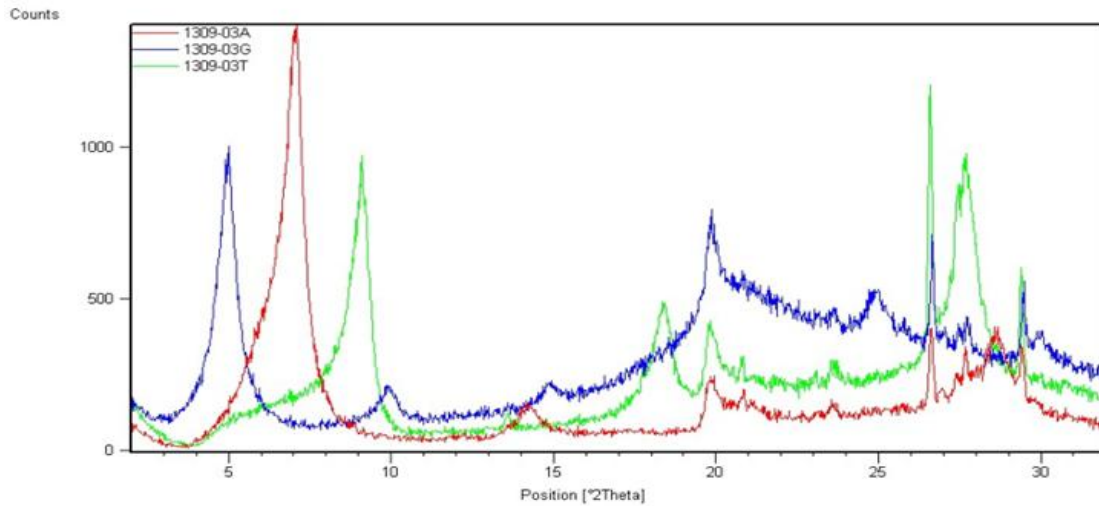


**Figure II.3 : Spectre de poudre de MMT600**

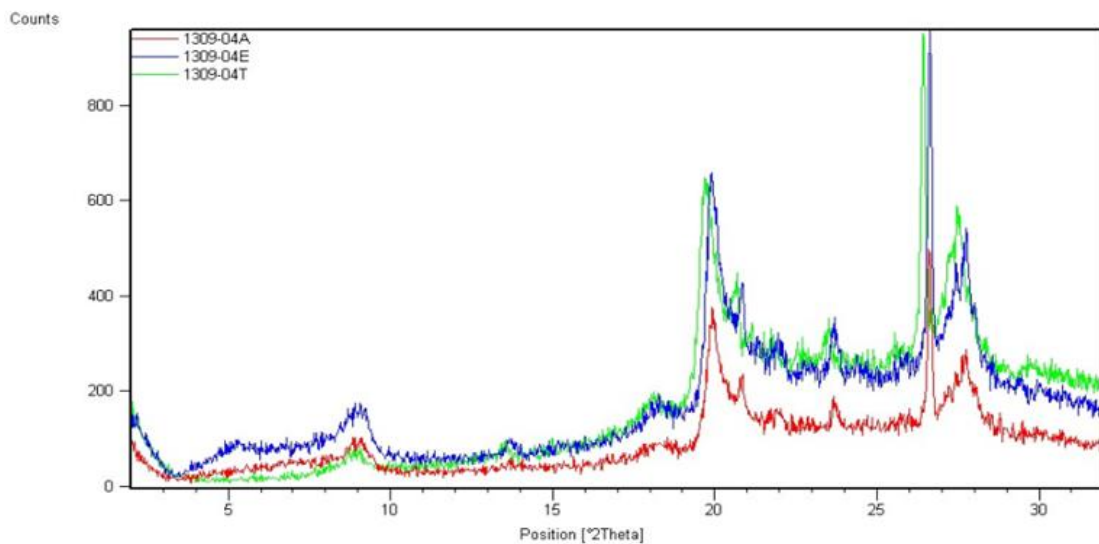
Pour mieux décrire la structure lamellaire des argiles étudiées, nous avons procédé à la dispersion de particules de celles-ci dans une solution de hexa-méta-phosphate de sodium et à laquelle nous ajoutons de l'éthylène glycol, qui est un agent gonflant. Et nous lui faisons un traitement thermique à 550 °C. Les agrégats des particules issus de ce traitement adoptent une même orientation dans l'espace ce qui permet de donner des spectres RX de poudre plus illustratifs des phases existantes ; ainsi, les figures II.1 à 3 représentent la DRX des argiles MMT, MMT400 et MMT600.



**Figure II .4 : DRX des agrégats orientés de MMT après traitement avec l' hexa-méta-phosphate, l'éthylène glycol et chauffage à 550 °C.**



**Figure II.5 : DRX des agrégats orientés de MMT400 après traitement avec l' hexa-méta-phosphate, l'éthylène glycol et chauffage à 550 °C**



**Figure II.6 : DRX des agrégats orientés de MMT600 après traitement avec l' hexa-méta-phosphate, l'éthylène glycol et chauffage à 550 °C.**

Nous avons illustré les figures par des couleurs qui indiquent les traitements subis ainsi que l'argile orientée ; ainsi le spectre en rouge correspond à l'argile orientée (agrégats), alors celui en bleu et vert sont relatives respectivement à l'argile gonflée avec l'éthylène glycol

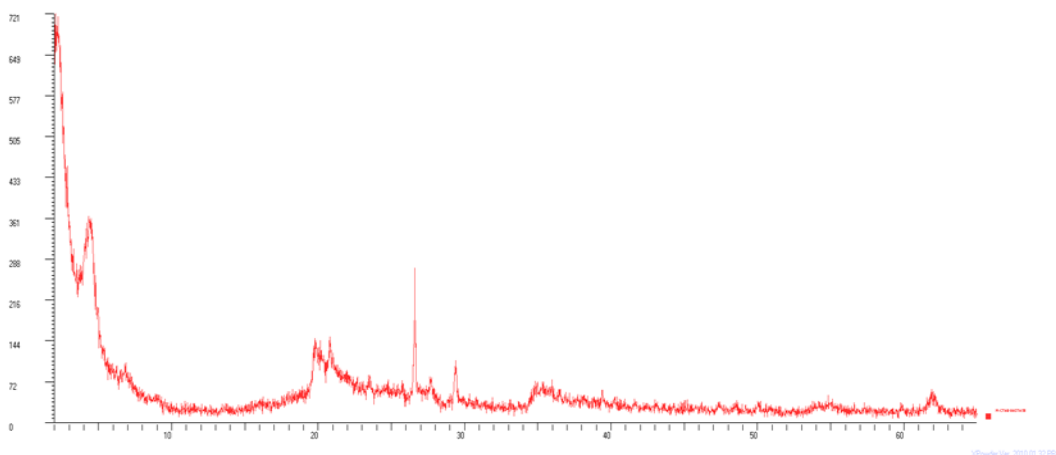
et le traitement à 550°C. Le dépouillement des spectres des échantillons traités a permis d'indexer les réflexions observées et qui sont répertoriées dans le tableau 3.

Echantillon	Agregats orientés		Ethyilenglycol		Traitement Thermique	
	$d_{001}(\text{Å})$	$2\theta (^{\circ})$	$d_{001}(\text{Å})$	$2\theta (^{\circ})$	$d_{001}(\text{Å})$	$2\theta (^{\circ})$
<b>MMT</b>	12,64	6,99	17,54	5,03	9,54	9,27
<b>MMT400</b>	12,43	7,1	17,66	5,00	9,70	9,11
<b>MMT600</b>	9,73	9,09	9,60	9,21	9,80	9,02

**Tableau III.3 : Indexation des réflexions des agrégats orientés de l'argile, traités avec l'éthylène glycol et par chauffage à 550 °C.**

On pourrait observer que le traitement à 600 °C affecte sensiblement la structure de l'argile, les réflexions étant moins intenses et nous avons une diminution de l'ordre 2% de la distance qui sépare les feuillets de l'argile de départ et traitée à 400 °C d'une part, et de l'ordre de 23% si elle est traitée à 600 °C. D'un autre coté, on vérifie bien que le traitement de l'argile avec l'éthylène glycol permet d'augmenter cette distance jusqu'à 17.6 Å, sauf pour l'échantillon MMT600 qui a déjà une structure moyennement altérée.

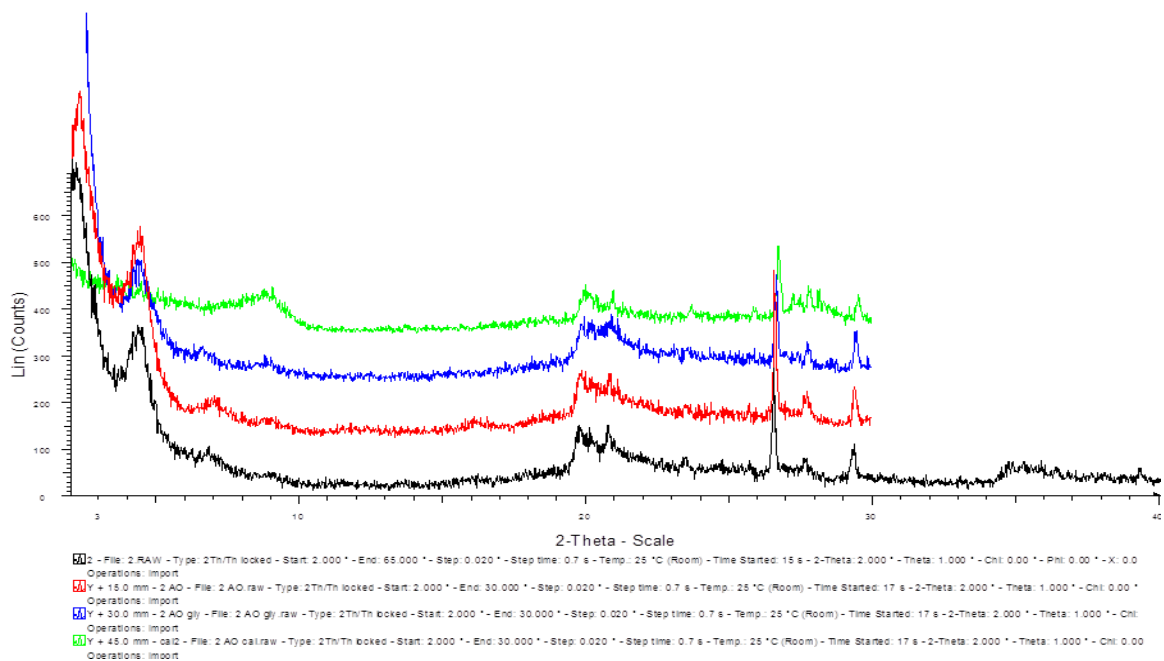
Nous donnons également le spectre DRX du matériau MMT-CTAB dans la figure II.7 qui indique une première réflexion à  $2\theta=2.3^{\circ}$  qui conduit à un paramètre d'intercalation égale à 38.3 Å, soit trois fois la distance observée dans l'argile de départ. Beaucoup d'autres réflexions caractéristiques des constituants de l'argile ont vu leur intensité fortement atténuée ou carrément disparue ; il faut dire que le caractère fortement acide, lors de la substitution des cations  $\text{Na}^+$  par  $\text{CTMA}^+$ , a provoqué la destruction des différents hydroxydes présents au départ, seul le quartz résiste à cette attaque.



**Figure II.7 : DRX du matériau MMT-CTAB.**

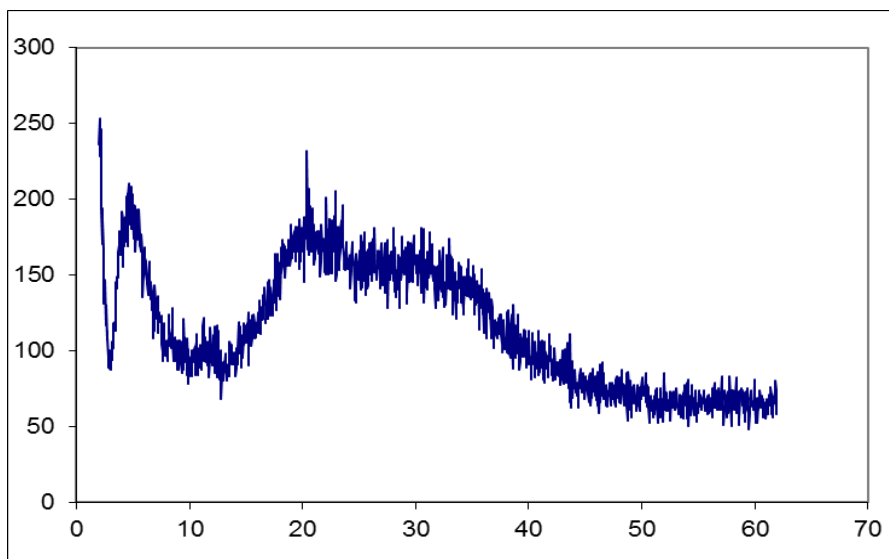
Selon plusieurs auteurs<sup>(92; 93; 55; 94)</sup> des valeurs similaires à celles mentionnées ci-dessus sont obtenues lorsque les molécules tensioactives adoptent dans l'espace inter lamellaire, une structure bien ordonnée type bicouche de paraffine. De même, des études récentes montrent que lorsque la concentration en surfactant est supérieure à deux fois la capacité d'échange, les molécules de CTAB acquièrent cette conformation entre les feuillets de l'argile<sup>(95; 96)</sup>. Il est à noter aussi que dans le diffractogramme nous retrouvons également des traces de calcite présente dans l'échantillon d'origine.

Dans la Figure II.8, nous donnons les diffractogrammes, obtenu sur des agrégats orientés après dispersion avec l'hexa méta-phosphate de sodium et gonflement avec l'éthylène glycol, et qui présentent les mêmes réflexions  $d_{001}$  et  $d_{002}$ , avec des espaces basal pratiquement inchangés par rapport à ceux obtenus par la méthode de poudre. Toutefois, on peut observer sur la même figure, comment le traitement thermique à 550 ° C détruit les molécules de CTAB conduisant à la disparition de leurs réflexions en raison de leur élimination complète.



**Figure II.8 : Diffractogrammes de rayon X pour les agrégats orientés (A), solvatés avec ethyleneglycole(G), et traité thermiquement (T) de l'échantillon MMT-CTAB**

Pour le matériau Fe-MCM-41 (Figure II.8), on distingue deux domaines, situés dans la région de  $2\theta$  inférieure à  $10^\circ$  et dans la région entre  $15^\circ$  et  $40^\circ$ . Ainsi à  $2\theta = 2,1^\circ$  nous avons une première réflexion avec un espacement basal de  $43 \text{ \AA}$  et qui correspond au plan 100, qui est typique des matériaux mésoporeux<sup>(97; 98)</sup>. De même, dans cette partie se chevauchent les réflexions correspondant aux plans 110 et 200. Ces réflexions indiquent que ce matériau présente une structure périodique. La diminution de l'intensité des bandes situées aux environs de  $2\theta = 3,7^\circ$  dans Fe-MCM-41 par rapport aux MCM-41 s'explique par une diminution de l'ordre structural dans les parois du matériaux qui s'accroît avec l'augmentation du nombre d'atomes de Fe substitués à Si qui en plus conduit à la limitation d'atomes étrangers dans la structure à cause de la taille des ions ( $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.63 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Si}^{4+}} = 0.40 \text{ \AA}$ ) qui sont plus gros que ceux de Si<sup>(99; 100)</sup>.

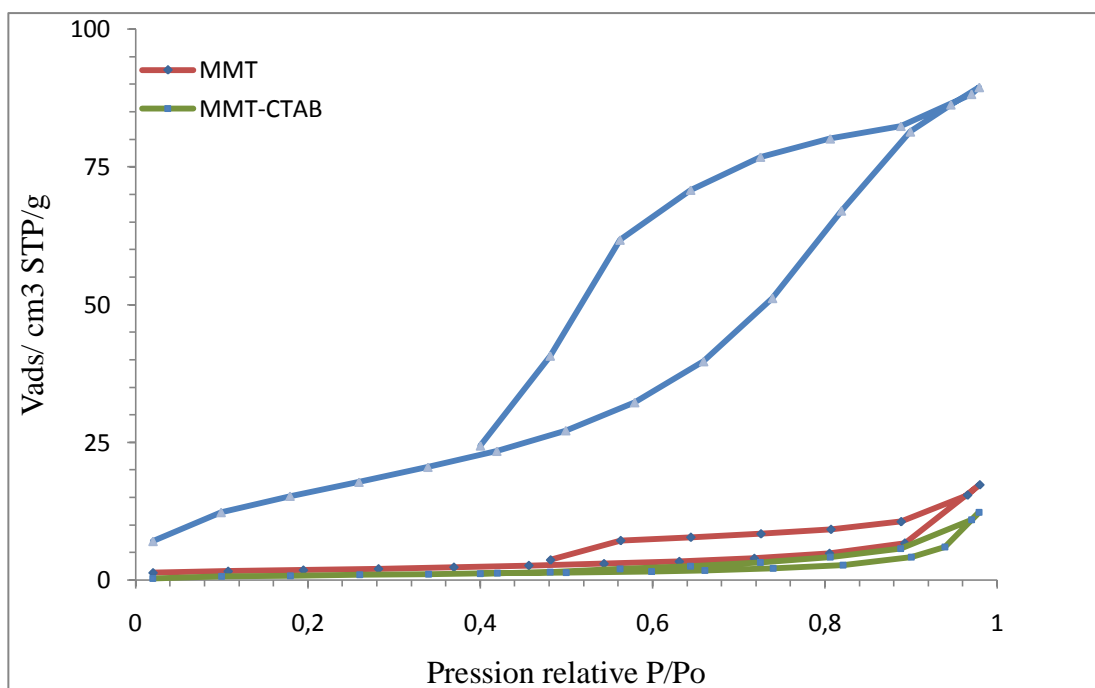


**Figure II. 9 : Diffractogramme de rayon X obtenu avec la méthode de poudre pour l'échantillon MCM-Fe.**

### **II.2.2.- La surface spécifique d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons sont représentées dans la figure II.10. L'allure est de type I, caractéristique des solides non poreux ou microporeux selon la classification IUPAC <sup>(101)</sup>, pour les échantillons d'argile MMT et modifiée MMT-CTAB, montrant un large palier horizontal sur tout le domaine des pressions relatives et des quantités adsorbées très faibles. Les deux branches d'adsorption et de désorption ne sont pas superposables du fait probablement que les feuillets sont entre chevêtrés et il est un peu plus difficile de désorber la molécule d'azote. L'ajout du tensioactif organique CTAB dans l'argile réduit d'avantage les quantités d'azote puisque se situant entre les feuillets de l'argile, il ne permet pas donc à la molécule d'azote de pénétrer dans l'espace inter foliaire.

En ce qui concerne le matériau synthétisé Fe-MCM-41, l'allure de l'isotherme est de type IV, caractéristique des solides mésoporeux, avec une boucle d'hystérèse de type H2, habituellement observée dans les pores en feuillets et étroits à leurs extrémités. La branche de désorption se referme à  $P/P_0=0.4$ , ce qui suppose un diamètre moyen des pores de l'ordre de 40 Å, tel que observé dans le même type d'isotherme d'adsorption-désorption dans les matériaux mésoporeux.



**Figure II.10 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K de l'argile MMT, modifiée MMT-CTAB et de Fe-MCM-41.**

A partir de ces isothermes, nous pouvons calculer la surface spécifique des matériaux en appliquant l'équation :

$$S_{BET} = 0.269 \times V_m \times \sigma_{N_2} \quad (m^2/g)$$

Avec :  $V_m$  = volume de la monocouche (remplissage total de la surface par une seule couche adsorbée), exprimée en  $cm^3/g$ .

$\sigma_{N_2}$  = aire occupée par une molécule d'azote à la température de 77K =  $16.26 \text{ \AA}^2$ .

La valeur de  $V_m$  est déduite de l'isotherme au point B, qui correspond à l'inclinaison de la courbe dans la partie basse de l'isotherme. Nous donnons dans le tableau II.11 les valeurs de la surface pour chaque échantillon. On y observe une diminution de la valeur lorsque l'argile est soumise au traitement thermique à 400 et 600°C. L'entassement des feuillets qui résulte de la disparition des liaisons OH explique en grande partie cette diminution. L'introduction du composé organique CTAB ne permet pas l'accès à l'azote à toute la



surface du matériau et conduit donc à une chute de la valeur de la surface spécifique. Par ailleurs, le matériau Fe-MCM-41 présente une surface de l'ordre de 75 m<sup>2</sup>/g, une valeur qui reste cependant minime par rapport à celles habituellement obtenues dans le même type de mésoporeux sous sa forme silicique (Si-MCM-41, par exemple). La présence du fer dans la matrice silicique réduit considérablement le nombre de pores qu'on pourrait expliquer par la formation de cristaux de fer au niveau des extrémités des pores ce qui les rend inaccessibles à l'azote. La partie haute de l'isotherme obtenue sur ce matériau pourrait également suggérer la présence de macropores, issus de la destruction des mésopores dus à l'effondrement de la paroi silicique.

Echantillon	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
MMT	8,69	1.98
MMT400	8,07	1.84
MMT600	6,13	1.40
MMT-CTAB	5	1.14
MCM-Fe	75	17.14

**Tableau II.11 valeurs de Sbet et Volumes des pores**

La superficie anormalement faible pour ce type d'argile n'a pas été souvent rapportée dans la littérature, néanmoins on la retrouve dans quelques travaux <sup>(37), (38)</sup>.

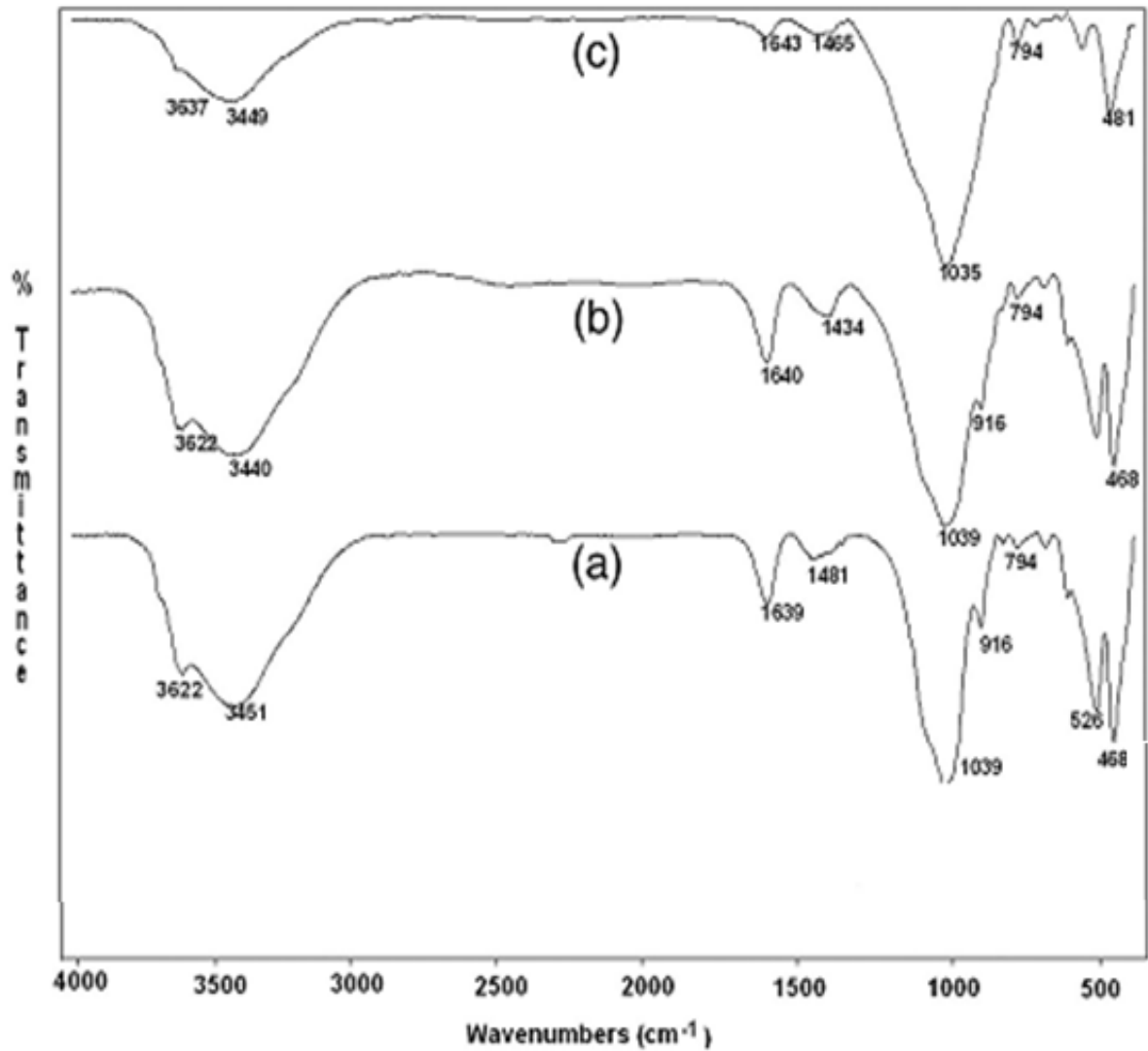
Une explication a été proposée par Kaufhold en 2010 selon laquelle la surface spécifique dépend :

- i. Du pretraitement de l'échantillon (broyage, température et vide)
- ii. De la microporosité
- iii. Des cations échangeables

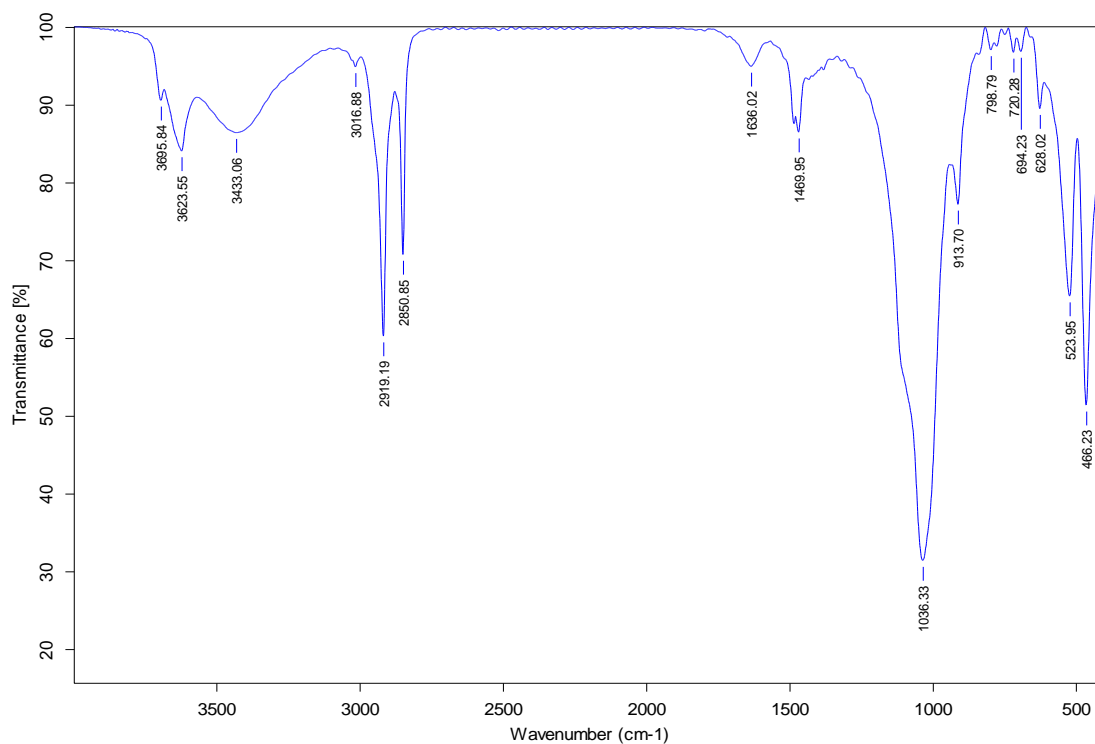
Selon le modèle proposé par Kaufhold et al., la surface spécifique dépend de l'espace libre entre les cations qui à son tour dépend du type de cation. Dans ce cas, le cation d'échange prédominant est Na<sup>+</sup> et ceci fait que les espaces interlamellaires entre les sodium dans la structure des smectites contiennent un grand nombre de cations pour compenser les charges négatives permanentes et donc bloquent les espaces interlamellaires accessibles pour N<sub>2</sub> sur les bords. Ce modèle explique pourquoi les smectites Na<sup>+</sup> ont une faible porosité et donc une faible surface spécifique.

### II.2.3.- Infrarouge FTIR

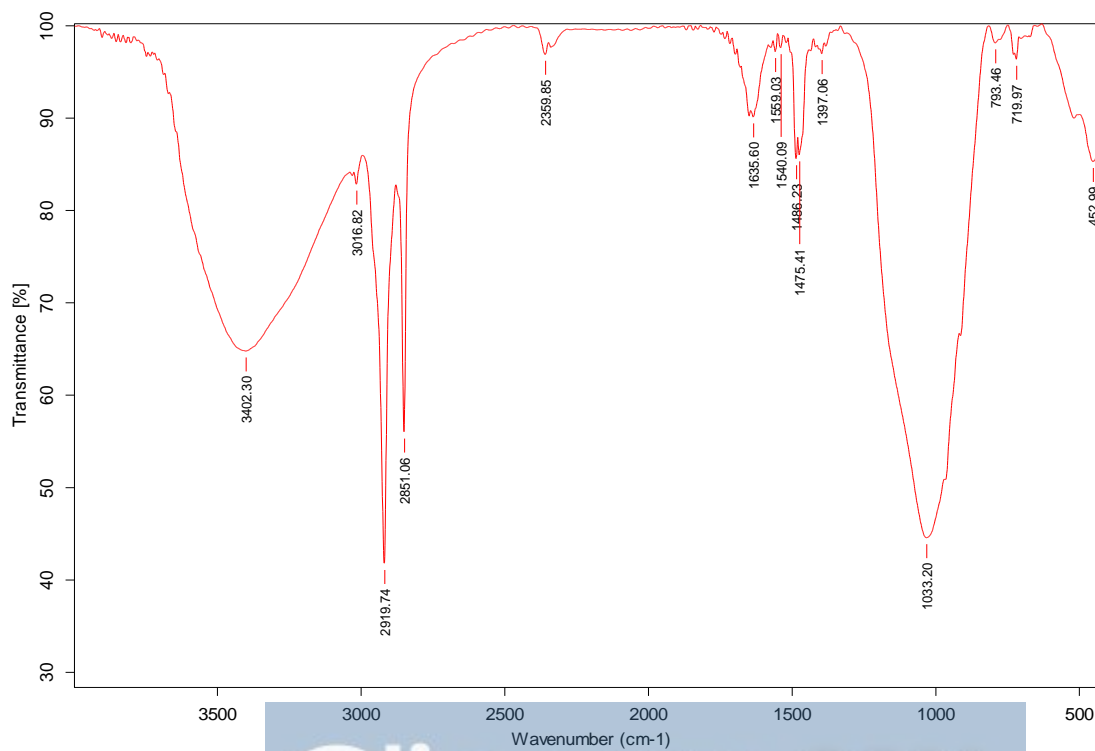
Les spectres FTIR des échantillons naturels et de la bentonite traitée thermiquement sont présentés dans la figure II.11, dans les figure II.12 et II.13 nous retrouvons les spectres FTIR de MMT-CTAB et MCM-Fe respectivement.



**Figure II.11 : spectre d'absorption IR des argiles (a) MMT ; (b) MMT400 et (c) MMT600**



**Figure II.12 spectre d'absorption IR de MMT-CTAB**



**Figure II.13. Spectre d'absorption IR de Fe-MCM-41**

---

Le spectre de l'argile naturelle (figure II.11a) montre les bandes caractéristiques de ce type de minéraux, semblables à ceux décrits dans la littérature<sup>(102; 103; 61)</sup>. On retrouve ainsi les bandes suivantes :

- Une large bande centrée à 3450-3622  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux fréquences d'élongations des fonctions OH des molécules d'eau de cristallisation, une bande centrée à 1639  $\text{cm}^{-1}$  qui peut être assignée à la déformation de OH en raison de la présence d'eau interlamellaires,
- la bande large à 1481  $\text{cm}^{-1}$  est due à la présence de calcite<sup>(102)</sup>,
- 1038  $\text{cm}^{-1}$  une bande intense attribuée aux vibrations d'élongations asymétriques de Si-O-Si.
- 916  $\text{cm}^{-1}$  une bande correspondant aux vibrations de déformation de la liaison hydroxyle de Al-OH qui suggère que les ions  $\text{Al}^{3+}$  occupent les sites octaédriques et probablement aux liaisons Al-Fe-OH et Al-Mg-OH dont les bandes situées entre 850 et 900  $\text{cm}^{-1}$  sont masquées.
- A 794  $\text{cm}^{-1}$ , la bande est caractéristique du quartz, qui est présent dans l'argile comme il est montré dans le spectre DRX auparavant.
- Les bandes à 468 et 526  $\text{cm}^{-1}$  pourraient être attribuées aux vibrations de déformation de Si-O-Al quand Al est un cation octaédrique.
- La bande à 468 et 526  $\text{cm}^{-1}$  pourraient être attribuées aux vibrations de déformation de Si-O-Al quand Al est un cation octaédrique<sup>(104; 105)</sup>.

Aucune différence significative n'a été observée dans le spectre FTIR de l'échantillon de MMT400 alors que pour MMT600 (Figure II. 11b et 11c) certaines modifications ont été observées. Ainsi, le groupe représentatif des vibrations de valence OH est plus petit en raison de la perte de molécules d'eau. Il a été observé également la disparition de la bande centrée à 916  $\text{cm}^{-1}$  et une diminution significative de l'intensité de la bande centrée à 1639  $\text{cm}^{-1}$  en raison de l'effondrement de la structure cristalline de l'argile<sup>(102). (103)</sup>.

Dans la figure II.12 qui donne le spectre de l'argile modifiée MMT-CTAB, la structure est conservée même si on observe un décalage (3433 au lieu de 3451  $\text{cm}^{-1}$ ) des vibrations d'élongation des OH et dont l'absorbance est atténuée. Un léger décalage est observé pour la bande de déformation des OH (1635 au lieu 1639  $\text{cm}^{-1}$ ).

---

Les deux bandes intenses d'absorption typiques centrées à  $2919\text{ cm}^{-1}$  et à  $2860\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique du groupement  $-\text{CH}_2$  <sup>(106; 107)</sup> il est à signaler que le nombre d'onde de l'élongation antisymétrique est plus sensible que celui de l'élongation symétrique, lorsque les chaînes sont hautement ordonnées, les bandes d'absorption étroites apparaissent autour de  $2918\text{ cm}^{-1}$  (asymétrique) et  $2850\text{ cm}^{-1}$  (symétrique) dans le spectre infrarouge.

Ces résultats montrent donc une réduction de la quantité d'eau en remplaçant les cations hydratés, par les ions cationiques de la molécule organique. et la réduction du caractère hydrophobe de l'argile modifiée MMT-CTAB est beaucoup plus important que dans l'argile de départ MMT.

La figure II.13 représente le spectre de Fe-MCM-41 dont le dépouillement permet de voir :

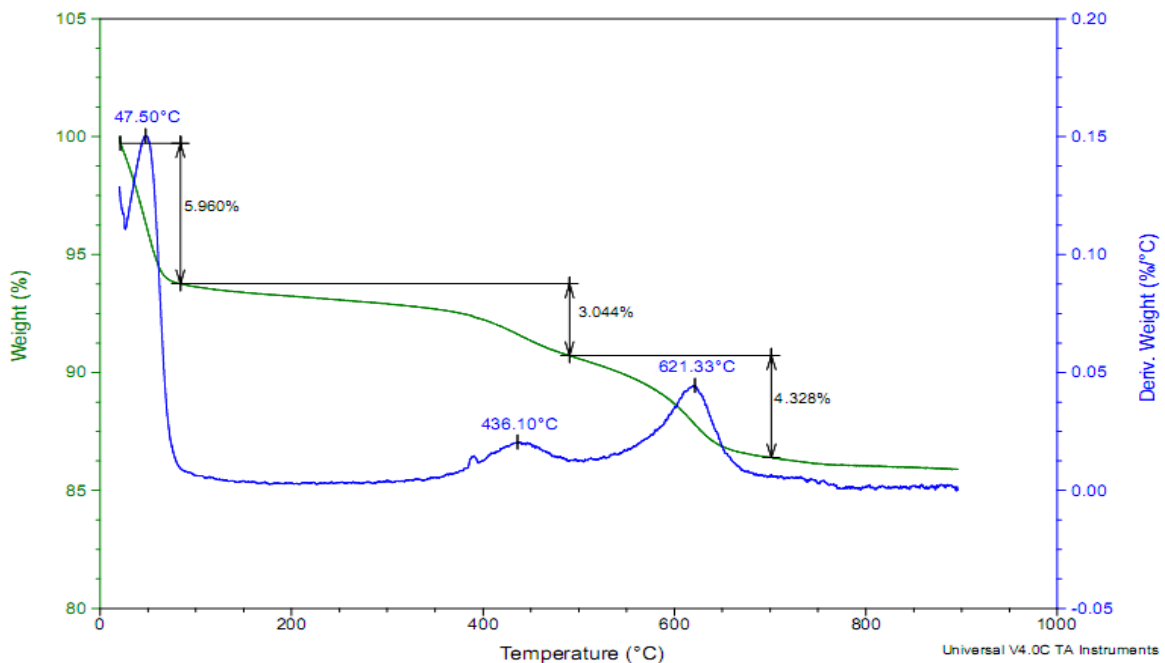
- Une large bande à  $3402\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupements silanols  $\equiv \text{Si} - \text{OH}$  alors que certaines bandes à  $1635\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées.
- Les bandes d'absorption caractéristiques à  $1239\text{ cm}^{-1}$  et  $793\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des ponts Si-O-Si de surface.
- on observe également, une bande à  $1088\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux vibrations d'élongations asymétriques internes et externes de Si - O.
- Les bandes à  $966\text{ cm}^{-1}$  et à  $460\text{ cm}^{-1}$  sont dues respectivement à la vibration d'élongation et de déformation de Si - O.

Nous faisons remarquer que l'ensemble de ces bandes de vibrations ont été souvent obtenus lors des synthèses de composés mésoporeux de type MCM-41. Comme il y a toujours des molécules du tensioactif organique, nous avons les bandes caractéristiques de la liaison  $-\text{CH}_2$  décrites dans le paragraphe précédent. <sup>(108)</sup>.

## II.2.5.- Analyse Thermogravimétrique

Les courbes ATG /ATD de l'argile de départ MMT, sa variété modifiée MMT-CTAB et le matériau Fe-MCM-41 sont présentées dans les figures II.14-16. Nous faisons abstraction de celles des argiles traitées à 400 et 600°C qui n'apportent pas beaucoup d'indications concernant le départ d'eau ou de l'agent organique absent dans le matériau.

Dans le cas du matériau MMT (figure II.14), nous montrons le profil de la courbe d'ATD avec un premier départ d'eau contenue dans l'espace lamellaire vers 50°C, facilement éliminée, suivi d'une déshydroxylation du Kaolin vers 436 °c d'où une perte sensible de molécules engendrées par la rupture des liaisons et enfin l'eau de structure à 620 °C, celle-ci étant formée et éliminée lorsque la structure argileuse est débarrassée de toutes les liaisons –OH. Les pics correspondants à ces départs sont tous endothermiques. Le cumul des pertes de masse respectives est de l'ordre de 13%. (89; 83).

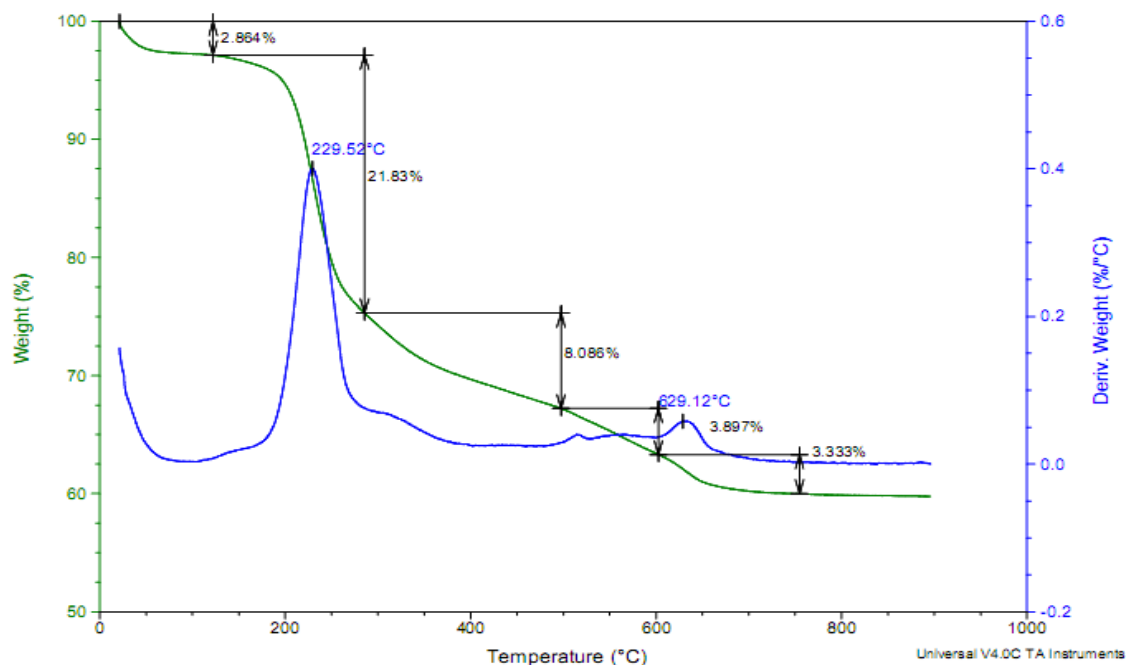


**Figure II.14 : Diagrammes ATG et ATD de l'échantillon MMT**

Dans le cas du matériau MMT-CTAB, la figure II.15 montre un large pic entre 100 et 350°C, centré à 221°C et qui correspond à l'eau argileuse mais surtout à la décomposition et

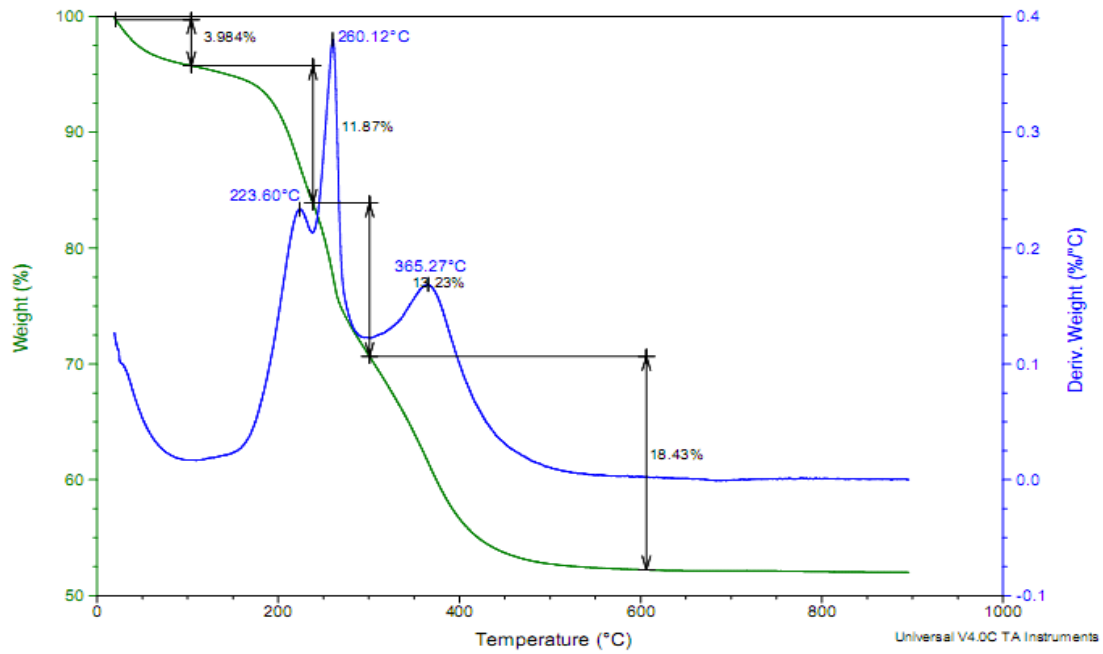
l'élimination de la molécule organique CTAB. Il est connu que la matière organique se décompose totalement vers 372°C comme le montre les travaux de Zhiming *et al.* (109)

Après cela, nous retrouvons la même allure de la courbe que celle de MMT. Nous évaluons la perte de masse totale à 40% par rapport à l'argile de départ, dont la moitié est due à la perte de CTAB.



**Figure II.15 : Diagramme ATG et ATD de l'échantillon MMT-CTA**

Enfin, la courbe d'ATD/ATG du solide mésoporeux Fe-MCM-41 présente une large dénivellation dans laquelle on peut voir un pic à 200 °C correspondant au départ total des molécules d'eau, un deuxième pic à 261 °C attribué à la décarboxylation de la chaîne carbonée du tensioactif et enfin sa décomposition vers 370°C. Au-delà de cette température aucun effet thermique n'est observé. Une perte de masse de l'ordre de 48% est produite dans ce domaine de température.



**Figure 16 : Diagrammes ATG et ATD de l'échantillon Fe-MCM-41**

Nous donnons, à titre indicatif dans le tableau II.4, les pourcentages massiques de la perte de la matière pour tous les échantillons analysés par cette technique.

Désignation	MMT	MMT400	MMT600	MMT-CTAB	Fe-MCM-41
Perte de masse totale en %	13.33	9.25	2.24	40.09	47.49

**Tableau II.3 : pertes totales des différents échantillons par thermogravimétrie**



## II.2.6-analyse au microscope électronique a balayage (MEB)

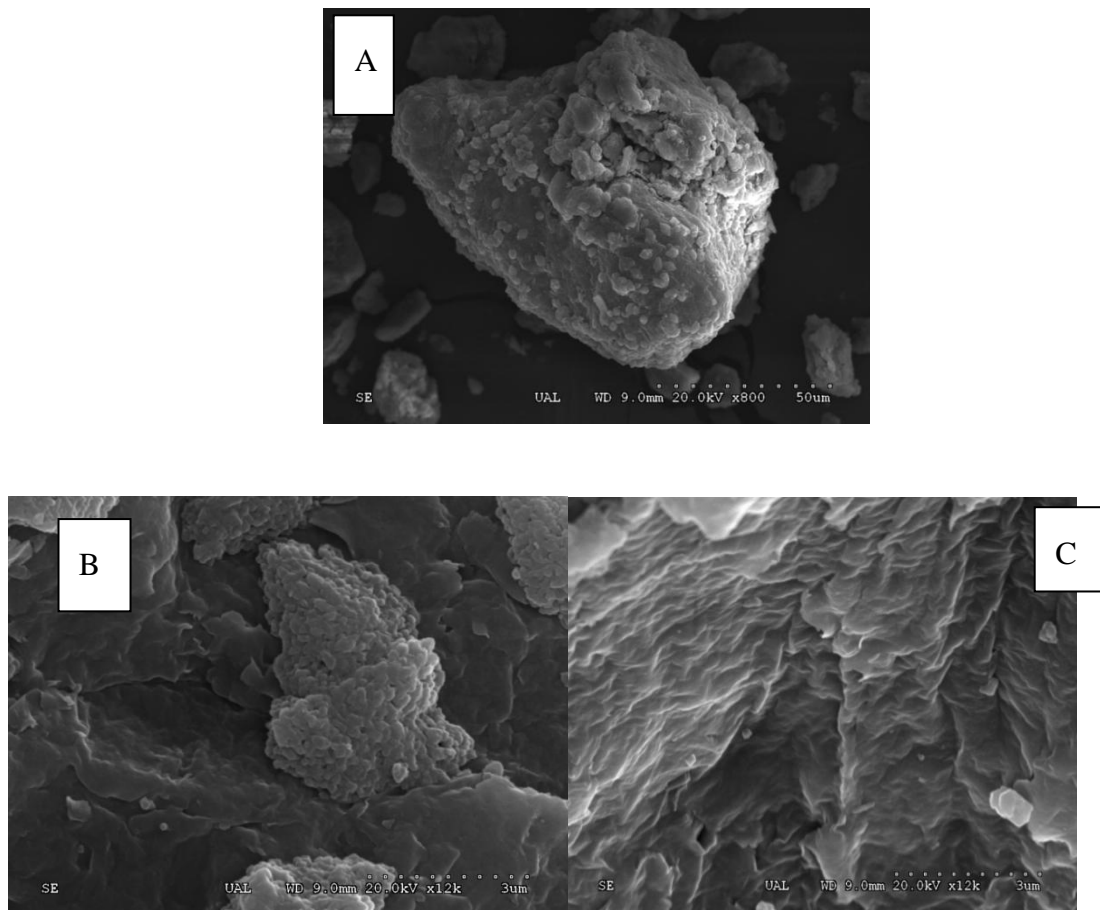


Figure II.17 : Clichés de microscopie SEM de l'argile MMT.

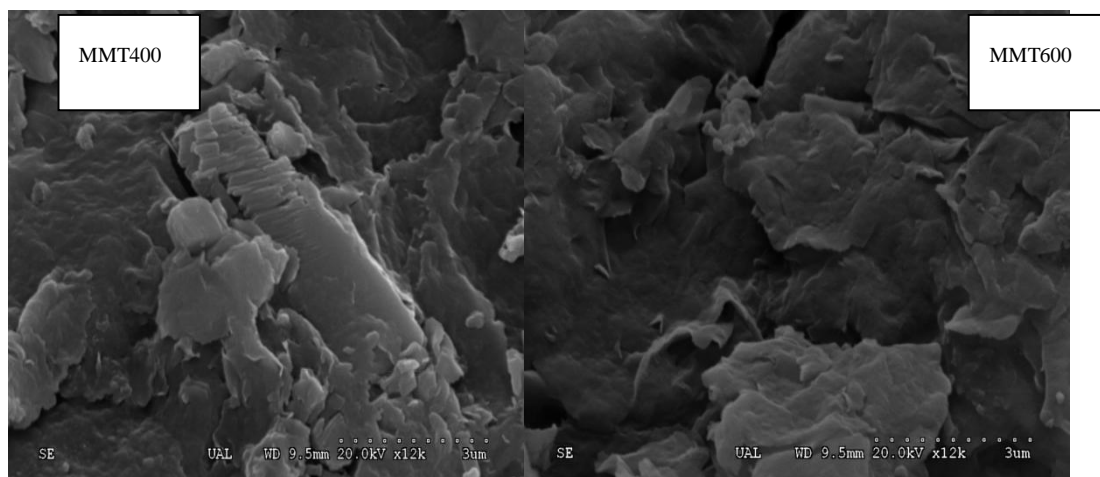
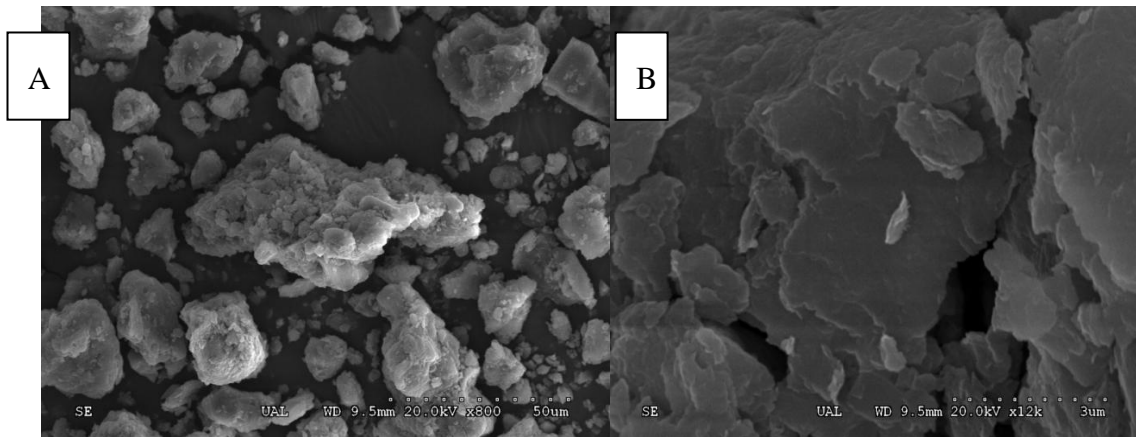
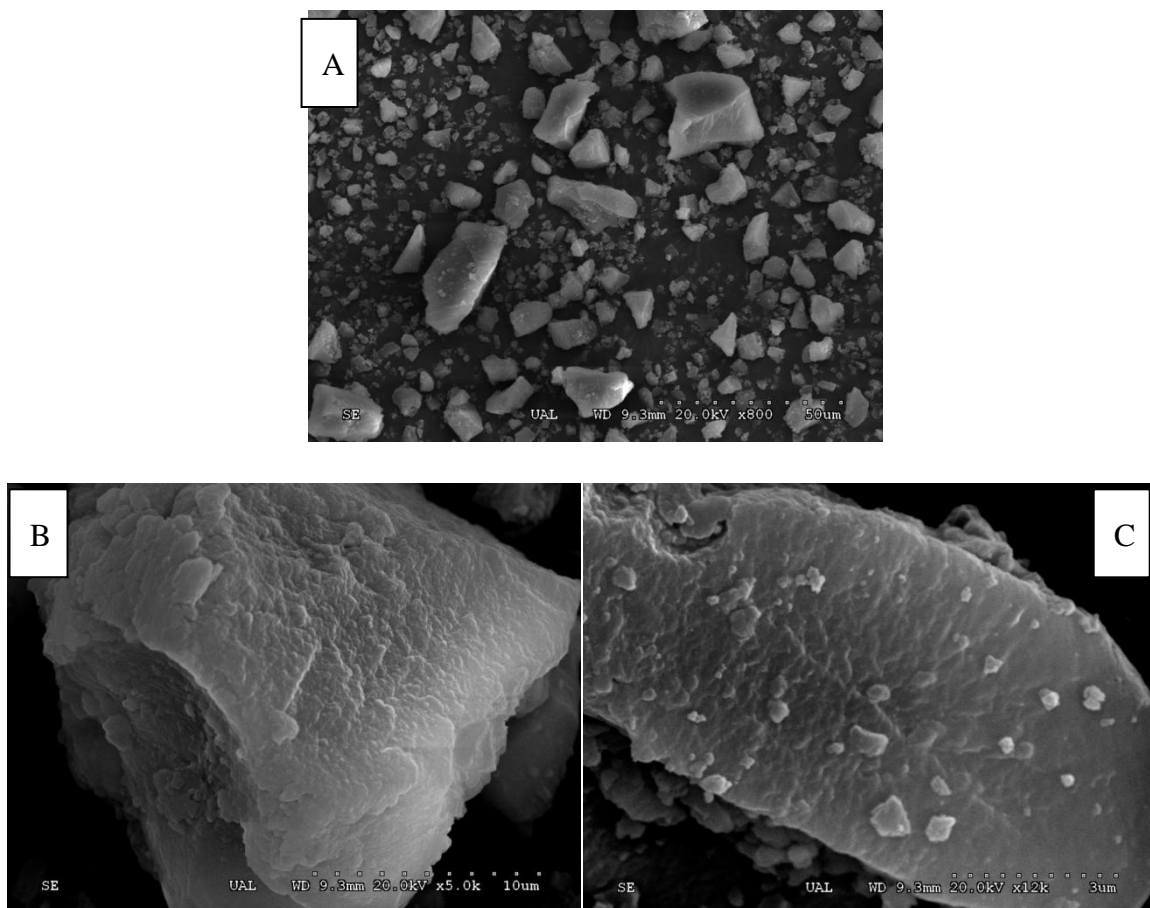


Figure II.18 : Clichés de microscopie SEM de l'argile MMT400 (A, B) et de l'argile MMT600 (C, D).



**Figure II.19 : Clichés de microscopie SEM de l'argile MMT-CTAB.**



**Figure II.20 : Clichés de microscopie SEM de l'argile Fe-MCM-41.**

---

Dans la figure II.17, l'échantillon d'argile naturelle MMT est constitué d'agrégats de particules sphéroïdales pouvant atteindre 50  $\mu\text{m}$  (A, C) et un plus gros grossissement indique une surface ondulée qui résulte d'un entassement très dense des formes en feuillets (B, D). La même morphologie est observée pour le matériau MMT400 (figure II.18, à gauche) et pour le matériau MMT600 (figure II.18, à droite) où les formes en feuillets sont plus visibles et distinguables dans le premier et une déformation des plans alignés dans le deuxième matériau.

La Figure II.19 correspond à la morphologie externe des particules de MMT-CTAB où des agrégats de taille plus petite que ceux de l'argile de départ MMT, plus dispersés (A) et qui se sont formés par agglomération et entassement de plus larges plans en forme de feuillets (B).

Dans la Figure II.20, la microscopie indique la présence de blocs très compacte de silice, de taille variable et globalement dispersée (A) ; Un autre grossissement montre une surface formée de particules (sphères) (B) mais aussi plane sur de larges dimensions. Le mode de préparation de ce matériau laisse penser que la silicique est lamellaire qui évolue vers un réseau cubique comme mentionné dans la synthèse de MCM-41 en milieu basique.

### **II.2.7.- Détermination de la capacité d'échange cationique, acidité d'échange et de la quantité de carbonates.**

Les valeurs de la CEC, de l'acidité et le pourcentage en carbonates sont présentés dans le tableau II.4 dans lequel on montre la CEC de la bentonite naturelle et de l'échantillon MMT400. Il est vérifié qu'ils présentent des valeurs similaires à ceux rapportés par d'autres auteurs pour ce type de matériaux <sup>(110)(111)</sup>.

La valeur assez faible obtenu pour la MMT600 peut être expliquée en tenant compte du fait que le traitement thermique provoque une perte de cation échangeables liés aux molécules d'eau tant en surface que dans la zone interlamellaires <sup>(112)</sup>.

Étant donné que l'acidité d'échange (H), déterminée comme indiqué au paragraphe II.1.2.6, est une propriété du sol qui nous permet d'évaluer indirectement le pourcentage de saturation en base, V, du complexe d'échange, dans le tableau II.4 les valeurs de ce paramètre sont également présentés. L'analyse de ces valeurs nous permet de dire que le complexe d'échange de l'argile de Maghnia présente une teneur élevée en bases

---

(environ 70%).l'effondrement de la structure de l'argile quand elle est calcinée à 600°C en plus de réduire sa CEC conduit également a une réduction du pourcentage de saturation en base.

<b>Échantillon.</b>	<b>CEC (meq/100g)</b>	<b>H (meq/100g)</b>	<b>V (%)</b>	<b>Contenu en carbonates (%)</b>
<b>MMT</b>	59,37	18	69,68	8,1
<b>MMT400</b>	41,87	8,15	80,53	5,1
<b>MMT600</b>	9,37	8,55	8,75	1,3

**Tableau II.4: valeurs de la CEC H et du contenu en carbonate**

---

CHAPITRE III

ÉTUDE DU PROCESSUS D'ADSORPTION DES  
PESTICIDES

Clicours.COM

### III - ÉTUDE DU PROCESSUS D'ADSORPTION DES PESTICIDES.

#### III.1- MATÉRIEL ET MÉTHODES.

##### III.1.1.-Caractéristiques et description de l'adsorbat.

##### III.1.1.1-les adsorbats utilisés.

Deux pesticides différents ont été utilisés comme adsorbat, le paraquat et le penconazole fournis par Sigma-Aldrich

Les tableaux III.1 et III.2 montrent respectivement les caractéristiques techniques de chacun d'eux.

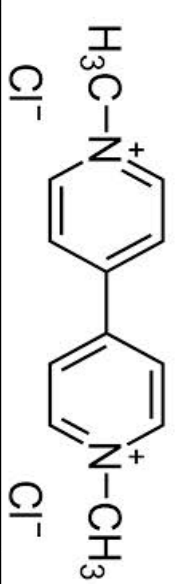
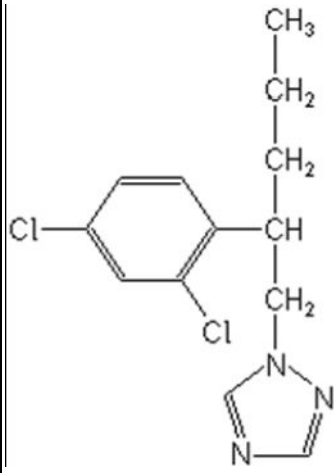
<b>Denomination IUPAC:</b> 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium		<b>PARAQUAT</b>
<b>Masse molaire (g·mol<sup>-1</sup>):</b> 186.25	<b>Formule chimique:</b> C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	
<b>PROPRIÉTÉS PHYSIQUES</b>		
<b>Densité (g·ml<sup>-1</sup>):</b> 1,5	<b>Point de fusion (°C):</b> 60,3	
<b>État physique:</b> solide cristallin Incolore à jaune	<b>pK<sub>a</sub>:</b>	
<b>Coefficient de partition octanol-eau (K<sub>ow</sub>):</b> 3.16 X 10 <sup>-05</sup>		
<b>Solubilité en dans l'eau (mg·L<sup>-1</sup>):</b> 620000		
<b>Solubilité dans les solvants organiques (mg·L<sup>-1</sup>):</b>		
<b>Acetone:</b>	<b>Toluene:</b>	
<b>Hexane:</b>	<b>Methanol:</b> 143000	
<b>Constante de Henry<sub>25 °C</sub> (Pa·m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>):</b> 4.00 X 10 <sup>-12</sup>		
<b>DEGRADATION</b>		
<b>DT<sub>50</sub>:</b> 3000 jour	<b>Persistent</b>	
<b>TOXICOLOGIE</b>		
<b>Mammifères: Oral LD<sub>50</sub> (mg·kg<sup>-1</sup>):</b> > 110	<b>Mammifères : Dermique LD<sub>50</sub> (mg·kg<sup>-1</sup>):</b> > 200	
<b>oiseaux: Oral LD<sub>50</sub> ( mg·kg<sup>-1</sup>):</b> > 698	<b>Effets sur la santé:</b> irritant pour les yeux, la peau et les voies respiratoires	

Tableau III.1 : caractéristiques techniques du paraquat

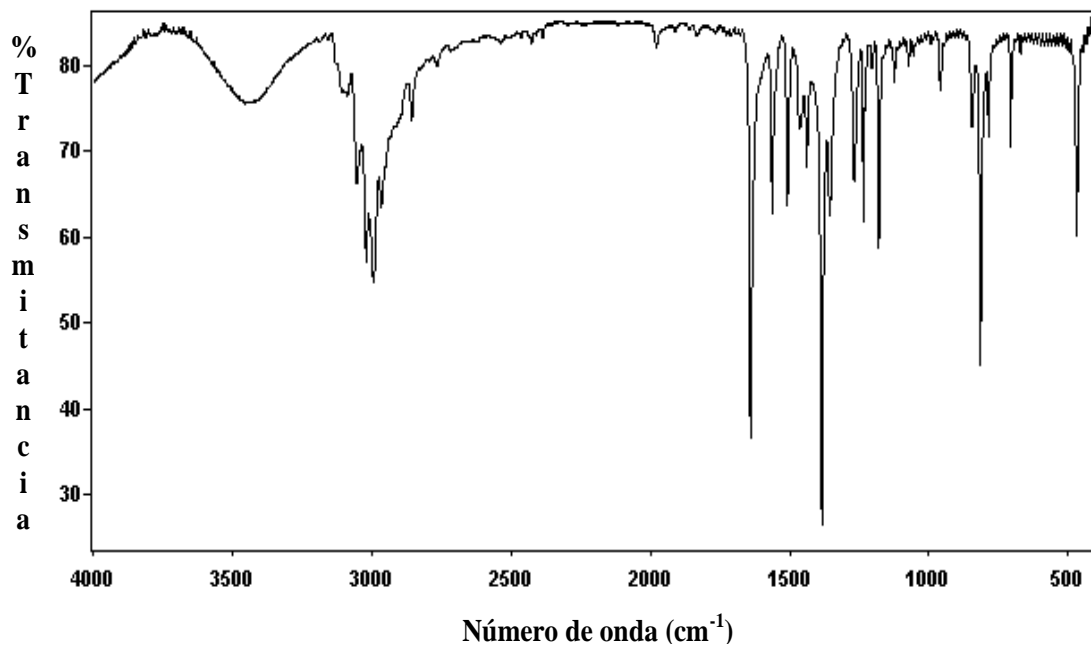
<b>Nombre IUPAC:</b> (RS)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazole		<b><u>PENCONAZOL</u></b>  
<b>Masse molaire (g·mol<sup>-1</sup>):</b> 284,18	<b>Formule chimique</b> C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	
<b>PROPRETÉS PHYSIQUES</b>		
<b>Densité (g·mL<sup>-1</sup>):</b> 1,3	<b>Point de fusion (°C):</b> 60,3	
<b>État physique:</b> Poudre blanche	<b>pK<sub>a</sub>:</b> 1,51	
<b>Coefficient de partition octanol-eau (K<sub>ow</sub>):</b> 5,25·10 <sup>3</sup>		
<b>Solubilité dans l'eau (mg·L<sup>-1</sup>):</b> 73		
<b>Solubilidad en disolventes orgánicos (mg·L<sup>-1</sup>):</b> <b>Acétone:</b> 5·10 <sup>5</sup> <b>Toluène:</b> 5·10 <sup>5</sup> <b>Hexane:</b> 2,4·10 <sup>4</sup> <b>Méthanol:</b> 6,3·10 <sup>5</sup>		
<b>Constante de Henry<sub>25 °C</sub> (Pa·m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>):</b> 6,60·10 <sup>-4</sup>		
<b>DÉGRADATION</b>		
<b>DT<sub>50</sub>:</b> 117 jours	Persistent	
<b>TOXICOLOGIE</b>		
<b>Mammifères : Oral LD<sub>50</sub> (mg·kg<sup>-1</sup>):</b> > 2000	<b>Mammifères : Dermique LD<sub>50</sub> (mg·kg<sup>-1</sup>):</b> > 3000	
<b>Oiseaux: Oral LD<sub>50</sub> (mg·kg<sup>-1</sup>):</b> > 1590	<b>Effets sur lasanté:</b> Système reproducteur et développement	

**Tableau III.2 : caractéristiques techniques du penconazole**

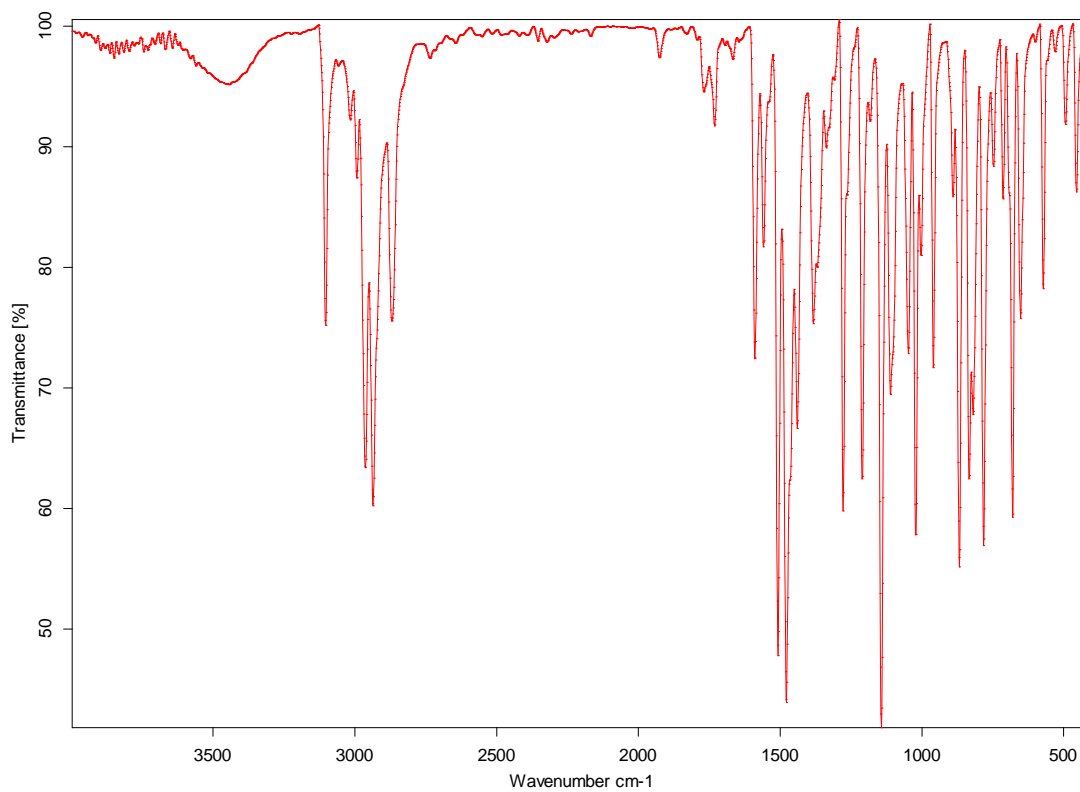
### III.1.1.2-spectres d'absorption IR

Les spectres d'absorption IR des adsorbats ont été obtenus en utilisant le même équipement que celui décrit au paragraphe II.1.2.3. et en utilisant l'intervalle de nombre d'ondes allant de 4000 cm<sup>-1</sup> à 400 cm<sup>-1</sup>.

Nous obtenons pour les deux pesticides les spectres FTIR représentés dans les Figure III.1 et III.2



**Figure III.1 :-spectre d'absorption IR du paraquat**



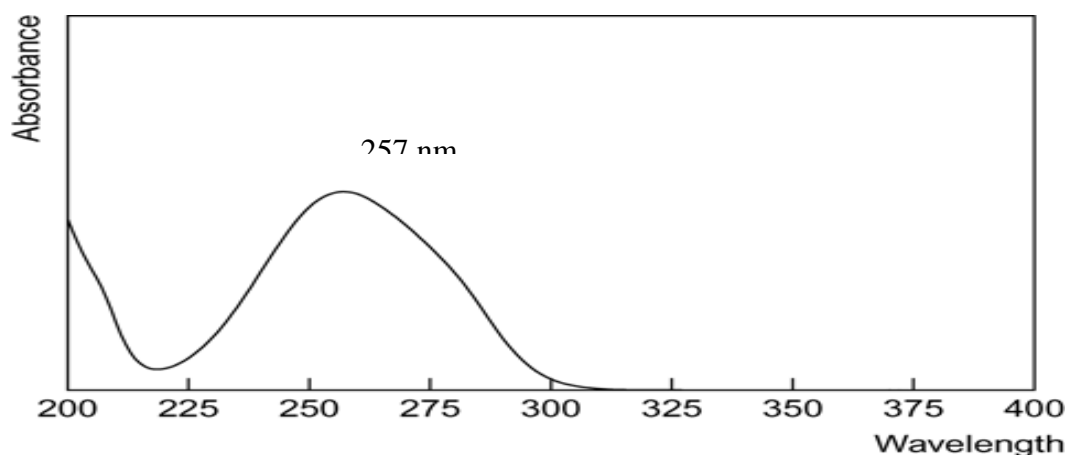
**Figure III.2 : spectre d'absorption IR du penconazole**



---

### III.1.1.3.-spectres d'absorption UV

Le spectre d'absorption dans la région UV- visible du paraquat, a été obtenu en utilisant un spectrophotomètre de la marque Shimadzu UV-1700, à partir d'une solution aqueuse de concentration parfaitement connue, en explorant la zone comprise entre 200 nm et 350 nm.



**Figure III.3:- spectre UV du paraquat en solution aqueuse.**

### III.1.2.-Méthode analytique

#### III.1.2.1.- Paraquat

Toutes les mesures que nous avons effectuées ont été faites à 257 nm correspondant au maximum d'absorbance du paraquat dans le spectre UV. Pour des mesures plus précises, nous avons utilisé des cellules en quartz.

Une courbe d'étalonnage a été réalisée pour les concentration comprises entre 0 et 12 mg/L, zone à laquelle nous avons ramené par dilution toutes les solutions à mesurer quand elles sont supérieures à cette dernière valeur.

Toutes les mesures sont effectuées en double.

Les solutions provenant des cellules d'adsorption sont filtrées sur filtre en nylon 0.45  $\mu\text{m}$ .

Une solution témoin était conservée durant tout le temps d'utilisation des solutions de paraquat pour l'étude de la cinétique et de l'étude des isothermes pour vérifier sa stabilité. Il a été vérifié que ces solutions sont stables pour au moins un mois sans modification de la concentration, temps largement supérieur à la durée d'utilisation de chacune d'elles.

### III.1.2.2. - penconazole

La détermination des concentrations de penconazole a été réalisée en utilisant la technique analytique chromatographique liquide à haute résolution (HPLC) couplée à un système de détection classique UV-visible, Détecteur à Barrettes de Diode (DAD), HPLC-DAD

L'appareil chromatographique utilisé est de marque VERTEX TECHNICS SL, modèle DX120 avec passeur d'échantillons et injection automatique.

Les conditions opératoires et les variables du système chromatographique utilisées sont les suivantes :

- **Colonne** : Spherisorb ODS2 C18 (150 x 4,6 mm) fourni par Waters.
- **Phase mobile** : mélange binaire d'acétonurie et d'eau (désionisée de haute pureté, adéquate pour l'HPLC) dans les proportions respectives de 65:35 (v/v).
- **Débit de l'éluant** : 1 ml.min<sup>-1</sup>.
- **Quantité d'échantillon injecté**: 10 µL.
- **Longueur de l'onde de détection**: il a été utilisé celle correspondant au maximum d'absorption pour le penconazole, 200 nm.
- **Temps de rétention** : 5,9 minutes

Les solutions provenant des cellules d'adsorption sont filtrées sur filtre en téflon 0.45 µm.

Dans la figure III.4 est représenté le chromatogramme du penconazole obtenu dans les conditions normales de travail décrites .

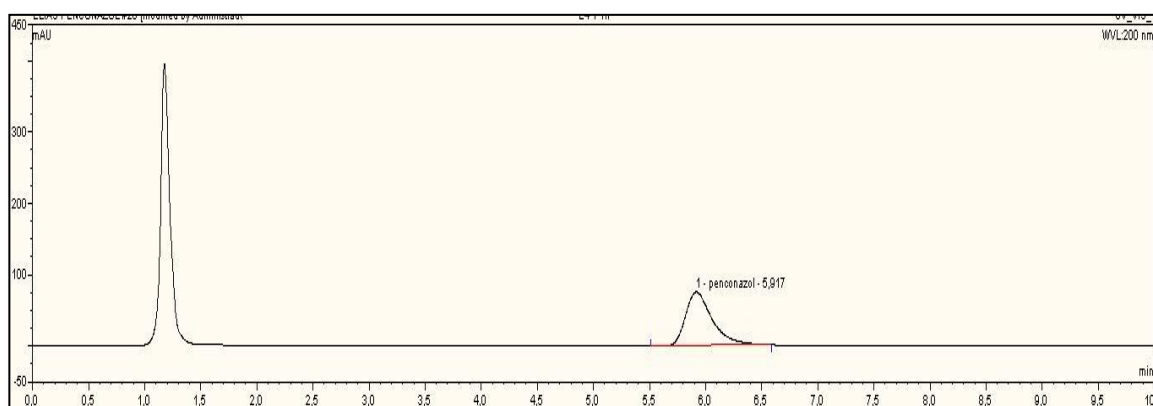


Figure III.4 :- chromatogramme du penconazole en solution aqueuse

---

### **III.1.3.- Étude du processus d'adsorption**

#### **III.1.3.1.- Détermination du temps d'équilibre.**

Pour déterminer le temps d'équilibre correspondant au processus d'adsorption des deux pesticides en contacte avec les différents adsorbants utilisés, on prend 0,05g d'adsorbant auxquels on ajoute 0,025 l de solution de paraquat ou de penconazole de concentrations précises dans de l'eau distillée, ou solution de KCl 0,1M et 0,01M selon l'étude envisagée.

Ces séries de cellules d'adsorption sont mises dans un bain thermostaté de marque New Brunswick Scientific Co., Inc, model G 25 & R 25, à agitation régulière et contrôlée. L'agitation est réglée à 150 tr/mn et la température à 15, 25 ou 35°C selon les cas étudiés. Les cellules sont retirées chacune après un temps déterminé. Pour chaque cellule les phases solides et liquides sont séparées par centrifugation à 4500 tr/mn dans une centrifugeuse BHG HERMLE, modèle ZK-401. La solution surnageant est séparée, filtrée puis analysée et la concentration déterminée. Lorsque la concentration de la solution reste constante pour des prélèvements à des temps différents nous considérons que l'équilibre est atteint et la concentration déterminée est appelée concentration d'équilibre.

#### **III.1.3.2. – Isothermes d'adsorption**

Une fois le temps d'équilibre déterminé, nous réalisons les expériences nécessaires pour obtenir les isothermes d'adsorption du paraquat et du penconazole par les différents adsorbants et dans différentes conditions d'études. Pour cela nous avons procédé comme suit :

Dans le cas de l'adsorption du paraquat par l'argile, nous prenons 0,05g de montmorillonite auxquels nous ajoutons 0,025 l de solution aqueuse de paraquat de différentes concentrations allant de 50 ppm jusqu'à 200 ppm. Pour l'étude de l'influence de la force ionique nous utilisons au lieu de la solution aqueuse, une solution de 0,01M ou 0,1M de KCl.

Pour l'étude de l'adsorption du penconazole, nous avons pris 0,01g de MMT-CTAB ou Fe-MCM-41 et 0,025 l de solution de penconazole et repris le même procédé que pour le paraquat avec des concentrations de 5 à 70 ppm qui est la solubilité limite du penconazole dans l'eau

Les cellules sont ensuite mises dans un bain thermostaté à 15, 25 ou 35°C selon le cas étudié et sous agitation à 150 tr/mn pendant 24heures.

### III.1.3.3 :- spectre FTIR de la montmorillonite saturée en paraquat.

Le spectre paraquat-MMT a été effectué dans le but de voir le changement de déplacement des bandes d'absorption du paraquat lorsqu'il est adsorbé

Dans la Figure III.5 nous montrons le spectre de la montmorillonite saturée en paraquat. la saturation se fait en opérant selon le même procédé que nous avons suivi pour l'étude de l'adsorption réalisée a 25°C, en utilisant une solution correspondant à celle de maximum adsorption

Après le temps d'équilibre on retire la solution épuisée et on remet une autre avec la même concentration jusqu'à ce que l'argile n'adsorbe plus c'est-à-dire que la concentration de la solution ajoutée reste inchangée. On considère alors que l'adsorbant est saturé.

La solution est ensuite mise dans la centrifugeuse à 7500 tr/mn, après séparation l'argile est séchée puis analysée.

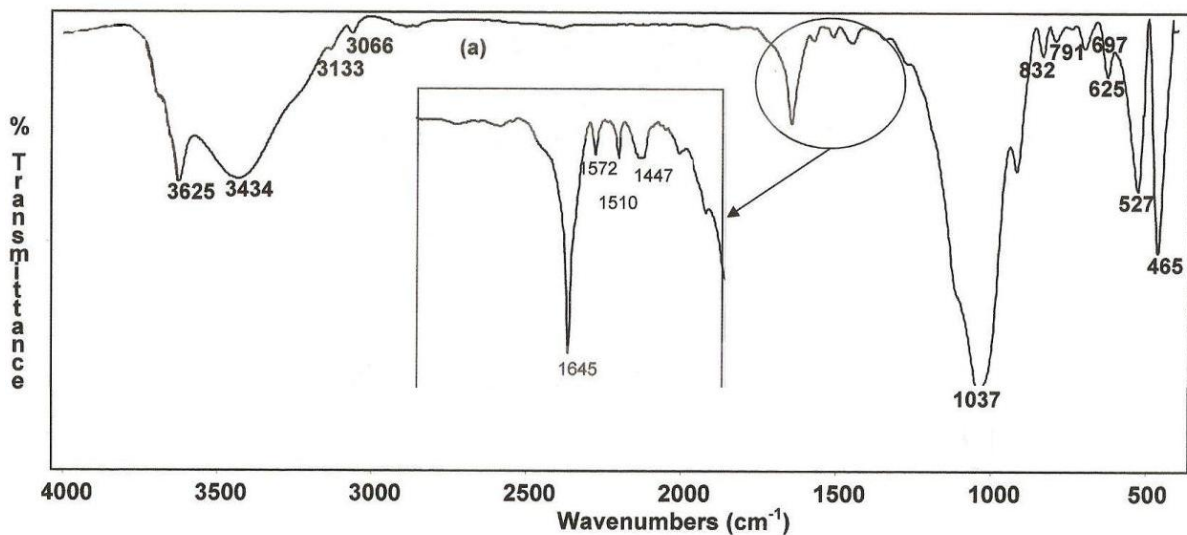


Figure III.5 :- spectre d'un échantillon MMT saturé en paraquat

### III.1.3.4:- Étude de la désorption

Pour l'étude de la désorption nous avons pris des matériaux, MMT, MMT-CTAB ou Fe-MCM-41 que nous avons mis en contact avec la solution de pesticide de plus grande concentration pour avoir le maximum d'adsorption, une fois séparé, l'adsorbant est ensuite mis dans une cellule avec de l'eau distillée. Toutes les 4 heures on prélève la moitié de la solution et on la remplace avec le même volume d'eau distillée ou

---

KCl 0,1 et 0,01M lors de l'étude de la désorption dans ces milieux. La solution retirée est analysée. L'opération est répétée jusqu'à ce que la quantité de pesticide désorbé reste constante. Cette quantité est exprimée en pourcentage.

### **III.1.3.5 :- Étude de l'adsorption en colonne.**

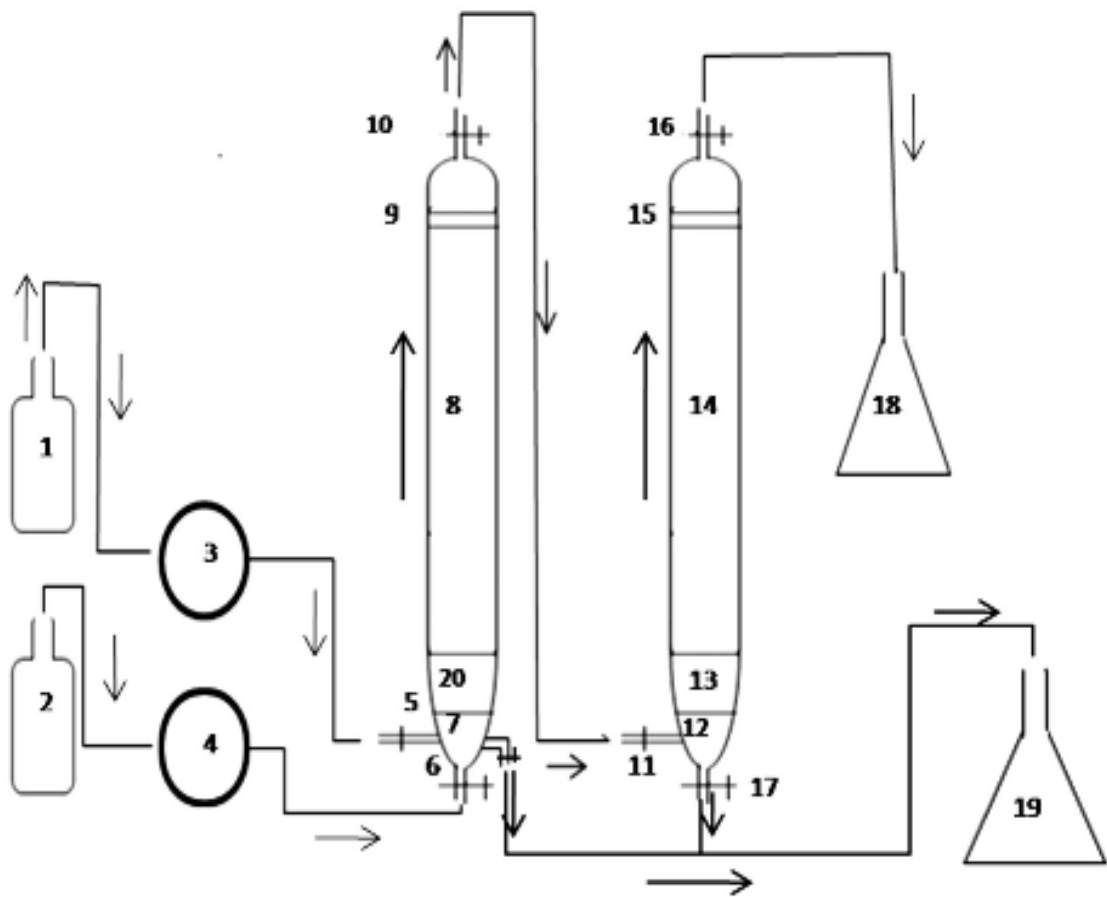
Nous avons entrepris une étude d'élimination de paraquat en système continu. Ce que nous avons appelé adsorption en colonne. Pour cela, nous avons réalisé le montage de la Figure III.6.

Les colonnes ont des diamètres internes de 15 mm et une hauteur de 250 mm. Le flux de chaque solution est contrôlé par une pompe péristaltique et les analyses sont effectuées sur les solutions recueillies en tranches de 15 ml

Dans cette installation, la bouteille 1 contient une solution de paraquat à 150 mg/l et la bouteille 2 une suspension d'argile dans l'eau maintenue sous agitation. Deux pompes péristaltiques 3 et 4 nous permettent de régler le débit des deux solutions. La fibre de verre en 7 et 13 sert à éviter l'obturation des robinets et celle en 9 et 15 servent pour ralentir la vitesse de passage de la solution.

L'utilisation de deux colonnes permet un plus grand temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé. La montmorillonite étant une argile qui gonfle considérablement et étant donné sa grande capacité d'adsorption elle se dépose par floculation.

Dans la colonne 1 l'argile saturée est évacuée par le robinet 6 et celle non saturée continue son cycle vers la colonne 2, où elle se dépose à son tour et peut être évacuée par le robinet 17. Le débit est réglé de façon à arriver à saturation de toute l'argile qui rentre dans la colonne pour pouvoir l'évacuer sans qu'elle n'arrive au robinet 16 d'où sort une solution dépourvue de paraquat et d'argile.



**Figure III.6: Système dynamique de décontamination du paraquat par une bentonite naturelle.**

1. solution de paraquat. 2. Suspension agitée d'argile. 3 et 4. Pompes. 5. Arrivée de la solution contaminée de paraquat. 6. Arrivée de la suspension d'argile. 7, 9, 15, et 12. Fibres de verre. 8 et 14. Colonnes en verre. 10. Sortie de la première colonne 11. Arrivée deuxième colonne. 13 et 20. Billes en verres. 16. Sortie de la solution décontaminée. 17. Évacuation de l'argile saturée. 18. Solution décontaminée. 19. Argile saturée en paraquat.

---

## **III.2.- RÉSULTATS ET DISCUSSION**

### **III.2.1-caractéristiques et description des adsorbats**

#### **III.2.1.1.-spectres d'absorption IR**

Les spectres infrarouges des Figure III.1 et III.2 confirment les structures des composées utilisées. Dans la Figure III.1 relative au paraquat nous retrouvons les bandes aux nombres d'ondes 3429,2990, 1639, 1558, 1504, 1351, 1264, 1230, 1176 et 813  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques du paraquat des valeurs que nous retrouvons aussi en comparant ce spectre avec celui de la figure III.5, qui représente le spectre infrarouge de la montmorillonite MMT saturé en paraquat

Le spectre d'absorption infrarouge du penconazole présente toutes les bandes caractéristiques de ce composé, notamment celle à 1349 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  correspondant relativement à aux vibrations d'élongation des liaisons C-N et C=N. 3 bandes entre 1450 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique.

À 1370  $\text{cm}^{-1}$  nous avons les vibrations de déformation de  $\text{CH}_3$  et à 790 les vibrations de C-Cl.

#### **III.2.1.2.- spectres d'adsorption UV-visible**

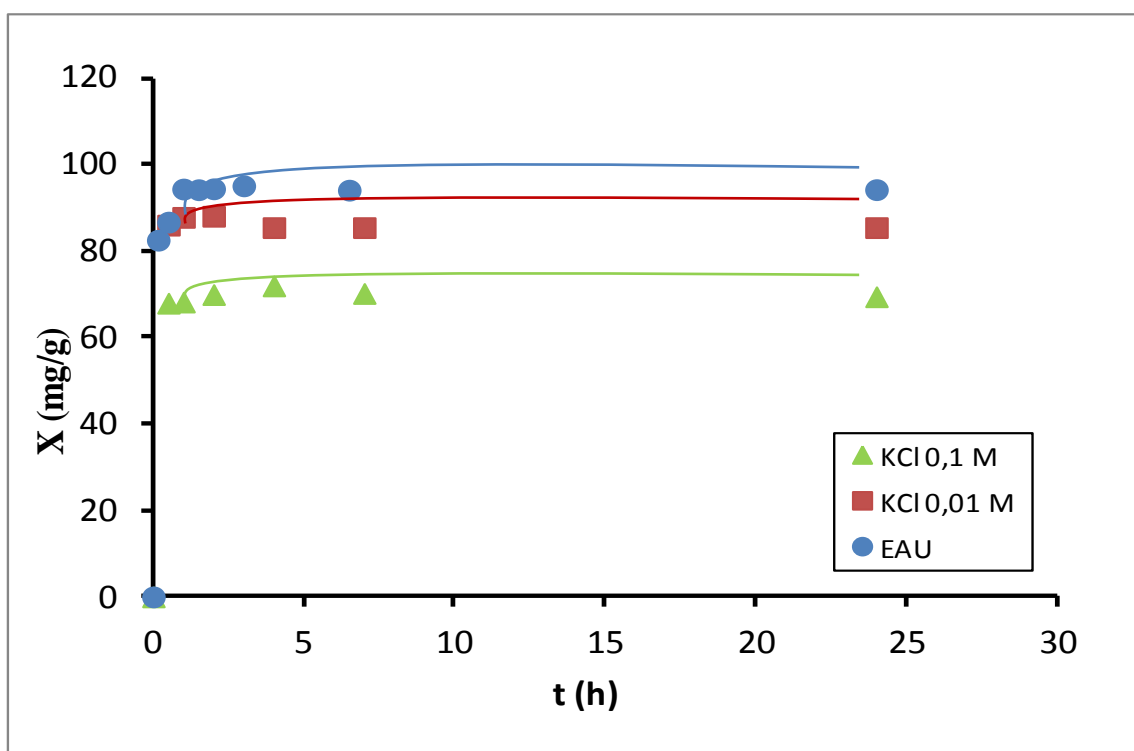
Le spectre UV du paraquat est en accord avec ceux cité dans littérature <sup>(113)</sup> et montre un maximum d'absorption à 257 nm, c'est la longueur d'onde sur laquelle nous avons réglé le spectrophotomètre pour déterminer les différentes concentrations pour les études cinétiques et isothermes de l'adsorption du paraquat.

#### **III.2.1.3.- Étude du processus d'adsorption du paraquat par l'argile de Maghnia**

##### **III.2.1.3.1.- détermination du temps d'équilibre**

En opérant comme indiqué dans le paragraphe III.1.3.1 nous avons déterminé les valeurs des temps d'équilibre de l'adsorption du paraquat par l'argile de Maghnia pour les différentes expériences envisagées. Sur la figure III.6 sont représentées à titre d'exemple les variations de la quantité de pesticide retenue par unité de masse d'argile naturelle (X) en fonction du temps, à température égale à 25° C dans une solution non-saline et en milieu salin de 0,01 M puis 0,1 M de KCl. Comme on peut le vérifier, l'équilibre est atteint

rapidement et le temps de contact nécessaire entre l'échantillon de MMT et la solution de paraquat est de 45 à 60 mn pour que la concentration de ce pesticide devienne constante. Des résultats similaires sont obtenus en utilisant des échantillons d'argiles calcinés à 400 et 600°C ainsi que lorsque on utilise MMT aux températures 15 et 35°C pour plus de sécurité, tous les points des isothermes ont été pris à 24 heures comme temps nécessaire de contact pour atteindre l'équilibre. Dans la bibliographie nous avons trouvé que d'autres auteurs ont abouti aux mêmes résultats du temps d'équilibre en réalisant des études cinétiques d'adsorption du paraquat avec des matériaux argileux comparables aux nôtres<sup>(114; 115)</sup>.



**Figure III.6:- temps d'équilibre pour l'adsorption du paraquat par la MMT en milieu salin et non salin a 25°C**

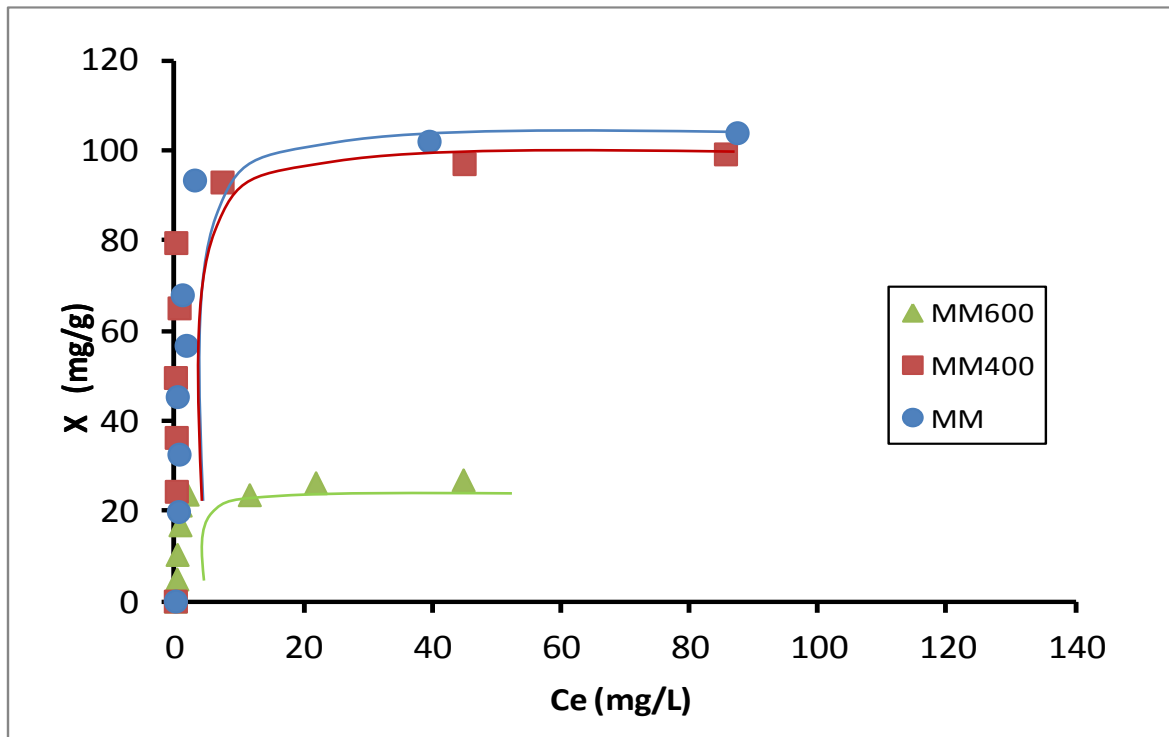
### III.2.1.3.2.- isothermes d'adsorption

En opérant comme indiqué dans le paragraphe III.1.3.2., et en utilisant la méthode analytique décrite dans le paragraphe III.1.2.1 on a déterminé pour chacune des expériences les valeurs de X (mg de pesticide par gramme d'adsorbant) et  $C_e$  (la concentration d'équilibre en mg par litre). La représentation graphique de ces résultats sous la forme



$X = f(C_e)$ , a permis d'obtenir les isothermes d'adsorption que nous présentons dans la Figure III.7 et correspondant à l'étude de l'influence de la température de calcination.

Dans les Figure III.8 et III.9 nous présentons les isothermes correspondant respectivement à l'influence de la température du milieu et de la force ionique.



**Figure III.7 : Isotherme d'adsorption du paraquat en milieu non salin à 25°C par l'argile naturelle et thermiquement activée.**

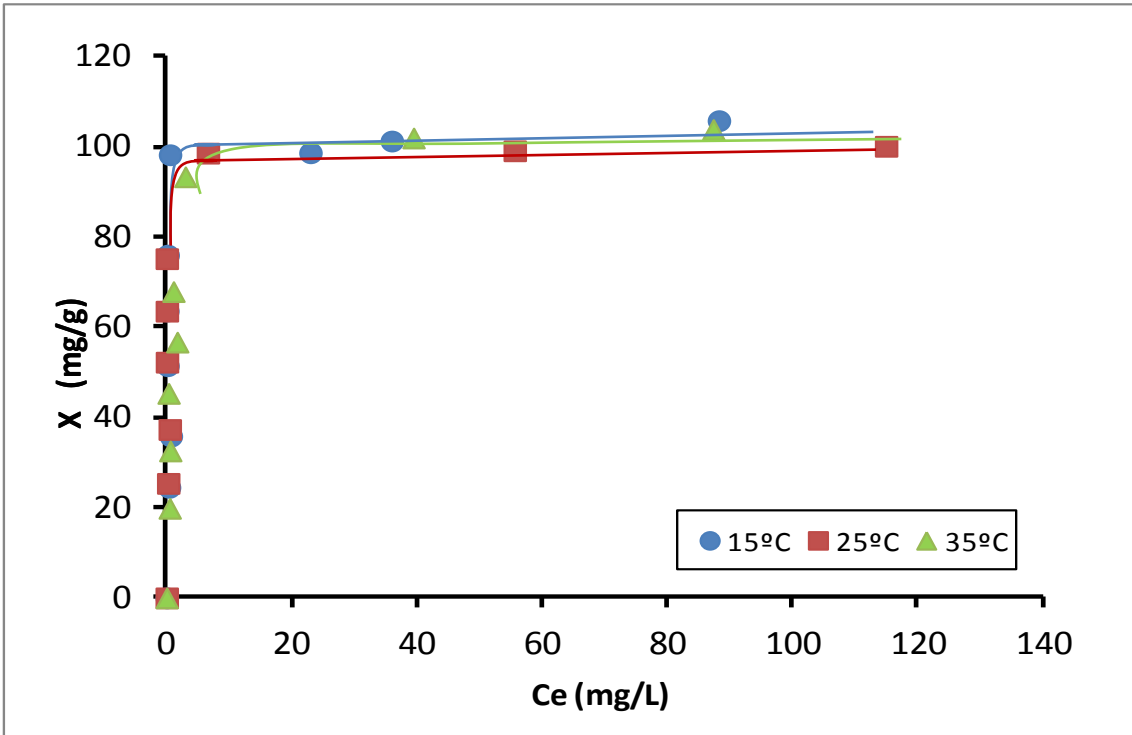


Figure III.8 : Isothermes d'adsorption du paraquat par MMT en milieu aqueux à différentes températures

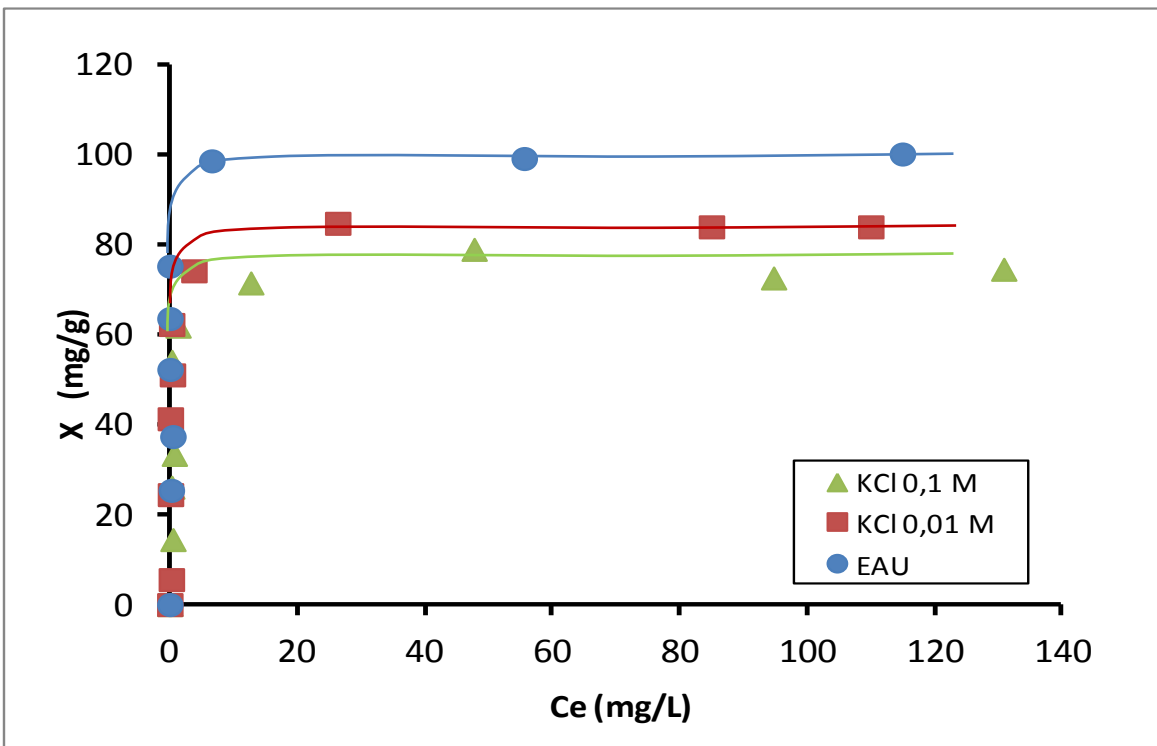


Figure III.9 : Isothermes d'adsorption du paraquat en milieux non salin et salin (solution de KCl 0,01M et KCl 0,1M) à 25°C

---

Au vu des représentations antérieurement citées, Figure III.7 à III.9, nous observons que dans tous les cas les isothermes présentés apparaissent bien défini avec suffisamment de points expérimentaux dans l'intervalle des concentrations d'équilibre compris entre 0 et 90 mg/L pour le cas de l'adsorption du paraquat par l'échantillon d'argile naturelle et calcinée, et entre 0 et 130 mg/L pour celle de l'étude de l'influence de la température du milieu et de la force ionique sur l'adsorption par l'argile naturelle.

Nous pouvons également dire que toutes les isothermes représentées dans les figures III.7 à III.9 ont la même pente dans la partie initiale de la courbe, elle est souvent sur l'axe des coordonnées Y, et qui peuvent donc être classées comme de type H de la classification de Giles <sup>(116)</sup>. Ce type d'isothermes nous indique que les molécules de paraquat ont une grande affinité pour la surface de l'adsorbant et y sont fortement retenues et donc il ne s'établi pratiquement aucune concurrence avec l'adsorption des molécules d'eau au point ou même dans les solutions diluées tout le pesticide a été retenu ou au moins ce qui reste en solution est non quantifiable dans les conditions expérimentales utilisées.

En analysant la Figure III.7 nous voyons que pour une concentration d'équilibre donnée la quantité de paraquat adsorbée par l'échantillon thermiquement traité à 600°C est très inférieur à celle obtenu pour la bentonite naturelle tandis que la quantité adsorbée par celle calcinée à 400°C, est du même ordre de grandeur que celle adsorbée par l'argile naturelle. D'un autre coté, dans toutes les isothermes, nous retrouvons ce plateau horizontal bien défini qui suggère la formation d'une monocouche complète de molécules de paraquat qui couvrent la surface de la bentonite naturelle et celle traitées thermiquement et qui tendent toutes vers une valeur de X constante, raison pour laquelle ces courbes peuvent être classées de type 2 de la classification de Giles.

Les isothermes d'adsorption du paraquat par l'argile naturelle aux températures 15, 25 et 35°C (Figure III.8) ainsi que celles obtenus en milieux salins (Figure III.9) présentent à des concentration élevées un palier horizontal correspondant a la couverture totale par une monocouche et qui donc peuvent aussi être classées de type 2 de la classification citée, comme nous pouvons observer dans la Figure III.8 qu'il n y a pas d'influence significative de la température du milieu sur le processus d'adsorption du paraquat au moins dans l'intervalle des températures étudiées.

---

D'autre part et concernant l'étude de l'influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de cet herbicide à 25°C et au vu de la Figure III.9 il est important de signaler que pour une concentration d'équilibre donnée, la quantité de paraquat adsorbée est moins importante en milieu salin, elle est minimale quand la concentration de KCl est maximale.

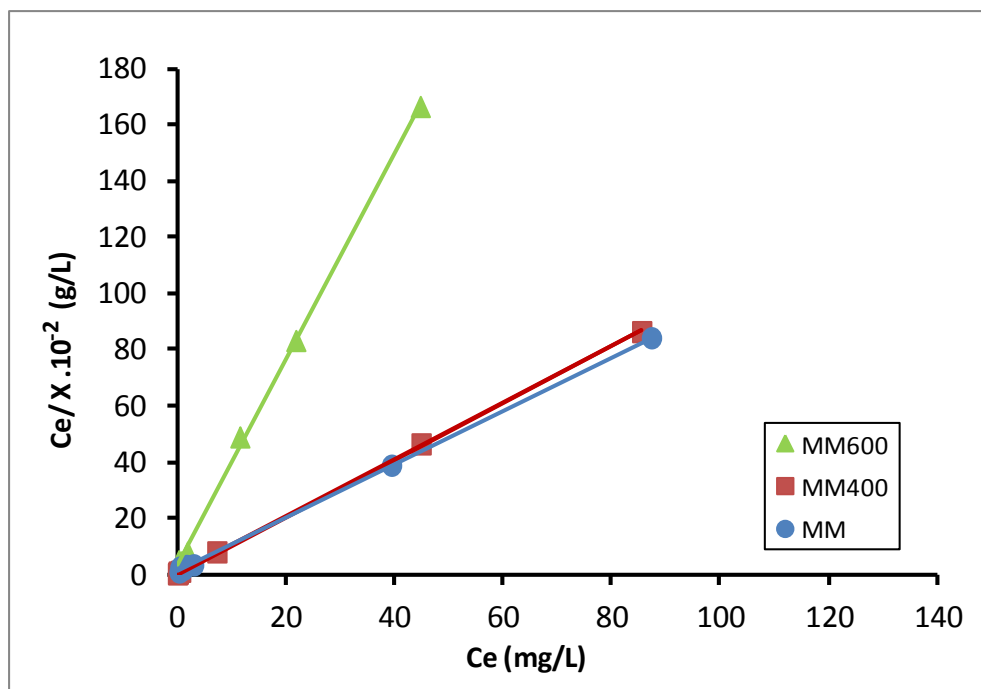
### **III.2.1.3.3.- formes linéaires des isothermes d'adsorption des différents modèles**

Dans le but de déterminer la capacité d'adsorption des adsorbants dans les différentes conditions expérimentales pour les molécules de paraquat, nous avons étudié les formes linéaires de divers modèles applicables au processus d'adsorption en solution, dans ce document, nous présentons les modèles correspondants aux équations de Langmuir et de Freundlich.

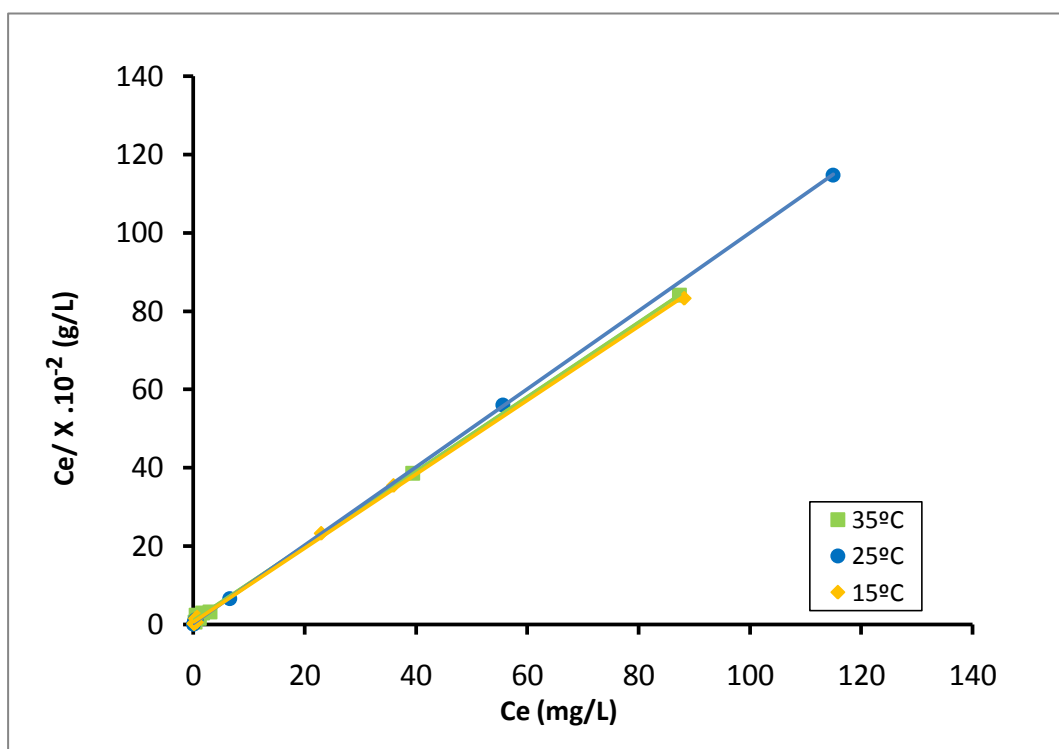
#### ***Ajustement des données expérimentales de l'adsorption du paraquat à l'équation de Langmuir.***

Pour procéder à l'ajustement du modèle de Langmuir [eq. 1], les données expérimentales du tableau III.15 seront complétées et reformulées en adéquation avec l'objectif d'obtenir les valeurs de  $C_e/X$  que nous indiquons au même temps que  $C_e$ . La représentation sous forme de  $C_e/X=f(C_e)$  conduit à l'obtention de la Figure III.10 pour le cas de l'adsorption du paraquat par les échantillons MMT, MMT400 et MMT600 en milieu aqueux à 25°C, puis

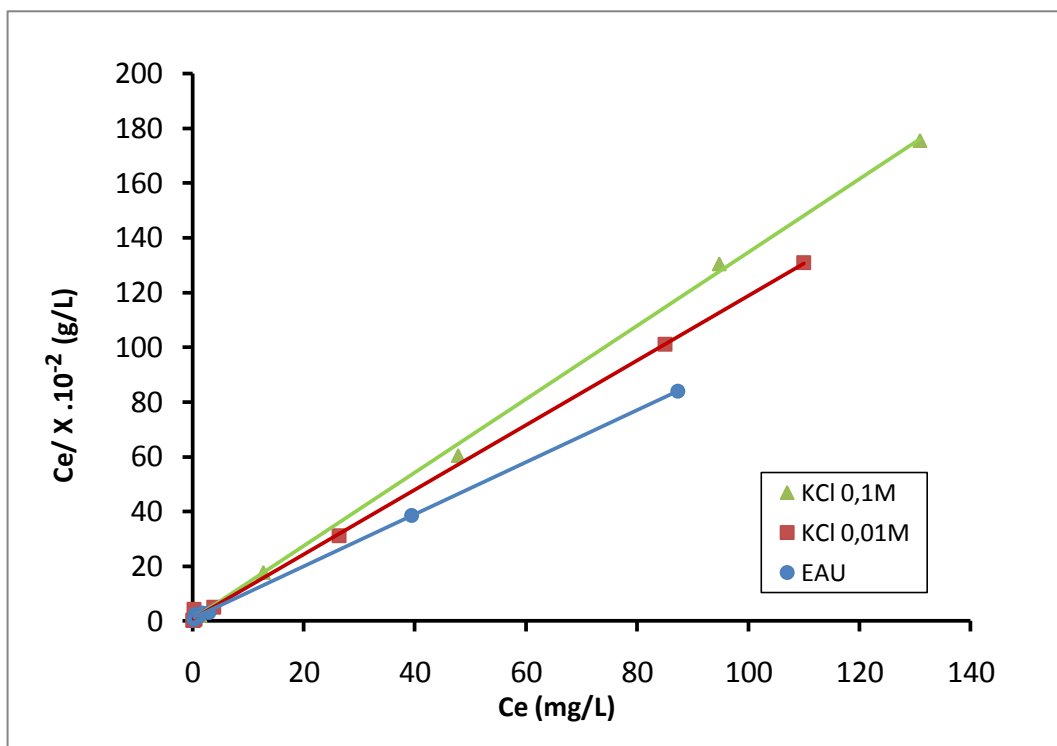
la Figure III.11 pour l'étude de l'influence de la température du milieu et, la Figure III.12 pour le cas de l'étude en présence de force ionique dans le milieu.



**Figure III.10 : application du modèle de Langmuir aux données de l'adsorption du paraquat en milieu non salin à 25°C par les échantillons d'argile naturelle et activés thermiquement.**



**Figure III.11 : Application du modèle de Langmuir aux données de l'adsorption du paraquat par l'argile naturelle en milieu aqueux à différentes températures.**



**Figure III.12 : application du modèle de Langmuir aux données de l'adsorption du paraquat par l'argile naturelle en milieu non salin, KCl 0,01M et KCl 0,1M à 25°C.**

Au vu des Figures III.10 à III.12, il devient clair que les données expérimentales provenant de l'adsorption du paraquat par des échantillons d'argile dans les différentes conditions étudiées définissent des lignes droites acceptables. Le fait que les coefficients de corrélation soient proches de l'unité, signifient un bon ajustement des données expérimentales de l'adsorption au modèle de Langmuir.

De l'ajustement analytique des droites de ces figures, nous avons déterminé les paramètres de Langmuir ( $X_m$  et  $b$ ), les valeurs de ceux-ci sont représentées avec les coefficients de corrélation correspondants dans le III.3. Ces coefficients sont dans tous les cas supérieurs à 0,99.

Lorsque l'on analyse les données du tableau III.3 nous observons que la plus basse valeur de  $X_m$  correspond à l'adsorption du paraquat par l'échantillon calciné à 600 ° C (27,8 mg / g), nous retrouvons des valeurs plus élevées (100-111 mg / g) lors de la réalisation de l'étude de l'adsorption de ce pesticide par l'échantillon MMT en milieu aqueux à différentes températures.

La valeur de  $X_m$  obtenue pour l'échantillon MMT400 s'est révélée être égale à celle de l'argile traitée à 110 ° C (100 mg / g), cependant nous observons qu'un traitement plus agressif, comme celui auquel a été soumis MMT600 conduit à une diminution importante de la capacité d'adsorption maximale. Ceci peut être justifié par la perte de l'eau structurale présente initialement sous forme de OH- à cette température, provoquant ainsi la destruction de la couche octaédrique, et l'effondrement de la structure et par conséquent, la réduction des centres actifs disponibles pour l'adsorption <sup>(117; 118; 119; 120)</sup>.

MMT	$X_m$ (mg/g)	b	R
<i>Milieu aqueux pur</i>			
15°C	111	1,50	0,999
25°C	100	3,33	0,999
35°C	111	1,00	0,999
<i>Milieu salin (0,01 M KCl) at 25°C</i>	90,9	1,37	0,998
<i>Milieu salin (0,1 M KCl) at 25°C</i>	76,9	2,17	0,999
<b>bentonite traitée thermiquement</b>			
<i>Milieu aqueux pur à 25°C</i>			
MMT400	100	3,33	0,999
MMT600	27,8	1,56	0,999

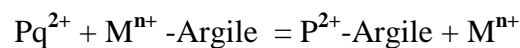
**Tableau III.3 :- paramètres de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du paraquat par la bentonite de Maghnia et les échantillons traités thermiquement**

L'étude de l'influence de la température du milieu sur le processus de l'adsorption du paraquat par la bentonite naturelle montre que dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons opéré, il n'y a pas eu de différence significative, étant donné que dans tous les cas les valeurs ne sont pas loin de 100 mg / g. Ces observations sont similaires aux résultats décrits par d'autres auteurs, qui ont montré, en utilisant d'autres sols, qu'il n'y avait pas d'effet apparent de la température sur l'adsorption du paraquat sur les particules de sol <sup>(121)</sup>.

Concernant l'étude de l'influence de la force ionique sur l'argile naturelle à 25 ° C, et au vu du tableau III.3 nous observons une diminution des valeurs de X<sub>m</sub> avec l'augmentation de la concentration de KCl dans le milieu, passant de 90,9 mg / g dans le cas de l'adsorption dans 0,01M de KCl à 76,9 mg / g dans 0,1 M de KCl

Il faut tenir en compte que les interactions argile-composé organique sont des réactions multivariées impliquant les feuillets de silicate, les cations inorganiques, l'eau et les molécules organiques. La liaison entre les ions organiques et surface chargée du silicate est essentiellement de type électrostatique mais les forces physiques, les forces non Coulombiennes contribuent également à l'adsorption.

Sachant que le paraquat se trouve dans l'eau sous forme de dication (Pq<sup>2+</sup>), un mécanisme possible qui pourrait expliquer comment se produit le processus d'adsorption serait que ce processus se produise essentiellement à travers un échange cationique. Ainsi, l'adsorption du paraquat par l'argile serait due principalement au remplacement des cations métalliques inorganiques qui saturent la charge négative structurale des feuillets de silicate. La réaction peut être exprimée comme suit:



Dans le Tableau III.4 nous montrons les valeurs de la CEC des différentes argiles, exprimées en meq / g au même temps que les valeurs de X<sub>m</sub>, également exprimées en meq / g, obtenus dans les différentes études réalisées. Si l'on suppose que le principal mécanisme de rétention des ions paraquat s'effectue par échange ionique, nous remarquons que dans tous les cas les valeurs de X<sub>m</sub> sont supérieures aux valeurs de la capacité d'échange cationique de l'argile ce qui indique que l'adsorption de molécules de paraquat se produit également par d'autres mécanismes, notamment la formation de complexes de transfert de charge entre les molécules de paraquat et les sites chargés négativement de la



surface de l'argile<sup>(122)</sup>. Ainsi dans la colonne (a) du tableau III.4, sont donnés les valeurs correspondants aux pourcentage de paraquat retenu par déplacement des ions métalliques de la structure de l'argile et dans la colonne b sont indiqués les pourcentages des ions de paraquat adsorbés selon un autre mécanisme.

	CEC (meq/g)	X <sub>m</sub> (meq/g)	(CEC/X <sub>m</sub> )·100 <i>a</i>
MMT (15°C)	0,594		
MMT (25°C)	0,594	0,778	76,3
MMT (35°C)	0,594		
MMT400	0,419	0,778	53,8
MMT600	0,094	0,216	43,3
MMT (KCl ,01M)	0,594	0,707	84,0
MMT (KCl 0,1M)	0,594	0,598	99,3

**Tableau III.4 :- Valeurs de CEC et CEC/X<sub>m</sub>**

L'analyse des résultats du tableau précédent nous permet de voir que l'augmentation de la température de calcination de l'échantillon de l'argile conduit à la diminution du pourcentage de molécules de paraquat retenu au moyen du processus d'échange cationique comme conséquence de la réduction de l'espace interlamellaire dû a la perte de l'eau zéolitique et structurale (paragraphe. II.1.2.5). Ceci implique l'entrée en jeu d'autres mécanismes justifiant les 100% d'élimination des ions de Pq<sup>2+</sup>. Parmi ces mécanismes la formation de complexes de transfert de charge entre les ions paraquat et

---

les charges négatives de la surface de l'argile est le plus important comme le rapportent certains auteurs <sup>(123; 124)</sup>.

L'étude de l'influence de la force ionique a montré une diminution des valeurs de  $X_m$  au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en KCl du milieu. Ceci est dû à la concurrence qui s'établit entre l'ion potassium, de petite taille, et l'ion paraquat, cette concurrence augmente avec l'augmentation de la concentration en ion potassium <sup>(115; 119; 120)</sup>.

L'augmentation des valeurs correspondants au pourcentage des ions paraquat retenu via le processus d'échange ionique par l'échantillon MMT en milieu KCl 0,01M et KCl 0,1M, se justifie par la diminution de l'épaisseur de la double couche diffuse sur la surface de l'argile en augmentant la force ionique du milieu, facilitant aux molécules de paraquat le processus d'échange des ions métalliques <sup>(122)</sup>. Ce fait est corroboré par les résultats obtenus lors de l'étude cinétique (figure I.1) où l'on observe une cinétique d'adsorption très rapide en milieu salin ( KCl 0,1M ), caractéristique du mécanisme d'échange ionique.

#### ***Ajustement des données expérimentales de l'adsorption du paraquat à l'équation de Freundlich***

Pour obtenir des informations complémentaires sur le processus d'adsorption du paraquat, les données ont été ajustées à l'équation de Freundlich [ Eq.2.]. Il s'agit d'une équation empirique reliant la quantité de soluté adsorbée à la concentration à l'équilibre de la solution pouvant être exprimé sous la forme:

$$X = K_f \cdot C_e^n \quad [\text{eq. 2}]$$

Ou sous sa forme logarithmique:

$$\text{Log } X = \text{log } K_f + n \cdot \text{log } C_e \quad [\text{eq. 3}]$$

Dans ces expressions  $X$  est la quantité de pesticide adsorbée par l'adsorbant (mg.g<sup>-1</sup>),  $C_e$  est la concentration à l'équilibre (en mg.L<sup>-1</sup>), tandis que  $K_f$  est le coefficient d'adsorption de Freundlich, qui coïncide avec la quantité de soluté adsorbée

lorsque la concentration à l'équilibre en solution est un.  $n$ , est un coefficient indiquant le degré d'adsorption il est lié au type d'isotherme

**$n = 1$  Type C**

**$n > 1$  Type S**

**$n < 1$  Type L**

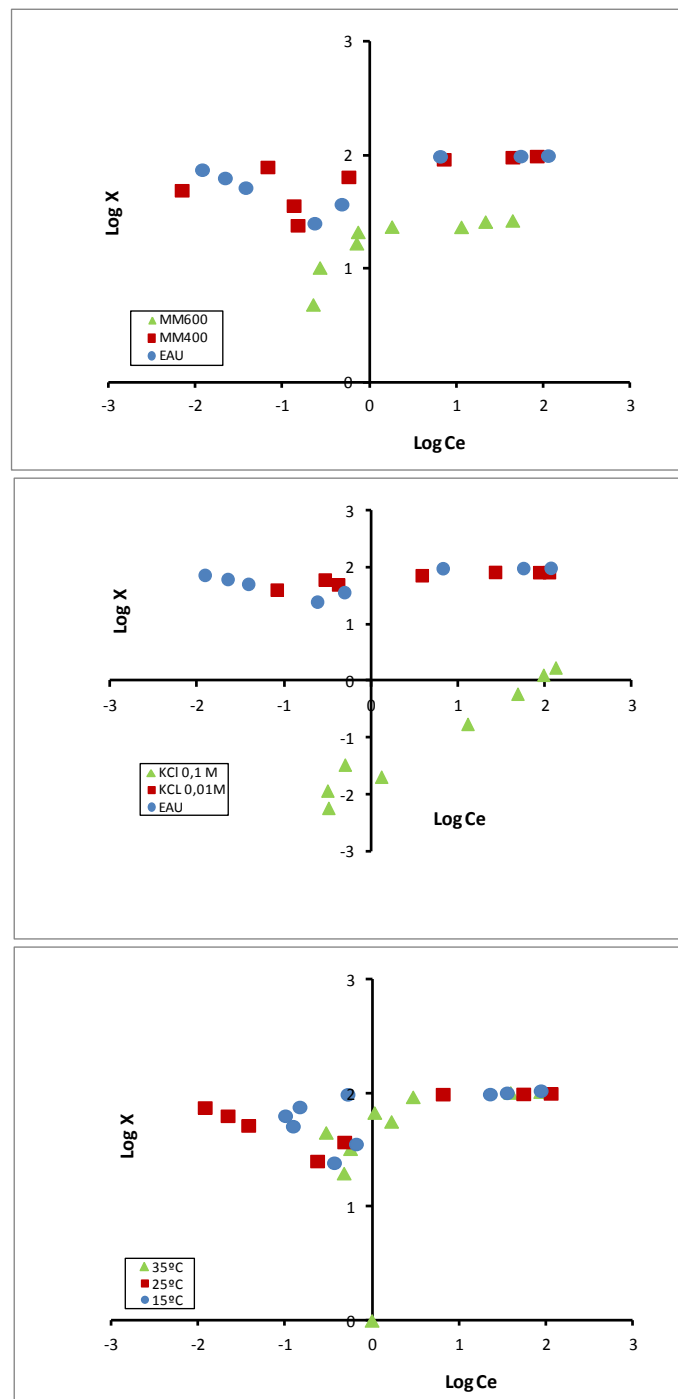
---

L'équation de Freundlich a été utilisée par de nombreux auteurs<sup>(125; 126)</sup> pour l'interprétation des isothermes d'adsorption expérimentales en solutions diluées constituées d'un seul soluté.

A travers ces travaux, nous pouvons déduire que, bien que cette équation donne une bonne représentation des isothermes dans une certaine gamme de concentrations, des écarts plus ou moins grands sont observés pour des concentrations faibles ou élevées.

Si les données expérimentales s'ajustent à l'équation de Freundlich, la représentation de  $\text{Log } X$  en fonction de  $\text{Log } C_e$  est une droite, dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer les paramètres **Kf** et **n**, caractéristiques de ce modèle.

La représentation graphique des données expérimentales sous forme  $\text{Log } X=f(\text{Log } C_e)$  nous donne les figures 9(a, b et c) dans lesquelles nous observons que les résultats ne conduisent pas à la formation d'une droite, et donc le modèle de Freundlich ne peut nous fournir les informations souhaitées, du moins dans la plage des conditions expérimentales de l'étude



**Figure III.13 – Application du modèle Freundlich au processus d'adsorption du paraquat dans différentes conditions expérimentales : (a) différentes T de calcination, (b) différentes forces ioniques (c) d'autres températures du milieu.**

### III.2.1.3.5.- Spectres IR adsorbant-paraquat

En opérant comme indiqué dans le paragraphe III.1.3.4 nous avons obtenu le spectre d'absorption IR de l'échantillon MMT saturé en paraquat que nous représentons dans la figure III.14

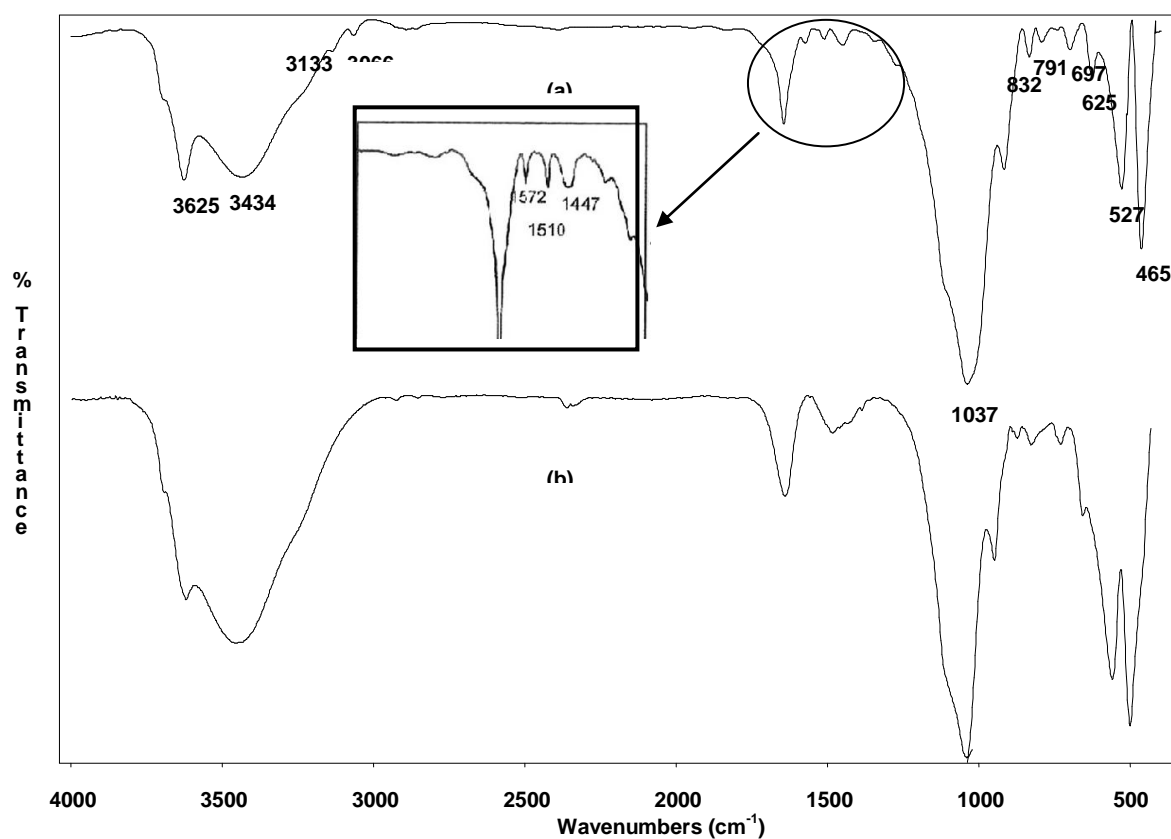


Figure III.14 - spectre IR de l'argile naturelle et de l'argile saturée en paraquat

En analysant les spectres IR de la figure ci-dessus, nous pouvons observer, en comparant le spectre de l'argile saturée avec du paraquat et celui de l'échantillon d'argile naturelle, des pics d'absorption caractéristiques de la molécule de paraquat. Ainsi, dans la région comprise entre 3066 cm<sup>-1</sup> et 3133 cm<sup>-1</sup> apparaît une bande attribuée au mode élongation de la liaison C-H du groupes méthyle sur le noyau aromatique de la molécule du paraquat<sup>(127)</sup>.

---

Nous observons également en comparaison avec le spectre du paraquat que certaines bandes se sont déplacés vers des valeurs plus grandes. Ainsi la bande de  $1639\text{ cm}^{-1}$  se retrouve à  $1645\text{ cm}^{-1}$  ; celle de  $1558\text{ cm}^{-1}$  se déplace à  $1572\text{ cm}^{-1}$  et celle de  $1504\text{ cm}^{-1}$  se déplace vers  $1510\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont celles correspondants aux vibrations du cycle pyridinium<sup>(127; 128)</sup>. ce qui nous fait dire que ces déplacements serait dû au fait que la molécule adsorbé a moins de liberté de mouvement et ses énergies de vibration, particulièrement de déformation sont plus élevées dans cet état.

La présence de ces bandes semble confirmer ce qui est dit tout au long de la discussion du mécanisme possible par lequel les molécules de paraquat sont adsorbées sur la surface de l'argile. Autrement dit, il pourrait être proposé que la liaison de l'herbicide à la surface de l'échantillon se fait par interaction de type électrostatique<sup>(129)</sup>, en plus du fait que les molécules de paraquat se trouvent dans une configuration plane dans la zone interlamellaire de ces aluminosilicates<sup>(130)</sup>.

#### **III.2.1.3.4-étude du processus désorption**

L'étude du processus de désorption a été réalisée en utilisant l'argile naturelle MMT étant donné que c'est celle qui présente la meilleure capacité d'adsorption. Pour analyser l'effet que peuvent exercer les différents ions sur le processus de désorption, nous avons réalisé cette étude en utilisant comme milieu, l'eau et deux types de sels et différentes concentrations, KCl (0,01 et 0,1M) et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,006 et 0,1M). ainsi et en utilisant la méthode décrite dans le paragraphe III.1.3.4, nous avons calculé les valeurs en pourcentage du paraquat désorbé après chaque lavage dans les différents milieux étudiés, les valeurs obtenues sont celle du tableau III.5 et leurs représentations correspondantes dans la figure III.14

N° Lavages	% Desorption				
	EAU	KCl 0,01 M	KCl 0,1M	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,006 M	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,1 M
1	3,33	11,14	25,80	10,73	25,53
2	4,48	14,79	31,70	13,69	32,30
3	5,21	16,11	34,92	16,58	36,36
4	5,87	16,59	36,90	18,23	39,19
5	6,49	17,31	38,64	19,42	41,16
6	7,11	17,55	38,75	20,61	43,35
7	7,73	17,8	38,80	21,90	45,03
8	8,36	18,04	38,86	23,13	46,80

**Tableau III.5 :- désorption du paraquat dans l'eau et dans les solutions de KCl (0,01 et 0,1M) et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,006 et 0,1M)**

Au vu de ce tableau, nous observons que le pourcentage le plus bas de paraquat désorbé est celui qui se produit en absence de sels dans le milieu. Il varie de 8,36% dans l'eau et 46,80% en milieu K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,1 M. il est évident que la présence d'ions potassium favorise la désorption de ce pesticide. Comme conséquence de la forte concurrence avec les molécules de paraquat. Il est observé également que la désorption est indépendante du type d'anion, le pourcentage de libération croît avec l'augmentation de la concentration en k<sup>+</sup> suivant l'ordre :

$$\text{EAU} < \text{KCl } 0,01 \text{ M} < \text{K}_2\text{CO}_3 \text{ } 0,006 \text{ M} < \text{KCl } 0,1\text{M} < \text{K}_2\text{CO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M.}$$

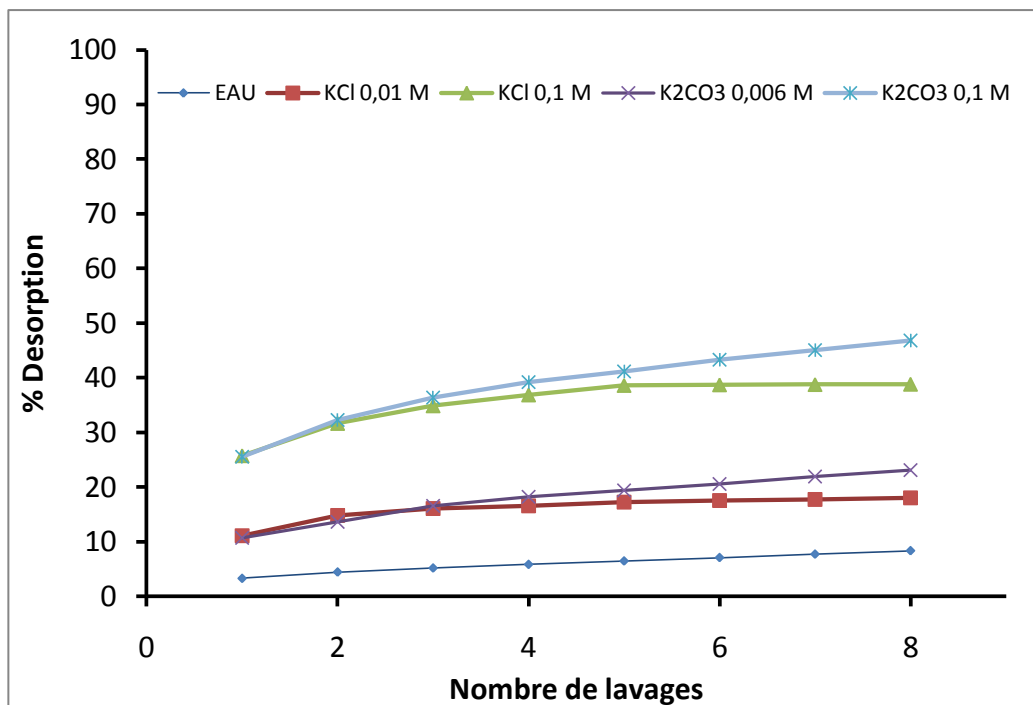


Figure III.14:- désorption du paraquat dans différents milieux en fonction du nombre de lavages

### III.2.1.3.5.- Étude de l'adsorption en colonne.

Ccn de l'argile (mg/L)	V Pq (ml/mn)	V Arg (ml/mn)	CCn final (ml/mn)
	0,75	0,75	44
<b>800</b>	1,5	1,5	50
	1,5	3	50
	0,75	0,75	33
<b>1400</b>	1,5	1,5	30
	1,5	3	20
	0,75	0,75	10
<b>2100</b>	1,5	1,5	20
	1,5	3	5
	0,75	0,75	5
<b>3500</b>	1,5	1,5	0
	1,5	3	0

Tableau III.6 :-Concentration de sortie de la solution de paraquat en Fonction de la concentration de l'argile et du débit des deux solutions



---

Dans cette expérience nous avons modifié successivement la concentration de l'argile et les débits de la solution de paraquat ainsi que celle de la suspension d'argile.

Deux facteurs étaient importants à réussir pour considérer que le dispositif est intéressant et peut être exploité :

- Avoir la plus petite concentration en paraquat à la sortie.
- Avoir une solution sans paraquat mais également sans argile.

Nous avons pu réussir les deux conditions, effectivement avec une concentration de 3500 mg/L d'argile et une vitesse de 1,5 ml/mn nous avons obtenu une solution dépourvue de paraquat. Lorsque nous mettons plus d'argile ou lorsque le débit de la suspension est plus important certes la solution est totalement décontaminée mais elle sort trouble car elle contient de l'argile. Celle-ci ne floccule qu'à partir d'une certaine quantité de pesticide retenue d'où l'intervention de tous ces facteurs que sont le débit de la solution de pesticide, de la suspension de l'argile et de sa concentration et qui en plus sont relatifs aux dimensions de l'installation que nous avons utilisée, à savoir la hauteur et le diamètre des colonnes.

Dans les conditions optimales d'utilisation, la vitesse linéaire de déplacement du flux serait de  $0,85 \text{ cm} \cdot \text{mn}^{-1}$  ce qui ramènerait le temps de contact entre le pesticide et l'adsorbant à 60 mn, le même temps nécessaire que nous avons déterminé lors de l'étude de la cinétique d'adsorption en cellules. Le volume total des deux solutions qui traversent les colonnes est alors de 90 ml.

En tenant en compte de toutes ces données, la quantité de paraquat adsorbé par gramme d'argile serait donc de  $43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  soit la moitié de ce qui a été calculé en appliquant l'équation de Langmuir pour les expériences en batch.

Les avantages de ce système sont nombreux, sachant que souvent dans les stations de décontamination le matériau le plus utilisé est le charbon actif, dans notre cas nous avons :

- i- Un adsorbant moins coûteux que le charbon actif
- ii- L'utilisation d'une ressource naturelle locale
- iii- Le chargement du lit d'adsorbant est continu, sans arrêt du processus
- iv- L'argile saturée récupérée peut être utilisée comme matrice pour la préparation de formulation de libération contrôlée.

### III.2.1.4.- Étude du processus d'adsorption du penconazole par les échantillons MMT-CTAB et Fe-MCM-41

#### III.2.1.4.1.- Détermination du temps d'équilibre

L'étude a été faite comme il a été décrit dans le paragraphe III.1.4.1, nous avons déterminé les temps d'équilibre pour l'adsorption du penconazole par les échantillons MMT-CTAB et Fe-MCM-41. Dans les tableaux en annexe III.25 à III.27 nous avons reporté à titre d'exemples les résultats obtenus pour le temps d'équilibre pour l'adsorption en milieu salin et non salin à 25°C pour les adsorbants en question. Dans les figure III.15 et III.16 nous représentons également à titre d'exemple les courbes représentatives de la variation de la quantité de pesticide retenue par unité de masse d'adsorbant en fonction du temps dans les conditions opératoires indiquées

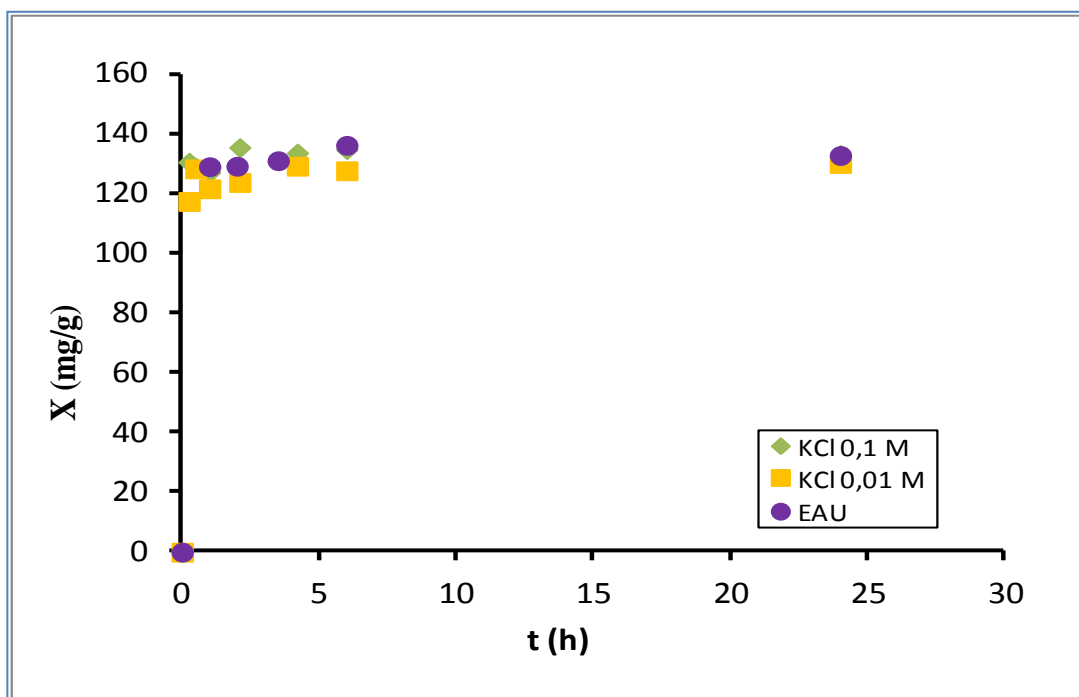
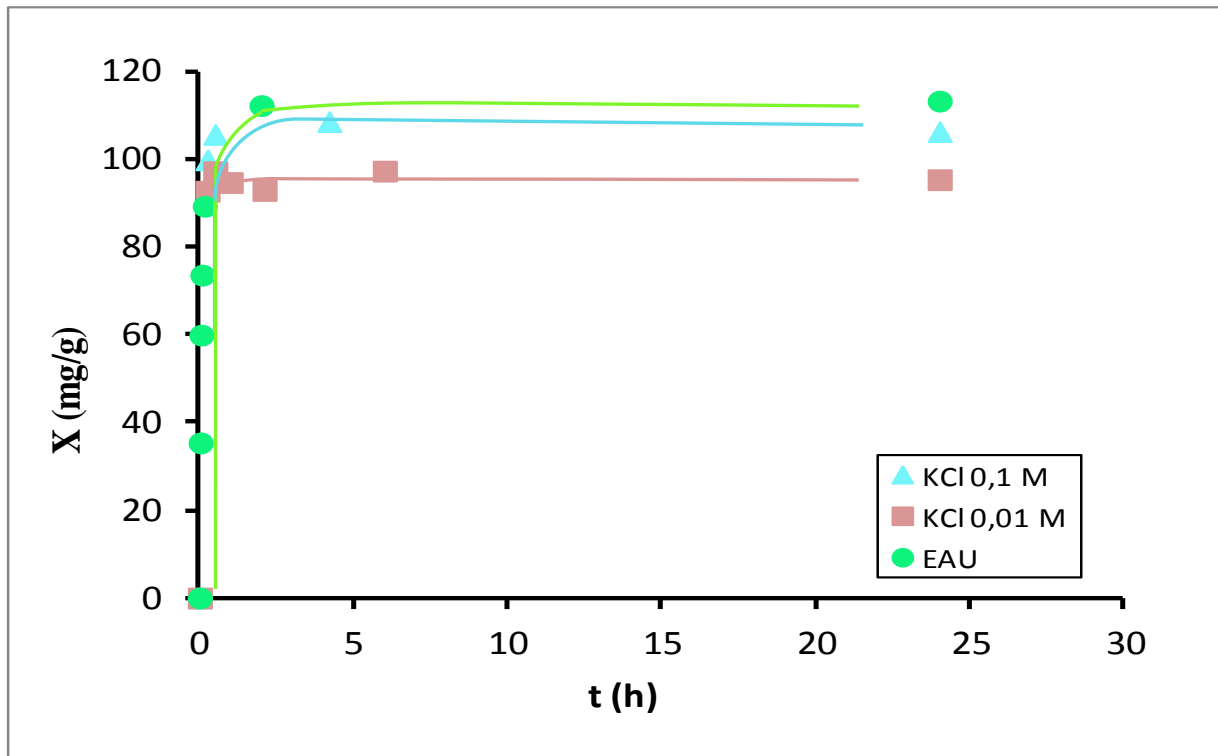


Figure III. 15:- Temps d'équilibre pour l'adsorption du penconazole par l'échantillon MM-CTAB en milieu : non salin , KCl 0,01M y KCl 0,1M à 25°C



**Figure III.16 :- Temps d'équilibre pour l'adsorption du penconazole par l'échantillon MCM-Fe en milieu : non Salin, KCl 0,01M et KCl 0,1M a 25°C**

Dans les figures ci-dessus, nous pouvons voir que la cinétique du processus d'adsorption du penconazole par les échantillons MMT-CTAB ainsi que Fe-MCM-41 à 25 °C aussi bien dans une solution aqueuse qu'en milieu salin atteint l'équilibre dans les premières heures. Les mêmes résultats ont été obtenus lorsque l'étude a été menée à 15 et 35 °C. Afin d'être certains que pour tous les points obtenus dans les isothermes l'équilibre est atteint, nous avons établi 24 heures comme temps de contact entre l'adsorbat et la phase en solution du penconazole. D'autres auteurs ont également signalé que la cinétique d'adsorption du penconazole par des adsorbants analogues aux nôtres est suffisamment rapide. <sup>(131)</sup>

#### III.2.1.4.2: isothermes d'adsorption

Procédant comme décrit dans le paragraphe III.1.4.2 pour chacun des adsorbants étudiés, nous avons déterminé les valeurs des paramètres X et C. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux III .7 à III.9 La représentation des résultats sous la forme  $X = f(C_e)$ , a conduit à des isothermes d'adsorption telle que présentées dans les figures III.17 et III. 18 pour le cas de l'adsorption du penconazole par MMT-CTAB et dans les figures III.19 et III.20 pour l'adsorption par Fe-MCM-41.

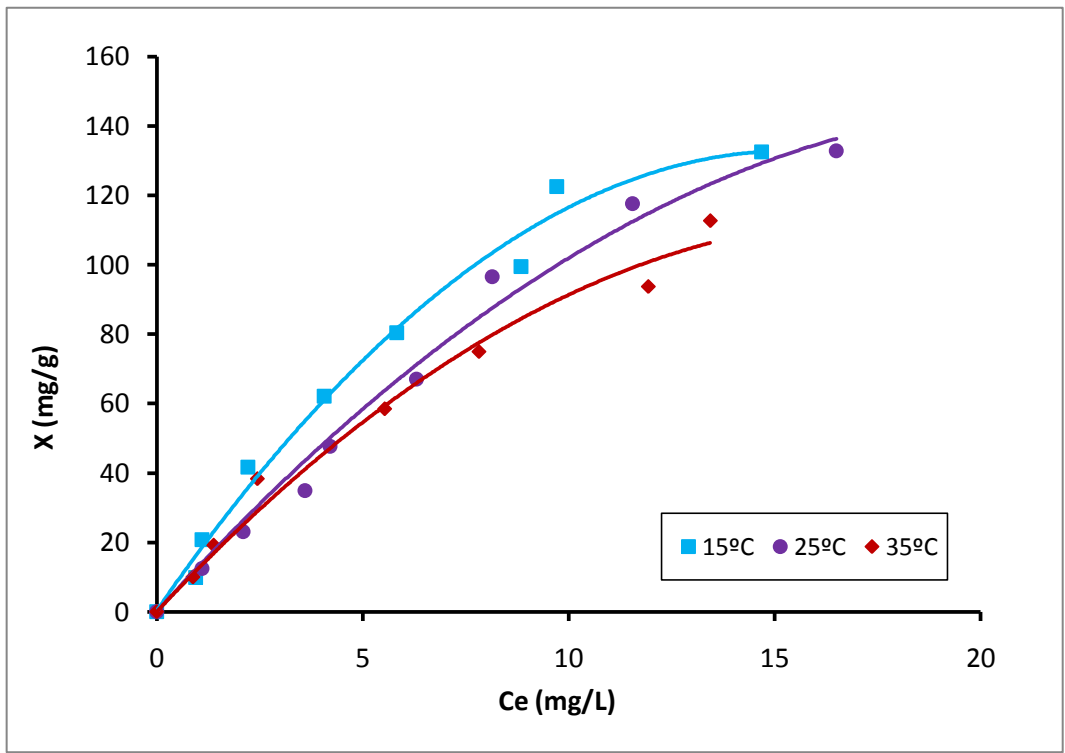


Figure III.17:- isothermes d'adsorption du penconazole par l'échantillon MMT-CTAB en milieu aqueux à des différentes températures.

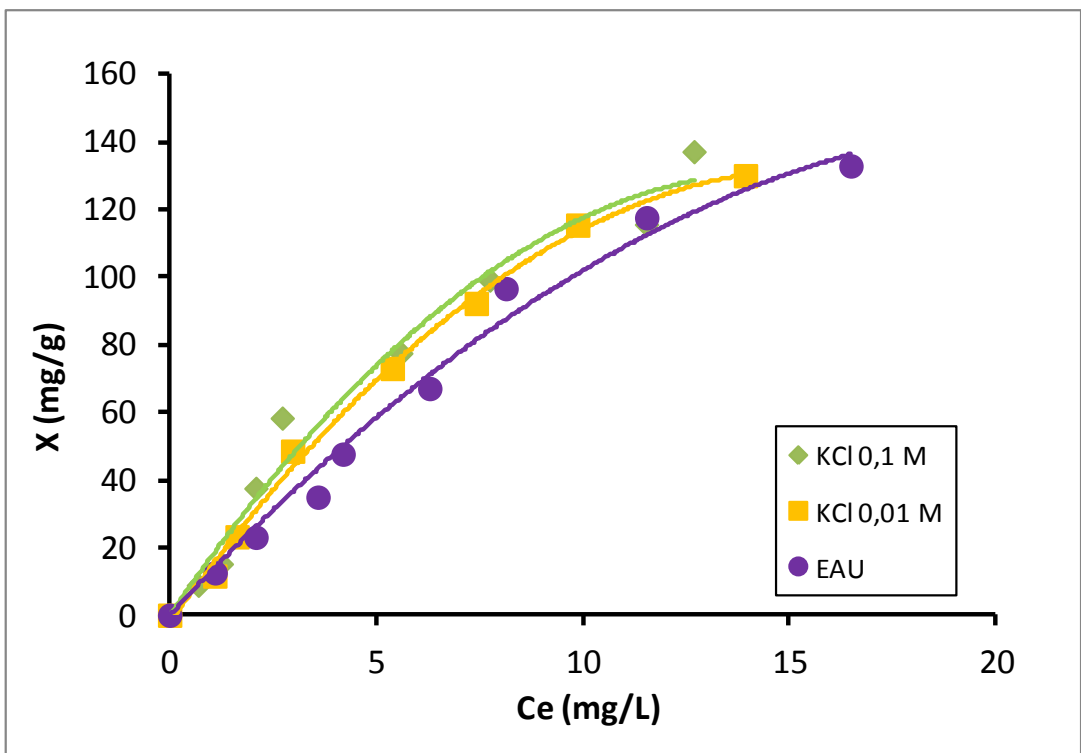


Figure III.18:-isothermes d'adsorption du penconazole par l'échantillon MMT-CTAB en milieu salin et non salin à 25 ° C

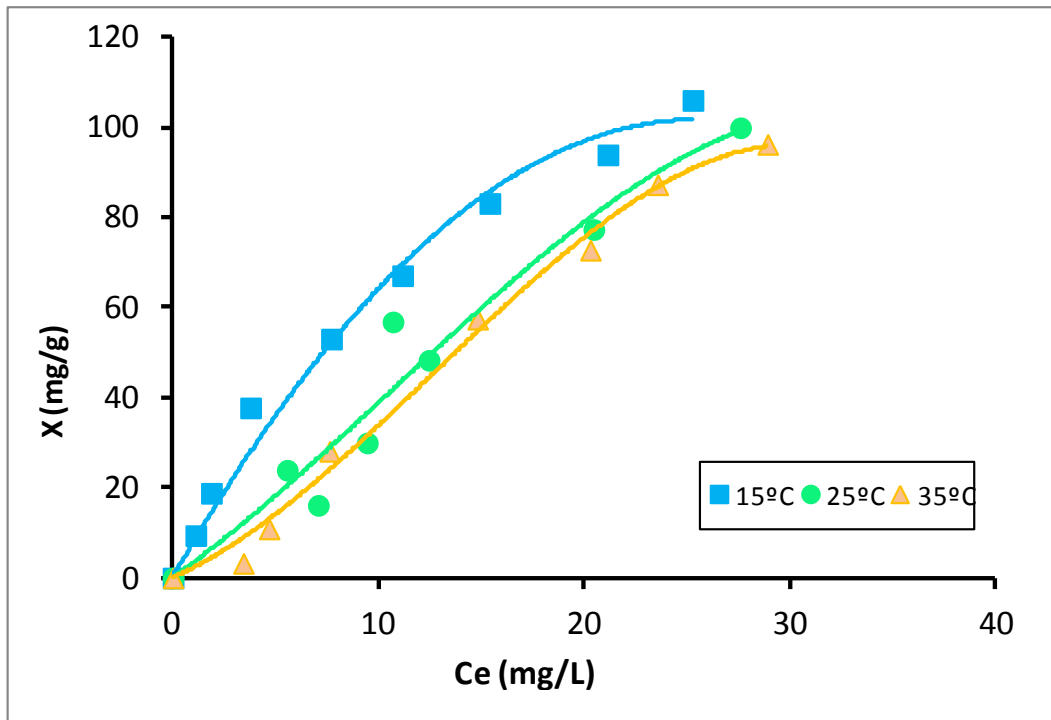


Figure III.19 :- isothermes d'adsorption du penconazole par un échantillon de Fe-MCM-41 en milieu aqueux à différentes températures

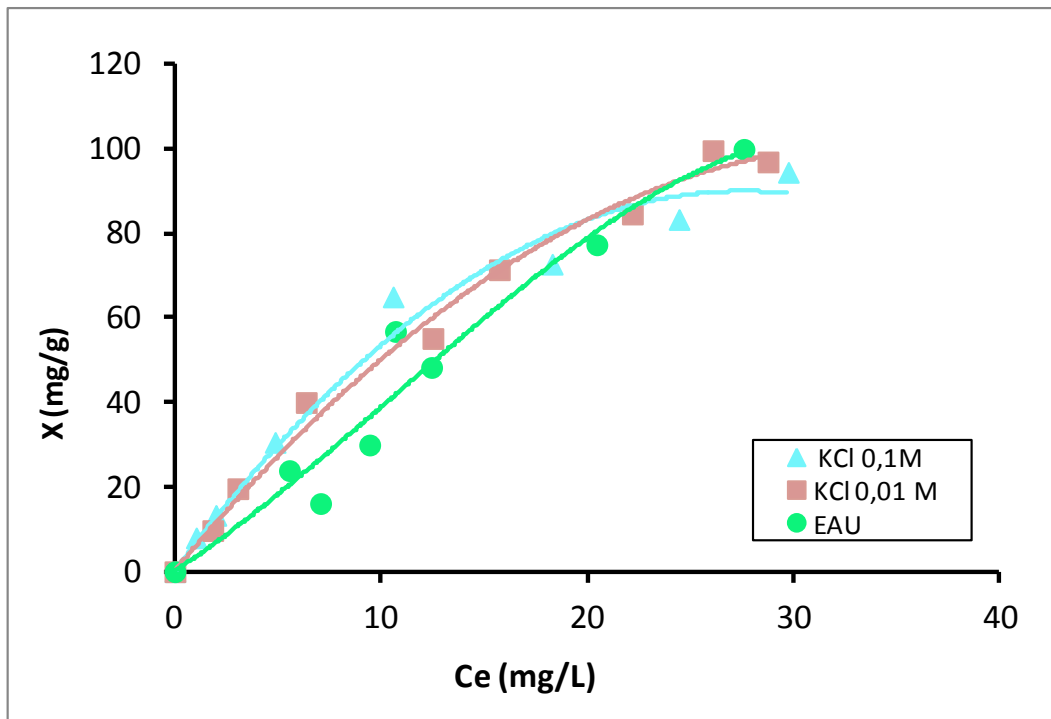


Figure III.20 :- isothermes d'adsorption du penconazole par du MCM-Fe en milieu salin et non salin à 25 ° C

---

Au vue de figures antérieures correspondantes a l'adsorption du penconazole par MMT-CTAB et Fe-MCM-41 nous pouvons observer qu'en général les isothermes en question apparaissent bien définies avec suffisamment de points expérimentaux dans l'intervalle des concentrations étudiées.

En ce qui concerne les figures III. 17 et III.18, une première observation montre que, dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons opéré, il n'ya pas de nette différence dans le comportement de la surface de l'argile organique vis-à-vis des molécules du pesticide étudié en faisant varier la température du milieu ou sa force ionique . Ainsi, les isothermes d'adsorption du penconazole peuvent être classées de type L de la classification de Giles<sup>(116)</sup> . Il est connu que les isothermes de type L suggèrent l'existence d'une affinité moyenne de l'argile organique pour les molécules de penconazole, et qu'il ne s'établi pas de compétition importante entre ce fongicide et les molécules du solvant pour les centres actifs de la surface de cet adsorbant.

D'autre part, pour ces isotherme nous n'observons pas de plateau horizontal nettement défini indiquant une couverture totale de la monocouche ce qui nous fait dire que ces isothermes peuvent être classées dans le sous type 1 de la classification de Giles<sup>(116)</sup> .

Dans la gamme des concentrations les plus faibles, la quantité de penconazole retenue, X, ne montre pas une tendance claire, tant lors de l'étude de l'influence de la température qu'en étudiant l'influence de la force ionique du milieu. Cependant, dans la figure III.17 on remarque qu'à concentration d'équilibre élevée, la quantité de penconazole adsorbée par gramme d'adsorbant diminue légèrement avec l'augmentation de la température du milieu de 15 à 35°C, Ceci suggère que le processus d'adsorption de ce pesticide pourrait être un processus exothermique.

En ce qui concerne l'influence de la force ionique du milieu, dans la figure III.18 on peut voir que pour une concentration d'équilibre donnée, la quantité de penconazole retenue par gramme d'adsorbant est légèrement plus faible dans le milieu aqueux alors qu'il n y a pratiquement pas de différence entre les quantités retenues dans les milieux KCl à 0,01 et 0,1M.

---

En analysant les isothermes d'adsorption du penconazole par l'échantillon de Fe-MCM-41 en milieu aqueux à différentes températures, figure III. 19, nous observons une nette différence dans le comportement de la surface du matériau mésoporeux vis-a-vis des molécules du pesticide. Ainsi, et concernant la première partie de ces isothermes nous observons que la pente croit lorsqu'on passe de l'isotherme à 35°C à celle des températures de 25 ou 15°C. Ces différences peuvent être très significatives étant donné que cette première partie de l'isotherme est un indicateur relatif de l'affinité adsorbat-adsorbé, ce qui veut dire que les différences de pentes observées suggèrent des affinités différentes de la surface du mésoporeux pour les molécules du penconazole.

Tenant compte de ce qui a été expliqué antérieurement, les isothermes d'adsorption du penconazole peuvent être classés comme de type S de la classification de Giles avec une tendance à devenir de type L au fur et à mesure que la température du milieu diminue. L'évolution de ce type d'isotherme suggère qu'à température élevée 35°C, les molécules de penconazole sont faiblement retenues à la surface de l'échantillon Fe-MCM-41 à cause de l'existence d'une forte compétition avec les molécules du solvant pour les centres actifs de cette surface. Quand la température du milieu est plus faible les molécules de ce pesticide sont de plus en plus fortement retenues avec une diminution de la compétition des molécules d'eau.

D'autre part et à concentration d'équilibre élevée, on observe que les isothermes obtenues à 25°C et à 35°C se croisent de telle sorte que pour une concentration d'équilibre de 20 mg/L, la quantité de penconazole retenue est la même pour les deux températures.

Enfin, en ce qui concerne l'influence de la température de travail sur le processus d'adsorption du penconazole, il est à noter qu'en aucun cas les isothermes obtenues ne présentent de plateau horizontal indiquant une couverture totale de la monocouche et donc, ces isothermes peuvent être classés dans le sous groupe 1 de la classification de Giles

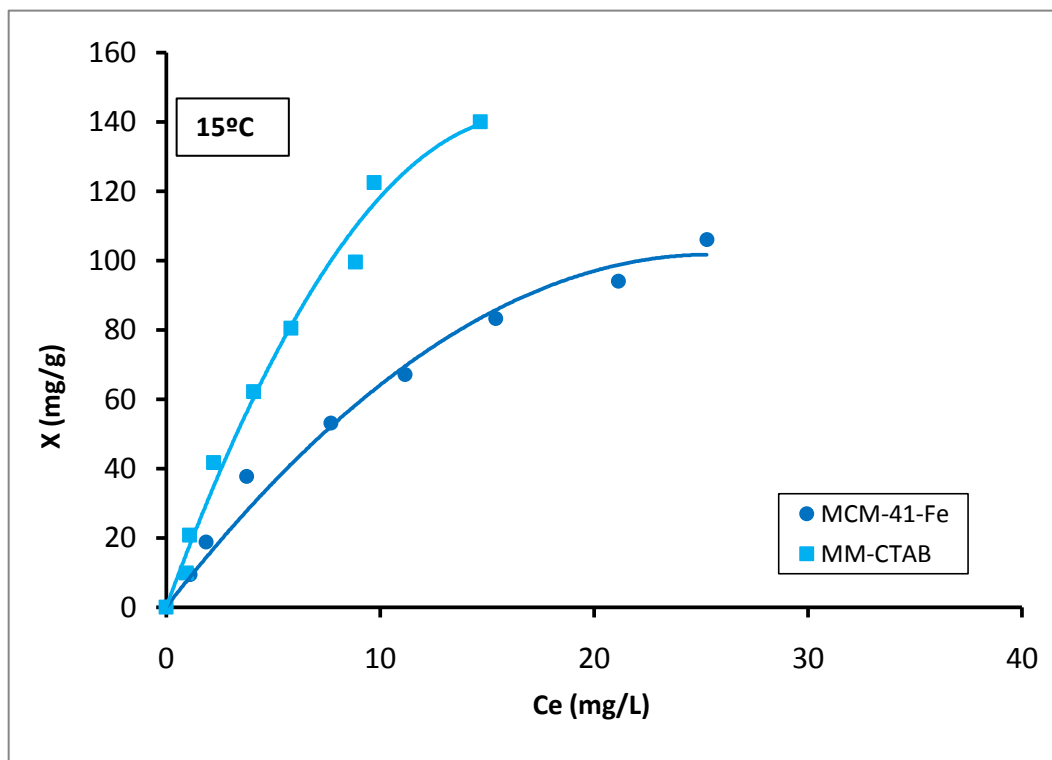
Quant à l'influence de la présence de la force ionique dans le milieu, la figure III. 20 montre qu'il n'y a pratiquement aucune influence dans le processus d'adsorption du pesticide objet de l'étude par la surface du mésoporeux. ainsi et dans la gamme des petites

---

concentration d'équilibre on ne voit pas une tendance claire du comportement de la surface d'adsorption de l'adsorbant pour les molécules de penconazole ; d'autre part, à fur et à mesure qu'augmente la concentration d'équilibre, on observe qu'en présence de KCl il y a une légère augmentation de la quantité de penconazole retenu, mais ceci diminue par rapport au milieu non salin dans la zone des concentrations élevées comme on peut le voir dans le croisement qui se produit entre les isothermes d'adsorption.

Afin de comparer qualitativement le processus d'adsorption du penconazole par les échantillons MMT-CTAB et MCM-Fe en fonction des différentes températures du milieu et la présence de forces ioniques, dans les figures III.21 à III.25 les isothermes d'adsorptions dans les différentes conditions sont représentées conjointement.





Figure

III.21:- isotherme d'adsorption du penconazole par les échantillons MMT-CTAB et MCM-Fe à 15 ° C

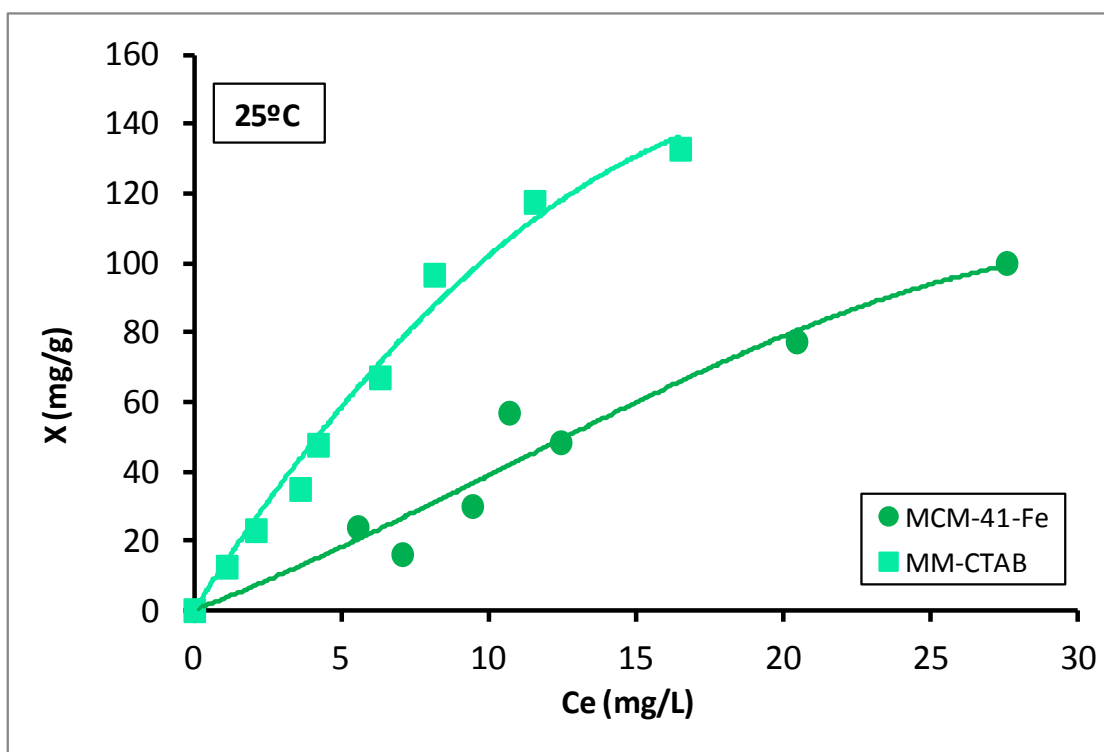


Figure III.22:- isotherme d'adsorption du penconazole sur des échantillons MMT-CTAB et MCM-Fe à 25 ° C

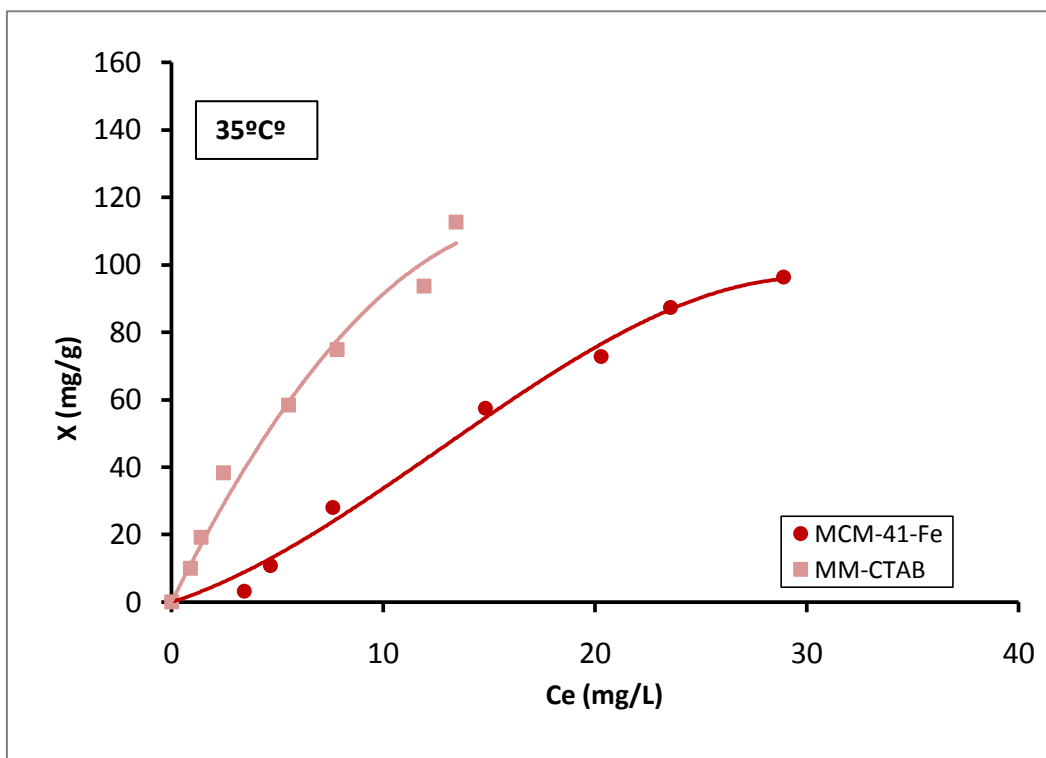


Figure III.23:- isotherme d'adsorption du penconazole sur les échantillons MMT-CTAB et MCM-Fe à 35 ° C

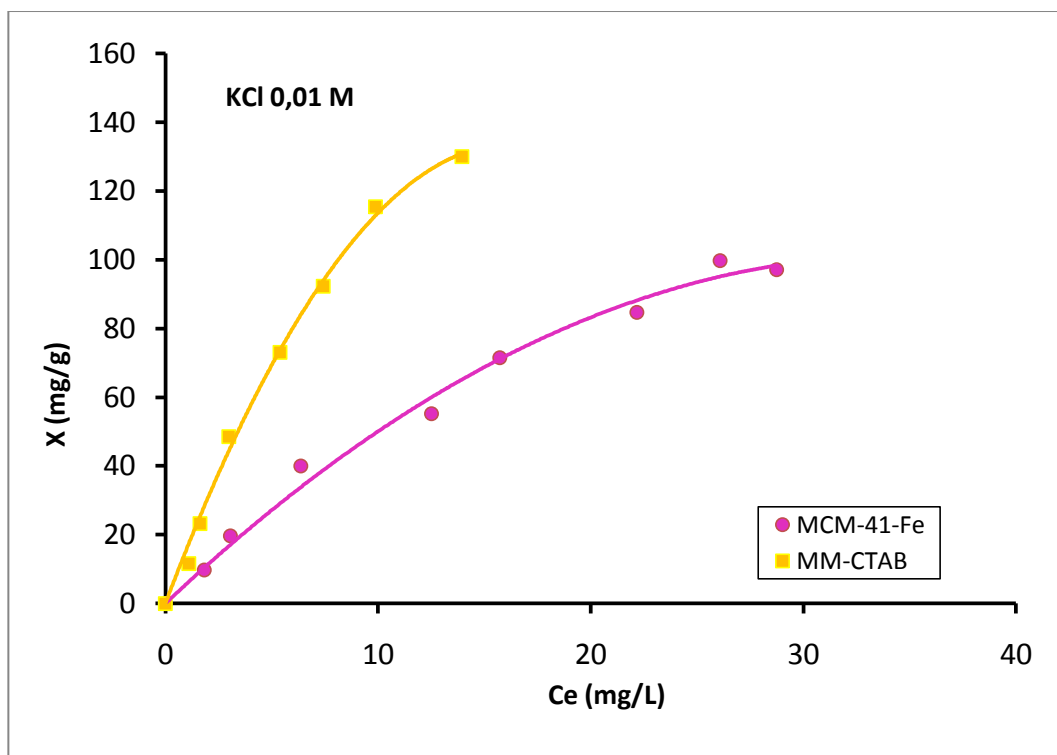
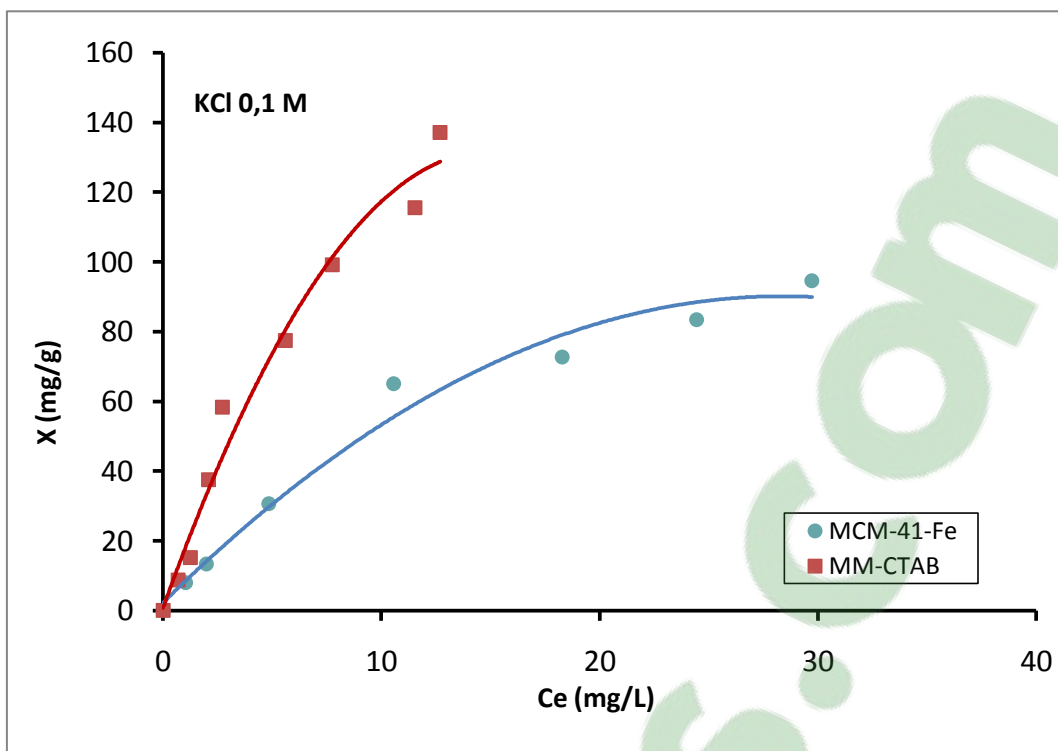


Figure III.24:- isotherme d'adsorption du penconazole par les échantillons MMT-CTAB et MCM-Fe en milieu 0,01 M en KCl à 25 ° C



**Figure III.25:- isotherme d'adsorption du penconazole par les échantillons MMT-CTAB et Fe- MCM-41 en milieu KCl 0,1 M à 25 ° C**

De l'observation de la représentation ci-dessus, il apparaît clairement que la pente du segment initial de l'isotherme correspondant à l'adsorption du penconazole par l'argile organique est, dans tous les cas, supérieures à celle obtenue avec le matériau MCM-Fe indiquant ainsi que les molécules de penconazole présentent une plus grande affinité pour la surface de l'argile indépendamment de la température du milieu ou de la présence ou de l'absence de KCl.

En outre, on observe qu'avec l'augmentation de la concentration d'équilibre la différence entre les valeurs de X devient de plus en plus importante pour les valeurs obtenues pour chaque adsorbant à concentration d'équilibre donnée.

#### **III.2.1.4.3:- ajustement des isothermes d'adsorption à différents modèles applicables au processus d'adsorption en solution.**

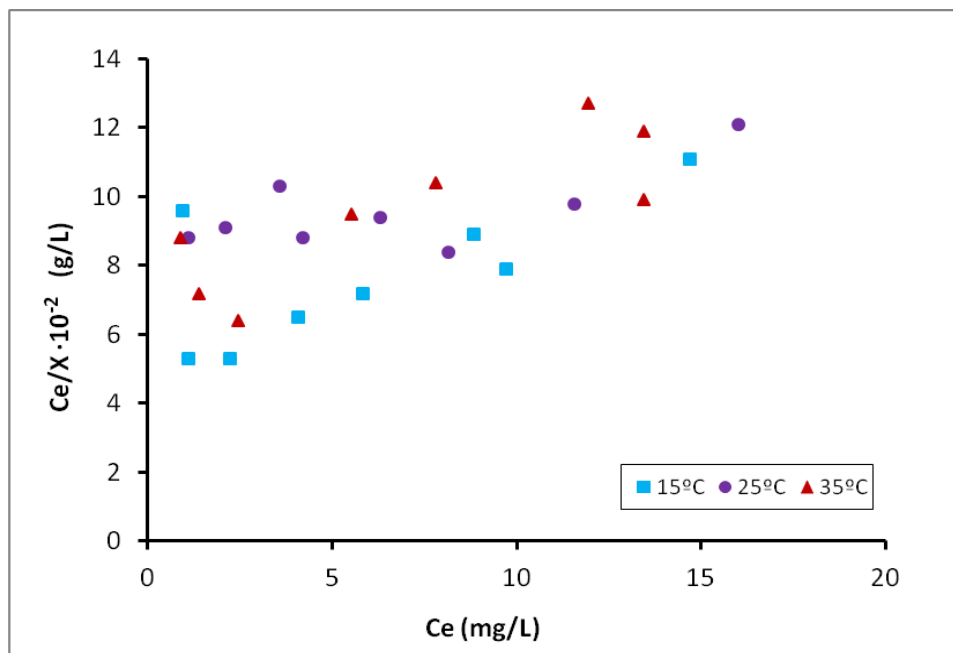
Dans le but de déterminer la capacité d'adsorption des différents adsorbants pour les molécules de penconazole, les isotherme expérimentales ont été ajusté aux modèles de Langmuir et de Freundlich.

---

### *Ajustement des données expérimentales de l'adsorption du penconazole à l'équation de Langmuir*

Pour procéder à l'ajustement au modèle de Langmuir [Eq. 1], les données expérimentales des tableaux. - à - ont été réorganisées de manière appropriée pour obtenir les valeurs de  $C_e / X$ , qui y sont représentées conjointement avec  $C_e$ . La représentation sous la forme  $C_e / X = f(C_e)$  nous donne respectivement les figures III.26 et III.27 dans le cas de l'adsorption du penconazole par l'échantillon de MMT-CTAB à différentes températures et en présence de la force ionique dans le milieu. Dans les figures III.28 et III.29 sont représentées les courbes de l'adsorption du penconazole par l'échantillon de Fe-MCM-41 dans les conditions indiquées.

$$\frac{C_e}{X} = \frac{1}{bX_m} + \frac{1}{X_m} C_e \quad [\text{eq.1}]$$



**Figure III.26:- Application du modèle de Langmuir aux données de l'adsorption du penconazole par l'échantillon MMT-CTAB aux différentes températures**

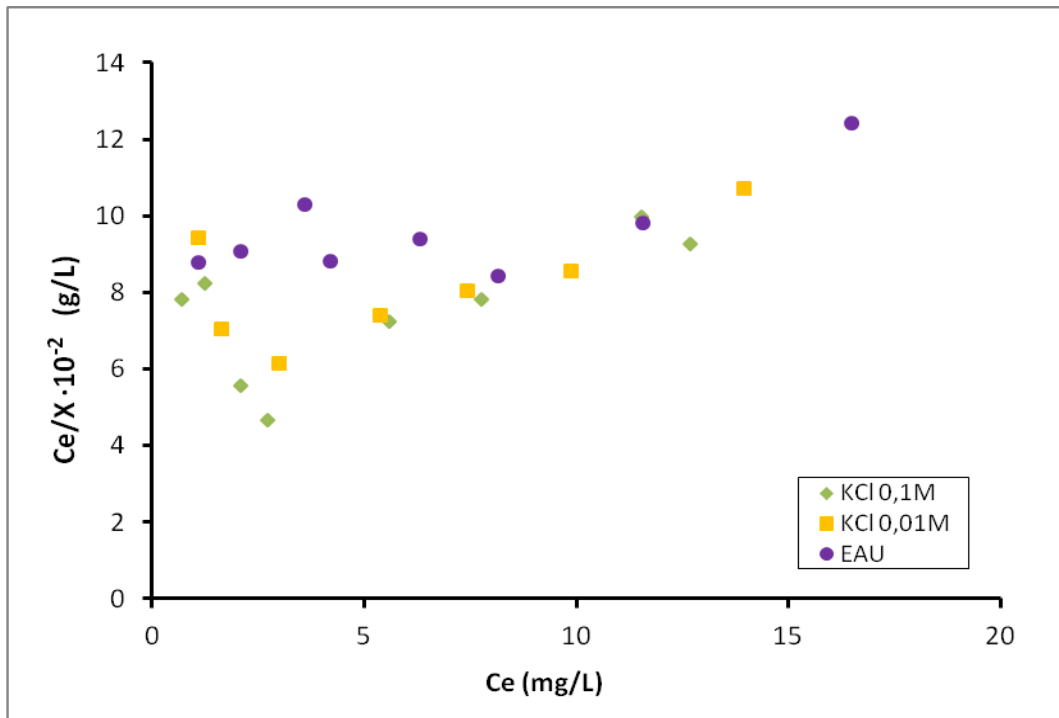


Figure III.27:- Application du modèle de Langmuir aux données de l'adsorption du penconazole par l'échantillon MMT-CTAB en milieu salin et non salin

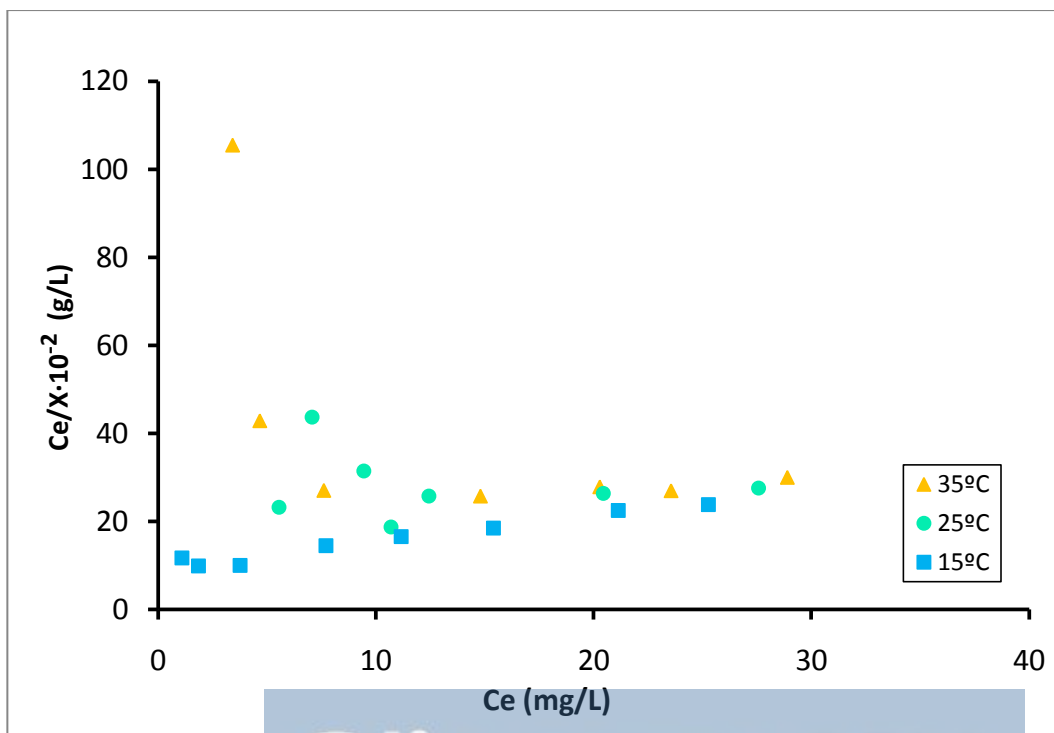
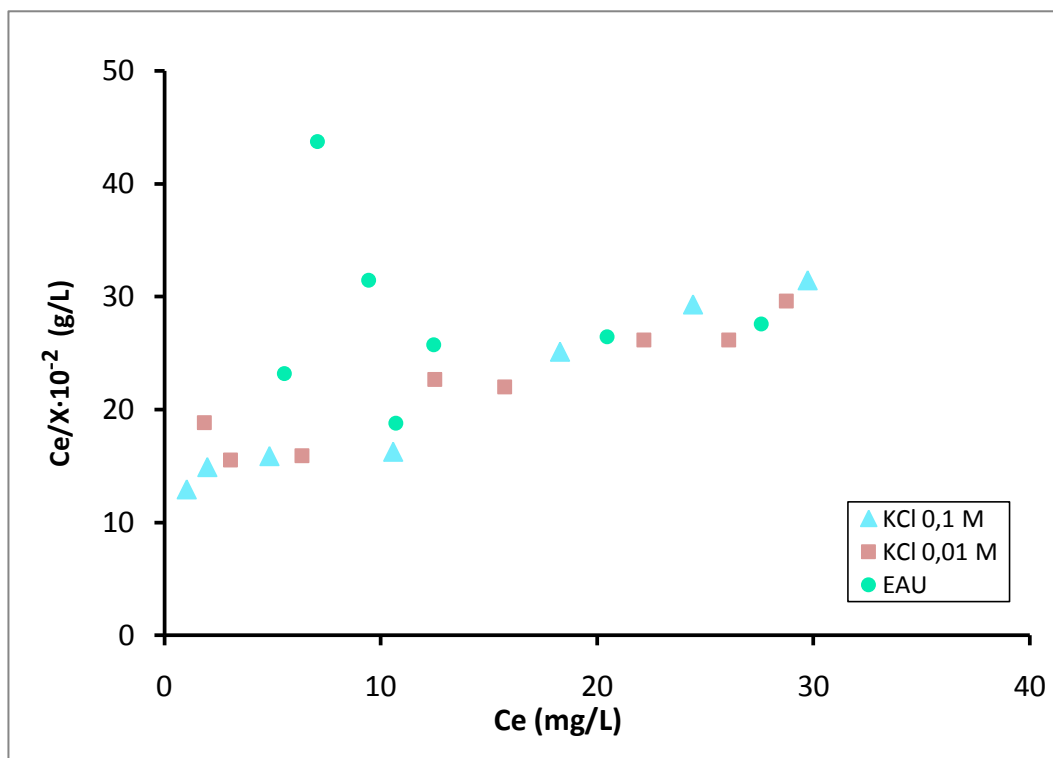


Figure III.28:- Application du modèle de Langmuir aux données de l'adsorption du penconazole par l'échantillon MCM-Fe aux différentes températures.



**Figure III.29;- Application du modèle de Langmuir aux données de l'adsorption du penconazole par l'échantillon MCM-Fe en milieu salin et non salin.**

Au regard des figures précédentes nous observons que les résultats expérimentaux ne sont pas ajustables à une ligne droite. Les valeurs des coefficients de corrélation dans tous les cas sont inférieure à 0,9, de sorte que le modèle de Langmuir ne fournit pas d'informations sur le procédé d'adsorption du penconazole par les adsorbants sujet de cette étude au moins dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré.

***Ajustement des données expérimentales de l'adsorption du penconazole à l'équation de Freundlich***

Pour obtenir plus d'informations concernant le processus d'adsorption du penconazole par les échantillons MMT-CTAB et Fe-MCM-41, nous avons appliqué aux données obtenues l'équation de Freundlich.

La représentation graphique des données expérimentales sous la forme  $X = f(\text{Log } C_e)$  nous donne les Figures III.30, à III.33, dans lesquelles une bonne linéarité est observée dans tous les cas.

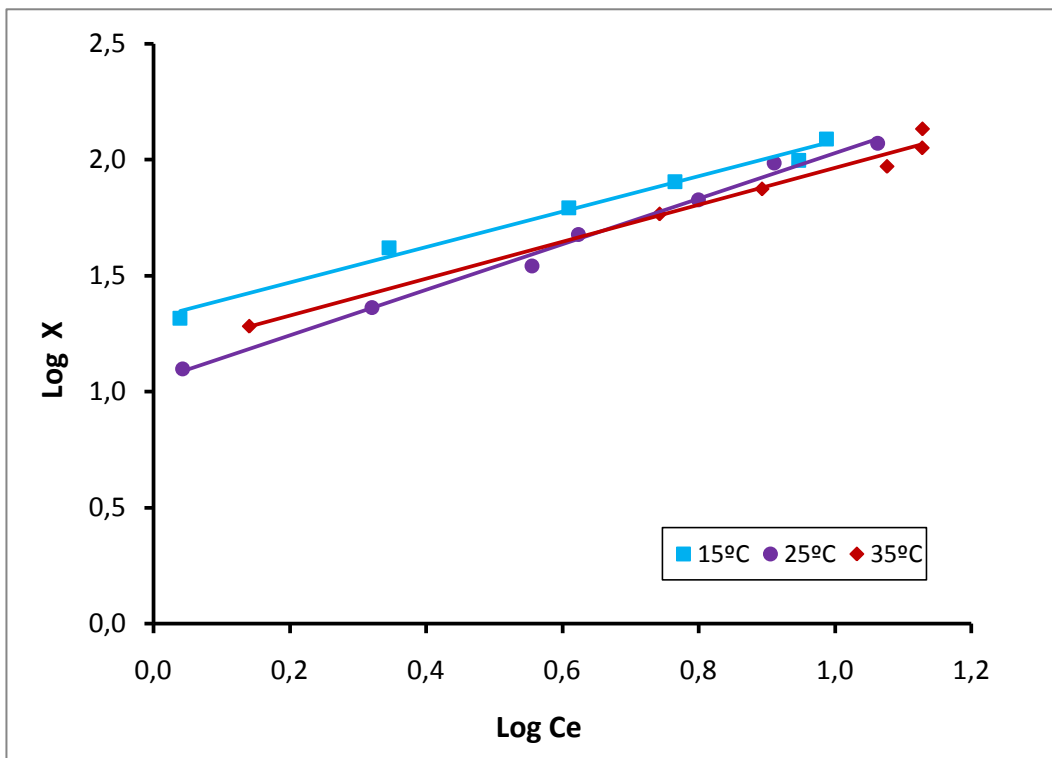


Figure III.30:- Application du modèle de Freundlich aux données l'adsorption du penconazole par l'échantillon MMT-CTAB à différentes températures

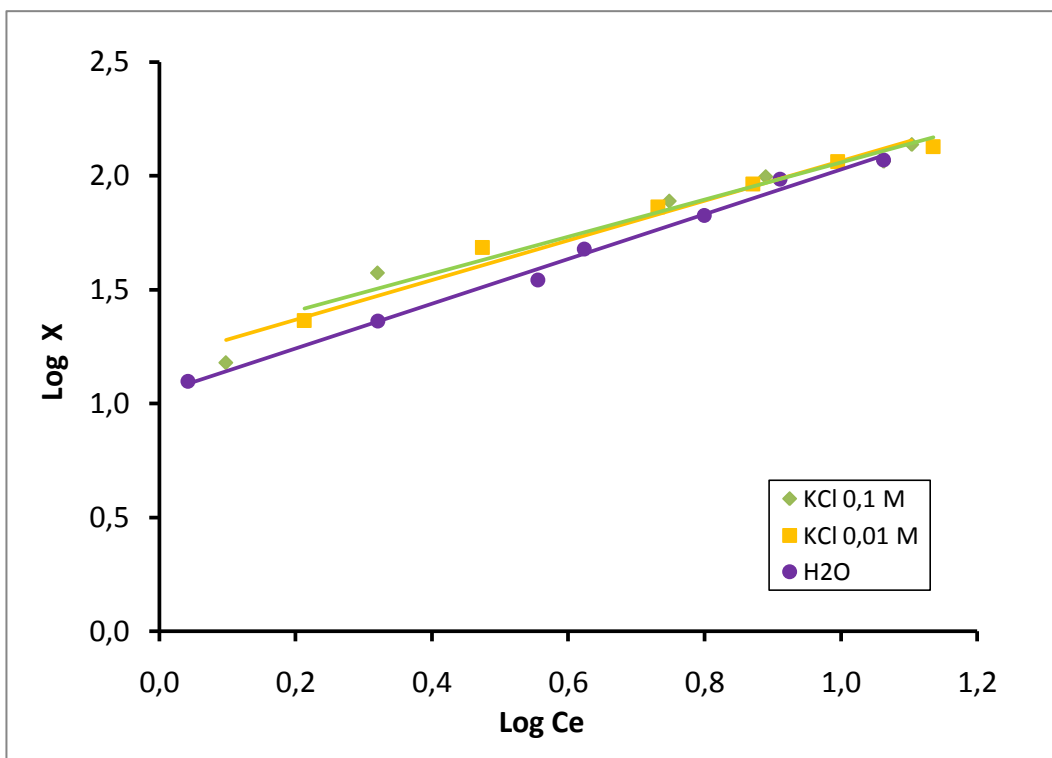
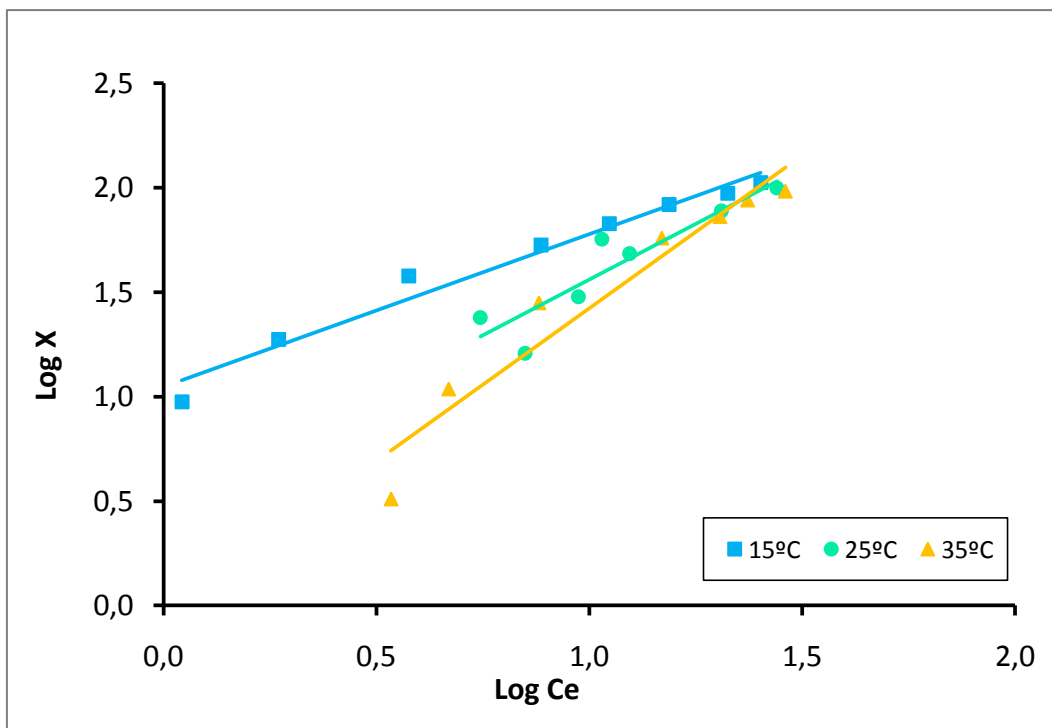
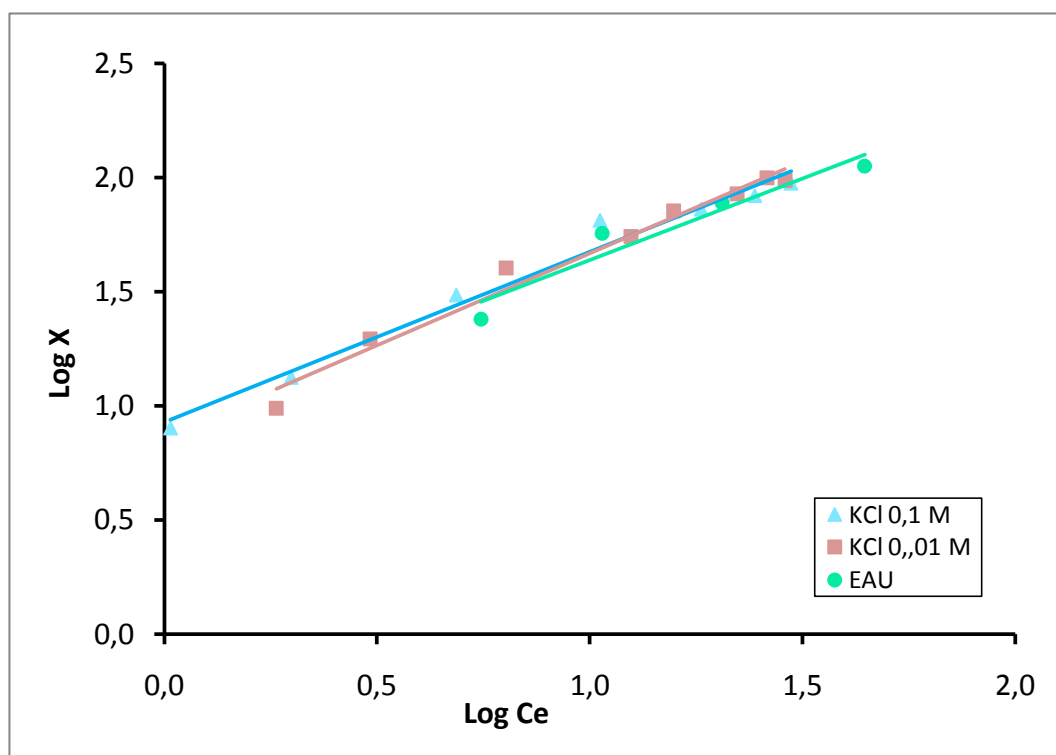


Figure III.31:- Application du modèle de Freundlich aux données de l'adsorption du penconazole par l'échantillon MMT-CTAB à en milieu salin et non salin



**Figure III.32:- Application du modèle de Freundlich aux données l'adsorption du penconazole par l'échantillon MCM-Fe à différentes températures**



**Figure. III.33:- Application du modèle de Freundlich aux données de l'adsorption du penconazole par l'échantillon MCM-Fe en milieu salin et non salin à 25°C**



Toutes les droites obtenues ont été ajustées analytiquement suivant la méthode des moindres carrés, dans chacun des cas, nous avons déterminé la pente et l'ordonnée à l'origine qui nous permettent de calculer les valeurs de  $K_f$  et  $n$  qui sont indiquées conjointement avec les coefficients de corrélation correspondants dans le tableau III.11 pour l'adsorption du penconazole par l'échantillon MMT-CTAB et le tableau III. 12 pour le cas de l'adsorption du penconazole par l'échantillon Fe-MCM-41

D'autre part et afin d'obtenir les données concernant la quantité de penconazole adsorbée à concentration d'équilibre donnée dans la zone où l'on peut observer une tendance claire de l'isotherme, nous avons calculé pour chaque cas les valeurs de  $X$  à la concentration d'équilibre  $C_e = 10$  mg/L ( $X_{10}$ ) que nous avons présenté également dans les tableaux III.11 et III.12.

<b>Influence de la temperatura</b>				
<b>T (°C)</b>	<b><math>K_f</math>(mg/g)</b>	<b>n</b>	<b>r</b>	<b><math>X_{10}</math>(mg/g)</b>
<b>15</b>	20,8	0,764	0,994	120
<b>25</b>	11,8	0,923	0,992	99
<b>35</b>	13,9	0,816	0,984	91
<b>Influence de la force ionique à 25°C</b>				
<b>Milieu</b>	<b><math>K_f</math> (mg/g)</b>	<b>n</b>	<b>r</b>	<b><math>X_{10}</math> (mg/g)</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	11,8	0,923	0,992	99
<b>KCl 0,01M</b>	13,8	0,929	0,981	117
<b>KCl 0,1 M</b>	15,3	0,907	0,972	123

**Tableau III.11 :- Paramètres de l'équation de Freundlich correspondant à l'adsorption du penconazole par les échantillons MMT-CTAB**

<b>Influence de la température</b>				
<b>T (°C)</b>	<b>K<sub>f</sub> (mg/g)</b>	<b>n</b>	<b>r</b>	<b>X<sub>10</sub> (mg/g)</b>
15	11,2	0,729	0,985	59,8
25	3,12	1,07	0,918	36,3
35	0,912	1,46	0,965	26,5
<b>Influence de la forcé ionique à 25°C</b>				
<b>Medio</b>	<b>K<sub>f</sub> (mg/g)</b>	<b>n</b>	<b>r</b>	<b>X<sub>10</sub> (mg/g)</b>
H <sub>2</sub> O	3,12	1,07	0,918	36,3
KCl 0,01M	7,31	0,804	0,988	46,5
KCl 0,1 M	8,50	0,746	0,989	47,3

**Tableau III.12 :- Paramètres de l'équation de Freundlich correspondant à l'adsorption du penconazole par les échantillons Fe-MCM-41**

L'analyse des tableaux III.11 et III.12 nous montre que les valeurs de K<sub>f</sub> varient entre 11,8 mg / g et 20,8 mg / g pour l'adsorption du penconazole par les échantillons MMT-CTAB et entre 0,912 mg / g et 11,2 mg / g pour l'adsorption du pesticide sur les échantillons Fe-MCM-41.

En ce qui concerne l'influence de la température du milieu sur le processus d'adsorption par l'échantillon MMT-CTAB, les valeurs de K<sub>f</sub> ne montrent pas de tendance claire de comportement. Toutefois, dans le cas de l'étude d'adsorption par l'échantillon de Fe-MCM-41 nous observons que la quantité de pesticide retenue diminue de manière significative lorsque la température du milieu augmente, passant de 11,2 mg / g pour l'adsorption à 15 °C à 0,912 mg / g dans le cas de l'adsorption à 35 °C.

L'analyse des données liées à l'étude de l'influence de la force ionique montrent que les valeurs de K<sub>f</sub> augmentent à mesure que la concentration de KCl du milieu augmente passant d'une valeur de 11,8 mg / g à 15 3 mg / g dans l'eau et dans la solution 0,1 M de KCl, respectivement dans le cas de l'adsorption par l'échantillon MMT-CTAB , et de 3,12

---

mg / g à 8,50 mg / g pour le cas de l'adsorption par Fe-MCM-41 dans les mêmes conditions .

Il est à noter que dans tous les cas, les valeurs de  $K_f$  obtenues pour les échantillons MMT-CTAB sont supérieures à celles obtenues pour les échantillons de Fe-MCM-41, confirmant ainsi la grande affinité de la surface de l'argile organique pour les molécules de penconazole, quelle que soit la température ou la présence de KCl dans le milieu.

Étant donné que  $K_f$  exprime la quantité de pesticide retenue à une concentration d'équilibre de 1 mg / L, les valeurs du paramètre  $X_{10}$  sont analysés pour obtenir des informations supplémentaires dans la zone des  $C_e$  élevées.

Concernant l'influence de la température, et compte tenu des valeurs de  $X_{10}$  des tableaux III.11 et III.12, il a été confirmé qu'en diminuant la température de 35 à 15 °C, la quantité de penconazole retenue par les échantillons MMT-CTAB augmente. Ainsi, nous pouvons conclure que l'adsorption de ce pesticide, aussi bien par l'argile modifiée que par le matériau mésoporeux s'effectue selon un processus exothermique qui est favorisé au fur et à mesure qu'augmente la force ionique du milieu. Enfin les valeurs de  $X_{10}$  obtenues dans le cas de l'adsorption par MMT-CTAB sont dans tous les cas supérieures au double de ceux calculés pour le matériau mésoporeux.

En observant les valeurs du Tableau III.1 on constate que toutes les valeurs du paramètre  $n$  obtenus dans les différentes conditions d'étude pour les échantillons MMT-CTAB sont inférieurs à 1, ce qui confirme que les isothermes d'adsorption du penconazole par les échantillons de l'argile sont de type **L** comme nous l'avons proposé ultérieurement .ces isothermes se retrouvent quand les molécules adsorbées ne subissent pas une forte concurrence des molécules de l'eau , ce qui explique la forte affinité pour l'adsorbant à faibles concentration . Cependant, en augmentant la concentration de la solution, ceux sont les centres actifs qui sont limitatifs et donc l'adsorption diminue.

Les valeurs de  $n$  obtenues lors de l'étude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du penconazole par les échantillons Fe-MCM-41, Tableau III.2, étaient de 0,729 pour l'adsorption à 15°C et de 1,07 et 1,46 pour l'adsorption à 25 et 35 °C respectivement. Ces valeurs indiquent que les molécules de penconazole présentent à basse température une plus grande affinité pour la surface de Fe- MCM-41

donnant lieu à une isotherme de type **L**. Par contre, lorsque la température augmente, il y a augmentation de la concurrence avec les molécules du solvant pour les sites actifs de

l'adsorbant en diminuant ainsi l'affinité des molécules pour la surface de ce matériau obtenant ainsi une isotherme de type S.

Enfin, il est à noter que toutes les valeurs obtenues pour  $n$  en solution saline 0,01 M et 0,1M KCl étaient inférieures à 1, ce qui confirme ce qui précède en ce qui concerne l'affinité plus élevée des adsorbants étudiés pour les molécules de penconazole en présence de cet l'électrolyte.

### III.2.1.4.4 :- Études du processus de désorption

Opérant comme décrit au paragraphe II.1.3.4 nous avons obtenus les pourcentages de penconazole libéré par les échantillons MMT-CTAB et MCM- Fe tant en milieu aqueux qu'en solution saline . ces résultats sont exposés dans les tableaux III.14 et III.15 et les courbes les représentants sur les figures III.34 et III.35

No	% DESORPTION					
	Lavage	MM-CTAB			MCM-41-Fe	
s		EAU	KCl 0,01 M	KCl 0,1 M	EAU	KCl 0,01 M
1	13,54	6,55	5,00	26,79	10,73	11,33
2	24,37	15,06	9,44	41,59	21,44	23,33
3	33,18	22,34	13,16	51,43	31,06	28,86
4	39,55	28,66	15,85	56,93	34,92	33,68
5	44,61	33,52	17,88	60,56	41,50	38,64
6	48,57	38,28	19,46	62,78	48,23	42,11
7	52,31	42,29	20,63	64,76	52,63	46,25
8	55,24	45,44	21,58	66,38	55,55	48,35

**Tableau III.14 :- désorption du penconazole par les échantillons MMT-CTAB et MCM-Fe en milieu aqueux et en milieux salin.**

Les données présentées dans le tableau ci-dessus indiquent les pourcentages de libération du penconazole qui varient de 21,58 pour le cas de la désorption en milieu KCl 0,1M par l'argile organique à 66,38 pour la désorption en milieu Salin par le matériau mésoporeux.

En comparant les pourcentages de pesticide désorbé par les des deux adsorbants, et dans les différents milieux, on constate que l'échantillon MMT-CTAB, présente dans tous les cas des valeurs inférieures a celles obtenues pour l'échantillon Fe-MCM-41

En ce qui concerne l'influence de la force ionique sur le procédé de désorption du penconazole, les résultats mettent en évidence le fait que la présence de KCl dans le milieu

rend difficile la libération des molécules de pesticides, voyant ainsi le pourcentage libérée qui diminue quand la concertation de l'électrolyte augmente.

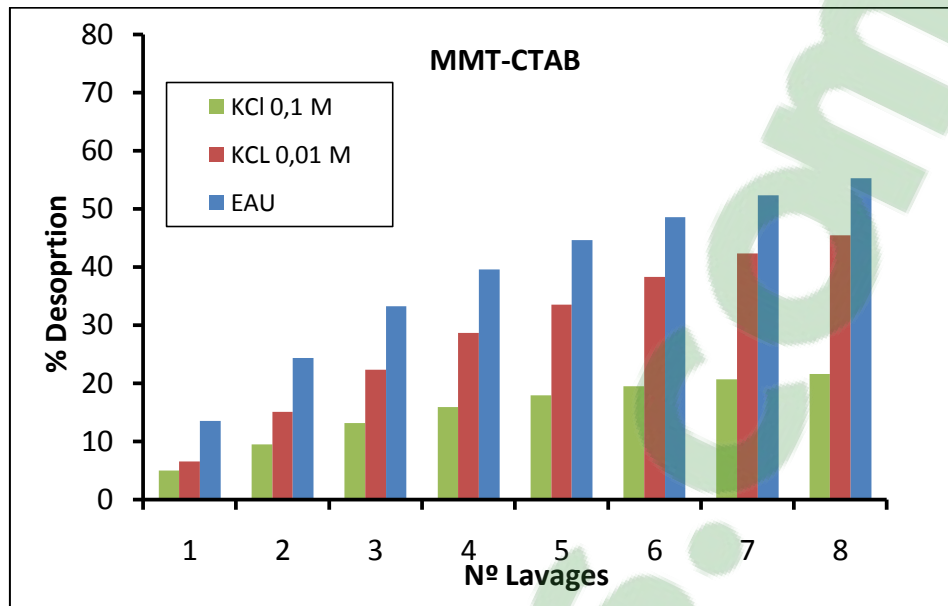


Figure III.34:- désorption du penconazole par MMT-CTAB en solution ionique et non ionique

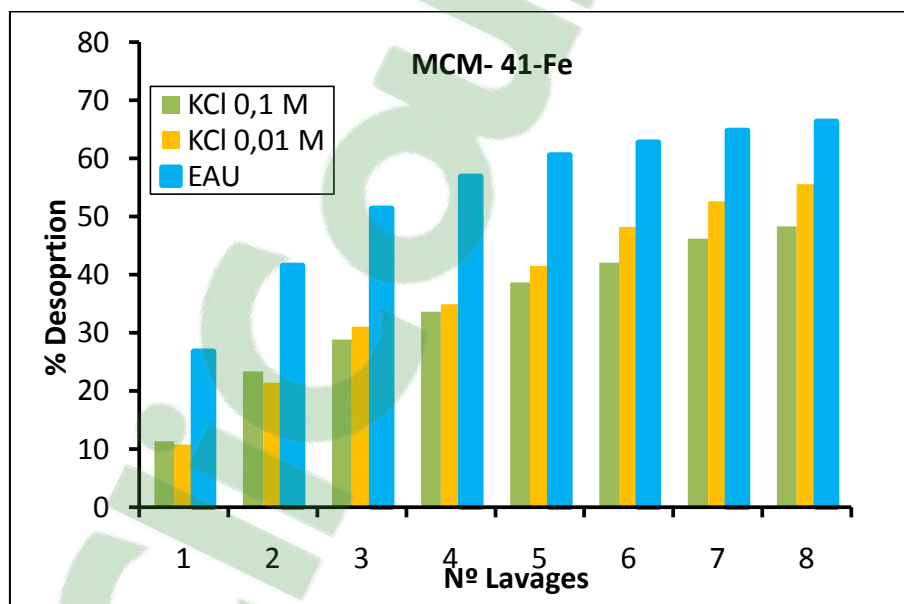


Figure III.35:- désorption du penconazole par MMT-CTAB en solution ionique et non ionique.

La zone de charge spatiale s'étend le long d'une région d'amplitude variable en fonction de la concentration en ions de la solution. Si la solution ionique est diluée, la zone de

---

charge s'étend sur de grandes distances, et la suspension est maintenue stable. Toutefois, la longueur de cette zone diminue avec l'augmentation de la concentration de charges, de sorte qu'il peut y arriver un moment où la solution est suffisamment concentrée pour que soit favorisée la compression de la double couche électrique et la zone de charge spatiale devient si petite qu'elle permet aux particules de se rapprocher les unes des autres, et les forces d'attraction deviennent supérieures en amplitude aux forces répulsives.

#### IV.- CONCLUSION

---

Nous considérons que nous avons pu atteindre les objectifs que nous nous sommes fixés tant dans la compréhension des structures des matériaux adsorbants naturels tel que l'argile, l'argile modifiée et les matériaux mésoporeux que dans le processus de décontamination dû à l'adsorption par ces matériaux.

Nous avons dans la première partie de ce travail montré les techniques nécessaires auxquelles doit être soumis un matériau quel qu'il soit avant son utilisation comme adsorbant. Nous avons étudié les différentes techniques qui permettent la synthèse, la modification, aussi bien que toute la caractérisation de matériaux adsorbants, ces techniques sont une nécessité car c'est la garantie de la reproductivité des expériences que nous avons menées.

Toutes les expériences d'adsorption que nous avons étudiées peuvent être étendues aux matériaux de même type mais peuvent donner des résultats différents si l'analyse physico-chimique des adsorbants ne donne pas la même structure et les mêmes caractéristiques physico-chimiques.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié et avons pu montrer l'intérêt de l'utilisation d'un matériau local qu'est la bentonite de Maghnia dans la dépollution de l'eau contaminée par le paraquat qui est un herbicide largement utilisé à travers le monde y compris en Algérie.

Nous avons pu démontrer que ce pesticide est rapidement adsorbé par la bentonite que nous avons utilisé, une qualité très importante quand il s'agit de décontaminer de grandes quantités d'eau.

L'étude des isothermes a montré une grande capacité de rétention de l'argile de Maghnia vis-à-vis du paraquat, une capacité suffisamment importante pour être exploitée à échelle réelle. D'autant plus que les concentrations que nous avons utilisées dans l'étude de la cinétique et dans la détermination des isothermes est souvent plus importantes que les quantités qui peuvent être retrouvées naturellement dans l'eau par pollution agricole mais qui peuvent même être dépassées en cas d'accident industriel ou autre.

Toujours dans cette partie concernant l'adsorption du paraquat par la bentonite, nous avons pu mettre au point un système continu de décontamination. Nous considérons cette mise au point d'une importance capitale car permettant de traiter de grandes quantités d'eau polluées par le paraquat particulièrement en cas d'accident. Les calculs que nous avons faits

---

pour la réalisation du procédé peuvent être proportionnellement amplifiés pour réaliser une station à plus grande échelle.

En plus de l'utilité de ce système ainsi d'ailleurs que la capacité d'adsorption que présente l'argile que nous avons utilisé, celle-ci, après saturation avec le paraquat, peut être utilisée directement comme source de paraquat car comme nous l'avons montré, elle peut libérer le pesticide qu'elle contient à différentes vitesses selon les conditions de température et de milieu dans lesquels elle se trouve, alors que jusque là l'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif, d'un coût plus élevé et non recyclable.

Cette même argile saturée en pesticides qui présente déjà une prédisposition à la désorption sans qu'elle ne soit instantanée peut faire l'objet d'une étude pour la réalisation de système à libération contrôlée. Procédé qui est actuellement à l'avant-garde de la recherche sur la préservation de l'environnement par l'utilisation rationnelle des pesticides.

Dans la dernière partie de cette étude nous avons pu montrer que la bentonite de Maghnia en plus de l'intérêt qu'elle présente en tant que telle, elle peut subir des modifications qui lui confèrent de nouvelles caractéristiques.

En effets les tests que nous avons faits montrent qu'elle ne présente aucune affinité au penconazole mais après modification avec un surfactant par une technique qui n'est pas compliquée nous avons vu toutes les possibilités qu'elle offre pour la rétention de ce pesticide. Ce changement intervient grâce aux propriétés du surfactant qui permet un gonflement des espaces interlamellaires.

Nous avons utilisé le même surfactant pour la synthèse d'un matériau mésoporeux afin de comparer les propriétés adsorbantes vis-à-vis du penconazole des deux matériaux et avons donc montré que malgré l'importance des mésoporeux dans beaucoup d'applications, et malgré leur faible coût et la relative facilité de les obtenir, nous avons montré que dans ce que nous avons entrepris il serait plus judicieux d'utiliser l'argile modifiée plus économique encore et permettant une plus grande élimination du penconazole. Reste qu'il serait intéressant de faire l'étude de la libération contrôlée ou normalement les mésoporeux qui sont des matériaux entièrement de synthèse présentent de meilleures dispositions car ils permettent l'introduction des molécules pour lesquelles on porte l'intérêt directement pendant la synthèse.

En plus de ce que nous avons exposé dans cette conclusion, il est intéressant de citer le fait que par la préparation de cette thèse, nous avons pu approcher un nouveau domaine de



---

recherche qu'est la préservation de l'environnement notamment par le coté contamination – décontamination des pesticides.

Les perspectives qu'ouvre ce travail sont nombreuses, nous pouvons œuvrer pour les mises au point de méthodes et de matériaux pour la décontamination des eaux contaminées par d'autres pesticides. Comme les caractérisations des matériaux utilisées et l'étude de leur aptitudes à retenir des pesticides est la même que celle utilisé lors de l'étude des sols, nous pouvons continuer à travailler pour la détermination du comportement des pesticides vis-à-vis de n'importe quel sol et donc mener une recherche pratique pour prévoir les différentes pollutions potentielles des sols dont souffre beaucoup de pays.

Ce travail ouvre également une perspective sur la synthèse ou la préparation des systèmes a libération contrôlée dont tout laboratoire qui s'intéresse a l'environnement considère comme un objectif puisqu'il touche à la préservation de la qualité de vie de l'homme.

---

## *BIBLIOGRAPHIE*

1. **mondiale, banque.** banque mondiale . *bancomundial*. [En ligne] [Citation : 25/09/2013 septembre 2013.] <http://datos.bancomundial.org/>.

- 
2. *Vieillissement cutané environnemental*. **S. Boisnic, \*, M.-C. Branchet**. 242–247, EMC-Dermatologie Cosmétologie 2, p. 2005.
  3. *Exposition prolongée à la pollution atmosphérique et mortalité par pathologies respiratoires*. **Eilstein, D.** 2, 2010, Vol. 50, pp. 51-61.
  4. *Eczema, respiratory allergies, and traffic-related air pollution in birth cohorts from small-town areas*. **Ursula Krämer, and all**. 2009, Journal of Dermatological Science, 56, pp. 99-105.
  5. *Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants*. **Anna Gomez-Gutierrez Eva Garnacho, Josep M. Bayona , Joan Albaiges**. 2007, Environmental Pollution, pp. 396-408.
  6. *Ecological Quality Status of the soft-bottom communities on the algerian coast: General patterns and diagnosis*. **Samir Grimes, Thierry Ruellet , Jean-Claude Dauvin , Zitouni Boutiba**. 2010, Marine Pollution Bulletin, 60, pp. 1969–1977.
  7. **Munaron, Dominique et Nathalie Tapié, Hélène Budzinskib, Bruno Andral, Jean-Louis Gonzalez**. Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. December 2012, Vol. Volume 114, pp. 82–92.
  8. **Parsons, D.W., Witt, J.M.** *Pesticides in the Groundwater I the United States of America: A Report of a 1988 Survey of State Lead Agencies*. s.l. : Oregon State University Extension Service, Corvallis, OR., 1988.
  9. **Oost, Ron van der, Beyer, Jonny et Vermeueln, Nico P.E.** Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environmental Toxicology and Pharmacology* . 2003, Vol. 13, pp. 57-149.
  10. **Bayne BL, Brown DA, Burns K, Dixon DR, Ivanovici A, Livingstone DR, Lowe DM, Moore MN, Stebbing ARD, Widdows J.** *Ecological consequences of stress. 4 Biochemical Measurements*. New York, p 81-140 : Praeger Publishers, New York, 1985. pp. 81-140.
  11. **Karin Berga, Pål Puntervoll, Jarle Klungsoyr, Anders Goksøyr**. Brain proteome alterations of Atlantic cod (*Gadus morhua*) exposed to PCB 153. *Aquatic Toxicology*. octobre 2011, Vol. 105, pp. 206-207.
  12. **FAO** . Archives de documents de la FAO. [En ligne] [Citation : 10 novembre 2013.] <http://www.fao.org/docrep/w1604f/w1604f03.htm>.
  13. **FAO**. Series cronológicas y de datos con relación a la alimentación y la agricultura. [En ligne] 2012. <http://www.fao.org/economic/ess/ess-publications/ess-yearbook/yearbook2012/es/>.
  14. **Jean, PIART**. Etude expérimentale des phénomènes de dégradation de ceartin pesticides organiques de synthèse. *Cah. O.R.S.T.O.M., sét. Biol*. 1978, Vol. XIII, 1.
  15. **Ahangar, A.G., Smernik, R.J., Kookana, R.S. et Chittleborough, D.J.** Separating the effects of organic matter-mineral interactions and organic matter chemistry on the sorption of diuron and phenanthrene. *Chemosphere*, 72, 886-890. 2008, Vol. 72, pp. 886-890.

- 
16. **Edwards, A.P. et Bremner, J.M.** Microaggregates in soils. *J. Soil Sci.* 1967, Vol. 18, pp. 64-73.
17. **Dipakshi Sharmaa, Avinash Nagpal , Yogesh B. Pakaddeb, Jatinder Kaur Katnoria.** Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review. *Talanta.* 2010, Vol. 82, pp. 1077–108.
18. **Arias-Estevez, Manuel, et al.** The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 123 (2008) 247–260. 2008, Vol. 123, pp. 247-260.
19. *Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto Ayous (Triplochiton schleroxylon) sawdust.* **Charles Péguy Nanseu-Njiki, Gustave Kenne Dedzo, Emmanuel Ngameni.** 2010, *Journal of Hazardous Materials* 179 , pp. 63–71.
20. *Quaternary herbicides retention by the amendment of acid soils with a bentonite-based waste from wineries.* **M. Pateiro-Moure, J.C. Nóvoa-Muñoz, M. Arias-Estévez, E. López-Periago, E. Martínez-Carballo, J. Simal-Gándara.** 2009, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 769–775, pp. 769-775.
21. *Paraquat adsorption onto clays and organoclays from aqueous solution.* **Y. Seki, K. Yurdakoç.** 2005, *Journal of Colloid and Interface Science* 287 , pp. 1-5.
22. **INCHEM.** *Pesticide residues in food: 1986 evaluations, Part II Toxicology. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues.* rome : inchem, 1986.  
<http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v86pr14.htm..>
23. *Cancer-related genes transcriptionally induced by the fungicide penconazole.* **Stefania Perdichizzi, Maria Grazia Mascolo, Paola Silingardia, Elena Morandia, Francesca Rotondob, Angela Guerrinia, Luciana Pretec, Monica Vaccar, Annamaria Colaccia.** 1, Volume 28, Issue 1, February 2014, Pages 125–130, *Toxicology in Vitro*, Vol. 28, pp. 125-130.
24. *Toxicity profiles in mice treated with hepatotumorigenic and non-hepatotumorigenic triazole conazole fungicides: Propiconazole, triadimefon, and myclobutanil.* **Allen, J.W. , Wolf, D.C., George, M.H., Hester, S.D., Sun, G., Thai, S.-F., Delker, D.A., Moore, T., Jones, C., Nelson, G., Roop, B.C., Leavitt, S., Winkfield, E., Ward, W.O., Nesnow, S.** 7, 2006, *Toxicologic Pathology*, Vol. 34, pp. 853-862.
25. *Effect of conazole fungicides on reproductive development in the female rat .* **John C. Rocketta, Michael G. Narotskya,** 4, Volume 22, Issue 4, November 2006, Pages 647–658 : s.n., novembre 2006, *Reproductive Toxicology*, Vol. 22, pp. 647–658.
26. **OMS.** *Pesticide residues in food: 1992 evaluations Part II Toxicology. (Pesticide residues in food: 1992 evaluations Part II Toxicology)* . 1992.
27. **Waechter, F., Bentley, P. & Stäubli, W.** *The effect of penconazole on drug metabolizing enzymes in the livers of male rats and mice.* Ciba-Geigy Ltd., Basle,, Ciba-Geigy Ltd., Basle,. basle : s.n., 1985.

- 
28. *Photocatalytic degradation of triazophos in aqueous titanium dioxide suspension: identification of intermediates and degradation pathways.* **T. Aungpradit, P. Sutthivaiyakit, D. Martens, S. Sutthivaiyakit, A.A.F. Kettrup.** 2007, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 146, pp. 204–213.
29. *Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes.* **A.L. Ahmad, L.S. Tan, S.R.A. Shukor.** 151, 2008), *J. Hazard. Mater.*, pp. 71–77.
30. *Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol.* **P. Saritha, C. Aparna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu.** 2007, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 149, pp. 609–614.
31. *Activated Charcoal: Preparation, characterisation and Applications.* **Ansari, R. et Mohammad-Khan, A.** 4, 2009, *J. of Chem Tech. Research*, Vol. 1, pp. 859-864.
32. *Freundlich and Langmuir Isotherms Parameters for Adsorption of Methylene Blue by Activated Carbon Derived from Agrowastes.* **F.O., Okeola et E.O., Odebunmi.** 3, 2010, *Advances in Natural and Applied Sciences*, Vol. 4, pp. 281-288.
33. *Some Langmuir and Freundlich parameters of adsorption studies of chlorpheniramine maleate.* **Tella, A.C et Owalude, S.O.** 8, 2007, *Research J. of Applied Sciences*, Vol. 2, pp. 875-878.
34. **FLOGEAC, Karine.** *THESE DE DOCTORAT* . s.l. : université de reims, 2004.
35. **Boer, J.H. De.** *The Dynamical Character of Adsorption.* Oxford : Clarendon Press, Oxford , 1953.
36. **Brunauer, S.** *The Adsorption of Gases and Vapors.* Princeton : Princeton University Press, Princeton , 1945. pp. 3-6.
37. *Anomalous water: a possible explanation of its formation and nature.* **M. Prigogine, J.J. Fripiat.** 1, 1971, *Chemical Physics Letters*, Vol. 12, pp. 107–109.
38. *Adsorption of gases in multimolecular layers.* **S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller.** 1938, *J Am Chem Soc*, Vol. 60, pp. 309–319.
39. **Singer, S.J.** 1948, *J. Chem. Phys.*, Vol. 16, p. 872.
40. *The application of the modified BET equation to multimolecular adsorption from solution.* **Gu, Tiren.** 2, 1982, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 85, pp. 601–603.
41. *Efficiency of transition metal modified akadama clay on cesium removal from aqueous solutions.* **Dahu Ding, Zhongfang Lei, Yingnan Yang, Zhenya Zhang.** 2014, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 236, pp. 17–28.
42. *Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay.* **Ming-qin Jiang, Xiao-ying Jin, Xiao-Qiao Lu, Zu-liang Chen.** 1-3, 2010, *Desalination*, Vol. 252, pp. 33–39.
43. *Adsorption of chloridazon from aqueous solution on heat and acid treated sepiolites.* **E. González-Pradas, M. Socías-Viciano, M.D. Ureña-Amate, A. Cantos-Molina, M. Villafranca-Sánchez.** 9, mai 2005, *Water Research*, Vol. 39, pp. 1849–1857.

- 
44. *Effects of ionic strength and temperature on adsorption of atrazine by a heat treated kerolite.* **M.D. Ureña-Amate, M. Sociás-Viciana, E. González-Pradas, M. Saifi.** 1, 2005, *Chemosphere*, Vol. 59, pp. 69–74.
45. *Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth.* **W.T. Tsai, K.J. Hsien, Y.M. Chang, C.C. Lo.** 2005, *Bioresource Technology*, Vol. 96, pp. 657–663.
46. *Removal of paraquat from synthetic wastewater using phillipsite–faujasite tuff from Jordan.* **Khalil M. Ibrahim, Haneen A. Jbara.** 2009, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 163, pp. 82–86.
47. *Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite.* **A. Ramesh, H. Hasegawa, T. Maki, K. Ueda.** 2007, *Separation and Purification Technology*, Vol. 56, pp. 90–100.
48. *Paraquat adsorption onto clays and organoclays from aqueous solution.* **Y. Seki, K. Yurdakoç.** 2005, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 287, pp. 1–5.
49. *Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent.* **G. Zuhra, M.I. Bhangar, Mubeena Akhtar, Farah N. Talpur, Jamil R. Memon.** 1-3, 2008, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 138, pp. 616–621.
50. **Bala, Dr Rajasekhar.** *Methylene blue adsorption by pyrolytic tyre char.* Division of Environmental Science and Engineering, NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE . 2008.
51. *Simultaneous adsorption of a mixture of paraquat and dye by NaY zeolite covered with alkylsilane.* **Hadi Nur, Amir Faizal Naidu Abdul Manan, Lim Kheng Wei, Mohd Nazlan Mohd Muhid, Halimaton Hamdan.** 2005, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 117, pp. 35-40.
52. *Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by MCM-41.* **Qingdong Qin, Jun Ma et Liu, Ke.** 2007, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 315, pp. 80–86.
53. *Study of Methylene Blue adsorption on keratin nanofibrous membranes.* **A. Aluigia, F. Rombaldonib, C. Tonettib, L. Jannokec.** 2014, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 268, pp. 156–165.
54. *Development of an algerian material montmorillonite clay — Intercalation with selective long chain alkylammonium cations (Octadecyltrimethylammonium, Cetylpyridium and Tetrabutylammonium) and with tellerium complexes.* **M. Boufatit, H. Ait-Amar, W.R. Mc Whinnie.** 2008, *Desalination*, Vol. 223, pp. 366–374.
55. *Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study.* **Aicha Khenifi, Bouberka Zohra, Bentaleb Kahina, Hamani Houari, Derriche Zoubir.** 2009, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 146, pp. 345–354.
56. *Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite.* **O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, E. Mentasti.** 2008, *Applied Clay Science* 38 (2008) 227–236, Vol. 38, pp. 227–236.

- 
57. *Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review.* **Krishna Gopal Bhattacharyya, Susmita Sen Gupta.** 2008, *Advances in Colloid and Interface Science* , Vol. 140, pp. 114–131.
58. **REINHOLDT, Marc.** *Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllosilicat de type Montmorillonite.* . s.l. : UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE , 2001. These de doctorat.
59. *Development of an Algerian material montmorillonite clay. Adsorption of phenol, 2-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes.* **M. Boufatit, H. Ait-Amar, W.R. Mc Whinnie.** 2007, *Desalination* , Vol. 206, pp. 394–406.
60. *Modification of montmorillonite with cationic surfactant and application in electrochemical determination of 4-chlorophenol.* **Hongyu Yang, Xiaojiang Zheng, Wensheng Huang, Kangbing Wu.** 2008, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 65 , pp. 281–284.
61. *Development of an algerian material montmorillonite clay — Intercalation with selective long chain alkylammonium cations (Octadecyltrimethylammonium, Cetylpyridium and Tetrabutylammonium) and with tellerium complexes.* **Boufatit, M., Ait-Amar, H. et Whinnie, W.R. Mc.** 2008, *Desalination* 223 , pp. 366–374.
62. *Analysis of tetramethylammonium montmorillonite and retention of toluene from aqueous solution.* **Vidal, N.C., Volzone, C.** 2009, *Applied Clay Science* , Vol. 45, pp. 227–231.
63. *Sorption of perfluorooctane sulphonate on organo-montmorillonites.* **Zhou, Q., deng, S., Yu, Q., Zhang, Q., Yu, G., Huang, J., He, H.** 2010, *Chemosphere* , Vol. 78, pp. 688–694.
64. *The equilibrium and kinetics studies of flurbiprofen adsorption onto tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM).* . **Akcay, G., Kilinc, E., Akcay, M.** 2009, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 335, pp. 189–193.
65. *Sorption and cosorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tannic acid by organo-clays.* **Dentel, S.K., Jamrah, A.I., Sparks, D.L.** 1998, *Water Research* , Vol. 32, pp. 3689–3697.
66. *Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of Acid Orange 10 and lead ions.* . **Jovic-Jovicic, N., Milutinovic-Nikolic, A., Bankovic, P., Mojovic, Z., Zunic, M., Grzetic, I., Jovanovic, D.** 2010, *Applied Clay Science* , Vol. 47, pp. 452–456.
67. *Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite.* **Wibulswas, R.** 2004, *Separation and Purification Technology* , Vol. 39, pp. 3–12.
68. **Koswojo, R., Utomo, R.P., Ju, Y.H., Ayucitra, A., Soetaredjo, F.E., Sunarso, J., Ismadji, S.,** 2010, *Applied Clay Science* , Vol. 48, pp. 81–86.
69. *Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions:.* **Seung Mok Lee, Diwakar Tiwari.** 2012, *Applied Clay Science* , Vol. 59-60, pp. 84–102.
70. *Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite-based inorgano-organo composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation.* **Lizhong Zhu, Senlin Tia, Jianxi Zhu, YaoSh.** 2007, *Journal of Colloid and Interface Science* , Vol. 315, pp. 191–199.

- 
71. **J. S. Beck, C. W. Chu, I. Johnson, C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth y J. Vartuli,**. *Synthesis of mesoporous crystalline material*. 5,108,725, [éd.] U. S. Patent. USA, 1992 .
72. *Study of the influence factors on the synthesis of Fe-MCM-48 with binary mixed cationic and anionic surfactants*. **Wei Zhao, Lingdong Kong , Yunfei Luo , Quanzhi Li**. 2007, *Microporous and Mesoporous Materials* , Vol. 100, pp. 111–117.
73. *One-pot synthesis of mesoporous organosilicas using sodium silicate as a substitute for tetraalkoxysilane*. **Yu, Ningya, et al**. 2004, *Microporous and Mesoporous Materials* 72 (2004) 25–32, pp. 25–32.
74. *Synthesis of ordered mesoporous materials using surfactantliquid crystals or micellar solutions*. **Palmqvist, Anders E.C**. 2003, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* , Vol. 8, pp. 145–155.
75. *Preparation of mesoporous Al-MCM-41 with stable tetrahedral aluminum using ionic liquids as a single template*. **Caihua Liu, Xinyu Yu, Jianguo Yang , Mingyuan He**. 2007, *Materials Letters* 61 , pp. 5261–5264.
76. *Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization*. **M. Manzano, V. Aina , C.O. Arean , F. Balas , V. Cauda , M. Colilla ,M.R. Delgado , M. Vallet-Reg**. *Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization* : s.n., 2008, *Chemical Engineering Journal* , Vol. 137, pp. 30–37.
77. *Preparation and characterization of Fe-MCM-41 catalysts employed in the degradation of plastic materials*. **A. De Stefanis, S. Kaciulis, L. Pandolfi**. 1,2, 2007, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 99, pp. 140–148.
78. *Room temperature efficacious synthesis of diphenylmethane over Fe/Al-MCM-41 catalysts*. **Muthuraj Esther Leena Preethia, Thiripuranthagam Sivakumara , Muthiahpillai Palanichamib**. 10, 2010, *Catalysis Communications*, Vol. 11, pp. 876–879.
79. *Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution using Fe-MCM-41 as catalyst*. **Bingyan Lan, Ruihuan Huang, Huihua Yan, Gaozu Liao, Xi Wang, Qiuyun Zhang**. 2013, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 2019, pp. 346–354.
80. *Fe-MCM-41 nanoparticles as versatile catalysts for phenol hydroxylation and for Friedel–Crafts alkylation*. **Yanqiu Jiang, Kaifeng Lin, Yining Zhang, Jie Liu, Guanghua Li, Jianmin Sun, Xianzhu Xu,**. 2012, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 445–446, pp. 172–179.
81. *Adsorption of Cu<sup>2+</sup> on spherical Fe-MCM-41 and its application for oxidation of adamantane*. **K.M. Paridaa, Suresh K. Dashb**. 1-3, 2010, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 179.
82. *MCM-41 impregnated with active metal sites: Synthesis, characterization, and ammonia adsorption*. **Amanda M.B. Furtado, Yu Wang, T. Grant Glover, M. Douglas LeVan**. 2-3, 2011, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 142, pp. 730–739.



- 
83. *Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation.* **S. Korichi, A. Elias, A. Mefti.** 2009, *Applied Clay Science*, Vol. 42, pp. 432–438.
84. *Adsorption of poly(4-vinylpyridine) onto bentonites.* **M. Bacquet, B. Martel, M. Morcellet, K.I. Benabadji, K. Medjahed, A. Mansri, A.-H. Meniai, M. Bencheikh Lehocine.** 2004, *Materials Letters*, Vol. 58, pp. 455–459.
85. *Granular inorgano-organo pillared clays (GIOC)s: Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions.* **Benamar Cheknanea, Omar Bourasc, Michel Baudua, Jean-Philippe Baslya, Aicha Cherguelainec.** 2010, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 528–534, Vol. 158, pp. 528–534.
86. *Synthesis of nano-sized mesoporous silicas with metal incorporation.* **Man-Chien Chaoa, et al.** 2004, *Catalysis Today* 97, pp. 81–87.
87. **Primo Yufera, E.y Carrasco Dorrien.** *Química Agrícola. Suelos y Fertilizantes.* s.l. : Alhambra. Madrid. Vol. 1.
88. *Sorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite.* . **Wang, Li, Wang, A.** 2008, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 160, pp. 173–180.
89. *Montmorillonite modified with liquid crystalline diol hydrochlorides: preparation and characterization.* **Brnardic M., Huskic M., Zigon M., Ivankovic,.** 2008, *J. of Non-Cryst. Solids*, Vol. 354, pp. 1986-1991.
90. *Evolution of surface properties in a bentonite as a function of acid and heat treatments.* **González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, E., Villafranca-Sánchez, M., Del Rey-Bueno, F., Valverde-García, A., García-Rodríguez, A.** 1991, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 52, pp. 211–218.
91. *Metakaolin as cementitious material: history, scours, production and composition. A comprehensive overview.* **Rashad, A.M.** 2013, *Construction and Building Materials* 41,, Vol. 41, pp. 303–318.
92. *Interaction of alkylamines with different types of layered compounds.* . **Legaly, G.** 1986, *Solid State Ionics*, Vol. 22, pp. 43–51.
93. *Intercalation of polyfluorinated surfactants into clay minerals and the characterization of the hybrid compounds.* . **Yui, T., Yoshida, H., Tachibana, H., Tryk, D.A., Inoue, H.** 2002, *Langmuir*, Vol. 18, pp. 891–896.
94. **Semra Karaca, 1 Ahmet Gürses,2 and Mehtap Ejder Korucu1.** *Investigation of the Orientation of CTA+ Ions in the Interlayer of CTAB Pillared Montmorillonite.* s.l. : <http://dx.doi.org/10.1155/2013/274838>., 2013. Vol. 2013. 274838.
95. *FTIR investigation of CTAB–Al–montmorillonite complexes.* **Weihong Xuea, Hongping He, Jianxi Zhua, Peng Yuan.** 3-4, Volume 67, Issues 3–4, July 2007, Pages 1030–1036 2007, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 67, pp. 1030–1036.

- 
96. *Organophilic worm-like ruthenium nanoparticles catalysts by the modification of CTAB on montmorillonite supports.* Limei Zhou, Xiaolong Qi, Xiaohui Jiang, Yafen Zhou, Haiyan Fu, Hua Chen. 2013, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 392, pp. 201–205.
97. *From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis.* Corma. 1997, Chem. Rev., pp. 2373–2419.
98. **Chen-Yang.** 1, Chen-Yang, Electrochemical and Solid-State Letters, 8 -1, F1-F4, 2005. : s.n., 2005, , Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 8.
99. *Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution using Fe-MCM-41 as catalyst.* Bingyan Lan, Ruihuan Huang, Huihua Yan, Gaozu Liao, Xi Wang, Qiuyun Zhang. 2013, Chemical Engineering Journal, Vol. 19, pp. 346–354.
100. *Humidity sensitive behavior of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-loaded mesoporous silica MCM-41.* Mansoor Anbiaa, Mohsen Neyzhdara, Ali Ghaffarinejad. 2014, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 193, pp. 225–229.
101. *Reporting physisorption data for gas/solid system.* Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscow, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniewska, T,. 1985, Pure & Applied Chemistry , Vol. 57, pp. 603–619.
102. *Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (mongolia).* J. Temuujin, Ts. Jadamba, G. Burmaa, Sh. Erdenechimeg, J. Amarsanaab, K.J.D. MacKenzie. 2, 2004, Ceramics International, Vol. 30, pp. 251–255.
103. *Development of an Algerian material montmorillonite clay. Adsorption of phenol, 2-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes.* Boufatit, M., Ait-Amar, H. et McWhinnie, W.R. [éd.] Desalination 206 (2007) 394–406. 2007, Desalination , Vol. 206, pp. 394–406.
104. *Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite.* Madejova, J., Bujdak, J., Janek, M., Komadel,. 1998, Spectrochimica Acta A 54, , Vol. 54, pp. 1397–1406.
105. *Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterization of its acid activation products.* Gates, W.P., Anderson, J.S., Raven, M.D., Churchman, G.J. 2002, Applied Clay Science , Vol. 20, pp. 189–197.
106. *Raman spectroscopic study of organo-montmorillonites.* H. He, R.L. Frost, Y.F. Xi, J. Zhu. 2004, J. Raman Spectrosc, Vol. 35, pp. 316–323.
107. *Surface and interface physicochemical aspects of intercalated organo-bentonite.* Ceyda Bilgiça, Demet Topaloğlu Yazıcıa, Naile Karakehya, Hayrullah Çetinkayaa, Ajay Singh, Mohamed M. Chehimi. 2014, International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 50, pp. 204–210.
108. *Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing.* Guang Yan, Yanxi Deng, Jie Wang. 5, 2014, Ceramics International, Vol. 40, pp. 7401–7406.

- 
109. *Thermal stability and hot-stage Raman spectroscopic study of Ca-montmorillonite modified with different surfactants: A comparative study.* **Zhiming Suna, Yuri Park, Shuilin Zheng, Godwin A., Ayoko, Ray L Frost.** 2013 : s.n., 2013, Frost Thermochemica Acta , Vol. 569, pp. 151–160.
110. *Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study.* **Didi, M.A., Makhoukhi, B., Azzouz, A., Villemin, D.** 2009, Applied Clay Science, Vol. 42, pp. 336–344.
111. *Removal of chloridazon from water by kerolite–stevensite and bentonite: a comparative study.* **González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Socias-Viciano, M., Cantos-Molina, A., Ureña-Amate, M.D.** 1, 2000, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 75.
112. *Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals.* **Jozefaciuk, G., Bowanko, G.** 6, 2002, Clays and Clay Minerals, Vol. 50, pp. 771–783.
113. *Spectra interference between diquat and paraquat by second derivative spectrophotometry.* **Tsung-Li Kuo, Dong-Liang Lina, Ray H Liuc, Fumio Moriyad, Yoshiaki Hashimotod.** 1-2, 2001, Forensic Science International, Vol. 121, pp. 134–139.
114. *Sorption of diuron, atrazine, MCPA and paraquat on bentonite, humic acid and peat.* **González Pradas, E., Villafranca Sánchez, M., Fernández Pérez, M., Socias Viciano, M.** 3-4, Volume 5, Issue 3-4, March 1996, Pages. : s.n., 1996, Fresenius Environmental Bulletin, Vol. 5, pp. 178-184.
115. *The effects of pH and salinity on kinetics of paraquat sorption onto activated clay.* **W.T. Tsai \*, C.W. Lai, K.J. Hsien.** 2003, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 224, pp. 99-105.
116. **Giles, H., et al.** 1960, J. Chem. Soc, Vol. 3, pp. 3973-3993.
117. *Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites.* **Bojemueller, E., Nennemann, A., Lagaly, G.** 2001, Applied Clay Science , Vol. 18, pp. 277–284.
118. *Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by sorption onto spent and treated diatomaceous earth.* **Tsai, W.T., Hsien, K.J., Chang, Y.m., Lo, C.C.** 2005, Bioresource Technology , Vol. 96, pp. 657–663.
119. *Sorption of paraquat on goethite and humic-acid-coated goethite.* **Iglesias, A., López, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F.** 2010, Journal of Hazardous Materials, Vol. 183, pp. 664–668.
120. *Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto Ayous (Triplochiton schleroxylon).* **Péguy Nansou-Njiki, C., Kenne Dedzo, G., Ngameni, E.** 2010, Journal of Hazardous Materials, Vol. 179, pp. 63–71.
121. *Sorption and desorption of paraquat in two Malaysian soils.* **Mehdi, S., Halimah, M., Nashriyah, M., Ismail, B.S.** 3, 2009, American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture, Vol. 3, pp. 555–560.
122. *Mechanism of adsorption of diquat and paraquat on montmorillonite surface.* **Haque, R., Lilley, S., Coshaw, W.R.** 1, 1970, Journal Colloid Interface Science, Vol. 33, pp. 185-188.

- 
123. *Model for competitive adsorption of organic cations on clays.* **Margulies, L., Rozen, H., Nir, S.** 1988, *Clays Clay Miner*, Vol. 36, pp. 270–276.
124. *INTERACTION OF CHLORDIMEFORM WITH CLAY MINERALS.* **RODRIGUEZ, M.C. HERMOSIN AND J. L. PEREZ.** 2, 1981, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 29, pp. 143-152, .
125. *Some remarks on Freundlich-type multicomponent isotherm.* **Jaroniec, M.** 2, 1982, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 86, pp. 588-589.
126. *A LUMPED MODEL FOR MULTICOMPONENT ADSORPTIONS IN FIXED BEDS .* **Hee Moon, Won Kook Lee.** 8, 1986, *Chemical Engineering Science*, Vol. 41, pp. 1995–2004.
127. *Infrared spectroscopy studies of charge-transfer complexes of diquat and paraquat.* **Haque, R., Lilley, S.** 1972, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 20, pp. 57–58.
128. *Infrared spectra and theoretical studies of bridged diquatery 2,2'-dipyridinium compounds.* **Brienne, S.H.R., Boyd, P.D.W., Schwerdtfeger, P., Bowmaker, G.A., Cooney, R.P.** 1995, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 356, pp. 81–94.
129. *Sorption and interaction of diquat and paraquat with montmorillonite.* **Rytwo, G., Nir, S., Margulies, L.** 1996, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 60, pp. 601–610.
130. *Paraquat release control using intercalated montmorillonite compounds.* **Yang-Su, H., Sun-Young, L., Jae-Hun, Y., Ha Soo, H.** 2010, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 71, pp. 460–463.
131. *Pesticide removal from waste spray-tank water by organoclay adsorption after field application to vineyards.* **Nicoleta A. Suci, Tommaso Ferrari, Federico Ferrari, Marco Trevisan, Ettore Capri.** 2011, . (2011) 18: *Environ Sci Pollut Res*, Vol. 18, pp. 1374–1383.
132. *Thermal stability and hot-stage Raman spectroscopic study of Ca-montmorillonite modified with different surfactants: A comparative study. .* **Zhiming Suna, , Yuri Park, Shuilin Zheng, Godwin A. Ayoko, Ray L. Frost.** 2013, *Thermochimica Acta*, Vol. 569, pp. 151–160.
133. *Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite.* **Zhengwen Hu, Gaohong He, Yuanfa Liu, Chunxu Dong, Xuemei Wu, Wei Zhao.** 2013, *Applied Clay Science*, Vol. 75–76, pp. 134–140 .
134. **Yun, dYeo Kai.** *Methylene blue adsorption by pyrolytic tyre char.* Engineering, Division of Environmental Science and Engineering, NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE. p. 2008. EG2605 UROP .
135. *Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants.* **Yuehong Maa, Jianxi Zhua, Hongping Hea, Peng Yuana, Wei Shena, Dong Liua, .** 2, Volume 76, Issue 2, July 2010, Pages 122–129 : s.n., 2010, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 76, pp. 122–129.
136. *One-pot synthesis of mesoporous organosilicas using sodium silicate as a substitute for tetraalkoxysilane.* **Yu, Ningya, et al.** 2004, *Microporous and Mesoporous Materials* 72, pp. 25–32.

- 
137. **Y. Bai, L. Zhou, J.Wang.** 98, 2006, *Food Chem*, pp. 240-242.
138. *Synergistic effect of cationic and anionic surfactants for the modification of Ca-montmorillonite.* **Xia, Zepeng Zhang Jichu Zhang Libing LiaoZhiguo.** 5, 2013, *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, pp. 1811–1816.
139. *Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth.* **W.T. Tsai, K.J. Hsien, Y.M. Chang, C.C. Lo.** 2005, *Bioresource Technology*, Vol. 96, pp. 657-663.
140. *Sorption of chloridazon from aqueous solution on modified kerolite-rich materials.* **Ureña-Amate, M.D., Socías-Viciano, M.M., González-Pradas, E., Cantos-Molina, A., Villafranca-Sánchez, M., López-Teruel, C.,** 141-150., 2008, Vol. B 43.
141. *Preparation of methacrylic acid-modified rice husk improved by an experimental design and application for paraquat adsorption.* **Shih-Tong Hsua, Lung-Chuan Chena, Cheng-Chieh Leeb, Ting-Chung Panb, Bing-Xuan Youa, Qi-Feng Yana.** 2009, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 171, pp. 465–470.
142. *Adsorption of paraquat using methacrylic acid-modified rice husk.* **Shih-Tong Hsu, Ting-Chung Pan.** 2007, *Bioresource Technology*, Vol. 98, pp. 3617–3621.
143. *The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process.* **Sarier, Nihal, Onder, Emel et Ersoy, Sabri.** 1-3, 2010, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 371.
144. **Santos, Mónica S.F., et al.** Adsorption of paraquat herbicide on deposits from drinking water networks. *Chemical Engineering Journal.* 229, 2013 (324-333).
145. *Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria.* **S. Maas a, \*, R. Scheifler a, M. Benslama, N. Crini, E. Lucot, Z. Brahmia, S. Benyacoub, P. Giraudoux.** 2010, *Environmental Pollution* 158 (2010) 2294e2301, pp. 2294-2301.
146. **P.L. Crittenden, R. Carr, S.B. Pruett.** *J. Toxicol. Environ. Health.* 1998, 54, pp. 1-20.
147. **Oliveira, Luiz C.A. Rios, Rachel V.R.A., Fabris, Jose D., Karim Sapag, Vijayendra K. Garg, Rochel M. Lago.** Clay-iron oxide magnetic composites for the sorption of contaminants in water. *Appl. Clay Sci.* 2003, 22, 169-177.
148. *Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite.* **LiWanga, b, AiqinWanga,** *Journal of Hazardous Materials* : s.n., 2008, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 160, pp. 173–180.
149. *A green route to preparation of MCM-41 silicas with well-ordered mesostructure controlled in acidic and alkaline environments.* **Liou, Tzong-Horng.** 3, 2011, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 171, pp. 1458–1468.

- 
150. *Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite.* **Li Wanga, Ai Qin Wang.** 1, 2008, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 160, pp. 173–180.
151. *Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview.* **Lee, Seung Mok et Tiwari, Diwakar.** 2012, *Applied Clay Science*, pp. 82-102.
152. **Kühnel, R.A.** The modern days of clays. *Applied Clay Science* . Vol. 5, 135–143.
153. *The modern days of clays.* **Kühnel, R.A.** 1990, *Applied Clay Science* , pp. 135–143.
154. **Kühnel, R.A.** The modern days of clays. *Applied Clay Science* . 1990, Vol. 5, 135-143.
155. *rect formation of iron oxide/MCM-41 nanocomposites via single or mixed n-alkyltrimethylammonium bromide surfactants.* **Khalil, Kamal M.S. et Mai M. Khalaf, Hossnia S. Mohran, Ahmed A. Elsamahy.** 1, 2012, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 368, pp. 56–63.
156. **Kaufhold, S., Dohrmann, R., Klinkenberg, M., Siegesmund, S., Ufer, K.** N<sub>2</sub>-BET specific surface area of bentonites. *J. Colloid Interf. Sci.* . 2010, 349, 275-282.
157. *Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite.* **Jose ´ Daniel Diniz Melo, Tharsia Cristiany de Carvalho Costa, Antonio Marcos de Medeiros, Carlos Alberto Paskocimas.** 2010, *Ceramics International* , Vol. 36, pp. 33–38.
158. **H. Kosslick, H. Landmesser.** 1997, *J. Chem. Soc. Trans.* , Vol. 93, p. 1849.
159. *Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous.* **Guang Yang, Yanxi Deng, Jie Wang.** 2014, *Ceramics International* , Vol. 40, pp. 7401-7406.
160. **GREGG, S. y Sing, K. S.** *Adsorption, surface area and porosity.* .Academic Press, London, (1982) : s.n., 1982.
161. **Firouzi, A., Kumar, D., Bull, L.M., Besier, T., Sieger, P., Huo, Q., Walker, S.A., Zasadzinski, J.A., Glinka, C., Nicol, J.** 1995, *Science*, Vol. 267, pp. 1138-1143.
162. *Optimized removal of Reactive Navy Blue SP-BR by organo-montmorillonite based adsorbents through central composite design.* **F. Rasoulia, S. Abera, E-mail the corresponding author, D. Salaric, A.R. Khataeb,.** *Applied Clay Science*, Vol. 87, pp. 228–234.
163. **F. Chen, L. Zeng, Y. Zhang, X. Liao, Y. Ge, X. Hu, L. Jiang.** 112, 2009, *Food Chem*, pp. 956-961.
164. **Dixon, J.B., Weed, S.B.** *Minerals in Soils Environments, second edition.* *Soil Science.* s.l. : Society of America, Madison, Wisconsin, USA., 1989.
165. *Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review.* **Dipakshi Sharma, Avinash Nagpal Yogesh . Pakadeb, Jatinder Kaur Katnoraa,** 82, 2010, *Talanta* , pp. 1077-1089.

- 
166. *Removal of paraquat from water by an Algerian bentonite*. **D. Ait Sidhoum, M.M. Socías-Viciano, M.D. Ureña-Amate, A. Derdour, E. González-Pradas, N. Debbagh-Boutarbouchb.** 2013, *Applied Clay Science*, Vol. 83–84, pp. 441–448.
167. *Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto*. **Charles Péguy Nanseu-Njiki, Gustave Kenne Dedzo, Emmanuel Ngameni.** 2010, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 179, pp. 63-71.
168. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. **BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E.** 1938, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 60, pp. 309-319.
169. **BRANDENBURG K., BERNDT M.** *logiciel Diamond 2.0 Visual Structure, Crystal Impact*. bonne : s.n., 1996.
170. *Modification of bentonite with diphosphonium salts: Synthesis and characterization*. **Benamar Makhoukhi, Mohamed Amine Didi, Didier Villemin.** 2008, *Materials Letters*, Vol. 62, pp. 2493–2496.
171. *Synthesis, characterization and catalytic performance of high iron content mesoporous Fe-MCM-41*. **Baoshan Lia, Kai Wua, Taohong Yuana, Chunying Hana, Junqing Xua, Xinmei Pangb.** 2012, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 51, pp. 277–281.
172. *The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite*. **Alkaram, U.F., Mukhlis, A.A., Al-Dujaili, A.H.** 2009, *Journal of hazardous materials*, Vol. 169, pp. 324–332.
173. **Adamson, A.W.** *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley and Sons, New York. s.l. : John Wiley and Sons, New York., 1982.
174. *Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes*. **A.L. Ahmad, L.S. Tan, S.R.A. Shukor.**
175. vfvfvfv. vfvvfvfv.
176. *Removal of paraquat from synthetic wastewater using phillipsite–faujasite tuff from Jordan*. 2009, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 163, pp. 82-86.

---

## LISTE DES TABLEAUX



Liste des tableaux

$C_0$	$C_{eq}$ (mg/l)	$X$ (mg/g)	$C_e/X$	LOG C	LOG X
0	0	0			
51,040	0,236	25,402	0,009	-0,627	1,405
75,200	0,484	37,358	0,013	-0,315	1,572
104,620	0,038	52,291	0,001	-1,420	1,718
127,240	0,022	63,609	0,000	-1,658	1,804
150,520	0,012	75,254	0,000	-1,921	1,877
203,920	6,583	98,669	0,067	0,818	1,994
254,000	55,620	99,190	0,561	1,745	1,996
315,350	114,970	100,190	1,148	2,061	2,001

**Tableau III.15 :- Valeurs relatives a l'isotherme  
d'adsorption du paraquat par MMT a 25°C dans l'eau**

$C_0$	$C_{eq}$	$X$ (mg/g)	$C/X$	$C/X*100$	LOG C	LOG X
48,850	0,151	24,350	0,006	0,620	-0,821	1,386
72,750	0,136	36,307	0,004	0,375	-0,866	1,560
99,200	0,007	49,597	0,000	0,014	-2,155	1,695
130,670	0,581	65,045	0,009	0,893	-0,236	1,813
159,125	0,068	79,529	0,001	0,086	-1,167	1,901
193,200	7,260	92,970	0,078	7,809	0,861	1,968
238,970	44,900	97,035	0,463	46,272	1,652	1,987
283,950	85,550	99,200	0,862	86,240	1,932	1,997

**Tableau III.16 :- Valeurs relatives a l'isotherme d'adsorption du paraquat par  
MMT400 à 25°C dans l'eau**

$C_0$	$C_{eq}$	$X$ (mg/g)	$C/X$	$C/X*100$	LOG C	LOG X
10	0,227	4,887	0,046	4,645	-0,644	0,689
20,95	0,271	10,340	0,026	2,621	-0,567	1,014
34,54	0,718	16,911	0,042	4,246	-0,144	1,228
43,32	0,745	21,288	0,035	3,500	-0,128	1,328
49,26	1,828	23,716	0,077	7,708	0,262	1,375
58,68	11,500	23,590	0,487	48,749	1,061	1,373
74,3	21,810	26,245	0,831	83,102	1,339	1,419

**Tableau III.17 :- Valeurs relatives a l'isotherme d'adsorption du paraquat par MMT600 à 25°C dans l'eau**

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$X$ (mg/g)	$C_e/X$
49,4	0,369	24,5155	0,015
72,42	0,66	35,88	0,018
103,13	0,124	51,503	0,002
127,4	0,101	63,6495	0,002
152,25	0,148	76,051	0,002
197,15	0,528	98,311	0,005
220,47	22,97	98,75	0,233
238,67	35,97	101,35	0,355
300	88,25	105,875	0,834

**Tableau III.18 :- Valeurs relatives a l'isotherme d'adsorption du paraquat par MMT à 15°C dans l'eau**

Co (mg/l)	Ce (mg/l)	X (mg/g)	Ce /X
40,20	0,48	19,86	0,024
65,75	0,57	32,59	0,017
91,02	0,30	45,36	0,007
115,15	1,68	56,74	0,030
136,97	1,07	67,95	0,016
189,80	2,98	93,41	0,032
243,50	39,45	102,03	0,387
295,17	87,35	103,91	0,841

**Tableau III.19 :- Valeurs relatives a l'isotherme d'adsorption du paraquat par MMT à 35°C dans l'eau**

C <sub>0</sub>	C eq	X (mg/g)	C/X	C/X*100	LOG C	LOG X
49	0,103	24,449	0,004	0,421	-0,987	1,388
82,72	0,081	41,320	0,002	0,196	-1,092	1,616
102,57	0,412	51,079	0,008	0,807	-0,385	1,708
124,87	0,289	62,291	0,005	0,464	-0,539	1,794
152,22	3,78	74,220	0,051	5,093	0,577	1,871
195,92	26,35	84,785	0,311	31,079	1,421	1,928

**Tableau III.20 :- Valeurs relatives a l'isotherme d'adsorption du paraquat par MMT a 25°C dans un milieu 0,01M KCl**

C inicial	C equilibre	X (mg/g)	C/X	C/X*100	Log C	Log X
29,4	0,492	14,454	0,034	3,404	-0,308	-1,468
52,5	0,31	26,095	0,012	1,188	-0,509	-1,925
67,5	0,71	33,395	0,021	2,126	-0,149	-1,672
108,5	0,318	54,091	0,006	0,588	-0,498	-2,231
125,1	1,29	61,905	0,021	2,084	0,111	-1,681
155,75	12,71	71,52	0,178	17,771	1,104	-0,750
205,75	47,76	78,995	0,605	60,460	1,679	-0,219

**Tableau III.21 :- Valeurs relatives a l'isotherme d'adsorption du paraquat par MMT a 25°C dans un milieu 0,1M KCl**

N°	C eq (mg/l)	Qtité libérée (mg)	% de desor
1	48,41	2,4205	25,80253
2	11,06	0,553	31,69751
3	6,04	0,302	34,91683
4	3,73	0,1865	36,90492
5	3,26	0,163	38,6425
6	0,2	0,01	38,7491
7	0,1	0,005	38,8024

**Tableau III.22 :- Désorption du paraquat dans un milieu KCl 0,1M**

N°	C eq	Qtité liberée (mg)	% de desor
1	22,8	1,14	11,14
2	7,49	0,374	14,79
3	2,71	0,135	16,11
4	0,99	0,049	16,59
5	1,46	0,073	17,31
6	0,5	0,025	17,55
7	0,5	0,025	17,8

**Tableau III.23 :- Désorption du paraquat dans un milieu KCl 0,01M**

Temps(h)	Ce	X(mg/g)
1	18	129,15
2	17,94	129,3
3,5	17,2	131,15
6	15,14	136,3
120	16,5	132,9

**Tableau III.24 :- Determination du Temps d'équilibre de l'adsorption du penconazole par MMT-CTAB à 25°C**

Temps (h)	Ce ( ppm)	X (ppm/g)
0,00	0,00	0,00
0,08	23,93	79,92
0,16	21,17	86,83
0,25	18,93	92,41
0,50	18,57	93,32
1,00	12,81	107,72
1,50	15,25	101,63
4,00	17,72	95,46
6,00	13,48	106,05
24,00	20,26	89,10

**Tableau III.25 :- Determination du Temps d'équilibre de l'adsorption du penconazole par MMT-CTAB à 15°C**

<b>Temps (h)</b>	<b>Ce ( ppm)</b>	<b>X (ppm/g)</b>
0,00	49,30	0,00
0,08	23,77	63,82
0,16	22,52	66,96
0,33	20,21	72,73
0,66	10,74	96,41
1,00	10,84	96,14
2,00	10,24	97,64
4,00	9,38	99,79
6,00	9,38	99,79
24,00	9,47	99,58

**Tableau III.26 :- Determination du Temps d'équilibre de l'adsorption du penconazole par MMT-CTAB à 35°C**

Temps (h)	Ce	X(mg/g)
0,00	65,11	0,00
0,25	18,11	117,50
0,50	13,74	128,42
1,00	16,41	121,76
2,10	15,57	123,86
4,20	13,39	129,31
6,00	13,99	127,79
24,00	13,02	130,24

**Tableau III.27 :- temps d'équilibre de l'adsorption du penconazole par la CTAB-montmorillonite en milieu 0,01M KCl**

Temps (h)	Ce	X(mg/g)
0,00	66,88	0,00
0,25	14,61	130,68
0,50	15,30	128,96
1,00	15,98	127,26
2,10	12,65	135,56
4,20	13,39	133,73
6,00	12,93	134,87
24,00	13,49	133,28

**Tableau III.28 :- temps d'équilibre de l'adsorption du penconazole par la CTAB-montmorillonite en milieu 0,1M KCl**

C <sub>0</sub> (ppm)	Ce(ppm)	X(mg/g)
5,729	1,0937	11,58825
10,9105	1,6327	23,1945
22,3888	2,9788	48,525
34,5912	5,3925	72,99675
44,3215	7,4267	92,237
56,046	9,883	115,4075
65,9551	13,9462	130,02225
67,553	13,6647	134,72075

**Tableau III.31 :- valeurs relatives a l'isotherme d'adsorption du penconazole par MMT-CTAB en milieu KCl 0,01M**

C <sub>0</sub>	C <sub>e</sub>	X(mg/g)
4,24	0,69	8,86
7,32	1,25	15,17
17,10	2,09	37,54
26,05	2,73	58,31
36,60	5,60	77,51
47,41	7,75	99,14
57,79	11,55	115,60
67,55	12,70	137,13

**Tableau III.32 :- valeurs relatives a l'isotherme d'adsorption du penconazole par MMT-CTAB en milieu KCl 0,1M**

C <sub>0</sub>	C <sub>e</sub>	X (mg/g)
5,73	1,83	9,74
10,91	3,05	19,65
22,39	6,36	40,06
34,59	12,50	55,22
44,32	15,72	71,49
56,05	22,17	84,69
65,96	26,08	99,69
67,55	28,75	97,02

**Tableau III.33 :- valeurs relatives a l'isotherme d'adsorption du penconazole par Fe-MCM-41 en milieu KCl 0,01M**

C <sub>0</sub>	C <sub>e</sub>	X (mg/g)
4,24	1,03	8,00
7,32	1,99	13,34
17,10	4,86	30,61
36,60	10,58	65,06
47,41	18,29	72,80
57,79	24,44	83,38
67,55	29,73	94,55

**Tableau III.34 :- valeurs relatives a l'isotherme d'adsorption du penconazole par Fe-MCM-41 en milieu KCl 0,1M**

C inicial en ppm	Ceq en ppm	X en mg/g	Ce/X	Ce/X:100
4,871	0,941	9,827	0,096	9,572
9,392	1,094	20,745	0,053	5,273
18,880	2,216	41,662	0,053	5,318
28,929	4,070	62,148	0,065	6,549
38,014	5,826	80,472	0,072	7,240
48,673	8,840	99,584	0,089	8,877
58,729	9,706	122,557	0,079	7,920
67,700	14,682	140,000	0,105	10,487

**Tableau III.35 :- : calcul de la courbes de langmuir pour l'adsorption du penconazole par Fe-MCM-41 à 15°C**

C inicial	Ceq	X(mg/g)	Ce/X	Ce/X*100	Log Ce	Log X
6,118	1,102	12,539	0,088	8,791	0,042	1,098
11,310	2,091	23,048	0,091	9,071	0,320	1,363
17,561	3,594	34,917	0,103	10,292	0,556	1,543
23,260	4,200	47,649	0,088	8,815	0,623	1,678
33,124	6,300	67,059	0,094	9,395	0,799	1,826
46,795	8,147	96,619	0,084	8,432	0,911	1,985
58,590	11,554	117,590	0,098	9,825	1,063	2,070
69,660	16,500	132,900	0,124	12,415	1,217	2,124

**Tableau III.36 :- calcul de la courbes de langmuir pour l'adsorption du penconazole par Fe-MCM-41 à 25°C**

C inicial en ppm	Ceq en ppm	X en mg/g	Ce/X	Ce/X*100
4,874	0,880	9,987	0,088	8,808
9,052	1,383	19,172	0,072	7,214
17,769	2,444	38,313	0,064	6,378
28,912	5,532	58,449	0,095	9,465
37,796	7,820	74,938	0,104	10,436
49,405	11,930	93,689	0,127	12,734
58,500	13,435	112,662	0,119	11,925
67,844	13,446	135,994	0,099	9,887

**Tableau III.37 :- valeurs de la courbes de langmuir pour l'adsorption du penconazole par Fe-MCM-41 à 35°C**



ccn de equi	X (mg/g)	Ce/X
1,83	3,93	0,467
3,05	6,41	0,476
6,36	13,90	0,458
12,50	28,52	0,438
15,72	36,32	0,433
22,17	52,06	0,426
26,08	61,66	0,423
28,75	68,22	0,421

**Tableau III.38 :- valeurs de la courbes de langmuir pour l'adsorption du penconazole par Fe-MCM-41 à 25°C en milieu 0,01M KCl**