

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
N° :



FILIERE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE ORGANIQUE

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de : **MASTER**

Présenté par :

Fayçal SERRAH Soufyane SAIDOUNE

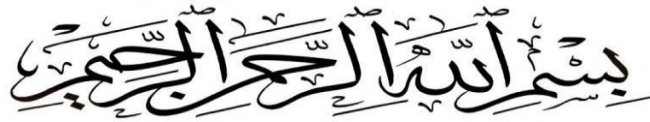
Thème

**Interactions de la BENTONITE et la KAOLINTE avec la matière
organique issue de la rivière Suwannee (USA)**

Soutenu devant le jury composé de:

Azzedine MELOUKI	Université Mohamed Boudiaf M'Sila	Président
Hadi DEBIH	Université Mohamed Boudiaf M'Sila	Rapporteur
Abdelbaki REFFAS	Université Mohamed Boudiaf M'Sila	Examineur
Smail TERCHI	Université Mohamed Boudiaf M'Sila	Examineur

Année universitaire : 2021 /2022



Dédicaces particulières

Aux martyrs Aux pauvres Aux malades atteints du cancer A la mémoire des
enseignants décédés Au peuple Palestinien

Dédicaces

*Je dédie ce travail à mes chers parents, pour leur amour, le sacrifice
et les efforts déployés envers moi tout au long de ma carrière. A mes
grandes et petites familles avec ma profonde gratitude et grand
amour. A mes amie les collègues de section master chimie organique
2021\2022. Sant oublié mes professeurs et mes docteurs, et à tous
ceux que j'ai oubliés Et à tous ceux que j'aime*

Fayçal

*Je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui m'ont Aidé de près ou de loin à la
réalisation de ce mémoire plus particulièrement :*

*Ma grande et petite famille avec ma profonde gratitude et grand amour. Mes très chers
parents*

A tous mes enseignants, mes très chers amis(es)

et tous les collègues de la section Master option : chimie organique

A tous ceux qui me sont chers et à ceux qui ont contribué à ma formation.

Et à tous ceux que j'ai oubliés Et à tous ceux que j'aime

Soufyane

Remerciements

Nous tenons à remercier notre encadreur D r . Hadi DEBIH pour avoir accepté de nous diriger, pour ses conseils, ses orientations et sa disponibilité.

Nos remerciements vont aux enseignants du département de Chimie, aux ingénieurs et techniciens des différents laboratoires du département de Chimie, sans oublier le personnel administratif.

Liste des figures	page
Chapitre I	
Figure I.1. Voies de formation des substances humiques	27
Figure I.2. Méthodes d'extraction des substances humiques	29
Figure I.3. Modèle de l'acide fulvique	30
Chapitre II	
Figure II.1. Forme des particules argileuses	33
Figure II.2. Illustration de l'empilement des feuillets d'argile	33
Figure II.3. Schéma de la structure multi-échelles des argiles	34
Figure II.4. Représentation schématique de la structure des principaux minéraux argileux	35
Figure II.5. Disposition des feuillets dans un grain argileux	36
Figure II.6. Arrangement des octaèdres et tétraèdres dans un feuillet de Bentonite	37
Figure II.7. Structure de la Kaolinite.	38
Figure II.8. Représentation Schématique de la structure d'une Bentonite.	39
Chapitre III	
Figure III.1. Constituants d'un sol	41
Figure III.2. Liaisons argiles/substances humiques.	41
Figure III.3. Le complexe argilo-humique.	42
Figure III.4. Formation du complexe argile/substance humique dans le sol	44
Figure III.5. Le complexe organo-minérale (argile-SH)	45
Figure III.6. Illustration des échanges cationiques des éléments minéraux en présence de complexe argile/substances humiques	47
Chapitre IV	

Figure IV.1. Spectres IRTF du SRFA	51
Figure IV.2 . (a) Spectres IRTF de la kaolinite avant et après contact avec le SRFA	53
Figure IV.2 . (b) Spectres IRTF de la bentonite avant et après contact avec le SRFA	54
Figure IV.3. Spectres UV/visibles des argiles échangées au Cu ²⁺ avant et après contact avec le SRFA.	55
Figure IV.4. Analyses thermogravimétriques (ATG/DTGA) avant et après contact avec le SRFA.	56

Liste des tableaux	Page
Chapitre I	
Tableau I.1. Composition chimique élémentaire de SRFA	26
Tableau I.2. Distribution structurale du carbone dans le SRFA	26
Tableau I.3. Composition et propriétés physico-chimiques des acides humiques (AH) et acides fulviques (AF) des milieux aquatiques	31
Chapitre IV	
Tableau IV.1. Analyse élémentaire EDAX.	49
Tableau IV.2. Propriétés physico-chimiques des argiles étudiées.	50
Tableau IV.3. Bandes IR de la kaolinite.	52
Tableau IV.4. Analyse UV/Visible.	55
Tableau IV.4. Résultats des analyses ATG/DTGA des argiles avant et après contact avec leSRFA.	57

Résumé. Le SRFA est connu pour avoir influencé les propriétés du sol et interagir avec les argiles et les métaux se trouvant dans les sols. Les résultats des analyses ATG, IRTF, DRX et UV/Visible confirment que la bentonite sodique a plus d'affinité et interagit mieux avec les molécules de SRFA que la kaolinite vue son potentiel zêta qui est le plus négatif, sa grande surface spécifique, sa capacité d'échange cationique (bien qu'elle ne soit pas un facteur déterminant en adsorption) et surtout sa composition chimique. Notre étude montre que la bentonite et la kaolinite, toutes les deux échangées au Cu^{2+} , adsorbent les fractions aliphatiques CH_2 et CH_3 et les fractions C-H dans les structures aromatiques à un ou plusieurs cycles. Il y a une compétitivité entre la fraction organique et la fraction minérale pour l'adsorption des ions Cu^{2+} , on pense que ces derniers ont servi de pont entre la matière minérale et la matière organique, et ont aidé l'adsorption de SRFA. Le mécanisme d'adsorption de SRFA est dominé par la formation de liaisons H et de ligands ou de complexes. On peut considérer que les modifications apportées aux argiles ont augmenté le fractionnement de la matière organique. La capacité d'adsorption, en % de masse, suit l'ordre suivant:

bentonite (73,41%) > kaolinite (54,44%).

Mots clés: Argile; SRFA; Cu^{2+} , Adsorption; Interaction; Fractionnement.

Summary. SRFA is known to influence soil properties and interact with clays and metals found in soils. The results of TGA, FTIR, DRX and UV / Visible analyzes confirm that the sodium bentonite has more affinity and interacts better with SRFA molecules than kaolinite according to its zeta potential which is the most negative, its large specific surface area, its cation exchange capacity (although it is not a determining factor for adsorption) and especially its chemical composition. Our study shows that both kaolinite and bentonite, were exchanged with Cu^{2+} , adsorb aliphatics CH_2 , CH_3 and C-H fractions in single or multi-ring aromatic structures. There is a competitiveness between the organic fraction and the mineral one for the adsorption of Cu^{2+} ions, the latter are believed to have served as a bridge between mineral matter and organic matter, and aided the adsorption of SRFA. The adsorption mechanism of SRFA is dominated by the formation of H bonds and ligands or complexes.

The modifications made to the clays can be considered to have increased the fractionation of organic matter. The adsorption capacity, in% by mass, follows the following order:

bentonite (73,41%) > kaolinite (54,44%)

Keywords: Clays; SRFA; Cu²⁺; Adsorption; Interactions; Splitting.

من المعروف أن SRFA يؤثر على خصائص التربة ويتفاعل مع الطين والمعادن الموجودة في التربة. تؤكد نتائج تحليلًا من ATG و IRTF و DRX و UV / Visible أن البانتونيت له تقارب أكبر ويتفاعل بشكل أفضل مع جزيئات SRFA مقارنة بالكاولين نظرًا لإمكانات زيتا التي هي الأكثر سلبية ، ومساحة سطحها الكبيرة المحددة ، وقدرتها على التبادل الكاتيوني (على الرغم من أنه ليس عاملاً محددًا في الامتزاز) وخاصة تركيبته الكيميائية. تظهر دراستنا أن الكاولينيت والبانونيت. كلاهما متبادل مع Cu²⁺، يمتصان شقوق أليفاتية CH₂ و CH₃ و C-H في هياكل عطرية مفردة أو متعددة الحلقات. هناك تنافسية بين الجزء العضوي والجزء المعدني لامتصاص أيونات Cu²⁺ ، ويُعتقد أن الأخير كان بمثابة جسر بين المادة المعدنية والمادة العضوية ، وساعد في امتصاص SRFA. يهيمن على آلية امتصاص SRFA تشكيل روابط H وروابط أو مجمعات. يمكن اعتبار التعديلات التي تم إجراؤها على الصلصال قد زادت من تجزئة المادة العضوية. تتبع سعة الامتزاز، بالنسبة المثوية بالكتلة، الترتيب التالي:

Benonite (73,41%) > kaolinite (54,44%).

الكلمات مفاتيح : الطين : SRFA ; Cu²⁺ ; الامتزاز ; التفاعلات ; شق.

SOMMAIRE	
Dédicaces	
Remerciements	
Introduction générale	21
CHAPITRE I. LES SUBSTANCES HUMIQUES	
I.1. La matière organique naturelle (MON)	24
I.1.1. Introduction	24
I.1.2. Les substances humiques.	25
I.1.3. Origine et composition	27
I.1.4. Méthodes d'extraction	28
I.1.6. Caractérisation chimique et structurale	29
Conclusion CHAPITRE I.	31
CHAPITRE II. LES ADSORBANTS CHOISIS.	
II. 1. Les argiles	33
II.1.1. Introduction	33
II.1.2. La kaolinite ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)	37
II.1.3. La Bentonite ($\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}(2-x)\text{Mg}^{2+}.x(\text{OH})_2$)	39
Conclusion chapitre II	40
CHAPITRE III. LES COMPLEXES ACIDES HUMIQUES/ARGILES	
III. 1. Introduction.	41
III.2. Propriétés du complexe argilo-humique.	45
III.3. Rôles du complexe argilo-humique	46
Conclusion chapitre III	47

CHAPITRE IV.	
ETUDE EXPERIMENTALE	
IV.1. Protocole expérimentale.	48
IV.1.1. SRFA	48
IV.1.2. Argiles	49
IV.1.3. Argile/Cu ²⁺	49
IV.1.4. Argile/ Cu ²⁺ /SRFA	49
IV.2. Analyse chimique	49
IV.3. Résultats et discussion.	50
IV.3.1. IRTF	51
IV.3.2. UV/Visible.	54
IV.3.4. ATG/DTGA	55
IV.4. Interprétation des résultats	57
Conclusion générale	58
Références bibliographiques	61

Introduction générale

La pollution est un phénomène complexe, c'est la dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques, des déchets industriels affectant, à des degrés divers, toutes les zones urbaines, industrielles, les zones rurales et l'environnement aquatique. La pollution peut atteindre tous les milieux tels que les fossés, les rivières, les fleuves, les canaux, les marais, les lacs, la mer ainsi que les eaux souterraines. Liée à des causes naturelles ou à des activités humaines, la pollution touche aussi bien le sol, l'eau que l'air [1].

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, dérivés phénoliques, colorants, métaux lourds, détergents...) ou d'origine agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite, à l'heure actuelle, un intérêt particulier à l'échelle internationale [2].

L'eau est un bien vital qui doit être préservé. On appelle pollution de l'eau toute modification de sa composition ayant un caractère pénalisant ou nuisible pour la faune, la flore ou les usages humains. Au cours de son infiltration dans le sol, l'eau s'enrichit ou s'appauvrit en différentes substances (matières insolubles ou dissoutes: minérales ou organiques). La qualité de l'eau douce se dégrade de façon alarmante. L'eau de la nature est d'autant plus polluée par des substances rejetées par les sociétés humaines qu'elle devient de moins en moins potable.

La pollution des nappes et des rivières par les métaux lourds, les nitrates, les chlorophénols, les hydrocarbures, les composés organochlorés, les chlorophénols provenant de pesticides, d'herbicides, d'engrais chimiques utilisés dans l'agriculture intensive ont sérieusement dégradé les eaux de surface et les eaux souterraines par lesquelles nous nous alimentons.

Diverses méthodes ont été proposées pour le traitement des eaux usées, contenant des polluants organiques, selon des procédés sont basés sur les principes de la précipitation et de la coagulation, l'oxydation chimique, la sédimentation, la filtration, l'adsorption, l'échange d'ions etc... L'adsorption est actuellement largement utilisée pour l'élimination des micropolluants organiques et inorganiques à partir de solutions aqueuses. Pour les adsorbants disponibles, le charbon actif est le plus largement utilisé. C'est un excellent adsorbant vu sa grande surface spécifique, ses diverses

fonctions de surfaces et sa porosité. L'inconvénient qui lui est associé est le coût élevé de sa préparation et de sa régénération et la limite de sa capacité d'adsorption. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Pour de nombreuses applications techniques, les argiles brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation. L'activation, par exemple, avec des acides comme l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide sulfurique (H₂SO₄) augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de grande surface spécifique. Le pontage par des métaux comme l'aluminium, le fer, le titane et après un traitement thermique au-delà de 400°C, l'argile acquiert également une grande surface spécifique. L'organophilisation rend les argiles hydrophobes et organophiles, elles deviennent avides de matières organiques d'où une grande capacité d'adsorption [3].

La mobilité des métaux toxiques dans les sols ou les sédiments préoccupe les scientifiques et les environmentalistes et affecte directement la biodisponibilité des métaux pour les plantes et leur mouvement vers la surface et les eaux souterraines. La kaolinite et l'hématite sont parmi les sorbants les plus importants pour les cations métalliques dans le sol et les sédiments, en raison de leur forte abondance, de leur grande surface spécifique, des charge de surface et groupes hydroxyles réactifs de surface [4]. De nombreux ions métalliques ou oligo-éléments sont essentiels, mais à des concentrations plus élevées ils deviennent toxiques. Les métaux lourds sont difficiles à éliminer de l'environnement et sont finalement indestructibles, contrairement à de nombreux autres polluants qui peuvent être dégradés chimiquement ou biologiquement [5]. Le cuivre est omniprésent dans l'environnement, c'est un élément qui joue un rôle important dans les cycles biogéochimiques dans les sols et les sédiments. C'est un métal essentiel pour les plantes, nécessaire pour réguler la synthèse de la lignine, de métaboliser les glucides et l'azote et un important cofacteur dans diverses enzymes chez les mammifères [6]. Divers sources de Cu, y compris les déchets industriels et domestiques, drainage des mines de cuivre, pesticides à base de cuivre, et les peintures antisalissures, ont

contribué à une augmentation progressive en concentrations de Cu dans les environnements [7].

Les molécules d'acides fulviques (contenues dans le SRFA), adsorbées à la surface des minéraux du sol, augmenterait la capacité d'adsorption des cations métalliques car ils ont des sites fortement complexants, leur capacité de complexation est nettement supérieure à celle des minéraux du sol [8]. Par conséquent, les minéraux du sol et l'acide fulvique (AF) jouent un rôle très important dans la réaction chimique se produisant dans le sol qui influence le mouvement et la rétention des contaminants, des métaux et nutriments dans le sol. La cinétique de l'adsorption des métaux lourds sur le sol les minéraux sont un facteur important dans la détermination de la rétention des métaux lourds dans les milieux aquatiques et pédologiques.

Le présent travail a pour centre d'intérêt la valorisation de quelques matériaux minéraux pour leur utilisation dans la dépollution des eaux contaminées par la matière organique. Dans ce contexte, nous avons choisi une bentonite sodique et une kaolinite. Les tests d'adsorption ont été faits au contact de SRFA issu de la rivière Suwanne (USA).

Dans un premier temps (**chapitre I**) nous présenterons l'étude théorique sur les acides humiques et particulièrement l'acide fulvique.

Le chapitre II traitera des argiles et les minéraux argileux d'une manière générale et se focalise sur la bentonite et la kaolinite et leurs applications dans le domaine de l'adsorption de polluants organiques.

Dans le **troisième chapitre (III)** nous aborderons les complexes formés entre les substances humiques et la matière minérale, les interactions et l'intérêt de ces complexes pour la fertilité et la stabilité du sol.

Le dernier chapitre (IV) traite la partie expérimentale et sera consacré aux méthodes de travail, à la présentation et la discussion des différents résultats obtenus concernant:

- la préparation des échantillons choisis;
- la caractérisation des échantillons, échangés au Cu, avant et après contact avec la matière organique (analyse chimique, IRTF, ATG/DTGA);
- discussion des résultats obtenus; - interprétation; -conclusion;
- conclusion générale.

CHAPITRE I. Les substances humiques

I. 1. La matière organique naturelle (MON).

I.1. 1. Introduction.

Le terme de matière organique est normalement utilisé pour désigner l'ensemble des matières organiques d'un écosystème naturel autre que les organismes vivants et les composés d'origine humaine. La matière organique naturelle (MON) est au centre de la plupart des processus physiques et chimiques qui se produisent dans l'environnement. Dans les sols, les sédiments et les tourbes contribuent à la rétention de chaleur, stimulant ainsi la germination des graines et le développement des racines. Sa grande capacité de rétention d'eau permet d'éviter le drainage et l'érosion [9]. De plus, la MO interagit avec les ions métalliques et organiques, modifiant son sort dans les systèmes naturels. La MON possède donc une grande variété de composition et donc des propriétés selon le milieu naturel où elle se situe.

Les constituants de la MON ne sont, à ce jour, toujours pas structurellement identifiés. Etant donné la diversité des processus de synthèse et de dégradation naturels, le nombre de constituants de ce mélange est très important et non déterminable. Il est donc difficile d'en donner une description précise ou une structure définie. La plupart des constituants de la MON sont définis grâce à des critères de solubilité. On peut noter qu'une partie de la MON est présente sous forme dissoute (Matière Organique Dissoute : MOD) dans l'eau. L'acide fulvique de la rivière Suwannee (SuwFA) est une fraction de NOM.

Les substances humiques (HS) représentent environ 80% de la MON [10], et donc une meilleure compréhension de leurs propriétés structurelles et fonctionnelles est essentielle dans l'étude de la réactivité de la MON dans son ensemble. Ces matériaux proviennent de la dégradation et de la polymérisation subséquente de résidus organiques dérivés d'animaux et de plantes, il s'agit d'un mélange hétérogène de molécules polydispersées avec des groupes fonctionnels distincts, dont la composition élémentaire et les propriétés varient selon la source de la MO et l'environnement dont il est formé. Le degré élevé d'aliphatité de l'humus marin, est le résultat de la contribution de lipides d'origine microbienne, en particulier d'algues [11]. D'un autre côté, l'abondance des substituants carboxyliques et phénoliques est corrélée avec les apports terrestres, indiquant que les lignines et, probablement, les tanins jouent un rôle important dans la formation de l'humus dans les environnements continentaux

[12]. La matière organique est donc un ensemble complexe de macromolécules organiques diverses et variées, provenant de la dégradation des débris/résidus des êtres vivants (animaux et végétaux), de la production primaire dans les eaux naturelles, ainsi que des rejets anthropiques (agriculture, industrie...). Cette définition sépare donc en deux parties la matière organique, d'une part la matière organique naturelle, et d'une autre la matière organique anthropique.

La dégradation des matières organiques s'accompagne en effet de la production de biogaz, d'odeurs et de lixiviats. Les effluents ou liquides de percolation de la décharge (lixiviats) sont chargés bactériologiquement et surtout chimiquement de substances minérales (ions minéraux et métaux lourds) et organiques (acides gras volatils, substances humiques) qui risquent de contaminer les sols, les eaux de surface et souterraines [13,14].

I.1.2. Nature des substances humiques.

Les substances humiques sont des mélanges complexes et hétérogènes de matériaux polydispersés résultant de la décomposition et de la transformation de la matière organique. Elles se trouvent naturellement de manière diffuse dans les sols, dans les eaux de surface et surtout dans les produits de transformation de matières organiques liées aux activités humaines comme le compost, le fumier, les décharges et le lixiviat. Différents modèles ont été proposés dans la littérature en relation avec la structure des SH. Selon Stevenson [15], la SH est constituée de macromolécules organiques hétérogènes avec des structures moléculaires et des caractéristiques similaires au matériau d'origine. Des études plus récentes, cependant, ont indiqué que les HS sont formés d'agrégats de molécules plus petites présentant un type d'unité de formule moyenne universelle. Dans ce contexte, les acides humiques (HA) seraient formés par l'association de composés principalement hydrophobes, stabilisés à pH neutre par des forces hydrophobes dispersives, tandis que les acides fulviques (AF) seraient formés par l'association de petites molécules hydrophiles avec un nombre suffisant de groupes acides fonctionnels pour maintenir les agrégats dispersés à n'importe quelle valeur de pH [16].

Les acides humiques se différencient des acides fulviques (**Tableau I.1.**) [17,18]:

- une teneur en carbone plus élevée, ainsi qu'une teneur en oxygène plus faible,
- une faible quantité des groupements carboxyliques,
- un rapport carbone aromatique/carbone aliphatique plus élevé,

- un poids moléculaire plus important pour les acides fulviques et les acides humiques.

Ces fractions (AF, AH) sont donc constituées de mélanges d'espèces différentes mais proches par certaines propriétés dont la solubilité.

Généralement ces composés sont décrits à l'aide de leur teneur en carbone, quantité de groupements carboxylique, poids moléculaire, rapports des éléments (O/C, C/H, C/N,...) degré d'aromaticité....

Tableau 1.1. Composition chimique élémentaire de SRFA [17,18].

Élément	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	S(%)	Cendres (%)	C/H*	C/N*	C/O*
%m/m	52,3	4,4	43,0	0,7	0,5	0,5	1,0	91,1	1,6

***Rapports molaire**

Les ratios C/H, C/O et C/N diminuent selon le caractère hydrophobe-hydrophile, ce qui signifie qu'un enrichissement en N et en O est inversement proportionnel à l'hydrophobicité.

Les (AF) et (AH) sont caractérisées par une grande variété de groupements chimiques fonctionnels notamment des acides carboxyliques, des hydroxy-phénols et des groupes carboxyles et hydroxyles (**Tableau I.2.**).

Tableau I.2. Distribution structurale du carbone dans le SRFA.

Groupement	Aliphatique C - H	Aliphatique H- C- O	Aromatique /acétal - C	Aromatique - C	Carboxyle / Ester-C	Cétones -C
%	27	15	5	28	19	6

Ainsi ces substances sont généralement divisées en deux catégories majeures dans les eaux, en fonction de leur solubilité [19]:

- Les acides fulviques (AF): une fraction est soluble quel que soit le pH;
- Les acides humiques (AH): une fraction qui n'est soluble qu'à un pH alcalin mais précipite à un pH inférieur à 2.

Les groupes fonctionnels dans les acides fulviques contenus dans le SRFA suivent l'ordre: carboxyliques > hydroxyles-OH (OH phénoliques combinés, OH glucides et aliphatiques) > cétones > autres groupes carbonyles (y compris les esters, les amides et les lactones).

Le SRFA contient une plus grande fraction de matière organique d'origine microbienne terrestre provenant des plantes. Les acides fulviques en phase solide, de

la matière d'origine, ne contiennent que des acides organiques hydrophobes et sont donc équivalents aux acides fulviques des eaux naturelles. En raison d'une plus grande aromaticité, polyfonctionnalité et hydrophobicité, ils sont plus aptes à interagir avec les argiles et couvrir les surfaces des minéraux du sol que d'autres substances [20].

I.1.3. Origine et composition.

Elles se sont formées dans les sols, les sédiments et les eaux naturelles par une succession de chaînes réactionnelles impliquant la dégradation des êtres vivants, les rejets microbiens et les apports terrestres. Ainsi la lignine des plantes et ses produits de dégradations, polysaccharides, chitine, mélanine, protéines, lipides, acides nucléiques, sont des composés qui prennent part à ces processus. Diverses théories coexistent quant à l'origine des substances humiques, impliquant une origine végétale par la dégradation des tissus lignifiés, et une origine microbienne par la décomposition des autres résidus organiques [21].

Elles sont principalement issues de la décomposition des végétaux, des animaux et des micro-organismes. Les substances humiques résultent de mécanismes d'humification ou de genèse complexes [22] impliquant une variété de réactions chimiques et de procédés de transformation biologiques. Parmi les nombreux facteurs qui les influencent, se trouvent l'origine et la nature de la matière organique, les micro-organismes qui en assurent la dégradation et la microfaune comme facteurs biologiques ainsi que le pH, la température, l'humidité et l'aération comme paramètres physiques (figure I.1.).

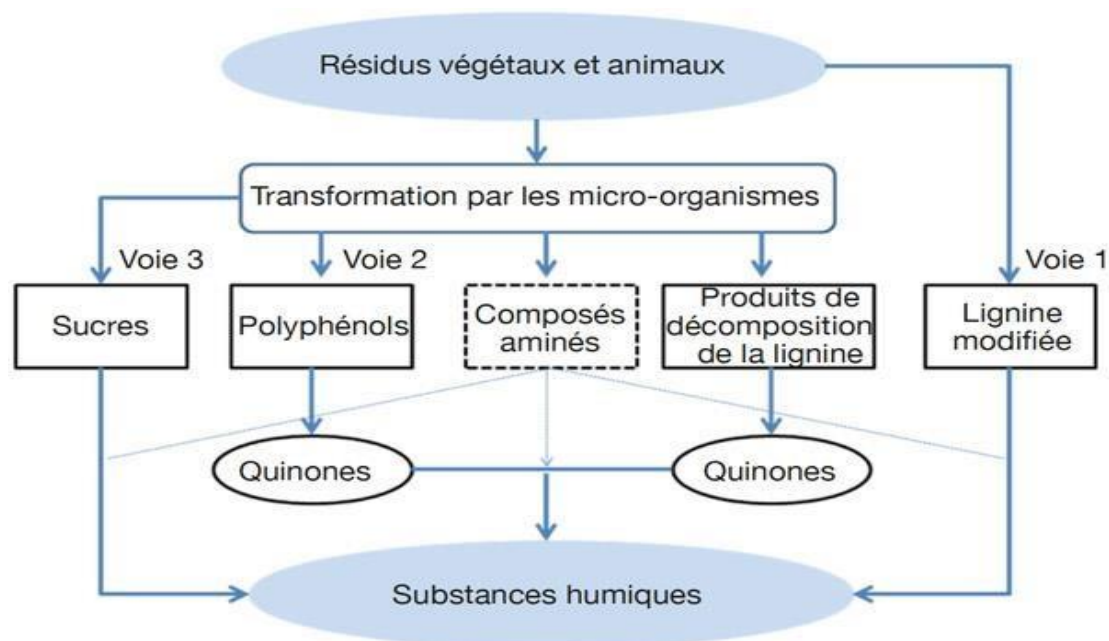


Figure I.1. Voies de formation des substances humiques

Etant donné que les substances humiques ont une faible capacité à se biodégrader, elles ont été décrites comme réfractaires [23]. En raison de leurs propriétés acido-basiques les substances humiques jouent un rôle primordial dans les eaux naturelles sur les équilibres acido-basiques.

L'immense majorité (99,95 %) du carbone terrestre non-vivant est contenue dans les roches sédimentaires. Le carbone restant (0,05 %) est présent dans la biosphère : 90 % sous forme de carbonates dans les océans et environ 9 % sous forme organique [24].

I.1.4. Méthodes d'extraction.

La caractérisation des substances humiques nécessite avant tout leur extraction du substrat d'origine suivie de leur fractionnement. Les fractions sont alors analysées afin de comprendre leur genèse et leurs propriétés chimiques et biologiques respectives.

L'extraction des SH se fait en solutions alcalines (NaOH, KOH). Une phase insoluble correspondant aux humines est alors séparée d'une phase soluble (de couleur foncée) comportant les AF et les AH. L'acidification (HCl ou H₂SO₄) de cette dernière phase conduit à précipiter les AH, laissant les AF en solution dans le surnageant (**figure I.2.**).

Plusieurs procédures de fractionnement des AH et AF sont citées dans la littérature. Elles reposent sur :

- des propriétés de solubilité [25] de sorption en colonne de résines ioniques et/ou non ioniques (XAD) [26] ;
- des techniques de séparation basées sur le poids moléculaire des constituants (chromatographie de perméation sur gel, HPLC, ultrafiltration) [27];
- des techniques mixtes couplant sorption et poids moléculaire [28].

La méthodologie d'extraction et de séparation de référence appliquée aux lixiviats fait intervenir, d'une part, une résine Amberlite XAD (XAD-8 ou XAD-7) pour adsorber et pré-concentrer les SH et, d'autre part, du NaOH 0,1N pour les éluer ensuite [29].

Il n'existe aucune méthode définitive qui permet de séparer totalement les substances non humiques des substances humiques. Aucune des méthodes utilisées n'individualise les molécules, mais elles donnent des mélanges de molécules possédant des propriétés similaires [30].

Elles se distinguent d'après leur polarité et leur solubilité dans l'eau : l'humine est

insoluble, les acides humiques (AH ou fraction de haut poids moléculaire) sont solubles à pH alcalin et insolubles à pH acide (< 2), tandis que les acides fulviques (AF ou fraction de faible poids moléculaire) sont solubles dans l'eau quel que soit le pH. Alors que ces deux fractions (AH et AF) couvrent la majeure partie des SH, les frontières qui permettent de les séparer chimiquement ne sont pas encore clairement identifiées [31].

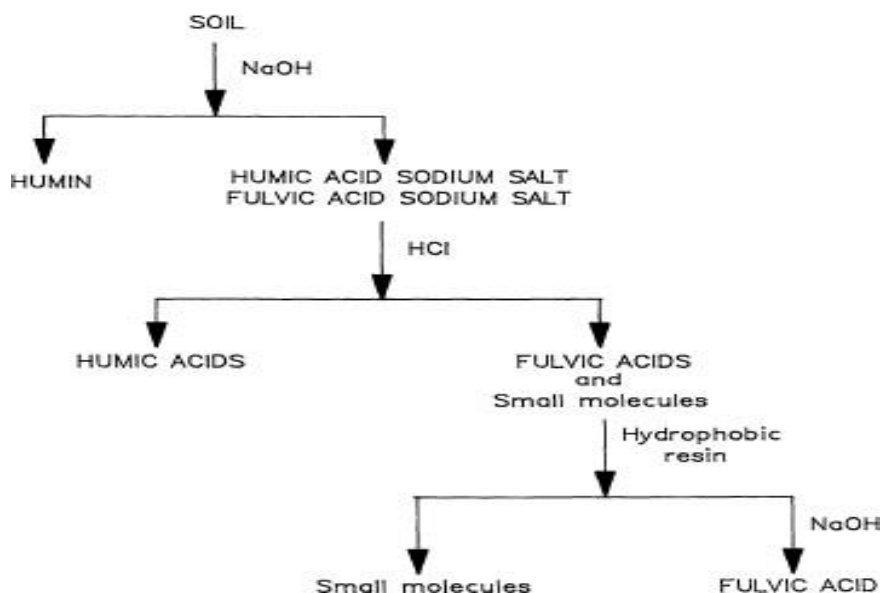


Figure I.2. Méthodes d'extraction des substances humiques [30].

L'acide fulvique (AF) est d'origine aquatique et provient de la Suwannee River. La Suwannee River prend sa source dans les marais d'Okefenokee en Géorgie du Sud pour se jeter dans le Golfe du Mexique. Les marécages d'Okefenokee contiennent d'importantes quantités de tourbe et la majorité de la matière organique provient de la décomposition de la végétation avoisinante.

La Matière Organique est, quant à elle, concentrée à partir de l'eau de la rivière Suwannee par un procédé d'osmose inverse.

I.1.5. Caractérisation chimique et structurelle.

Des recherches sont menées depuis plusieurs dizaines d'années pour caractériser et déterminer la structure des SH en utilisant diverses méthodes spectroscopiques non destructives (RMN, IR, UV-Visible) ou des méthodes destructives (analyse élémentaire, pyrolyse, GC-MS, HPSEC). Celles-ci fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur la structure moléculaire des SH. Mais la structure chimique des SH reste mal définie, principalement en raison de leurs divers processus de formation. Des modèles moléculaires rapportés [32, 33], il est actuellement admis

que les SH sont une association de molécules hétérogènes maintenues ensemble par des interactions hydrophobes de types van der Waals, π - π , ion-dipôle. Elles consistent en des noyaux aromatiques oxydés (phénols, méthoxyphénols, furanes, pyrroles et pyridine) liés par des chaînes aliphatiques (alcanes, alcènes, acides, esters) comportant des groupements acides et alcools (**figure I.3.**) [33].

Les différentes analyses montrent que, quelle que soit leur origine (sol, eaux ou lixiviats), les SH (AH et AF) sont composées principalement de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O), d'azote (N) et de groupements fonctionnels (COOH, OH, C=O). Le pourcentage et la concentration de ces éléments varient en fonction du type et de l'origine des SH

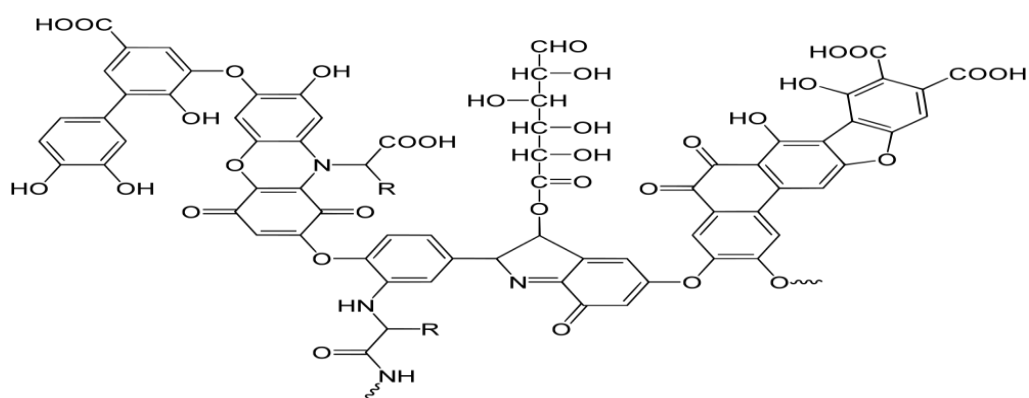


Figure I.3. Modèle d'acide fulvique [34].

Des différences entre l'AF et l'AH sont également observées aux alentours de 1280 cm^{-1} . Cette bande, liée à l'étirement en C–O des aryl-esters, esters et phénols, est plus intense pour les FA que pour les HA. Les acides humiques et fulviques : ces deux types de molécules plus lourdes sont solubles dans l'eau : à tout pH pour les acides fulviques (AF) mais seulement pour des pH supérieurs à 3 pour les acides humiques (AH). L'ensemble de ces deux composés est souvent appelé substances humiques (SH). Les AF ont des groupes oxygénés plus fonctionnels que les autres échantillons étudiés.

La proportion de AF et AH varie considérablement en fonction de la MON étudiée et est fortement influencée par l'environnement. Les SH étant issues de la dégradation des molécules du vivant, les éléments majoritaires représentés sont, en pourcentage massique, le carbone (40- 60 %), l'oxygène (35-45 %), l'hydrogène (5 %), l'azote (1- 5 %) et le soufre (< 2 %).

Tableau I.3. Composition et propriétés physico-chimiques des acides humiques (AH) et acides fulvique (AF) des milieux aquatiques d'après Steelnik [34].

	AH	AF
Composition élémentaire		
C	51 - 60	42 - 51
O	33,4 - 40,8	44,2 - 53,2
H	3,7 - 5,1	3,6 - 4,3
N	2,0 - 2,1	1,0 - 1,6
S	-	-
Composition structurale (%)		
C (aromatique)	41	22,3
C (carboxylique)	-	16,1
Groupes fonctionnels (mmol/g)		
Acidité totale	5,9	6,2
COOH	1,5 - 5,7	6,1 - 11,2
-OH phénoliques	2,1 - 5,7	0,3 - 5,7
-OH alcool	0,2 - 4,9	2,6 - 9,5
C=O quinonique	1,4 - 2,6	0,3 - 2,0
-C=O cétonique	0,3 - 1,7	1,6 - 2,7
-O-CH	0,3 - 0,8	0,3 - 1,2

Conclusion chapitre I

Les substances humiques (SH) sont des composés organiques résultant de la transformation physique, chimique et microbiologique des résidus végétaux et animaux. Elles se retrouvent sous forme de macromolécules carbonées hétérogènes et complexes dans tous les écosystèmes au niveau des sols ainsi que des sédiments, des eaux de surface et des lixiviats de décharges. Elles sont issues de processus d'humification différents, générant ainsi des molécules variables et complexes composées principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre et de groupements fonctionnels (COOH, OH, C=O). Ces substances sont connues pour influencer les propriétés du sol et interagir avec la croissance et le développement des plantes ou avec l'activité des micro-organismes. L'influence de la croissance des plantes s'exprime généralement de manière directe via la stimulation des processus biochimiques et métaboliques ou indirecte via l'amélioration de la nutrition minérale. Mais l'intensité de réponse reste dépendante de différents paramètres tels que

l'origine, la nature de la matière organique initiale, les processus de transformation et la concentration des SH ainsi que des conditions expérimentales et des plantes traitées. Les mécanismes par lesquels les SH exercent leurs effets favorables sur les végétaux sont imprécis et généralement mal compris.

CHAPITRE II. Les adsorbants choisis.

II.1. Les argiles.

II.1.1. Introduction.

Les argiles, ou plus précisément phyllosilicates, sont des feuillets oblates s'organisant en empilements. La structure moyenne des feuillets élémentaires est relativement bien connue: il s'agit d'une alternance de couches d'oxydes de silicium (configuration tétraédrique T) ou d'aluminium (configuration octaédrique O).

Les argiles se présentent sous trois formes (**figure II.1**):

- en flocons (flake) caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20^{ième} de la longueur;
- en lattes (lath) avec une dimension plus longue et une épaisseur toujours équivalente à 1/20^{ième} de la longueur;
- en aiguilles (needle) présentant deux dimensions identiques et la 3^{ième} beaucoup plus grande (assez rare).

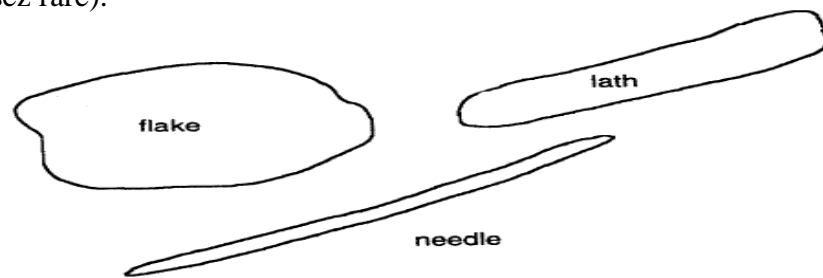


Figure II.1. Forme des particules argileuses.

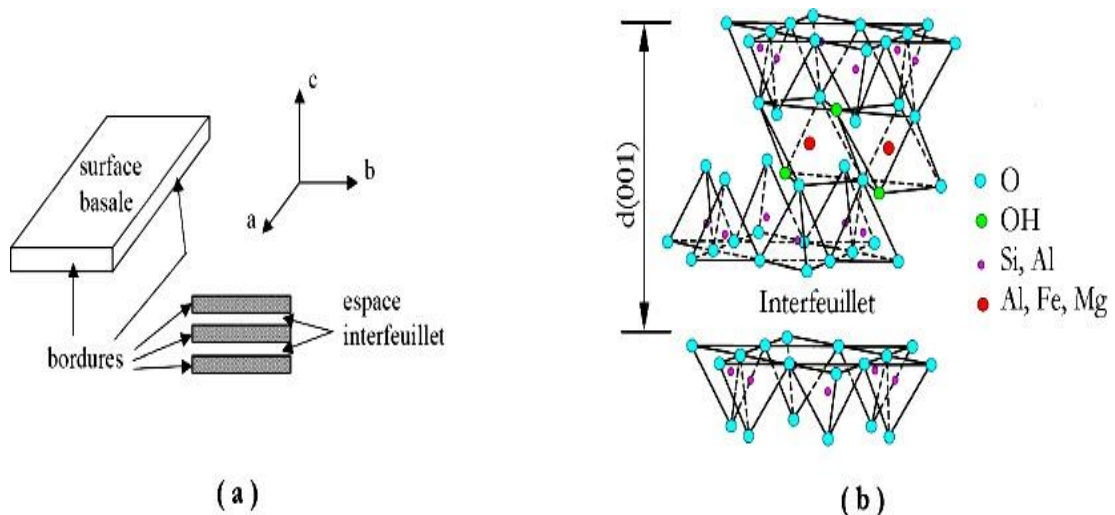


Figure II.2. (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules ainsi que les espaces interfeuillets, (b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite [35].

La **figure II.2** représente une vue moléculaire des feuillets d'argile (ici la montmorillonite avec une alternance T-O-T). Des substitutions isomorphiques des ions Si^{4+} et Al^{3+} par des ions de valence inférieure (respectivement Al^{3+} et Mg^{2+} par exemple) confèrent à chaque feuillet une charge négative généralement compensée par des ions sodium. On pourra noter que les bords externes des feuillets possèdent des liaisons "pendantes" ($-\text{SiOH}$ ou $-\text{AlOH}$) leur conférant une réactivité particulière que l'on n'observe pas pour les surfaces basales. Les feuillets d'argile peuvent s'empiler pour former des particules. Ces particules s'agrègent ensuite pour former des structures plus larges. On peut distinguer différents types de porosités au sein de l'argilite :

- l'espace interfoliaire situé entre les feuillets d'argile (environ 1 nm),
- la porosité interparticulaire (entre 2 nm et quelques dizaines de nm),
- la porosité intergranulaire (de plusieurs dizaines de nanometers jusqu'au micromètre).

Lorsque l'on observe une particule argileuse, on peut différencier deux types de porosités :

- la porosité inter foliaire (ou intra particulaire) définie entre deux surfaces internes de feuillets d'une même particule.
- la porosité interparticulaire définie entre deux surfaces externes de deux particules (**Figure II.3.**)[36].

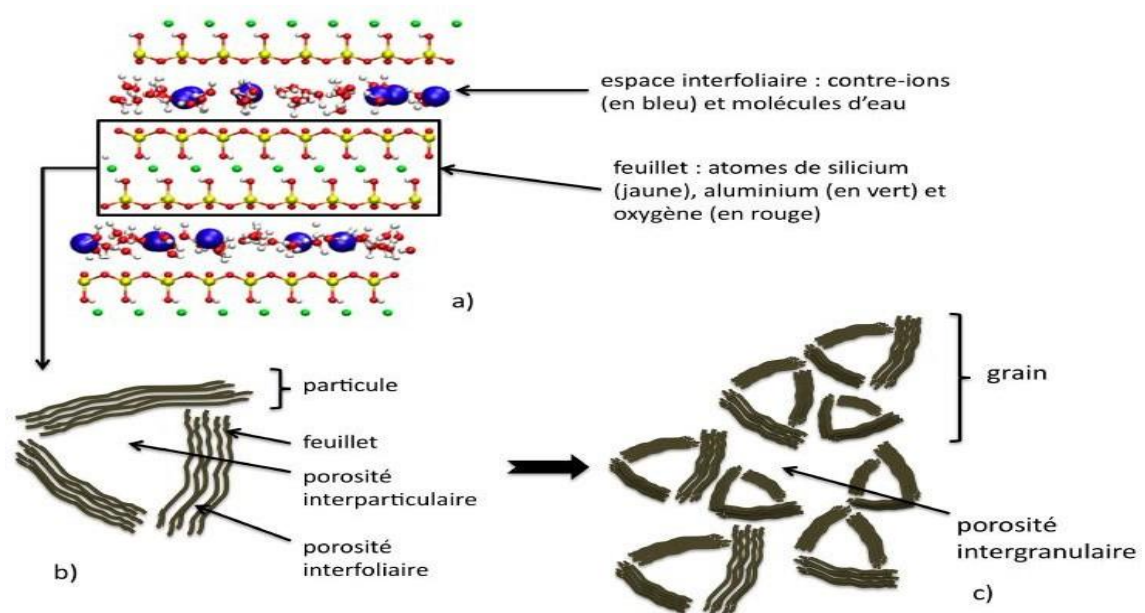


Figure II.3. Schéma de la structure multi-échelles des argiles [36].

Suivant les différentes structures des principaux minéraux argileux, la particule (appelée cristallite ou tactoïde) correspond à un empilement (ou superposition) de feuillets argileux, qui peut atteindre une taille maximale de 2 μm . La position des feuillets les uns par rapport aux autres et le nombre de feuillets par particule, sont variables suivant le type d'argile et son état hydrique [37]. L'espace entre deux feuillets est appelé « espace inter foliaire » dont les dimensions peuvent atteindre plusieurs nanomètres.

Ce type de structure à très grande surface spécifique, associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans leur réseau. Les substitutions d'atomes peuvent être fréquentes, désorganisant ainsi l'édifice cristallin. Elles ont pour origine des déséquilibres au niveau des charges des feuillets.

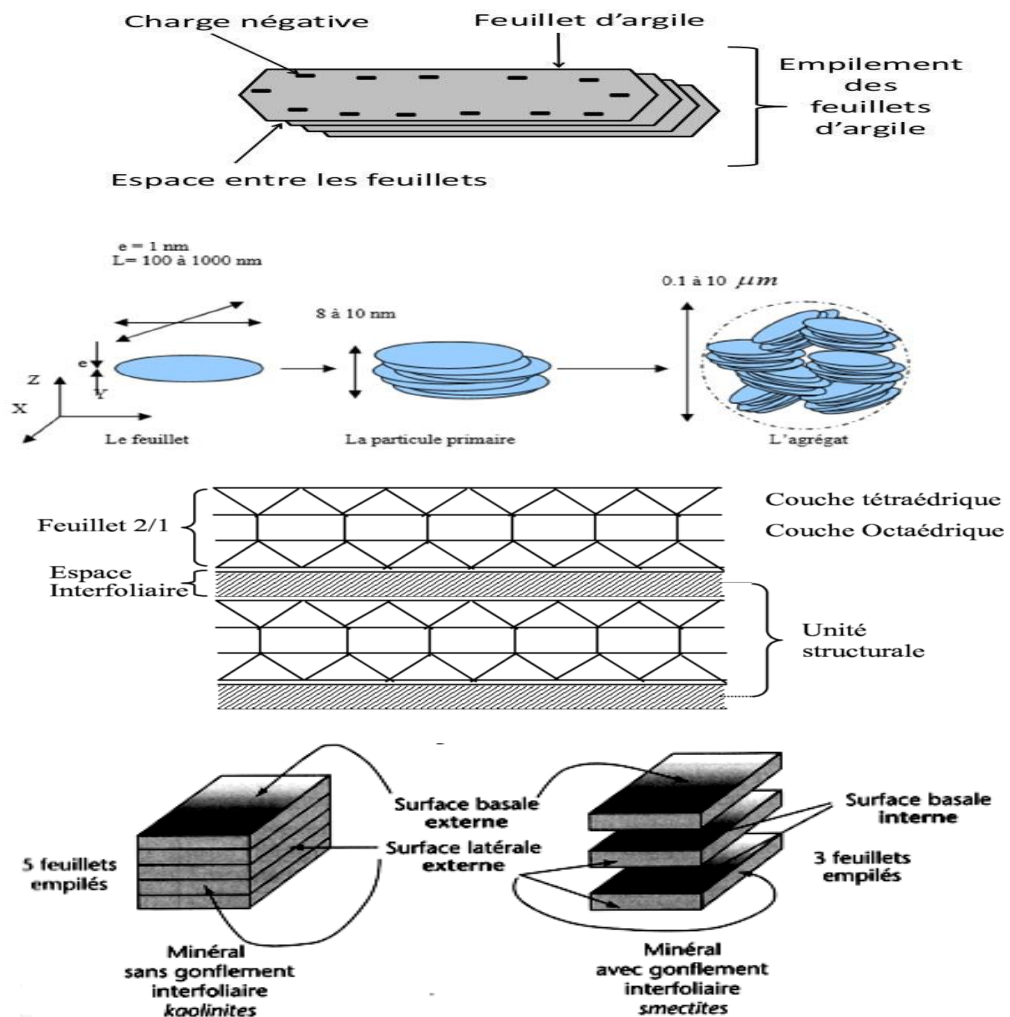


Figure II.4. Représentation schématique de la structure des principaux minéraux argileux [38].

Ces feuillets sont alors compensés par adsorption de cations (ions potassium, sodium et chlore) dans l'espace inter foliaire, qui représente la distance inter- réticulaire séparant deux feuillets successifs (**figure II.4. et II.5.**). C'est cet espace qui est responsable du gonflement ou non des argiles, suivant l'ordre d'empilement et d'assemblage des feuillets.

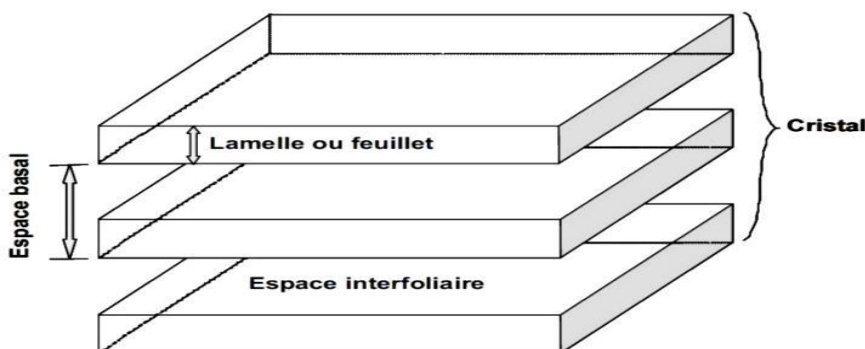


Figure II.5. Disposition des feuillets dans un grain argileux [39].

Plusieurs types d'assemblages des couches tétraédriques et octaédriques permettent de définir différents feuillets élémentaires de phyllosilicates (**figure II.6**) :

- les feuillets de type kaolinite : constitués par une couche tétraédrique superposée à une couche octaédrique (épaisseur du feuillet: 7,2 Å).
- les feuillets type illite (ou mica) : constitués par une couche octaédrique disposée entre deux couches tétraédriques (épaisseur du feuillet: 10 Å)
- les feuillets de type smectite : constitués par deux feuillets type mica entre lesquels vient se placer une couche d'eau libre (épaisseur d'environ 10 à 14 Å)

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés. Leur structure cristalline conditionne leurs propriétés chimiques. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets de 7 à 18 Å d'épaisseur. Ces feuillets sont composés de couches de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$, notées (T), et de couches d'octaèdres $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, notées (O) en alternance, reliées par mise en commun d'oxygène O^{2-} et de groupements OH^- .

Les feuillets d'une argile ne sont pas toujours électriquement neutres. Il arrive que certaines substitutions, ou remplacement iso morphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+} aient lieu dans les couches tétraédriques, et de Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} dans les couches octaédriques. Ces substitutions sont dites isomorphes sans modification de la morphologie du minéral et les dimensions du feuillet restent quasi-identiques. Un

déséquilibre de charges au sein de la particule argileuse peut également être dû à la neutralisation incomplète de charges des atomes terminaux aux extrémités des couches des feuillets. Ainsi, les surfaces externes des particules d'argiles pourront devenir négatives. Cette électronégativité des particules est une des caractéristiques des argiles expliquant leur sensibilité. En effet, des cations présents dans le milieu environnant viennent alors se positionner à proximité d'un feuillet, en particulier dans l'espace inter foliaire, afin de compenser le déficit de charge.

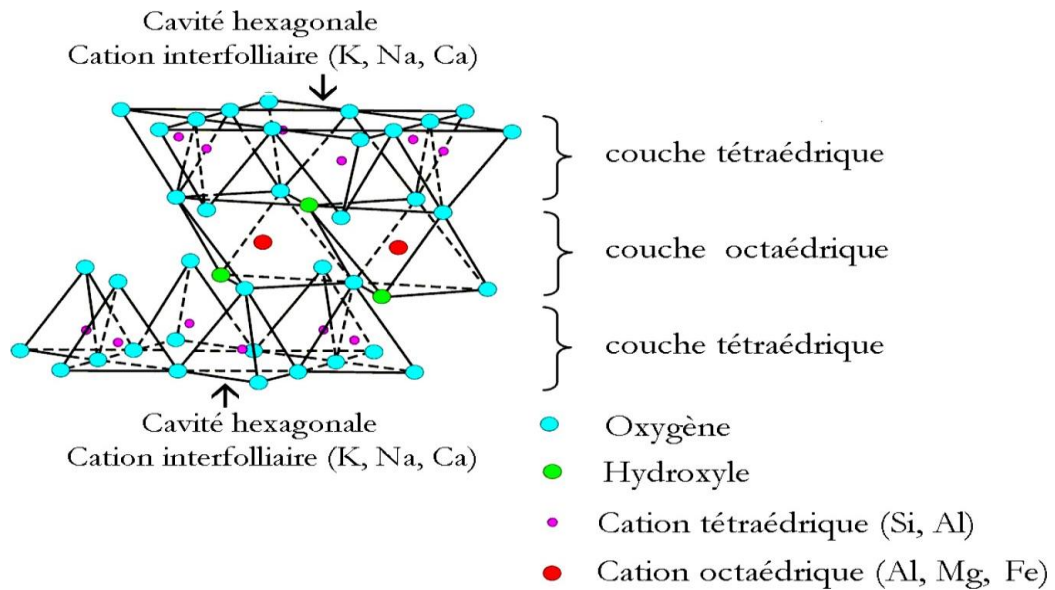


Figure II.6. Arrangement des octaèdres et tétraèdres dans un feuillet de bentonite 2:1.

La formule générale de cette argile est $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$ [40].

Ces cations ne font pas partie intégrante de la structure des argiles, et peuvent à nouveau être échangés ou remplacés par d'autres cations présents dans le fluide interstitiel. Pour mesurer la quantité de charges négatives excédentaires, on utilise la notion de Capacité d'Échange Cationique. Ainsi, les particules argileuses sont soumises à un ensemble de force d'attraction et de répulsion qui varient en fonction de la teneur en eau et dépendent des substitutions isomorphes.

L'agrégat (aussi appelé grain) est un assemblage désordonné entre les particules argileuses, dont la forme et les dimensions sont variables. À l'échelle de l'agrégat, Gens et Alonso [41] ont limité le nombre de niveaux structuraux à deux.

- la « microstructure », correspondant aux agrégats constitués par l'assemblage des particules argileuses avec d'autres éléments du sol,
- la « macrostructure », définie comme l'assemblage macroscopique des agrégats.

II.1.2. La kaolinite ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

La kaolinite est une argile de type 1:1 d'octaédrique (**figure II.7**). Ces feuillets ne

sont pas chargés et la distance inter foliaire, constante, est de l'ordre de 7 Å. Les particules se présentent sous forme de plaquettes hexagonales généralement bien développées. La capacité d'échange cationique de ces espèces est très réduite et provient essentiellement des cations échangeables de bordure (1 à 5 méq./100 g de matière sèche). La surface spécifique est généralement faible (de 3 à 30 m²/g). [40]

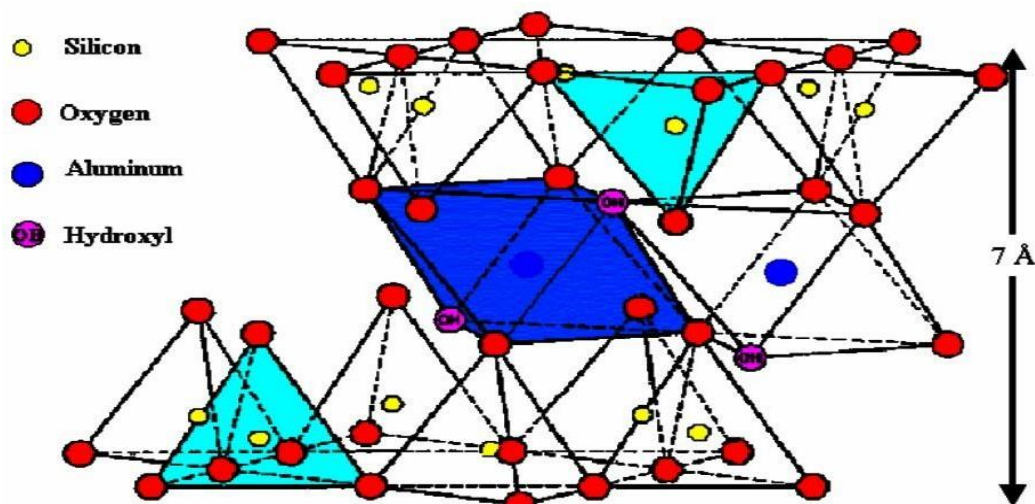


Figure II.7. Structure de la Kaolinite [42].

La kaolinite est un polymère inorganique naturel. Il se compose de couches de siloxane et de gibbsite. Sa formule chimique est $\text{Al}_2 [\text{Si}_2\text{O}_5] (\text{OH})_4$. Il se compose d'une feuille d'alumosilicate octaédrique 1:1 avec cations aluminium liés à une autre feuille tétraédrique avec des cations silicium. Ces feuilles sont empilées les uns sur les autres et les couches adjacentes forment des forces de van der Waals et des liaisons hydrogène en raison de la disponibilité de groupes OH et d'atomes d'oxygène dans les deux couches adjacentes

Les fonctions hydroxyle de la kaolinite sont les plus réactives. Ils participent souvent à diverses réactions chimiques, y compris l'échange d'ions. L'incapacité de la kaolinite à se dilater en raison de liaisons hydrogène signifie que sa surface interne est négligeable par rapport au total spécifique surface, ce qui conduit à la conclusion que la sorption du HOC a lieu principalement sur la surface de la kaolinite [42].

Le réseau cristallin de la kaolinite est neutre par rapport aux autres sols argileux, et ses deux sols bien définis les couches, la surface d'alumine et les surfaces de silice fournissent deux surfaces potentielles d'adsorption différentes en raison des groupes hydroxyle et des surfaces pontées silice-oxygène. La kaolinite a une forte affinité pour les composés organiques par rapport à d'autres surfaces d'argile, en particulier l'illite. Selon Van Duin et al. [43] cela pourrait être dû à la neutralité du réseau de kaolinite et

à la proximité étroite des ions de contre-équilibrage chargés avec les surfaces de l'illite, ce qui en fait une faible affinité pour les composés organiques moins polaires. Saada et coll. [44] ont axé sur l'hydrophilie et l'hydrophobicité d'illites et de kaolinite et ont conclu que seulement 25% de la surface de la kaolinite est hydrophile et que la partie restante est soit neutre soit hydrophobe par rapport aux illites qui sont à 40% hydrophiles. Ils ont conclu qu'à mesure que l'hydrophilie des asphaltènes augmente, les capacités d'adsorption diminuent. La mouillabilité par les huiles s'est avérée élevée pour la surface de la kaolinite.

II.1.3. La bentonite $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+} \cdot (2-x)\text{Mg}^{2+} \cdot x(\text{OH})_2$.

La bentonite est un phyllo silicate qui se présente sous forme de particules souples, et de grande taille (quelques centaines de nanomètres). Elle possède une formule comme suit $[\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+} \cdot (2-x)\text{Mg}^{2+} \cdot x(\text{OH})_2]$, où x représente les substitutions isomorphes dans la couche d'oxyde d'aluminium. Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet, contrebalancé par la présence de cations compensateurs entre les feuillets.

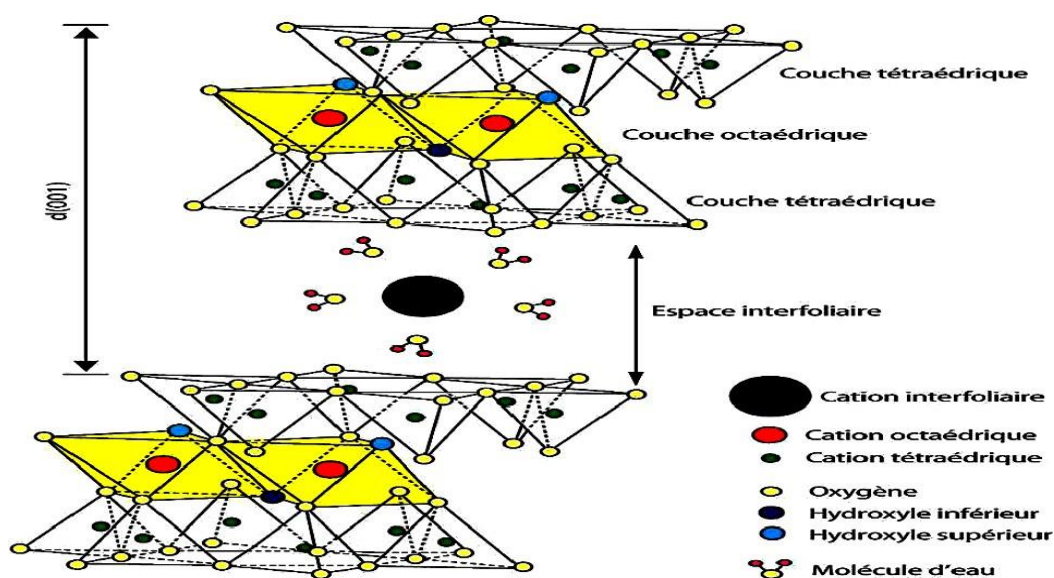


Figure II.8. Représentation Schématique de la structure d'une bentonite.

La bentonite est formée d'un empilement régulier de feuillets de phyllo silicates (**figure II.8**) dont la distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance inter foliaire (notée d_{001}). Cette distance varie selon le type du cation inter foliaire et l'état d'hydratation du milieu où elle se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van Der Waals régies par les interactions entre les cations inter foliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets [45].

Conclusion chapitre II.

L'utilisation d'argiles comme adsorbants présente des avantages sur de nombreux autres adsorbants disponibles dans le commerce en termes de faible coût, un abondant disponibilité, surface spécifique élevée, excellente adsorption propriétés, nature non toxique et grand potentiel d'échange d'ions. Les argiles contiennent également des cations échangeables et des anions à la surface et pour ces raisons, l'attention des scientifiques du monde entier s'est concentrée sur l'utilisation de matériaux d'argile naturels ou modifiés comme adsorbant pour le traitement de l'eau. La plupart des minéraux argileux sont chargés négativement est très efficaces et largement utilisés pour adsorber les cations métalliques de la solution; en raison de leur teneur élevée encations capacité d'échange, surface spécifique et volume poreux élevés. L'absorption des métaux lourds par les minéraux argileux implique une série de mécanismes d'adsorption; comme la liaison directe entre le métal cations avec la surface des minéraux argileux, complexation de surface, et échange d'ions, etc. . Dans de nombreuses études, le prétraitement est nécessaire pour améliorer la capacité d'adsorption des argiles et donc modifié pour augmenter l'absorption de métal. Ce pré-traitement améliore la surface, le volume des pores et le nombre de présents sites acides en surface. Par ce traitement ou cette modification, les minéraux argileux deviennent hydrophobes, organophiles, et il améliore l'absorption de petits composés organiques non ioniques. Par conséquent, l'utilisation d'argiles résoudrait l'élimination de polluants et particulièrement le traitement des eaux usées. En raison du faible coût de production des argiles, il n'est pas nécessaire de les régénérer; ce qui offre plus d'avantages en utilisant des argiles comme adsorbants respectueux de l'environnement.

CHAPITRE III. Les complexes acides humiques/argiles.

III.1. Introduction.

Un complexe argilo-humique (CAH) est une association de colloïdes de matière organique (humus) et de matière inorganique (argiles minéralogiques) chargés négativement, ainsi que d'ions minéraux chargés positivement (cations) liant l'humus et l'argile entre eux. On trouve les CAH dans les agrégats constitutifs du sol (**figure III.1**). Il s'agit d'un complexe adsorbant qui a la propriété de retenir des cations présents dans le sol (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , H^+ , Na^+ , etc.) par des interactions électrostatiques. Ces éléments chargés positivement peuvent alors attirer des anions ou groupements anioniques, notamment les phosphates PO_4^{3-} (**figure III.2**). La capacité d'échange cationique des CAH avec le milieu environnant a une influence sur la fertilité chimique des sols.

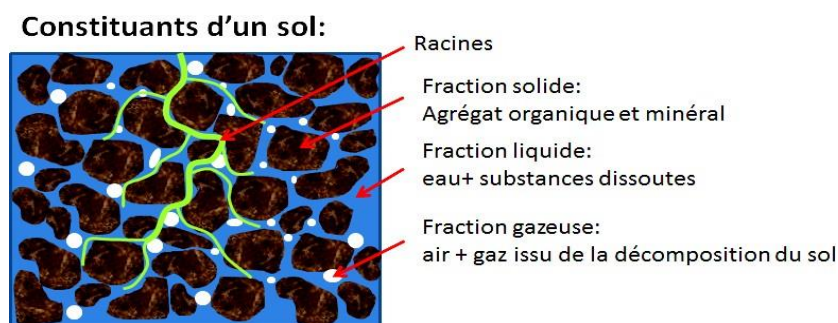


Figure III.1. Constituants d'un sol

Cette liaison « argile + éléments minéraux + humus » est un des nombreux phénomènes qui participent à la pédogenèse. La profondeur et l'importance de la formation des complexes varient selon la nature des argiles et de l'humus, ainsi que le type de liaison impliquée dans la formation du complexe. Des facteurs environnementaux tels que le pH et le climat sont tenus en compte [46].

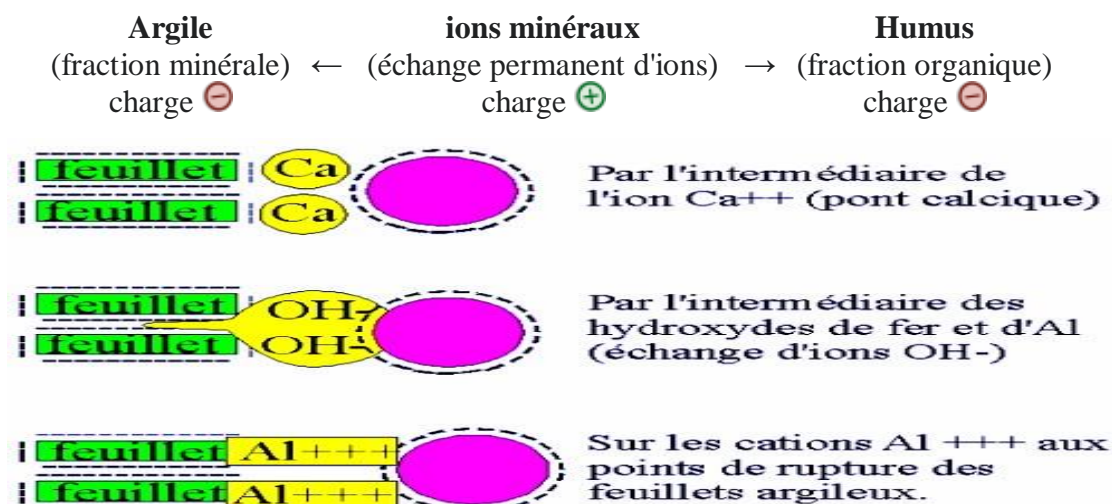


Figure III.2. Liaisons argiles/substances humiques.

Les micelles d'humus et d'argiles, toutes deux électronégatives, ne peuvent, en théorie, se fixer les unes aux autres. Pourtant, les argiles et les humus forment des complexes appelés complexes argilo-humiques. Cette complexation est rendue possible selon trois modalités:

1) par l'intermédiaire de ponts calciques. Ce mode de fixation est particulièrement solide. Dans les sols calcaires, l'humus en vient à n'être pratiquement plus disponible par minéralisation et les agrégats du sol sont particulièrement résistants à la dispersion par les précipitations.

2) par l'intermédiaire des hydroxydes de fer et d'alumine. Ce mode de fixation est surtout celui que l'on observe dans les sols bruns. Ce mode de fixation est moins stable que celui assuré par les ponts calciques.

3) par l'intermédiaire de ponts aluminium aux points de rupture des feuillets d'argile. Ce mode de fixation fait aussi intervenir un échange d'ions OH^- . Le complexe argilo-humique est davantage hydraté que pourraient l'être les micelles argileux ou les micelles humiques. Cette hydratation, bien qu'elle s'oppose à la floculation de l'ensemble, protège le complexe, quand il est floculé, de la dispersion provoquée par la battance des pluies ou l'excès d'humidité. L'humus qui assure cette hydratation protège donc l'argile. Mais en contrepartie, l'argile protège les humus des attaques microbiennes.

Les sols riches en complexes argilo-humiques sont riches en humus gris, alors que ceux qui en sont davantage dépourvus comptent surtout des acides fulviques, peu polymérisés, qui disparaissent vite des sols surtout si ceux-ci sont pauvres ou dépourvus de calcium (**figure III.3**) [47].

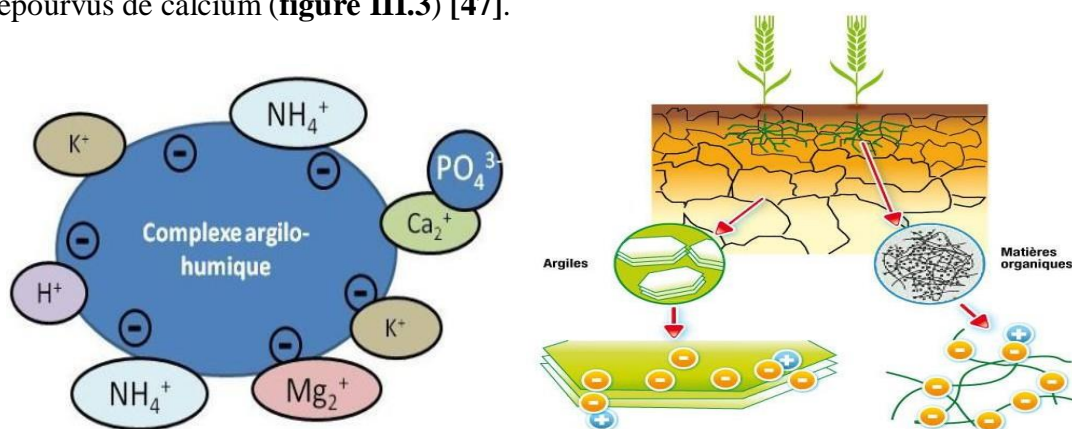


Figure III.3. Le complexe argilo-humique [47].

Le complexe argilo-humique est une structure formée d'argile et d'humus. L'humus est la fraction "stable" de la matière organique du sol, c'est-à-dire qu'elle est peu sujette à

la minéralisation, mais participe davantage à la structuration du sol. Les particules d'argiles et d'humus étant tous deux chargés négativement, ils retiennent les cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ...), éléments essentiels à la plante.

Des échanges de cations ont lieu entre le complexe argilo-humique et la solution du sol, ce qu'on appelle la capacité d'échange cationique (CEC). Plus elle est élevée, moins les cations seront lessivés: ils seront donc plus accessibles aux plantes. Mais comment deux structures chargées négativement, alors qu'elles devraient se repousser, peuvent-elle être si étroitement liées?

Par l'intermédiaire de ponts cationiques chargés positivement et de « colles biologiques » :

- Le calcium a une action stabilisatrice, il s'intercale entre l'humus et les feuillets des argiles, formant des ponts calciques très résistants et aérant la structure du sol.
- Le magnésium forme lui aussi des ponts cationiques mais avec une action de resserrement de la structure.
- Des ponts constitués d'hydroxydes de fer peuvent également se mettre en place, mais ils sont moins solides que les ponts calciques.

Les CAH sont également appelés « complexes absorbants » qui rassemblent d'autres substances ayant la faculté de retenir à leur surface des ions présents dans la solution du sol. Plus les micelles d'argile sont fines, plus leur capacité de rétention est grande ce qui favorise la stabilité des liaisons avec l'humus. Les surfaces des CAH chargées en électricité négative attirent les ions chargés en électricité positive (cations). Parmi les cations fixés par les CAH, les cations Mg^{2+} (magnésium), K^+ (potassium), Ca^{2+} (calcium), Na^+ (sodium), NH_4^+ (ammonium), qui sont des nutriments pour les plantes, sont également retenus. C'est pour cette raison que les CAH sont considérés comme des réservoirs de nutriments (**figure III.4.**).

Le complexe argilo-humique a un rôle important dans la structuration du sol. L'humus est obtenu par transformation de la matière organique par la faune du sol. Les molécules d'humus et les feuillets d'argile s'associent en se liant, grâce à des ions positifs; les cations (calcium, magnésium, fer, etc.), formant ainsi ce complexe argilo-humique solide et organisé (voir schéma ci-dessous). Il permet la cohésion du sol, le stockage de l'eau et des minéraux et une bonne résistance au tassement. Pour créer de l'humus dans un sol pauvre, il faut apporter beaucoup de matière organique (compost,

fumier, débris végétaux,...). L'argile et l'humus portent des charges électriques négatives et attirent donc les cations qui sont chargés positivement tel que les ions Fe^{2+} , Ca^{2+} , H^+ , Mg^{2+} , etc. Les ions possédant 2 charges positives permettent de lier l'argile et l'humus ensemble afin de créer le complexe argilo-humique via des liaisons ioniques.

Les produits améliorateurs des conditions physico-chimiques du sol sont des produits à base d'acides humiques et fulviques, des molécules organiques formées à partir de la décomposition de la matière organique, qui agissent directement sur la fertilité du sol. Les acides fulviques ont une action immédiate sur les propriétés du sol.

En raison de leur acidité élevée, ils possèdent une grande capacité de rétention de métaux, facilitant ainsi leur absorption par la plante. Grâce à leur faible poids moléculaire, ils sont facilement transportés à travers la plante et peuvent agir efficacement par voie racinaire ou foliaire.

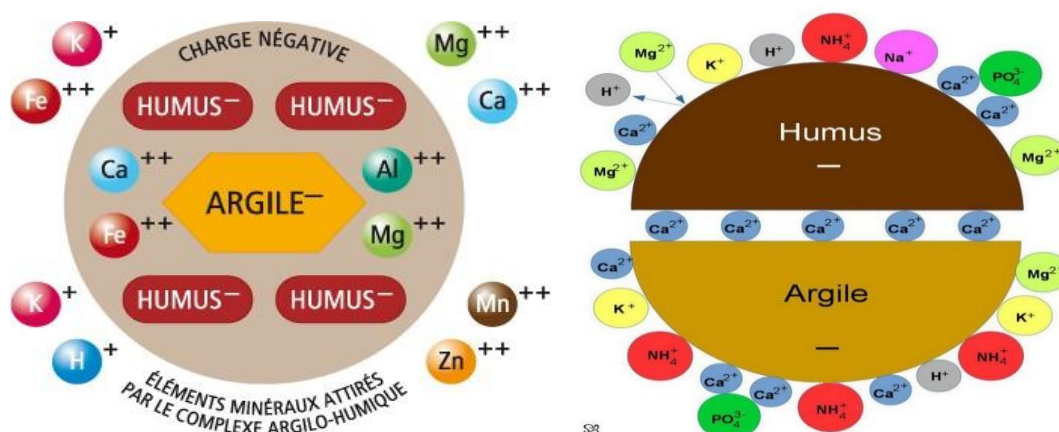


Figure III.4. Formation du complexe argile/substance humique dans le sol [48].

Les acides humiques ont une action plus continue et persistante, car ils forment des structures stables dans le sol en étroite liaison avec les argiles. Cette liaison attire les minéraux du sol et forme le complexe argilo-humique, qui fournit une réserve de nutriments à la plante. En raison de leur poids moléculaire élevé, ils possèdent une grande capacité d'échange cationique et de rétention d'eau.

1/ améliore la structure du sol et sa capacité d'échange cationique; 2/ augmente sa capacité de rétention d'eau;

3/ favorise le développement de la microflore du sol.

Le complexe argilo-humique (CAH), aussi appelé "complexe adsorbant", est

l'ensemble des forces qui retiennent les cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ...) sur la surface des constituants minéraux et organiques des sols. Ces cations peuvent s'échanger avec la solution du sol et avec les plantes, et constituent, ainsi, un réservoir de fertilité chimique du sol, c'est ce qu'on appelle la capacité d'échange cationique (**figure III.5**).

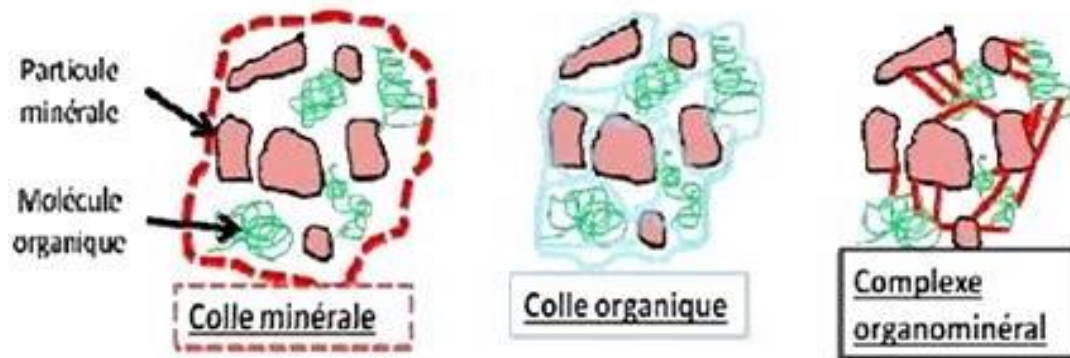


Figure III.5. Le complexe organo-minérale (argile-SH) : les trios types d'agrégation des particules fines dans les sols [49].

L'agrégat qui en résulte est appelé complexe argilo-humique (CAH). Le complexe argilo-humique d'un sol est saturé quand tous les ions H^+ sont remplacés par des cations échangeables tels que Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ ; le taux de saturation est plus ou moins élevé selon que le complexe est plus ou moins saturé en cation échangeable [48].

III.2. Propriétés du complexe argilo-humique.

Le complexe argilo-humique est capable de fixer, en raison de sa charge négative, les ions positifs. Aussi, ces ions ne sont pas emportés par les eaux de ruissellement. L'argile favorise l'humification et ralentit la minéralisation d'humus, ce dernier protéger l'argile et maintien la stabilité structurale du sol [50]. La qualité d'un sol et l'efficacité d'un engrais dépendent donc, en grande partie, de l'état du complexe argilo-humique. La nature et la stabilité des complexes organo-minéraux varient avec les parties en présence:

- 1-type d'argile, elle intervient par sa taille, l'importance de ses charges négatives et son aptitude à fixer des molécules organiques;
- 2-type de cation de liaison, en ce qui concerne le type de liaison, cette stabilité dépend de la valence et du rayon ionique du cation. Les cations monovalents donnent généralement des complexes moins stables que les cations polyvalents;
- 3-type d'humus, la stabilité est variable suivant la nature des composés humiques, plus ces composés sont polycondensés plus la stabilité du complexe est grande.

III.3. Rôles du complexe argilo-humique.

D'après Soltner [51], quand il est stable, le CAH procure au sol des propriétés toutes favorables à sa fertilité:

- 1) la floculation des colloïdes, argileux et humiques favorise une structure aérée et un stockage hydrique suffisant;
- 2) la liaison argile-humus freine la minéralisation de la matière organique humifiée, donc la perte de matière organique susceptible de se lier à l'argile;
- 3) l'argile liée à l'humus est retenue. Elle ne se disperse pas, évitant ainsi le colmatage et la compaction du sol ;
- 4) l'intégration de l'argile et de l'humus dans un même complexe augmente la capacité du sol à retenir les bioéléments indispensables aux plantes;
- 5) le complexe absorbant joue un rôle tampon fondamental pour le maintien d'un pH stable dans les sols.

Les liaisons entre les CAH et les cations sont suffisamment faibles permettant aux cations d'être retenus sous une forme échangeable. Plus précisément, un cation ne peut être libéré dans une solution que s'il existe un autre cation capable de le remplacer et si la force de liaison de ce dernier avec le complexe absorbant est plus forte que celle du cation déjà fixé. Les CAH absorbent les cations dans un ordre d'affinité décroissante qui est celui-ci: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$. Les échanges auront lieu jusqu'à ce que l'équilibre électrique du milieu soit atteint. Ainsi, quand les CAH perdent des cations absorbés par les racines des plantes, d'autres cations provenant de la solution du sol les remplacent (pas forcément les mêmes). L'influence des SH sur la croissance et le développement des plantes a été largement étudiée chez différentes espèces. Toutefois, les mécanismes d'interactions avec les processus cellulaires des racines ne sont pas totalement élucidés. Si la solution du sol est modifiée par l'apport d'engrais contenant des éléments solubles dans l'eau, certains cations (Ca^{2+} , H^+) quitteront le complexe argilo-humiques pour être remplacés par d'autres cations provenant de ces engrais (sauf les nitrates).

Il est évident que ces propriétés sont très importantes en matière de fertilisation. Le mode de fixation de ces nutriments par les CAH évite que ces nutriments ne soient perdus par lessivage ou lixiviation.

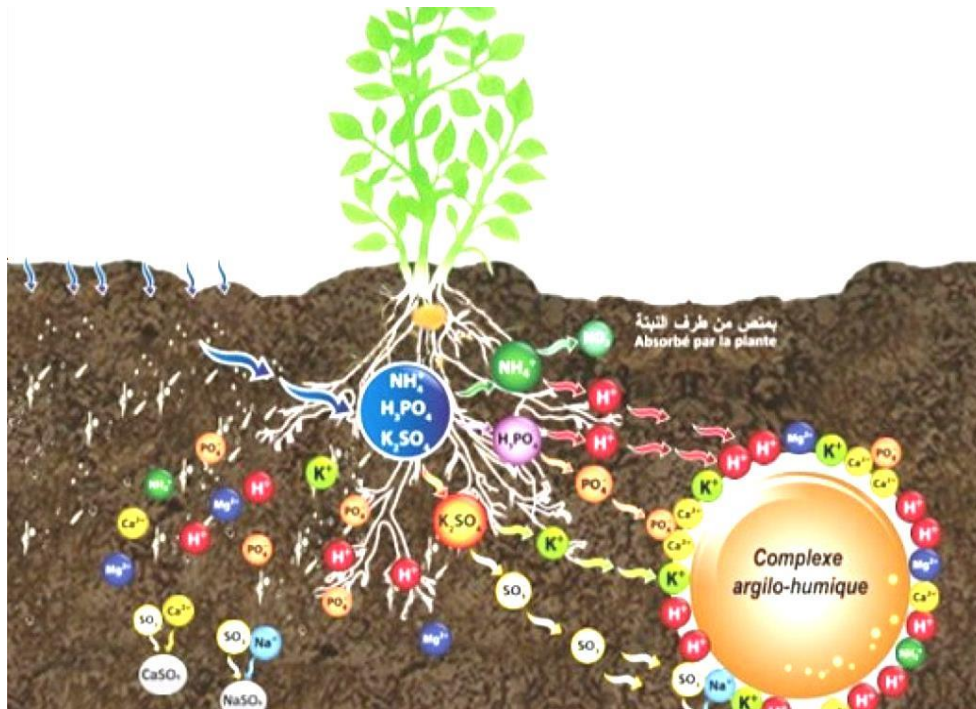


Figure III.6. Illustration des échanges cationiques des éléments minéraux en présence de complexes argiles / substances humiques [52].

Conclusion chapitre III. Les avantages de la présence des complexes argiles/SH:

- une rapide formation de complexes organo-métalliques stables avec les oligo-éléments;
- une forte perméabilité des membranes cellulaires pour faciliter l'absorption des nutriments;
- une assimilation optimale du phosphore et du potassium quel que soit le type de sol;
- une activation progressive de la vie microbienne et de la capacité d'échange cationique;
- meilleure structure du sol et meilleure capacité de rétention en eau;
- augmentation de la fertilité du sol et de la valorisation des fertilisants appliqués (complexe argilo-humique);
- activation de la croissance des racines et de leur pouvoir d'absorption;
- augmentation de la productivité des cultures [51].

CHAPITRE IV. Partie expérimentale.

IV.1. Protocole expérimentale.

IV.1.1. SRFA. La matière organique naturelle de la rivière Suwannee (SRNOM), provenant d'un système aquatique, est un matériau de référence de l'International Humic Substances Society (IHSS). L'échantillon de la rivière Suwannee (SRFA), sous forme solide (de couleur jaune-orangé un peu cristallisée), soluble à tout pH, nous a été fourni par le laboratoire Research Unit Analytical Bio Geo Chemistry-Helmholtz Zentrum à München (Allemagne), unité de recherche "Research Center for Environmental Health".

Le SRFA est considéré comme un mélange de composés avec des groupes fonctionnels d'acides faibles, tels que des groupes carboxyliques et phénoliques. Il est chargé négativement par déprotonation des groupes carboxyle à un pH supérieur à 3. Les groupements fonctionnels AlOH et SiOH sont présents à la surface des échantillons d'argile. Ces groupes fonctionnels réagissent avec les ions H^+ et OH^- dans la solution, et les groupes positivement chargés $Al-OH^{2+}$ ($Al-OH + H^+ = Al-OH^{2+}$) ou négativement chargés $Al-O^-$ ou $Si-O^-$ ($Al-OH + OH^- = Al-O^- + H_2O$) sont générés à la surface par des réactions protolytiques, qui dépendent principalement de la valeur du pH de la solution. La surface des trois argiles garde une charge positive à des valeurs de pH relativement basses ($pH < 7$) induisant l'adsorption des molécules de SRFA chargées négativement. En milieu acide, le mécanisme d'adsorption de SRFA peut inclure une interaction électrostatique, un échange de ligand et une interaction hydrophobe [53]. Il résulte des valeurs trouvées dans cette étude que pour réaliser l'adsorption des composés anioniques tels le SRFA avec de tels adsorbants, il est préférable d'effectuer les réactions en milieu acide (pH autour de 5). Pour nos expériences nous avons préparé une solution de SRFA à (0,0212 g/100 mL soit 212 mg/L) selon la référence [54].

IV.1.2. Argiles. L'argile utilisée dans cette étude est commercialisée par l'Entreprise Nationale des Produits Miniers non Ferreux Bental (ENOF)/Algérie et destinées à la fonderie, l'industrie de la céramique, les forages pétroliers et hydrauliques. Il s'agit de la bentonite, de l'Ouest algérien dans la région de Maghnia et la kaolinite hydrothermale bien cristallisée et de ce fait, presque pure.

Après traitement (broyage, tamisage et séchage) on obtient des particules de tailles fines (< 2 mm) riches en minéraux argileux [55].

La kaolinite, utilisé dans le présent travail, nous a été fourni par le laboratoire de

chimie université de M'Sila.

IV.1.3. Argile/Cu²⁺. Pour l'échange des argiles au Cu²⁺, on prend 0,02416 g de Cu(NO₃)₂.3H₂O dans 25mL d'eau distillée pour la **bentonite**; 0,002416 g de Cu(NO₃)₂.3H₂O dans 25 mL d'eau distillée pour la **kaolinite** (la CEC Bentonite est presque 10 fois supérieure à celle de la kaolinite), on y ajoute 0,1 g de chaque argile que l'on disperse dans la solution cuivrique. Chaque bécher est mis sous agitation pour une durée de contact de 6 h, on laisse sédimenter. On récupère le surnageant de chacun des bécher pour les mesures d'absorption atomique. Après séchage à l'étuve (60°C) pendant une nuit, on passe au mortier les échantillons pour broyage et tamisage.

IV.1.4. Argile/Cu²⁺/SRFA. On reprend les mêmes étapes pour l'échange au Cu seulement après 6h d'agitation on a y ajoute les **20 mL** de la solution de **SRFA** (0,0212g/100 mL) à chacun des béchers, laissé sous agitation 06 heures. Après sédimentation on récupère le surnageant pour les mesures UV/Visible. La partie solide des deux argiles (bentonite/Cu/SRFA et kaolinite/Cu/SRFA) est séchée à l'étuve à 60°C pendant une nuit. On procède alors au broyage et tamisage jusqu'à obtenir de fines particules de $\Phi < 2\mu\text{m}$. Les échantillons obtenus après contact comme ceux avant contact seront caractérisés par différentes méthodes disponibles (IRTF, ATG, UV/Visible). Toutes nos expériences ont été menées à **pH_{moyen}=3,57**.

IV.2. Analyse chimique des deux argiles. L'analyse chimique des échantillons d'argiles, préparés sous forme de pastilles, a été effectuée à l'aide de la technique analyse de dispersion d'énergie aux rayons X (EDAX). Les résultats sont consignés dans les **tableaux IV.1 ,IV.3. et IV.4**. Ils révèlent des différences remarquables dans la composition chimique. L'analyse élémentaire de la kaolinite indique que Si/Al est dans un rapport d'environ 1:1 et que la structure est composée d'une couche d'aluminium octaédrique recouvrant une feuille de silicium tétraédrique (TO).

Tableau IV.1. Analyse élémentaire EDAX.

Argile	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na
Kaolinite	55,08	29,04	2,81	0,17	0,01	1,42	0,32
Bentonite	26,14	9,92	2,38	1,83	0,43	0,93	2,42

Pour ce qui est de la bentonite, la matière première est principalement composée de (Si) et (Al). Elle contient également du (Fe), du (Mg) et des cations échangeables Ca²⁺, K⁺. Une diminution des cations K⁺ et Ca²⁺ est observée, cette diminution est

peut-être due à un remplacement par des cations Na^+ avec un processus d'échange cationique. Le rapport Si/Al est de l'ordre d'environ 2:1, correspondant à la structure (TOT). Notons que le potassium (K, hydrophobe) présent dans la kaolinite aide à l'adsorption de la matière organique.

Tableau IV.2. Propriétés physico-chimiques des argiles étudiées.

Echant-	Kaolinite	Bentonite
S.S. [m^2/g], BET (N_2)	37,28	80
C.E.C.[$\text{m}^2/\text{100g}$]	11,84	90
Potentiel zêta, ζ [mV]	- 26,6	- 34,2
pH "naturel"	4,7	8,1
Structure	1:1	2:1

La valeur de la surface spécifique BET de la kaolinite ($37,28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est inférieure à celle de la bentonite ($80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La surface BET est la mesure de la surface accessible par unité de masse de minéraux du sol et est égale à la somme des surfaces internes et externes. C'est une fonction inverse de la taille des particules. La bentonite développe une grande surface spécifique, paramètre bénéfique pour l'adsorption.

Le potentiel zêta détermine la charge superficielle des particules argileuses, il permet de connaître la charge superficielle des particules argileuses et par conséquent prédire l'amplitude des interactions électrostatiques entre ces solides et les adsorbants. Les résultats montrent que nos argiles étudiées possèdent une charge superficielle globale négative ce qui est en bon accord avec plusieurs études antérieures qui ont montré que les minéraux argileux se caractérisent par une charge négative et que l'argile ayant une densité de charge la moins négative adsorbe mieux la MO [64]. Cette charge dépend de plusieurs facteurs tels que le pH et la force ionique. Nous soulignons que la bentonite possède la densité de charge négative la plus importante (- 34,2mV) alors que la kaolinite a un potentiel de -26,6 mV. La charge négative portée par les argiles est un facteur bénéfique pour l'adsorption de la MO. L'adsorption est favorisée pour l'argile qui porte le plus de charges négatives [65].

IV.3. Résultats et discussion.

IV.3.1. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les spectres IRTF sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR- 8300 modèle SHIMADZU, cinquante balayages ont été enregistrés pour chaque spectre avec une résolution spectral de 4 cm^{-1} en mode

transmission dans la région 400 à 4000 cm^{-1} .

Interprétation des spectres IRTF. Le spectre infrarouge à transformée de Fourier fournit des informations précieuses sur les propriétés fonctionnelles de SRFA, et a ainsi été largement utilisé pour caractériser leurs spectres. Comme indiqué par la **figure IV.1.**, le SRFA présente une bande large à environ ($3600\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$) attribuée à des alcools et acides carboxyliques. Cette bande peut également englober les O-H de l'eau mais non présentes dans notre échantillon (selon les analyses ATG); les chaînes aliphatiques révélées par quatre zones caractéristiques des liaisons C-H : 2960 et 1380 cm^{-1} pour les carbones asymétriques et 2940 et 1460 cm^{-1} pour les carbones symétriques; les groupements carboxyliques à environ 2700 et 1730 cm^{-1} ; les liaisons C=O positionnées sur les cycles aromatiques situés à 1630 cm^{-1} ; les liaisons C-O des acides, glucides et des phénols situées vers 1200 cm^{-1} et des alcools situées aux environs de 1000 cm^{-1} .

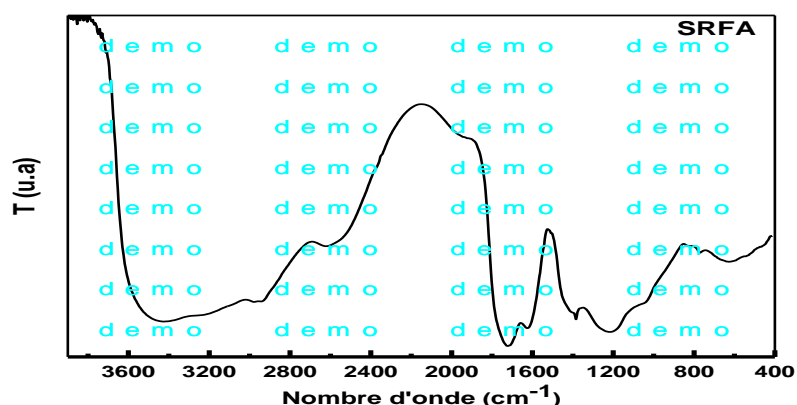


Figure IV.1. Spectres IRTF de SRFA.

Enfin les groupements sulfoniques positionnés sur des cycles aromatiques Ar-SOOH sont à environ 1040 cm^{-1} en épaulement des liaisons C-O [58 ; 59]. Les bandes de courtes longueurs comprises entre 850 ; $624,9$ et 400 cm^{-1} sont attribuées à la présence de liaisons C-H dans les structures aromatiques à un ou plusieurs cycles.

Pour ce qui de la **kaolinite**, les bandes infrarouges entre $3700,1$; $3618,2$ et $3465,8 \text{ cm}^{-1}$ correspondent à une structure bien cristallisée de la kaolinite [61]. Les bandes à $744,5$ et $852,5 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de flexions OH et les bandes à 927 et 997 cm^{-1} aux vibrations Si-O-Si dans le plan. Cette dernière vibration (Si-O-Si) représente les liaisons siloxanes qui sont hydrophobes et ont eu une incidence sur la sorption de Cu^{2+} et la matière organique. L'adsorption de Cu sur la surface **de la kaolinite** peut être représentée par les équilibres suivants:





Comme on le voit de (1) à (4), l'adsorption de Cu se produit principalement sur les groupes fonctionnels de surface porteurs de protons tels que les silanols et les aluminols via une liaison covalente [62], l'augmentation du pH peut directement favoriser l'hydrolyse et améliorer la formation de CuOH^+ . Plus important encore, la kaolinite absorbe les ions métalliques par leur feuille externe de groupes hydroxyle et forme SiOCuOH . Pour le système kaolinite/Cu(II), les espèces SiOCuOH sont responsables de l'adsorption à $\text{pH} = 4$. L'élimination du Cu de la phase aqueuse peut être attribuée à son adsorption sur les oxydes de surface [63]. Après échange au Cu, on remarque qu'il y a formation de liaisons Si-Cu et Al-Cu (bandes entre 400 et 800 cm^{-1}) donc il y a bien insertion du Cu.

Après mise en contact avec le SRFA, il y a apparition de bandes correspondantes aux fractions aliphatiques de SRFA (CH_2 et CH_3), aussi certaines fractions aromatiques mais qui restent en solution puisque le SRFA est soluble dans l'eau. Les bandes entre 1800 et 1900 cm^{-1} correspondants aux vibrations d'étirement asymétrique de l'anion carboxylate COO^- dans l'échantillon SRFA n'apparaissent pas pour les deux échantillons.

Tableau IV.3. Bandes IR pour la kaolinite.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution des bandes IR pour la kaolinite
3670 ; 3695	ν_{OH} (inercalée)
1070 ; 1096	$\nu_{\text{Si-O}}$
1010-1033	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$
897 ; 875	Al-OH- Fe^{3+}
937	$\delta_{\text{Al-OH-Al}}$ entre feuillet (couches internes)
912-915	$\delta_{\text{Al-OH-Al}}$ (couches externes)
780 ; 800-778	Si-O (quartz)
760 ; 757-700	Al-OH
540	Al-O

En ce qui concerne la bentonite, l'attribution des différentes bandes caractéristiques

ressemblent à celle décrite par [60]. La bande caractéristique de la **bentonite** (**figure IV.2.**) à $3651,0 \text{ cm}^{-1}$ correspond à l'étirement (ν -OH, des feuillets) des vibrations des groupes OH de la couche octaédrique située dans les blocs intérieurs de la matrice, une bande à $3431,1 \text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations des OH de l'eau liée. La bande à 1639 cm^{-1} correspond à la déformation OH de l'eau, tandis que les bandes centrées à 990 et 880 cm^{-1} sont attribuées à la déformation des vibrations des groupes hydroxyle liés à l'aluminium tétraédrique. Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande de faible intensité aux alentours de 900 cm^{-1} . Les bandes de vibration des liaisons Si-O-M (M désignent les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédrique) apparaissent dans l'intervalle $600-800 \text{ cm}^{-1}$. Après **échange au Cu^{2+}** et mise en **contact avec le SRFA**, on voit nettement l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique de Cu^{2+} à $1384,8 \text{ cm}^{-1}$ ce qui confirme son insertion entre les feuillets de la bentonite. La bande à $1639,4 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations de déformation des molécules d'eau devient plus intense vu l'apport de Cu^{2+} hydratés. Les bandes plus ou moins intense à $2854,5$ et à $2927,7 \text{ cm}^{-1}$ confirmant l'insertion de SRFA et peuvent être affectées aux vibrations des groupements CH_2 et CH_3 .

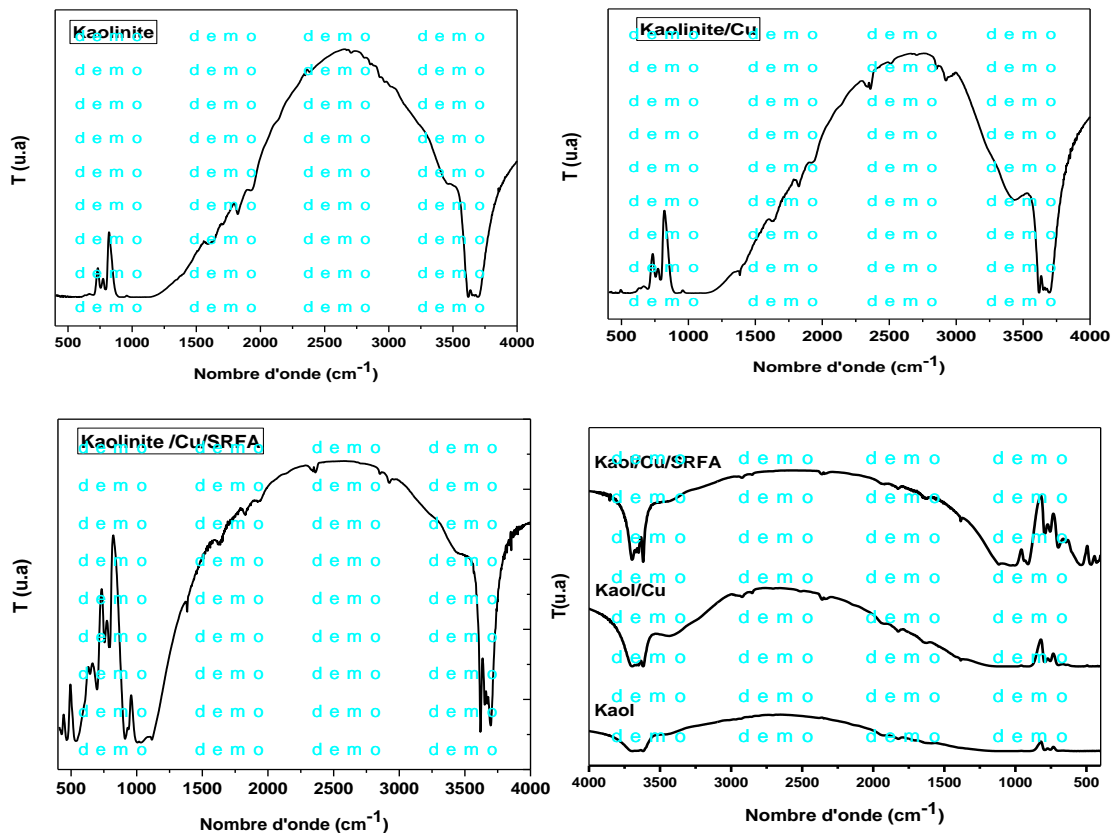


Figure IV.2. (a). Spectres IRTF de la kaolinite échangée au Cu^{2+} avant et après contact avec le SRFA. **Conditions :** $[\text{SRFA}]_0=212\text{mg/L}$; $\text{pH}=3,57$.

Les bandes situées dans l'intervalle 700 à 880 cm^{-1} apparaissent avec des intensités plus ou moins élevées ce qui signifie qu'il y a formation de liaison entre le Cu^{2+} , les groupes fonctionnels de SRFA et les groupes Al-O-H de la bentonite.

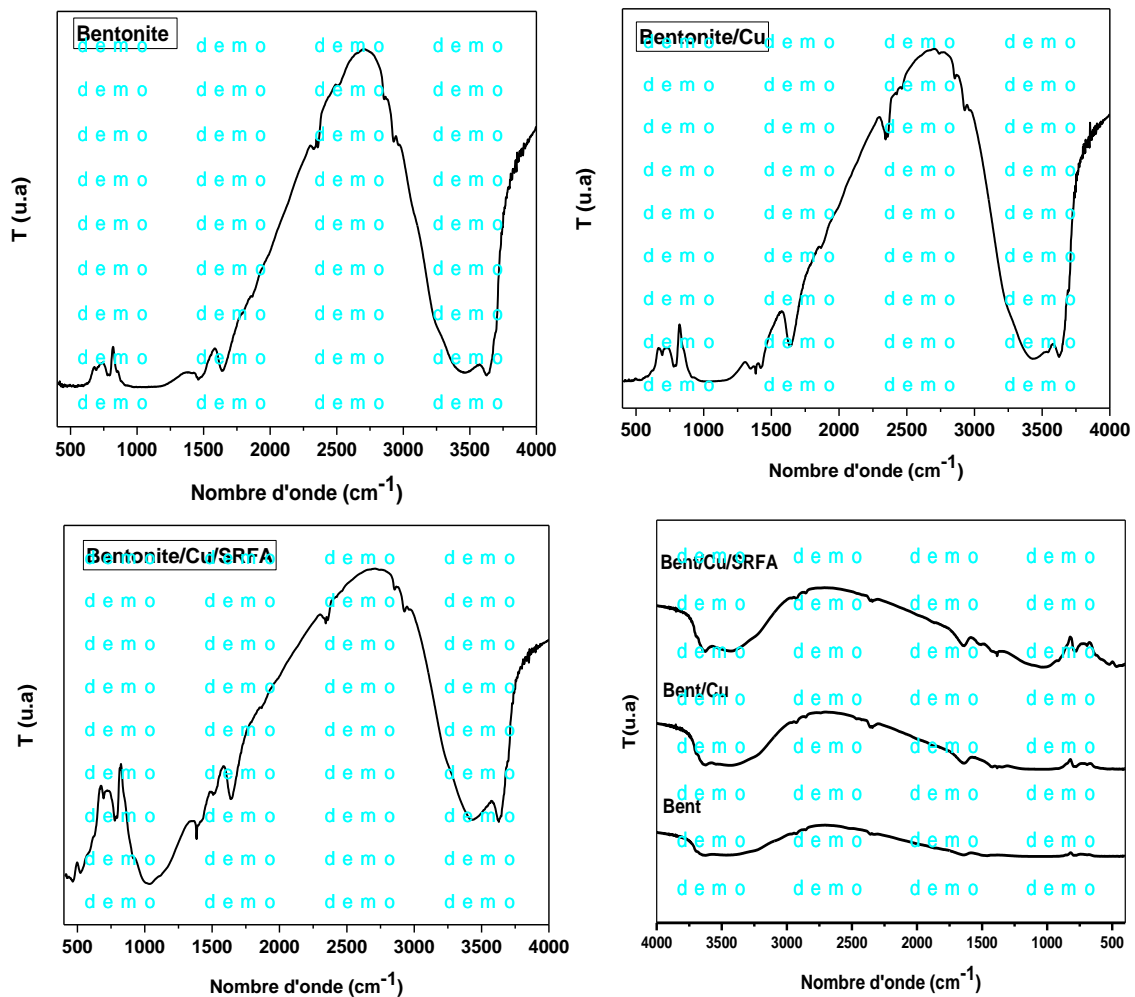


Figure IV.2. (b). Spectres IRTF de la bentonite échangée au Cu^{2+} avant et après contact avec le SRFA. **Conditions :** $[\text{SRFA}]_0=212\text{mg/L}$; $\text{pH}=3,57$.

IV.3.2. UV/Visible. Le surnageant, récupéré après contact avec le SRFA, de chacun des trois échantillons, est passé en UV/Visible sur un appareil spectrophotomètre SHIMADZU. Les résultats sont consignés dans le **tableau IV.1**. On remarque que la fraction de SRFA adsorbée par bentonite/Cu/SRFA est de **(73,41%)** supérieure à celle de la kaolinite/Cu/SRFA **(54,44%)** (**Figure IV.3**).

On observe que le surnageant devient moins coloré et une diminution de λ_{max} pour les trois échantillons ce qui signifie que le nombre de groupement ou de liaisons conjugués dans le SRFA a diminué, justifiant son adsorption par les surfaces solides.

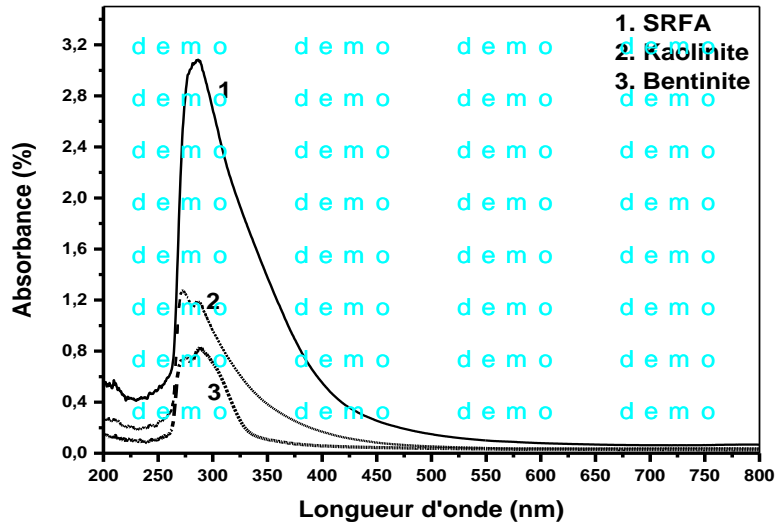


Figure IV.3. Spectres UV/visible des échantillons d'argiles échangés au Cu^{2+} avant et après contact avec le SRFA. Conditions $[\text{SRFA}]_0=212\text{mg/L}$; $\text{pH}=3,57$.

Tableau IV.4. Résultats des analyses UV/Visibles du surnageant des échantillons après contact avec la matière organique.

Echantillon	SRFA	kaolinite/Cu/SRFA	bentonite/Cu/SRFA
Absorbance	3,08	1,28	0,819
Longueur d'onde max.	285,5	279	276,5
Concentration résiduelle (%)	-	41,56	26,59
Masse adsorbée (%)	-	54,44	73,41

De tels résultats ont été confirmés par l'IRTF et par l'ATG.

IV.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTGA). Les propriétés thermiques ont été étudiées par une analyse thermogravimétrique dans la plage de température de 37 à 800°C. Des courbes thermogravimétriques ont été obtenues à l'aide de l'équipement d'analyse ATG modèle Perkin Elmer TGA-51 (vitesse de chauffage à l'air est de 10°C/min), l'intervalle de température entre 400 et 800 °C sous une atmosphère d'air. On pèse 3 à 5 mg de chaque échantillon dans un creuset en alumine et on soumit cette masse à un chauffage contrôlé.

Interprétation des courbes ATG/DTGA. Le thermogramme de la bentonite (Figure IV.4.) montre la présence d'un pic dont le maximum apparaît vers la température 125°C qui est accompagné d'une perte de masse de 8.2%, prouvant la vaporisation de l'eau d'humidité ou l'eau d'adsorption retenue par attraction résiduelle à la surface de la bentonite plus l'eau insérée entre les feuillets ou dans les

cavités de la structure cristalline, d'un autre pic situé dans l'intervalle 200 à 400°C accompagné d'une perte de masse égale à 0.5% montrant le départ de l'eau de constitution, résultant de la libération des hydroxyles appartenant aux réseaux cristallins des minéraux argileux pour former des liaisons siloxanes en dégageant de l'eau [65].

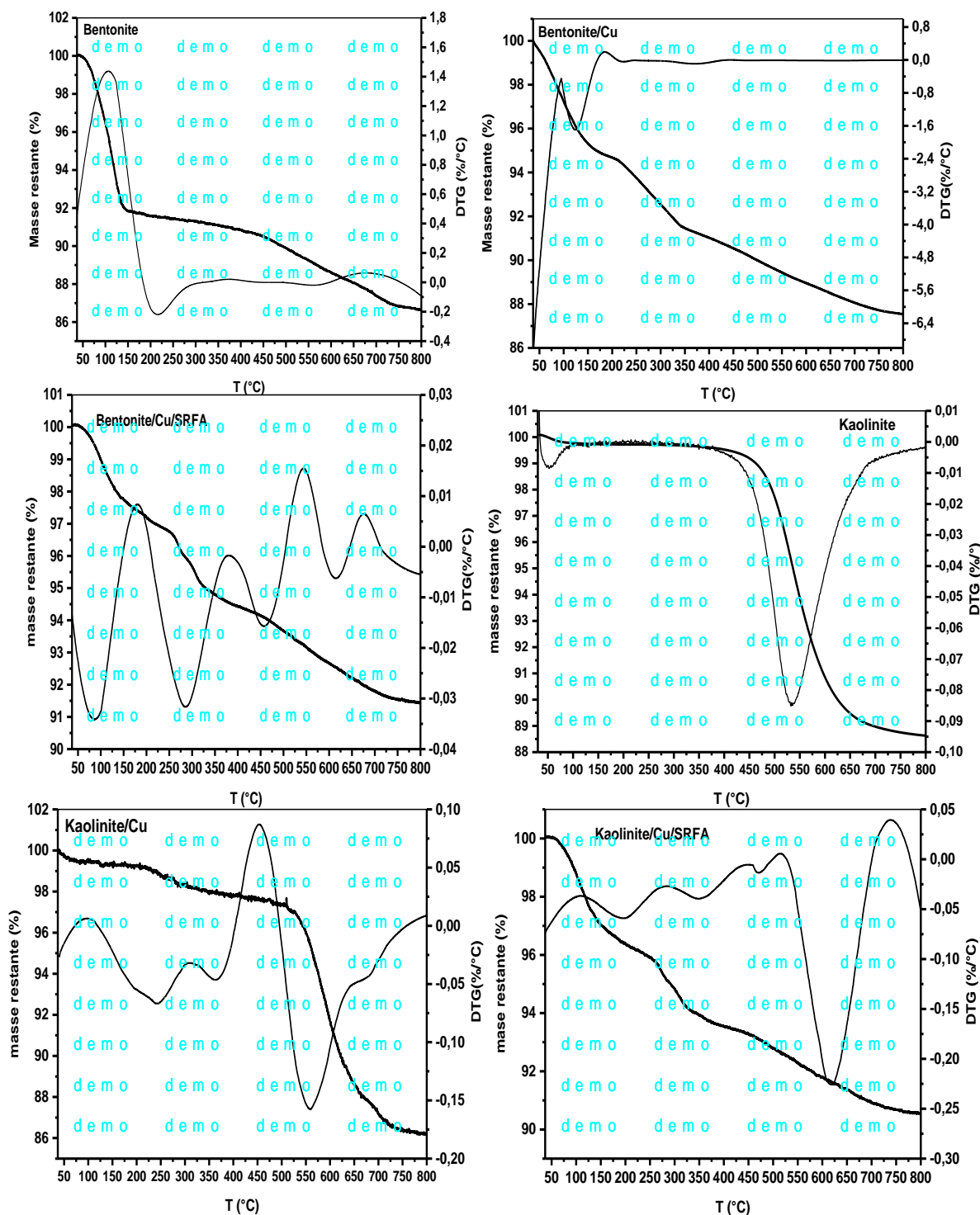


Figure IV.4. Analyses thermogravimétriques (ATG/DTGA) des échantillons d'argiles échangées au Cu^{2+} avant et après contact avec le SRFA. **Conditions** $[\text{SRFA}]_0=212\text{mg/L}$; $\text{pH}=3,57$.

Tableau IV.5. Résultats des analyses ATG/DTGA des argiles échangées et non échangées avec le cuivre (II) avant et après contact avec leSRFA.

	Désorption de l'eau			Combustion de la matière organique			Masse adsorbée	Perte OH		
	[T], (°C)	Masse (%)	Max. [°C]	[T], [°C]	Masse (%)	Max. [°C]		[T], [°C]	Masse (%)	Max. [°C]
bentonite	37-175	8.2	125	200-400	0.5	255	58.96	625-750	2	700
bentonite /Cu ²⁺	37- 175	5.5	150	250-375	1.5	275		400 -750	2	500
bentonite /Cu ²⁺ /SRFA	37 -180	2.5	100	200 -600	4.5	275		400 -750	3	525
kaolinite	37 -150	0.5	75	150-375	0	-	47.17	400-750	10	625
kaolinite /Cu ²⁺	37-180	1	125	2200-425	0.5	375		450-725	1	550
kaolinite /Cu ²⁺ /SRFA	37-175	2.5	175	200-375	2.5	375		450-750	2.5	625

Pour la **kaolinite**, la perte de poids est de 0.5%% dans la plage 37 à 150°C. Entre 150 et 375°C elle est de 0%, ce qui laisse supposer que notre échantillon de kaolinite contient de la matière organique.

Après adsorption de la matière organique SRFA, la perte de masse augmente considérablement pour la bentonite que la kaolinite. La perte de masse totale pour la bentonite est de 10%, alors que pour la kaolinite elle est de 7.5%.

Tenons compte que la quantité de SRFA au contact de chaque argile est de 20 mL, c'est-à-dire 0.424g pour 100 g d'argile ou bien 4.24g/L de la solution mère 0.0212g/100 mL, on pourra déduire la quantité adsorbée pour chaque argile.

Bentonite : 58.96%, Kaolinite :47.17%, résultats confirmées par les analyses ATG/DTGA

IV.3.4. Interprétations. Dans ce travail nous avons choisi la kaolinite qui se compose de couches de type siloxane et gibbsite. Elle se compose d'un feuillet d'aluminosilicate octaédrique 1:1 avec des cations d'aluminium liés à un autre feuillet tétraédrique avec des cations de silicium [66;67]. Ces feuillets sont empilés les uns sur les autres; les couches adjacentes forment des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène en raison de la disponibilité de groupes OH et d'atomes d'oxygène dans les deux couches adjacentes [66]. Les fonctions hydroxyles de la kaolinite sont les plus réactives [68]. Ils participent souvent à diverses réactions chimiques dont l'échange d'ions. L'incapacité de la kaolinite à se dilater en raison des liaisons hydrogène [69] signifie que sa surface interne est négligeable par rapport à la surface spécifique totale [66], ce qui conduit à la conclusion que l'adsorption de SRFA a lieu

principalement sur la surface externe de la kaolinite. Le réseau cristallin de la kaolinite est neutre par rapport aux autres sols argileux, et ses deux couches bien définies, la surface d'alumine et la surface de silice, offrent deux surfaces potentielles d'adsorption différentes en raison des groupes hydroxyle et des surfaces pontées silice-oxygène [70]. La kaolinite a une grande affinité pour les composés organiques par rapport à d'autres surfaces argileuses, en particulier l'illite [71; 72]. D'après Van Duin et al. [43] cela pourrait être dû à la neutralité du réseau de la kaolinite et à la proximité étroite des ions chargés aux surfaces de la montmorillonite ce qui en fait une faible affinité pour les composés organiques moins polaires.

Saada et al. [71] se sont concentrés sur l'hydrophilie et l'hydrophobie des illites et de la kaolinite. Ils ont conclu que seulement 25% de la surface de la kaolinite est hydrophile et la partie restante est soit neutre soit hydrophobe par rapport aux illites qui sont à 40 % hydrophiles. Ils ont conclu qu'à mesure que l'hydrophilie augmente, la capacité d'adsorption des asphaltènes diminue. La mouillabilité par les huiles s'est avérée élevée pour la surface de la kaolinite.

Quant à la montmorillonite, elle a été choisie car c'est le silicate, dont les couches de type 2: 1, est le plus étudié. Les lamelles sont construites à partir de couches de silice tétraédrique et de couches d'alumine octaédrique, et ont des sites de charge négative permanente sur les faces [71; 72]. Les groupes amphotères Al -OH et Si-OH sont situés sur les bords là où les charges positives (Al-OH₂) ne peuvent se développer qu'à un pH inférieur à 6,5 [73].

Conclusion générale. L'adsorption des substances humiques par la surface minérale est suivie de l'interaction des ions métalliques avec la substance humique adsorbée en surface. Les molécules d'acide humique adsorbées à la surface des minéraux argileux peuvent augmenter l'adsorption des cations métalliques car les substances humiques ont de forts sites de complexation.

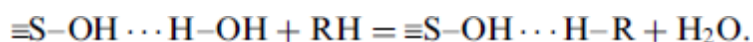
La bande de vibration d'étirement OH liée à l'hydrogène (environ 3400-3600 cm⁻¹) de l'échantillon bentonite n'est pas influencée après contact avec le SRFA.

Le pic à 1635 cm⁻¹ de l'échantillon montmorillonite sodique est plus intense après adsorption et échange avec le Cu²⁺, ce pic pourrait être dû à la vibration d'étirement C=O de l'échantillon de SRFA, cela qui laisse penser que le mécanisme de réaction est une liaison hydrogène.

Il existe de nouvelles bandes d'absorption à 2854 et 2927 cm⁻¹ dans les échantillons

adsorbés. Ces pics pourraient être, respectivement, associés aux bandes étirées C-H aliphatiques et à la vibration d'étirement asymétrique de l'anion carboxylate COO⁻ dans l'échantillon SRFA. La complexation du cuivre dans le système FA/kaolinite (ou kaolinite-FA) étudié pourrait être expliquée en supposant que le cuivre se liait principalement aux sites d'acide humique les plus forts et les plus faibles pour former des complexes.

En comparant les comportements des minéraux argileux avec ceux de leurs oxydes constitutifs, à savoir les oxydes d'Al et de Si amorphes, Schulthess et Huang [74] ont trouvé une forte adsorption des substances humiques aux sites d'Al sur l'oxyde d'Al de la kaolinite et une faible adsorption aux sites de Si sur le Oxyde de silicium et montmorillonite. Ils ont attribué ses différences de propriétés d'adsorption des deux minéraux argileux aux différences entre leurs structures chimiques, qui déterminent les différentes proportions de sites (site Si: site Al) des deux surfaces argileuses. La limite d'adsorption du pH de l'AF à la surface de la bentonite ressemble à celle de l'AF aux surfaces de SiO₂, puisqu'il s'agit également d'un minéral argileux de type 2:1 dans lequel la surface exposée est dominée par des sites de Si amorphe. Selon Schulthess et Huang [74], l'adsorption des substances humiques (SH) par les minéraux argileux pourrait s'expliquer comme le résultat de la formation de liaisons H, représentée par l'équation suivante :



Cet écart pourrait être attribué à l'influence des réactions liées à la complexation des ions cuivre, par exemple la formation de complexes ternaires. Dalang et al. [75] discutent de la formation de complexes ternaires entre la kaolinite, l'AF et les ions Cu²⁺, suggérant deux mécanismes réactionnels alternatifs, soit que le Cu²⁺ agit comme un pont entre l'AF et les surfaces solides ou que l'AF agisse comme un pont entre le Cu²⁺ et surfaces solides. La réaction ne semble pas être le mécanisme dominant pendant le processus d'adsorption. Wang et Xing [76], employant la technique de RMN ¹³C à l'état solide pour analyser la composition structurale de l'AH seule et de la fraction AH liée su argiles, ont observé que les fractions aliphatiques étaient préférentiellement adsorbées par les minéraux argileux tandis que les fractions aromatiques étaient laissées dans la solution.

Nous pouvons conclure de ce qui précède que dans les systèmes aquatiques naturels, l'acide fulvique, la fraction de poids moléculaire soluble dans l'eau et la plus faible des substances humiques, peut entrer en compétition avec les surfaces solides pour

lier les ions de métaux lourds (Cu) en formant des complexes solubles. Ce processus inhibe la rétention des métaux lourds par les sédiments mais favorise leur transport dans les milieux aquatiques. La distribution des ions métalliques entre la surface des argiles et la fraction organique pour former des complexes est possible. Cependant, étant donné la structure chimique complexe de l'acide fulvique, ses groupes fonctionnels de liaisons au cuivre pourraient ne pas réagir avec la surface de la montmorillonite et il est également possible que ses groupes contenant de l'oxygène autres que ceux contenant OH puissent réagir avec la surface de la kaolinite. La capacité d'adsorption, en % de masse, et selon les résultats UV/Visible, suit l'ordre suivant:

bentonite (**73.41%**) > kaolinite (**54.44%**)

Références bibliographiques

- [1]. Clunie, W.F., Hendicks, D.W. Refuse pollution of seas and oceans. *Wat. Sci. Tech.*, 32, n° 7, 1995, pp. 13-23.
- [2]. Omar Bouras. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation par Omar Bouras, Université de Limoges, Faculté des sciences et techniques, 2003.
- [3]. Zaghouane- Boudiaf, Hassina, Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, Université de Ferhat Abbas, Sétif, 2014.
- [4]. Wang, J., Han, B., Dai, M., Yan, H., Li, Z., Thomas, R.K., Effects of chain length and structure of cationic surfactants on the adsorption onto Na-Kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 213, 1999, pp. 596-601.
- [5]. Lingchen Mao, Scott D.Young, Elizabeth H.Bailey, Lability of copper bound to humic acid, 131, *Chemosphere*, 2015, pp.201-208.
- [6]. M. AriasaM.T.Barralb, J.C.Mejutoc ,Chemosphere Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids, 48, 10, 2002, pp.1081-1088.
- [7]. Andrade SAL, Abreu CA, de Abreu MF, Silveira APD, Influence of lead addition on arbuscular mycorrhiza and Rhizobium symbioses under soybean plants. *Appl. Soil Ecol.* 26, 2004, pp.123-131.
- [8]. Aiguo Liu, Richard D Gonzalez, Adsorption/Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals and Clay Minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 218, 1, 1999, pp. 225-232.
- [9]. Labanowski, J. Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Université de Limoges, France, 2004.
- [10], Zhang L. et al.. Characterization and removal of dissolved organic matter (DOM) from landfill leachate rejected by nanofiltration. *Waste Manage.*, 29, 2009, pp.1035-1040.

- [11]. Calvet R., Le sol, propriétés et fonctions. Phénomènes physiques et chimiques. France agricole 2. Paris , 2003.
- [12]. Labanowski J. & Feuillade G.. Dissolved organic matter: precautions for the study of hydrophilic substances using XAD resins. Wat. Res., 45, 2011, pp.315-327.
- [13]. Philippe Thonart, Emmanuel Steyer, Raphael Drion, S. Hiligsmann, La gestion biologique d'une décharge, 1998.
https://www.researchgate.net/publication/277239532_La_gestion_biologique_d'une_decharge
- [14]. Abdelghani Tahiri, Jacqueline Destain, Philippe Druart , Philippe Thonart. Propriétés physico-chimiques et biologiques des substances humiques en relation avec le développement végétal (synthèse bibliographique). Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 18(3)(2014), pp. 436-445
- [15]. Stevenson F.J.. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. 2nd ed. , New York, USA. John Wiley & Sons, 1994.
- [16]. Moonis Ali Khan, Rifaqat Ali Khan Rao, Mohammad Ajmal. Heavy metal pollution and its control through nonconventional adsorbents (1998-2007): a review. J. Int. Environmental Application & Science, Vol. 3 (2) (2008), pp. 101-141.
- [17] Demosthene Giannisis. Etude des interactions des substances humiques avec les cations de métaux lourds,Rennes. Thèse de doctorat en Sciences chimiques, (1986)
- [18]. Filella M., Parthasarathy N. & Buffle J., Humic and fulvic compounds. Encycl. Anal. Sci., 1995, pp.2017-2027.
- [19] Aiken G.R., Diane M Mcknight, Wershaw. An introduction to humic substances in soil, sediments, and water, 1985.
- [20]. Muscolo A., Sidari M., Logoteta B. & Panuccio M.R.. Carboxyl and phenolic humic fractions alter the root morphology in *Arabidopsis thaliana* seedlings. Fresenius Environ. Bull., 19, 2010, pp.3146-3159.
- [21]. El-Metwally M. Selim, Ahmad A Taha, Ahmed Ali Mosa, Moustafa A El-Agamy. Chemical Composition of Humic Substances Extracted From Salt Affected Egyptian Soils, Life Science Journal 1111(99), 2014, pp.197-206.

- [22]. Céline BERTHE. Etude de la Matière Organique contenue dans des lixiviats issus de différentes filières de traitement des déchets ménagers et assimilés, 72, Université de Limoges, 2006.
- [23]. Limnol. Oceanogr, Marine organic chemistry. Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, Oxford, and New York. 27 (2). 1982.
- [24]. Cacco G. & Dell'Agnolla D.. Plant growth regulator activity of soluble humic substances complexes. Can. J. Soil Sci., 64, 1984, pp.225-228.
- [25]. Canellas L.P. et al.,. Bioactivity and chemical characteristics of humic acids from tropical soils sequence. Soil Sci., 173 (9), 2008, pp. 624-637.
- [26]. Labanowski J. & Feuillade G.,. Dissolved organic matter: precautions for the study of hydrophilic substances using XAD resins. Wat. Res., 45, 2011, pp.315-327.
- [27]. Preuße G., Friedrich S. & Salzer R., Retention behavior of humic substances in reversed phase HPLC. Fresenius J. Anal. Chem., 368, 2000, pp.268-273.
- [28]. Newcombe G., Drikas M., Assemi S. & Beckett R., Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: I. Characterisation of concentrated reservoir water. Wat. Res., 31(5), 1997pp. 965-972.
- [29]. Kang K.H., Shin H.S. & Park H., Characterization of humic substances present in landfill leachates with different ages and implications. Wat. Res., 36(16), 2002, pp. 4023-4032.
- [30]. Nardi S. et al., Relationship between molecular characteristics of soil humic fractions and glycolytic pathway and krebs cycle in maize seedlings. Soil Biol. Biochem., 39(12), 2007, pp. 3138-3146.
- [31]. Piccolo A., The supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. Adv. Agron., 75, 2002., pp. 57-134.
- [32]. Trevisan S. et al., Humic substances induce lateral root formation and expression of the early auxin-responsive IAA19 gene and DR5 synthetic element in Arabidopsis. Plant Biol., 12, 2010, pp. 604-614.
- [33]. Eyheraguibel B., Caractérisation des substances humiques biomimétiques : effet sur les

végétaux. Institut National Polytechnique de Toulouse.2004.

[34]. Jinsung An, Eun Hea Jho, Kyoungphile Nam, Effect of dissolved humic acid on the Pb bioavailability in soil solution and its consequence on ecological risk. *Journal of Hazardous Materials*. 286, 2015, pp.236-241.

[35]. Debih, H. Mouillabilité des argiles et leurs propriétés de surfaces au contact des asphaltènes, Thèse de Doctorat Sciences, Université Ferhat Abbès, Sétif 1, 2007, Algérie.

[36]. Structure et dynamique de substances humiques et polyélectrolytes en solution, Thèse de Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie . spécialité Chimie Physique et Chimie Analytique présentée par Gaëlle ROGER. 2010

[37]. Ben Rhaiem, H. Etude du comportement hydrique des montmorillonites calciques et sodiques par analyse de la diffusion des rayons X aux peats angles. Mise en évidence de la transition solide hydraté-gel. Thèse Université Orléans, 1983.

[38]. G. Millot, 1964 Géologie des argiles. Alterations. Sédimentologie. Géochimie. Bulletin du Groupe français des Argiles Année 1964 14-9 pp. 165-166.

[39]. Marie Chrétien, Compréhension des mécanismes de retrait-gonflement des sols argileux : approche sur site expérimental et analyse de sinistres sur constructions individuelles, Thèse de doctorat en Géologie ressources, patrimoines et environnements, École doctorale Sciences et Environnements , Bordeaux 1, 2010.

[40]. Edward Salisbury Dana. The System of Mineralogy of James Dwight Dana : Descriptive mineralogy, New York, J. Wiley & sons, 1892, 6^e éd., pp.1837-1868.

[41] Camillo Airò Farulla, Alessio Ferrari, and Enrique Romero. Volume change behaviour of a compacted scaly clay during cyclic suction changes. *Canadian Geotechnical Journal*, 47, 6, 2010, pp. 1047-1059

[42] .Ahmad, M.; Lee, S.S.; Dou, X.; Mohan, D.; Sung, J.; Yang, J.E.; Ok, Y.S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.* , 118, 2012, pp.536-544.

[43]. Adri C.T. van Duin, S.R. Larter. Molecular dynamics investigation into the adsorption of organic compounds on kaolinite surfaces, *Organic Geochemistry* 32(1), 2001, pp.143-150.

- [44]. Alain Saada, Origine des différences de propriétés de surface responsables des contrastes de mouillabilité des minéraux argileux des gisements pétroliers. Thèse de doctorat en Chimie - Physique, Mulhouse, 1995.
- [45]. S. Caillère et S. Hénin. Minéralogie des argiles. Bulletin du Groupe français des Argiles Année 1964, (14-9), pp. 164-165.
- [46]. Roger Doucet, Le climat et les sols agricoles, Eastman Montréal Québec). Escalquens, Berger, 443, 2006, pp. 199-202.
- [47]. Claire Chenu, « Le complexe argilo-humique des sols: état des connaissances actuelles », Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France. 87 (3), 2001, pp.3-12.
- [48]. Liu F, He J, Colombo C, Violante A. Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate, Soil Science, 64, (3), 1999, pp. 180-189.
- [49]. Soltner, Dominique,, Les bases de la production végétale phytotechnie générale : le sol, le climat, la plante. Tome II, Le climat : Météorologie - Pédologie - Conservation des sols - Bioclimatologie : Agronomie du Carbone, Sciences et techniques agricoles, 2016, 352 p., chap. 3. Les grands types de sols, leur évolution et leurs caractéristiques. pp. 79-84.
- [50]. Dominique Soltner. Les bases de la production végétale : phytotechnie générale : le sol, le climat, la plante. Tome I, Le sol et son amélioration, Sciences et techniques agricoles, 2014, chap. 11. Les amendements calcaires et magnésiens et la régulation ionique du sol. pp. 271-294.
- [51]. Dominique Soltner, Les bases de la production végétale : phytotechnie générale : le sol, le climat, la plante. Tome I, Le sol et son amélioration, Sciences et techniques agricoles, 2014, 471 p. chap. 5. Les principaux constituants chimiques du sol : leurs multiples formes dans le sol. pp. 107-124.
- [52]. C., Berthe. Étude de la matière organique contenue dans des lixiviats issus de différentes filières de traitement des déchets ménagers et assimilés. Thèse de doctorat. Université de Limoges (France). 2006.
- [53]. D. J., Greenland. Interactions Between Humic And Fulvic Acids And Clays. Soil Science, 111, (1), 1971, pp. 34-41.

- [54]. YoshioTakahashi; Yoshitaka Minai; Shizuko Ambe; Yoshihiro Makide. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63(6), 1999, pp. 815-836.
- [55]. H., Debih; I. ,Gebefügi, Sorption of Complex Organic Mixtures from River Waters on Layered Montmorillonites, *ACADEMIA ROMÂNĂ, Revue Roumaine de Chimie* , 61 (1)(2016), pp.55-60
- [56]. Bentahar, Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse Université de Nice-Sophia Antipolis, 2016.
- [57] Qing, Du; Zhongxi, Sun; Willis; Forsling ; Hongxiao, Tang. Complexations in illite–fulvic acid Cu^{2+} systems . *Water Research* , 33 (3)(1999), pp. 693-706.
- [58]. Senesi, N.; Miano, T.M.; Provenzano, M.R.; Brunetti, G.. Spectroscopic and Compositional Comparative Characterization of IHSS Reference and Standard Fulvic and Humic Acids of Various Origins, *Science of the Total Environment*., 8-82(1989), pp.143-156.
- [59]. Santos, E.B.H.; Duarte, A.C. . The influence of Pulp and Paper Mill Effluents on the Composition of the Humic Fraction of Aquatic Organic Matter, *Water Research*, 32(3)(1998), pp.597-608.
- [60]. Andrea Majzik, Etelka Tombacz . Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions I. Interfacial and aqueous phase equilibria: Adsorption and complexation. *Organic Geochemistry*, 38 (2007), pp.1319-1329.
- [61]. Theng, B.K.G. Interactions between montmorillonite and fulvic acid . *Geoderma*., 15(3)(1976), pp. 243-251.
- [62] . Hizal, J ; Apak, R. Modeling of copper (II) and lead (II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. *Journal of colloid and interface science* 295 (1), (2006), pp.1-13.
- [63]. Zanaty , R.; Komy , Ali; Shaker , M. ; Said, E.M. Heggy ; Mohamed E.A., El-Sayed. Kinetic study for copper adsorption onto soil minerals in the absence and presence of humic acid.. *Chemosphere*., 99(2014), pp. 117-124.

- [64]. Estevinho B.N.; Ratola N.; Alves A. ; Santos, L.. Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues. *J. Hazard. Mater.*, 137(2006), pp.1175-1181.
- [65]. Rezende, J.D.C.; Ramos,V.H.S.; Silva, A.S. ; Santos, C.P. ; Oliveira, H.A.. Assessment of Sulfamethoxazole Adsorption Capacity on Pirangi Clay from the State of Sergipe, Brazil, Modified by Heating and Addition of Organic Cation, *Materials Science. Cerâmica*, 65(376)(2019), pp.626-634.
- [66]. Cheng, H.; Liu, Q.;Yang,J.; Ma,S.;Frost,R.L.. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes- A review. *Thermochimica. Acta*, 545(2012), pp.1-13.
- [67]. Elbokl, T.A.; Detellier, C. Intercalation of cyclic imides in kaolinite. *J. Colloid InterfaceSci.* 32, 2008, pp.338-348.
- [68]Tandlich, R.; Balaz,S. Different clay minerals and biphenyl sorption in soils. *Afr. J. Agri. Res.* 6, 2011, pp.2321-2328.
- [69]. Gianotti,V.; Benzi,M.; Croce,G.;Frascarolo, P.; Gosetti,F.; Mazzucco,E.; Bottaro, M.; Gennaro, M.C. The use of clays to sequesterate organic pollutants. Leaching experiments. *Chemosphere.* 73, 2008, pp.1731-1736.
- [70]. Saada, A.; Siffert, B.; Papirer, E. Comparison of the hydrophilicity/hydrophobicity of illites and kaolinites. *J. Colloid Interface Sci.*,174(1995), pp.185-190.
- [71]. Bantignies, J.L.; Cartier Dit Moulin, C.; Dexpert, H.. Wettability contrasts in kaolinite and illite clays: Characterization by infrared and X-ray absorption spectroscopies. *Le Journal de Physique* , 4, 45(1997), pp.184-193.
- [72]. Susmita Sen Gupta Krishna G. Bhattacharyya. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review, . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(2012), pp.6698-6723.
- [73]. Qlihaa, A., Dhimni, S. Melrhaka, F. Hajjaji, N. Srhiri, A.: Caractérisation Physico-Chimique d'une Argile Marocaine, *Journal of Materials and Environment Science*, 7(5)(2016),pp.1741-1750.
- [74]. Schulthess, C. P.; Huang, C. P. Humic and fulvic acid adsorption by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals *Soil Science Society of American journal*, 55, 1(1991), pp. 34-

[74]. Dalang, F., Buffle, J., Haerdi, W. Study of the influence of fulvic substances on the adsorption of Copper (II) ions on the kaolinite surface. *Envir. sci. Technol.* (1984), 18, pp.135-141.

[76]. Kaijun Wang, Baoshan Xing, Structural and Sorption Characteristics of Adsorbed Humic Acid on Clay Minerals. *J. Environ. Qual.*, 34(1)(2005), pp.342-9.