

**UNIVERSITE DE YAOUNDE I**  
**UNIVERSITY OF YAOUNDE I**



**FACULTE DES SCIENCES**  
**FACULTY OF SCIENCE**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE**  
**DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY**

**LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE**  
**LABORATORY OF ANALYTICAL CHEMISTRY**

*Elaboration de matériaux adsorbants à base d'alumine et de  
matériaux argileux smectitiques : Application à l'adsorption de  
l'arsenic (V) et à l'électroanalyse du chrome (VI)*

**THESE**

**Rédigée et présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
Doctorat/Ph.D en Chimie Inorganique**

OPTION : Chimie Analytique

Par

**TCHIEDA KOUGOUM Victor Hugo**

*DEA en Chimie Inorganique*

*Matricule 98Y338*

**Soutenue publiquement le 11 septembre 2015 devant le jury composé de :**

**Président :** KETCHA MBADCAM Joseph, Professeur, Université de Yaoundé 1,

**Rapporteurs :** NGAMENI Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé 1,  
TONLE KENFACK Ignas, Maître de Conférences, Université de Dschang,

**Membres :** NANSEU NJIKI Charles Péguy, Maître de Conférences, Université de Yaoundé 1,  
NOUMI Guy Bertrand, Maître de Conférences, Université de Ngaoundéré,  
ELIMBI Antoine, Maître de Conférences, Université de Yaoundé 1.

**Année 2015**

***DEDICACE***

---

*A*

*Massaley Tchieda Wise,*

*Kougoum Tchieda Chris,*

*Dongmo Tchieda Auréa,*

*Djonkam Manipou Angèle Hélène, mon Epouse*

*A mes parents*

*Mme Sophie et M. André Kougoum,*

# *REMERCIEMENTS*



*Cette thèse que j'ai l'honneur de présenter a bénéficié du soutien de plusieurs personnes et institutions auxquelles je ne saurais rester indifférent. C'est l'occasion de remercier toutes les personnes qui de près ou de loin ont joué un rôle ou participé à l'idée de cette thèse, à son déroulement et à son aboutissement.*

*J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Emmanuel Ngameni, pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche. Il m'a apporté toute l'aide nécessaire pour la réalisation de cette thèse. Sa rigueur scientifique et ses conseils m'ont été précieux pour la réalisation de ce travail.*

*Je voudrais évidemment aussi témoigner ma gratitude au Professeur Ignas Tonlé, pour sa disponibilité permanente malgré ses multiples occupations, ses conseils, ses encouragements et surtout l'expérience que j'ai constamment bénéficiée de lui m'ont permis de mener à terme ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.*

*Je remercie le Professeur Angelo Chianese de l'Université de Rome « la Sapienza » en Italie, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de Cristallisation et de Nanotechnologie dans le cadre du programme de bourse Erasmus Mundus ACP II. Qu'il me soit permis ici de lui exprimer ma profonde gratitude pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé et pour la confiance qu'il m'a témoigné.*

*Je remercie ensuite le Professeur Maria Jitaru, Directeur du Centre de recherches interdisciplinaires d'étude, monitoring et synthèse écologiquement avantageuses de Cluj-Napoca, Roumanie. Sa disponibilité et ses conseils éclairés m'ont été d'un précieux apport pendant ce stage.*

*Je suis extrêmement reconnaissant au programme de bourse Doctoral Erasmus Mundus ACP II, pour le financement de stage de recherche Doctoral au Laboratoire de Cristallisation et de Nanotechnologie de l'Université de Rome « la Sapienza » en Italie et au programme de bourse « Eugen Ionescu », pour le financement de stage de recherche Doctoral au Laboratoire Associé Francophone (Roumanie).*

*Mes sincères remerciements vont également au Président du jury qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'aux membres qui ont accepté d'examiner ce travail en dépit de leurs multiples occupations.*

*Merci à tous les Enseignants du Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé 1 auprès desquels j'ai bénéficié de beaucoup de connaissances et pour avoir contribué à ma formation.*

*Un grand merci aux enseignants et aînés de laboratoire : les Profs Nanseu C., Nassi A. et Noumi G., Ngouné J., les Drs Mme Betnga E., Tchamango S. et Djiele P. pour mon intégration au sein du Laboratoire et pour toute aide qu'ils ont apportée au cours de la réalisation de ce travail. Un merci particulier au Dr Kemmegne J.C. pour la lecture et la correction de ce manuscrit.*

*Je remercie également les Drs A. Chiavola, M. Parisi, et E. D'Amato de la Faculté d'Ingénierie Civile et Industrielle de l'Université de Rome « la Sapienza » et le Dr A. Kanaev de l'Université de Paris 13 pour toutes ces séances de travail et les discussions scientifiques que nous avons eues pendant le stage doctoral, bien que les résultats de ce projet de recherche n'ont pas connu le succès à la hauteur de nos attentes.*

*Un merci à M. Banenzoué C. pour ses encouragements et le soutien qu'il m'a apporté durant toutes ces années que j'ai passées au LCA.*

*Je remercie également Stoller M. pour son assistance au laboratoire, Pontecorvo S. pour son aide lors des analyses au spectromètre d'absorption atomique, et ma collègue de bureau Di Caprariis B. pour son aide à mon accommodation dans le cadre du programme Erasmus Mundus ACP II.*

*Comment ne pas remercier mes camarades de promotion Mme Apohkeng Epse Kamgnia, Dr Tcheumi H., Dr Kamgang G., Dr Siakam A., Dr Tchomgui E., Seundjio E., Dr Bouwé R. et Dr Mbey J.A. pour tous ces moments que nous avons partagés sur le long chemin de la quête du savoir.*

*Je ne peux manquer de remercier tous les autres membres du Laboratoire de Chimie Analytique, Dr Ebelle C., Tené T., Tamné G. et Dr Pengou M. pour la chaleureuse ambiance qui a existé entre nous durant ces années d'études. Je n'oublie pas les jeunes collègues du Labo. Je pense plus particulièrement à Njiné C., Dr Njimou J., Ngassa G., Seumo, Yossa A., Donkeng, Deutchoua A. Fozing A., Kungo S., Yanke J., Mme NJine A., Nguelo B., Ndoukeu B., Mabou J., Ngoune B. et Fosso I.*

*Je voudrais évidemment remercier mes frères et sœurs : Dr Ngouadjio P.; Mme Momo A., Feudjio C., Kengne M., Tsopmo J., Tsague S., Mme Tsopzé A. et Ntezing G. pour leur soutien précieux au cours de toutes ces années d'études.*

*Je remercie également mes beaux-parents Marie Noelle et Charles Fouedjou pour leurs soutien et encouragements*

*Je voudrais réserver mes remerciements à mes oncles Mekontchou M., Feulefack P. et Ymele J. Mes cousins et mes cousines, particulièrement Nzapgeu G. et Jou E., mes beaux-frères et belles-sœurs Momo M., Dr Tsopzé N., Mme Feudjio I., Mme Tonleu B., Yves et Serges Massaley pour leur soutien. Je pense aussi à Mme Ngouadjio R. qui avec cette question récurrente : « quand est-ce que tu la soutiens cette thèse ? » bien qu'angoissante en période fréquente de doutes, m'a permis de ne jamais dévier de mon objectif final.*

*Je voudrais également remercier mes amis, Déjafa R., Simo Foguem A., Dr Fonning H., Ngouenet E., Fonkou J., Dongmo V., Temgoua H. et Djoumessi M. pour l'espoir qu'ils m'ont toujours donné d'aller de l'avant.*

*Je n'oublie pas tous ceux que j'ai croisés lors de cette aventure de la thèse. Je pense à la famille D'Intino plus particulièrement à Augusto D'Intino pour tous ces séjours à Pescara. Il m'a introduit dans sa famille et m'a fait découvrir en profondeur la culture italienne. Une pensée aussi à Massimo S., Mahama A., Michaela T., Yana R., Aldo E. Letizia L. et Francesca S. pour tous ces bons moments passés ensemble.*

*Je remercie enfin tous ceux qui de près ou de loin ont contribué pour que cette thèse qui était un rêve à un moment donné, soit devenue aujourd'hui une réalité.*

# ***SOMMAIRE***

---

<i>Dédicace</i> .....	i
<i>Remerciements</i> .....	iii
<i>Sommaire</i> .....	vi
<i>Liste des tableaux</i> .....	ix
<i>Liste des figures</i> .....	x
<i>Liste des abréviations et symboles</i> .....	xiv
<i>Résumé</i> .....	xv
<i>Abstract</i> .....	xvi
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>

## CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I.1. GENERALITES SUR LES ARGILES PHYLLITEUSES NATURELLES ET MODIFIEES</b> .....	<b>5</b>
I.1.1. Squelette de base des phyllosilicates.....	6
I.1.2. Classification des phyllosilicates.....	7
I.1.3. Propriétés physico chimiques des argiles.....	11
I.1.4. Argiles modifiées.....	12
<b>I.2. ETAT DE L'ART DE LA SYNTHESE DU DIOXYDE DE TITANE ET SES APPLICATIONS</b> .....	<b>19</b>
I.2.1 Le dioxyde de titane.....	19
I.2.2. Synthèse des nanoparticules de dioxyde titane.....	20
I.2.3. Quelques applications du dioxyde de titane.....	23
<b>I.3. GENERALITES SUR LE CHROME</b> .....	<b>25</b>
I.3.1. Le chrome dans l'environnement.....	26
I.3.2. Propriétés physico-chimiques du chrome.....	26
I.3.3. Toxicité du chrome.....	27
I.3.4. Elimination du chrome.....	28
<b>I.4. GENERALITES SUR L'ARSENIC</b> .....	<b>29</b>
I.4.1. L'arsenic dans l'environnement.....	29
I.4.2. Propriétés chimiques de l'arsenic.....	30
I.4.3. Toxicité de l'arsenic.....	32
I.4.4. Interactions du dioxyde de titane avec l'arsenic.....	33
Conclusion.....	36

## **CHAPITRE II: MATERIEL ET METHODES**

<b>II.1. REACTIFS UTILISES .....</b>	<b>37</b>
<b>II.2. MATERIAUX UTILISES.....</b>	<b>38</b>
<b>II.3. SYNTHESE DES MATERIAUX.....</b>	<b>39</b>
II.3.1. Modification par intercalation de l'hexadécylpyridinium bromure et de polycation d'aluminium entre les feuillets de l'argile .....	39
II.3.2. Synthèse du composite dioxyde de titane-alumine.....	39
<b>II.4. METHODES DE CARACTERISATION.....</b>	<b>40</b>
II.4.1. Diffraction de rayons X .....	40
II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier.....	41
II.4.3. Méthode BET de détermination de la surface spécifique des matériaux .....	42
II.4.4. Méthode t-plot de détermination de la microporosité des matériaux .....	43
II.4.5. Microscopie électronique à balayage et la microanalyse SDE (Spectrométrie à Dispersion d'Energie).....	44
II.4.6. Point de charge nulle.....	46
II.4.7. Mesure de la dimension des particules de TiO <sub>2</sub> .....	47
<b>II.5. PREPARATION DES ELECTRODES DE TRAVAIL.....</b>	<b>47</b>
II.5.1. Electrodes modifiées par un film fin d'argile.....	47
II.5.2. Electrode à pâte de carbone.....	48
<b>II.6. METHODES D'ANALYSE DES ESPECES EN SOLUTION.....</b>	<b>49</b>
II.6.1. Spectrophotométrie UV-visible.....	49
II.6.2. Spectrométrie d'absorption atomique.....	51
II.6.3. Méthodes voltammétriques.....	51
<b>II.7. ETUDES D'ADSORPTION .....</b>	<b>56</b>
II.7.1. Evaluation de la quantité de composé adsorbée.....	56
II.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	57
II.7.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	59
Conclusion.....	60

## ***CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION***

### **III.1. CARACTERISATION DES COMPOSITES ALUMINE-DIOXYDE DE TITANE ET APPLICATION**

<b>A L'ADSORPTION DE L'ARSENIC.....</b>	<b>61</b>
III.1.1. Caractérisation des matériaux alumine-dioxyde de titane.....	61
III.1.2. Adsorption de l'arsenic par les composites alumine-dioxyde de titane.....	67
<b>III.2. CARACTERISATION ET APPLICATIONS DES MATERIAUX MODIFIES PAR INTERCALATION DE L'HEXADECYLPYRIDINIUM BROMURE ET DE Al<sub>13</sub>.....</b>	<b>77</b>
III.2.1. Caractérisation de l'argile modifiée par intercalation de l'hexadécylpyridinium bromure et du polycation d'aluminium.....	77
III.2.2. Adsorption du 2,4-dinitrophénol et du 2,6-dinitrophénol par les argiles modifiées.....	87
III.2.3. Détection électrochimique du Cr (VI).....	95
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>111</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>114</b>
<b>ARTICLE ET COMMUNICATIONS TIRES DE CE TRAVAIL.....</b>	<b>129</b>

# ***LISTE DES TABLEAUX***

---

## ***CHAPITRE I***

<b>Tableau I.1</b> : Classification simplifiée des phyllosilicates en fonction de la structure de leur feuillet élémentaire et de la charge foliaire.....	10
<b>Tableau I.2</b> : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principaux minéraux argileux en méq/100 g d'argile.....	11
<b>Tableau I.3</b> : Données bibliographiques relatives à la modification des argiles par Intercalation.....	14
<b>Tableau I.4</b> : Données bibliographiques relatives à la modification par greffage des argiles...	15
<b>Tableau I.5</b> : Données bibliographiques relatives à la modification par pontage des argiles.....	17
<b>Tableau I.6</b> : Données bibliographiques relatives à la modification par pontage mixte des argiles.....	18
<b>Tableau I.7</b> : Récapitulatif des applications du TiO <sub>2</sub> en photocatalyse.....	24
<b>Tableau I.8</b> : Bibliographie sur la fixation/réduction en solution aqueuse des ions chromates par des matériaux.....	29
<b>Tableau I.9</b> : Bibliographie sur l'adsorption de l'arsenic par le dioxyde de titane et/ou ses Composites .....	35

## ***CHAPITRE II***

<b>Tableau II.1</b> : Réactifs utilisés.....	37
<b>Tableau II.2</b> : Composition minéralogique (en % ) de Sa01 et Ba1'.....	38

## ***CHAPITRE III***

<b>Tableau III.1</b> Constante de Langmuir et coefficients de régression linéaire de l'adsorption de As (V) par les matériaux.....	72
<b>Tableau III.2</b> : Composition en pourcentage des matériaux.....	81
<b>Tableau III.3</b> : Principales caractéristiques de surface et de porosité des matériaux.....	82
<b>Tableau III.4</b> : Constantes cinétiques des modèles pseudo premier et pseudo second ordre et coefficients de corrélations linéaires de l'adsorption de 2,4-DNP et 2,6-DNP...	89
<b>Tableau III.5</b> : Constantes de Langmuir, Freundlich, Temkin et coefficients de régression linéaires de l'adsorption du 2,4-DNP et 2,6-DNP sur les matériaux synthétisés	92
<b>Tableau III.6</b> : tableau comparatif de la limite de détection de quelques électrodes de la Littérature.....	109

## ***LISTE DES FIGURES***



## CHAPITRE I

<b>Figure I.1:</b> Représentation des tétraèdres de silicium, ainsi que de leur agencement en couches..	6
<b>Figure I.2 :</b> Représentation des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que leur agencement en couche.....	7
<b>Figure I.3 :</b> Représentation tridimensionnelle de la structure d'un feuillet 1/1.....	8
<b>Figure I.4 :</b> Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	9
<b>Figure. I.5 :</b> Diagramme d'énergie et processus de photocatalyse à la surface d'une nanoparticule de $TiO_2$ .....	23
<b>Figure I.6:</b> Diagramme de spéciation du Cr(VI) en fonction du pH .....	27
<b>Figure I.7:</b> Diagramme de spéciation de As(V) et As(III) en fonction du pH.....	31
<b>Figure I.8:</b> Patient d'hyperkératose de la paume de main due à la consommation d'eau contenant une concentration élevée d'arsenic inorganique.....	32
<b>Figure I.9:</b> Illustration schématique de la photo-oxydation de l'Arsenic par une particule de $TiO_2$ .....	34
<b>Figure I.10 :</b> Illustration schématique de l'application de $TiO_2$ pour l'élimination de l'arsenic	35

## CHAPITRE II

<b>Figure II.1 :</b> Coupe schématique d'une électrode à pâte de carbone.....	49
<b>Figure II.2 :</b> Variation de l'absorbance du 2,4-dinitrophénol en solution aqueuse en fonction de la concentration et droite de calibration.....	50
<b>Figure II.3 :</b> Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.....	52
<b>Figure II.4 :</b> Courbe typique d'un système réversible obtenue par voltampérométrie cyclique à partir d'une solution de $Fe(CN)_6^{3-} 10^{-3}M$ .....	54
<b>Figure II.5:</b> Etape d'accumulation et de redissolution en voltammetrie par redissolution cathodique de composé adsorbé d'un ion métallique $M^{n+}$ en présence d'un agent chelatant.....	55

## CHAPITRE III

<b>Figure III.1 :</b> Images de la MEB des matériaux Alumine ; $Al_2O_3-TiO_2$ 250°C et $Al_2O_3-TiO_2$ 450° C.....	62
---	----

<b>Figure III.2 :</b> Spectre EDS des matériaux. A) Alumine ; B) $Al_2O_3-TiO_2$ 450°C.....	63
<b>Figure III.3 :</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux A) Alumine ; B) $Al_2O_3-TiO_2$ 250°C, C) $Al_2O_3-TiO_2$ 450°C, D) Adsorbisia.....	65
<b>Figure III. 4 :</b> Histogramme et courbe cumulée de la distribution des particules de $TiO_2$ .....	66
<b>Figure III.5 :</b> Détermination du pHPZC des matériaux utilisés : $Al_2O_3$ , $Al_2O_3-TiO_2$ 250°C et $Al_2O_3-TiO_2$ 450°C .....	67
<b>Figure III.6 :</b> Cinétique d'adsorption de As(V) par les matériaux.....	68
<b>Figure III.7 :</b> Comparaison de la cinétique d'adsorption de As(V) par les adsorbants commerciaux.....	70
<b>Figure III.8:</b> Isothermes d'adsorption de l' As(V), concentration initiale 400µg/L.....	71
<b>Figure III.9 :</b> Effet du pH sur l'adsorption de As (V) par $Al_2O_3-TiO_2$ 450°C.....	73
<b>Figure III.10 :</b> Effet de la présence des ions sulfates, phosphates et carbonates et de la silice, sur l'adsorption de l'arsenic par $Al_2O_3-TiO_2$ 450°C.....	75
<b>Figure III.11 :</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux initial (Sa01) et modifiés (O-Sa01 et OI-Sa01).....	77
<b>Figure III.12:</b> Spectre IR (enregistrés dans l'intervalle 4000 à 1200 $cm^{-1}$ ) des matériaux (a): Sa01, (b): O-Sa01 et (c): OI-Sa01.....	79
<b>Figure III.13 :</b> Images de la MEB de l'argile Sa01, O-Sa01 et IO-Sa01.....	80
<b>Figure III.14 :</b> Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux Sa01(a), O-Sa01 (b) et OI-Sa1 (c).....	82
<b>Figure III.15 :</b> Voltammogramme sur CV modifiée par un film d'argile sodique d'une solution de $[Fe(CN)_6]^{3-} 10^{-3} M$ .....	83
<b>Figure III.16:</b> Voltammogramme sur CV modifiée par un film d'argile organiquement modifiée (O-Sa01) d'une solution de $[Fe(CN)_6]^{3-} 10^{-3} M$ .....	84
<b>Figure III.17 :</b> Voltammogramme sur CV modifiée par un film d'argile organique inorganique d'une solution de $[Fe(CN)_6]^{3-} 10^{-3} M$ .....	85
<b>Figure III.18 :</b> A- Voltammogrammes cycliques de $[Fe(CN)_6]^{3-} 10^{-3} M$ enregistrés à l'aide d'une électrode de CV modifiée par un film d'argile OI-Sa01 B- Variation du courant de pic avec la racine carrée de la vitesse de balayage.....	86
<b>Figure III.19 :</b> Cinétique d'adsorption du 2,6-DNP sur OI-Sa01 et O-Sa01. Concentration initiale (Ci): 29.44 et 18.4 $mg.L^{-1}$ .....	87
<b>Figure III.20:</b> Cinétique d'adsorption du 2,4-DNP sur OI-Sa01 et O-Sa01. Concentration initiale (IC) 29.44 $mg L^{-1}$ et 18.4 $mg.L^{-1}$ .....	88
<b>Figure III.21 :</b> Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du 2,6 DNP par le	

<i>matériau OI-Sa01...</i>	90
<b>Figure III.22:</b> Isothermes d'adsorption du 2,4-DNP et du 2,6-DNP sur O-Sa01 et OI-Sa01...	91
<b>Figure III.23:</b> Effet de la concentration initiale du DNP sur le "facteur de séparation".....	94
<b>Figure III.24 :</b> Voltammogramme cyclique sur électrode d'or d'une solution de NaCl 0.1M + HCl 0.1M (a) et d'une solution de Cr(VI) $10^{-3}$ M (b).....	95
<b>Figure III.25 :</b> Influence de la vitesse de balayage des potentiels sur l'intensité du courant de pic de réduction du Cr (VI) en milieu HCl .....	97
<b>Figure III.26 :</b> Effet du CPB sur la détection électrochimique du chrome sur une électrode à pâte de carbone dans la solution électrolytique, sur EPC dans une solution de Cr(VI) 50 $\mu$ M, Cr (VI)50 $\mu$ M+25 $\mu$ M de HDPB.....	98
<b>Figure III.27:</b> effet de la modification de la pâte de carbone sur la réduction électrochimique des ions chromate de concentration 50 $\mu$ M + 25 $\mu$ M de HDPB.....	100
<b>Figure III.28:</b> Influence de la concentration du HDPB sur la réduction électrochimique des ions chromate sur une EPC modifiée.....	102
<b>Figure III.29:</b> Influence du temps d'accumulation sur la détection électrochimique des ions chromate de concentration $5.10^{-5}$ M .....	103
<b>Figure III.30:</b> Influence du potentiel d'électrolyse sur la réponse électrochimique du Cr(VI) ( $5 \times 10^{-5}$ M) obtenue sur électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile sodique Sa01-Na.....	104
<b>Figure III.31:</b> Influence du pH sur la réponse électrochimique du Cr VI ( $5 \times 10^{-5}$ M) obtenue sur électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile sodique Sa01-Na.....	105
<b>Figure III.32 :</b> Influence de la concentration sur la réponse électrochimique du Cr (VI) sur électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile sodique Sa01-Na.....	108
<b>Figure III.33:</b> Droite de calibration du Cr(VI) obtenue sur l'EPC modifiée.....	109

***LISTE DES ABREVIATIONS ET  
SYMBOLES***

---

ATD : Analyse thermogravimétrique différentielle

VC: Voltammogramme cyclique

DRX: Diffraction de rayon X

DNP : Dinitrophénol

SDE : Spectrométrie à Dispersion d'Energie

EPC: Electrode à pâte de carbone

HDPB : hexadécylpyridinium Bromure

HDP<sup>+</sup> : Cation hexadécylpyridinium

MEB: Microscopie électronique à balayage

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

rpm : Rotation par minute

IR : Infra rouge

E<sub>a</sub> : Potentiel de pic anodique

E<sub>c</sub> : Potentiel de pic cathodique

i<sub>a</sub> : Intensité du courant de pic anodique

i<sub>c</sub> : Intensité du courant de pic cathodique

SAA: Spectrométrie à absorption atomique

TTIP : Tétraisopropoxyde de titane

Q<sub>ads</sub> : Quantité adsorbée

# *RESUME*



Dans ce travail, deux matériaux ont été synthétisés : une argile hybride organique-inorganique obtenue en intercalant dans une smectite l'hexadécylpyridinium bromure et le polycation d'aluminium et un composite obtenu par immobilisation des nanoparticules de dioxyde de titane sur l'alumine. Ces matériaux ont été caractérisés à l'aide de diverses techniques physico-chimiques : la spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier, les expériences d'adsorption/désorption d'azote, la microscopie électronique à balayage et la diffraction de rayons X.

Les résultats de caractérisation de l'argile hybride indiquent que la modification a lieu dans l'espace interfoliaire, ce qui conduit à son expansion, une diminution de la surface spécifique et du volume des pores. Quant-aux composites alumine-dioxyde de titane, la nature du dioxyde de titane immobilisé sur l'alumine dépend de la température de calcination. Le dioxyde de titane est amorphe lorsque le matériau subit un traitement de 250°C et est cristallisé pour une calcination de 450°C pendant 4 heures.

Ces matériaux ont ensuite été utilisés pour la fixation des polluants en milieu aqueux. Les composites alumine-dioxyde de titane obtenus par « coating » des nanoparticules de dioxyde titane sur l'alumine, appliqués à la fixation de l'arsenic ont une cinétique d'adsorption lente : l'équilibre est atteint après 24 heures environ. L'adsorption de l'arsenic dépend du pH du milieu, et l'étude a été menée à pH 6,5 pour tenir compte du pH des eaux de boissons. La capacité d'adsorption estimée d'après l'équation de Langmuir est de 6,9 mg/g, 8,4 mg/g et 8,9 mg/g pour le matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  250°C, l'alumine, et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C respectivement. L'adsorption de l'arsenic est sensible à la présence des ions phosphate mais les ions sulfate, carbonate et silicate sont sans effet.

L'adsorption du 2,4-dinitrophenol et 2,6-dinitrophenol sur la smectite modifiée par intercalation du bromure d'hexadécylpyridinium (O-Sa01) ou du bromure d'hexadécylpyridinium et l'hydroxy-aluminium (OI-Sa01) a également été étudiée. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption augmente avec la concentration initiale de nitrophenol et l'équilibre est atteint après 20 min. La cinétique d'adsorption est de pseudo-second ordre. La capacité maximale de fixation de 2,4-DNP et de 2,6-DNP est de 28,0 mg/g pour une concentration initiale de 18,40 mg/L.

La détection des ions chromate à l'aide d'une électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile a aussi été envisagée. Les paramètres de détection ont été étudiés puis optimisés, et la droite de calibration obtenue dans l'intervalle de concentration 1 à 18,5  $\mu\text{M}$  conduit à une limite de détection est estimée à  $6,5 \cdot 10^{-7}$  M.

**Mots clés** : argiles modifiées, nanoparticules de dioxyde de titane, dinitrophenols, chrome, arsenic, adsorption

# ***ABSTRACT***

---

In this study, two materials were synthesized: hybrid organic-inorganic clay obtained by intercalating in the clay's interlayer space hexadecylpyridinium bromide (HDPB) and hydroxy-aluminum; and alumina-titanium dioxide composite obtained by coating TiO<sub>2</sub> nanoparticles on granular alumina. The synthesized materials were characterized using various physicochemical techniques: FTIR spectroscopy, nitrogen adsorption/desorption experiments, scanning electron microscopy and X-ray diffraction.

The results of the characterization of the hybrid organic-inorganic clay indicate that the modification occurs in the interlayer space leading to an increase in the interlayer space and a decrease of the specific surface area and pore volume. Regarding alumina/titanium dioxide composite, the nature of titanium dioxide nanoparticles coated on alumina depends on the calcination temperature. Titanium dioxide is amorphous when the material is treated at 250 ° C and is crystallizes after calcination at 450 ° C for 4 hours

The synthesized materials were used for pollutants removal in aqueous medium. alumina - titanium dioxide composite obtained by coating of titanium dioxide nanoparticles on alumina, applied for arsenic removal have slow adsorption kinetics, and equilibrium is reaches after 24 hours. The adsorption of arsenic depends on the pH medium, and the study was carried at pH 6.5, taking into account the pH of drinking water. Adsorption capacity estimated from the Langmuir equation is 6.9, 8.4 and 8.9 mg/g for the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 250°C, alumina and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 450°C materials respectively. The adsorption of arsenic is sensitive to the presence of phosphate ions but sulfate, carbonate and silicate ions have no effect.

The adsorption of 2,4-dinitrophenol and 2,6-dinitrophenol on smectite clay modified by intercalation of hexadecylpyridinium bromide (O-Sa01) or hexadecylpyridinium bromide and hydroxy-aluminum cation (OI-Sa01) were studied. Results obtained show that adsorption increases with the initial concentration of the nitrophenols and equilibrium is reached after 20 min. The adsorption kinetics is pseudo-second order. The maximum capacity uptake of 2,4-DNP and 2,6-DNP is about 28.0 mg/g for an initial concentration of 18.40 mg/L.

The sensing of chromium ions by means of carbon paste electrodes modified by clay has been considered. Detection parameters have been studied an optimized and the calibration curve in the concentration range of 1 to 18.5 µM conducted to detection limit estimated at 6.5.10<sup>-7</sup> M.

**Keys words:** modified clays, titania nanoparticles, dinitrophenols, chromium, arsenic, adsorption.

# ***INTRODUCTION GENERALE***

---

L'eau est l'un des éléments au centre de tous les processus socio-économiques et est de nos jours confrontée avec acuité aux problèmes de sa dégradation qualitative et quantitative. En effet, l'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont parfois difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement conduit à leurs accumulations. Ainsi, il devient de plus en plus important d'accorder une attention particulière à la protection et à l'amélioration de la qualité des eaux, raisons pour lesquelles les instances internationales chargées des questions environnementales proposent des réglementations de plus en plus strictes.

Les éléments polluants introduits de manière importante dans les effluents sont de nature organique (les détergents, les pesticides et colorants...) ou de nature inorganique (les métaux lourds). Le chrome par exemple, élément inorganique considéré dans ce travail, est fortement utilisé pour lutter contre la corrosion dans l'industrie. L'arsenic autre élément de ce travail est présent naturellement dans l'environnement, mais est aussi produit lors des applications industrielles telles que le traitement du cuir et du bois (*Hingston et al., 2001*), la fabrication des métaux et des alliages, le raffinage des pétroles. Ces polluants peuvent causer des dégâts importants sur l'environnement et la santé des êtres vivants (*Kannan et Sundaram, 2001*). Ainsi, l'élimination de ces composés des eaux est une tâche noble.

Les chercheurs aussi bien des sciences des matériaux et analytiques mènent des investigations sur des processus appropriés pour l'identification, l'élimination et/ou le contrôle de ces divers polluants. La filtration (*Kozłowski et Walkowiak, 2002 ; Shaalan et al., 2001*), l'ultrafiltration (*Ghosh et Bhattacharya, 2006*), l'électrocoagulation (*Parga et al., 2005*) et l'adsorption (*Choi et al., 2009; Jin et al. 2012 ; Han et al. 2013*) sont les méthodes les plus utilisées pour le traitement des eaux polluées. Comparée à d'autres méthodes, l'adsorption est une méthode simple, efficace et moins coûteuse utilisée pour l'élimination des polluants en milieu aqueux. En effet, dans le cas général, elle ne nécessite pas l'ajout d'autres réactifs chimiques, ne produit pas de sous-produits nocifs (*Genc et al. 2004 ; Zhang et al. 2005*) et est peut-être plus rentable.

Les charbons actifs, adsorbants efficaces ont été utilisés pendant longtemps à cet effet, cependant ils sont coûteux et difficilement recyclables (*Ahmaruzzaman, 2008*). Ces dernières années, des efforts de recherches sont orientés vers l'identification des adsorbants bon marché et largement disponibles tels que les zéolites, les bio-adsorbants et les argiles.

Les argiles sont des aluminosilicates ayant une structure en couches, douées d'excellentes propriétés d'adsorption, et à titre de comparaison, environ vingt fois moins chers que les charbons actifs (*Badel et Kurnianwan, 2003; Lin et Juang, 2009*). Cependant, leurs capacités d'adsorption de même que leurs sélectivités dans le processus de fixation ionique restent faibles dans la plupart des cas. La valorisation des matériaux argileux d'origine camerounaise est une thématique de recherche que développe depuis quelques années le Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé 1. Les objectifs sont d'améliorer les capacités d'adsorption ou la sélectivité de ces matériaux suite à la modification de leurs propriétés de surface par des molécules organiques en vue de leur utilisation comme adsorbants ou comme matériaux d'électrodes pour la détermination et/ou l'électroanalyse de divers polluants.

C'est ainsi qu'en 2003, Tonlé et al. ont fonctionnalisé les matériaux argileux dans le but d'accroître leur sélectivité et sensibilité vis-à-vis des métaux lourds. Cette fonctionnalisation a consisté en une réaction de silylation entre les groupements de surface d'argiles phylliteuses et deux dérivés d'organosilanes, l'un portant les groupements thiol et l'autre les groupements amine ; les matériaux obtenus ont servi à la fixation sélective des ions mercurique et cuivrique. Dans ce travail, Les électrodes modifiées occupent une position importante dans l'électroanalyse tant par leur faible coût et leur mise en œuvre aisée que par leurs performances électrochimiques en analyses inorganiques. Au vu des résultats obtenus, la fonctionnalisation des minéraux argileux en vue d'obtenir des adsorbants efficaces pour piégeage des métaux en de faibles concentrations dans les effluents a par la suite fait l'objet de plusieurs autres travaux au sein du Laboratoire de Chimie Analytique (*Jiemboué et al., 2007 ; Tcheumi et al. 2010; Bouwé et al., 2010*). Jiemboué et al. (*2007*) ont élaboré des argiles poreuses hétérostructurées fonctionnalisées par le groupement thiol pour la fixation du mercure. Bouwé et al. (*2010*) quant à eux ont synthétisé des organoargiles par intercalation de la 1,10-phenantroline dans la

montmorillonite. Les matériaux obtenus ont été exploités pour confectionner des électrodes modifiées pour la détection des métaux lourds ( $Pb^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ ).

Le présent travail s'inscrit dans cette même thématique. Il ambitionne dans un premier temps de procéder à l'intercalation de l'hexadécylpyridinium bromure et du polycation d'aluminium dans l'espace interfoliaire d'une argile pour la fixation de deux dérivés nitrophénoliques, et l'utilisation d'une électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile en vue de la détection des ions chromate.

Un autre volet du travail présenté dans ce manuscrit a pour objectif la synthèse des matériaux par coating des nanoparticules de dioxyde de titane sur l'alumine en vue de leur utilisation pour l'adsorption de l'arsenic (V) en solution aqueuse. La capacité des nanoparticules de dioxyde de titane à photoxyder l'Arsenic (III) et à adsorber l'arsenic (V) lui donne un avantage supplémentaire comparé aux adsorbants homologues de dimensions macroscopiques du fait de leur réactivité de surface élevée et du rapport de surface spécifique par la masse élevée. Cependant le problème de séparation de la poudre de dioxyde de titane en solution aqueuse limite habituellement son application. L'objectif de cette recherche est de s'affranchir du problème que pose la séparation des nanoparticules en solution lors de leurs applications pour le traitement des effluents.

Le présent travail comporte trois chapitres. Le premier consiste en un rappel bibliographique, qui permettra de faire une revue de la classification des minéraux argileux et les méthodes de modification, l'état de l'art sur la synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane et leurs applications. Le chrome et l'arsenic, éléments à analyser sont également présentés.

Le chapitre II est consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des matériaux avant et après la modification, et les applications desdits matériaux.

Le chapitre III se subdivise en deux parties. La première partie présente la caractérisation des matériaux alumine-dioxyde de titane et leurs applications pour l'adsorption de l'arsenic en milieu aqueux. La seconde partie présente la synthèse et la caractérisation des matériaux modifiés par intercalation du bromure d'hexadécylpyridinium et de l'hydroxy-aluminium. Il est examiné la possibilité d'utiliser

une électrode à pâte carbone modifiée par l'argile pour la détermination des ions chromate à l'aide de l'hexadécylpyridinium bromure.

# ***CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE***



Ce travail a pour but l'élaboration de matériaux pour le piégeage et/ou l'analyse de certains polluants présents dans l'environnement liquide. Nous présenterons sommairement dans un premier temps les matériaux argileux et les méthodes de modification utilisées pour accroître leur efficacité et/ou leur sélectivité. Nous présenterons ensuite l'état de l'art sur la synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane et ses applications. Nous terminerons par des généralités sur les polluants visés par ce travail.

### ***1.1. GENERALITES SUR LES ARGILES PHYLLITEUSES NATURELLES ET MODIFIEES***

Le mot argile vient du Grec « Argilos » dérivé d'Argos qui veut dire blanc. Une argile phylliteuse est un minéral de la famille des phyllosilicates ou silicates en feuillets hydratés (*Calvet, 2003*). Elle naît majoritairement par altération des roches, puis évolue avec le temps en passant d'un minéral à un autre, et en changeant ses propriétés en fonction de l'environnement.

Le fait de parler de minéral argileux implique que l'on en sélectionne une certaine catégorie en fonction de leur comportement. Les phases minérales pures, dites "minéraux argileux", représentent alors des proportions variables du matériau global. Le caractère argileux est lié à quatre types de critères (*Pedro, 1994*) :

- Division : les minéraux argileux doivent se présenter à l'état de particules de très petites tailles, inférieures à 2  $\mu\text{m}$  ;
- Faciès : leurs particules dissymétriques à tendance lamellaires peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère la plasticité ;
- Dispersion : ces espèces doivent pouvoir constituer des suspensions colloïdales plus ou moins stables avec l'eau ;
- Constitution chimique : ce sont des silicates, car seuls ces composés semblent pouvoir être caractérisés par les propriétés qui viennent d'être évoquées.

L'élément de base de la structure des phyllosilicates est un feuillet bidimensionnel formé d'un empilement d'atomes d'oxygène et hydroxyle qui s'associent pour former des couches.

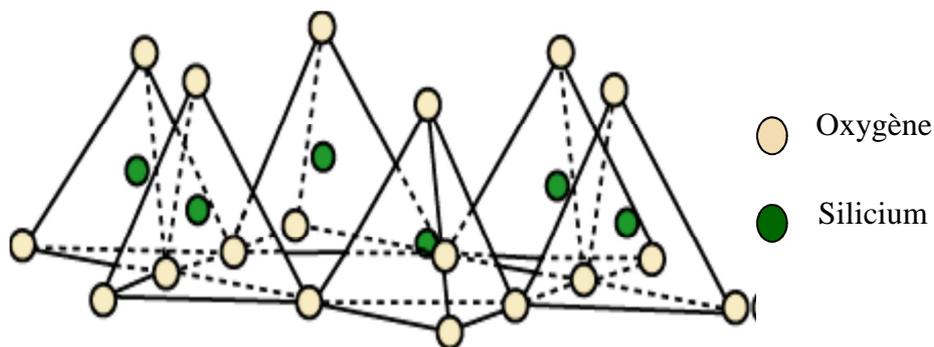
Nous passerons en revue la classification, les propriétés physico-chimiques des argiles et les différentes méthodes de leurs modifications.

### ***1.1.1. Squelette de base des phyllosilicates***

Les argiles se distinguent par la structure et la composition chimique de leurs feuillets, par l'espace interfoliaire et la nature des éléments qui y sont intercalés (eau, cations divers tels que  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ...). La superposition des feuillets fait apparaître selon la disposition, des couches tétraédriques ou octaédriques (*Caillère et al., 1989 ; Decarreau, 1990*).

#### ***1.1.1.1. Couche tétraédrique***

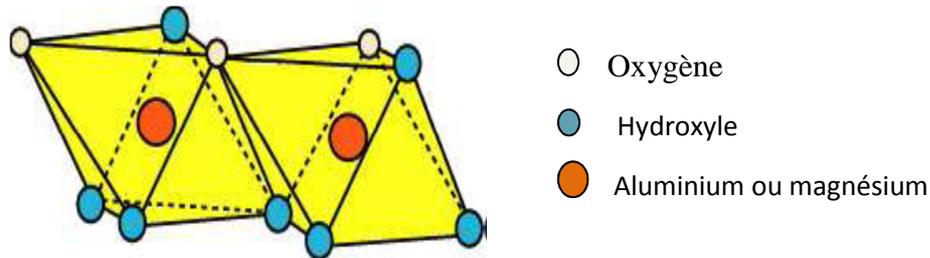
La couche de tétraèdres, noté T, est composée de tétraèdres dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène (figure I.2). Chaque tétraèdre partage trois de ses atomes d'oxygène avec les trois tétraèdres adjacents formant ainsi un réseau plan hexagonal. Les sommets et les bases des tétraèdres sont dans les mêmes plans. Chaque atome oxygène de la base est lié à deux atomes de silicium par une liaison covalente



**Figure I.1:** Représentation des tétraèdres de silicium, ainsi que de leur agencement en couche (*Petit et al., 1995*)

### 1.1.1.2. Couche octaédrique

La couche d'octaèdres, notée O, est formée par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyle autour de chaque atome de métal (Al, Fe ou Mg) noté M. Ces octaèdres (figure I.2) forment un réseau hexagonal répété infiniment dans le plan du feuillet



**Figure I.2 :** Représentation des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que leur agencement en couche (*Petit et al., 1995*)

Les minéraux argileux sont constitués d'une superposition de feuillets de 7 à 10 Å d'épaisseur. Ces feuillets sont composés de couches de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (couches T) et de couches d'octaèdres  $\text{AlO}_6$  (couches O) en alternance. Ils sont séparés par des espaces interfoliaires dans lesquels se placent divers cations.

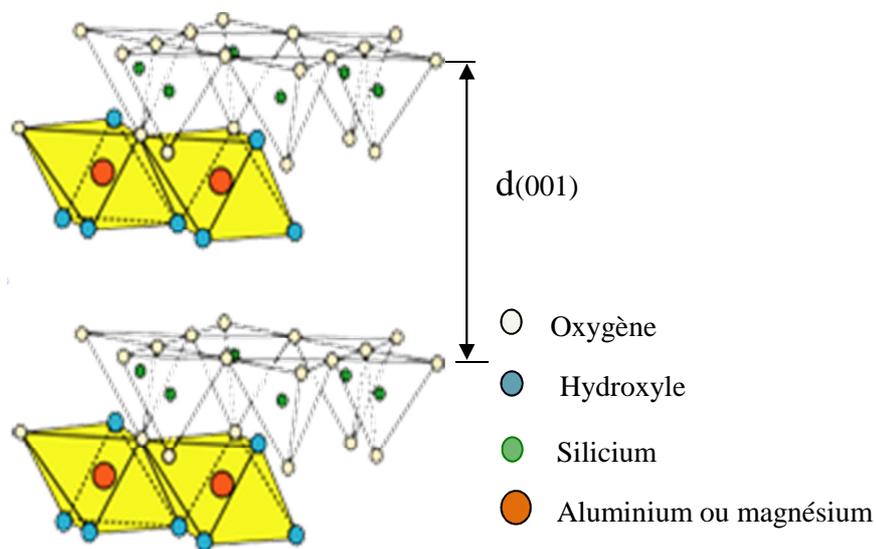
## 1.1.2. Classification des phyllosilicates

La classification des minéraux argileux est basée sur le type ou le nombre de feuillets (1/1 ou 2/1), la charge globale du feuillet, la nature du cation compensateur, l'épaisseur, la structure du feuillet et l'arrangement de ces deux couches. Selon ces critères on distinguera :

### 1.1.2.1. Les phyllosilicates 1/1

Les phyllosilicates 1/1 encore appelés phyllites Te-Oc sont ainsi désignées par Pauling pour traduire le fait que le feuillet élémentaire comprend une couche de tétraèdre et une couche d'octaèdre comme l'illustre la figure I.3. Cet arrangement a amené Marshall

à les désigner par phyllites 1/1, tandis que Mauguin et Hendricks, tenant compte de la distance qui sépare deux feuillets les nomment phyllites à 7 Å (Caillère *et al.*, 1989).

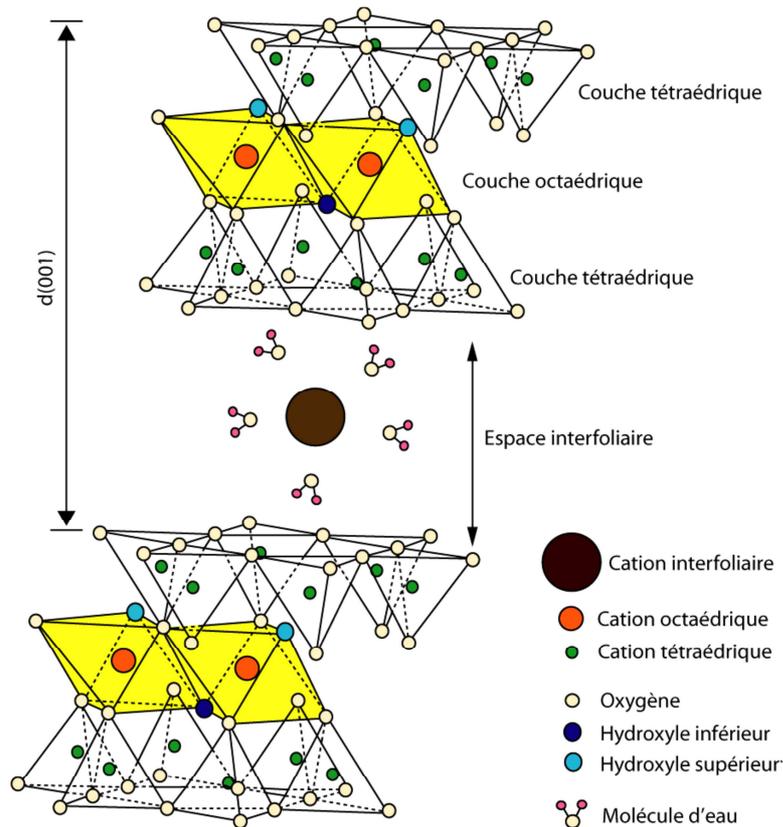


**Figure 1.3 :** Représentation tridimensionnelle de la structure d'un feuillet 1/1 (Petit *et al.*, 1995)

#### 1.1.2.2. Les phyllosilicates 2 /1

Les phyllosilicates 2/1 sont constitués d'une superposition de feuillets élémentaires dans lesquels une couche d'octaèdre est entourée par deux couches de tétraèdres. Ils sont désignés phyllites Te-Oc-Te par Pauling, phyllites 2/1 selon Marshall ou phyllites à 10 Å selon la classification de Mauguin et Hendricks (Caillère *et al.*, 1989).

A la différence des phyllites 1/1 qui ne sont pas susceptibles de variations chimiques importantes, les phyllites 2/1 ont une variabilité chimique très marquée liée à l'existence de nombreux sites de substitution atomique dans leurs structures. En raison des substitutions cationiques qui existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques, un déficit de charges se forme dans le feuillet qui devient chargé négativement. L'électroneutralité de la structure est alors assurée par la présence de cations, hydratés ou non dans l'espace interfoliaire. Ces cations le plus souvent  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , et  $\text{Mg}^{2+}$  vont se placer dans les sites stériquement les moins encombrés et les plus proches des centres déficitaires.



**Figure I.4 :** Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (Petit et al., 1995)

Différentes classifications des phyllosilicates existent selon le taux d'occupation des sites octaédriques, la localisation des substitutions, la distribution et le type de cations compensateurs, la charge du feuillet et le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. Le tableau I.1 présente une synthèse de la classification et de la nomenclature des minéraux argileux. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite.

Cette classification met en évidence les substitutions, qui peuvent survenir en couche octaédrique et/ou tétraédrique. La compensation de charge peut se faire soit par des cations hydratés à une ou deux couches d'eau, soit par des cations secs, soit enfin par des couches d'hydroxyles. Les espaces interfoliaires sont les espaces qui se trouvent entre deux feuillets consécutifs d'un phyllosilicates. Ces espaces peuvent être vides ou remplis :

- Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1/1, ou par des liaisons de Van der Waals dans le cas des minéraux 2/1 (*Pédro, 1994*).
- Ils sont occupés par des cations dès qu'il existe sur les feuillets de l'édifice un déficit de charge. Ce déficit de charge négative provient des substitutions isomorphiques ou des imperfections au sein de l'édifice cristallin. Ces charges négatives que portent des particules argileuses sont compensées par l'adsorption de cations qui rétablissent alors l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, ici de nature ionique (*Pédro, 1994*). Ces contre ions sont localisés dans les espaces interfoliaires mais aussi sur les surfaces externes des particules et peuvent être hydratés. Les cations les plus fréquents sont  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ .

**Tableau I.1** : Classification simplifiée des phyllosilicates en fonction de la structure de leur feuillet élémentaire et de la charge foliaire (*Caillère et al., 1989* ; *Decarreau, 1990*)

Type de feuillet	Distance basale (Å)	Groupe	Nature de la couche octaédrique	Charge du feuillet (z)	Minéraux principaux ou exemples
1/1	7,1 -7,3	Kandite	Dioctaédrique	z~ 0	Kaolinite, dickite, nacrite
		Serpentine	Trioctaédrique		Chrysolite, Antigorite, Lizardite
2/1	10,0	Pyrophyllite	Dioctaédrique	z~ 0	Pyrophyllite
		talc	Trioctaédrique		Talc, Willemseite
		Mica	Dioctaédrique	z~ 1	Muscovite, Paragonite
			Trioctaédrique		Biotite, Lépidoite
		Mica dur	Dioctaédrique	z~ 2	Margarite
			Trioctaédrique		Clintonite, Anandite
	smectite	Dioctaédrique	z~ 0,2- 0,6	Montmorillonite, Beidelite, Nontronite	
		Trioctaédrique		Saponite, Hectorite, Sauconite	
	Vermiculite	Dioctaédrique	z~ 0,6- 0,9	Vermiculite dioctaédrique	
		Trioctaédrique		Vermiculite trioctaédrique	
	10,0	Palygorskite		z variable	Palygorskite
		Sépiolite			Sépiolite
14,1- 14,2	Chlorite	Dioctaédrique	z variable	Donbassite	
		Di-trioctaédrique		Cookeite, Sudoite	
		Trioctaédrique		Clinochlore, Chamosite, Nimite	

Lorsque la compensation se fait par cations hydratés, la charge du feuillet ( $z$ ) permet de classer alors les phyllites 2/1 dans la famille des smectites ( $0,3 < z < 0,6$ ) ou dans la famille des vermiculites ( $0,6 < z < 0,9$ ). La compensation de charge par les cations secs conduit au groupe des micas. Les micas sont mous si  $z$  est proche de 1, et durs si  $z$  est voisin de 2. La compensation de charge par les cations hydroxylés permet de ranger les phyllites 2/1 dans la famille des chlorites.

### ***1.1.3. Propriétés physico chimiques des argiles***

#### ***1.1.3.1. Capacité d'échange cationique***

La capacité d'échange cationique (CEC) est le nombre de cations monovalents à substituer aux cations compensateurs pour annuler la charge électrique de 100 g d'argile sèche ([Ragouilliaux, 2007](#)). Elle dépend à la fois du rayon des cations hydratés, de leur charge et de leur masse atomique. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépend du pH de la solution. Elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales. Quelques valeurs de CEC déterminées à pH 7 et exprimées en milliéquivalents pour 100 g des principaux minéraux argileux sont regroupées dans le tableau I.2.

**Tableau I.2:** Valeurs de la capacité d'échange cationique des principaux minéraux argileux en méq/100 g d'argile ([Grim, 1968](#))

Minéraux	Kaolinite	Halloysite	Illite	Chlorite	Montmorillonite	Vermiculite
CEC	3 - 15	5 - 10	10 - 40	10 - 40	80 - 150	100-150

#### ***1.1.3.2. Charges électriques de surface***

Les études électrocinétiques menées sur les smectites montrent que celles-ci portent des charges négatives à leur surface, qui sont neutralisées par des cations dits "

compensateurs" (*Sposito, 1989*). Les charges électriques de surface, responsables du phénomène de rétention d'ions, ont trois origines principales (*Gautier, 2008*) :

- les substitutions isomorphiques,
- les lacunes ou imperfections au sein du réseau cristallin, qui sont à l'origine de la charge permanente du feuillet,
- les phénomènes de bordure de feuillet (présence de liaisons rompues en bordure des particules ou celle d'hydroxyles structuraux en surface), qui créent des sites réactionnels dont la charge dépend du pH.

La plus importante contribution de cette charge de surface provient des substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment appelée charge structurale permanente ( $\sigma_0$ ) et se situe aux alentours de  $7.10^{-3} \text{ e}/\text{\AA}^2$  (*Sposito, 1989*). Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence de l'eau.

### ***1.1.3.3. Hydratation et gonflement des minéraux argileux***

La structure de certains minéraux argileux peut être modifiée par la présence d'eau. En effet les smectites ont une capacité à gonfler en présence des molécules d'eau. Ce gonflement correspond à la pénétration de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. A l'état sec, la cohésion des feuillets résulte d'un équilibre entre forces d'attraction de Van der Waals et forces électrostatiques entre les feuillets chargés et les cations. L'hydratation des cations compensateurs sur la surface du feuillet provoque un affaiblissement de l'interaction électrostatique les retenant à l'argile. Ainsi en présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de rompre l'équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et de pénétrer dans l'espace interfoliaire. Ce comportement est utilisé pour la modification des argiles par des molécules organiques et/ou inorganiques.

### ***1.1.4. Les argiles modifiées***

Les argiles modifiées ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années en raison de leurs larges applications dans l'industrie et dans la protection de l'environnement (*He et al., 2010*). Plusieurs voies sont utilisées pour les modifier parmi lesquelles l'intercalation avec des cations inorganiques et organiques, le greffage de composés organiques, et le pontage.

#### ***1.1.4.1. L'intercalation***

L'intérêt de l'intercalation des molécules organiques est de donner à l'argile une plus grande affinité pour un composé donné. Pour ce faire, les cations inorganiques échangeables de l'espace interfoliaire sont remplacés par ceux contenant une longue chaîne alkyle, qui sont des molécules amphiphiles et majoritairement des tensioactifs. Ces derniers se composent d'une tête polaire hydrophile et d'une queue hydrophobe composée d'une chaîne carbonée. Le choix des surfactants est réalisé sous plusieurs contraintes. Ils doivent tout d'abord être solubles dans l'une des deux phases, et également s'adsorber rapidement et fortement aux interfaces. La substitution est réalisée en milieu aqueux, le gonflement de l'argile facilitant l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. La structure chimique du surfactant, sa densité de charge, la longueur de la chaîne alkyle, et la température de la réaction déterminent l'orientation des molécules de surfactant dans l'espace interfoliaire de l'argile.

Plusieurs orientations du surfactant sont possibles dans l'espace interfoliaire. Une des conséquences de cette modification est d'écarter les feuillets, écartement qui dépend cependant de la conformation de la chaîne alkyle (horizontale, verticale, inclinée) dans l'espace interfoliaire (*Zhu et al., 2008*).

Expérimentalement, la production de l'argile intercalée se fait par la mise en solution et sous agitation de l'argile avec le surfactant désiré, qui est le plus souvent un sel de bromure ou le chlorure d'alkylammonium. Il suffit alors de récupérer le précipité à la fin de l'agitation, qui est lavé puis séché. Un procédé de préparation à l'état solide existe

également. Il consiste à mélanger des poudres puis à soumettre le mélange à une température élevée. Cependant, les temps de préparation sont plus longs et la mesure de concentration imprécise.

Les matériaux obtenus sont utilisés comme adsorbants des micropolluants en milieu aqueux et adsorbent d'importantes quantités de polluants par comparaison avec les matériaux naturels. Le tableau I.3 recense quelques travaux dans le domaine.

**Tableau I.3 : Données bibliographiques relatives à la modification des argiles par intercalation**

Type d'argile	Molécule de modification	Polluant cible	Références
Bentonite	Tétraethylammonium	adsorption du p-chlorophénol	<i>Akçay, 2004</i>
Montmorillonite	Diocetyl dimethylammonium, hexadécylbenzyl dimethylammonium benzyl triethylammonium et hexadécyltrimethylammonium	-	<i>Vazquez et al., 2008</i>
Bentonite	Tetra-butyl ammonium chlorure, N-acetyl-N,N,N trimethyl ammonium bromure et hexadécyl triméthyl ammonium chlorure	Sonoadsorption du phénol	<i>Sonawane et al., 2008</i>
Bentonite	Cation cétyltrimethylammonium,	naphtalène, p-nitrotoluène, nitrobenzène et m-dinitrobenzène	<i>Chen et al., 2008</i>
Montmorillonites	Hexadécyltrimethylammonium bromure	p-nitrophénol.	<i>Zhou et al., 2008</i>
Bentonite	Dodecylpyridinium chlorure	Adsorption du naphtalène et du phénanthrène	<i>Changchaivong et Khaodhiar, 2009</i>
Smectite	P-phenylenedimethylene bis dodecyl-N,N dimethylammonium dibromure	Détection électrochimique du méthylparathion	<i>Tcheumi et al., 2010</i>
Smectite	Hexadécylpyridinium bromure	Adsorption du 2,4-dinitrophénol et 2,6-dinitrophénol	<i>Ce travail</i>
Montmorillonite	1,10-phenanthroline	Détection électrochimique du Pb (II)	<i>Bouwe et al., 2011</i>

#### 1.1.4.2. Le greffage chimique

Le greffage chimique est la création de liaisons covalentes entre une molécule et l'argile. Le greffage chimique est très peu utilisé pour la modification des argiles smectitiques, et la plupart des travaux utilisent des molécules d'organosilanes (*Tonle et al., 2003, 2008; Ogawa et al., 1998; Guimarães et al., 2009*). Dans le cas où les silanes sont utilisés, après hydrolyse, ils deviennent des silanols et peuvent réagir avec les groupements hydroxyle de l'argile pour former des liaisons siloxanes. Au cours des procédés de greffage, l'activation de la surface (par un traitement acide ou par hydrolyse) est une étape préliminaire nécessaire pour obtenir une densité de greffage élevée (*Duchet et al., 2000*).

**Tableau I.4** : Données bibliographiques relatives à la modification par greffage des argiles

Argile	Molécules de modification	Méthode de modification	Polluants	Références
Smectite	$\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane et 3-mercaptopropyltriméthoxysilane	Greffage covalent en bordure de l'espace interfoliaire	Hg <sup>2+</sup>	<i>Tonle et al., 2003</i>
Pyrophyllite	3-(2-aminoethylamino)propyl-méthyltriméthoxysilane (APMDS)	Greffage covalent de l'APMDS à la surface de l'argile	Pb <sup>2+</sup>	<i>Erdermoğlu et al., 2004</i>
Smectite	3-mercaptopropyltriméthoxysilane	Greffage covalent en bordure de l'espace interfoliaire	bleu de méthylène	<i>Tonle et al., 2008</i>
Kaolinite	Triéthanolamine et iodométhane	Greffage covalent du triéthanolamine, puis alkylation de l'amine par iodométhane	CN <sup>-</sup>	<i>Letaief et al., 2008</i>
Bentonite	(3-mercaptopropyl) triméthoxysilane	Greffage covalent à la surface et dans l'espace interfoliaire	Ag <sup>+</sup>	<i>Guimarães et al., 2009</i>

La modification des silicates par greffage, se fait en milieu organique (méthanol, toluène), choisi en fonction de l'organosilane utilisé et de la charge à modifier, permettant ainsi de rendre accessible les groupements hydroxyle de la surface (*Tonlé et al., 2003, 2008*) et de l'espace interfoliaire, car l'accessibilité des groupements hydroxyle et la possibilité de

réaction avec des organosilanes est aujourd'hui prouvée (*Guimarães et al., 2009*). Les composites obtenus par greffage sont utilisés comme adsorbants des micropolluants en milieu aqueux. Le tableau I.4 recense quelques travaux dans le domaine.

#### ***1.1.4.3. Le pontage***

L'intérêt accordé à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement par leurs propriétés adsorbantes et catalytiques exceptionnelles et aussi du désir de s'affranchir de la faible stabilité thermique des argiles modifiées par des composés organiques. Leur synthèse a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant directement par échange cationique entre les feuillets des argiles de type montmorillonite ou beidellite du cation l'hydroxy-aluminium  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  (*Lahav et al., 1978*). La synthèse s'est ensuite étendue aux autres métaux tels que le titane (*Lui et al., 2006 ; Damardji et al., 2009*), le fer (*Chen et Zhu, 2006 ; Chirchi et Ghorbel, 2002*), le gallium (*Duong et al., 2005*) et à n'importe quel oxyde métallique qui forme en solution des espèces polynucléaires par hydrolyse (*Lahodny et Khalaf, 1994*).

La nature du sel précurseur est primordiale dans la modification des argiles. Selon la nature du métal choisi, la synthèse est généralement obtenue par hydrolyse d'un sel de ce métal par une base forte (ou un acide fort). Après l'intercalation et la calcination, les polycations insérés se transforment en piliers d'oxydes métalliques rigides et résistants, conférant à ces solides une stabilité thermique élevée, et une surface microporeuse développée. Le tableau suivant met en exergue quelques travaux dans le domaine.

**Tableau I.5** : Données bibliographiques relatives à la modification par pontage des argiles

Argile	Métal utilisé	Applications	Références
Montmorillonite	polyhydroxocation de fer	Catalyseur pour la dégradation du 4-nitrophénol par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Chirchi et Ghorbel, 2002</i>
Smectite & mica	cation hydroxy-aluminium	Adsorption des ions phosphate	<i>Kasama et al., 2004</i>
Bentonite	Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe polyhydroxocations	Catalyseur pour l'oxydation par le peroxyde des polluants organiques des eaux usées industrielles	<i>Carriazo et al., 2005 a</i>
Bentonite	polyhydroxocation de Al-Fe ou Al-Ce-Fe	Catalyseur pour l'oxydation des polluants organiques par le peroxyde	<i>Carriazo et al., 2005 b</i>
Bentonite	polyhydroxocation de fer	Catalyseur solide pour UV-Fenton : dégrader les colorants azoïques non-biodégradables	<i>Chen et al., 2006</i>
Bentonite	Cation hydroxy-aluminium	Cinétique d'adsorption des ions cobalt	<i>Manohar et al., 2006</i>
Bentonite	polyhydroxocation de Al, Fe et Ce.	Catalyseur pour oxydation du phénol en milieu aqueux dilué, oxydation du CO et du 2-propanol en phase gazeuse	<i>Carriazo et al., 2007</i>
Bentonite	Cation hydroxy-aluminium	Adsorption des ions chromate	<i>Arfaoui et al. 2008</i>
Montmorillonite	Complexe hydroxy-aluminium, hydroxy de fer/aluminium	Adsorption des ions phosphate	<i>Zhu M.X. et al., 2009</i>
Montmorillonite	polycation à base de titane	Adsorption du Solophenyl red 3BL (colorant textile azoïque)	<i>Damardji et al., 2009</i>
Bentonite	cations hydroxy métallique d'Al, Al-Cu, Al-Fe ou Al-Co	Oxydation électrochimique du phénol en milieu acide	<i>Banković et al., 2010</i>
Montmorillonite	aluminium et zirconium hydroxy-polycations	Adsorption de l'orange II et bleu de méthylène	<i>Gil et al., 2011</i>

#### **1.1.4.4. Le pontage mixte**

Cette méthode de modification conduit à l'obtention d'un complexe organo-inorgano-argileux. Les complexes organo-inorgano-argileux sont des argiles intercalées à la fois avec des cations organiques et des cations hydroxy-métalliques. Ces organo-inorgano argiles ont fait l'objet de plusieurs études au cours de ces dernières années parce qu'elles possèdent les propriétés des organo-argiles et celles des argiles pontées (*Zhu et al., 2009*). Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de

matériaux adsorbants. C'est ainsi que *Zielke et al. (1988)* ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur des tests d'adsorption de certains composés phénoliques sur des smectites pontées à l'aluminium et coadsorbées par des molécules tensioactives cationiques. A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à longues chaînes augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs et que, plus la chaîne hydrocarbonée est longue plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

**Tableau I.6:** Données bibliographiques relatives à la modification par pontage mixte des argiles

Type d'argile	Substances de modification utilisées	Applications	Références
Bentonite	Polycation d'aluminium + cétyltriméthyl ammonium bromure	Pas d'application	<i>Khalaf et al., 1997</i>
Montmorillonite	Polycation d'aluminium+ hexadécyltriméthyl ammonium	Adsorption du phénol	<i>Jiang et al., 2002</i>
Bentonite	Polycation de fer + cetyltriméthylammonium bromure	Adsorption simultanée du phosphate et des phénanthrènes	<i>Ma &amp; Zhu, 2006</i>
Stevensite	Polycation d'aluminium + cétyltriméthyl ammonium bromure	Adsorption du chrome (VI)	<i>Benhammou et al., 2007</i>
Montmorillonite	Cétyltriméthylammonium bromure et cation hydroxy-aluminium	Pas d'application	<i>Zhu R. et al., 2009</i>
Montmorillonite	Cétyl-triméthylammonium bromure + dioxyde de titane	Adsorption et photodégradation du Rouge Congo	<i>Dvininov et al., 2009</i>
Bentonite	Cétyltriméthylammonium bromure et polycation de chrome	adsorption du Supranol Jaune 4 GL	<i>Bouberka et al., 2009</i>
Montmorillonite	Polycation d'aluminium et cetyltriméthylammonium bromure	Adsorption du chrome (VI)	<i>Hu &amp; Luo, 2010</i>

Trois méthodes sont généralement utilisées pour l'insertion du tensioactif cationique et de l'hydroxy-métal dans l'espace interfoliaire de l'argile (*Zhu et al., 2009*) :

- Le tensioactif cationique et l'hydroxy-métal sont intercalés simultanément,
- Le tensioactif cationique est intercalé dans l'argile suivie de l'hydroxy-métal,

- L'hydroxy-métal est intercalé en premier, puis le tensioactif cationique ensuite.

Les résultats expérimentaux ont montré que les structures obtenues dépendent fortement de la méthode d'intercalation et du ratio surfactant/hydroxy-métal. Le tableau I.6 regroupe quelques travaux dans le domaine.

Ce tableau I.6 montre que les matériaux synthétisés par co-intercalation de molécules organique et inorganique sont largement utilisés le domaine de l'adsorption pour la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les phénols, les cations métalliques et les colorants. A titre d'illustration, Jiang *et al.* (2002) ont montré qu'une montmorillonite intercalée par de l'hydroxy-aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'hexadécyltriméthyl ammonium adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo- et inorgano montmorillonites préparées.

C'est dans le même contexte que dans ce travail une organo-inorgano argile a été synthétisée par intercalation de l'hexadécylpyridinium bromure et de l'hydroxy-aluminium. Ce matériau a été utilisé pour l'adsorption des dérivés nitrophénoliques en milieu aqueux. Toujours par soucis d'élimination des polluants des effluents, le composite obtenu par immobilisation des nanoparticules de dioxyde de titane sur l'alumine a aussi été synthétisé et utilisé comme adsorbant pour la fixation de l'arsenic contenu dans les eaux.

## ***1.2. ETAT DE L'ART DE LA SYNTHÈSE DU DIOXYDE DE TITANE ET DE SES APPLICATIONS***

### ***1.2.1 Le dioxyde de titane***

Le dioxyde de titane de formule  $TiO_2$  est un matériau blanc très utilisé en raison de sa diffusion maximale de la lumière et son absorption pratiquement nulle. Il est non toxique et chimiquement inerte grâce à de très fortes liaisons entre les cations  $Ti^{4+}$  tétravalents et les anions  $O^{2-}$  bivalents. Le dioxyde de titane existe sous trois formes

cristallines principales : (i) une forme rhomboédrique : la brookite difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante ; (ii) deux formes tétraogonales, le rutile et l'anatase. Le dioxyde de titane est reconnu pour son caractère semi-conducteur sous sa forme anatase. En effet, le dioxyde de titane sous cette phase possède une bande interdite  $E_g = 3,2$  eV. Une irradiation lumineuse avec une longueur d'onde  $\lambda \leq 380$  nm (rayonnement UV) suffit à faire passer des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce caractère particulier du dioxyde de titane lui confère donc de très bonnes propriétés photocatalytiques (*Zhang et Banfield, 2000*).

Par comparaison aux matériaux homologues de dimensions macroscopiques, les nanomatériaux du fait de leur taille réduite sont plus efficaces en raison de leur surface spécifique élevée et de la grande réactivité de celles-ci. D'où l'intérêt sans cesse croissant accordé aux nanoparticules de dioxyde de titane.

### ***1.2.2. Synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane***

La synthèse du dioxyde de titane à l'échelle industrielle se fait à partir du minerai ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ). Le dioxyde de titane peut être obtenu soit par le procédé au sulfate ( $\text{FeTiO}_3$  dissous par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (85 - 92 %) à  $150^\circ\text{C}$ ), soit par le procédé au chlorure (chloration directe du  $\text{FeTiO}_3$  entre  $800$  et  $1000^\circ\text{C}$ ). Le procédé sulfate est le plus ancien, mais est graduellement supplanté, entre autres pour des raisons environnementales (problèmes avec les résidus) par le procédé au chlorure.

De façon générale, c'est l'approche ascendante ou "Bottom-up approach" qui est plus utilisée pour la synthèse des nanoparticules. Elle consiste à partir des atomes ou molécules pour obtenir des matériaux de taille nanométriques. Différentes techniques sont utilisées telles que le procédé sol-gel, les méthodes hydrothermales, les procédés de déposition que nous décrivons brièvement.

#### **1.2.2.1. La méthode de synthèse sol-gel**

La méthode de synthèse sol-gel est une succession de réactions d'hydrolyse condensation du précurseur, principalement des alcoxydes métalliques  $\text{M}(\text{OR})_4$ .

L'hydrolyse du précurseur suivie de la condensation subséquente conduit finalement à la formation d'entités oxydées, et la réaction est fortement accélérée par l'ajout d'un catalyseur (*Bessekhouad et al., 2003*).

Le mécanisme réactionnel de la synthèse sol-gel se déroule selon deux étapes consécutives, l'hydrolyse et la condensation d'un alcoxyde métallique par oxolation ou alcoxolation :

- Hydrolyse :  $-M-OR + H_2O \longrightarrow M-OH + ROH \dots\dots\dots I.1$
- Condensation :  $-M-OH + HO-M- \longrightarrow -M-O-M- + H_2O$  (oxolation)..... I.2  
 $-M-OR + HO-M- \longrightarrow -M-O-M- + ROH$  (alcoxolation)....I.3

où M désigne l'atome métallique et R la chaîne carbonée.

Ces processus peuvent être décrits de la façon suivante : les monomères  $M-(OR)_n$  sont partiellement hydrolysés puis se condensent entre eux pour créer des polymères avec un squelette d'oxydes métalliques  $-M-O-M-$ , et des groupements alkyles  $-OR$  de surface. Ensuite, ces groupements alkyles sont à leur tour hydrolysés pour donner des groupements hydroxyle actifs. Le contact entre deux groupements hydrolysés ( $-M-OH$ ) ou un groupement hydrolysé ( $-M-OH$ ) et un groupement alkyle ( $-M-OR$ ) conduit à une nouvelle condensation et la liaison entre deux polymères (équations I.2 et I.3). Cette condensation peut conduire à la formation de polymères de taille macroscopique envahissant tout le volume réactionnel, en fonction des conditions expérimentales. Cette structure s'appelle donc un gel. L'ensemble de ces réactions (équations I.1, I.2 et I.3) entraînent la formation d'espèces de plus en plus condensées qui conduisent à la formation des particules colloïdales qui forment des gels d'où le nom du procédé « sol-gel ».

Dans le cas de la synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane, le précurseur le plus fréquemment utilisé est le tétraisopropoxyde de titane. La méthode sol-gel permet la synthèse des matériaux en grande quantité et une étroite distribution de la taille des particules (<10 nm). Comme inconvénients, les propriétés des matériaux produits varient

en fonction des processus chimiques, des compromis sur la pureté, le temps et les échelles de températures de traitement après la synthèse sont essentiels (*Macwan et al., 2011*). C'est cette méthode que nous avons utilisée pour la production des nanoparticules de dioxyde de titane qui ont servi à la préparation du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{TiO}_2$ .

#### **1.2.2.2. Les méthodes hydrothermales**

Les synthèses par les méthodes hydrothermales sont des synthèses effectuées en solution aqueuse, dans des autoclaves sous température et /ou sous pression contrôlée. Elles sont dites solvothermales lorsque le solvant est non aqueux, généralement un solvant organique. La température peut être élevée au-dessus du point d'ébullition de l'eau ou du solvant organique pour atteindre la pression de vapeur de saturation. La température et la quantité de solution dans l'autoclave déterminent en grande partie la pression interne produite. Les méthodes solvothermales permettent normalement un meilleur contrôle de la taille, de la forme, des distributions et de la cristallinité des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  que les méthodes hydrothermales. Par exemple, la synthèse des nanotiges de  $\text{TiO}_2$  peut être obtenue par traitement hydrothermal d'une solution aqueuse de trichlorure de titane sursaturée de  $\text{NaCl}$  à  $160\text{ °C}$  pendant 2 h (*Chen, 2009*). Le procédé solvothermal est utilisé pour synthétiser les nanoparticules et nanotiges de  $\text{TiO}_2$  de haute qualité avec ou sans la présence d'agents tensio-actifs (*Wang et al., 2005*).

#### **1.2.2.3. Les méthodes d'électrodéposition**

Les méthodes d'électrodéposition sont des processus dans lesquels les matériaux à l'état de vapeur sont condensés pour former un matériau en phase solide puis déposé en couches sur un substrat conducteur. Le dépôt peut alors être détaché lorsque le substrat est choisi pour être soluble, ou en le dissolvant ailleurs. Si aucune réaction chimique se produit pendant la phase de dépôt, ce processus est appelé dépôt physique en phase vapeur. Par contre, il est appelé dépôt chimique en phase vapeur si une réaction chimique a lieu. Une difficulté avec ces processus de dépôt est qu'ils nécessitent souvent des températures très élevées,  $800\text{°C}$  ou plus. Dans les procédés de dépôt chimique en phase

vapeur, l'énergie thermique est nécessaire pour chauffer les gaz dans la chambre de revêtement et entraîner la réaction de dépôt alors qu'en dépôt physique en phase vapeur, les matériaux sont d'abord évaporés puis condensés pour former un matériau solide.

### 1.2.3. Quelques applications du dioxyde de titane

L'engouement des scientifiques pour ce matériau est dû à la découverte par Fujishima et Honda en 1972 du phénomène de décomposition photocatalysée de l'eau à une électrode de  $\text{TiO}_2$  sans polarisation externe (*Fujishima et Honda, 1972*). Dès lors, des efforts de recherches consacrés aux matériaux à base de dioxyde de titane se sont diversifiés conduisant à des applications allant de la photocatalyse à des produits comme la peinture, la pâte dentifrice.

#### 1.2.3.1. La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse repose sur un processus de transfert électronique qui se produit à la surface du catalyseur sous l'action d'un rayonnement. Ce processus est représenté pour le cas d'une nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  à la figure I.5.

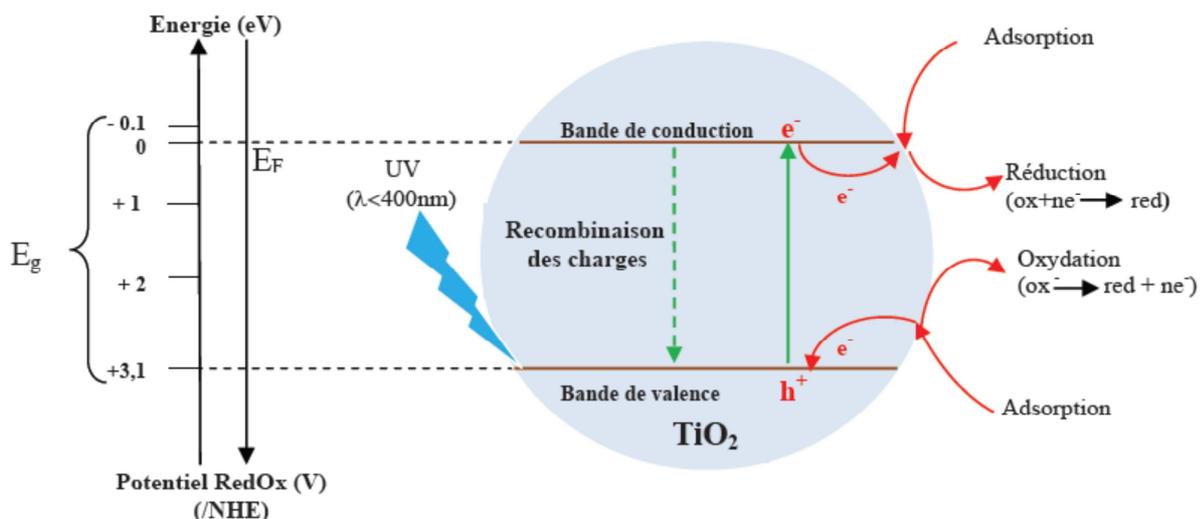


Figure. I.5 : Diagramme d'énergie et processus de photocatalyse à la surface d'une nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  (Azouani, 2009)

Brièvement, l'irradiation d'une particule par des photons d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite (3,2 eV), conduit à la promotion d'un électron de la bande de valence et d'un trou dans la bande de conduction, et cet état excité se traduit par la formation de deux espèces très réactives : (un électron et un trou). Cette étape est représentée par la réaction suivante :



Les espèces ainsi générées à la surface de  $TiO_2$  sous l'effet de l'irradiation UV sont de puissants oxydants capables de minéraliser un grand nombre de composés organiques (*Jiang et al., 2004, Qiu, et al., 2011*), des polluants microbiens (*Wolfrum et al., 2002*) et même de cellules entières de micro-organismes contenues à la fois dans l'eau contaminée et dans l'air (*Jacoby et al., 1998*).

A l'échelle industrielle, le dioxyde de titane est utilisé dans la formulation des produits autonettoyants dont la commercialisation a commencé au Japon au début des années 1990. Le tableau I-7 résume quelques domaines d'applications du  $TiO_2$  en photocatalyse.

**Tableau I.7:** Récapitulatif des applications du  $TiO_2$  en photocatalyse (*Azouani, 2009*)

Catégorie	Applications	Propriétés
Matériaux de construction	Ciment, tuiles, vitres, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau	Autonettoyant, Antibactérien,
	Murs insonorisés, murs de tunnel, enduits, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	Purification de l'air et
Système de purifications d'effluents	Purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines	purification de l'eau
Hôpitaux	Carrelage murs de salle d'opération, outils, uniformes,	Stérilisation ( $TiO_2$ -Cu) Autonettoyant

### 1.2.3.2. Les autres applications

Les autres applications existantes des nanomatériaux de dioxyde de titane se rencontrent dans plusieurs domaines. Le rutile trouve des applications dans la peinture. Grâce à son indice de réfraction élevé, il permet une meilleure diffusion de la lumière et a un meilleur pouvoir couvrant. Intégrées comme additifs, les nanoparticules de dioxyde de titane accroissent la résistance à l'abrasion, aux rayures ou à la corrosion, protègent des UV et améliorent la durabilité des peintures. On retrouve également les nanoparticules de dioxyde de titane dans les produits cosmétiques (fluidification des crèmes solaires), dans les rouges à lèvres pour améliorer leur tenue, et dans les pâtes dentifrices en raison de sa stabilité et sa de couleur blanche brillante (*Bang et al. 2005*). Les nanomatériaux de dioxyde de titane sont également utilisés comme revêtements pour la protection contre la corrosion (*Ngaotrakanwivat et al., 2003; Ohko et al., 2001*), et enfin pour le traitement des eaux contaminées (*Pirilä et al., 2011 ; Jegadeesan et al., 2010 ; Nui et al., 2009*). Alors que la chimie sur la photocatalyse du dioxyde de titane a été approfondie au cours des 25 dernières années, les études de l'élimination des polluants métalliques par le dioxyde de titane ont commencé seulement depuis les années 2000.

Les métaux, complexés ou non, présentent un risque particulier pour l'environnement car, contrairement à de nombreux polluants organiques (colorants, pesticides...), ils ne subissent pas de dégradation au cours du temps. Leur toxicité est très variable et leur impact sur les organismes sont très différents. Certains métaux à faibles doses, sont indispensables à la vie, et leurs carences peuvent entraîner des désordres physiologiques tandis qu'une assimilation en excès leurs confèrent un caractère toxique.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au chrome, métal très versatile qui est un oligoélément essentiel et un polluant très toxique suivant son état d'oxydation et à l'arsenic qui est omniprésent dans l'environnement naturel.

### **1.3. GENERALITES SUR LE CHROME**

#### **1.3.1. Le chrome dans l'environnement**

Le chrome présent dans l'environnement a pour origine des sources naturelles d'une part, et les activités industrielles d'autre part.

Les principales sources d'émission naturelle de chrome sont par ordre d'importance: l'altération et l'érosion des roches, environ  $50 \times 10^3$  tonnes de chrome par an sont libérées suite à l'altération et l'érosion des roches et les émissions volcaniques (*Talidi, 2006*).

Une autre fraction du chrome présent dans l'environnement provient de l'industrie des peintures et colorants (*Eid et al., 1996 ; Weckhuysen et al. 1996*), de l'agroalimentaire (*Losi et al., 1994*), de la production de films photographiques, cassettes magnétiques (*Puls et al., 1994*), et de la production de l'acier (*Mohan et Pittman, 2006*).

#### **1.3.2. Propriétés physico-chimiques du chrome**

Le chrome est un métal blanc, brillant, dur et cassant. Son numéro atomique est 24 et sa masse molaire atomique est de 51,996 g/mol. Le chrome appartient aux éléments de transition de la première série. Sa configuration électronique externe est  $3d^5 4s^1$  et comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr (0) la forme métallique, jusqu'à Cr (VI). Cependant, seuls Cr (III) et Cr (VI) constituent un problème environnemental en raison de leurs stabilités élevées (*Mohan et Pittman, 2006; Sarin & Pant, 2006*).

En solution aqueuse, le chrome à l'état d'oxydation +VI existe uniquement sous forme neutre et anionique, majoritairement  $H_2CrO_4$ ,  $HCrO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$  et  $Cr_2O_7^{2-}$  (*Cabatingan et al., 2001*). La distribution des espèces dépend à la fois du pH de la solution et de la concentration totale de Cr (VI) en solution comme le montre le diagramme de spéciation de l'espèce (fig. 1.7).  $Cr_2O_7^{2-}$  prédomine lorsque sa concentration est supérieure à 1g/L et le

pH de la solution compris entre 1 et 6,5, tandis que  $CrO_4^{2-}$  existe pour des valeurs de pH supérieures à 6,5 (Mohan et al., 2005).

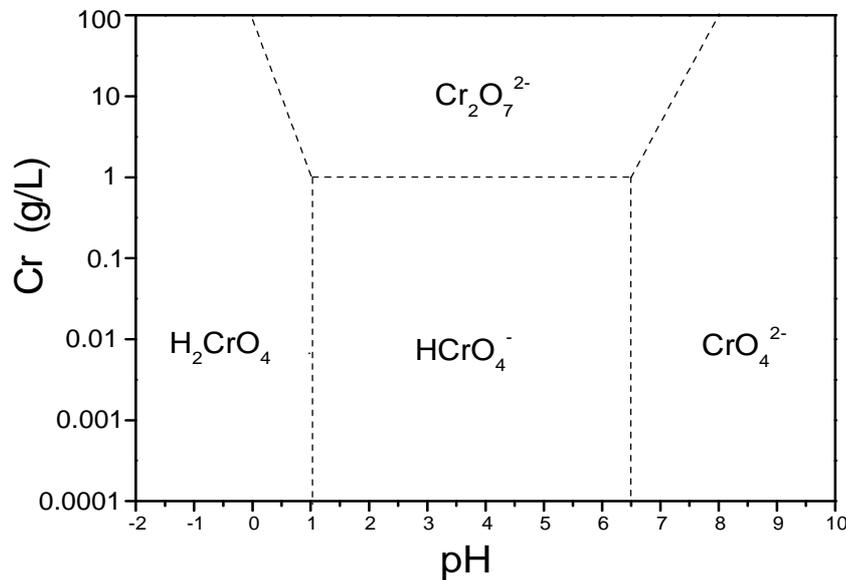


Figure I.6: Diagramme de spéciation du Cr(VI) en fonction du pH (Dionex, 1996).

### 1.3.3. Toxicité du chrome

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. Il est communément admis que le chrome à l'état d'oxydation +VI est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier, à très faibles doses est un élément essentiel, voire indispensable aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle important dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline (Alloway, 1995; De Flora et Wetterhahn, 1989 ; Otabbong, 1990). Il est responsable de la réduction du taux de glucose dans le sang, dans le développement musculaire. Il est fourni dans une variété d'aliments tels que les levures de bière, le foie, les fromages, le pain entier et les céréales.

Par contre, l'exposition aiguë au Cr (VI) provoque des nausées, la diarrhée, les lésions rénales et du foie, une dermatite, une hémorragie interne et des problèmes de respiration (Mohan et al., 2006). L'inhalation peut causer une irritation, l'ulcération de la cloison nasale et l'asthme (Mohan et al., 2005; Kimbrough et al., 1999). L'ingestion peut

affecter les fonctions rénales et hépatiques. Le contact avec la peau peut conduire à l'intoxication systémique ou même de graves brûlures ; l'exposition des yeux au chrome peut causer des dommages permanents. La valeur maximale admissible du Cr (VI) dans les eaux usées recommandée par l'OMS est de 5 µg/l (*Kozłowski et Walkowiak, 2002*)

Les tests de toxicité effectués sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr (VI) / Kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme (*Richard et Bourg, 1991*). L'Agence de Protection Environnementale (EPA) aux États-Unis recommande pour l'eau potable une concentration en ions Cr (VI) inférieure à 100 µg/L.

#### ***1.3.4. Elimination du chrome***

Certaines utilisations industrielles du chrome peuvent conduire à de graves pollutions environnementales par les ions chromate. Ainsi, plusieurs méthodes sont développées pour éliminer ces ions des eaux usées ; les méthodes les plus couramment utilisées étant la filtration sur membrane (*Kozłowski et Walkowiak, 2002 ; Shaalan et al., 2001*), l'ultrafiltration (*Ghosh & Bhattacharya, 2006*), l'extraction électrocinétique (*Roundhill & Koch, 2002*), la sédimentation (*Song et al., 2000*), l'électrocoagulation (*Parga et al., 2005*), la flottaison (*Matis & Mavros, 1991*), et l'adsorption (*Benhammou et al., 2007 ; Choi et al., 2009 ; Duranoglu et al., 2012*).

L'adsorption du chrome (VI) par les argiles naturelles et modifiées a fait l'objet de plusieurs études (*Reddy et al., 1997, Taylor et al., 2000 ; Benhammou et al., 2007*) : elles ont montré une faible adsorption des ions chromate du fait de la charge négative que portent les argiles naturelles (*Krishna et al., 2001*). La modification de la surface de l'argile par intercalation de surfactants cationiques ou des hydroxypolycations métalliques (*Li et al., 2002 ; Krishna et al., 2001*) améliore sa capacité d'adsorption.

**Tableau 1.8:** Données bibliographiques sur la fixation/réduction en solution aqueuse des ions chromate par des matériaux

Adsorbants	Molécules de modification	Applications	Références
film de polyaniline	//	Réduction du Cr(VI) en Cr(III)	<i>Ruotolo et Gubulin, 2005</i>
<i>Providencia sp</i>	//	Réduction du Cr(VI) en Cr(III)	<i>Thacker et al., 2006</i>
Bentonite	Cétylpyridinium bromure	Adsorption des ions chromate et molybdate	<i>Atia, 2008</i>
zeolite	N,N,N,N',N',N'-hexaméthyl-1,9-nonanediammonium dibromure	Adsorption des ions chromate	<i>Noroozifar et al., 2008</i>
chitosan	//	Adsorption des ions chromate	<i>Aydin et Aksoy, 2009</i>
Charbon actif	cétylpyridinium / (hexadécyltriméthylammonium Chlorure	Adsorption des ions chromate	<i>Choi et al., 2009b</i>
Sciure de bois	Non traitée		<i>Noroozifar et al., 2009</i>
Kaolin	Biofilm d'Escherichia coli	Adsorption du Cd(II), Cr(VI), Fe(III) et Ni(II)	<i>Quintelas et al., 2009</i>
Montmorillonite	Hydroxyaluminium et Cétyltriméthylammonium bromure	Adsorption des ions chromate	<i>Hu &amp; Luo, 2010</i>
Smectite	2-amino-méthylpyridine	Adsorption des ions chromate	<i>Guerra et al., 2010</i>
Alunimosilicate synthétique	Cétyltriméthylammonium bromure	Adsorption des ions chromate	<i>Wu et al., 2010</i>
Kaolin /acide humique	//	Adsorption des ions chromate	<i>Li Y. et al., 2010</i>

## **I.4. GENERALITES SUR L'ARSENIC**

### **I.4.1. L'arsenic dans l'environnement**

L'arsenic est l'élément chimique de symbole As et de numéro atomique 33. Il est très répandu dans le règne minéral et dans les organismes vivants. Son importance vient de son rôle physiologique ; c'est un constituant systématique de la cellule vivante, où il sert de biocatalyseur. L'arsenic se retrouve naturellement dans l'environnement mais peut aussi provenir des activités humaines, de l'industrie (combustion du charbon et des

pétroles, fonderies et autres activités industrielles), cette dernière constituant la majorité des apports d'arsenic dans l'environnement de surface (Reese, 1998).

La contamination de l'environnement est également imputable à des pesticides agricoles et à des substances chimiques utilisées dans le traitement du bois qui contiennent de l'arsenic. Les arséniates de plomb et de calcium ont longtemps été utilisés en tant que fongicides, herbicides et insecticides. Le seul pesticide à base d'arsenic encore récemment utilisé pour le traitement antifongique de la vigne est l'arsénite de sodium ( $\text{As}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ ). Outre son utilisation à des fins agricoles, l'arsenic sous forme de sels ou d'oxydes à base d' $\text{As}_2\text{O}_5$  a été pendant longtemps employé pour le traitement du bois. Mélangé avec du cuivre et du chrome (connu sous l'appellation CCA), c'est un produit assez répandu pour la conservation du bois, bien qu'il soit controversé en raison de sa toxicité, de sa rémanence et de sa solubilité partielle dans l'eau et les pluies.

L'arsenic se trouve également accumulé dans les usines d'enrichissement du minerai, à partir desquels il peut être rejeté dans le réseau hydrographique et contaminer les sols et la nappe phréatique. Des niveaux importants d'arsenic ont été retrouvés dans les eaux souterraines de nombreux pays, comme les USA, la Chine, le Chili, le Bangladesh, Taïwan, le Mexique, l'Argentine, la Pologne, le Canada, la Hongrie, le Japon et l'Inde (Jain et Ali, 2000). Au Cameroun, les eaux des rivières et souterraines des voisinages des usines de traitement des poteaux par imprégnation de Bafoussam (Bamoungoum), Yassa et de zone industrielle de Bassa (Douala), Nkometou (Yaoundé) et Bangangté ; des exploitations minières de Mbalam, Mobilong, Lolodorf, Djoum et Betaré-oya contiennent des teneurs en arsenic supérieures à la norme fixée par l'OMS. Par conséquent, de nombreuses populations seraient ainsi exposées à l'eau potable contaminée par l'arsenic.

#### ***1.4.2. Propriétés chimiques de l'arsenic***

L'arsenic est un métalloïde hautement réactif. Ses propriétés physiques et chimiques sont intermédiaires entre celles des métaux et des non métaux. Il existe sous plusieurs formes et sous différents états d'oxydation, + V, +III, 0, -III. Dans les sols et les eaux, l'arsenic a tendance à former des oxyanions et ces derniers sont très sensibles aux

changements de potentiel. L'arsenic apparaît souvent en combinaisons avec d'autres éléments et, en fonction de celles-ci, il peut être classé comme composé organique ou inorganique. L'arsenic inorganique est plus dangereux que l'arsenic organique. L'acide monométhylarsenic, l'acide diméthylarsenic, le triméthylarsineoxide et le triméthylarsine sont des espèces organiques, tandis que les deux principales formes de l'arsenic inorganique sont l'arséniate, As (V) présent sous les formes  $H_3AsO_4$  ou  $HAsO_3$  et l'arsénite As (III), présent sous forme  $H_3AsO_3$ . La forme non ionisée de l'arsenic, As (III) est plus toxique et plus mobile.

Le pH est un paramètre important à considérer pour comprendre le comportement de l'arsenic. Lorsque le pH augmente, l'arsénite est l'espèce dominante. L'arsénite est nettement plus toxique que l'arséniate (Dutta et al., 2004) et est généralement plus difficile à éliminer de l'eau contaminée, car dans des conditions normales, les eaux naturelles ont un pH compris entre 6 et 9, et l'arsénite se trouve principalement en tant qu'espèce non chargée ( $H_3AsO_3$ ). Les espèces chargées négativement ( $H_2AsO_3^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$  et  $AsO_3^{3-}$ ) se trouvent seulement à un pH élevé  $> 9$ . D'autre part, dans les eaux naturelles l'arséniate se trouve couramment sous la forme d'espèces chargées négativement ( $H_2AsO_4^-$  et  $HAsO_4^{2-}$ ), qui sont plus faciles à fixer par échange ou de précipitation /co-précipitation (Guan et al.,

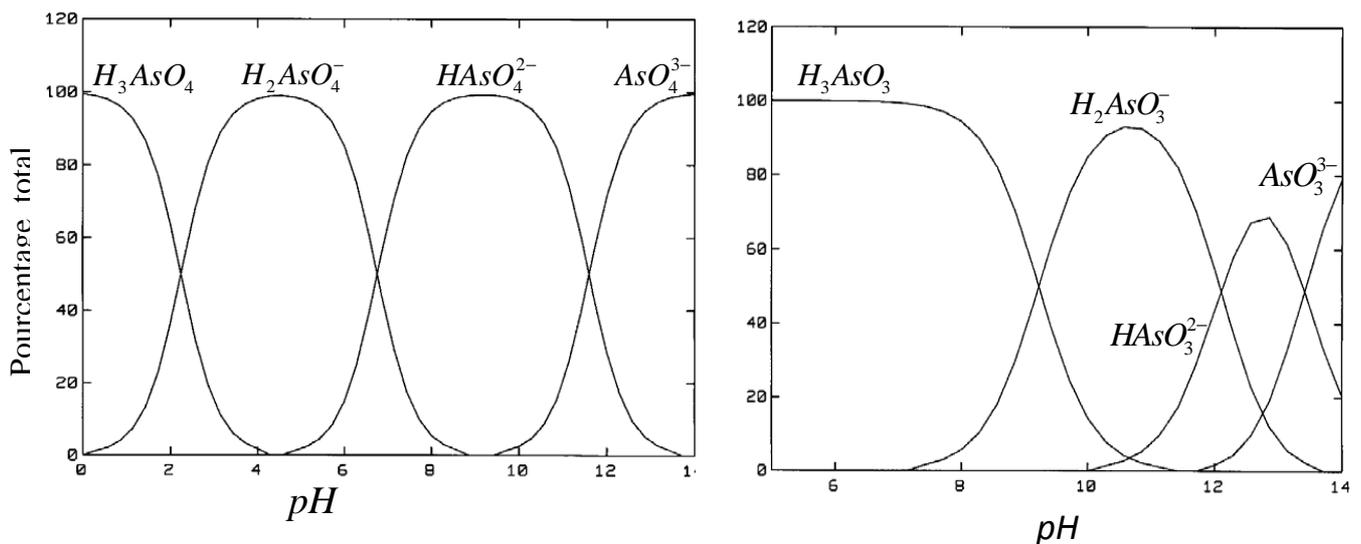


Figure I.7: Diagramme de spéciation de As(V) et As(III) en fonction du pH (Guan et al., 2012)

### ***1.4.3. Toxicité de l'arsenic***

L'exposition à l'arsenic conduit aussi bien à court terme qu'à long terme à des problèmes de santé chez l'homme et les animaux. L'exposition chronique à l'eau potable contaminée par l'arsenic peut entraîner des pathologies du type hyperkératose, cancer du cerveau, du foie, des reins et de l'estomac (*Pirilä et al., 2011*), cheveux dénoués, ongles cassants, eczéma. Des lésions cutanées peuvent également se former sur les mains et les pieds des individus exposés (*Jain & Ali, 2000*) : la figure I.8 présente à titre d'illustration les paumes de main d'un homme ayant consommé une eau contaminée par l'arsenic.



***Figure I.8: Patient d' hyperkératose de la paume de main due à la consommation d'eau contenant une concentration élevée d'arsenic inorganique, principalement As (III) ( Mays et Hussam, 2009)***

Le risque de développer un diabète peut augmenter pour ceux qui sont exposés à travers leurs professions (*Ng et al., 2003*). Enfin, des études médicales ont également indiqué qu'une exposition à long terme à l'arsenic peut entraîner des cancers de la peau, du poumon, et de la vessie (*Jain et Ali, 2000*).

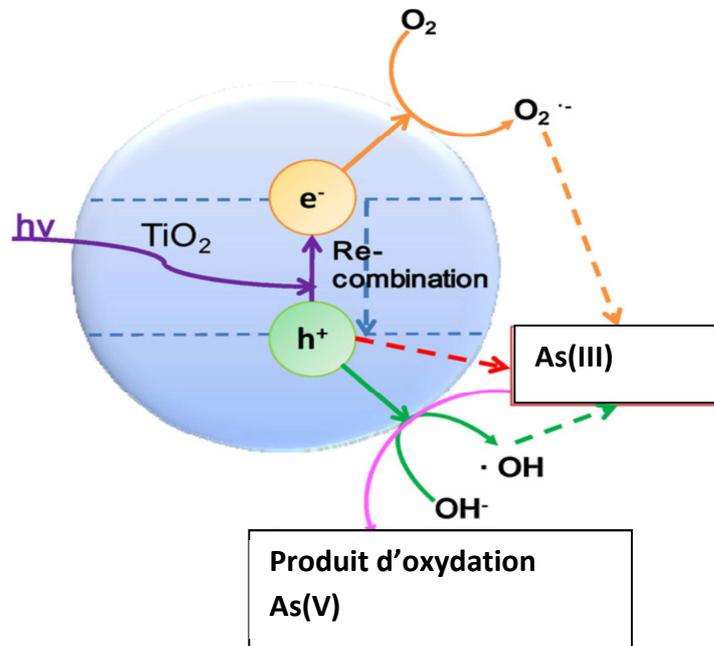
L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a révisé la concentration maximale admise de l'arsenic dans l'eau potable : de 50 à 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$  du fait de sa forte toxicité (*the World Health Organization, 1993*).

#### ***1.4.4. Interactions du dioxyde de titane avec l'arsenic***

Au voisinage du pH neutre, As (III) existe en tant que espèce neutre ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ), tandis que As (V) existe sous formes anioniques ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  ou  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ). Du fait des interactions électrostatiques, As (V) s'adsorbe plus fortement sur la phase solide que As (III), et par conséquent, l'arsenic (III) est généralement plus difficile à éliminer par adsorption que l'arsenic (V).

La plupart des matériaux utilisés pour l'élimination de l'arsenic présentent une plus grande affinité pour As (V) que As (III). Il est donc souhaitable, d'oxyder As (III) en As (V) afin d'augmenter l'efficacité de l'élimination de l'arsenic total (*Sharma et al., 2007*). L'oxydation de l'As (III) est effectuée par des oxydants tels que les composés de chlore, l'ozone, l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), et le réactif de Fenton (*Hug et Leupin, 2003*). Ces procédés d'oxydation nécessitent l'utilisation de réactifs qui peuvent être une source de pollution secondaire ou peuvent conduire à des coûts de traitements élevés. En présence d'un rayonnement lumineux d'énergie supérieur à 3,2 eV,  $\text{TiO}_2$  peut photocatalyser l'oxydation de l'As (III) et de l'arsenic organique par l'intermédiaire de radicaux photo-générés à sa surface comme présenté à la figure I.9.

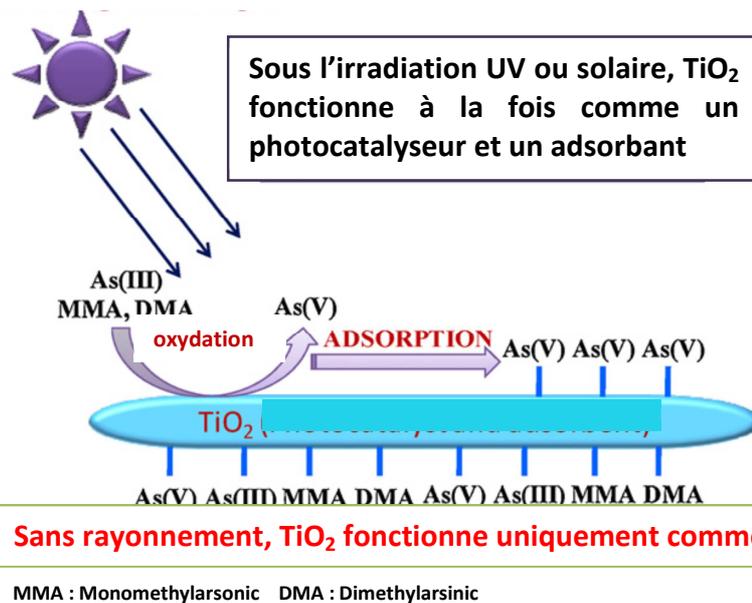
La capacité intrinsèque de  $\text{TiO}_2$  à photo-oxyder l'As (III) et l'arsenic organique en As (V) en milieu aqueux lui donne un avantage supplémentaire (*Bang et al., 2005; Pena et al., 2006*) comme adsorbant pour la décontamination des eaux polluées par l'arsenic. En effet,  $\text{TiO}_2$  fonctionne à la fois comme photocatalyseur et adsorbant en présence de la lumière UV ou du rayonnement solaire, mais il ne fonctionne que comme adsorbant en l'absence de radiations (*Guan et al., 2012*) comme le montre la figure I.10.



**Figure I.9:** Illustration schématique de la photo-oxydation de l'Arsenic par une particule de TiO<sub>2</sub> (Guan et al., 2012)

La capacité des nanoparticules de dioxyde de titane à adsorber les contaminants de l'eau a été étudiée par plusieurs auteurs (Jegadeesan et al., 2010 ; Xu and Meng, 2009 ; Piriilä et al., 2011). Cependant, le problème de la séparation de la poudre de TiO<sub>2</sub> de la solution aqueuse limite habituellement son application (Guan et al., 2012). Par conséquent, beaucoup d'efforts ont été entrepris pour améliorer sa performance et faciliter son application dans la pratique. Les recherches consistent en l'agglomération des nanoparticules de dioxyde de titane (Mang et al., 2005) , au coating des nanoparticules de dioxyde de titane sur différents supports (Nabi et al., 2009) ou au dopage des nanoparticules de dioxyde de titane par d'autres métaux. Nos travaux s'inscrivent dans cette optique, et ont pour objectif l'immobilisation des nanoparticules de dioxyde de titane sur l'alumine granulaire, dans l'optique de s'affranchir du problème de séparation de l'adsorbant de la solution aqueuse, ou du problème du compactage dans les colonnes de filtration. Le tableau I.10 regroupe la synthèse bibliographique de quelques travaux dans le domaine.

Lumière UV ou solaire



**Figure I.10 :** Illustration schématique de l'application de TiO<sub>2</sub> pour l'élimination de l'arsenic (Guan et al., 2012)

**Tableau I.9 :** Bibliographie sur l'adsorption de l'arsenic par le dioxyde de titane et/ou ses composites

Adsorbant	Diamètre équivalent	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Performances	Références
TiO <sub>2</sub> granulaire	0,15 – 0,6 mm	250,7	40,0 mg/g As(V) 39,2 mg/g As(III)	Bang et al., 2005
TiO <sub>2</sub> granulaire (nanocristaux d'anatase agglomérés)	0,6 – 0,15 mm	250,7	41,4 mg/g As (V) 32,4 mg/g As (III)	Mang et al., 2005
Nanocristaux de TiO <sub>2</sub>	6,6 30,1 nm	287,8 25,7	26,5 mg As/g 1,7 mg As/g	Xu and Meng, 2009
Nanoparticule de TiO <sub>2</sub>	40 – 50 nm	15,63	6,15 mg/g As(V) 6,32 mg/g As(III)	Niu et al., 2009
TiO <sub>2</sub> enrobé sur le sable	-	-	23,0 mg/g AsV 13,0 mg/g AsIII	Nabi et al., 2009
TiO <sub>2</sub> dopé par Fe	65 nm	-	19,9 mg/g AsV 20,8 mg/g As III	Nabi et al., 2009
TiO <sub>2</sub>	Amorphe	409	66,8 mg/g As(III) 19,0 mg/g As(V)	Jegadeesan et al., 2010
TiO <sub>2</sub> hydraté (Commercial)	10,8 nm	280	31,8 mg/g As (III) 33,4 mg/g As (V)	Pirilä et al., 2011

## ***Conclusion***

Dans ce premier chapitre, nous avons rapporté la revue bibliographique sur les minéraux argileux phylliteux, ainsi que différents traitements réalisés sur les argiles, en l'occurrence l'intercalation, le greffage, le pontage et le pontage mixte par des cations organiques et métalliques, afin d'améliorer les propriétés physicochimiques de ces matériaux. Nous avons aussi décrit quelques méthodes de synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane. Dans chaque cas, quelques applications de ces matériaux ont été citées. Une étude de la toxicité du chrome et de l'arsenic ainsi que les procédés utilisés pour leur élimination de l'environnement a aussi été abordée.

# *CHAPITRE II: MATERIEL ET METHODES*

---

## *Introduction*

La caractérisation des matériaux synthétisés, suivie de l'implication de ces derniers dans les procédés de dépollution constituent l'essentiel du chapitre 3. Mais avant d'y arriver, nous présenterons au chapitre 2 les matériaux, les réactifs et les méthodes utilisés au cours de ce travail.

### **II.1.REACTIFS UTILISES**

Les principaux réactifs utilisés, comme électrolyte support ou alors pour la synthèse, la caractérisation des matériaux, la modification d'électrodes sont rassemblés dans le tableau II.1. Tous ces réactifs, de qualité analytique ont été utilisés sans autre forme de purification.

Tableau II.1 : Réactifs utilisés au cours de ce travail :

Nom ou formule chimique	Origine	Pureté
NaCl	Riedel-de-Häen	≥ 99,5%
NaOH	Fluka	≥98%
HNO <sub>3</sub>	Riedel-de-Häen	65%
HCl	Prolabo	36%
Hexadecylpyridinium bromure	Aldrich	>97%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Riedel-de-Häen	100%
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Prolabo	>99%
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Riedel-de-Häen	>99%
2,4-dinitrophénol	Merck	>98%
2,6-dinitrophénol	Aldrich	>95%
Nujol	Aldrich	//
tetraisopropoxide de Titane	Sigma Aldrich	>97%
Propan-2-ol	Riedel-de-Häen	99,5%
Alumine	Sigma Aldrich	>97%
Peroxide d'hydrogène	Sigma Aldrich	> 35%
Arsenic (V)	Chebios	> 99%
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	≥ 98%
NaHCO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	≥ 99%
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Sigma Aldrich	≥ 98%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Prolabo	> 99%

## II.2. MATERIAUX UTILISES

Le matériau argileux utilisé dénommé Sa01, provient de Sabga, localité de la région du Nord-Ouest au Cameroun. L'argile une fois récoltée, est nettoyée, séchée à l'air libre, broyée et tamisée à l'aide d'un tamis d'ouverture de mailles de 90  $\mu\text{m}$  de diamètre de maille, puis enrichi en argile minéralogique par extraction de la fraction fine (particules de diamètre  $< 2 \mu\text{m}$ ).

L'extraction de la fraction fine utilise le principe de sédimentation différentielle basée sur la loi de Stokes. Expérimentalement, 20 g d'argile brute sont mises en suspension dans un tube à essai de 1 litre. Conformément à la loi de Stokes, pour prélever 10 cm de hauteur de suspension à partir de la surface, il faut attendre 24 659 secondes soit après 6 heures 50 minutes et 59 secondes à Yaoundé (*Tonlé, 2004*). La fraction argileuse ainsi récupérée est convertie sous forme homoionique.

Pour ce faire, 5 g de fraction fine d'argile sont dispersés dans 200 mL de NaCl 1 mol /L et laissés sous agitation pendant 24 heures. Ensuite, le solide est séparé du liquide par centrifugation à 3000 trs/min pendant 10 minutes. Le solide recueilli, est lavé avec de l'eau distillée jusqu'au test négatif au nitrate d'argent (absence des ions chlorures) et séché à l'air libre puis est utilisé pour la synthèse des matériaux

Ce matériau argileux a été caractérisé par *Tonlé (2004)*. Le tableau résume la composition minéralogique, d'où il ressort que le constituant majeur de Sa01 est la montmorillonite à laquelle viennent s'ajouter comme minéraux secondaires le quartz, le feldspath, l'illite, l'hématite et les traces d'ilménite. La présence de la montmorillonite en forte teneur dans le matériau argileux utilisé indique qu'il appartient au groupe des smectites.

Tableau II.2 : Composition minéralogique (en % massique) de Sa01 (*Tonlé, 2004*)

	Montmorillonite	Quartz	Feldspath	Ilménite	Hématite
Sa01	79,2	10	5	0,1	2,53

## **II.3. SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX**

### **II.3.1. Modification par intercalation entre les feuillets de l'argile du bromure d'hexadécylpyridinium et du polycation aluminium**

La procédure de modification utilisée est celle décrite par Xue et al. (2007). La solution d'hexadécylpyridinium bromure est mélangée à 5 g d'argile homoionique de telle sorte que la quantité de composé organique soit égale à une fraction de la CEC de l'argile sodique. Le mélange est agité pendant 4 heures environ, puis centrifugé à l'aide de la centrifugeuse de paillasse EBA 200- Hettich. Le résidu est lavé deux ou trois fois à l'eau distillée, puis séché à l'air libre. L'organoargile est dénommée dans ce travail O-Sa01

La synthèse du cation hydroxy-aluminium se fait par ajout, en agitant vigoureusement, à l'aide d'un agitateur mécanique une solution de bicarbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ) 0,5M maintenue à 60 °C dans un bain thermostaté à une solution d'  $AlCl_3$  de concentration 1M jusqu'à ce que le rapport OH/Al soit égal à 2,4 (L'appareil utilisé est le thermostat à circulation de CD-B5 de volume du bac 5 litres et de marque Julabo). Le mélange est ensuite maintenu dans ce bain thermostaté à 60° C pendant 24 heures. Sous ces conditions, les polycations d'aluminium existent principalement sous la forme  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  (Pinnavaia, 1985; Ocelli et al., 2000), encore connue sous le nom de  $Al_{13}$ . La modification de l'argile se fait alors par ajout de la solution d'hydroxyde d'aluminium à 2 % d'une suspension d'organoargile (O-Sa01) maintenue dans un bain thermostaté à 60 °C de sorte que le rapport Al/argile soit 10 mmol/g. Le mélange est agité pendant 2 heures à 60°C ; le résidu est alors recueilli et lavé jusqu'au test négatif au nitrate d'argent (absence des ions chlorures) puis séché à température 60°C à l'étuve pendant 24 heures: il est dénommée OI-Sa01.

### **II.3.2. Synthèse du composite dioxyde de titane-alumine**

La synthèse de ce composite se fait en deux étapes : la synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane par la méthode sol-gel, en utilisant comme précurseur le tétraisopropoxyde de titane, suivie de leur «coating» sur l'alumine.

Le mode opératoire utilisé est semblable à celui décrit par Jagadale et al. (2008). Il consiste à mélanger 5 g de tétraisopropoxyde de titane (TTIP) dans 20 mL de propan-2-ol, puis à ajouter sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique, 50 mL d'eau distillée goutte à goutte au mélange alcool-tétraisopropoxyde de titane. L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique pendant 30 minutes environ après la fin de l'ajout d'eau distillée. Le soin apporté à la réalisation du mélange des réactifs constitue un paramètre crucial pour le contrôle de la cinétique, de la croissance et de la distribution des particules. En effet, la réaction entre le TTIP et l'eau est très rapide et on obtient instantanément un précipité d'hydroxyde hydraté d'un blanc très pur, qui est lavé 2 ou 3 fois avec de l'eau afin d'éliminer l'alcool. Ensuite, l'eau oxygénée (10 mL environ) est ajoutée goutte à goutte à ce précipité en agitant à l'aide d'un agitateur magnétique et en refroidissant vigoureusement (en immergeant le bécher qui contient le précipité dans une cuve contenant de l'eau des glaçons pour éviter la formation du gel) jusqu'à l'obtention d'une solution orangée et transparente du complexe peroxyde d'hydrogène-dioxyde de titane.

Le «coating» se fait par imprégnation de l'alumine dans la solution orangée du complexe peroxyde d'hydrogène-dioxyde de titane dont la préparation a été décrite précédemment. Cette solution devient lentement et de plus en plus visqueuse à la température ambiante, puis se transforme en un gel. Il s'ensuit un traitement thermique du composite à 250 ou 450°C pendant 4 heures.

Les matériaux ainsi synthétisés ont été appliqués à la fixation et à l'électroanalyse des polluants, mais avant cela, ils ont été caractérisés en vue de permettre une meilleure interprétation des résultats.

## **II.4. METHODES DE CARACTERISATION**

### **II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est une méthode de choix pour l'étude des systèmes cristallins, car la longueur d'onde  $\lambda$  des radiations X et les distances entre motifs dans un cristal sont de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms).

Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Au cours de cette diffusion chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayons X spécifique.

Comme les plans cristallographiques sont repérés par les indices de Miller (*hkl*), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. L'expérimentateur mesure les angles correspondant aux intensités maximales sur la figure de diffraction et il peut en déduire les valeurs des distances entre les plans.

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser les matériaux avant et après modification. Les analyses correspondantes ont été effectuées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (INPL, Nancy) sur un diffractomètre D8 Bruker à détecteur linéaire et à flux gazeux, opérant par réflexion sous incidence  $K_{\alpha 1}$  du cobalt ( $I=30$  mA et  $V=40$  kV). Les échantillons sont initialement analysés en poudre compactée sur un support en verre, ce qui permet un examen semi-quantitatif à partir des énergies réfléchies.

#### ***II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier***

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique basée sur les interactions rayonnement et matière fondée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. La fréquence de vibration entre deux atomes A et B peut être assimilée à celle d'un oscillateur harmonique, et est donnée par la relation II.1 :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k_{AB}}{\mu_{AB}}} \dots\dots\dots \text{II.1}$$

- Où
- $\nu$  : la fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) ;
  - $C$  : la vitesse de la lumière ( $\text{cm/s}$ ) ;
  - $k_{AB}$  : la constante de force de la liaison AB
  - $\mu_{AB}$  : la masse réduite du couple d'atomes AB

$$\mu_{AB} = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \dots\dots\dots \text{II.2}$$

La technique permet l'étude de la nature et de l'environnement local des liaisons chimiques. Elle consiste à irradier un échantillon par un rayonnement IR et l'absorption de certaines longueurs d'ondes du rayonnement permet d'identifier les différents types de liaisons présentes dans le matériau irradié.

Les mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (INPL, Nancy) grâce à un spectromètre Perkin Elmer System 2000, équipé d'un détecteur DTGS, utilisé avec une résolution spectrale de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### ***II.4.3. Méthode BET de détermination de la surface spécifique des matériaux***

La surface spécifique représente la surface totale accessible aux atomes et aux molécules par unité de masse d'un produit. La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide. L'évaluation de cette surface peut se faire par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET), qui est une théorie d'adsorption monocouche ou multicouches moléculaires avec les hypothèses suivantes:

- les molécules de gaz sont physisorbées sur le solide en couches,
- il n'y a pas l'interaction entre les différentes couches d'adsorption,
- la théorie Langmuir peut être appliquée à chaque couche de gaz.

Le principe physique, pour la détermination de la surface spécifique par la méthode BET est basé sur l'adsorption de gaz à basse température, ce qui permet :

- Une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon,
- Une détermination de la totalité de la surface des particules, y compris la surface des pores.

Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement. Il est ainsi possible à partir de la

détermination de la quantité d'azote adsorbée en une monocouche complète de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de l'échantillon. La surface spécifique BET ( $m^2/g$ ) est ensuite déterminée par la formule

$$S_{BET} = \frac{V_m N A_m}{M_v a} (m^2/g) \dots\dots\dots II.3$$

- Où
- N : Constante d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{-23}$ ),
  - $M_v$  : Volume moléculaire par gramme ( $22414 \text{ cm}^3$ ),
  - $A_m$  : Surface occupée par chaque molécule d'adsorbat ( $0,162 \text{ nm}^2$  pour  $N_2$ ),
  - $V_m$  : Quantité de gaz adsorbé par une monocouche,
  - $a$  : Masse de l'échantillon solide

Dans la pratique, la préparation d'un véritable échantillon de matière représentatif est d'une importance primordiale, car les résultats dépendent très fortement de la méthode d'acquisition et du processus d'échantillonnage du matériau. La surface spécifique est mesurée par la méthode BET par adsorption d'azote sur les échantillons préalablement débarrassés de leur humidité résiduelle grâce à un balayage d'azote à  $110^\circ\text{C}$  pendant 16 heures. L'appareil utilisé dans ce travail est area analyser Q Surf series 2/9600 du laboratoire Associé Francophone de l'Université "Babes-Bolyai" de Cluj Napoca en Roumanie.

#### ***II.4.4. Méthode t-plot de détermination de la microporosité des matériaux***

Elle est utilisée pour l'estimation du volume et de la surface des micropores, soit pour caractériser les matériaux du point de vue de leur porosité. Un pore est une cavité fermée ou ouverte. Selon la nomenclature de l'UIPAC, on distingue différentes classes de pores ([Sing et al., 1985](#)) :

- Les micropores:  $d < 2 \text{ nm}$ ,
- Les mésopores:  $2 < d \text{ (nm)} < 50$ ,

- Les macropores:  $50 < d \text{ (nm)} < 7500$ ,
- Les mégapores:  $d > 7500 \text{ nm}$ .

La méthode de calcul repose sur le tracé du volume de gaz adsorbé en fonction de l'épaisseur du film monomoléculaire du même gaz. Ce diagramme dit d'épaisseur est utilisé par la suite pour évaluer de façon qualitative et quantitative la porosité de l'adsorbant. L'épaisseur du film est calculée soit par l'équation de Harkins et Jura (II.4), soit par celle de Halsey (II.5):

$$t = 3,54 \left( \frac{5}{2,303 \cdot \log \frac{P_0}{P_e}} \right)^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots \text{II.4}$$

$$t = \left( \frac{13,99}{\log \frac{P_0}{P_e} + 0,034} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots \text{II.5}$$

En traçant le volume adsorbé en fonction de l'épaisseur calculée du film, l'ordonnée à l'origine (Y) de cette courbe (t-Plot) est convertie du volume de gaz au volume liquide pour donner le volume des micropores. La pente  $\alpha$  de la section linéaire du graphe sert au calcul de l'aire spécifique des mésopores ou macropores. Les formules correspondantes sont les suivantes :

**Volume des micropores = (0,001547)\*Y,**

**Aire spécifique mésopores = 1547\*\alpha.**

Les calculs permettent également d'obtenir l'aire spécifique A des micropores:

**A = Aire spécifique BET - Aire spécifique des mésopores.**

Les mesures ont été faites à l'aide d'un analyseur de marque Coulter (model SA 3100) qui comprend une chambre de dégazage et une chambre d'analyse à deux cellules: une cellule de référence et le porte-échantillon. Avant toutes mesures, l'échantillon à analyser est dégazé sous vide pendant 10 heures à 50°C, afin de débarrasser l'échantillon de l'humidité résiduelle.

#### ***II.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) et la microanalyse SDE (Spectrométrie à Dispersion d'Energie)***

La microscopie électronique à balayage (MEB), est incontournable pour la caractérisation des matériaux. Elle consiste à balayer point par point la surface du disque contenant l'échantillon à analyser avec un faisceau d'électrons très fin qui interagit de différentes façons avec la surface du matériau analysé. Elle produit des images en haute résolution de la surface de l'échantillon, et permet la caractérisation morphologique des matériaux à l'échelle de quelques micromètres. La microanalyse SDE permet une analyse élémentaire par détection des raies caractéristiques des éléments en présence. Elle permet une analyse ponctuelle avec une résolution spatiale de 1  $\mu\text{m}^3$ . Elle est quantitative et qualitative.

Dans la pratique, un faisceau d'électrons d'énergie convenablement choisie interagit avec un échantillon à analyser, les électrons des niveaux de cœurs sont éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par transition d'un électron d'un niveau supérieur vers la lacune accompagnée de l'émission d'un photon X. Ces derniers, caractéristiques de la transition et donc de l'élément concerné sont collectés par un spectromètre associé à un calculateur de photons. L'intensité des raies mesurées par le spectromètre nécessite une correction dite des effets de matrice, pour remonter à la concentration réelle. L'indexation des raies se fait soit en énergie (eV), soit en longueur d'onde associée (nm).

L'échantillonnage reste le désavantage majeur de cette méthode analytique, car les données obtenues proviennent d'un volume dont la position est choisie par l'expérimentateur.

Le microscope électronique à balayage ZEISS modèle AURIGA utilisé est équipé d'un canon à émission de champ magnétique. Les échantillons sont déposés sur une plaque d'argent et métallisés à l'or ou au carbone. Une tension d'accélération variable entre 0,5 et 30 kV est imposée, et est fonction de la qualité et du grandissement de l'image obtenue. L'observation est faite en détection d'électrons secondaires. La microanalyse EDS s'est faite à l'aide de Microanalysis EDS 123 Mn-K eV fournie par Bruker. Les analyses MEB et SDE ont été effectuées au centre de recherche pour la nanotechnologie de l'université de Rome la Sapienza.

#### ***II.4.6. Point de charge nulle***

La charge de surface d'un matériau en solution dépend de l'activité des ions ( $H^+$  et  $OH^-$ ) qui détermine le potentiel et de la concentration de l'électrolyte. En fonction du pH, cette surface peut posséder des charges totales positives, négatives ou nulles. Le pH pour lequel la charge totale nette de la particule est zéro est le point de charge nulle, qui est l'un des plus importants paramètres utilisés pour décrire les matériaux de surfaces de charges variables.

Le point de charge nulle des adsorbants composites a été déterminé par la méthode potentiométrique (*Tchomgui et al. 2010*). Pratiquement, 100 mg d'adsorbant sont mis en contact avec 50 ml d'une solution déaérée de  $NaNO_3$  0,05 M à des pH compris entre 3 et 11. Les solutions de  $NaNO_3$  sont initialement désaérées par barbotage du gaz azote afin d'éliminer l'influence du  $CO_2$  dissous. Le pH de ces solutions est fixé par ajout de quelques gouttes d'acide nitrique ou d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,1M. Dans le même temps, 50 mL de solution identique aux précédentes, mais sans adsorbant sont préparées et servent de référence. Ces solutions sont placées dans des tubes et l'ensemble est agité sur une table agitante à 170 rpm pendant 24 h à température ambiante (25°C) et

le pH des échantillons et des références sont mesurés à la fin de l'agitation. La courbe de pH final de la solution des échantillons est tracée en fonction du pH initial des solutions de références. Le  $pH_{PZC}$  est le pH de la solution de  $NaNO_3$  qui reste inchangée après le contact avec le matériau adsorbant.

#### ***II.4.7. Mesure de la dimension des particules de $TiO_2$***

La mesure des dimensions des particules en suspension utilise un granulomètre laser dont le principe est basé sur la diffusion quasi élastique de la lumière. En effet lorsque la lumière laser atteint de petites particules en suspension dans une cuvette, celle-ci diffuse dans toutes les directions. Les rayonnements diffusés sont captés par le détecteur, et les informations recueillies par l'ordinateur sont traitées au moyen du corrélateur. La mesure obtenue correspond à la valeur du diamètre hydrodynamique. Celui-ci comprend à la fois la taille de la particule mais aussi l'épaisseur de la couche de solvation.

La mesure de la dimension des particules est faite au Laboratoire de Cristallisation et de Nanotechnologie de l'Université de Rome la Sapienza à l'aide de l'appareil Brookhaven PLUS 90. Les dimensions des nanoparticules de dioxyde de titane ont été mesurées après la phase d'hydrolyse et de condensation, après agitation de la solution pendant 12 heures environ afin de disperser les particules agglomérées.

### ***II.5. PREPARATION DES ELECTRODES DE TRAVAIL***

Deux types d'électrodes ont été utilisés dans ce travail. L'électrode à film d'argile et celle à pâte de carbone.

#### ***II.5.1. Electrodes modifiées par un film fin d'argile***

Deux méthodes sont employées pour la formation des films sur une électrode solide :

- Le « drop-coating » qui consiste en un dépôt d'une goutte de suspension d'argile à la surface de l'électrode, suivi du séchage soit à la température ambiante, soit à l'étuve pendant un temps relativement court (10 à 15 minutes) à 100°C
- Le « spin-coating » qui consiste en un dépôt en petite fraction d'une suspension sur électrode solide tournant à une vitesse de rotation comprise entre 1000 et 5000 tours par minute.

La formation de films fins d'argile à la surface des électrodes de carbone vitreux a été faite par « drop-coating », en déposant sur la surface active de l'électrode 10  $\mu$ L d'une suspension aqueuse contenant 3 % d'argile.

### ***II.5.2. Electrode à pâte de carbone***

L'électrode à pâte de carbone est constituée d'une poudre de carbone (graphite) qui est le constituant principal assurant le rôle d'électrode et de conducteur avec le reste du circuit, et d'un liant qui assure la cohésion entre les particules de carbone. En plus des deux composants principaux, cette électrode peut être modifiée par ajout dans le mélange d'un composé non électroactif comme l'argile, ou des composés électroactifs en phase solide. Cette électrode présente des avantages par rapport aux autres électrodes solides classiques tels qu'un renouvellement aisé de la surface de l'électrode et l'absence d'effet de mémoire ([Welch et al., 2005](#)).

Les proportions suivantes ont été adoptées pour la préparation de 100 mg de pâte: 10 mg d'argile (10%), 60 mg de carbone (60%) et 30 mg d'huile minérale (30%). Le carbone, l'argile et le liant sont pesés, et introduits dans une coupelle. L'ensemble est finement mélangé jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Cette dernière est tassée à l'aide d'une spatule dans un embout en téflon (fig.II.2) de diamètre 3 mm et de volume variable. Avant son utilisation, la surface est soigneusement polie sur une feuille de papier propre, ce qui permet aussi d'éliminer l'excès éventuel de liant. Cette électrode est utilisée dans ce travail pour l'électroanalyse des ions chromate en solution aqueuse modifiée par du l'hexadécylpyridinium bromure (HDPB).

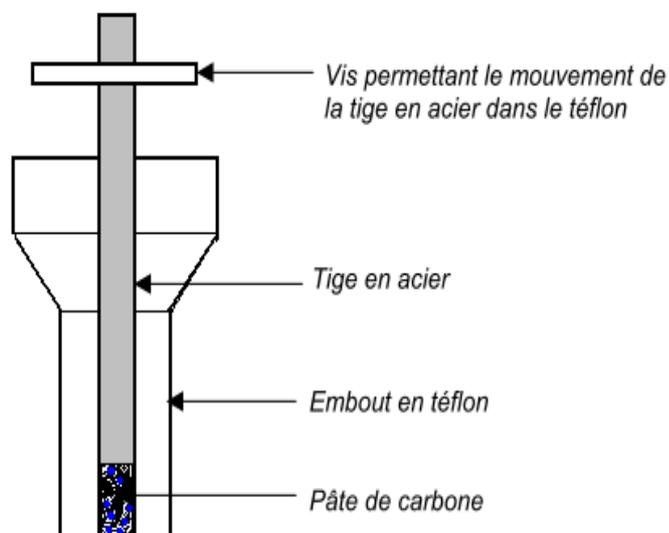


Figure II.1 : Coupe schématique d'une électrode à pâte de carbone (Tonlé, 2004)

## II.6. METHODES D'ANALYSE DES ESPECES EN SOLUTION

Les méthodes d'analyse spectrales et électrochimiques ont été utilisées pour évaluer la concentration du 2,4-dinitrophénol, du 2,6-dinitrophénol et de l'arsenic en solution aqueuse.

### II.6.1. La spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie uv-visible est une méthode analytique quantitative basée sur la relation de Beer-Lambert,

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l C \quad \dots\dots\dots \text{II.6}$$

$A_{\lambda}$  = absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ ,

$C$  = est la concentration de l'espèce absorbante en solution (en mol.L<sup>-1</sup>),

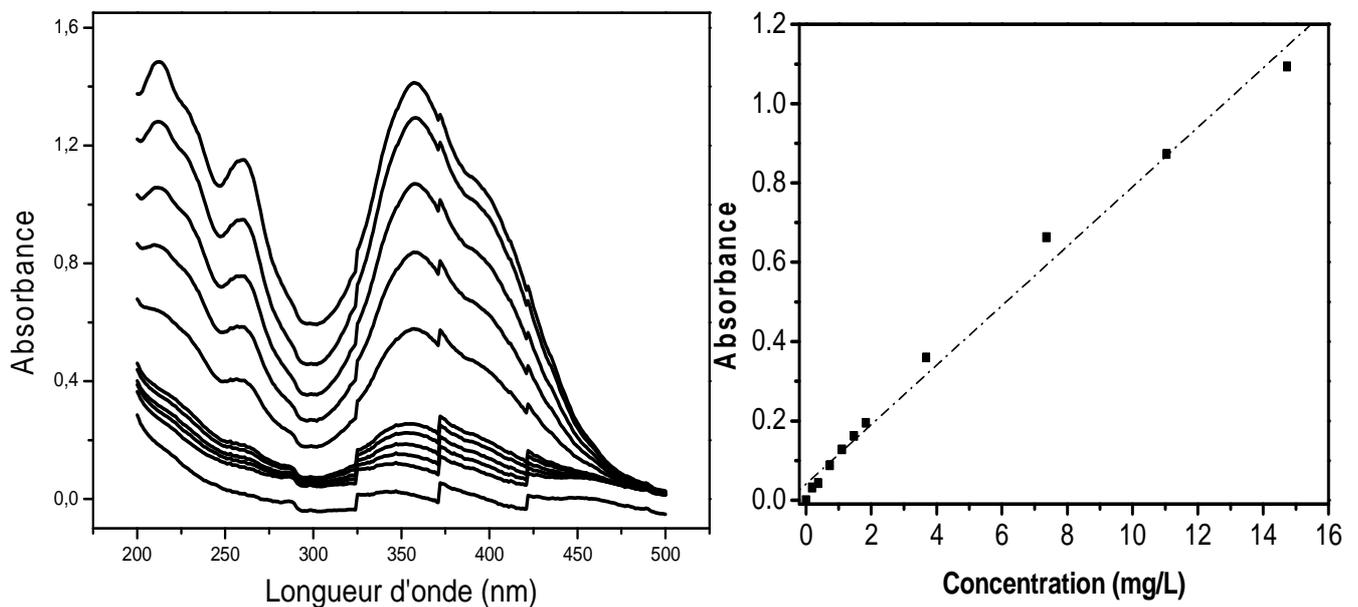
$l$  = est la longueur du trajet optique (en cm);

$\epsilon_{\lambda}$  = est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution.

Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde  $\lambda$  (en mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>).

Les dosages colorimétriques se font avec précision à la longueur d'onde où l'absorption est maximale, d'où la nécessité de l'étude spectrale des composés étudiés. De plus, l'analyse des spectres absorption des filtrats permet de confirmer l'effectivité de l'adsorption et non la formation de nouveaux composés au cours du contact entre substrat et l'adsorbat.

La figure II.2 présente les spectres d'absorption du 2,4-dinitrophénol en solution aqueuse dans l'intervalle de concentration de 0.184 à 18.4 ppm que nous avons étudiés.



**Figure II.2 :** Variation de l'absorbance du 2,4-dinitrophénol en solution aqueuse en fonction de la concentration (gamme de concentration 1 et 100  $\mu\text{mol/L}$ ) et droite de calibration obtenue

L'absorbance croît linéairement avec la concentration du 2,4-dinitrophénol en solution. La droite de calibration obtenue à la longueur d'onde maximale 357 nm a été utilisée pour déterminer les concentrations résiduelles de composés après un temps de contact donné avec les matériaux argileux. De même, les droites de calibration ont été obtenues pour les solutions de 2,6-dinitrophénol à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  430 nm.

Les appareils utilisés pour les mesures spectrophotométriques UV-visibles sont les spectrophotomètres UV/vis Hitachi, modèle U 2000 et le photomètre des appareils « TOC-DR 2800 Hach Lange for water quality » modèle LCK 385.

### ***II.6.2. La spectrométrie d'absorption atomique***

Le principe analytique de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est basé sur la propriété des atomes à absorber des rayonnements électromagnétiques sous certaines conditions physiques. Dans le spectromètre d'absorption atomique avec un four en graphite, un tube de graphite chauffable est situé sur le chemin du rayonnement émis par une lampe appropriée, et émettant la lumière de longueur d'onde caractéristique de l'élément recherché. Une gouttelette de l'échantillon est déposée à l'intérieur du tube en graphite, où elle sèche grâce à un chauffage électrique de très haute température, et les résidus sont réduits en cendres. Les éléments présents dans le résidu sont alors atomisés. Les ondes lumineuses qui traversent le tube de graphite, sont absorbées par les atomes non excités. Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré. L'atténuation des rayonnements de la lampe dans le volume étroit du tube en graphite peut être mesurée avec une très bonne sensibilité. Toutefois, La nécessité de lampes spécifiques à chaque élément et les longs programmes de température de la SAA à four en graphite illustrent les inconvénients du point de vue de l'exigence temporelle de cette technique analytique.

Le spectromètre d'absorption atomique « Agilent Technologies 240Z AA » a été utilisée dans ce travail pour déterminer la concentration de l'arsenic en solution. Ce spectromètre est fourni avec le GTA 120 atomiseur Zeeman tube en graphite.

### ***II.6.3. Les méthodes voltammétriques***

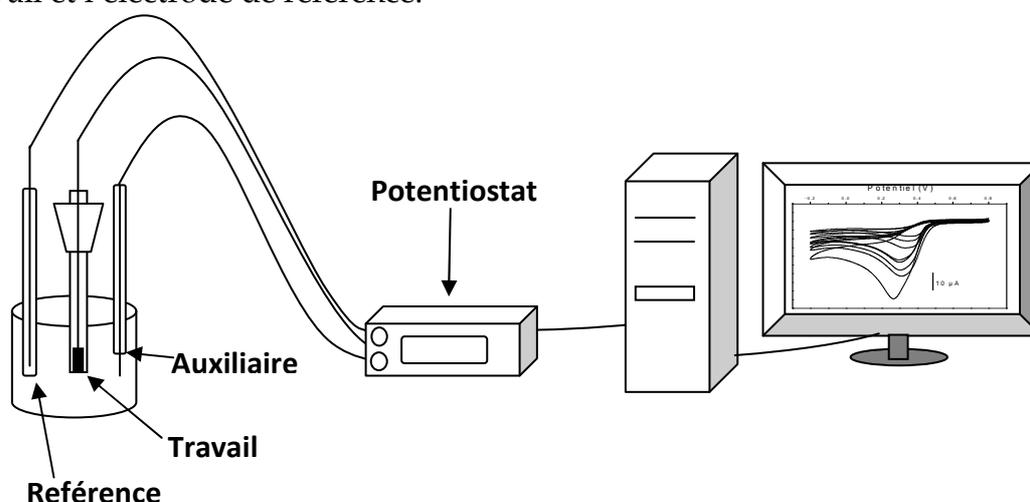
La voltammétrie est un terme général donné aux méthodes basées sur des mesures du courant en fonction d'un potentiel appliqué. Le courant est généré par une réaction d'oxydo-réduction, et le graphique montrant la dépendance entre le courant et le potentiel, appelé courbe intensité-potentiel (i-E) ou voltammogramme est obtenue par

une variation progressive du potentiel appliqué et l'enregistrement du courant correspondant.

La figure II.3 présente le schéma classique du montage utilisé dans les expériences électrochimiques. Il est composé de trois électrodes :

- une électrode de travail, sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.
- une électrode de référence, qui permet de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.
- une électrode auxiliaire ou contre-électrode, qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.

Le potentiostat, permet de réguler la tension entre l'électrode de travail et la contre électrode de manière à maintenir constante la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.



*Figure II.3 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé*

Dans ce travail, le potentiostat utilisé est de marque  $\mu$ -autolab muni du logiciel GPES (General Purpose Electrochemical System) pour analyses électrochimiques et piloté par un micro-ordinateur. Deux méthodes électrochimiques ont été utilisées.

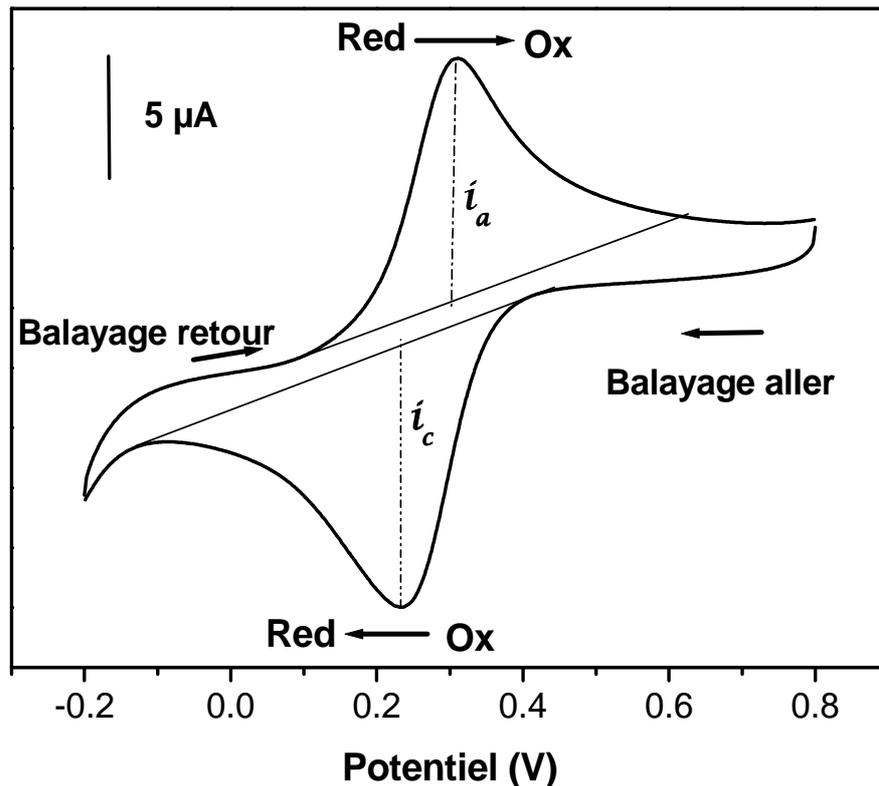
### II.6.3.1. La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est l'une des techniques les plus utilisées pour l'acquisition de l'information qualitative et quantitative des réactions électrochimiques (Wang, 2006). Elle consiste à soumettre l'électrode stationnaire à une différence de potentiel variant linéairement en fonction du temps et à effectuer un balayage de potentiel aller et retour complet.

Si la solution contient uniquement l'entité oxydante « Ox » à l'électrode de travail, un balayage de potentiel dans le sens négatif est choisi pour le premier demi cycle à partir d'une valeur de potentiel où aucune réaction de réduction ne se produit. Au fur et à mesure que le potentiel se rapproche du potentiel  $E^0$  caractéristique du couple redox considéré, le courant cathodique commence à augmenter jusqu'à ce que le pic soit atteint. Le pic en voltammétrie cyclique est causé par la formation d'une couche de diffusion au voisinage de la surface de l'électrode. Après la traversée de la zone de potentiel où la réduction a lieu, le balayage de potentiel est inversé. Pendant le balayage retour, les molécules « Red » formées pendant le balayage aller et accumulées au voisinage de l'électrode sont réoxydées en « Ox », et il en résulte un courant, puis un pic anodique. La courbe résultante de l'intensité du courant en fonction du potentiel est alors appelée voltammogramme cyclique.

Ces deux processus sont illustrés à la figure II.4 par le voltammogramme du système redox réversible  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  que nous avons choisi pour son comportement électrochimique idéal

La voltammétrie cyclique apporte des renseignements sur les processus qui ont lieu à la surface de l'électrode et la nature des réactions électrochimiques (système rapide, réversible, quasi-réversible, irréversible, nombre d'électrons échangés...). Ces informations sont connues à partir de l'écart  $\Delta E$  entre  $E_a$  et  $E_c$ , du rapport des intensités de pic ( $i_a / i_c$ ), et de la relation de proportionnalité entre le courant de pic et la vitesse de balayage des potentiels (Bard et Faulkner, 1983).



**Figure II.4 :** Courbe typique d'un système réversible obtenue par voltampérométrie cyclique à partir d'une solution de  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  10<sup>-3</sup>M en milieu NaCl 0,05 M sur électrode de carbone vitreux ( $v = 20$  mV/s)

L'électroanalyse par voltamétrie cyclique du chrome (VI) s'est faite à l'aide de l'électrode d'or et l'électrode à pâte de carbone modifié par l'argile.

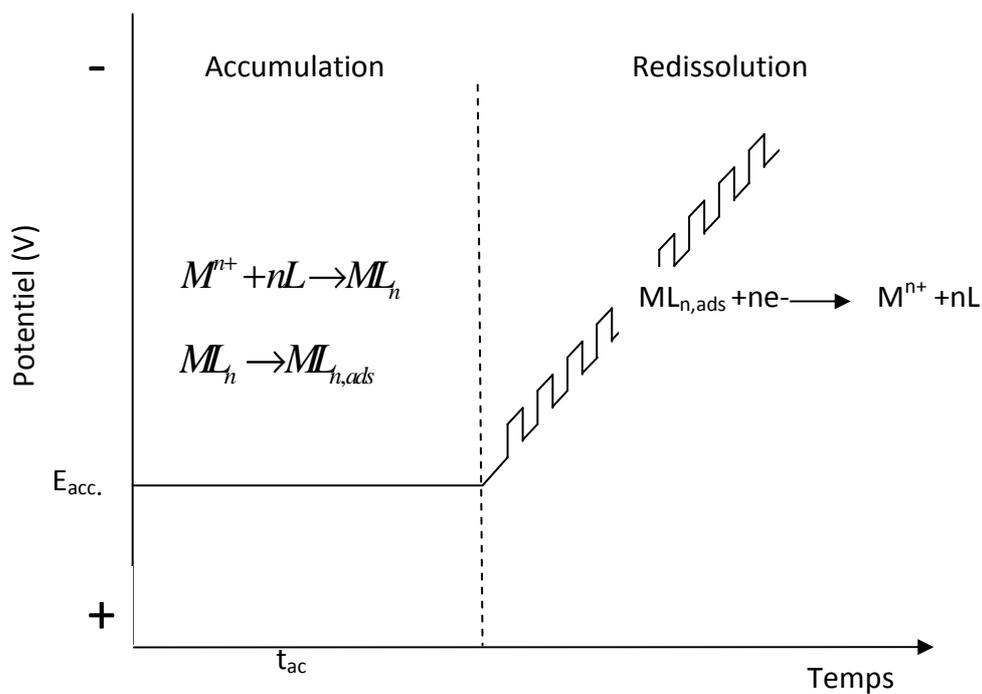
### II.6.3.2. La voltammétrie par redissolution cathodique de composé adsorbé

La voltammétrie par redissolution anodique est la technique voltammétrique plus utilisée des méthodes voltammétriques par redissolution (Wang, 2006 ; Adraoui et Amine, 2007). Elle comporte deux étapes : au cours de la première phase, les ions métalliques sont réduits et accumulés à l'électrode à un potentiel adapté. Ce potentiel est appelé « Potentiel de déposition ». Cette déposition s'opère pendant un temps approprié, appelé « Temps de déposition ». Au cours de la seconde étape, le potentiel est balayé à une certaine vitesse, et le métal déposé est oxydé et dissout dans la solution.

La voltammétrie par redissolution cathodique de composé adsorbé, est une variante tout à fait similaire à la méthode de redissolution anodique. Le balayage de potentiels se

fait des plus négatifs vers les plus positifs dans le cas de la redissolution anodique et des potentiels les plus positifs vers les plus négatifs dans le cas de la redissolution cathodique de composé adsorbé (Adraoui et Amine, 2007). Cette méthode implique la formation, l'adsorption, l'accumulation et la réduction d'un complexe sur la surface active de l'électrode au cours de la première étape, et la réduction du métal du complexe adsorbé au cours de la seconde étape ; il est tout aussi possible d'exploiter la réduction du ligand (Wang, 2006).

La figure II.5 résume le principe de la méthode et a été utilisée pour analyse électrochimique des ions chromate à l'aide d'une électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile.



**Figure II.5:** Etape d'accumulation et de redissolution en voltamétrie par redissolution cathodique de composé adsorbé d'un ion métallique  $M^{n+}$  en présence d'un agent chélatant approprié (L). (Wang, 2006)

## **II.7. ETUDES D'ADSORPTION**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface d'un substrat solide poreux selon divers processus. C'est un phénomène complexe qui dépend de la nature des forces mises en jeu. Le type de liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

L'adsorption chimique, encore appelée chimisorption est une adsorption irréversible caractérisée par une forte interaction qui fait intervenir de grandes énergies d'adsorption atteignant parfois les valeurs des énergies de liaison chimique. Cette adsorption est souvent associée à une énergie d'activation telle qu'on rencontre dans la plupart des réactions chimiques. En outre, le fait de la formation des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat sur un site bien défini de la surface, l'adsorbat n'est pas libre de se déplacer.

L'adsorption physique ou physisorption quant à elle est un phénomène réversible caractérisé en général par de faibles énergies d'interaction (jusqu'à  $\approx 50$  kJ). Il n'y a pas de formation de liaisons. La fixation de l'adsorbat se fait essentiellement par des forces intermoléculaires (forces de Van der Waals, forces électrostatiques) qui agissent entre deux particules voisines ([Couderc, 2002](#)).

### **II.7.1. Evaluation de la quantité de composé adsorbée**

Le calcul de la quantité du 2,4-dinitrophénol ou du 2,6-dinitrophénol adsorbée par les argiles et de l'arsenic adsorbée par l'alumine et le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ont été évalués en mesurant leurs concentrations résiduelles après un temps de contact donné avec le matériau. Dans toutes les expériences de cette étude, l'arsenic est maintenu à l'état pentavalent en ajoutant à la solution 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% v/v).

La quantité de soluté adsorbée exprimée en mg d'adsorbant par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$Q_{\text{ads}} = (C_0 - C_r) \cdot V / m \dots\dots\dots \text{II.7}$$

- $Q_{\text{ads}}$  = Quantité de composé adsorbée par unité de masse de solide (en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).
- $C_0$  = Concentration initiale ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- $C_r$  : Concentration résiduelle à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- $V$  : Volume de l'adsorbant (l)
- $m$  : Masse de l'adsorbant (g)

L'effet du temps d'agitation, et du pH sur l'adsorption de l'arsenic sur les matériaux à base d'alumine ont été investigués. Le pH a été ajusté en cas de besoin en début d'expérience par ajout de quelques gouttes d'une solution décimolaire d'hydroxyde de sodium ou d'acide chlorhydrique.

### **II.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption**

L'intérêt principal de la modélisation des isothermes d'adsorption réside dans la possibilité d'obtenir les coefficients de référence, indicateurs, et caractéristiques du processus d'adsorption, qui sont généralement comparés aux valeurs obtenues pour différents systèmes adsorbant/adsorbant. Dans ce travail, trois modèles empiriques ont été utilisés pour leur simplicité et leurs bonnes adéquations avec les données expérimentales.

#### **II.7.2.1. Le modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir suppose une adsorption monocouche sur une surface contenant un nombre uniforme et fini de sites d'adsorption. L'expression bien connue de la forme linéaire de l'équation de Langmuir est représentée par *(Ho et McKay, 1998)* :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{1}{Q_0} C_e \dots\dots\dots \text{II.8}$$

- $C_e$  est la concentration à l'équilibre de l'adsorbant,
- $q_e$  la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant,
- $K_L$  et  $Q_0$  sont les constantes de Langmuir et représente respectivement

la capacité et la vitesse d'adsorption.

Le tracé de  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$  est une droite de pente  $\frac{1}{Q_0}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{Q_0 K_L}$

**II.7.2.2. Le modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est une équation empirique d'adsorption sur des surfaces hétérogènes ou des surfaces comportant des sites à affinités différentes. Il présume que les sites de fixation plus forts sont d'abord occupés et que la force de liaison diminue de plus en plus avec le degré d'occupation des sites. L'expression mathématique de Freundlich est donnée par :

$$q_e = K_F C_e^n \dots \dots \dots \text{II.9}$$

$q_e$  est la quantité d'adsorbat à l'équilibre en mg/g d'adsorbant,  
 $K_F$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich,  
 $n$  est le facteur d'hétérogénéité.

$n$  indique le degré de non linéarité entre la concentration de la solution et l'adsorption et donne une indication avec laquelle le processus d'adsorption est favorable.  $K_F$  est la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

La transformation de l'équation précédente conduit à l'expression

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \dots \dots \dots \text{II.10}$$

Le tracé de  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_e$  donne une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_F$ .

**II.7.2.3. Le modèle de Temkin**

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui prend explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbat. Ainsi, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules sur une couche devrait décroître linéairement avec le recouvrement à cause des interactions adsorbant-adsorbat. Cette isotherme est exprimée par l'équation II.15 :

$$q_e = \left(\frac{RT}{bt}\right) \ln(AC_e) \dots \dots \dots \text{II.11}$$

$RT/b_T$  en joules par mole est la constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption,  
 $A$  est la constante de liaison à l'équilibre, correspondant à l'énergie de liaison maximum,  
 $R$  est la constante universel des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)  
 $T$  est la température absolue en °K.

### **II.7.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption**

La modélisation des cinétiques d'adsorption a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption. Deux modèles ont été utilisés pour approcher les données expérimentales : le modèle de pseudo premier ordre et pseudo second ordre.

#### **II.7.3.1. Modèle de pseudo premier ordre**

Ce modèle a été largement utilisé pour prédire la cinétique d'adsorption. Il suppose que la vitesse d'adsorption du soluté en fonction du temps est directement proportionnelle à la différence de concentration entre la quantité adsorbée à la saturation et cette même différence à une date  $t$  (*Ho et McKay, 1999*)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots \text{II.12}$$

$q_e$  et  $q_t$  en mg/g représentent la quantité de substance adsorbée à l'équilibre et à la date  $t$  en minutes. Après intégration de l'équation du modèle décrit par Langergren et Svenska on obtient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \dots\dots\dots \text{II.113}$$

Le tracé de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  donne une droite de pente  $-K$  et d'ordonné à l'origine  $\ln q_e$

### II.7.3.2. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle cinétique de pseudo second ordre basé sur les équilibres d'adsorption se traduit par l'équation II.18 (*Ho et McKay, 1999*)

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad \dots\dots\dots \text{II.14}$$

$k_2$  (g/mg h) la constante de vitesse d'adsorption de second ordre,  
 $q$  et  $q_e$  est la quantité d'adsorbée à chaque temps  $t$  et à l'équilibre.

Le tracé de  $\frac{t}{q}$  en fonction de  $t$  donne une droite de pente  $\frac{1}{q_e}$  et d'ordonnée à l'origine

$$\frac{1}{k_2 q_e}$$

### Conclusion

Ce chapitre a présenté les réactifs et la synthèse des matériaux utilisés au cours de ce travail. La procédure expérimentale de la modification de l'argile par intercalation entre les feuillets de l'argile de l'hexadecylpyridinium bromure et le polycation d'aluminium et enfin la synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane et le « coating » sur les particules d'alumine a été présentés. Les méthodes de caractérisation de ces matériaux ont également été décrites. Les méthodes d'analyses (spectroscopie uv/vis, absorption atomique et méthodes électrochimiques) des espèces en solution qui ont servi au chapitre prochain à l'analyse des polluants ciblés dans ce travail ont été également présentés.

# *CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION*

---

## *Introduction*

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Il rapporte tour à tour la caractérisation des matériaux synthétisés et leurs implications dans des problématiques d'intérêt environnemental.

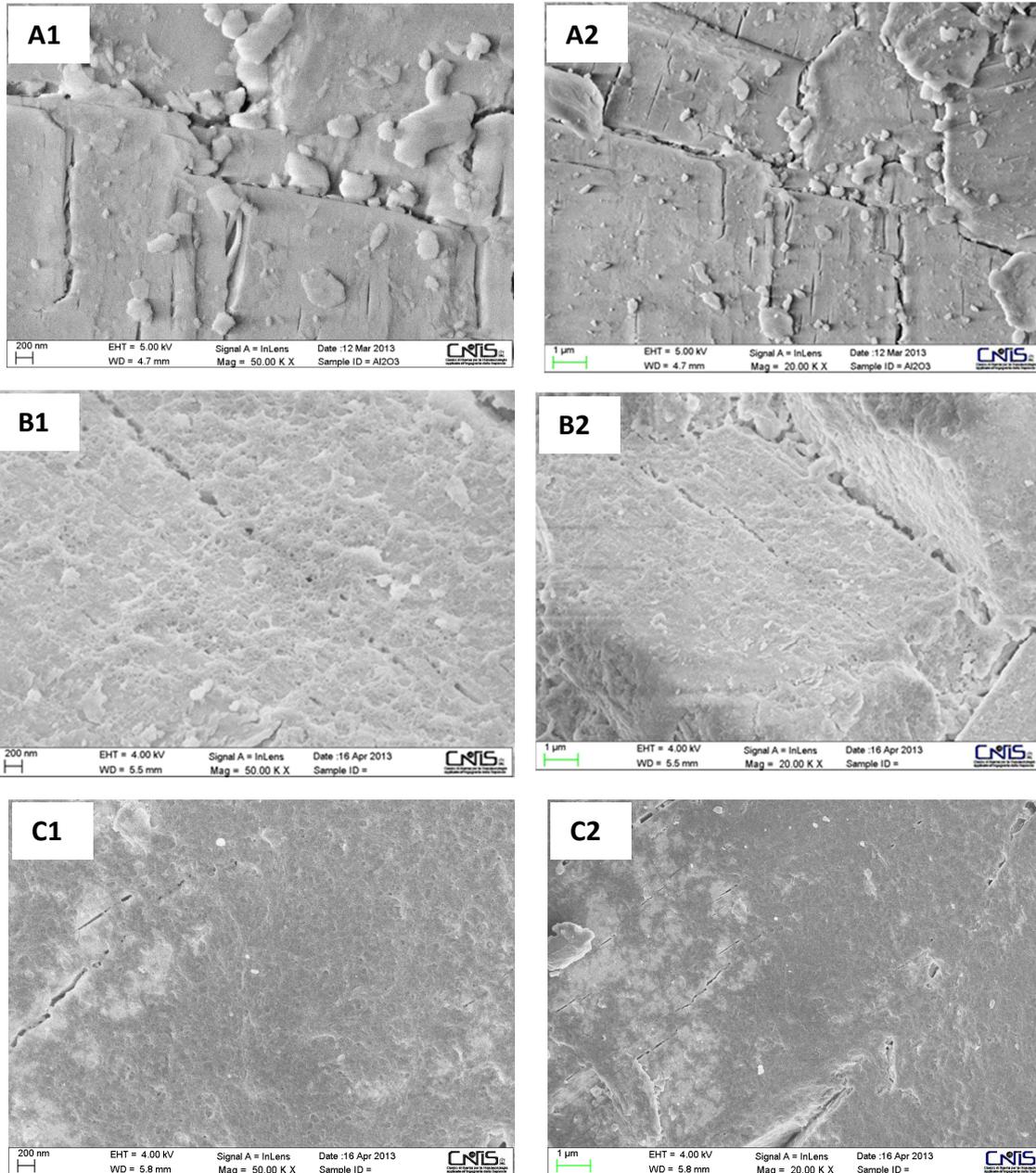
La première partie de ce chapitre présente la caractérisation des matériaux alumine-dioxyde de titane utilisés pour l'adsorption de l'arsenic en milieu aqueux. La seconde partie présente la caractérisation des matériaux modifiés par intercalation de l'hexadécylpyridinium bromure et l'hydroxy-aluminium. Il y est envisagé aussi la possibilité d'utiliser l'argile naturelle comme modifiant d'électrodes en vue de l'analyse électrochimique du chrome (VI) en solution aqueuse modifiée par l'hexadécylpyridinium bromure à l'aide d'une électrode à pâte de carbone.

### ***III.1. CARACTERISATION DES COMPOSITES ALUMINE-DIOXYDE DE TITANE ET APPLICATION A L'ADSORPTION DE L'ARSENIC***

#### ***III.1.1. Caractérisation des matériaux alumine-dioxyde de titane***

##### ***III.1.1.1. La microscopie électronique à balayage et la microanalyse EDS***

Les microphotographies des échantillons enregistrées par MEB sont présentées à la figure III.1. Ces microphotographies sont les images MEB à très grande résolution, puis à une résolution plus faible de l'alumine [A1, A2], de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  250°C [B1, B2] et de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C [C1, C2].

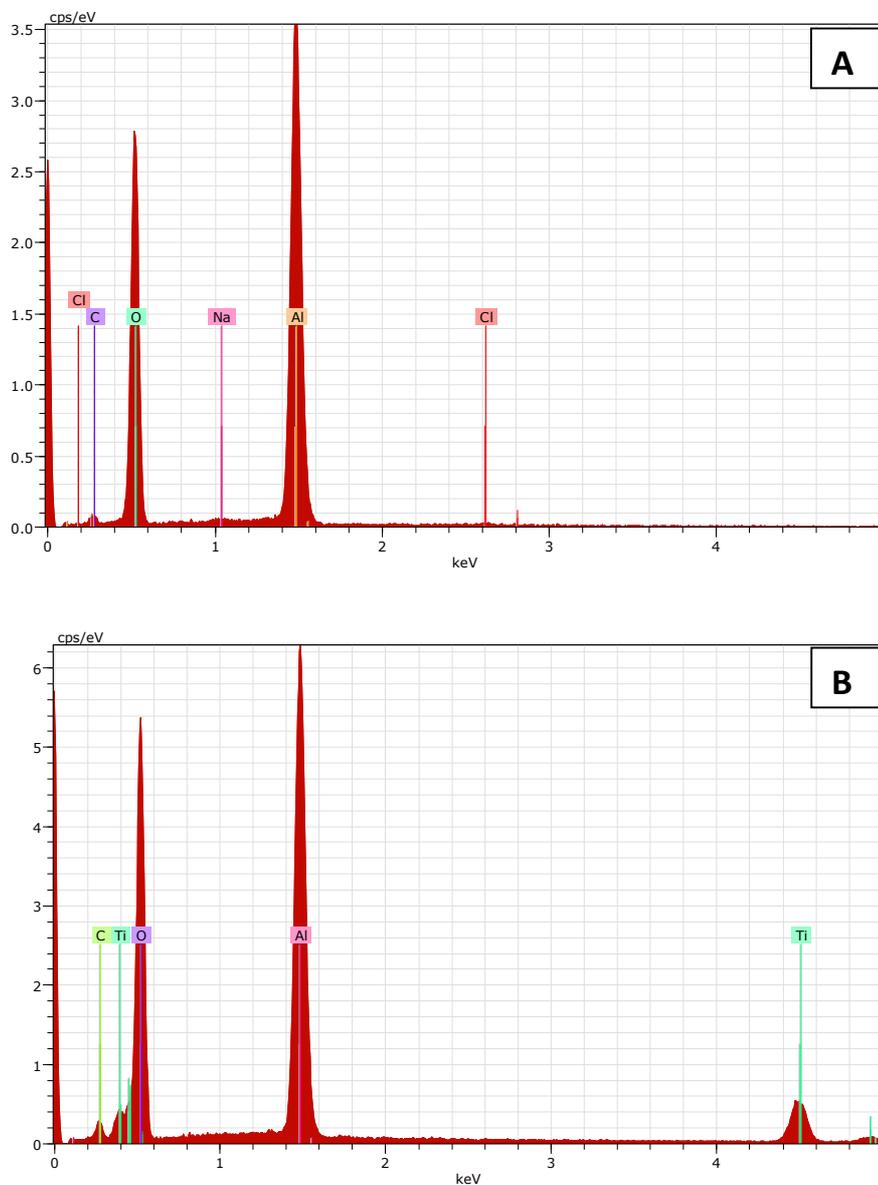


**Figure III.1 :** Images MEB des matériaux Alumine (A1, A2);  $Al_2O_3-TiO_2$  250°C (B1, B2) ;  $Al_2O_3-TiO_2$  450°C (C1, C2).

Les images (B) présentent les matériaux obtenus par l'immobilisation des nanoparticules du dioxyde de titane sur l'alumine. L'image à grande résolution montre qu'il n'y a presque pas de différence sur la structure de surface du matériau synthétisé, indiquant ainsi que le coating du dioxyde de titane sur l'alumine était uniforme. Les images (A) montrent que l'alumine est très peu poreuse, mais présente des craquelures alors que les images des matériaux synthétisés montrent que le matériau de départ est

enrobé par une fine couche poreuse. Ces micrographes montrent également que ces particules de dioxyde de titane qui recouvrent les particules d'alumine après le traitement thermique de 450°C à la figure III.1(C) ont un aspect différent comparé aux micrographes de la figure III.1(B), sans doute du fait de l'action de la température de calcination. Il y a lieu de s'attendre à un changement des propriétés physico-chimiques des adsorbants synthétisés du fait de l'altération de la microstructure de départ. Ces observations indiquent la présence de TiO<sub>2</sub> sur ces matériaux, ce qui est confirmé quantitativement par l'analyse SDE.

Les spectres SDE des matériaux sont présentés à la figure III.2.



**Figure III.2 :** Spectre EDS des matériaux. A) Alumine ; B) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 450°C

A l'examen de ces spectres, l'alumine de départ contient très peu d'impuretés. Le carbone, le sodium et le chlore présents proviendraient des réactifs utilisés pour la synthèse de ce matériau. Le spectre SDE du matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C contient en plus des éléments aluminium et oxygène (déjà présents sur le spectre SDE de l'alumine) et l'élément chimique titane, identifiable sur le spectre par son pic à 4,5 Kev. Le pourcentage de dioxyde de titane est estimé à l'aide de l'analyse SDE à environ 15%. Les observations des images MEB couplées avec l'analyse SDE confirment la présence effective du dioxyde de titane sur les matériaux synthétisés. La caractérisation par DRX permettra une meilleure connaissance des matériaux élaborés.

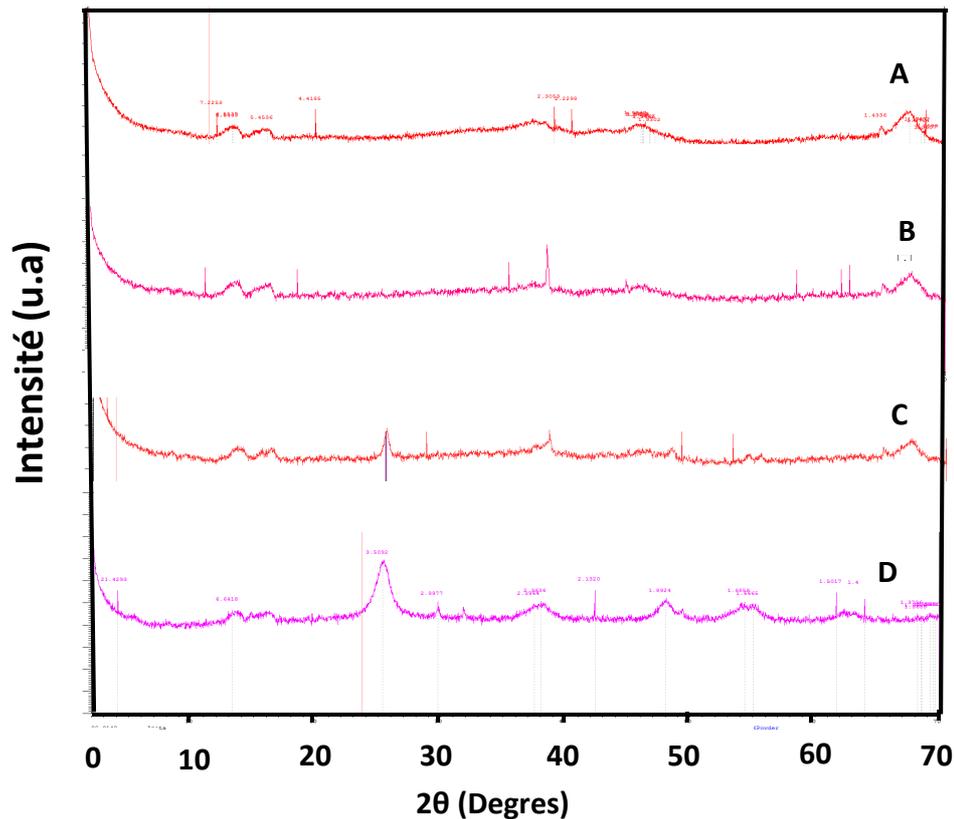
### **III.1.1.2. La diffraction des rayons X**

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par diffraction aux rayons X (DRX) et les spectres obtenus sont présentés à la figure III.3. Le diffractogramme (A) est celui de l'alumine, matériau de base sur lequel le coating des particules de dioxyde de titane a été réalisé. Le spectre (B) correspond à celui du matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Le diffractogramme (C) est celui du matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C, alumine sur lequel le dépôt de dioxyde de titane a été réalisé, suivi d'un traitement thermique de 450°C pendant 4 heures. Enfin le diffractogramme D est celui du matériau commercial « adsorbsia », constitué de dioxyde de titane pur. Le diffractogramme de ce dernier est utilisé comme référence.

Le spectre (A) a été identifié dans la base des données au diffractogramme de l'alumine sans impuretés. La présence d'un pic bien défini sur le diffractogramme (C) indique qu'il s'agit d'un matériau cristallisé. Par comparaison avec le diffractogramme (D), on observe que le pic à  $2\theta = 25,3^\circ$  est identique mais de faible intensité. Ce pic correspond au plan (101) du cristal de  $\text{TiO}_2$  ([Xu and Meng, 2009](#)). Les autres pics de diffraction à deux-thêta à  $37,8^\circ$ ,  $48,0^\circ$ , et  $53,9^\circ$  présents sur les diffractogrammes (C) et (D) sont attribuées aux plans (004), (200) et (105) des cristaux de  $\text{TiO}_2$  avec des paramètres de maille  $a = 3,78 \text{ \AA}$  et  $c = 9,51 \text{ \AA}$  ([Xu and Meng, 2009](#)). Ces pics indiquent que le dioxyde de titane préparé dans cette étude existe sur le matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C sous une forme cristallisée.

L'absence d'un pic de diffraction sur le diffractogramme (B) du matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  250°C indique que le dioxyde de titane à 250°C est sous forme amorphe. A cette

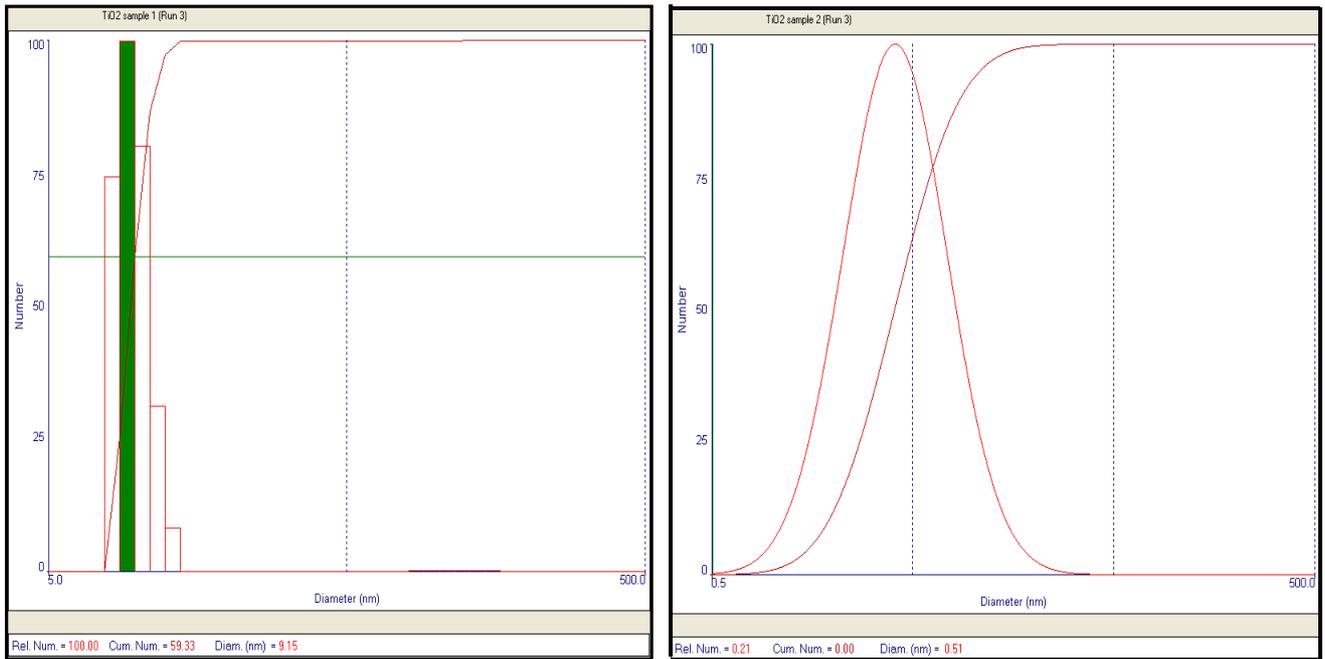
température de calcination, le dioxyde de titane est donc transparent aux rayons X. La température 450°C est la température de passage du dioxyde de titane de la forme amorphe à la forme cristallisée qui est l'anatase. L'intérêt du traitement thermique à 450°C est qu'il transforme le dioxyde de titane de la forme amorphe à la phase anatase, laquelle possède d'excellentes propriétés photocatalytiques (*Pena et al., 2006*).



**Figure III.3 :** *Diffractogrammes de rayons X des matériaux A) Alumine ; B)  $Al_2O_3-TiO_2$  250°C, C)  $Al_2O_3-TiO_2$  450°C, D) Adsorbis*

### **III.1.1.3. Détermination de la dimension des particules de $TiO_2$**

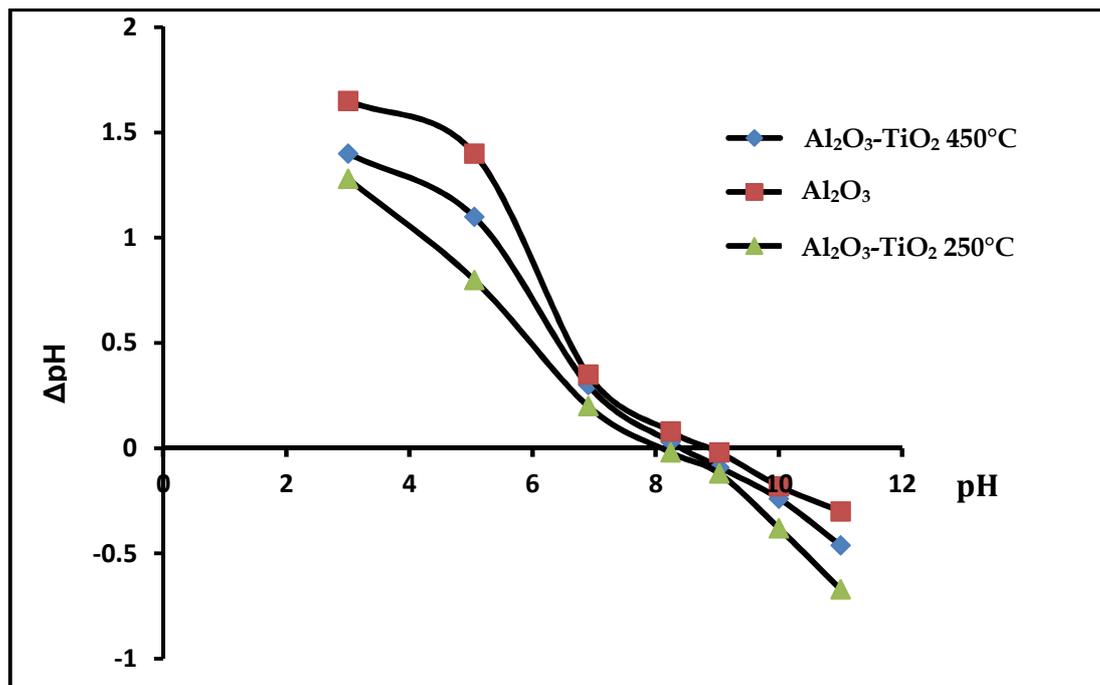
La dimension des particules de dioxyde de titane utilisées pour le coating de l'alumine a été mesurée. Cette mesure a été effectuée après la phase d'hydrolyse et de condensation entre les molécules d'eau et celles de tétraisopropoxyde de titane. La figure III.4 représente l'histogramme et la courbe cumulée de la distribution des particules.



**Figure III. 4** : Histogramme et courbe cumulée de la distribution des particules de  $TiO_2$

A l'examen de la figure III.4, on constate que les particules obtenues ont une distribution normale de diamètre compris dans un étroit intervalle dont la moyenne est 9,15 nm. Ces particules sont donc de tailles nanométriques. L'anatase est la phase privilégiée et l'activité photocatalytique augmente avec la diminution de la taille des particules (*Anpo et al., 1987*) ; ceci s'explique par le fait que la diminution de la taille augmente la surface spécifique et donc le nombre de sites actifs sur la surface du semi-conducteur et vice-versa. Il en est de même pour l'adsorption des composés en phase aqueuse.

Le  $pH_{PZC}$  des matériaux a été évalué par la mesure de la variation du pH de l'électrolyte après le temps de contact avec les matériaux et les résultats sont consignés sur la figure III.5.



**Figure III.5** : Détermination du  $pH_{PZC}$  des matériaux utilisés :  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3-TiO_2$  250°C et  $Al_2O_3-TiO_2$  450°C

Les  $pH_{PZC}$  trouvés sont 8,6 ; 8,1 et 8,4 respectivement pour les matériaux  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3-TiO_2$  250°C et  $Al_2O_3-TiO_2$  450°C. Les valeurs de  $pH_{PZC}$  des composites synthétisés se situent entre le  $pH_{PZC}$  du dioxyde de titane pur ( $pH_{PZC} = 6.4$ ) (Dutta et al., 2004) et celui de l'alumine granulaire ( $pH_{PZC} = 8.6$ ). La faible quantité de dioxyde titane immobilisée sur l'alumine peut expliquer le fait que les  $pH_{PZC}$  des composites synthétisés soient presque égale à celui de l'alumine.

Une préparation et une caractérisation adéquate de ces matériaux ouvrent d'importantes perspectives pour des applications environnementales telles que la fixation des polluants d'effluents liquides en général et de l'arsenic en particulier.

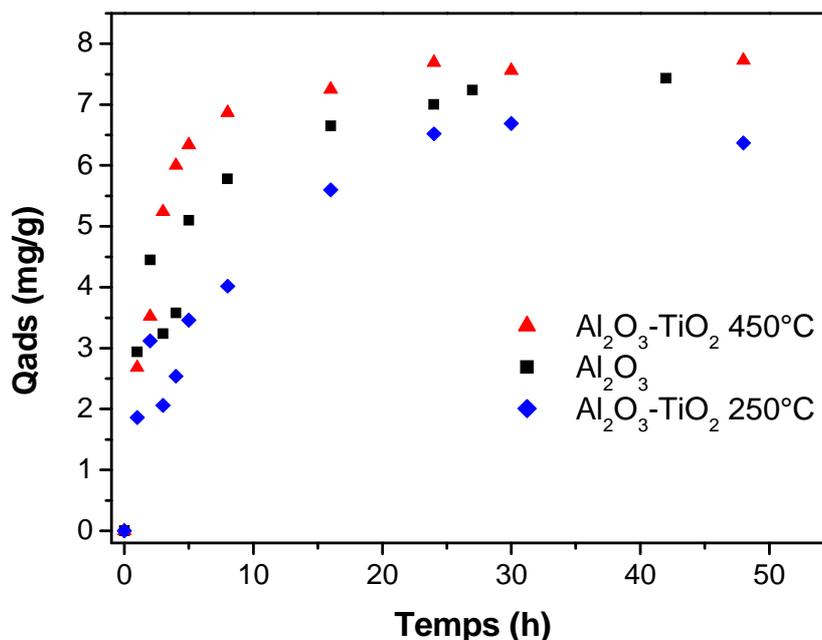
### **III.1.2. Adsorption de l'arsenic par les composites Alumine-dioxyde de titane**

Les matériaux obtenus par coating des nanoparticules de dioxyde de titane sur l'alumine ont été utilisés pour la fixation de l'arsenic, étant donné que l'objectif final est

l'application de ces matériaux pour le traitement des eaux potables contaminées par cet élément. Le pH des eaux potables est compris entre 6,5 – 8,0 ; et comme la littérature (*Pirilä et al., 2011 ; Niu et al., 2009*) indique que le dioxyde de titane est efficace pour la fixation de l'arsenic en milieu acide, le pH des solutions aqueuses utilisées a été par conséquent ajusté à 6,5.

### III.1.2.1. Cinétique d'adsorption de l'As(V) par les matériaux

L'étude de l'adsorption des ions arséniate par les matériaux synthétisés en fonction du temps a été effectuée. La cinétique d'adsorption est un paramètre important dans l'étude des phénomènes d'adsorption, car elle permet d'évaluer le temps de contact nécessaire entre l'adsorbant et l'adsorbat afin que l'équilibre soit atteint. Les résultats cinétiques obtenus sont présentés à la figure III.6.



**Figure III.6 :** Cinétique d'adsorption de As (V) par les matériaux, concentration initiale 400µg/L, masse des adsorbants 50 mg/L, pH 6,5 ; vitesse d'agitation 170 rpm.

A l'examen de cette figure, on constate que la cinétique d'adsorption de As(V) sur les matériaux est rapide pendant les 10 premières heures. La vitesse d'adsorption des ions arséniate est plus grande pour le matériau Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 450°C, suivie de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; elle est relativement plus faible pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 250°C. Cette cinétique devient lente avant

d'atteindre l'équilibre après 15 heures environ, durée à partir de laquelle la quantité d'As(V) adsorbée n'augmente plus avec le temps, traduisant la saturation des sites d'adsorption. Une adsorption plus lente des ions arséniate par les matériaux est due à la diminution du gradient de concentration entre le cœur de la solution et la surface des particules des adsorbants, ce qui diminue la vitesse de transport des espèces As(V) à la surface du matériau (*Pirila et al., 2011*).

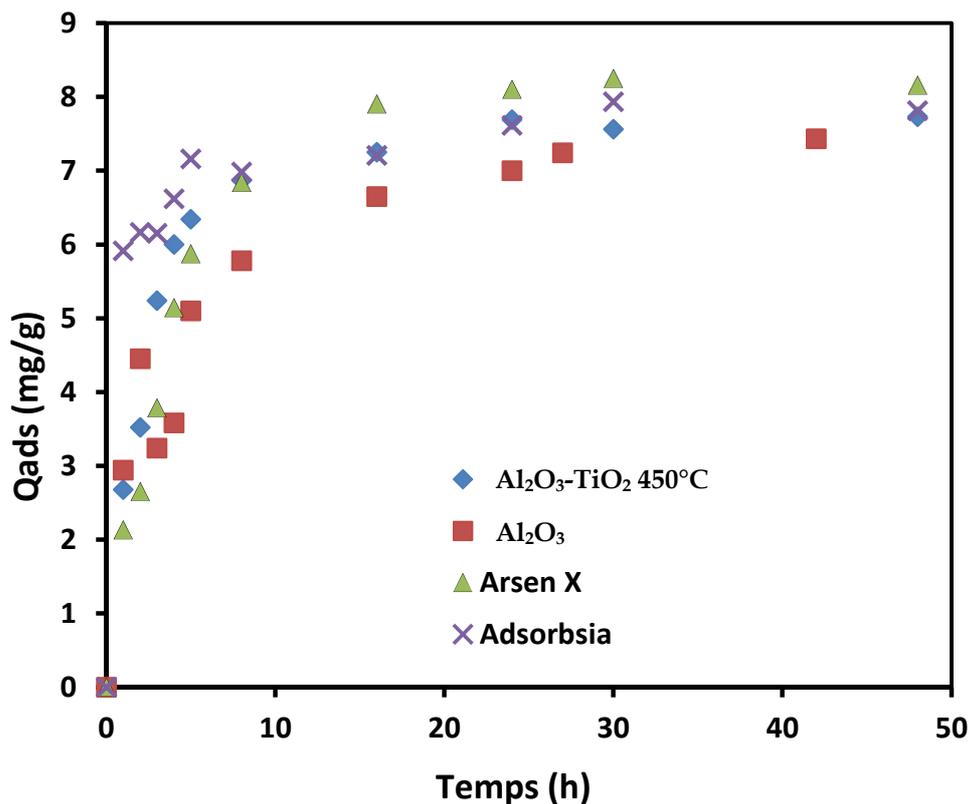
La cinétique d'adsorption est beaucoup plus rapide pour  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C pendant les 4 premières heures et l'équilibre est atteint lorsque la quantité adsorbée est d'environ 7,7 mg/g. A l'opposé, elle est moins rapide avec l'échantillon  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  250°C. A cette température de calcination, le dioxyde de titane présent à la surface de l'alumine existe sous la forme amorphe et donc ne favorise pas la diffusion de As(V) à travers le matériau. Ceci pourrait donc justifier sa faible capacité d'adsorption comparée à l'alumine.

Les micrographies SEM ont montré que l'alumine comporte de nombreuses fissures dans lesquelles l'adsorption peut se produire à travers les étapes de diffusion, nécessitant donc un temps plus long pour atteindre l'équilibre. Une conclusion similaire a été faite par Dutta et al. (*2004*), au cours de l'adsorption de l'arsenic par deux échantillons commerciaux de dioxyde de titane : Hombikat UV100 et Degussa P25, poreuse et non poreuse respectivement. Ces auteurs ont conclu que les particules non poreuses nécessitent généralement moins de temps pour atteindre l'équilibre puisque seuls les processus intermoléculaires de diffusion-adsorption ont lieu. Un temps relativement long pour atteindre l'équilibre peut s'expliquer par la nature et la granulométrie des matériaux utilisés dans cette étude. En effet, plusieurs auteurs (*Pena et al., 2004 ; Nui et al., 2009 ; Pirila et al., 2011*) ont atteint l'équilibre d'adsorption de l'arsenic après 4 heures environ en utilisant comme adsorbants les nanoparticules de dioxyde de titane.

Les cinétiques d'adsorption des matériaux  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C et alumine ont été comparées avec les adsorbants commerciaux utilisés pour la purification des eaux et les résultats sont présentés à la figure III.7.

A l'examen de cette figure, tous ces adsorbants ont une cinétique d'adsorption rapide au début de l'expérience, puis atteignent le palier après quelques heures.

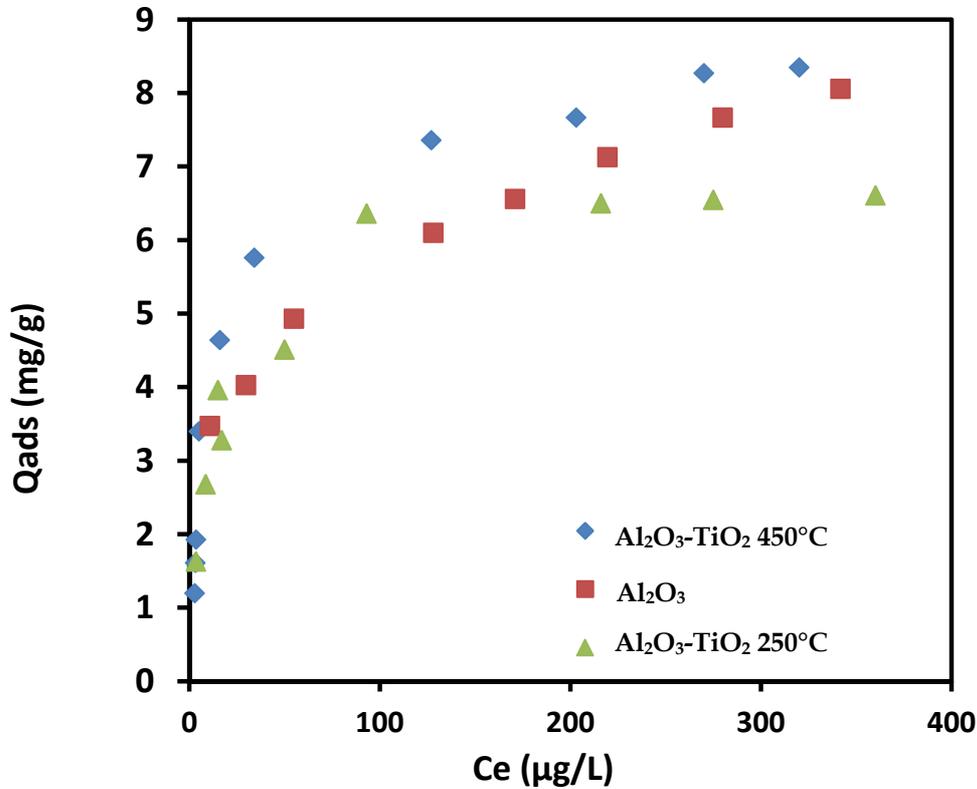
L'adsorbant commercial « Arsen X » utilisé dans ce travail pour des besoins de comparaison, a une cinétique d'adsorption lente mais la capacité d'adsorption la plus élevée. Ceci pourrait s'expliquer par la nature de ce matériau qui a la forme des sphères constituées de nanoparticules d'oxyde de fer hydraté enrobées dans un polymère, et donc nécessite un temps de diffusion beaucoup plus long à travers la résine. Le second adsorbant commercial constitué uniquement de dioxyde de titane « Adsorbsia » utilisé dans ce travail, atteint l'équilibre aussitôt après le début de l'expérience. Il a une cinétique d'adsorption plus rapide, et une capacité d'adsorption comparable à celle de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C dans les conditions de l'expérience. En somme  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C a une cinétique d'adsorption comparable aux adsorbants commerciaux utilisés pour la purification des eaux potables contaminées par l'arsenic.



**Figure III.7 :** Comparaison de la cinétique d'adsorption de l'As(V) par les adsorbants commerciaux, concentration initiale 400µg/L, masse de l'adsorbant 50 mg/L

### III.1.2.2. Isothermes d'adsorption

La figure III.8 présente la quantité d'arsenic adsorbée par les matériaux après agitation pendant 24 heures en fonction de la concentration à l'équilibre.



**Figure III.8:** Isothermes d'adsorption de l'As(V), concentration initiale  $400\mu\text{g/L}$ , pH 6,5 ; vitesse d'agitation 170 rpm.

De l'analyse de cette figure on constate que la forme de la courbe obtenue est caractéristique d'une adsorption monocouche et la quantité adsorbée est d'autant plus importante que la concentration à l'équilibre est grande. Ces isothermes sont caractérisées par une rapide augmentation de la quantité d'arséniate fixée à de faibles concentrations et indiquent une bonne affinité des adsorbants pour les ions arséniates.

Le modèle de Langmuir décrit le mieux l'adsorption de l'arsenic par les composites et l'alumine. Les quantités maximales d'adsorption estimées d'après cette équation à pH 6,5 par l'alumine, et les matériaux  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$   $250^\circ\text{C}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$   $450^\circ\text{C}$  sont présentées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** Constante de Langmuir et coefficients de régression linéaire de l'adsorption de As (V) par les matériaux

	$Q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,4	29.42	0,9856
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 250°C	6,9	65,45	0,9886
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 450°C	8,9	2,88	0,9986

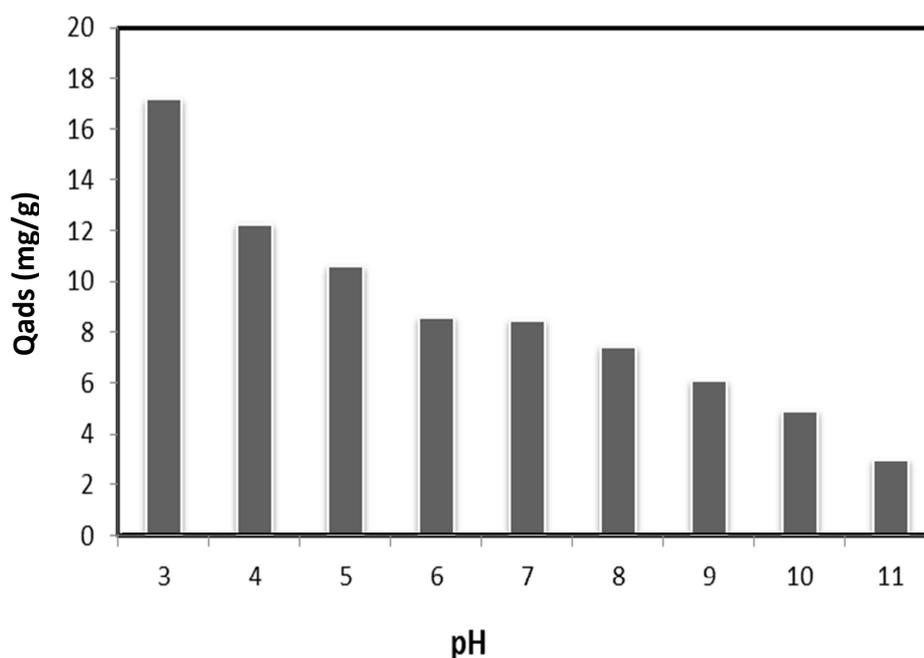
La capacité d'adsorption estimée d'après l'équation de Langmuir est de 8,4 mg/g pour l'alumine, 6,9 mg/g pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 250°C, et 8,9 mg/g pour l'échantillon Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 450°C. La capacité d'adsorption de As (V) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 450°C est supérieure de 0,5 g comparée à la capacité d'adsorption de l'alumine. Cependant, la présence de TiO<sub>2</sub> confère au matériau Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 450°C les propriétés photocatalytiques ([Dutta et al., 2005](#), [Bissen et al., 2001](#)). Le matériau Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 450°C possède la propriété d'oxyder les ions arsénite en arsénates en présence d'un rayonnement UV et par conséquent pourrait être plus efficace pour le traitement de l'arsenic total en milieu aqueux.

### III.1.2.3. Effet du pH sur l'adsorption

L'adsorption de l'arsenic en solution aqueuse est contrôlée par la charge de surface de l'adsorbant, et donc l'effet du pH est un paramètre important dans l'adsorption de l'arsenic par TiO<sub>2</sub> et d'autres adsorbants ([Dutta et al., 2004](#), [Li et al., 2012](#)). Par conséquent, les expériences d'adsorption de As (V) sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 450°C ont été étudiées dans l'intervalle de pH 3 à 11, et les résultats sont illustrés par la figure III.9.

Ce diagramme montre que la quantité d'arséniate adsorbée en mode batch dépend fortement du pH du milieu. L'adsorption par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 450°C est plus favorable en solution acide, et la quantité adsorbée est d'environ 17,21 mg d'arsenic par gramme d'adsorbant à pH 3 ; cette quantité diminue lorsque le pH du milieu augmente (elle vaut seulement 3 mg/g à pH 11). Cette tendance a été observée avec plusieurs matériaux : Nui et al. ([2009](#)) ont trouvé que l'adsorption de As (V) par les nanotubes de titane est favorable en milieu acide tandis que Jezequel et Chu ([2006](#)) ont constaté que l'adsorption de As (V)

diminue avec l'augmentation du pH de façon linéaire en raison de la diminution de la charge positive des sites de liaison sur la surface de TiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, l'adsorption des polyacides faibles par des oxydes métalliques atteint habituellement un maximum à une valeur de pH proche de la première constante d'acidité pKa1 (Stumm, 1992). En effet, en milieu aqueux, le dioxyde de titane présent à la surface de l'alumine existe sous la forme anatase est monoprotique (Spanos et al., 1995) et As (V) est un triacide faible (Dutta et al., 2004). Selon le pH du milieu, l'arsenic existe sous forme H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, les constantes d'acidité étant 2,3 ; 7,08 et 9,22 respectivement. Il est donc compréhensible que la capacité maximale d'adsorption se produise à pH 3.



**Figure III.9 :** Effet du pH sur l'adsorption de As (V) par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 450°C, concentration initiale 400 µg/L, masse de l'adsorbant 20 mg/L, temps d'agitation 24heures à 170 rpm.

L'adsorption des ions arséniate à la surface, sur des sites positifs de TiO<sub>2</sub>, compte tenu du diagramme de spéciation des espèces et du pH du milieu peut être décrite par les équations suivantes (Dutta et al., 2004):



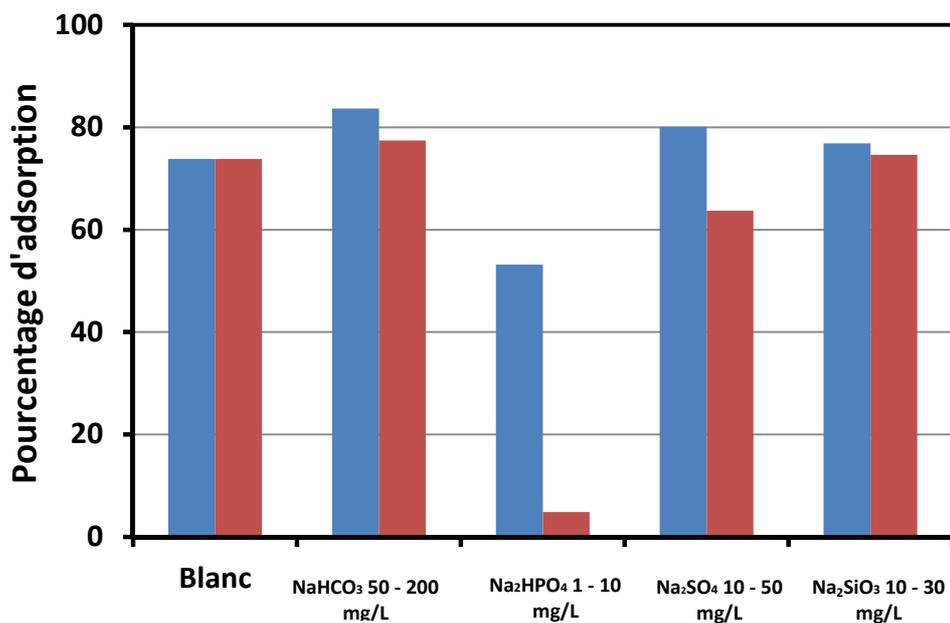
Les constantes  $K_1$  et  $K_2$  ont été évaluées par Dutta et al. (2004) et valent  $K_1 = (5,4 \pm 0,1).10^1$  et  $K_2 = (7,5 \pm 0,1).10^3 \mu\text{mol (g-TiO}_2\text{)}^{-1} \text{ min}^{0,12}$  respectivement. Au regard de ces constantes, et tel qu'on pouvait s'y attendre, les interactions entre  $\text{HAsO}_3^{2-}$  avec  $\text{Ti-OH}_2^+$  sont plus importantes pour des faibles valeurs de pH. La quantité maximale de As (V) adsorbée a lieu à pH 3. A cette valeur de pH, la surface du matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C possède une charge nette positive, en raison de son point de charge nulle, et attire ainsi plus fortement les anions As (V), d'où la capacité maximale observée à des faibles valeurs de pH.

La quantité de As (V) adsorbée plus élevée observée lorsque le pH est faible peut donc s'expliquer par l'attraction électrostatique entre la charge des ions arséniate et la surface de  $\text{TiO}_2$  chargée positivement. A l'inverse, une diminution de l'adsorption lorsque le pH augmente peut être attribuée à la répulsion électrostatique entre les oxyanions et la surface de  $\text{TiO}_2$  mais aussi de l'alumine négativement chargée, ou encore au potentiel de la surface adsorbante qui devient négatif lorsque le pH est supérieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , ce qui évidemment ne favorise pas l'adsorption des anions (Pena et al., 2005). Certains auteurs (Gupta et al., 2012 ; Chianese et al. ) utilisent cette répulsion pour effectuer la régénération du matériau avec des solutions basiques. En effet lorsque le pH est supérieur à 12, la forme prédominante est  $\text{AsO}_4^{3-}$  et l'effet de répulsion augmente si bien que l'adsorption cesse (Nabi et al., 2009).

L'adsorption de As(V) par le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C ne peut pas être expliquée uniquement par les phénomènes d'interactions électrostatiques avec le dioxyde de titane. Han et al. (2013) ont montré qu'à pH 6,6, les espèces  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  et  $\text{HAsO}_4^{2-}$  sont fixées par l'alumine mésoporeuse via les processus d'adsorption et échange d'ions. En effet, l'adsorption des ions arséniate à des valeurs de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  suggère que les espèces arsenic ont été adsorbées par un mécanisme de complexation de surface plutôt qu'uniquement par des interactions électrostatiques (Nui et al., 2009). Bien que l'adsorption de As(V) sur  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C soit plus grande lorsque le milieu est plus acide, l'effet des anions compétitifs sur l'adsorption de As (V) sera étudié à pH 6,5 en prenant en considération le pH de l'eau potable (6,5 - 8).

### III.1.2.4. Effet des anions compétitifs

Les contaminants des eaux ne sont pas présents individuellement. Les paragraphes précédents ont traité de l'adsorption de As(V) par  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C à pH choisi, mais en absence d'autres ions pouvant entrer en compétition avec As (V) pour les sites d'adsorption. L'effet individuel des anions hydrogénophosphate, carbonate silicate et sulfate sur la capacité d'adsorption des ions arséniate a donc été étudié. Les concentrations des différents ions compétitifs ont été choisies en fonction de leurs teneurs habituelles dans les eaux naturelles. Ainsi, les ions carbonate se trouvent dans l'intervalle de concentration 50-200 mg/L, les ions hydrogénophosphate : 1- 10 mg/L, les ions sulfate: 10-30 mg/L et silicate : 10-30 mg/L. Le blanc correspond à l'adsorption des ions arséniate en absence d'ions compétitifs. La figure III.10 présente l'effet de ces différents anions sur l'adsorption des ions arséniate par  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C



**Figure III.10 :** Effet de la présence des ions sulfate, silicate, phosphate et carbonate sur l'adsorption de l'arsenic par  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C. Concentration initiale 400µg/L temps d'agitation 24h ; pH 6,5

Cette figure montre que la présence des ions carbonate, sulfate et silicate n'ont presque pas d'effet sur l'adsorption de l'arsenic par  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C. Cependant, la

capacité d'adsorption des ions arséniate par  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C est affectée par la présence des ions hydrogénophosphate. Cet effet est encore plus marqué lorsque la concentration de ce dernier augmente. Ce résultat est la conséquence de la similitude de structure chimique de l'ion arséniate avec plusieurs oxyanions (*Kolbe et al. ; 2011*) qui ont une représentation spatiale moléculaire identique. La compétition des ions hydrogénophosphate pour les mêmes sites d'adsorption que les anions arséniate (*Jezequel and Chu, 2006*) pourrait expliquer l'effet d'interférence très prononcé lorsque la concentration des ions phosphate est de 10mg/L, entraînant ainsi vers zéro le pourcentage d'adsorption de As (V) par le matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C. En définitive, on peut dire que l'ion hydrogénophosphate a une influence significative sur l'adsorption de As (V) par  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  450°C, avec une réduction de la capacité maximale d'adsorption de 46,8 à 95,1 % lorsque sa concentration passe de 1 à 10 mg/L. Ce résultat est cependant différent de celui obtenu par Bang et al. (*2005*) qui ont observé que la Silice (20 mg/L) et l'hydrogénophosphate (5,8 mg/L) n'ont aucun effet sur l'élimination de As (V) et As (III) par  $\text{TiO}_2$  granulaire à pH neutre. Jeong et al. (*2007*) ont évalué l'influence de la capacité d'adsorption de As (V) par  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la concentration de la silice. En présence de 1 mg/L de silice, l'adsorption de As (V) par  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  augmente légèrement tandis que l'augmentation est relativement plus grande si l'adsorbant est  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ces auteurs ont supposé que les ions silicate à faible concentration pourraient améliorer la capacité d'adsorption de As (V) du fait des interactions électrostatiques favorables à la surface de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (*Wilkie and Hering, 1996*). Par contre, la quantité adsorbée diminue significativement lorsque la concentration des ions silicate augmente de 5 à 10 mg/L, la silice ayant un effet néfaste sur l'adsorption de As (V) par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comparée à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Mais tel n'a pas été le cas dans le cas de notre étude où il a été observé que la présence des ions hydrogénophosphate a un effet négatif sur l'adsorption de l'arsenic (V) alors que les ions sulfate, carbonate silicate sont sans effet dans les intervalles respectifs de concentrations considérées.

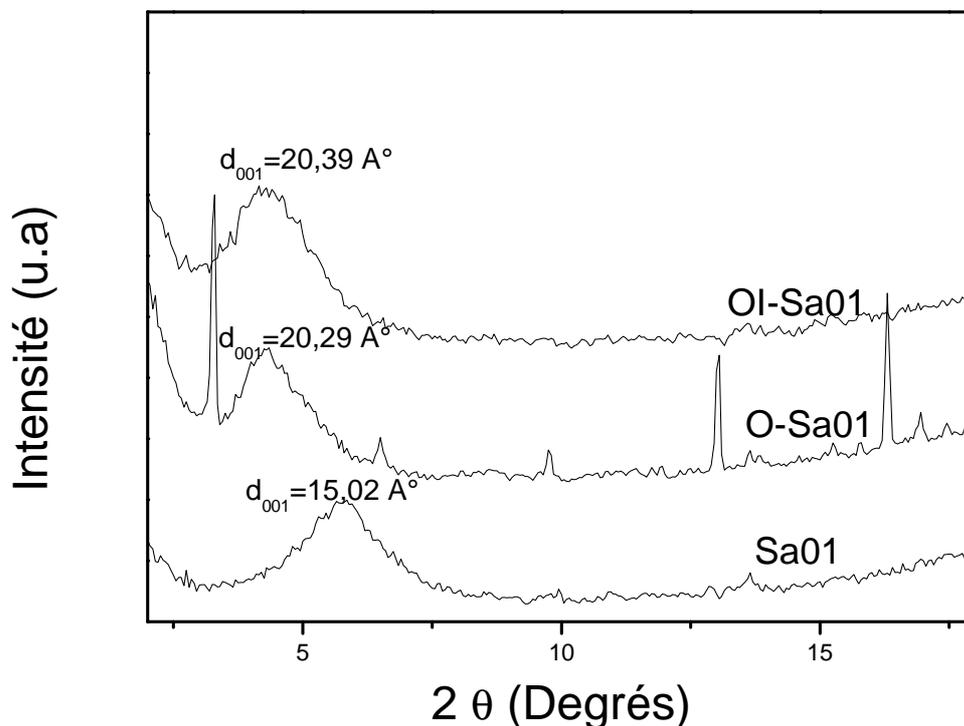
## **III.2. CARACTERISATION ET APPLICATIONS DES MATERIAUX MODIFIES PAR INTERCALATION DE L'HEXADECYLPYRIDINIUM BROMURE ET DU POLYCATION D'ALUMINIUM**

Cette partie est consacrée à la caractérisation des matériaux argileux modifiés par intercalation de l'hexadécylpyridinium bromure et de l'hydroxy-aluminium. Ces matériaux ont été utilisés pour la fixation du 2,4-dinitrophénol et le 2,6-dinitrophénol.

### **III.2.1. caractérisation de l'argile modifiée par intercalation de l'hexadécylpyridinium bromure et du polycation d'aluminium**

#### **III.3.1.1. Diffraction des rayons X**

Les diffractogrammes des rayons X de la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  de l'argile Sa01, de l'argile modifiée par du BHDP dénommée O-Sa01 et de celle modifiée successivement par du BHDP et de l'hydroxy-aluminium (OI-Sa01) sont présentés à la figure III.11



**Figure III.11 :** Diffractogrammes de rayons X des matériaux initial (Sa01) et modifiés (O-Sa01 et OI-Sa01)

Les spectres de la figure III.10 montrent qu'il s'agit des matériaux cristallisés car la présence du pic  $d_{001}$  reflète la régularité dans l'arrangement des feuillets de l'argile, bien qu'il y ait certainement un degré inévitable d'irrégularités. Le spectre de l'argile naturelle (Sa01) présente un pic à  $2\theta = 5,85^\circ$  et donc des  $d_{001} = 15,02 \text{ \AA}$ , valeur caractéristique d'une smectite sodique (Zhu *et al.* 2008). Après intercalation de l'HDPB, la raie  $d_{001}$  est d'environ  $20,29 \text{ \AA}$ . Le feuillet d'une smectite étant d'environ  $9,5 \text{ \AA}$ , l'espace interfoliaire de O-Sa01 est d'environ  $10,80 \text{ \AA}$ , ce qui suggère une disposition spatiale pseudo trimoléculaire de HDP<sup>+</sup> dans l'espace interfoliaire. Le pic présent sur le spectre du matériau O-Sa01 avant le pic caractéristique de la raie  $d_{001}$  provient vraisemblablement d'une impureté apparue au cours de la synthèse ou de la cristallisation de HDPB sur le matériau.

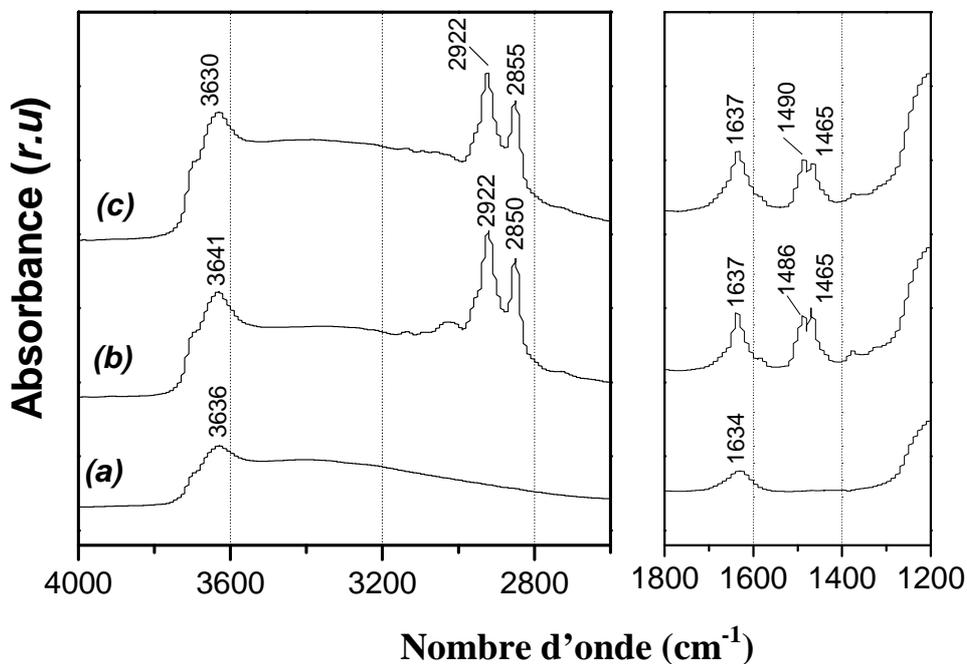
La distance basale est l'un des facteurs les plus importants reflétant les caractéristiques structurales des couches d'argiles (Yuan *et al.*, 2006 ; Zhu *et al.*, 2007 ; Zhu *et al.*, 2008). L'intercalation du cation hydroxy-aluminium, conduit à un matériau dont la  $d_{001}$  vaut  $20,39 \text{ \AA}$ , légèrement supérieure à celle de l'organoargile avant la modification par le cation hydroxy-aluminium. Ce dernier de dimension  $1,09 \times 0,98 \times 0,97 \text{ nm}$  est presque symétrique, et possède tous les éléments d'un tétraèdre (Zhu R. *et al.* 2009). Les cations hydroxy-aluminium du fait de leurs charges positives élevées ( $7+$ ), pourraient déplacer certains ions HDP<sup>+</sup> déjà présents dans l'espace interfoliaire, et compte tenu de leurs tailles conduisent à cette légère augmentation de l'espace interfoliaire.

### **III.2.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier**

La figure III.12 présente les spectres infrarouge de l'argile naturelle et celles qui sont modifiées.

A l'examen de ces spectres, trois changements majeurs se dégagent entre le matériau de départ et ceux qui sont modifiés. L'intense bande dans l'infrarouge moyen à  $3630 \text{ cm}^{-1}$  pour les trois échantillons. Cette bande, attribuée aux groupements hydroxyl internes unis à l'aluminium ou au magnésium de la montmorillonite (Frost & Parker, 1997), est plus intense pour le cas des échantillons modifiés. Les bandes à  $2850$  et  $2920 \text{ cm}^{-1}$  présentes sur les spectres des matériaux modifiés, et absentes sur celui de l'argile de départ correspondent respectivement aux vibrations de déformations et symétrique des

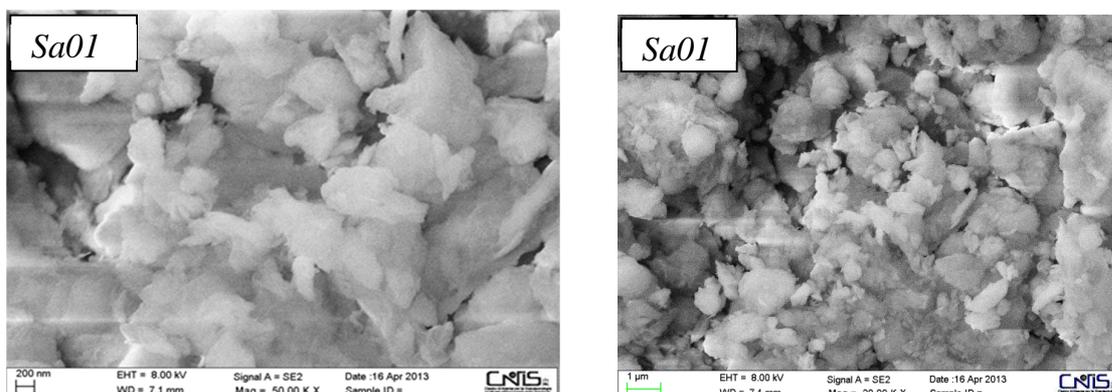
groupements CH<sub>2</sub>. Ces groupements proviennent du BHDP utilisé pour la modification de l'argile de départ. Il en est de même de la bande à 1490 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration de déformation dans le plan des liaisons C-H.

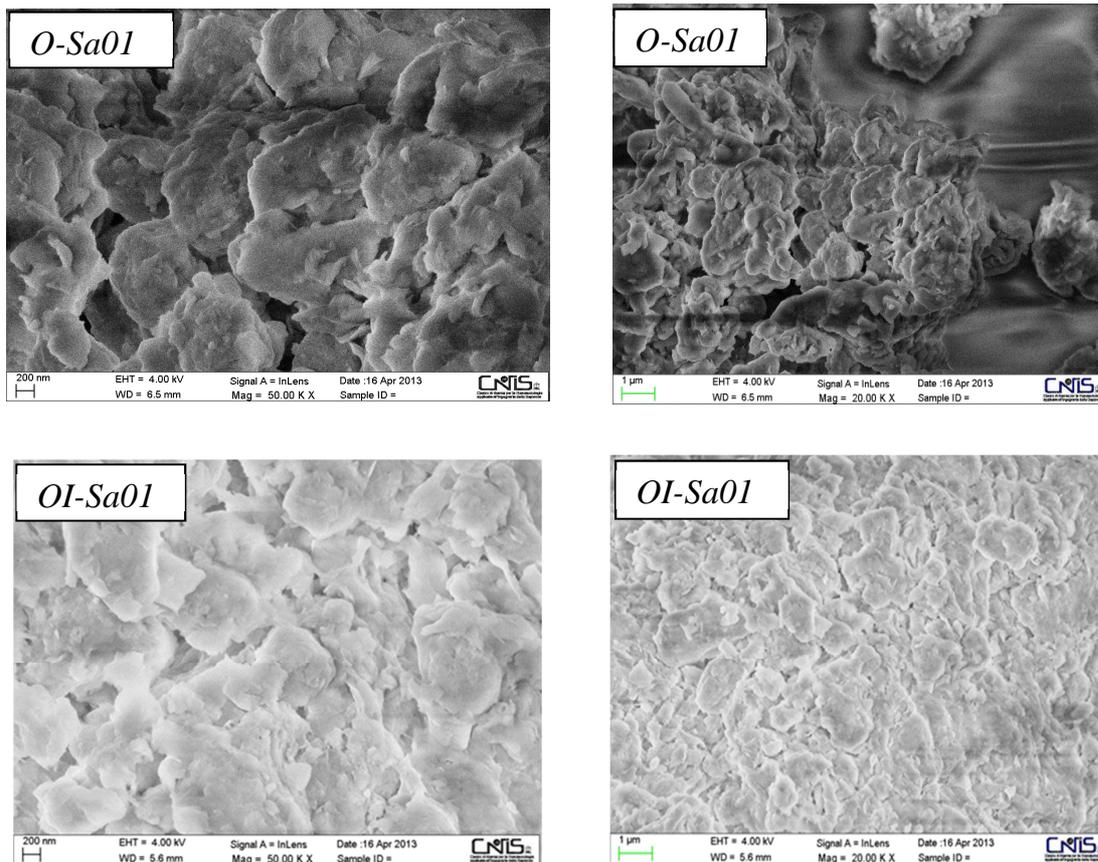


**Figure III.12:** Spectre IR (enregistrés dans l'intervalle 4000 à 1200 cm<sup>-1</sup>) des matériaux (a): Sa01, (b): O-Sa01 et (c): OI-Sa01.

### III.2.1.3. La microscopie électronique à balayage et la microanalyse EDS

Les microphotographies des échantillons d'argile naturelle (Sa01) et modifiées (O-Sa01 et IO-Sa01) enregistrées au microscope électronique à balayage (MEB) ont été effectuées et sont présentées à la figures III.13.





**Figure III.13** : Image de la MEB des argiles Sa01, O-Sa01 et OI-Sa01

Ces images montrent que l'argile naturelle est formée d'amas de tailles variables avec une prédominance de particules en sphérules. Les images permettent aussi d'observer que les matériaux modifiés sont constitués de feuillets. La superposition des feuillets est plus visible sur les images de la MEB des matériaux modifiés que sur ceux de l'argile naturelle. Les molécules utilisées pour la modification pénètrent dans l'espace interfoliaire et il en résulte l'expansion des feuillets, ce qui permet par conséquent une meilleure vue de la structure en feuillet des matériaux modifiés. Cette hypothèse est confirmée par les résultats des diffractogrammes aux rayons X, où la distance interfoliaire augmente considérablement de 15 Å pour l'argile naturelle à environ 20 Å après la modification.

Le tableau III.2 présente les éléments en pourcentage présents dans l'argile naturelle, puis après sa modification.

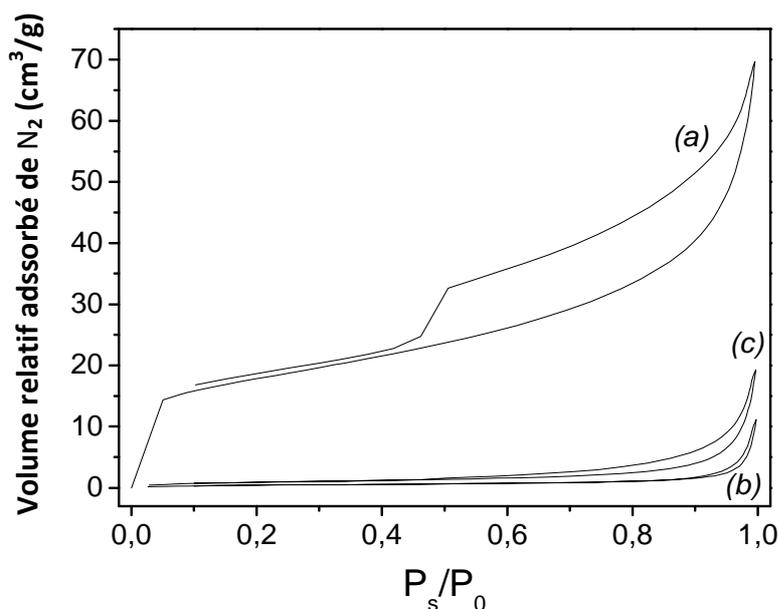
**Tableau III.2** : Composition en pourcentage des matériaux

Element (wt%)	Matériaux		
	Sa01	OSa01	OI-Sa01
Oxygène	47,17	19,29	40,46
Aluminium	9,21	15,79	5,71
Carbone	1,44	45,57	16,74
Sodium	0,11	0,10	0,25
Silicium	37,31	16,06	32,10
Fer	3,65	2,90	3,27
Potassium	0,44	0,29	//
Calcium	0,40	//	//
Magnesium	0,27	//	//
Chlore	//	//	1,47
Total	100	100	100

De l'analyse de ce tableau, le pourcentage en carbone qui proviendrait des impuretés organiques contenues dans l'échantillon de l'argile naturelle est très faible. Dans les deux autres échantillons le carbone provient du surfactant hexadécylpyridinium bromure utilisé pour modifier l'argile. Le pourcentage moins élevé en carbone dans le matériau hybride OI-Sa01 est la conséquence de la seconde étape modification. Le complexe d'aluminium utilisé au cours de la seconde étape remplace une partie des molécules de HDPB contenues dans l'espace interfoliaire (Zhu, et al., 2009), conduisant ainsi à une diminution du carbone organique total du matériau OI-Sa01. La présence dans le composite IO-Sa01 du chlore, qui proviendrait du chlorure d'aluminium utilisé pour la synthèse de l'oxyde l'alumine.

#### **III.2.1.4. Isothermes d'adsorption d'azote, porosité et détermination des aires spécifiques BET des matériaux**

Ces mesures sont faites par adsorption désorption d'azote après dégazage afin d'éliminer les molécules d'eaux physisorbées ou condensées dans les pores du matériau. Le dégazage s'est fait à 65 °C pendant plus de 24 heures, pour éviter la décomposition du bromure d'hexadécylpyridinium dont le point de fusion est compris est entre 79 - 82°C. Les résultats des mesures obtenues sont consignés dans le tableau III.3.



**Figure III.14** : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux Sa01(a), O-Sa01 (b) et OI-Sa1 (c)

**Tableau III.3** : Principales caractéristiques de surface et de porosité des matériaux

échantillon	Aire Spécifique		Micropore ( t-plot)		Méso- et Macropore		
	Single point m <sup>2</sup> /g	BET m <sup>2</sup> /g	Volume total cm <sup>3</sup> /g	Aire total m <sup>2</sup> /g	Aire total m <sup>2</sup> /g	Volume total cm <sup>3</sup> /g	Diamètre moyen nm
O-Sa01	1,4954	1,6652	-	-	1,6216	0,015936	3,9309
OI-Sa01	3,1324	3,3639	-	-	5,6173	0,030170	2,1484
Sa01	59,7219	60,6172	0,00748	25,57	58,5195	0,109799	0,7505

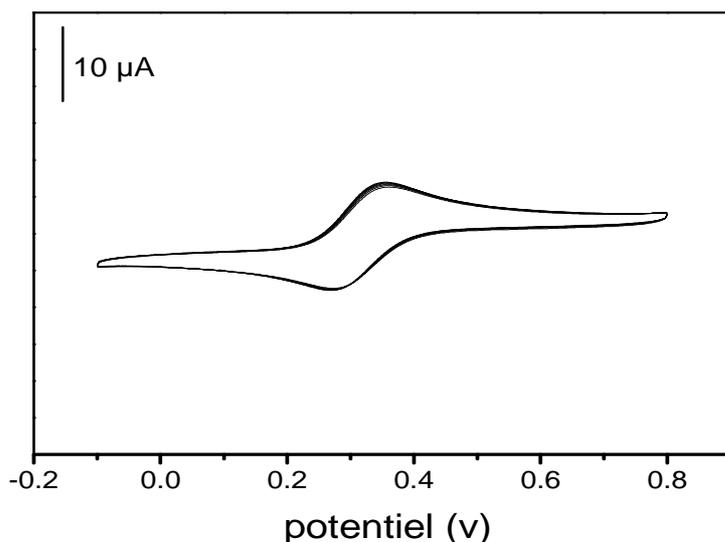
Le tableau III.3 présente les valeurs des surfaces spécifiques des matériaux, calculées par les méthodes single point et BET, le volume et la surface des micropores, des méso- et macropores des matériaux. Dans ce tableau, la surface spécifique des matériaux modifiés diminue, passe d'environ 60 m<sup>2</sup>/g à 1,5 m<sup>2</sup>/g lorsque l'argile est modifiée par la molécule organique d'HDPB. La surface spécifique augmente légèrement et vaut 3 m<sup>2</sup>/g après intercalation de l'hydroxy-aluminium. On note également une perte de la microporosité des matériaux synthétisés qui se traduit par une forte diminution du volume total et de l'aire spécifique des micropores desdits matériaux. Ces changements intervenus sur les aires spécifiques et la porosité des matériaux sont la conséquence de la réaction de l'argile avec les molécules de HDPB et des polycations d'aluminium qui ont conduit à l'obstruction des pores et des fissures provoqués sur l'argile de départ. La baisse

drastique de la surface spécifique après l'intercalation de l'HDPB est attribuée à l'effet du blocage de l'interfeuillet de la smectite par la molécule organique (Zhu et al., 2009). Par contre, la légère augmentation de la surface spécifique et du volume des pores après réaction de l'organo-argile par le polycation d'aluminium est due à sa grande interaction électrique avec les sites de l'argile. En effet, sa charge élevée pourrait remplacer certains ions HDP adsorbés auparavant sur les sites de l'argile (Zhu et al., 2009).

### III.2.1.5. Caractérisation électrochimique des matériaux

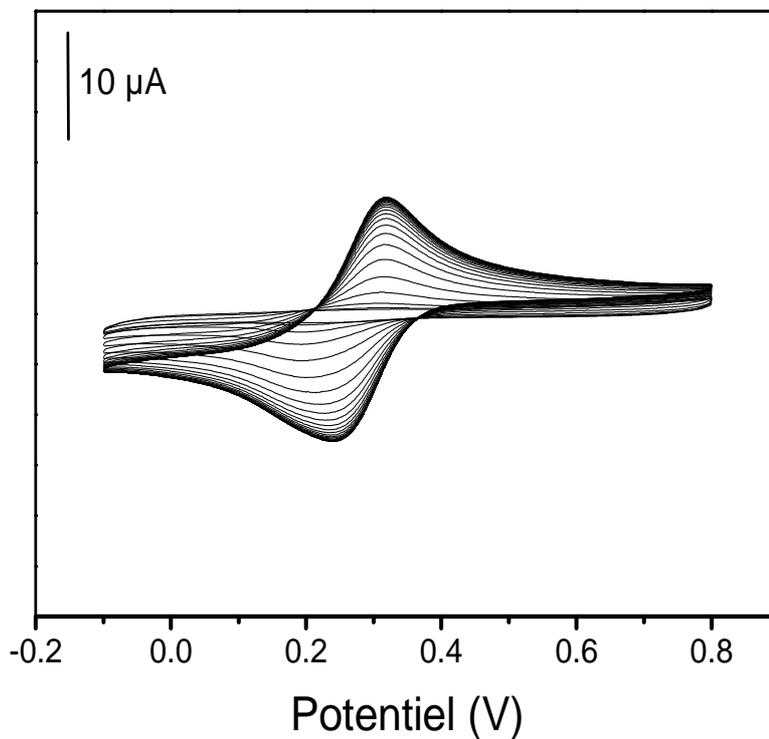
Les matériaux argileux synthétisés par intercalation du HDPB et du polycation d'aluminium ont été utilisés comme sonde électrochimique dans l'optique d'évaluer la nature des charges présentes à la surface de ces matériaux. Pour cela, ces matériaux ont servi comme modifiant d'électrode par la formation sur la surface active de celle-ci d'un film d'argile par drop coating.

La figure III.15 présente les voltammogrammes enregistrés juste après avoir immergé l'électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'argile sodique dans la cellule électrochimique contenant une solution de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $10^{-3}$  M. Nous obtenons un signal formé d'un système redox caractéristique de la réduction puis de l'oxydation correspondant à la transformation monoélectronique du système  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .

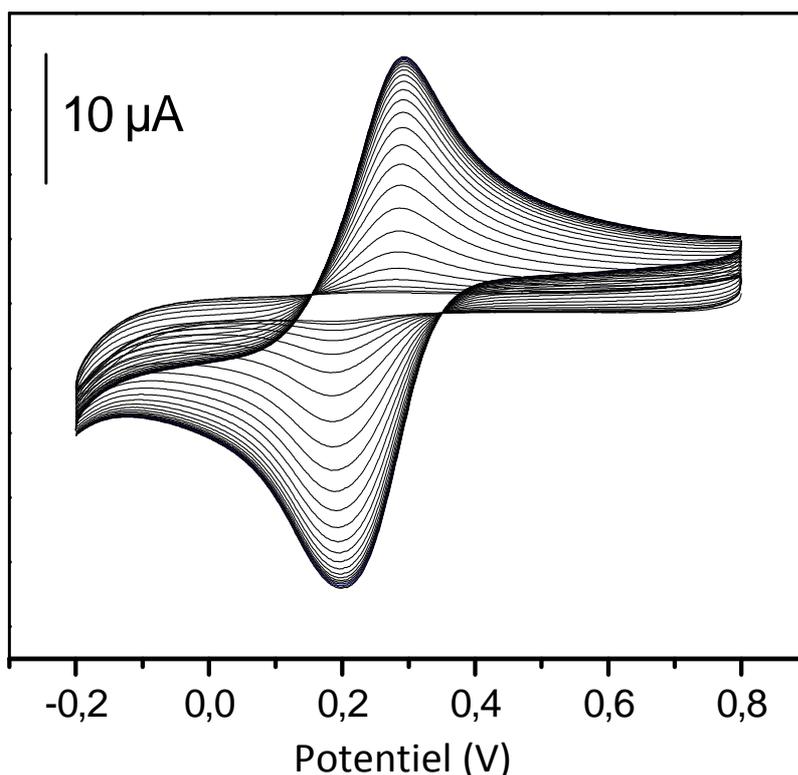


**Figure III.15 :** Voltammogramme sur CV modifiée par un film d'argile sodique (Sa01-Na) d'une solution de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $10^{-3}$  M dans KCl 0.1M,  $V= 50$  mV/s

Les voltammogrammes enregistrés atteignent un état stationnaire juste après quelques cycles. Ce comportement s'explique par le fait que certaines smectites bien que chargées négativement, lorsqu'elles sont utilisées pour modifier une électrode peuvent accumuler les anions, l'analyte étant susceptible de pénétrer dans le film par l'intermédiaire des pores ou fissures, ou même par l'interaction favorable sur les bords d'argile (Kula *et al.*, 1999 ; Navrátilová & Kula, 2000).



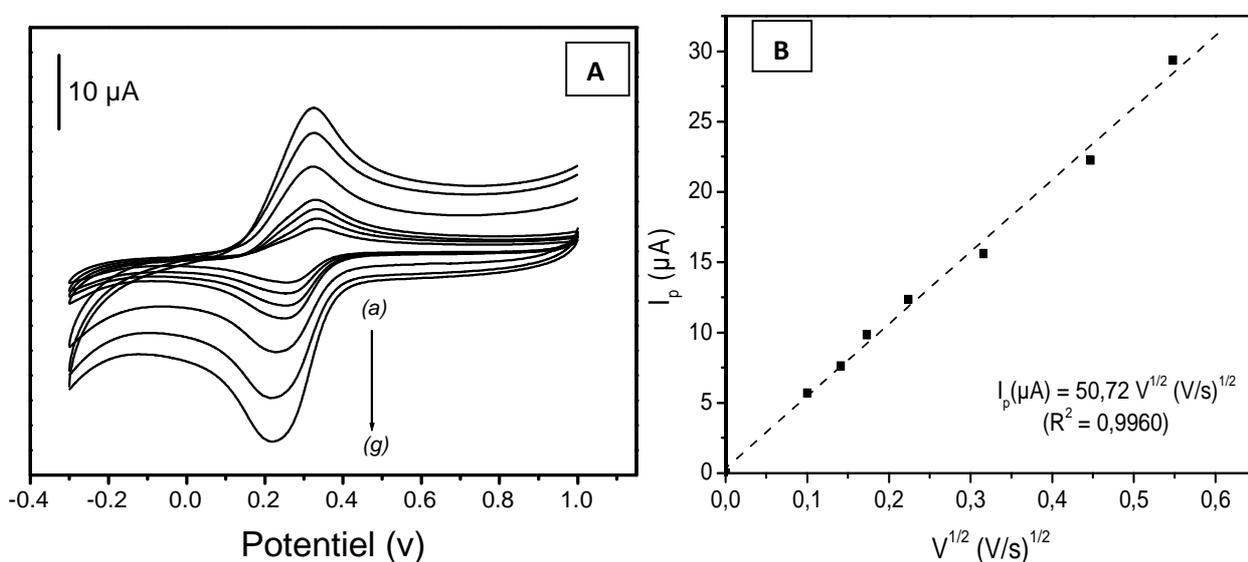
**Figure III.16:** Voltampérogramme en milieu 0,1 M KCl, d'une solution de  $10^{-3}$  M  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  sur CV modifiée par un film du matériau O-Sa01(  $V= 50$  mV/s)



**Figure III.17 :** Voltampérogramme en milieu 0,1 M KCl, d'une solution de  $10^{-3}$  M  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  sur CV modifiée par un film du matériau OI-Sa01(  $V= 50$  mV/s)

Les figures III.16 et III.17 présentent les voltammogrammes de plusieurs cycles, enregistrés juste après immersion de l'électrode de travail dans une solution de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $10^{-3}$ M en milieu KCl 0,1 M. Cette électrode est du carbone vitreux recouvert par un film d'argile modifiée par drop coating en déposant 20  $\mu\text{L}$  d'une suspension d'argile O-Sa01 et OI-Sa01 respectivement. Au premier cycle, on observe un signal plat comme si l'analyte n'était plus électroactif, l'accès à l'électrode étant rendu difficile par la présence du film qui recouvre sa surface active. Cependant, au cours des cycles suivants, on obtient un pic qui augmente progressivement du fait de l'incorporation progressive de l'espèce électroactive dans le film, jusqu'à atteindre un état stationnaire au bout duquel l'intensité du courant de pic n'augmente plus. Ce comportement s'explique par le fait qu'au cours de la modification, l'agrégation des cations organiques se produit donc à la fois par le biais d'échange d'ions et de l'assemblage hydrophobe qui conduit à la création de charges positives dans la couche et sur la surface de l'argile. Ceci induit vraisemblablement une adsorption d'espèces anioniques par le matériau via la formation du complexe surface d'argile-anion ([Zhao et al., 1996](#) ; [Navrátilová and Kula, 2000](#) ; [Krishna](#)

*et al., 2000*). L'accumulation continue de l'espèce redox est due au remplacement du contre ion du tensioactif faiblement lié, conduisant à la formation de paires d'ions entre les cations du tensioactif et les anions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (*Ngameni et al., 2006*). Dans le cas du matériau OI-Sa01, au cours de la synthèse, le polycation d'aluminium pourrait remplacer certains des sites occupés par le cation HDP<sup>+</sup> du tensio-actif en raison de la valeur de sa charge positive plus élevée. Dans le même temps, le cation HDP<sup>+</sup> remplacé pourrait également être retenu sous forme molécule dans l'espace interfoliaire de l'argile en raison de l'interaction hydrophobe entre les chaînes alkyle (*Zhu et al., 2009*). La rétention du polycation d'aluminium conduit ainsi à une charge positive beaucoup plus élevée dans le matériau, et donc à une accumulation plus importante des anions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .



**Figure III.18 :** A- Voltammogrammes cycliques de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 10^{-3} \text{ M}$  enregistrés dans une solution de KCl 0.1 M à l'aide d'une électrode de CV modifiée par un film d'argile OI-Sa01, aux vitesses de balayage 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200 et 300 mV/s. B- Variation du courant de pic avec la racine carrée de la vitesse de balayage

La figure III.18A présente les voltammogrammes cycliques enregistrés sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'argile OI-Sa01 à des vitesses de balayage de potentiel croissantes de 10 à 300 mV/s. Pour chacune des vitesses, la réponse électrochimique présentée correspond à l'état stationnaire, c'est-à-dire au moment où l'intensité du courant de pic n'augmente plus. Cette figure montre que l'intensité de la

réponse électrochimique croît avec la vitesse de balayage des potentiels, tandis que la figure III.18B indique que le courant de pic croît linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ( $R^2 = 0,996$ ). De ce fait la réduction des ions hexacyanoferrate (III) à une électrode de CV modifiée par un film d'argile OI-Sa01 est contrôlée par la diffusion. Toutes ces observations confirment la modification effective du matériau de départ et la possibilité d'utiliser ce matériau comme modifiant d'électrode à des fins analytiques.

### III.2.2. Adsorption du 2,4-dinitrophénol et le 2,6-dinitrophénol par les argiles modifiées

Les matériaux synthétisés ont été testés à l'adsorption du 2,4-dinitrophénol et le 2,6-dinitrophénol. Plusieurs paramètres régissant l'adsorption ont été examinés.

#### III.2.2.1. Cinétique d'adsorption

L'effet du temps de contact et de la concentration de la solution initiale ont été étudiés. Les figures III.19 et III.20 présentent les effets du temps d'agitation et de la concentration initiale sur l'adsorption du 2,6-dinitrophénol et du 2,4-dinitrophénol sur les matériaux modifiés.

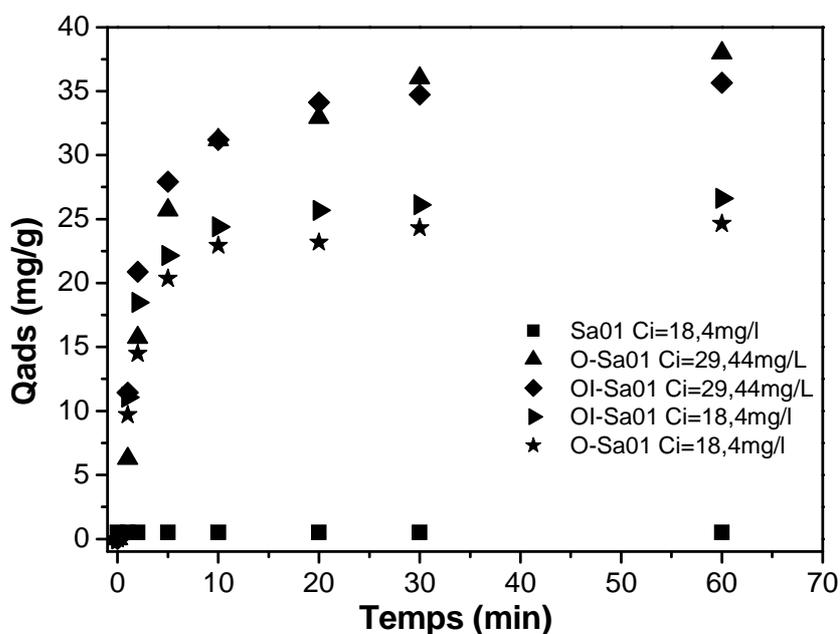
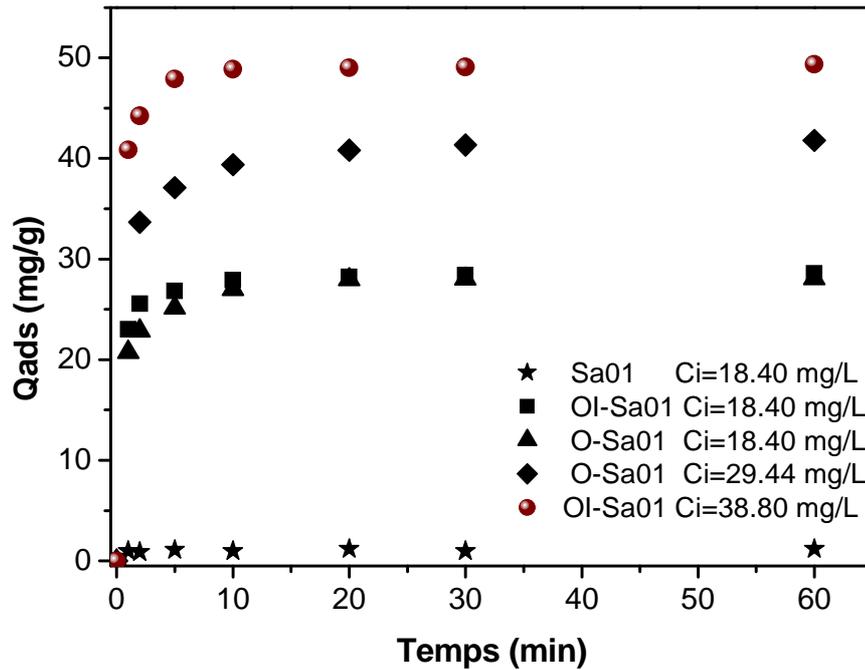


Figure III.19 : Cinétique d'adsorption du 2,6-DNP sur OI-Sa01 et O-Sa01; volume de solution : 50 mL et masse d'argile : 0.03 g.



**Figure III.20:** Cinétique d'adsorption du 2,4-DNP sur OI-Sa01 and O-Sa01; volume de solution: 50 mL et masse d'argile: 0.03 g

Comme on peut le constater sur les figures III.19 et III.20, l'adsorption du 2,6-dinitrophénol et du 2,4-dinitrophénol sur l'argile naturelle est très faible. Plusieurs travaux dans la littérature indiquent également que la capacité d'adsorption de la bentonite envers les composés organiques hydrophobes est très faible (*Lanouette, 1977 ; Betega et al., 2008*). On observe par ailleurs que la quantité de nitrophénol adsorbée augmente avec sa concentration initiale. Les courbes des figures III.19 et III.20 montrent que l'adsorption de dinitrophénol augmente avec le temps au début de l'expérience, et atteint une valeur constante après environ 20 minutes, temps au bout duquel aucune molécule n'est plus adsorbée en solution. Ces figures montrent aussi que les vitesses d'adsorption des dérivés nitrophénoliques étudiés sur les argiles modifiées sont très rapides pendant les premières minutes et diminuent ensuite jusqu'à atteindre l'équilibre. Ce phénomène est dû au fait qu'un grand nombre de sites d'adsorption est disponible à la surface du matériau au début de l'agitation, mais que par la suite l'accès aux sites vacants devient difficile à cause des forces de répulsion entre les molécules adsorbées et celles restant en solution (*Tan et al., 2009*).

Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été appliqués aux données expérimentales en vue de la modélisation du processus d'adsorption. Les constantes cinétiques, les quantités de composés adsorbés à l'équilibre, calculées à partir de ces modèles, ainsi que les coefficients de corrélations linéaires sont regroupés dans le tableau III.4.

**Tableau III.4:** Constantes cinétiques des modèles pseudo premier et second ordre et coefficients de corrélations linéaires de l'adsorption de 2,4-DNP et 2,6-DNP sur les matériaux synthétisés.

adsorbat	adsorbant	* C.I. (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e obs</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	modèle de cinétique pseudo-premier ordre			modèle de cinétique pseudo- second ordre		
				q <sub>e cal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e cal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
2,4-DNP	O-Sa01	18,40	28,07	8,19	0,1962	0,938	28,33	0,0800	1
		29,44	41,79	13,93	0,1262	0,849	42,19	0,0360	1
	OI-Sa01	18,40	28,58	6,11	0,1327	0,769	28,74	0,1190	1
		36,80	49,35	7,99	0,1414	0,692	49,50	0,1020	1
2,6-DNP	O-Sa01	18,40	24,65	12,85	0,1253	0,882	25,25	0,0290	0,999
		29,44	37,98	27,26	0,0916	0,921	40,32	0,0066	0,998
	OI-Sa01	18,40	26,62	12,92	0,1201	0,891	27,17	0,0320	0,999
		29,44	35,66	20,84	0,1160	0,919	36,76	0,0160	0,999

\* C.I.= concentration initiale, obs = observée, cal = calculée

De l'examen des données de ce tableau, il ressort que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit le mieux le processus d'adsorption du 2,4-DNP et 2,6-DNP sur les matériaux synthétisés. En effet, les coefficients de corrélation très proches ou égaux à 1 confirment l'application de ce modèle. De plus, le tracé de  $\frac{t}{q}$  en fonction de t permet de calculer la quantité de composé adsorbée à l'équilibre (q<sub>e</sub>). Les valeurs trouvées sont bien proches des données observées expérimentalement.

### III.2.2.2. Effet de la température

L'élévation de la température du milieu a pour effet d'augmenter le taux de diffusion des molécules à travers la couche limite et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant, en raison de la diminution de la viscosité de la solution (Zhu et al., 2007). La figure III.21 présente l'influence de la température sur la cinétique d'adsorption du 2,6-dinitrophénol sur le matériau OI-Sa01. L'effet de la température a été étudié entre 20 et 40°C.

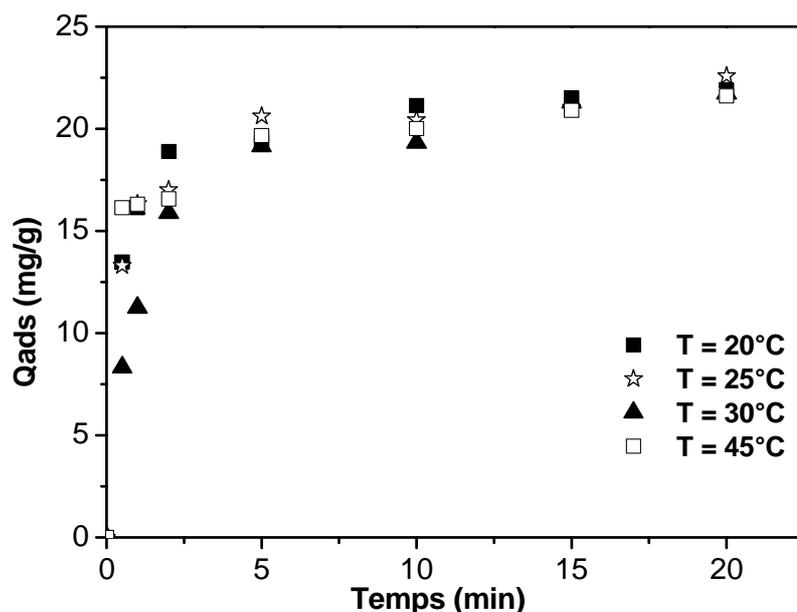


Figure III.21 : Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du 2,6 DNP par le matériau OI-Sa01, volume de solution: 50 mL et masse d'argile: 0.03 g

La quantité de 2,6 DNP adsorbée augmente avec le temps de contact avec l'adsorbant OI-Sa01, mais la variation de la température n'a pas d'effet significatif sur l'adsorption du 2,6-dinitrophénol sur le matériau OI-Sa01. Un comportement similaire a également été observé avec le matériau O-Sa01. L'effet de la température sur l'adsorption du 1,3-dinitrobenzène, 1,4-dinitrobenzène et 1,3,5-trinitrobenzène en solution aqueuse par des smectites homoioniques calcique et potassique a été étudié par Li et al. (2004) entre 4 et 37°C. Leurs études qui avaient pour but une meilleure compréhension des interactions entre les composés nitroaromatiques et les argiles du point de vue énergétique, ont conclu que l'adsorption des dérivés nitrobenzéniques par les smectites homoioniques calcique et potassique est un processus exothermique. Nos conclusions qui indiquent plutôt une non

dépendance de la température sur le processus d'adsorption de 2,6-DNP sur les argiles modifiées diffèrent donc nettement de leurs observations.

### III.2.2.3. Isothermes d'adsorption

La figure III.22 présente les isothermes d'adsorption du 2,4-DNP et 2,6-DNP sur les échantillons d'argiles modifiées par intercalation de HDPB et de  $Al_{13}$ .

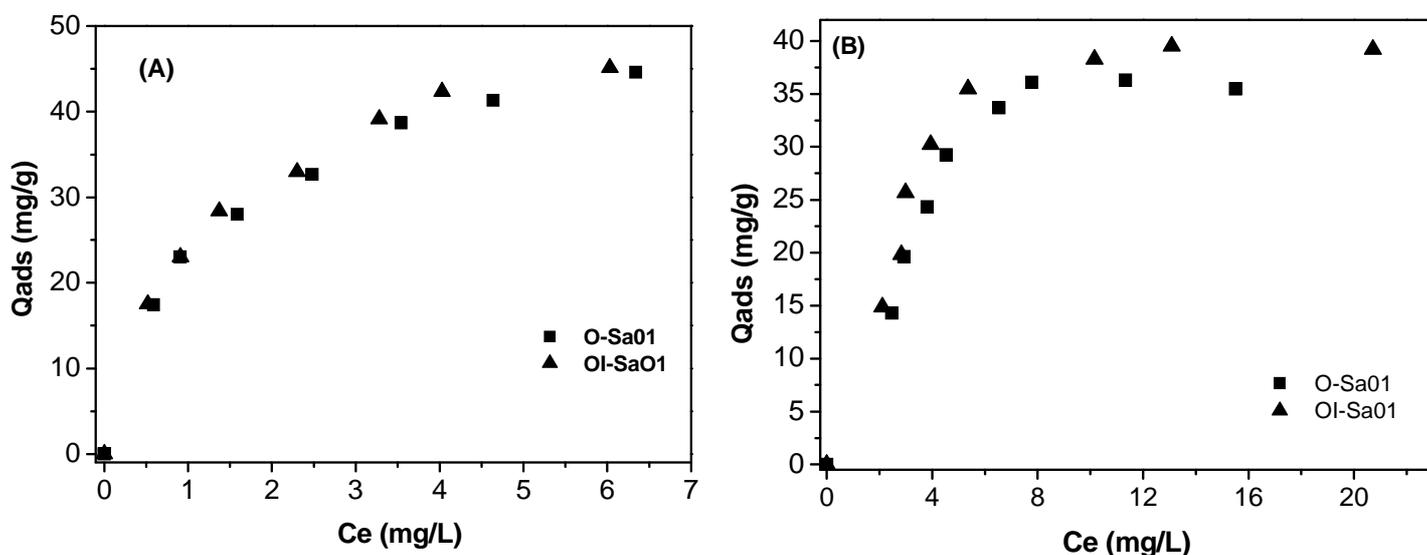


Figure III.22: Isothermes d'adsorption du 2,4-DNP et du 2,6-DNP sur O-Sa01 et OI-Sa01.

L'observation qui s'en dégage est que les quantités de 2,4-DNP et 2,6-DNP adsorbées augmentent avec la concentration à l'équilibre, en particulier lorsque la concentration est inférieure à 6 mg/L. Les données d'adsorption obtenues expérimentalement ont été modélisées par les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les constantes et les coefficients de régression linéaire obtenus à partir de ces courbes sont regroupés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5:** Constantes de Langmuir, Freundlich, Temkin et coefficients de régression linéaires de l'adsorption du 2,4-DNP et 2,6-DNP sur les matériaux synthétisés

Isothermes	Adsorbat	Adsorbant	Constantes		R <sup>2</sup>
			Q <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	
<b>Langmuir</b> $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{1}{Q_0} C_e$	2,4-DNP	O-Sa01	53,48	0,75	0,996
		OI-Sa01	54,05	0,80	0,996
	2,6-DNP	O-Sa01	43,10	0,40	0,975
		OI-Sa01	43,67	0,50	0,991
<b>Freundlich</b> $\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$	2,4-DNP	O-Sa01	22,86	0,39	0,985
		OI-Sa01	23,81	0,40	0,983
	2,6-DNP	O-Sa01	17,22	0,29	0,724
		OI-Sa01	22,57	0,21	0,807
<b>Temkin</b> $q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(AC_e)$		O-Sa01	7,71	11,47	0,995
		OI-Sa01	8,16	11,74	0,992
		O-Sa01	0,87	16,59	0,967
		OI-Sa01	1,56	15,07	0,868

Le tableau III.5 regroupe les coefficients de corrélations et les constantes obtenus en appliquant trois différents modèles d'isothermes à l'adsorption du 2,4-DNP et 2,6-DNP sur les matériaux synthétisés. Les données de ce tableau montrent que le modèle de Langmuir a les coefficients de corrélation les plus élevés (supérieurs à 0,97) indiquant ainsi que l'adsorption de ces dérivés nitrophénoliques est mieux décrite par ce modèle. Dans le même tableau le coefficient **1/n** indique la déviation de l'isotherme avec la linéarité, **n** étant le facteur d'hétérogénéité. Les valeurs de **1/n** obtenues de l'application du modèle de Freundlich sont inférieures à 1, ce qui confirme bien que le modèle de Langmuir est convenable. En effet, une valeur de 1/n en dessous de 1 indique que l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent tandis que 1/n supérieur à 1 indique que l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue (*Tan et al., 2009*). De plus, la pente 1/n comprise entre 0 et 1 est une mesure de l'intensité d'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface, celle-ci est d'autant plus hétérogène

lorsque  $1/n$  est proche de 0 (*Haghseresht & Lu, 1998*). La valeur trouvée est en effet inférieur à 0,40. Ces résultats sont en accord avec les images de micrographes de la SEM et les données de mesures des surfaces spécifiques et de volumes des pores.

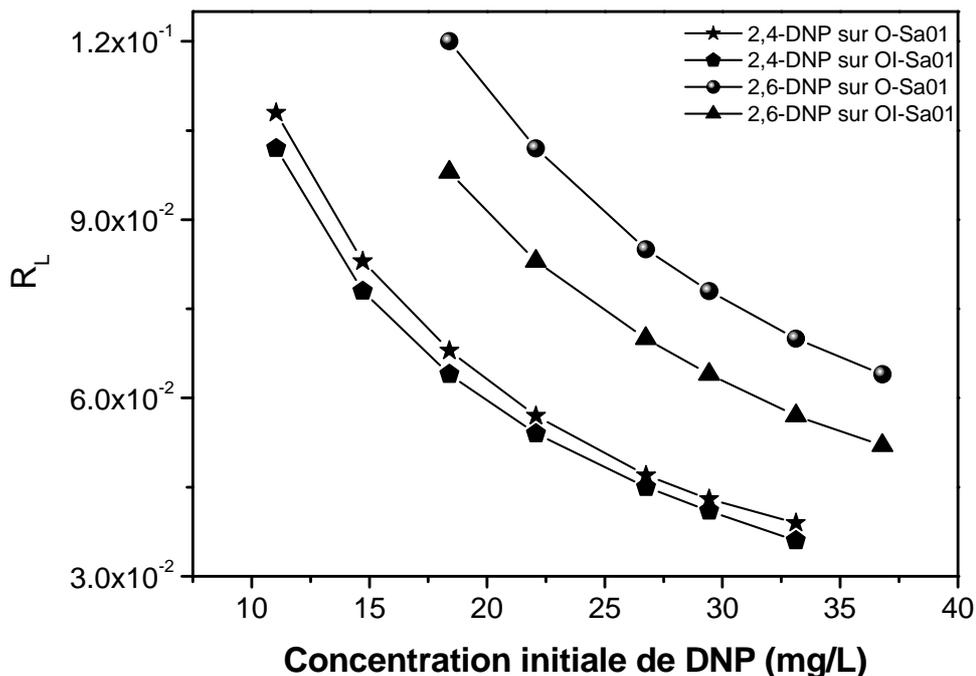
Les capacités d'adsorption du 2,4-DNP sur O-Sa01 et OI-Sa01 calculées selon le modèle d'isotherme de Langmuir sont de  $50 \text{ mg.g}^{-1}$  en moyenne, et se situent autour de  $40 \text{ mg.g}^{-1}$  pour l'adsorption du 2,6-DNP sur O-Sa01 et OI-Sa01. Ces valeurs sont comparables à la capacité d'adsorption ( $q_{\text{max}} = 41,15 \text{ mg.g}^{-1}$ ) du 2,6-DNP sur le charbon actif, obtenue par Tertis et al. (*2009*). La caractérisation des matériaux montre aussi qu'au cours de la modification de l'argile, il y a une diminution de la porosité et de la surface spécifique. Ces résultats suggèrent que le mécanisme d'adsorption des composés nitroaromatiques change fondamentalement : de faibles interactions de van der Waals entre les cycles benzéniques et les surfaces siloxanes de l'argile naturelle à la complexation entre les groupements  $-\text{NO}_2$  et les cations échangeables, dans lequel la charge positive est localisé sur l'atome d'azote qui est progressivement entouré par des molécules organiques de taille croissante (*Roberts et al., 2006*).

De plus, aucune différence significative n'est observée concernant le maximum d'adsorption de ces dérivés nitrophénoliques sur les matériaux O-Sa01 et OI-Sa01. Cependant, ce dernier a l'avantage d'adsorber simultanément les composés organiques hydrophobes et les substances inorganiques en solution aqueuse (*Zhu R. et al., 2009*). L'efficacité du processus d'adsorption peut être prédite par le paramètre d'équilibre sans dimension ou facteur de séparation " $R_L$ " qui est défini par l'équation :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \dots\dots\dots \text{III.3}$$

Où  $b$  est la constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  
 $C_0$  la concentration initiale ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

L'isotherme est considérée comme défavorable lorsque  $R_L > 1$ , linéaire lorsque  $R_L = 1$ , favorable si  $0 < R_L < 1$  et irréversible quand  $R_L = 0$  (*Tan et al., 2009; Kadirvelu and Namasivagan, 2003*).



**Figure III.23:** Effet de la concentration initiale du DNP sur le “facteur de séparation”.

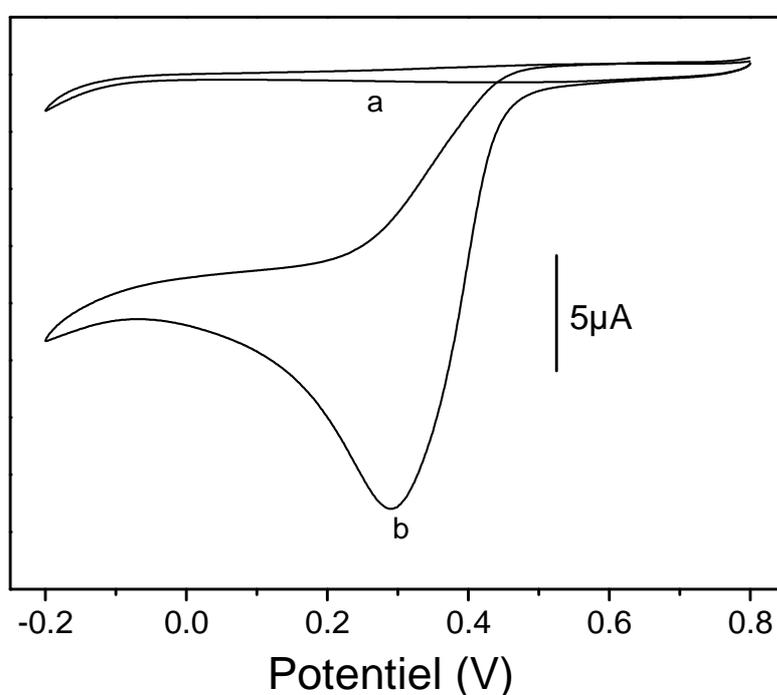
La figure III.23 représente les valeurs de  $R_L$  calculées en fonction des concentrations initiales de 2,4-DNP et 2,6-DNP. Toutes les valeurs de  $R_L$  calculées pour le 2,4-DNP et 2,6-DNP adsorbés sont comprises entre 0 et 1, indiquant que le processus d’adsorption de ces composés est favorable. Les valeurs de  $R_L$  diminuent lorsque la concentration initiale augmente, ce qui indique que le processus d’adsorption est plus favorable pour des concentrations initiales élevées. La comparaison des tracés de  $R_L$  en fonction de la concentration initiale permet aussi de conclure que l’adsorption des composés nitrophénoliques étudiés est plus favorable avec le matériau OI-Sa01 ( $R_L$  petit à concentration égale).

Au terme de cette étude sur l’adsorption de deux dérivés nitrophénoliques par l’argile modifiée par intercalation de l’HDPB, nous allons explorer la possibilité pour ce dernier suite à cette intercalation de former un complexe avec les ions chromate ce qui permettrait aussi de pouvoir procéder à l’électroanalyse de Cr (VI) en solution aqueuse.

### III.2.3. Détection électrochimique du Cr (VI)

#### III.2.3.1. Comportement électrochimique des ions chromate sur électrode d'or

Le comportement électrochimique du Cr (VI) sur électrode solide a été étudié dans le but de déterminer son domaine d'électroactivité, son comportement redox et la solution électrolytique qui convient le mieux à son électroanalyse. La figure III.24 présente les voltammogrammes cycliques obtenus sur électrode d'or, en milieu chlorure de sodium 0,1M acidifié par l'acide chlorhydrique. La courbe (a) représente le voltammogramme de l'électrolyte support seul et la courbe (b) le voltammogramme obtenu après ajout d'une solution de Cr (VI)  $10^{-3}$  M. Le balayage de potentiel est effectué de +0,8 V à -0,2 V.



**Figure III.24 :** Voltammogrammes cycliques sur électrode d'or (a) en absence d'espèce Cr (IV) et (b) en présence de Cr (VI)  $10^{-3}$  M en milieu NaCl 0,1M + HCl 0,1M; (Ref: ESC, Aux: Pt, Vitesse de balayage 50 mV/s).

La figure III.24 montre que l'électrolyte support ne présente aucune réaction d'oxydation ou de réduction dans l'intervalle de potentiel + 0,8 V à -0,1 V ; seule la réduction du proton, débutant peu après -0,1 V, génère un courant. En présence des espèces Cr (VI), on obtient un système de réduction apparaissant bien avant la réduction

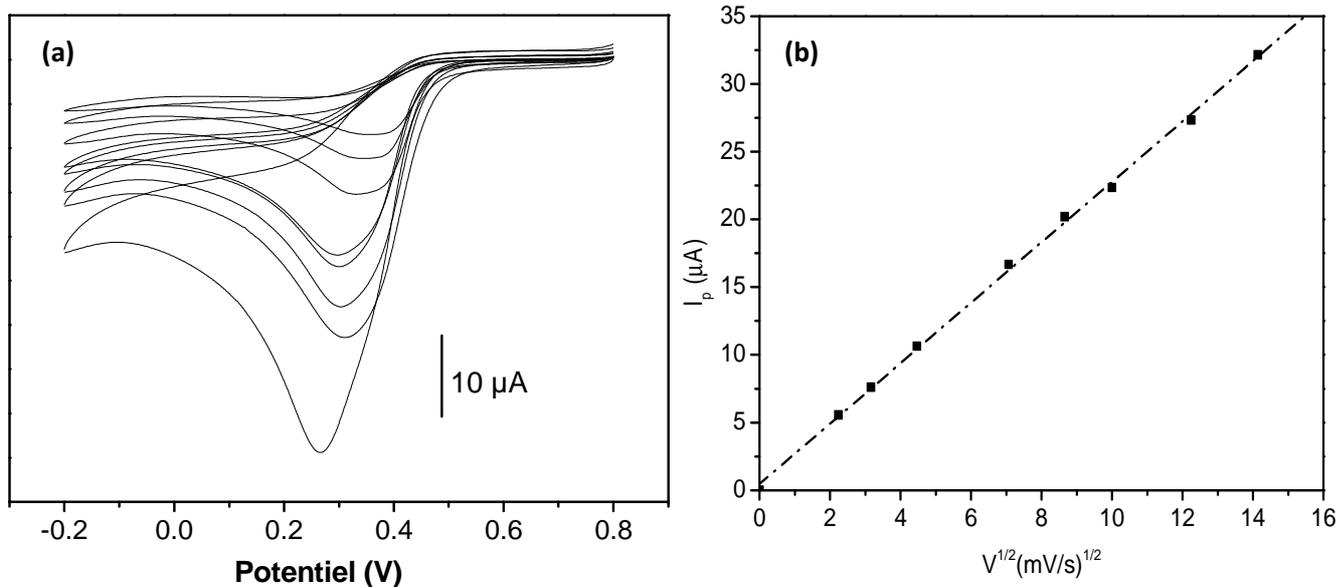
des protons (courbe b) dont l'intensité du courant croît à partir de 0,5 V pour atteindre un maximum autour de 0,3 V avant de décroître par la suite. Le pic résultant traduit la réduction des espèces Cr (VI). Lors du balayage retour, aucun pic d'oxydation n'est observé, signe que la réaction de réduction du Cr (VI) est une irréversible.

L'électrode d'or est celle sur laquelle nous avons obtenu un voltammogramme stable et reproductible. La reproductivité et la stabilité des signaux est sujette à caution sur les autres électrodes solides que nous avons utilisées, telle l'électrode de carbone vitreux du fait de l'environnement corrosif sur cette électrode. Welch et al. (2005) ont même conclu que dans ces conditions, l'électrode de carbone vitreux ne pouvait pas être recommandée comme électrode de travail à des fins analytiques.

La réduction des ions chromate est influencée par la nature de l'électrode: en effet, les atomes de la surface active du métal de l'électrode jouent un rôle significatif lors de cette réduction (Burke et Nugent, 1999). La réduction des ions chromate se fait par un mécanisme chimie-électrochimie (CE) (Danilov et Protsenko, 1998) la réaction chimique faisant intervenir les anions de l'électrolyte support, lesquels sont inactifs sur électrode d'or (Danilov et Protsenko, 1998). Ce comportement est parfois expliqué par la formation d'un film à la surface de l'électrode, lequel inhiberait la vitesse de réduction des espèces électroactives. Une étude similaire a été faite par Welch et al. (2005) avec les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique conduisant à des voltammogrammes ayant la même allure que ceux présentés à la figure III.24. Ces auteurs ont alors trouvé que la dépendance du courant de pic de réduction en fonction de la concentration du chrome hexavalent était similaire pour les trois acides.

### **III.2.3.2. Influence de la vitesse de balayage des potentiels**

L'effet de la vitesse de balayage des potentiels sur la réduction du Cr(VI) a été examiné et la figure III.25 rend compte du résultat obtenu.



**Figure III.25 :** (a) Influence de la vitesse de balayage des potentiels sur l'intensité du courant de pic de réduction du Cr (VI) de concentration  $2 \times 10^{-4}$  M en milieu HCl 0,1M+NaCl 0,1 M, vitesse de balayage 50 mV/s. (b) Dépendance linéaire de l'intensité du courant de pic de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenue à partir de la figure (a).

A examen de la figure III.25 (a), la conséquence majeure qui se dégage lorsque la vitesse de balayage des potentiels croît est l'augmentation de l'intensité du courant du pic de réduction. Le tracé de  $I_p$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $I_p = f(V^{1/2})$ ) est une droite ( $R^2=0,9994$ ) dans le domaine de potentiel étudié. Ceci montre que la réduction du Cr (VI) est une réaction électrochimique contrôlée par la diffusion. En effet,  $I_p$  varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage lorsque la concentration et le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive sont constants suivant l'équation (Bard & Faulkner, 2001) :

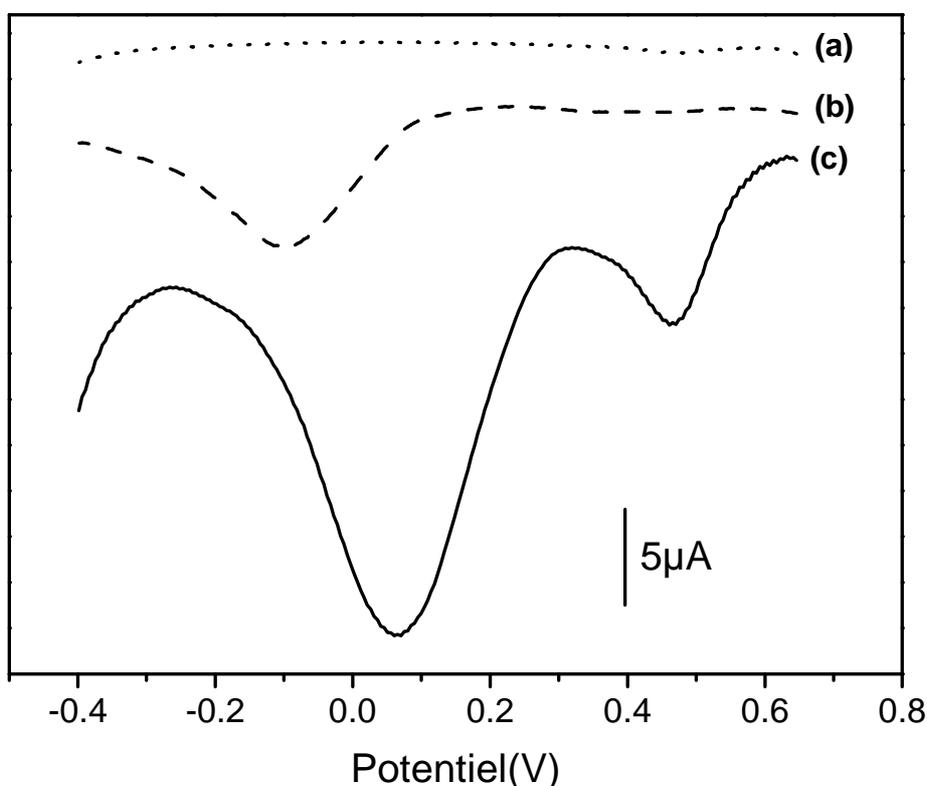
$$I_p = 2,99 \times 10^5 \alpha^{1/2} A C_0^* D_0^{1/2} V^{1/2} \dots\dots\dots \text{III.4}$$

- $I_p$  : courant maximum du pic,
- $A$  : aire de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ),
- $C_0^*$  : concentration de l'espèce électroactive Ox ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),
- $V$  : vitesse de balayage en potentiel ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ),
- $D_0$  : coefficient de diffusion de l'espèce Ox ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Les propriétés d'agent chélatant de l'hexadécylpyridinium envers Cr (VI) pour la formation d'un complexe de paires d'ions ont été mises à contribution pour la détection des ions Cr (VI) à l'aide d'une électrode à pâte de carbone.

### III.2.3.3. Comportement des paires d'ions chromate et d'hexadécylpyridinium à une électrode à pâte de carbone

Les comportements électrochimiques des ions chromate, des paires d'ions chromate et hexadécylpyridinium en milieu NaCl 0,1M + HCl 0,1M ont été étudiés à une électrode à pâte de carbone par voltamétrie impulsionnelle différentielle.



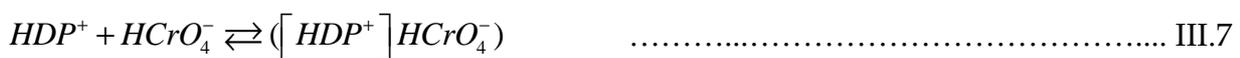
**Figure III.26 :** Effet de l'HDPB sur la détection électrochimique du chrome sur une EPC. Blanc (a), sur une EPC dans une solution 50  $\mu\text{M}$  de Cr(VI) (b) et Cr (VI) 50  $\mu\text{M}$ +25  $\mu\text{M}$  de HDPB (c). Potentiel d'accumulation +0,8V, (Ref: ESC, Aux: Pt)

La figure III.26 présente en (a) le signal enregistré à l'aide d'une EPC dans l'électrolyte support ; la courbe (b) représente le signal de Cr (VI) à la concentration de 50  $\mu\text{M}$  à l'EPC et la courbe (c) est le signal d'une solution contenant en plus de Cr (VI) 50  $\mu\text{M}$ , 25 $\mu\text{M}$  de HDPB toujours sur une EPC.

Sur la figure, le balayage effectué des potentiels positifs vers les potentiels négatifs, en absence des espèces Cr(VI) n'induit aucune réaction de réduction (courbe (a)). Par contre, en présence des ions chromate (courbe (b)) un pic correspondant à leur réduction apparaît dont l'intensité s'accroît jusqu'à un maximum situé vers - 0,1 V. Lorsque la solution de l'hexadécylpyridinium bromure de concentration 25 µM est ajoutée dans la cellule et le balayage de potentiel effectué dans la même plage de potentiel, il se produit un déplacement du pic précédent vers les potentiels anodiques corrélativement avec un accroissement de son intensité. Celle-ci est près de 3,25 fois plus importante comparée à la valeur d'avant ajout de l'hexadécylpyridinium bromure. Le déplacement du pic de réduction vers les potentiels positifs traduit une réduction beaucoup plus facile de l'espèce électroactive à cette électrode (Wang, 2006). En outre, l'apparition d'une nouvelle vague de réduction moins intense à 0,5 V. Compte tenu du diagramme de spéciation, les espèces susceptibles de se trouver dans le milieu sont HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> et H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, ce dernier n'étant pas électroactif (Welch et al., 2005). Les potentiels standards de réduction des différentes espèces de Cr (VI) étant presque identiques, (Cainelli and Cardillo, 1994), la réduction de ces espèces sur des substrats solides donne lieu à un seul pic de réduction.



En présence de l'hexadécylpyridinium bromure, ces anions forment vraisemblablement des paires d'ions avec les ions hexadécylpyridinium selon les équations suivantes :

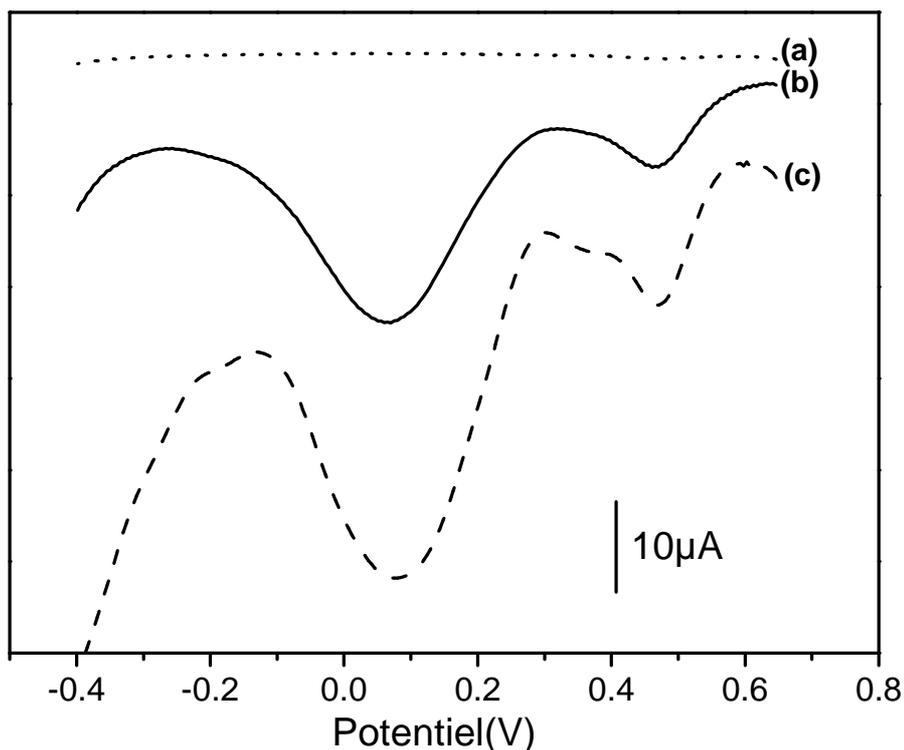


Ces paires d'ions en s'adsorbant à la surface active de l'électrode à pâte de carbone du fait des interactions hydrophobes et électrostatiques, se réduisent à des potentiels

différents, d'où l'apparition de deux pics de réduction sur le voltammogramme de la figure III.26.

#### III.2.3.4. Effet de la modification de la pâte de carbone par l'argile

L'effet de la modification de la pâte de carbone par l'argile sur le signal de réduction des ions chromate est présenté à la figure III.27.



**Figure III.27:** Effet de la modification de la pâte de carbone sur la réduction des ions Cr (VI) de concentration  $50\mu\text{M} + 25\mu\text{M}$  de HDPB; (a) électrolyte support; (b) EPC : 0,25g carbone+ liant ; (c) EPC (0,25g carbone / 0,03g argile sodique + liant), (Ref: ESC, Aux: Pt)

La courbe (a) représente le signal de l'électrolyte support. Les signaux (b) et (c) comparent la réduction des ions chromate respectivement sur une électrode à pâte de carbone et une électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile sodique Sa01-Na. L'examen de ces signaux obtenus après 5 minutes d'accumulation, suivie d'un balayage de potentiel de 0,7 V à -0,5 V permet de constater que sur chacune des deux électrodes, les

ions chromate se réduisent en deux étapes, autour de 0,5 et 0,1 V. Sur électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile sodique l'intensité du pic le plus réducteur est près de deux fois plus importante que sur électrode à pâte de carbone non modifiée.

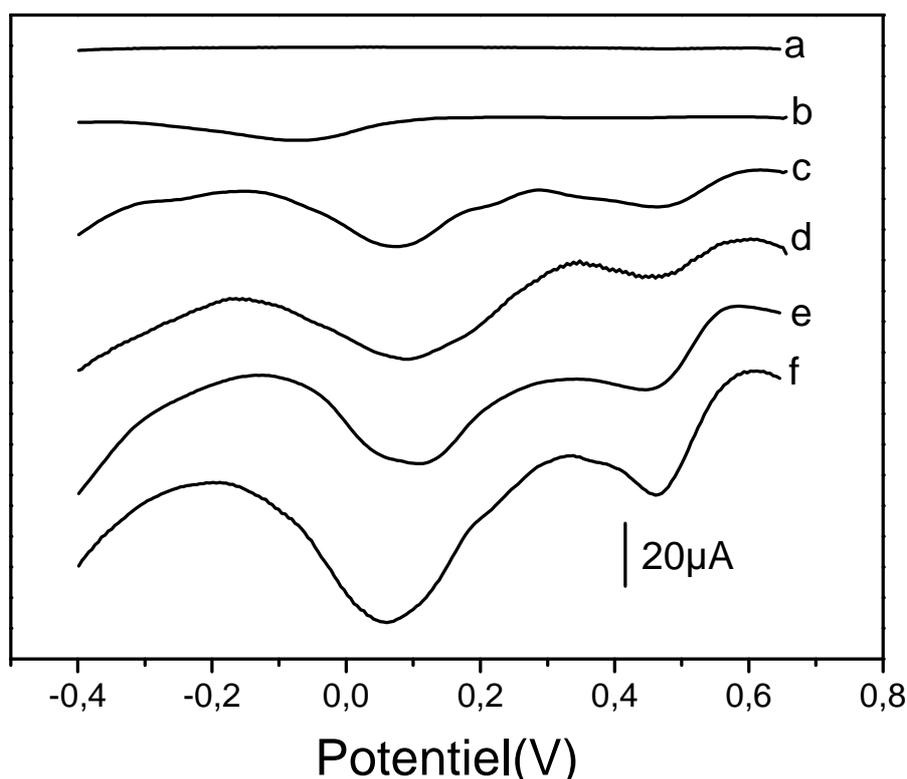
Ces observations suggèrent que deux principaux processus interviennent lors de l'électroanalyse de Cr (VI) à une électrode à pâte de carbone: la préconcentration ou accumulation des paires d'ions HDP<sup>+</sup>/ions chromate à l'électrode via le phénomène d'adsorption (*Kalcher et al., 1995 ; Svancara et al. 2001*), suivi de la réduction cathodique des espèces adsorbées. L'augmentation de l'intensité du signal enregistré sur l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile comparée au signal obtenu à l'électrode à pâte de carbone non modifiée peut s'expliquer par la présence du matériau argileux. En effet, divers autres travaux (*Atia, 2008 ; Choi et al., 2009b*) indiquent que les ions hecadécylpyridinium ont une bonne affinité avec les ions chromate. Des études cinétiques et thermodynamiques ont montré que l'adsorption de cet ion métallique sur les organoargiles s'effectue à travers un échange ion avec le contre ion du surfactant formant ainsi une paire d'ions. En solution, cette paire d'ion peut d'adsorber sur l'électrode par complexation ou s'intercaler entre les feuillets de l'argile utilisée pour la modification de l'électrode. Il en résulte alors un accroissement de l'intensité de pic de réduction des espèces Cr (VI) lors de l'enregistrement du signal à l'aide d'une électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile. Les paramètres qui gouvernent l'électroanalyse du Cr (VI) à une électrode à pâte de carbone modifiée ont par la suite été étudiés et optimisés.

### ***III.2.3.5. Préconcentration basée sur l'accumulation des paires d'ions chromate hexadécylpyridinium à une électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile et optimisation***

#### **a. Effet de la concentration de l'hexadécylpyridinium bromure**

L'utilisation de HDPB comme modifiant pour la formation sélective des paires d'ions à une EPC a été testée pour la détermination des ions chromate. L'influence de la concentration de HDPB sur la réduction électrochimique des ions chromate à une EPC modifiée par l'argile a donc été étudiée dans le but d'évaluer la concentration optimale du

tensio-actif en solution. La figure III.28 présente l'effet de la concentration de l'hexadécylpyridinium bromure sur la réduction électrochimique des ions chromate. La courbe (a) représente le signal de l'électrolyte support, tandis que les signaux (b), (c), (d), (e), et (f) représentent les réponses électrochimiques des ions Cr (VI) enregistrés en présence de HDPB à la concentration de 0; 12,5; 25; 37,5 et 50  $\mu\text{M}$  respectivement.



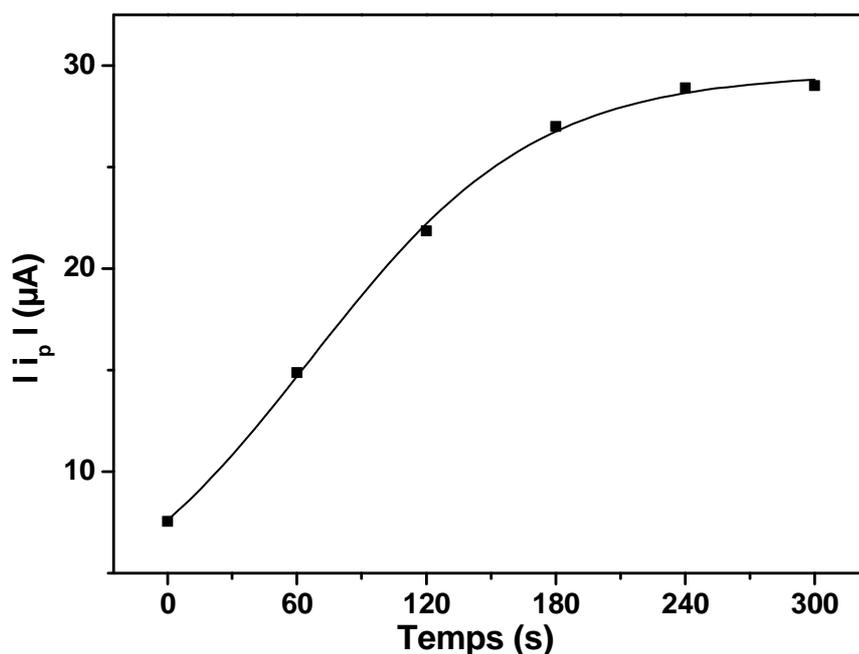
**Figure III.28:** Influence de la concentration de HDPB sur la réduction électrochimique des ions chromate sur une EPC modifiée: (a) blanc (électrolyte support), (b-f) Cr (VI)  $5 \cdot 10^{-5} + 0$ ; 12,5; 25; 37,5 et 50  $\mu\text{M}$  de HDPB; temps d'accumulation 300, (Ref: ESC, Aux: Pt)

L'examen de la figure III.28 montre qu'en l'absence de l'hexadécylpyridinium bromure (courbe b), un pic de réduction de faible intensité autour de  $-0,1\text{V}$  est obtenu. Cependant, en présence des ions hexadécylpyridinium de concentration croissante (courbe c-f), et pour une même concentration des ions chromate, deux pics de réduction sont observés au cours d'un balayage de potentiels de  $+0,7\text{ V}$  à  $-0,4\text{ V}$ , dont l'un celui situé autour de  $0,1\text{ V}$  était déjà visible sur le signal d'avant l'introduction du surfactant. Ce pic

se déplace anodiquement lorsque la concentration croît. La courbe (d), correspond à la concentration de l'hexadécylpyridinium bromure de 25  $\mu\text{mol/L}$  présente également 2 pics de réduction et un faible courant capacitif comparé aux courbes (e) et (f). Svancara et al. (2004) au cours de l'étude de la réduction du Cr (VI) en présence du 1-ethoxycarbonylpentadécyltriméthylammonium bromure ont également trouvé que 25  $\mu\text{mol/L}$  était la concentration maximale qui permettait une amélioration du signal recherché sans déformation de la ligne de base. Ainsi, la concentration de l'hexadécylpyridinium bromure de 25  $\mu\text{mol/L}$  a été conservée pour la suite des travaux.

### b. Effet du temps d'accumulation

Nous avons procédé à l'étude de l'effet du temps d'accumulation, car ce paramètre pourrait influencer le taux d'adsorption des ions chromate à la surface de l'électrode. La figure III.38 présente la variation de l'intensité du courant de pic de réduction en fonction du temps d'accumulation (0 à 300 secondes).

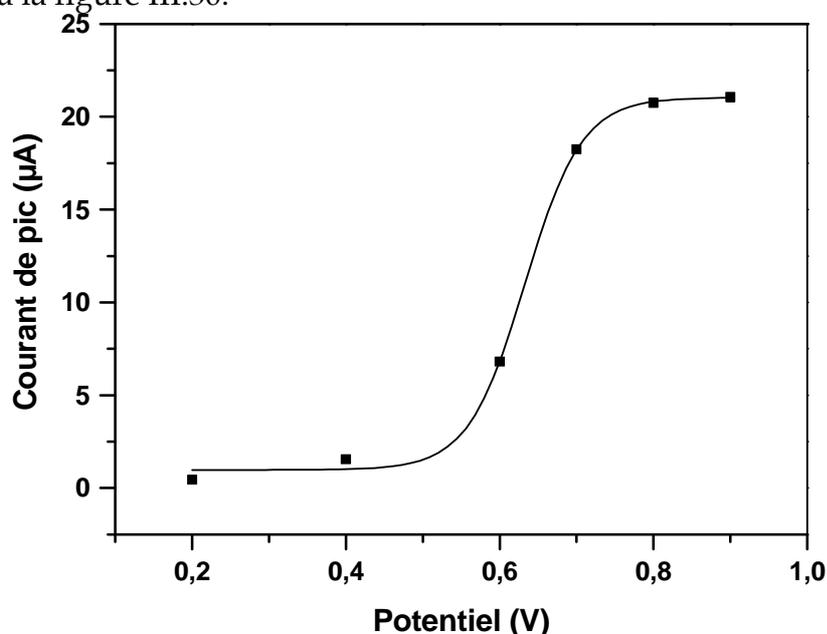


**Figure III.29:** Influence du temps d'accumulation sur la détection électrochimique des ions chromate de concentration  $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$  en milieu  $\text{NaCl } 0.1\text{M} + 0.1\text{M HCl} + 25\mu\text{M HDPB}$ .

L'analyse de cette figure montre que l'intensité du courant de pic avant accumulation, c'est-à-dire juste après immersion de l'électrode dans la cellule électrolytique contenant l'espèce électroactive dans l'électrolyte support n'est pas nulle. On peut relever qu'elle est égale à celle du signal obtenu sur électrode à pâte de carbone non modifiée. L'intensité du courant de pic de réduction des ions Cr (VI) augmente progressivement avec le temps d'accumulation jusqu'à environ 240 secondes, puis augmente très peu entre 240 et 300 secondes. Une durée d'accumulation beaucoup plus longue augmenterait la sensibilité, mais le choix du temps d'accumulation, et donc de l'analyse exige un compromis entre la sensibilité et la durée de l'analyse. Ainsi, il est apparu que 300 secondes correspondent au temps d'accumulation optimal pour l'électroanalyse des ions chromate à l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile.

### c. Effet du potentiel d'accumulation

Le choix du potentiel est fonction de la nature de l'élément à analyser et du milieu électrolytique (présence de un ou de plusieurs éléments dans la cellule). L'influence du potentiel d'accumulation sur l'intensité du courant de pic de réduction des ions chromate est présentée à la figure III.30.

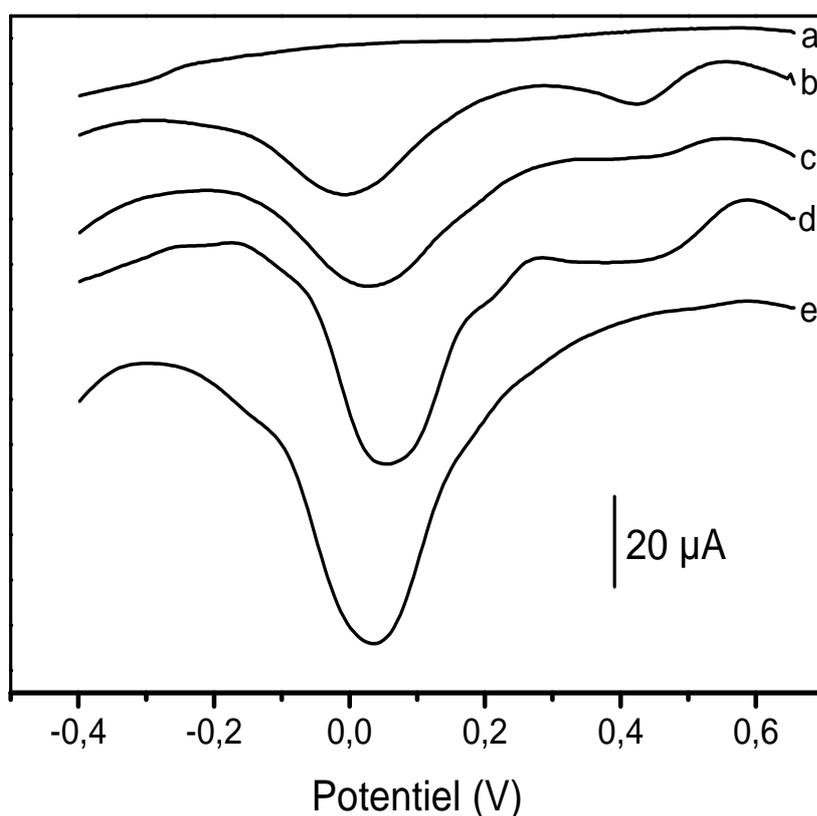


**Figure III.30:** Influence du potentiel d'accumulation sur la réponse électrochimique du Cr(VI)  $5 \times 10^{-5} M$  obtenue sur électrode à pâte de carbone modifiée par Sa01-Na en milieu  $0,1M HCl + 0,1M NaCl + 25\mu M HDPB$ .

La figure III.30 montre que l'intensité du courant de pic de réduction qui reste faible pour des valeurs de potentiels inférieurs à 0,5V, augmente brusquement entre 0,5 et 0,8 V, et demeure constante après cette valeur. Aussi, avons-nous choisi pour la suite des travaux 0,9 V comme valeur du potentiel d'accumulation.

#### d. Effet du pH du milieu de détection

La variation de l'intensité du courant de pic de réduction des ions Cr (VI) à l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile en fonction du pH du milieu a été étudiée dans l'optique d'évaluer l'effet de la concentration du milieu en proton sur la réaction électrochimique. La figure III.31 présente en (a) le signal de l'électrolyte support, les signaux (b- (e) représentent les réponses électrochimiques respectivement pour les valeurs de pH 1 ; 0,9 ; 0,8 et 0,4.



**Figure III.31:** Influence du pH sur la réponse électrochimique du Cr VI ( $5 \times 10^{-5}$  M) obtenue sur électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile sodique Sa01-Na en milieu 0,1 M NaCl + 25µM HDPB. Blanc (a) ; pH 1 (b) ; pH 0,9 (c) ; pH 0,8 (d); pH 0,4 (e). Temps d'accumulation 300 s.

L'examen de la figure III.31 montre que la réponse électrochimique dépend du pH du milieu et donc de l'abondance relative des ions hydrogénochromate et des ions dichromate en solution (Welch et al., 2005). En effet, il est bien connu dans la littérature (Svancara et al., 2004 ; Welch et al., 2005) que la variation de pH peut influencer l'équilibre chimique du chrome (IV) en milieu aqueux et donc les quantités relatives des espèces en solution peuvent changer en fonction du pH. En effet, en milieu acide il y a protonation du monochromate et l'équilibre chimique faisant intervenir l'ion hydrogénochromate et sa transformation mutuelle en dichromate selon les équations suivantes :



Les deux entités anioniques qui existent en solution acide selon les équations III.9-III.11, peuvent former des paires d'ions avec les cations de l'HDP<sup>+</sup> suivant les équations III.7 et III.8. Les équations III.9-III.11 ainsi que III.7 et III.8 peuvent être utilisées pour expliquer certains comportements observés sur les voltamogrammes dans la figure III. 31, tel que l'existence de deux pics dans les milieux testés.

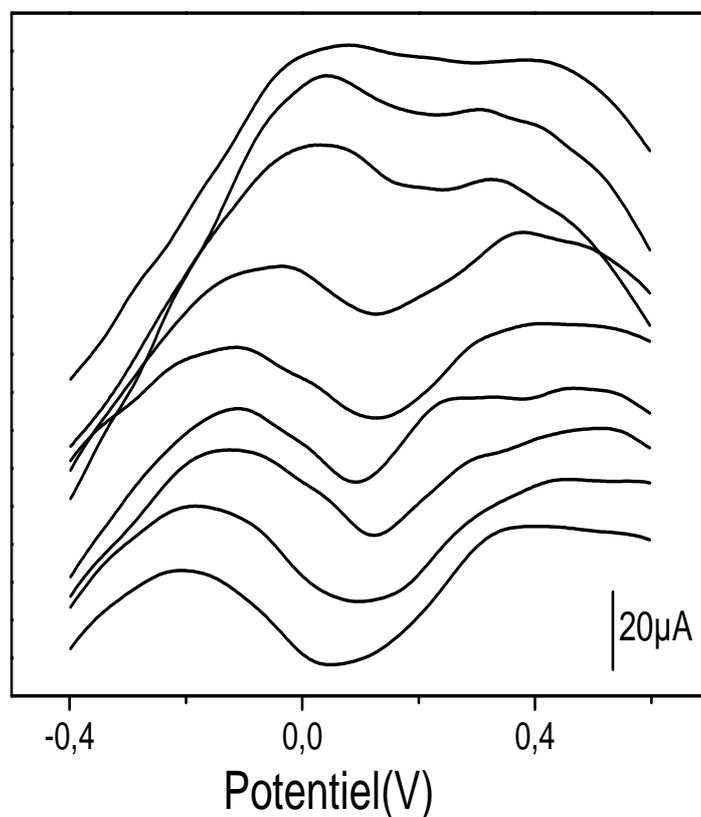
Bergamini et al. (2007), ont mis en œuvre un capteur pour la détection du chrome (VI) en utilisant une électrode à pâte de carbone imprimé modifiée par un film de poly-l-histidine. Ces auteurs ont constaté lors de l'analyse du chrome (VI) dans les conditions de pH très acide, que le processus de réduction des ions Cr (VI) est caractérisé par la présence de deux pics. De même, Svancara et al. en 2004 ont utilisé une électrode à pâte de carbone modifiée in situ par un surfactant cationique (Cétyltriméthylammonium bromure ou cétylpyridinium bromure), pour l'accumulation des ions chrome (VI) via son association avec les ions du tensioactif.

Les deux espèces dichromate et hydrogénochromate sont présentes en solution acide sous forme d'anion peuvent être accumulées à la surface de l'électrode à travers la formation des paires d'ions avec le cation du surfactant où elles sont réduites à des potentiels électrochimiques différents. En effet l'anion  $HCrO_4^-$  est l'espèce prédominante dans l'intervalle de pH 4-6, tandis qu'en milieu plus acide, il y a une augmentation des espèces polynucléaires telles que  $Cr_2O_7^{2-}$  (Svancara et al., 2004). La disparition du pic au potentiel 0,5V lorsque le pH diminue, correspondrait à la diminution de l'espèce  $HCrO_4^-$ . Par contre, pour des valeurs de pH plus faibles (pH 0,4) obtention d'un seul pic de réduction, traduirait donc la prédominance d'une seule espèce électroactive  $Cr_2O_7^{2-}$  en solution. Une telle interprétation correspond bien aux observations faites à la figure III.31. C'est par conséquent cette valeur de pH (0,4) qui sera utilisée pour la suite des travaux dans le but d'optimiser la détection des ions Cr (VI) en solution.

#### **e. Effet de la concentration des ions chromate**

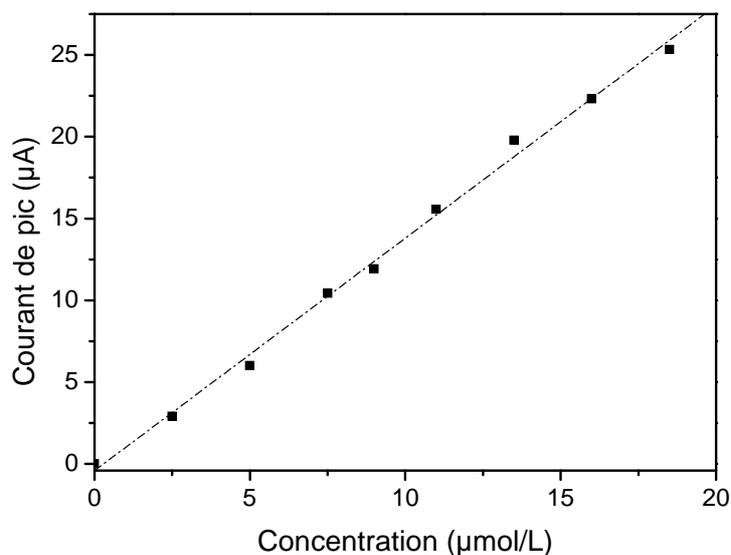
L'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile a été employée pour l'électroanalyse des quantités croissantes des ions Cr (VI) en milieu acide par voltammetrie impulsionnelle différentielle. Le milieu acide dans lequel l'espèce Cr(VI) est détectée est composé de NaCl 0,1M de HCl 0,2M et 25  $\mu$ M de l'hexadécylpyridinium bromure.

La figure III.32 présente les signaux enregistrés à l'aide cette électrode en milieu acide contenant entre 1 et 18,5  $\mu$ M de Cr (VI).



**Figure III.32 :** Influence de la concentration du Cr( VI ) sur la réponse électrochimique à L'EPC modifiée par l'argile sodique Sa01-Na en milieu 0.1M NaCl + 25μM HDPB, pH 0,4 ; temps d'accumulation 300 secondes.

L'effet de la concentration sur l'intensité du courant de pic est présenté à la figure III.33. Cette droite de calibration est linéaire dans l'intervalle de concentration de 1 à 18,5μM, avec comme pente 1,507 μA/μM et un coefficient de régression linéaire de 0,996. La limite de quantification est 1 μM et la limite de détection est estimée à  $6,5 \cdot 10^{-7}$  M sur la base du rapport signal-bruit de fond égale 3.



**Figure III.33:** Droite de calibration du Cr (VI) obtenue sur l'EPC modifiée, obtenue à partir de la figure III.31

La performance de cette électrode a été comparée avec d'autres électrodes utilisées pour la détection des ions chromate. A cet effet, les limites de détection obtenues à l'aide des différentes électrodes sont regroupées dans le tableau III.5.

**Tableau III.5:** Tableau comparatif de la limite de détection de quelques électrodes de la Littérature.

Electrodes	Limite de détection	Références
Or modifié	$8,5 \times 10^{-7}$ M	<i>Domínguez-Renedo et al. ; 2008</i>
Argent modifié	$4 \times 10^{-7}$ M	
Electrode de carbone modifiée par des nanoparticules d'or	2 µM	<i>Ming-Chih Tsai &amp; Po-Yu ; 2008</i>
Electrode à pâte de carbone modifiée par des surfactants	$5 \times 10^{-8}$ M	<i>Svancara et al., 2004</i>
Electrode à goutte de mercure	0,002 ng/ml	<i>Abbasi &amp; Bahiraei, 2012</i>
Electrode de carbone imprégnée modifiée par un film de poly-l-histidine	0,046 µmol/ L.	<i>Bergamini et al., 2007</i>
Electrode à goutte de mercure	$6,8 \times 10^{-9}$ M	<i>Safavi et al. ; 2006</i>

De l'examen de ce tableau, on peut voir que la limite de détection obtenue à l'aide de l'électrode à goutte de mercure est très basse, mais cette électrode est aujourd'hui de moins en moins utilisée à cause de la très forte toxicité du mercure. Les autres valeurs sont de même ordre de grandeurs que celle obtenue avec l'EPC modifiée par l'argile.

***CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES***

---

Ce travail avait pour objectif la synthèse des matériaux, leurs applications à l'adsorption de certains polluants des eaux, et à la détection électrochimique Cr (VI).

Pour y parvenir, une argile camerounaise de la famille des smectites provenant de Sabga, localité située dans la région du Nord-Ouest du Cameroun a été modifiée par intercalation du bromure d'hexadécylpyridinium et de l'hydroxy-aluminium respectivement. Un matériau composite, constitué de nanoparticules de dioxyde de titane enrobées sur l'alumine a été synthétisé. L'analyse structurale par les techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage, la mesure de la surface spécifique et la voltammétrie d'échange d'ions ont permis la caractérisation des matériaux synthétisés. Le 2,4-dinitrophénol, le 2,6-dinitrophénol et l'arsenic ont été choisis comme polluants modèles en vue d'apprécier l'efficacité des adsorbants élaborés.

Les quantités de 2,4-DNP et de 2,6-DNP fixées par les matériaux modifiés par intercalation de l'hexadécylpyridinium bromure et du polycation d'aluminium sont comparables à ceux des charbons actifs. Le modèle d'isotherme de Langmuir est celui qui décrit le mieux les données expérimentales, indiquant ainsi qu'il s'agit d'une adsorption monocouche. Les capacités d'adsorption de O-Sa01 et OI-Sa01 calculées selon l'équation de Langmuir sont 53,48 et 54,05 mg/g respectivement, et 43,10 et 43,67 mg/g pour l'adsorption du 2,6-DNP sur O-Sa01 et OI-Sa01 respectivement. Le calcul du « facteur de séparation »  $R_L$  indique que l'adsorption de ces composés nitrophénoliques est plus favorable sur le matériau IO-Sa01. Les paramètres cinétiques montrent que l'adsorption du 2,4-DNP et 2,6-DNP en solution aqueuse par adsorbants synthétisés est mieux décrit par le modèle cinétique de pseudo second ordre.

Les matériaux alumine-dioxyde de titane produits par imprégnation des nanoparticules de dioxyde de titane sur l'alumine, puis soumis à des traitements thermiques de 250 et 450°C pendant 4 heures ont été utilisés pour l'adsorption de l'arsenic en milieu aqueux. Le matériau  $Al_2O_3-TiO_2$  450°C, est plus efficace en milieu acide. Toutefois dans l'optique de son application pour le traitement des eaux potables, les investigations ont été menées à pH neutre. La capacité d'adsorption de As(V) est de 8,4 ; 6,9 et 8,9 mg/g  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3-TiO_2$  250° et  $Al_2O_3-TiO_2$  450° C respectivement à pH 6,5. Le

pH varie très peu au cours de l'adsorption, suggérant que le matériau peut être utilisé pour le traitement des eaux potables contaminées par l'arsenic. L'étude de l'interférence des anions tels que les ions phosphate, carbonate et sulfate et la silice a montré que les ions sulfate, carbonate et silicate n'ont presque pas d'effet sur l'adsorption de l'arsenic alors que les ions phosphate compétissent fortement avec l'arsenic surtout lorsque leurs concentrations augmentent.

L'utilisation de surfactant comme modifiant pour la formation sélective des paires d'ions à une électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile a été testée avec du bromure d'hexadécylpyridinium en vue de la détection des ions chromate. La procédure est basée sur la préconcentration de l'anion chromate sur une électrode à pâte de carbone modifiée, suivie de la réduction du Cr (VI) en Cr (III). Cette réduction est quantitative, et au cours de ce travail, des paramètres tels que la concentration du surfactant en solution, le temps d'accumulation, et la durée ont été optimisés, permettant ainsi d'atteindre une limite de détection des ions chromate de  $6,5 \times 10^{-7}$  M en solution aqueuse.

Enfin, cette étude se voulait une source importante d'informations sur la modification des argiles et de leurs applications. L'ensemble des résultats obtenus ouvre différentes perspectives.

Afin d'améliorer la sélectivité ou la capacité d'adsorption des argiles, il serait intéressant d'envisager l'association de l'argile et du dioxyde de titane pour la synthèse de matériaux composites. Ces matériaux seront obtenus par insertion des nanoparticules de dioxyde de titane entre les feuillets de l'argile. L'insertion du dioxyde de titane se fera après expansion des feuillets de l'argile à l'aide de molécules tensioactives telles que le l'hexadécylpyridinium bromure (HDPB) ou le cetyltriméthylammonium bromure (CTAB). Un traitement thermique à une température appropriée conduirait à l'obtention des matériaux composites poreux.

Les travaux sont en cours au laboratoire pour la synthèse de l'alumine  $\gamma$ , qui a une plus grande affinité pour l'arsenic. Il est également envisagé de réaliser plusieurs « coating » de nanoparticules de dioxyde de titane sur l'alumine synthétisé et d'effectuer des traitements thermiques différents, dans le but d'évaluer l'effet de ces deux paramètres sur le potentiel d'adsorption de ces matériaux. Les matériaux ainsi synthétisés devront

trouver des applications dans la fixation d'autres polluants comme le vanadium et les ions fluorure. Des tests d'adsorption en flux continu en utilisant l'approche RSSCT (Rapid small scale column tests) de Crittenden pour le design de la colonne et des paramètres d'écoulements dans les colonnes doivent être réalisés, afin simuler le comportement qu'une grande colonne à l'échelle de laboratoire avant d'envisager quelques applications à l'échelle industrielle.

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

---

- Abbasi, S. and Bahiraei, A. Ultra trace quantification of chromium (VI) in food and water samples by highly sensitive catalytic adsorptive stripping voltammetry with rubeanic acid. *Food Chemistry*, 133 (2012) 1075–1080
- Adraoui, I. and Amine, A. Determiation des métaux lourds par voie électrochimique. *Les Technologies de Laboratoire* **3** (2007) 16-21
- Ahmaruzzaman, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in colloid and interface Science*, 143 (2008) 48-67.
- Akçay, M. Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of p-chlorophenol adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **280** (2004) 299–304.
- Anpo, M.; Shima, T.; Kodama, S. and Kubokawa, Y. Photocatalytic hydrogenation of CH<sub>3</sub>COOH with H<sub>2</sub>O on small particles TiO<sub>2</sub>-size quantization effects and reaction intermediates, *Journal of Physical Chemistry*, **91** (1987) 4305-4310.
- Arfaoui, S.; Frini-Srasra; Srasra, E. Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays, *Desalination*, **222** (2008) 474-481.
- Atia Asem A., Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite, *Applied Clay Science*, **41**, (2008) 73– 84
- Azouani, R. Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, Thèse de Doctorat, Université Paris 13. Paris, France, 2009, 10.
- Badel, S. and Kurnianwan, T.A. Low-cost Adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review, *Journal of Hazardous Materials*. **97** (2003) 219-243.
- Bang, S.; Patel, M.; Lippincott, L. and Meng, X. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent. *Chemosphere* **60** (2005) 389–397
- Banković, P.; Mojović, Z.; Milutinović-Nikolić, A.; Jović-Jovičić, N.; Marinović, S. and Jovanović, D. Mixed pillared bentonite for electrooxidation of phenol. *Applied Clay Science* **49** (2010) 84–89.
- Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods, fundamentals and theory* 2<sup>nd</sup> edition, Ed. John Wiley & Sons, (2001) p 236-594.
- Bard, A.J. et Faulkner, L.R. *Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications*, Masson, Paris (1983) pp 1 – 246.

- Bavykin, D.V; Lapkin, A.A; Plucinski, P.K.; Friedrich, J.M.; Walsh, F.C. Bavykin, D., TiO<sub>2</sub> nanotube supported ruthenium (III) hydrated oxide: A highly active catalyst for selective oxidation of alcohols with oxygen. *Journal of Catalys*, **235** (2005) 10-17.
- Benhammou, A.; Yacoubi, A.; Nibou, L. and Tanouti, B. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite. *Journal of Hazardous Materials*, **140** (2007) 104-109.
- Bergamini, M.F.; dos Santos, D.P. and Zanoni, M.V.B. Development of a voltammetric sensor for chromium (VI) determination in wastewater sample. *Sensors and Actuators B*, **123** (2007) 902–908.
- Bessekhouad, Y.; Robert, D. and Weber, J.V. Synthesis of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *Journal of Photochemical and Photobiology A*, **157** (2003) 47-53
- Betega de Paiva, L.; Morales, A.R. and Valenzuela Diaz, F.R. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, **42** (2008) 8-24.
- Bissen, M.; Vieillard-Baron, M.M.; Schindelin, A.J. and Frimmel, F.H. TiO<sub>2</sub>-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples. *Chemosphere*, **44** (2001) 751-757.
- Bouberka, Z.; Khenifi, A.; Mahamed, H.; Haddou, B.; Belkaid, N.; Bettahar, N. and Derriche, Z. Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, **162** (2009) 378–385.
- Bouwe, R.G.B.; Tonle, I.K.; Letaief, S.; Ngameni, E. and Detellier, C. Structural characterisation of 1,10-phenanthroline–montmorillonite intercalation compounds and their application as low-cost electrochemical sensors for Pb(II), detection at the sub-nanomolar level. *Applied Clay Science*, **52** (2011) 258–265
- Burke, L.D. and Nugent, P.F. Dichromate reduction on gold and platinum electrodes in aqueous acid-solutions. *Electrochimica Acta*, **42** (1997) 399-411.
- Cabatingan, L.K.; Agapay, R.C.; Rakels, J.L.L.; Ottens, M. and van der Wielen, L.A.M. Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters. *Industrial Engineering Chemical Research*, **40** (2001) 2302–2309.
- Caillère, S.; Henin, S. et Rautureau, M. Les argiles, Eds SEPTIMA, Paris, 1989, 126 p.
- Cainelli, G. and Cardillo G. Chromium Oxidations in Organic Chemistry. Springer Verlag, (1994) Berlin, pp. 1–7.

- Calvet, R. Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris, 2003.
- Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, J.M.; Molina, R. and Moreno S. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catalysis Today*, **107** (2005a) 126–132
- Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, J.M.; Molina, R. and Moreno, S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al–Ce–Fe. *Water Research* **39** (2005b) 3891–3899
- Carriazo, J.G.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A.; Moreno, S. and Molina, R. Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions. *Applied Catalysis A: General* **317** (2007) 120–128.
- Changchaivong, S. and Khaodhiar, S. Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite. *Applied Clay Science*, **43** (2009) 317–321
- Chen, B.; Huang, W.; Mao, J. and Shaofang, L. Enhanced sorption of naphthalene and nitroaromatic compounds to bentonite by potassium and cetyltrimethylammonium cations. *Journal of Hazardous Materials*, **158** (2008) 116–123.
- Chen, J. and Zhu, L. Catalytic degradation of Orange II by UV-Fenton with hydroxyl-Fe-pillared bentonite in water. *Chemosphere*, **65** (2006) 1249–1255.
- Chen, X. Titanium Dioxide Nanomaterials and their energy applications, *China Journal of Catalysis*, **30** (2009) 839–851.
- Chianese, A.; Stoller, M.; Festuccia, A. and Matteoni, L. Removal of arsenic (V) from aqueous solutions by using a bed of titanium dioxide coated granules, *to be published*
- Chirchi, L. and Ghorbel, A., Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Applied Clay Science*, **21** (2002) 271– 276
- Choi, H.D.; Cho, J.M.; Baek, K.; Yang, J.S. and Lee, J.Y. Influence of cationic surfactant on adsorption of Cr (VI) onto activated carbon. *Journal of Hazardous Matererials*, **161** (2009) 1565–1568.
- Choi, H.D.; Jung, W.S.; Cho, J.M.; Ryu, B.G.; Yang, J.S. and Baek, K. Adsorption of Cr (VI) onto cationic surfactant-modified activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **166** (2009) 642–646.
- Choi, H.D.; Shin, M.C.; Kim, D.H., Jeon C.S. and Baek K. Removal characteristics of reactive black 5 using surfactant-modified activated carbon, *Desalination*, **223** (2008) 290–298.

- Couderc G. Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux. Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, Suisse (2002).
- Damardji, B.; Khalaf, H.; Duclaux, L. and David, B. Preparation of TiO<sub>2</sub>-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterisation, and adsorption of a textile azo dye, *Applied Clay Science*, **44** (2009) 201-205
- Danilov, F.I.; Protsenko V.S. *Russian Journal of Electrochemistry*, 34 (1998) 276.
- De Flora, S. and Wetterhahn, K.E. Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *Life Chemist Reports*, **7** (1989) 169- 244.
- Decarreau, A. Matériaux argileux: Structure, propriétés et applications Ed. SMFC GFA, Paris, (1990) 587p.
- Dionex, (1996). Determination of Cr(VI) in water, wastewater and solid waste extracts, Technical Note 26 LPN 34398-011M7/96, Dionex Corporation,.
- Duchet, J.; Gerard, J.F.; Chapel, J.P. and Chabert, B. Grafting alkylchlorosilanes onto silica from solution for adhesion enhancement. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **14** (2000) 691-718,
- Duong, L.; Bostrom, G.; Kloprogge, T. and Frost, R. the distribution of Ga in Ga- pillared montmorillonite: A transmission electron microscopy and microanalysis study. *Microporous and Mesoporous Materials*, **82** (2005)165-172.
- Duranoglu, D.; Trochimczuk, A.W. and Beker, U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer, *Chemical Engineering Journal* **187** (2012) 193-202
- Dutta, P.K.; Pehkonen, S.O.; Sharma, V.K. and Ray, A.K. Photocatalytic oxidation of arsenic (III): evidence of hydroxyl radicals. *Environmental Science Technology*, **39** (2005)1827-1834.
- Dutta, P.K.; Ray, A.K.; Sharma, V.K. and Millero, F.J. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **278** (2004) 270–275.
- Dvininov, E; Popovici, E; Pode, R; Coheci, L; Barvinschi, P. and Nica, V. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>-pillared Romanian clay and their application for azoic dyes photodegradation. *Journal of Hazardous Materials*, **167** (2009)1050-1056.
- Eid, A.H.; Keshtkar, H. and Zahir, K.O. Characterization and treatment of the soil of an industrial site contaminated with chromium (VI). *Journal of Environmental Science Health*, **1** (1996) 227-247.

- Erdermoğlu, M.; Erdermoğlu, S.; Sayilkan, F.; Akarsu, M.; Şener, Ş. and Sayilkan, H. Organofunctional modified pyrophyllite: preparation characterization and Pb (II) ion adsorption property. *Applied Clay Science*, **27** (2004) 41– 52.
- Frost, R. L.; Parker, R.W. Drift spectroscopy for determination of organic on montmorillonite, *Mikrochimica Acta suppl.*, **14** (1997) 691-692
- Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* **238** (1972) 37–38.
- Gautier, M. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. thèse de Doctorat, Université d'Orléans, Orléans, France, 2008.
- Genc, F.H.; Tjell, J.C. and McConchie, D. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud. *Environmental Science Technology*, **38** (2004) 2428–2434.
- Ghosh, G.; Bhattacharya, P.K. Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration. *Chemical Engineering Journal*, **119** (2006) 45–53.
- Grim, R. E. Clay mineralogical, Mac Grow Hil Compagny (1968) New-York.
- Guan, X.; Du, J.; Meng, X.; Sun, Y.; Sun, B.; Hu, Q. Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **215– 216** (2012) 1– 16
- Guerra, D.L.; Oliveira, H.C.P.; Corrêa da Costa, P.C.; Viana, R.R.; Airoidi, C. Adsorption of chromium (VI) ions on Brazilian smectite: Effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation. *Catena*, **82** (2010) 35–44.
- Guimarães, A.; De, M. F.; Ciminelli, V.S.T.; Vasconcelos, W.L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. *Applied Clay Science*, **42** (2009) 410–414.
- Gupta, A.; Yunus, M. and Sankararamakrishnan, N. Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres – A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems, *Chemosphere* **86** (2012) 150–155.
- Haghseresht, F.; Lu, G. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal reject-derived adsorbents, *Energy Fuels*, **12** (1998) 1100-1107.
- Han, C.; Li, H.; Pu, H.; Yu, H.; Deng, L.; Huang, S.; Luo, Y. Synthesis and characterization of mesoporous alumina and their performances for removing As (V). *Chemical Engineering Journal* **217**, (2013) 1-9.

- He, H.; Ma, Y.; Zhu, J.; Yuan, P. and Qing, Y. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied Clay Science*, **48** (2010) 67–72.
- Ho, Y.S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34** (1999) 451–465.
- Ho, Y.S.; McKay, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat. *Journal of Chemical Engineering*, **76** (1998) 822–826.
- Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y.; McKay, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and Purification Methods*, **29** (2000) 189–232.
- Hu, B. and Luo, H. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. *Applied Surface Science*, **257** (2010) 769–775
- Hug, S.J. and Leupin, O. Iron-catalyzed oxidation of arsenic (III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction. *Environmental Science Technology*, **37** (2003) 2734-2742
- Jagadale, T.C.; Takale, S.P.; Sonawane, R.S.; Joshi, H.M.; Patil, S.I.; Kale, B.B.; Ogale, S.B. N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle based visible light photocatalyst by modified peroxide sol-gel method. *Journal of Physical Chemistry*, **112** (2008) 14595-14602
- Jain, C.K. and Ali, I. Arsenic: Occurrence, Toxicity and Speciation Techniques. *Water Research*, **34** (2000) 4304-4312.
- Jegadeesan, G.; Al-Abed, S.R.; Sundaram, V.; Choi, H.; Scheckel, K.G.; Dionysiou, D.D. Arsenic sorption on TiO<sub>2</sub> nanoparticles: size and crystallinity effects. *Water Research*, **44** (2010) 965-973.
- Jezequel, H.; Chu, K.H. Removal of arsenate from aqueous solution by adsorption onto titanium dioxide nanoparticles, *Journal of Environmental Science Health Part A*, **41** (2006) 1519-1528.
- Jeong, Y.; Maohong, F.; Leeuwen, J.V.; Belczyk, J.F. Effect of competing solutes on arsenic(V) adsorption using iron and aluminum oxides, *Journal of Environmental Sciences* **19** (2007) 910–919
- Jiang, J.Q.; Cooper, C. and Ouki, S. Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption, *Chemosphere*, **47** (2002) 711-716.
- Jieumboué, T.A.; Ngameni, E.; Walcarius, A. Thiol-functionalized porous clay heterostructures (PCHs) deposited as thin films on carbon electrode: towards mercury (II) sensing. *Sensors and Actuators B*, **121** (2007) 113-123.

- Jin, Y.; Liu, F.; Tong, M.; Hou Y. Removal of arsenates by cetyltrimethylammonium bromide modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* **227-228** (2012) 461-468
- Kadirvelu, K. and Namasivayam, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research*, **7** (2003) 471-478.
- Kannan, N. and Sundaram, M.M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study. *Dyes and Pigments*, **51** (2001) 25-40.
- Kasama, T.; Watanabe, Y.; Yamada, H.; Murakami, T. Sorption of phosphates on Al-pillared smectites and mica at acidic to neutral pH. *Applied Clay Science*, **25** (2004)167–177.
- Khalaf, H.; Bouras, O.; Perrichon, V. synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Materials*, **8** (1997)141-150.
- Kimbrough, D.E.; Cohen, Y.; Winer, A.M.; Creelman, L. and Mabuni, C.A. Critical assessment of chromium in the environment, *Crit. Rev. Environmental Science Technology*, **29** (1999) 1–46.
- Ko, C.H.; Fan, C.; Chiang, P.O.; Wang, M.K. and Lin K.C., *p*-Nitrophenol, phenol and aniline sorption by organo-clays. *Journal of Hazardous Materials*, **149** (2007) 275-282.
- Kozłowski, C.A. and Walkowiak, W., Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. *Water Research*, **36** (2002) 4870–4876.
- Krishna, B.S.; Murty, D.S.R. and Jai Prakash, B.S., Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science*, **20** (2001) 65-71.
- Krishna, B.S.; Murty, D.S.R. and Prakash, B.S.J., Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay. *Journal of Colloids Interface Science*, **229** (2000) 230-236.
- Kula, P.; Navrátilová, Z.; Kulová, P. and Kotoucek, M., Sorption and determination of Hg (II) on clay modified carbon paste electrodes. *Analytica Chimica Acta*, **385** (1999) 91.
- Lahav, N.; Shani, U. and Shabtai, J. Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **26** (1978) 107-115.
- Lahodny, S. and Khalaf, H. Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays. *Applied Clay Science*, **8** (1994) 405-415.

- Letaief, S.; Tonle, I.K.; Diaco, T. and Detellier, C. Nanohybrid materials from interlayer functionalization of kaolinite. Application to the electrochemical preconcentration of cyanide. *Applied Clay Science*, **42** (2008) 95–101.
- Li, H.; Teppen, B.J.; Johnston, C.T. and Boyd S.A. Thermodynamic of nitroaromatic compound adsorption from water by smectite clay. *Environmental Science and Technology*, **38** (2004) 5433-5442.
- Li, J.; Miao, X.; Hao, Y.; Zhao, J.; Sun, X. and Wang, L. Synthesis, amino-functionalization of mesoporous silica and its adsorption of Cr (VI). *Journal of Colloid Interface Science*, **318** (2008) 309-314.
- Li, Y.; Yue, Q.Y. and Gao B.Y. Effect of humic acid on the Cr (VI) adsorption onto Kaolin. *Applied Clay Science*, **48** (2010) 481–484
- Li, Z.; Alessi, D.; Zhang, P. and Bowman, R.S. Organo-Illite as a Low Permeability Sorbent to Retard Migration of Anionic Contaminants. *Journal of Environmental Engineering*, **128** (2002) 583-587.
- Lin, S.H. and Juang, R.S. adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management* **90** (2009) 1336-1349.
- Lui, S.; Yang, J. H. and Choy, J.H. Microporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanosols pillared montmorillonite for photocatalytic decomposition of methyl orange, *Journal of Photochemistry. Photobiology A: Chem.* **179** (2006) 75-80.
- Ma, J. and Zhu, L. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano–organo-bentonite from water. *Journal of Hazardous Materials*, **136** (2006) 982–988.
- Macwan, D.P.; Balasubramanian, C.; Dave, P.N. and Chaturvedi, S. Thermal plasma synthesis of nanotitania and its characterization. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011), doi:10.1016/j.jscs.2011.07.009
- Madejova, J.; Komadel, P. and Cícel, B. Infrared study of octahedral site populations in smectites. *Clay Minerals*, **29** (1994) 319-326.
- Manohar, D.M.; Noeline, B.F. and Anirudhan, T.S. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase, *Applied Clay Science*, **31** (2006) 194–206.
- Manohar, D.M.; Noeline, B.F. and Anirudhan, T.S. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase. *Applied Clay Science*, **31** (2006)194-206.

- Matis, K.A. and Mavros, P. Recovery of metals by ion flotation from dilute aqueous solutions. *Separation and Purification Methods* **20** (1991) 1–48.
- Mays, D. E. and Hussam, A. Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment—A review. *Analytica Chimica Acta*, **646** (2009) 6–16.
- Mohan, D. and Pittman, C.U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials* **137** (2006) 762–811
- Mohan, D., Singh, K.P. and Singh, V.K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **44** (2005) 1027–1042.
- Mohan, D., Singh, K.P. and Singh, V.K. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *Journal of Hazardous Materials*. **135** (2006) 280–295.
- Nabi, D., Aslam, I. and Qazi, I.A. Evaluation of the adsorption potential of titanium dioxide nanoparticles for arsenic removal. *Journal of Environmental Science China*, **21** (2009) 402–408.
- Navrátilová, Z. and Kula, P. Cation and Anion Exchange on Clay Modified Electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*. **4** (2000) 342–347.
- Ng, J.C.; Wang, J. and Shraim, A. A Global Health Problem Caused by Arsenic From Natural Sources. *Chemosphere*, **52** (2003) 1353–1359.
- Ngameni, E.; Tonlé, I. K.; Apohkeng, J.T.; Bouwé, R.G.B; Jieumboué, A.T. and Walcarius, A. Permselective and preconcentration properties of a surfactant-intercalated clay modified electrode. *Electroanalysis*, **18** (2006) 2243–2250.
- Ngaotrakanwivat, P; Tatsuma, T; Saitoh, S; Ohko, Y. and Fujisawa, R. Charge–discharge behavior of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> photocatalysis systems with energy storage ability. *Journal of Physical Chemistry*, **5** (2003) 3234–3237.
- Niu, H.Y.; Wang, J.M.; Shi, Y.L.; Cai, Y.Q. and Wei, F.S. Adsorption behavior of arsenic onto protonated titanate nanotubes prepared via hydrothermal method. *Microporous and Mesoporous Materials*, **122** (2009) 28–35.
- Occelli, M.L.; Auroux, A. and Ray G.J. physicochemical characterization of a Texas montmorillonite pillared with polyoxocations of aluminum. II. NMR and microcalorimetry results. *Microporous and Mesoporous Materials*, **39** (2000) 43–56.

- Ogawa, M.; Okutomo, S. and Kuroda, K. Control of interlayer microstructures of a layered silicate by surface modification with organosilanes, *Journal of American Chemistry Society*, **120** (1998) 7361-7362.
- Ohko, Y.; Saitoh, S.; Tatsuma, T. and Fujishima, A., Photoelectrochemical anticorrosion and self-cleaning effects of a TiO<sub>2</sub> coating for type 304 stainless steel. *Journal of Electrochemistry Society*, **148** (2001) 24-28.
- Ottobong, E. Chemistry of Cr in some Swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **21** (1990) 687- 703.
- Paniagua, A.R.; Vazquez, M.D.; Tascon, M.L. and Sanchez Batanero, P. Determination of chromium(VI) and chromium(III) by using a diphenylcarbazide-modified carbon paste electrode. *Electroanalysis*, **5** (1993) 155.
- Parga, J.R.; Cocke, D.L.; Valverde, V.; Gomes, J.A.G.; Kesmez, M.; Moreno, H.; Weir, M. and Mencer, D. Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic. *Chemical Engineering Technology*, **28** (2005) 605–612.
- Park, D.; Yun, Y.S. and Park, J.M. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. *Chemosphere*, **60** (2005)1356–1364.
- Pédro, G. (1994), Les minéraux argileux dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. *Duchaufour Ph. et Southier B. Masson*, Paris 665p.
- Pena, M.; Meng, X.G.; Korfiatis, G.P. and Jing, C.Y. Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide. *Environmental Science Technology*, **40** (2006) 1257–1262.
- Pérez-Quintanilla, D.; del Hierro, I.; Fajardo, M. and Sierra, I. Cr(VI) adsorption on functionalized amorphous and mesoporous silica from aqueous and non aqueous media. *Materials Research Bulletin* **42**, (2007)1518-1530.
- Petit, S. ; Robert, J. L.; Deccareau, A. ; Besson, G. ; Graudy, O. and Martin, F. Apport des méthodes spectroscopiques à la caractérisation des phyllosilicates2/1. Bull centres rech. Explor-prod.Elf A quitaine **19** (1995) 119
- Pinnavaia, T.J. Layer cross-linking in pillared clay. *Journal of American Chemistry Society*, **107** (1985) 7222–7223.
- Pirilä, M.; Martikainen, M.; Ainassaari, K.; Kuokkanen, T. and Keiski, R.L. Removal of aqueous As (III) and As (V) by hydrous titanium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, **353** (2011) 257–262.

- Puls, R.W.; Clark, D.A.; Paul, C.J. and Vardy, J. Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water. *Journal of Soil Contamination*, **2** (1994) 203-224.
- Quintelas, C.; Rocha, Z.; Silva, B.; Fonseca, B.; Figueiredo, H. and Tavares, T. Removal of Cd (II), Cr (VI), Fe (III) and Ni (II) from aqueous solutions by an *E. coli* biofilm supported on kaolin. *Chemical Engineering Journal*, **149** (2009) 319–324.
- Ragouilliaux, A. Etude rhéophysique de systèmes émulsions inverses / argile organophile. Applications aux boues de forage pétrolier. Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 2007
- Reddy, K.R.; Parupudi, U.S.; Devulapalli, S.N. and Xu, C.Y. Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics. *Journal Hazardous Materials*, **55** (1997) 135.
- Reese, Jr. G.R. (1998) - Arsenic. U.S Geological Survey. Web site, <http://minerals.usps.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/160498.pdf> site consulté le 28 septembre 2015
- Roberts, M.G.; Li, H.; Teppen, B.J. and Boyd, S.A. Sorption of nitroaromatic by ammonium-and organic ammonium-exchanged smectite: shifts from adsorption/complexation to a partition-dominated process. *Clays and Clay Minerals*, **54** (2006) 426-434.
- Roundhill, D.M. and Koch, H.F. Methods and techniques for the selective extraction and recovery of oxoanions. *Chemistry Society Review*, **31** (2002) 60–67.
- Ruotolo, L.A.M. and Gubulin, J.C. Chromium (VI) reduction using conducting polymer films, *Reactive and Functional Polymers*, **62** (2005) 141–151.
- Samal, S. and Park, D.W. Nano-particle synthesis of titanium oxides from ilmenite in a thermal plasma reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, **90** (2012) 548-554.
- Sarin, V. and Pant, K.K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus. *Bioresource Technology*, **97** (2006) 15-20.
- Sarkar, A.; Ram, B. and Mukherjee, A. *Journal of Indian Environmental Protection*. **19** (1999)11.
- Schiewer, S. and Volesky, B. Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of divalent metals and protons. *Environmental Science and Technology*, **31** (1997) 1863-1871.
- Semaltianos, N.G.; Logothetidis, S.; Frangis, N.; Tsiaoussis, I.; Perrie, W. Dearden, G. and Watkins, K.G. Laser ablation in water: A route to synthesize nanoparticles of titanium monoxide, *Chemical Physics Letters*, **496** (2010) 113–116

- Shaalan, H.; Sorour, M. and Tewfik, S. Simulation and optimization of a membrane system for chromium recovery from tanning wastes, *Desalination*, **14** (2001) 315–324.
- Sonawane, S.; Chaudhari, P.; Ghodke, S.; Ambade, S.; Gulig, S.; Mirikar, A. and Bane, A. Combined effect of ultrasound and nanoclay on adsorption of phenol, *Ultrasonics Sonochemistry*, **15** (2008)1033–1037.
- Song, Z.; Williams, C.J. and Edyvean, R.G.J. Sedimentation of tannery wastewater. *Water Research*, **34** (2000) 2171–2176.
- Spanos, N.; Georgiadou, I. and Lycourghiotis, A. Investigation of rutile, anatase, and industrial titania/water solution interfaces using potentiometric titration and microelectrophoresis. *Journal of Colloids Interface Science*, **172** (1995) 374-382.
- Sposito, G. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems. *Chimia*, **43** (1989) 169-176
- Svancara, I.; Foret, P. and Vytras, K. A study on the determination of chromium as chromate at a carbon paste electrode modified with surfactants. *Talanta*, **64** (2004) 844.
- Talidi, A. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Maroc (2006).
- Tan, I.A.W.; Ahmad, A.L. and Hameed, B.H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **164** (2009) 473-482.
- Taylor, R.W.; Shen, S.; Bleam, W.F. and Tu, S. chromate removal by dithionite-reduced clays: evidence from direct x-ray adsorption near edge spectroscopy (xanes) of chromate reduction at clay surfaces. *Clays and Clays Minerals*, **48** (2000) 648.
- Tcheumi, H.L.; Tonle, I.K.; Ngameni, E. and Walcarius, A., Electrochemical analysis of methylparathion pesticide by a gemini surfactant-intercalated clay-modified electrode, *Talanta* **81** (2010) 972-979.
- Tchomgui-Kanga, E.; Alonzo, V.; Nansu-Njiki, C.P.; Audebrand, N.; Ngameni, E. and Darchen, A. Preparation and characterization of charcoals that contain dispersed aluminum oxide as adsorbents for removal of fluoride from drinking water. *Carbon*, **48** (2010) 333–343.
- Tertis, M.C.; Ionescu, F. and Jitaru, M. Equilibrium study on adsorption processes of 4-nitrophenol and 2,6-dinitrophenol onto granular activated carbon, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia*, LIV **3** (2009) 203 – 213.
- Thacker, U.; Parikh, R.; Shouche, Y. and Madamwar, D. Hexavalent chromium reduction by *Providencia* sp., *Process Biochemistry* **41** (2006) 1332–1337

- Tonle, I.K., Capteurs électrochimiques à base d'argiles smectitiques camerounaises fonctionnalisées par les groupements thiol et amine : Elaboration, caractérisation et applications au piégeage des métaux lourds à effet polluant. Thèse de Doctorat Ph.D Université de Yaoundé 1, Yaoundé, Cameroun (2004).
- Tonle, I.K.; Ngameni, E.; Njopwouo, D.; Carteret, C. and Walcarius, A. Functionalization of natural smectite-type clays by grafting with organosilanes: physico-chemical characterization and application to mercury (II) uptake, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 4951–4961.
- Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P. and Boutevin, B. Living Radical ab Initio Emulsion Polymerization of n-Butyl Acrylate by Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP), Use of Persulfate as Both Initiator and Oxidant. *Macromolecules*, **40** (2007) 6076-6084.
- Ubago-Perez, R.; Carrasco-Marin, F.; Fairen- Jimenez, D. and Moreno-Castilla, C. Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones, *Microporous and Mesoporous Materials* **92** (2006) 64-70.
- Vazquez, A.; López, M.; Kortaberria, G.; Martín, L. and Mondragon, I. Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. *Applied Clay Science*, **41** (2008) 24–36.
- Wang, J. Analytical electrochemistry, Wiley VCH, ISBN 0-471-28272-3 2<sup>nd</sup> Ed, 2000
- Wang, X.; Zhuang, J.; Peng, Q. and Li, Y.D. A general strategy for nanocrystal synthesis, *Nature* **437** (2005) 121-124
- Weckhuysen, B.M.; Wachs, C.P. and Schoonheydt, R.A. Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. *Chemical Review*, **96** (1996) 3327-3349.
- Welch, C.M.; Nekrassova, O. and Compton, R.G. Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: reaction mechanism and analytical applications, *Talanta* **65** (2005) 74.
- The World Health Organization, 1993. Guidelines for Drinking-water Quality, vol. 1. WHO, Geneva.
- Wu, X.W.; Ma H.W. and Zhang Y.R. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by a mesoporous aluminosilicate synthesized from microcline, *Applied Clay Science* **48** (2010) 538–541
- Xu, Z. and Meng X. Size effects of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on As (V) and As (III) adsorption and As (III) photooxidation. *Journal of Hazardous Materials*, **168** (2009) 747–752
- Xu, Z. and Meng, X. Size effects of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on As(V) and As(III) adsorption and As(III) photooxidation, *Journal of Hazardous Materials*, **168** (2009) 747–752

- Xue, W.; He, H.; Zhu, J. and Yuan, P. FTIR investigation of CTAB–Al–montmorillonite complexes, *Spectrochimica Acta Part A*, **67** (2007) 1030–1036.
- Zhang, H. and Banfield, J.F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>, *Journal Physical Chemistry B*, **104** (2000) 3481 -3487.
- Zhang, Y.; Yang, M.; Dou, X.M; He, H. and Wang, D.S. Arsenate adsorption on an Fe–Ce bimetal oxide adsorbent: role of surface properties. *Environmental Science Technology*, **39** (2005) 7246–7253.
- Zhao, H.; Jaynes, Z.F. and Vance, G.F. Sorption of the ionizable organic compound, dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid), by organo-clays, *Chemosphere* **33** (1996) 2089-2100.
- Zhou, Q.; He, H.P.; Zhu, J.X.; Shen, W.; Frost, R.L. and Yuan, P. Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA-pillared montmorillonite—Implications for water purification. *Journal of Hazardous Materials*, **154** (2008a) 1025–1032.
- Zhou, Q.; Xi, Y.; He, H. and Frost, R.L. Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed p-nitrophenol on HDTMA organoclay-implications for the removal of organic pollutants from water. *Spectrochimica Acta Part A*, **69** (2008b) 835-841.
- Zhu, J.; Zhu, L.; Zhu, R. and Chen, B. Microstructure of organo-bentonites in water and the effect of steric hindrance on the uptake of organic compounds, *Clays and Clay Minerals*, **56** (2008)144-154.
- Zhu, L.; Zhu, R.; Xu, L. and Ruan, X. Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA–montmorillonite hybrids. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **304** (2007) 41–48
- Zhu, M.X.; Ding, K.Y.; Xu, S.H. and Jiang, X. Adsorption of phosphate on hydroxyaluminum- and hydroxyiron-montmorillonite complexes. *Journal of Hazardous Materials*, **165** (2009) 645–651
- Zhu, R. ; Zhu, L. ; Zhu, J. ; Ge, F. and Wang, T. Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB–Al<sub>13</sub> intercalated bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, **168** (2009)1590-1594.
- Zhu, R.; Wang, T.; Ge, F.; Chen, W. and You, Z. Intercalation of montmorillonite with both CTMAB and Al<sub>13</sub>, *Journal of Colloid and Interface Science*, **335** (2009) 77-83
- Zhu, R.; Zhu, L. and Xu, J. Structure of cetyltrimethylammonium intercalated hydrobiotite. *Applied Clay Science*, **42** (2008) 224– 231.
- Zhu, R.; Zhu, L. and Xu, L. Sorption characteristics of CTMA–bentonite complexes as controlled by surfactant packing density. *Colloid Surface A*, **294** (2007) 221-227.

Zielke, R.C. and Pinnavaia, J.J. Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxy-interlayered smectite, *Clays and Clay Minerals*. **36** (1988) 403-408.

***ARTICLE ET COMMUNICATIONS  
TIRES DE CES TRAVAUX***

---

## **PUBLICATION:**

**Victor K. Tchieda**, Ignas K. Tonle, Mihaela-Claudia Tertis, Emmanuel Ngameni, Maria Jitaru, adsorption of 2,4-dinitrophenol and 2,6-dinitrophenol onto organoclays and inorganic-organic pillared clays, *Environmental Engineering and Management Journal* **9** (2010) 953-960

## **COMMUNICATIONS:**

**Victor K. Tchieda**, Emilio D'amato, Ignas K. Tonle, Augustina Chiavola, Emmanuel Ngameni, Angelo Chianese. Développement de matériaux pour l'adsorption de l'arsenic dans les eaux potables. **Les Journées de Chimie Analytique 2013**, Université de Dschang, 04 – 05 octobre 2013

**V. K. Tchieda**, I. K. Tonle, E. Ngameni, M. Jitaru. Matériaux hybrides de dépollution à base d'argiles pontées organophiles : synthèse, caractérisation et application à l'élaboration de capteurs électrochimiques. **Communication, Journée d'Electrochimie 2009**, Sinaia (Roumanie), 6-10 juillet 2009, P 115.



## ADSORPTION OF 2,4-DINITROPHENOL AND 2,6-DINITROPHENOL ONTO ORGANOCCLAYS AND INORGANIC-ORGANIC PILLARED CLAYS

Victor K. Tchieda<sup>1,3</sup>, Ignas K. Tonle<sup>2</sup>, Mihaela-Claudia Tertis<sup>3</sup>,  
Emmanuel Ngameni<sup>1</sup>, Maria Jitaru<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, P.O. Box 812 Yaounde, Cameroon

<sup>2</sup>Laboratory of Mineral Chemistry, Faculty of Science, University of Dschang; P.O. Box, 67 Dschang, Cameroon

<sup>3</sup>Research Center LAF-INT-ECOL, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, "Babes-Bolyai" University, 11 Arany Janos Street, 400028, Cluj-Napoca, Romania

### Abstract

The adsorption of two substituted nitrophenols, 2,4-dinitrophenol and 2,6-dinitrophenol on smectite clay modified by intercalation of hexadecylpyridinium bromide (O-Sa01) or hexadecylpyridinium bromide and complex hydroxy-aluminum (IO-Sa01) were studied. The adsorption experiments were conducted in batch mode. The results obtained show that adsorption increases with the initial concentration of the nitrophenols and equilibrium is reached within a short period of time (20 min). The maximum capacity uptake from waste water was 28.07 and 28.58 mg g<sup>-1</sup> for O-Sa01 and IO-Sa01 respectively for an initial concentration of 18.40 mg L<sup>-1</sup> of 2,4-dinitrophenol, and 24.65 and 26.62 mg g<sup>-1</sup> of 2,6-dinitrophenol for O-Sa01 and IO-Sa01, respectively, for the same initial concentration as in the case of 2,4-dinitrophenol. Separation factor RL indicates that the adsorption of the nitrophenol compounds studied is more favorable on IO-Sa01. Adsorption was modeled by the equations of Langmuir, Freundlich, and Temkin. Kinetic data were described by the pseudo-first order and pseudo-second order equations. Based on the linear correlation coefficient (>0.97), the Langmuir model better represented the data.

**Key words:** adsorption, isotherm, modified clays, nitrophenols

*Received:* May 2010; *Revised final:* July 2010; *Accepted:* July 2010

### 1. Introduction

Nitroaromatic compounds are among the most toxic substances, and are commonly used in the manufacture of wood preservatives, explosives, pesticides, dyes, plasticizers, and pharmaceuticals (Kozlowski and Walkowiak, 2002). Treatment of water contaminated by this class of compounds is generally a very difficult process. The presence of the nitro group in their structure provides them a strong chemical stability and resistance to microbial degradation (Hutton et al., 2001). Therefore, reducing the concentration of these compounds in wastewater by adsorption is an environmental important task. Adsorption is effective, simple, and inexpensive method for the elimination of organic pollutants. Activated carbons are effective adsorbents for organic

compounds (Ahmaruzzaman, 2008; Tertis et al., 2009), however, they are expensive and hardly recyclable (Ahmaruzzaman, 2008). Nowadays, research efforts are directed to the identification of low-cost and widely available adsorbents, such as zeolites, biosorbents and clays.

Clays are materials that possess a layered structure and are 20 times less expensive than activated carbons (Badel and Kurnianwan, 2003; Lin and Juang, 2009). Their adsorption capacity results from their large specific area, their large porosity, the exchange cations located between their layers and from the net negative charge lying on the structure of minerals. This negative charge gives clay ownership to adsorb positively charged species. The adsorption mechanisms are not fully reconciled, but it is known that the type of exchangeable cation strongly affects

\* Author to whom all correspondence should be addressed; e-mail: [mjitaru@chem.ubbcluj.ro](mailto:mjitaru@chem.ubbcluj.ro); Phone: +40 264 593833

nitroaromatic compounds affinity for smectites (Roberts et al., 2006). Exchangeable cations have a strong effect on adsorption depending largely on their hydration energies. It was established that weakly hydrated cations, e.g.  $K^+$  and  $Cs^+$ , resulted in greater sorption compared to more strongly hydrated cations such as  $Na^+$  or  $Ca^{2+}$  (Sheng et al, 2002). For example, sorption of p-nitrocyanobenzene to homoionic soil clay-sized fractions was generally greater for clays saturated with monovalent cations than clays saturated with divalent cations. (Charles et al. 2006). Greater sorption followed decreases in cation hydration energy in the order  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$  and  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ . However, when used in the natural state, clay materials are somewhat limited towards adsorption, one can cite their low selectivity and their weak binding force. Some previous works (Lanouette, 1977; Ozcan et al., 2004) showed that the surface of natural bentonite does not make it a more effective adsorbent for the removal of hydrophobic organic compounds from aqueous solutions; this is due to the electrically charged and hydrophilic characteristics of the surface. Recent research suggests that modified clays are effective adsorbents for phenolic compounds and nitrophenolic derivatives (Ko et al., 2007; Ozcan et al., 2004; Paiva et al., 2008; Wu et al., 2001; Chen et al., 2008).

The objective of this study is to reveal the adsorption mechanism of two soluble nitroaromatics compounds, 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP) and 2,6-dinitrophenol (2,6-DNP) by hybrids materials, obtained by chemical modification of a smectite type clay.

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials and methods

2,4-DNP (Merck, Germany), and 2,6-DNP with purity greater than 95% (calculated based on dry substance), moistened with 20%  $H_2O$  (Aldrich, Switzerland) were used to prepare the solutions, with desired concentrations. Distilled water was used to prepare the aqueous solutions. All reagents were of analytical grade, and used without further purification.

The clay used in this work (namely Sa01) was collected at Sabga, a locality in the North-West Region of Cameroon (Central Africa). Its characterization and chemical composition, reported previously (Tonle et al., 2003), have shown that it is a smectite. Details on the synthesis and the characterization of organoclays and inorganic pillared clays are published elsewhere (Tchieda et al., 2009). Briefly, the raw clay was cleaned, dried in air, crushed, and then sifted through a sieve of 90  $\mu m$  diameter mesh. It was then enriched in clay minerals using sedimentation by the collection of the fine fraction (particles with diameter less than 2  $\mu m$ ). The clay was converted into the homoionic form by replacing the native exchangeable inorganic cations

by sodium ions, after stirring for 24 hours 5 g of the fine in 100 mL of a 1 M sodium chloride solution.

The intercalation of hexadecylpyridinium bromide was performed by stirring for 5 hours 5 g of the homoionic clay and 100 mL of the pyridinium salt (15.60 mM). Afterwards, the suspension was centrifuged and the collected solid part washed several times with distilled water. The intercalated clay was then dried in air, at ambient temperature for 2 hours; it is denoted O-Sa01 hereafter. The modification with hydroxy-aluminum ( $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ) was performed by adding a solution of hydroxy aluminum to a 2% suspension of O-Sa01 in distilled water at 60°C, and stirring the mixture for 2 hours. After cooling, the solid was washed with distilled water until a negative test to chloride using a diluted solution of  $AgNO_3$  was observed. It was then dried at 60°C for 24 hours, then gently ground in a mortar. The modified clay thus obtained is referred as OI-Sa01 throughout the text.

### 2.2. Batch adsorption experiments

Adsorption experiments were carried out using the conventional batch technique. Nitrophenol solutions were prepared by dissolving required amounts of solid nitrophenol in distilled water. The initial concentrations of nitrophenolic compounds (between 11.4 and 29.4  $mg L^{-1}$  for 2,4-DNP, or between 11.4 and 36.8  $mg L^{-1}$  for 2,6-DNP), the amount of clay (0.03 g ) to 0.05 L of nitrophenolic solution and the temperature ( $25 \pm 2$ ) °C were kept constant during the adsorption experiments.

In adsorption experiments, the concentration of non-adsorbed 2,4-DNP and/or 2,6-DNP was determined from the absorbance of the species obtained spectrophotometrically, at the wavelength of 358 nm for 2,4-dinitrophenol and 430 nm for 2,6-dinitrophenol. A Direct Reading Spectrophotometer type DR/2800 HACH-LANGE with a quartz cell of 2 mL and an optical route of 1 cm were used to measure the adsorption intensities of the species. The amount of the adsorbed nitrophenol was calculated from the equations which express the connection between the nitrophenols absorbance and concentration.

The adsorption capacities of the adsorbent were calculated using Eq. (1).

$$q_e = \frac{v(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

where  $q_e$  is the adsorption capacity of adsorbent material (in mg nitrophenol/g of adsorbent),  $C_0$  is the initial concentration of nitrophenol (mg/L),  $C_e$  is the equilibrium concentration of nitrophenol (mg/L),  $v$  is the volume of nitrophenol solution (L) and  $m$  is the mass of the adsorbent (g).

### 2.3. Isotherm tests

For adsorption isotherms tests, modified clays was weighed, and transferred to several glass containers. A known concentration of adsorbate

solution was added and the containers were sealed and placed onto a TERMOMIX GRANT LTD6G thermostat where they were maintained at the constant temperature of 25°C for 1 h, to ensure that equilibrium was reached. Adsorption experiments were conducted under mechanical stirring (350 rpm) with an AGITUVAR 10W stirrer.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Adsorption characteristics and calibration data for nitrophenol derivatives

In water and acidic solutions, nitrophenols derivatives are present in the neutral form, with negligible amounts of hydrolysis product (Ayranci and Duman, 2005; Lambert et al., 1987). The spectral and calibration data for the studied compounds are listed in Table 1.

It can be noticed that for both 2,4-DNP and 2,6-DNP, the UV-Visible spectra present two adsorption bands, having significantly different values for the wavelength of maximum absorption ( $\lambda_{\max}$ : 257 and 358 nm in the case of 2,4-DNP, and 222 and 430 nm for 2,6-DNP). Although the calibration data were derived at both  $\lambda_{\max}$  values for each compound, only one of them was utilized in this experiment, due to the higher intensity of the adsorption band (358 nm for 2,4-DNP and 430 nm for 2,6-DNP, respectively).

#### 3.2. Kinetic studies

Several types of materials have been used to adsorb organic pollutants from aqueous solution, in batch mode. Some reports in the literature show that the adsorption capacity of bentonite toward hydrophobic organic compounds is very low (Lanouette, 1977; Betega de Paiva et al., 2008). This work has also found that the adsorption of 2,6-DNP and 2,4-DNP on natural clay is very scarce, and for this reason, the kinetics and adsorption isotherm of the process are not represented.

##### 3.2.1. Effect of contact time, initial concentration and temperature

Figs. 1 and 2 reveal the effect of contact time and initial concentration on adsorption of 2,6-DNP and 2,4-DNP on the modified materials.

One can observe that the amount of dinitrophenol adsorbed increases with its initial concentration. The curves show that the quantity of dinitrophenol adsorbed increases with time, and after 20 minutes reached a constant value such that no more molecules in solution are adsorbed. The results also show that the adsorption is very rapid over the first minutes of agitation. This phenomenon can be explained by a large number of adsorption sites are available on the material surface at the beginning of the agitation; after this short time, however, the access to vacant sites becomes difficult, because of

the repulsion between molecules adsorbed on the solid and those remaining in solution (Tan et al., 2009). The increase in temperature is known to increase the rate of diffusion of adsorbate molecules through the external boundary layer and within the pores of the adsorbent particles, due to the decrease of the viscosity of the solution (Zhu et al., 2007). Temperature increase did not affect the adsorption of 2,6-DNP on modified clays (data not shown). The effect of temperature on the adsorption of 1,3-dinitrobenzene, 1,4-dinitrobenzene, and 1,3,5-trinitrobenzene in aqueous solution on homoionic calcium and potassium smectite has been studied by Li et al. (2004) between 4 and 37°C. Their study seeks to further understand nitroaromatic-clay interactions from the viewpoint of energetics.

Adsorption of these nitrobenzene derivatives was found to be an exothermic process on both homoionic  $K^+$  and  $Ca^{2+}$  smectite. But it was not the case here, indicating the non temperature dependence nature of the adsorption process of 2,6-DNP on modified clays.

##### 3.2.2. Kinetic models

The kinetics of adsorption describes the rate of adsorption of the adsorbate on a given material. Several kinetic models were applied to study the kinetics of adsorption, and to model the process.

###### a) The kinetic model of pseudo-first order

This model has been widely used for predicting the kinetics of adsorption. It assumes that the rate of adsorption of solute versus time is directly proportional to the concentration difference between solute adsorbed at saturation and at a time  $t$  (Eq. 2) (Lagergren and Svenska, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

where  $q_e$  and  $q_t$  in mg/L represents the quantity of substance adsorbed at equilibrium and time  $t$  (in minutes), and  $K_1$  is the rate constant of the first-order adsorption. After integration (between the limits  $q = 0$  for  $t = 0$  and  $q = q_t$  at any time  $t$ ), the model equation described by Lagergren and Svenska yields Eq.(3) (Lagergren and Svenska, 1898):

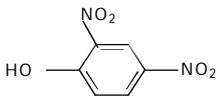
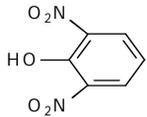
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

The plot of  $\ln(q_e - q_t)$  vs.  $t$  gives a straight line with the slope  $-K_1$  and the intercept equal to  $\ln q_e$ . The plots of  $\ln(q_e - q_t)$  vs.  $t$  for 2,4-DNP and 2,6-DNP are shown in Figs. 3(a) and 3(b), respectively. The calculated values of  $K_1$ ,  $q_e$ , and  $R^2$  are listed in Table 2.

###### b) The pseudo-second order kinetic model

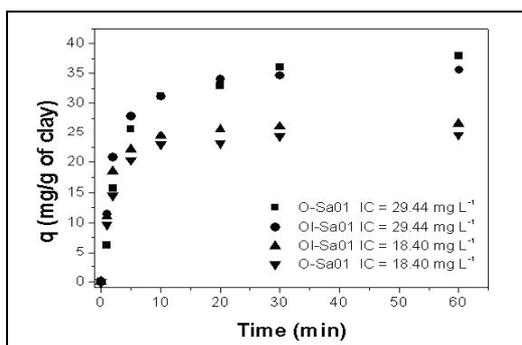
The pseudo second order kinetic model based on equilibrium adsorption is expressed by Eq. (4) (Ho and McKay, 1999):

**Table 1.** Calibration data used for the adsorption of nitrophenol derivatives in water

Nitrophenol	Structural formula	$\lambda_{max}$ (nm)	Equation for calibration curve	Regression coefficient ( $R^2$ )
2,4-dinitrophenol (2,4-DNP)		358	$C(mg/L) = \frac{A}{0.1102}$	$R^2 = 0.990$
2,6-dinitrophenol (2,6-DNP)		430	$C(mg/L) = \frac{A}{0.0194}$	$R^2 = 0.998$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

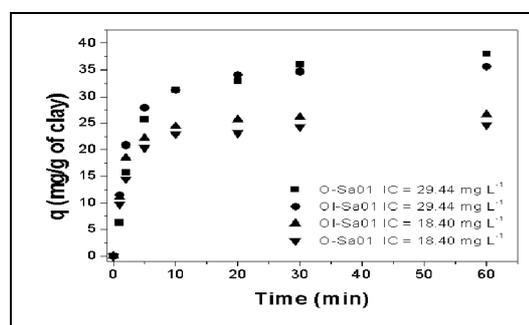
where  $k_2$  ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ) represent the rate constant of pseudo-second order adsorption,  $q_t$  and  $q_e$  are the amounts of nitrophenol adsorbed on synthesized materials at time  $t$  and equilibrium.



**Fig. 1.** Kinetics of adsorption for 2,6-DNP on the IO-Sa01 and O-Sa01. Initial concentration (IC): 29.44  $mg\ L^{-1}$  and 18.4  $mg\ L^{-1}$ ; solution volume: 50 mL and mass of clay: 0.03 g

The plot of  $t/q$  versus  $t$  gives a straight line with the slope of  $1/q_e$  and intercepts at  $1/k_2 q_e$  (Figs. 4(a) and 4(b)). The correlation coefficient very close or equal to the unity confirms that the kinetic model of pseudo second order is valid for the process. In addition to the plot of  $t/q$  versus  $t$ , one can calculate

$q_{e_t}$  which gives a value very close to experimentally observed data, Fig. 4.



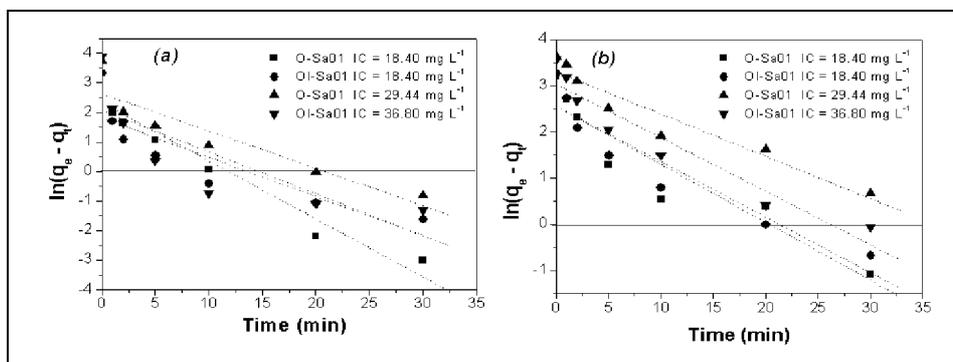
**Fig. 2.** Kinetics of adsorption for 2,4-DNP on the IO-Sa01 and O-Sa01. Initial concentration (IC) 29.44  $mg\ L^{-1}$  and 18.4  $mg\ L^{-1}$ ; solution volume: 50 mL and mass of clay: 0.03 g

### 3.3. Sorption isotherms

Fig. 5 and 6 display the sorption isotherms of the two phenolic compounds on the modified smectite clay samples.

It can be observed that for O-Sa01 and OI-Sa01, the amount of dinitrophenols adsorbed increases noticeable with their equilibrium concentration, especially when  $C_e$  is less than 6  $mg/L$ .

The experimental sorption isotherms thus obtained were mathematically treated by Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models.



**Fig. 3.** Kinetic model of pseudo first-order adsorption processes on synthesized materials for 2,4-DNP (a) and 2,6-DNP (b)

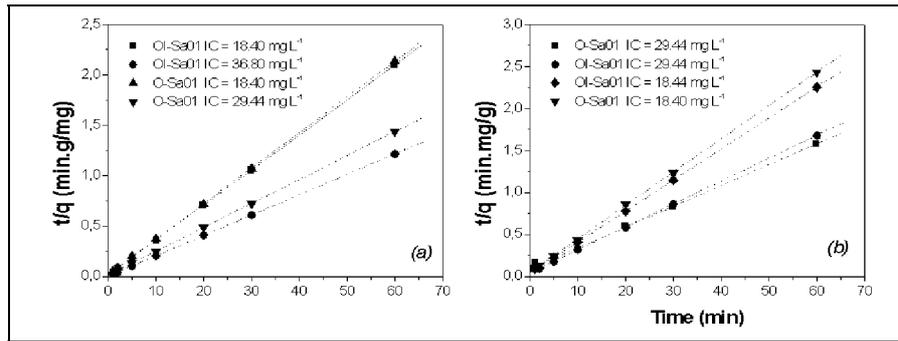


Fig. 4. Kinetic model of pseudo second order adsorption of 2,4-dinitrophenol (a) and 2,6-dinitrophenol (b) on synthesized materials.

Table 2. Constant kinetic model of pseudo-first and pseudo-second order and linear correlation coefficients for adsorption of 2,4-dinitrophenol and 2,6-dinitrophenol on the synthesized materials

Sorbate	Sample	*I. C. (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> obs (mg g <sup>-1</sup> )	kinetic model of pseudo-first order			kinetic model of pseudo-second order		
				q <sub>e</sub> cal (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> cal (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
2,4-DNP	O-Sa01	18.40	28.07	8.19	0.1962	0.938	28.33	0.0800	1
		29.44	41.79	13.93	0.1262	0.849	42.19	0.0360	1
	OI-Sa01	18.40	28.58	6.11	0.1327	0.769	28.74	0.1190	1
		36.80	49.35	7.99	0.1414	0.692	49.50	0.1020	1
2,6-DNP	O-Sa01	18.40	24.65	12.85	0.1253	0.882	25.25	0.0290	0.999
		29.44	37.98	27.26	0.0916	0.921	40.32	0.0066	0.998
	OI-Sa01	18.40	26.62	12.92	0.1201	0.891	27.17	0.0320	0.999
		29.44	35.66	20.84	0.1160	0.919	36.76	0.0160	0.999

\*I. C. = Initial concentration

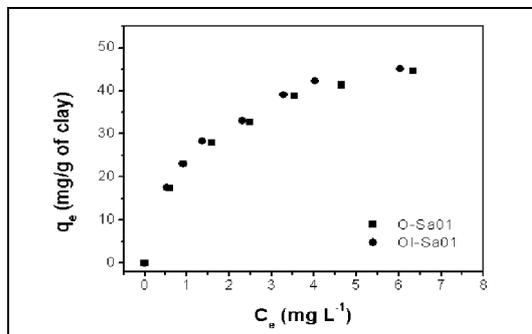


Fig. 5. Sorption isotherm of 2,4-DNP on O-Sa01 and OI-Sa01

a) Langmuir isotherms

Langmuir isotherm assumes monolayer adsorption onto a surface containing a finite number of adsorption sites of uniform strategy adsorption with no transmigration of adsorbate in the surface plane. The linear form for Langmuir equation is given by Eq. (5) (Ho and McKay, 1998).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{1}{Q_0} C_e \quad (5)$$

where C<sub>e</sub> is the equilibrium concentration of adsorbate, q<sub>e</sub> the amount of adsorbate per unit mass of adsorbent, K<sub>L</sub> and Q<sub>0</sub> are the Langmuir constants, representing the capacity and speed of adsorption,

respectively. The plot of C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub> versus C<sub>e</sub> is a straight line with slope 1/Q<sub>0</sub> and intercept 1/Q<sub>0</sub>K<sub>L</sub>, Figs. 7(a) and 7(b). Correlation coefficients and Langmuir constants are summarized in Table 3.

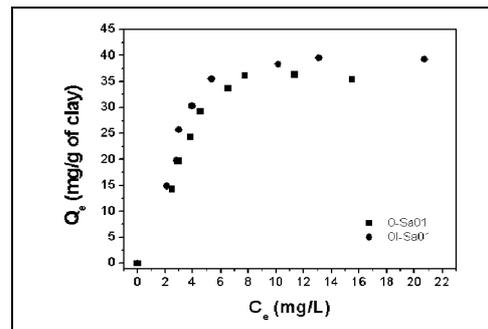


Fig. 6. Sorption isotherm of 2,6-DNP on O-Sa01 and OI-Sa01

b) Freundlich isotherms

Freundlich model is an empirical equation based on adsorption on heterogeneous surfaces or surfaces supporting sites of various affinities. It is assumed that the stronger binding sites are occupied first, and that the binding strength decreases with the increasing degree of site occupancy (Freundlich, 1906).

The logarithmic expression of the Freundlich isotherm is given by Eq. (6).

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (6)$$

where  $q_e$  is the amount of adsorbate at equilibrium, in  $\text{mg g}^{-1}$  of clay,  $K_F$  and  $n$  are Freundlich constants;  $n$  is the factor of heterogeneity, indicating the degree of non linearity between solution concentration and adsorption; it also gives an indication whether the adsorption process is favorable or not. Lastly,  $K_F$  is the adsorption capacity of adsorbent.

The plot of  $\log q_e$  vs.  $\log C_e$  yields a straight line with the slope of  $1/n$  and the intercept at  $\log K_F$ , Figs. 8(a), 8(b).

### c) Temkin isotherms

Temkin isotherms contain a factor that explicitly accounts for adsorbate-adsorbent interactions (Temkin and Pyzhev, 1940).

The heat of adsorption of all molecules in a layer should decrease linearly with recovery, due to adsorbent-adsorbate interactions (Fig. 9). Temkin isotherm is expressed by Eq. (7).

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(AC_e) \quad (7)$$

where  $RT/b_T = B$ , expressed in  $\text{J mol}^{-1}$ , is the Temkin constant, related to the heat of adsorption;  $A$  is the binding constant at equilibrium corresponding to the maximum binding energy,  $R$  equals  $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  and is the universal gas constant, while  $T$  is the absolute temperature, in K.

Table 3 lists the correlation coefficients and constants obtained from applying three different models of adsorption isotherms, at room temperature, for 2,4-DNP and 2,6-DNP on the synthesized materials. Data in Table 3 shows that the Langmuir model has the highest correlation coefficient (over

0.97), indicating that the adsorption of these nitrophenols derivatives is best described by the Langmuir model.

The values of  $1/n$  obtained from the application of the Freundlich model are less than 1, which also confirms the validity of the Langmuir model, given that values of  $1/n$  below 1 indicate a Langmuir adsorption, while  $1/n$  greater than 1 is indicative of cooperative adsorption (Tan et al., 2009).

In addition, the slope  $1/n$  between 0 and 1 is a measure of adsorption intensity or surface heterogeneity, with the surface becoming more heterogeneous, when the value is closer to 0 (Haghsersht and Lu, 1998). As  $1/n$  is less than 0.40, the materials have a heterogeneous surface. The 2,4-DNP adsorption capacities for O-Sa01 and IO-Sa01 calculated according to Langmuir isotherm are 53.48 and 54.05  $\text{mg g}^{-1}$ , respectively, and 43.10 and 43.67  $\text{mg g}^{-1}$  for 2,6-DNP adsorption on O-Sa01 and IO-Sa01, respectively. These values are comparable to the adsorption capacity ( $q_{\text{max}} = 41.15 \text{ mg.g}^{-1}$ ) of 2,6-dinitrophenol on activated carbon, obtained by Tertis et al. (2009).

The characterization of materials (Tchieda et al., 2009) showed that during the clay modification, there is a decrease of specific surface area and loss of porosity. This result shows that the adsorption mechanism of nitroaromatic compounds changes fundamentally from weak van der Waals interaction between aromatic rings and siloxane surfaces for natural clay to complexation between  $-\text{NO}_2$  groups and the exchangeable cation to partitioning for a systematic series of ammonium and quaternary ammonium cations in which the locus of positive charge (the central N atom) is progressively shielded by organic moieties of increasing size (Roberts et al., 2006).

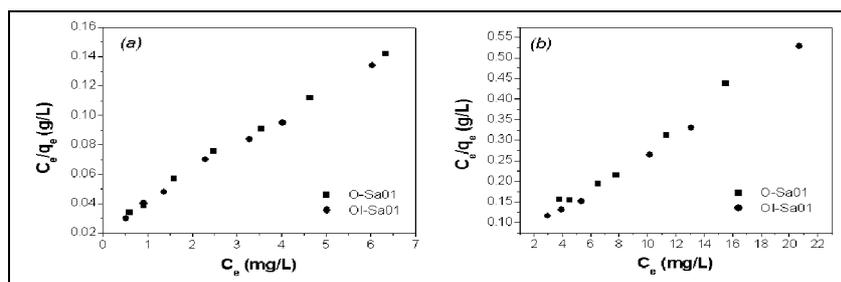


Fig. 7. Linear form of Langmuir isotherm of the adsorption of 2,4-DNP (a) and 2,6-DNP (b) on the synthesized materials

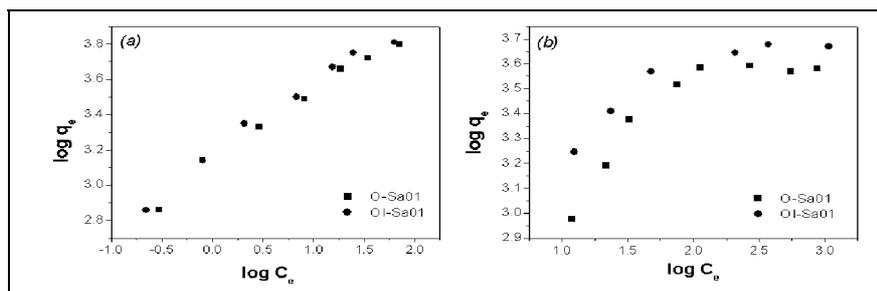


Fig. 8. Linear form of Freundlich adsorption isotherm of 2,4-DNP (a) and 2,6-DNP (b) on the synthesized materials

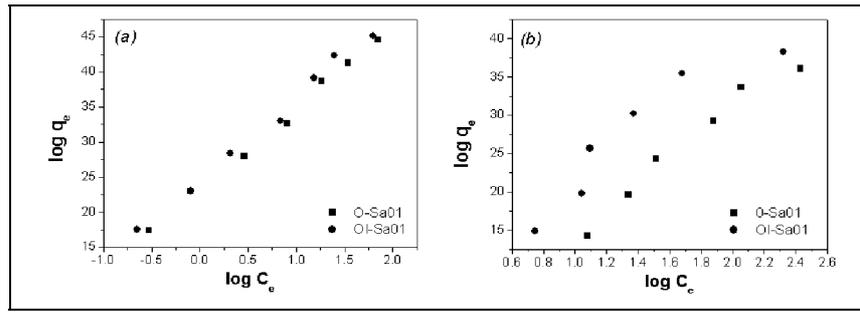


Fig. 9. Linear form of Temkin adsorption isotherm of 2,4-DNP (a) and 2,6-DNP (b) on the synthesized materials

Table 3. Langmuir, Freundlich, and Temkin constants and linear regression coefficients for the adsorption of 2,4-DNP and 2,6-DNP on synthesized materials

Isotherms	Adsorbate	Adsorbent	Constants		R <sup>2</sup>
			Q <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	
Langmuir $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{1}{Q_0} C_e$	2,4-DNP	O-Sa01	53.48	0.75	0.996
		IO-Sa01	54.05	0.80	0.996
	2,6-DNP	O-Sa01	43.10	0.40	0.975
		IO-Sa01	43.67	0.50	0.991
Freundlich $\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$	2,4-DNP	O-Sa01	K <sub>F</sub> (mg/g(L/mg) <sup>1/n</sup> ) 22.86	1/n 0.39	R <sup>2</sup> 0.985
		IO-Sa01	23.81	0.40	0.983
	2,6-DNP	O-Sa01	17.22	0.29	0.724
		IO-Sa01	22.57	0.21	0.807
Temkin $q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(AC_e)$	2,4-DNP	O-Sa01	A (L g <sup>-1</sup> ) 7.71	B 11.47	R <sup>2</sup> 0.995
		IO-Sa01	8.16	11.74	0.992
	2,6-DNP	O-Sa01	0.87	16.59	0.967
		IO-Sa01	1.56	15.07	0.868

Furthermore, no significant difference is observed regarding the maximum amount of adsorption during the adsorption of these derivatives between nitrophenols on O-Sa01 and IO-Sa01; however, the latter has the advantage to adsorb simultaneously hydrophobic organic compounds and inorganic substances from aqueous solution (Zhu et al., 2009).

The efficiency of adsorption process can be predicted by the dimensionless equilibrium parameter or separation factor  $R_L$ , which is defined by Eq. (8):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (8)$$

where  $b$  is the Langmuir constant (L mg<sup>-1</sup>);  $C_0$  the initial concentration (mg L<sup>-1</sup>) of nitrophenolic compound. The isotherm is considered to be Fig. 10 represents the calculated  $R_L$  value versus initial concentration of 2,4-DNP and 2,6-DNP. All the  $R_L$  values calculated for treated nitrophenols are between 0 and 1, indicating that adsorption processes are favorable. when  $0 < R_L < 1$ , and irreversible when  $R_L = 0$  (Tan et al., 2009; Kadirvelu and Namasivagan, 2003). However, the  $R_L$  values decrease as the initial concentration increases, indicating that the adsorption process is more favorable at higher initial concentration.  $R_L$  also indicates that the adsorption of nitrophenols compounds studied by us is more favorable on IO-Sa01.

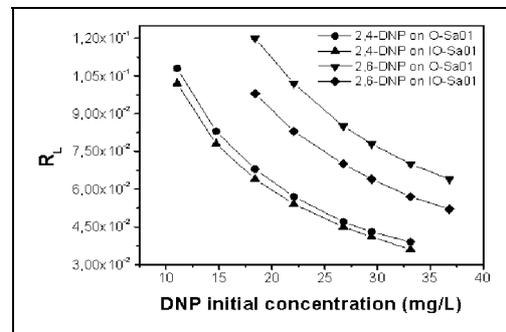


Fig. 10. Effect of DNP initial concentration on separation factor

#### 4. Conclusions

From this research it is concluded that both O-Sa01 and IO-Sa01 modified clay materials are effective sorbents for the removal of 2,4-DNP and 2,6-DNP from aqueous medium. The adsorption is highly dependent on parameters like contact time and initial dinitrophenol concentration. The Langmuir isotherm model provides the best fit for experimental data, which indicate monolayer adsorption. The maximum adsorption of synthesized material is comparable to that of activated carbon in the case of adsorption of 2,6-DNP. Adsorption capacities of O-Sa01 and IO-Sa01 for 2,4-DNP calculated according to Langmuir isotherm are 53.48 and 54.05 mg g<sup>-1</sup>,

respectively, and 43.10 and 43.67 mg g<sup>-1</sup> for 2,6-DNP adsorption on O-Sa01 and IO-Sa01, respectively. The separation factor  $R_L$  indicates that the adsorption of these nitrophenols compounds is more favorable on IO-Sa01. Kinetic parameters show that the adsorption of 2,4-DNP and 2,6-DNP from aqueous medium on organo-clays and inorganic-organic pillared clays is described best by pseudo second order model.

### Acknowledgments

The authors thank AUF for funding through the graduate fellowship Eugen Ionescu program.

### References

- Ahmaruzzaman M., (2008), Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, **143**, 48-67.
- Ayranci E., Duman O., (2005), Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth, *Journal of Hazardous Materials*, **B 124**, 125-132.
- Badel S., Kurnianwan T. A., (2003), Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, **B 97**, 219-243.
- Betega de Paiva L., Morales A. R., Valenzuela Diaz F.R., (2008), Organoclays: Properties, preparation and applications, *Applied Clay Science*, **42**, 8-24.
- Charles S., Teppen B. J., Li H., Laird D. A., and Boyd S.A., (2006), Exchangeable cation hydration properties strongly influence soil sorption of nitroaromatic compounds, *Soil Science Society of America Journal*, **70**, 1470-1479.
- Chen B., Huang W., Mao J., L. S., (2008), Enhanced sorption of naphthalene and nitroaromatic compounds to bentonite by potassium and cetyltrimethylammonium cation, *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 116-123.
- Freundlich H. M. F., (1906), Über die adsorption in lösungen, *Journal of Physical Chemistry*, **57**, 385-470.
- Haghsereht F., Lu G., (1998), Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, *Energy Fuels*, **12**, 1100-1107.
- Ho Y. S., McKay G., (1998), Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **76**, 822-827.
- Ho Y. S., McKay G., (1999), Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, **34**, 451-465.
- Hutton E. A., Ogorevc B., Hočevcar S. B., Weldon F., Smyth M. R., Wang J., (2001), An introduction to bismuth film electrode for use in cathodic electrochemical detection, *Electrochemistry Communication*, **3**, 707-711.
- Kadirvelu K., Namasivayam C., (2003), Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution, *Advances in Environmental Research*, **7**, 471-478.
- Ko C. H., Fan C., Chiang P. O., Wang M. K., Lin K. C., (2007), *p*-Nitrophenol, phenol and aniline sorption by organo-clays, *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 275-282.
- Kozłowski C. A., Walkowiak W., (2002), Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Research*, **36**, 4870-4876.
- Lambert J. B., Shurvell H. F., Lightner D., Cooks R. G., (1987), Introduction to Organic Spectroscopy, Macmillan Publishers, New York.
- Lagergren S., Svenska B. K., (1898), Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Vetenskapsakad Handlingar*, **24**, 1-39.
- Lanouette K. H., (1977), Treatment of phenolic wastes, *Chemical Engineering*, **84**, 99-106.
- Li H., Teppen B. J., Johnston C. T., and Boyd S. A. (2004), Thermodynamic of nitroaromatic compound adsorption from water by smectite clay, *Environmental Science and Technology*, **38**, 5433-5442.
- Lin S. H., Juang R. S., (2009), Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review, *Journal of Environmental Management*, **90**, 1336-1349.
- Ozcan A.S., Erdem B., Ozcan A., (2004), Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, *Journal of Colloid Interface Science*, **280**, 44-54.
- Paiva L. B., Morales A. R., Diaz F. R. V., (2008), Organoclays: Properties, preparation and applications, *Applied Clay Science*, **42**, 8-24.
- Roberts M. G., Li H., Teppen B. J., and Boyd S. A., (2006), Sorption of nitroaromatic by ammonium-and organic ammonium-exchanged smectite: shifts from adsorption/complexation to a partition-dominated process, *Clays and Clay Minerals*, **54**, 426-434.
- Sheng G.; Johnston C. T.; Teppen B. J.; Boyd S. A., (2002), Adsorption of dinitrophenol herbicide from water by montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, **50**, 25-34.
- Tan I. A. W., Ahmad A. L., Hameed B. H., (2009), Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 473-482.
- Tchieda V. K., Tonle I. K., Tertis M. C., Ngameni E., Jitaru M., Lowy D. A., (2009), Organoclays and inorganic-organic pillared clays. Preparation, characterization and potential use as electrode modifier, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia*, **LIV Sp. 1**, 163 – 174.
- Temkin M. I., Pyzhev V., (1940), Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta Physicochimica*, **12**, 327-356.
- Tertis M. C., Ionescu F., Jitaru M., (2009), Equilibrium study on adsorption processes of 4-nitrophenol and 2,6-dinitrophenol onto granular activated carbon, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia*, **LIV 3**, 203 – 213.
- Tonle I. K., Ngameni E., Njopwouo D., Carteret C., Walcarious A., (2003), Functionalization of natural smectite-type clays by grafting with organosilanes : Physico-chemical characterization and application to mercury(II) uptake, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5**, 4951-4961.
- Wu P. X., Liao Z. W., Zhang H. F., Guo J. G., (2001), Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water, *Environment International*, **26**, 401-407.
- Zhu R., Zhu L., Xu L., (2007), Sorption characteristics of CTMA-bentonite complexes as controlled by surfactant packing density, *Colloid Surface*, **A 294**, 221-227.
- Zhu R., Zhu L., Zhu J., Ge F., Wang T., (2009), Sorption of naphthalene on phosphate to the CTMAB-AL13 intercalated bentonites, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 1590-1594.