

SELECTIVITE D'ADSORPTION DES FRACTIONS DE SRFA PAR LES BENTONITES ADSORPTION SELECTIVITY OF SRFA FRACTIONS BY BENTONITES

Hadi Debih^{1*}, Smail Terchi², Mohamed Khodja³, Azzedine Melouki²

¹Université Mohamed Boudiaf, Laboratoire de Valorisation des Matériaux et Mécanique des Structures, BP 166, Ichbilia, 28000 M'Sila - Algérie

²Université Mohamed Boudiaf, Laboratoire de Matériaux et Énergies Renouvelables, BP 166, Ichbilia, 28000 M'Sila- Algérie

³Algerian Petroleum Institute - Sonatrach, Avenue du 1 Novembre, 35000 Boumerdès - Algérie

*Corresponding author: elhadi.debih@univ-msila.dz

Received: February, 09, 2021

Accepted: November, 12, 2021

Abstract: This work aims to assess the adsorption selectivity of the organic matter fractions contained in Suwannee River Fulvic Acid (SRFA), on three Algerian clays. SRFA is a natural organic matter contain a large number of functional moieties such as carboxylic, phenolic and alcoholic groups that interact with surface groups as well as ions in solution. The selected clay minerals are phyllosilicates (2:1 family) namely "industrial load bentonite" (noted BCI), "drilling bentonite" (noted FB₂) and "treated bentonite" (noted BT). After bringing SRFA into contact with the clays, characterizations by XRD, FTIR and TGA before and after contact were realized. The results showed a remarkable and distinguished affinity of the SRFA fractions toward the three clays and allowed us to establish the following order: BT > BCI > FB₂. BT clay (rich in Na and Ca) adsorbs and retains almost of all SRFA fractions, whereas BCI clay adsorbs only a few fractions: alcohols, acids (O–H); aliphatic (C–H), phenol-acids and sugars (C–O); aromatic (C–H). However, for the FB₂ clay, it only adsorbs the alcohol, acid (O–H) and aliphatic (C–H) fractions. The proposed mechanism is due to interactions (electrostatic, hydrophobic) and ligand exchange. The adsorption is favored according to the swelling nature of the clay, for the least negative zetapotential, for the lowest "natural" pH and the highest CEC. It can be concluded that BT can be considered as a reservoir of organic matter and that the BT/SRFA complex will contribute to the structure of the soil, the capacity of water retention and the reduction of oxidative reactions thus playing a major role in the cycle of various nutrients and pollutants.

Keywords: adsorption, clay mineral selectivity, clay-organic matter interactions, fractionation, Suwannee River Fulvic Acid

INTRODUCTION

Les minéraux argileux du sol ont de très grandes surfaces disponibles pour l'adsorption [1 – 3]. Dans le sol, ces surfaces sont souvent couvertes de matière organique, modifiant ainsi leurs propriétés physico-chimiques. Même une petite quantité de matière organique (~1 %) peut influencer significativement la chimie de surface des minéraux [4]. De nombreuses études [5, 6] ont examiné l'adsorption des contaminants et/ou la matière organique du sol sur la surface des argiles pour mieux comprendre les interactions et les réactions se produisant à la surface. Les argiles interagissent avec de nombreux composés organiques présents dans le sol pour former des complexes stables et de propriétés variables et sont souvent intimement associés. L'adsorption de la matière organique sur les surfaces minérales est d'importance capitale car elle modifie la réactivité de la surface et la capacité de sorption des minéraux vis-à-vis des ETMs. Les composants les plus répandus sont l'acide fulvique et l'acide humique (substances humiques) qui sont des polyélectrolytes formés à partir de réactions secondaires pendant les processus de décomposition de la matière organique ou des transformations microbiennes [7]. Les acides fulviques dérivés du sol ont tendance à avoir un poids moléculaire élevé et plus aromatiques que les acides fulviques aquatiques [8]. Ce sont des agglomérations hétérogènes contenant des fonctionnalités allant du polyméthylène non polaire aux chaînes de fractions carboxyliques hautement polaires [9]. L'adsorption de SRFA par les surfaces minérales est principalement influencée par le pH de la solution, la force ionique et le type de cation échangeable, elle se produit principalement sur les surfaces basales par des interactions électrostatiques telles que la liaison hydrogène et pontage cationique ce qui explique le recouvrement des surfaces argileuses [10]. Les complexes argile/AF contribuent à la structure du sol, à la capacité de rétention d'eau et participent à la réduction des réactions oxydatives, jouant ainsi un rôle majeur dans le cycle de divers nutriments et polluants [6]. Les interactions entre l'AF et les argiles forment des complexes et les mécanismes mis en jeu comprennent les groupements carboxyliques et font appel aux interactions électrostatiques, aux interactions hydrophobes et à l'échange de ligand. L'adsorption dans la sphère interne de la particule argileuse est considérée comme le mécanisme le plus important. L'échange de ligand se produit entre les groupements fonctionnels organiques polaires de SRFA et les groupes hydroxyles des minéraux, il est plus important sur les oxydes de Fe et Al [10 – 12].

Les interactions dominantes sont, d'une part, déterminées par la nature des molécules organiques et, d'autre part, par les propriétés des surfaces minérales. Malgré des recherches approfondies sur ces interactions [9, 10, 13 – 18], les propriétés chimiques, les mécanismes et les facteurs régissant son adsorption sont encore débattus [19]. L'effet du pH "naturel", du potentiel Zêta, la surface spécifique, le taux d'humidité et la capacité d'échange cationique n'ont pas été abordés. Des corrélations entre les résultats des diverses études et conclusions concernant la combinaison de ces effets sont difficiles à établir [17]. Ce travail décrit le fractionnement de la MO au contact des minéraux argileux présents dans le sol d'une région algérienne (Ouest algérien dans la région de Maghnia) et leur aptitude à former des complexes argilo-organiques. Les facteurs déterminant la nature des interactions sont les propriétés de la molécule organique, la teneur en eau du système, la nature du cation échangeable à la surface de l'argile et les structures minérales argileuses. Les cations échangeables déterminent

l'acidité de surface, et donc les possibilités de protonation du composé organique. Il reste encore beaucoup à apprendre sur les systèmes argilo-organiques et les réactions qui se produisent à cette interface. Le présent travail a pour objectifs : (i) de déterminer les quantités des fractions de SRFA adsorbées par chacune des argiles; (ii) d'identifier les fractions de SRFA sélectivement adsorbés par chacune des argiles après mise en contact de la solution contenant le SRFA avec nos argiles et (iii) de prédire le type d'interaction à l'interface matière minérale (solide)/matière organique (contenue dans l'eau).

MATERIELS ET METHODES

Argiles

Les argiles utilisées dans cette étude sont commercialisées par l'Entreprise Nationale des Produits Miniers non Ferreux Bental (ENOF)/Algérie et destinées à la fonderie, l'industrie de la céramique, les forages pétroliers et hydrauliques. Le matériau d'origine, issu des gisements naturels de la région de Maghnia - Algérie, a été agité dans de l'eau distillée jusqu'à obtention d'une dispersion, puis tamisé (50 μ m) et séché à 105 °C. Les argiles obtenues ont été appelées "argiles brutes" [20]. Après traitement (broyage, tamisage et séchage) on obtient des particules de tailles fines < à 2 μ m riches en minéraux argileux. L'argile BT a été traitée selon le protocole décrit par [21].

SRFA

Le SRFA (Suwannee River Fulvic Acid) est extrait à partir de la Suwannee River qui prend sa source dans les marais d'Okefenokee en Géorgie du Sud pour se jeter dans le Golfe du Mexique. Les marécages d'Okefenokee contiennent d'importantes quantités de tourbe et la majorité de la matière organique provient de la décomposition de la végétation avoisinante. Il est considéré comme un mélange de composés avec des groupes fonctionnels d'acides faibles, tels que des groupes carboxyliques et phénoliques. Il est chargé négativement par déprotonation des groupes carboxyle à un pH supérieur à 3. Les groupements fonctionnels AlOH et SiOH sont présents à la surface des échantillons d'argile. Ces groupes fonctionnels réagissent avec les ions H⁺ et OH⁻ dans la solution, et les groupes positivement chargés Al-OH²⁺ (Al-OH + H⁺ = Al-OH²⁺) ou négativement chargés Al-O⁻ ou Si-O⁻ (Al-OH + OH⁻ = Al-O⁻ + H₂O) sont générés à la surface par des réactions protolytiques, qui dépendent principalement de la valeur du pH de la solution. La surface des trois argiles garde une charge positive à des valeurs de pH relativement basses (pH < 7) induisant l'adsorption des molécules de SRFA chargées négativement. En milieu acide, le mécanisme d'adsorption de SRFA peut inclure une interaction électrostatique, un échange de ligand et une interaction hydrophobe [22].

Il résulte des valeurs trouvées dans cette étude que pour réaliser l'adsorption des composés anioniques tels le SRFA avec de tels adsorbants, il est préférable d'effectuer les réactions en milieu acide (pH = 5).

L'échantillon prélevé de la rivière Suwannee (SRFA), sous forme solide (de couleur jaune-orangé), nous a été fourni par le laboratoire Research Unit Analytical BioGeo Chemistry-Helmholtz Zentrum München Research Center for Environmental Health.

Les groupes fonctionnels dans les acides fulviques contenus dans le SRFA suivent l'ordre : carboxyliques > hydroxyles –OH (OH phénoliques combinés, OH glucides et aliphatiques) > cétones > autres groupes carbonyles (y compris les esters, les amides et les lactones) [23]. Le Tableau 1 présente la composition chimique élémentaire de SRFA.

Tableau 1. Composition chimique élémentaire de SRFA [23]

| Elément | C [%] | H [%] | O [%] | N [%] | S [%] | Cendres [%] | C/H* | C/N* | C/O* |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|------|------|------|
| % m/m | 52,3 | 4,4 | 43,0 | 0,7 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 91,1 | 1,6 |

*Rapports molaire

Les ratios C/H, C/O et C/N diminuent selon le caractère hydrophobe-hydrophile, ce qui signifie un enrichissement en N et en O inversement proportionnelle à l'hydrophobicité. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier fournit des informations précieuses sur les propriétés fonctionnelles de SRFA, et a ainsi été largement utilisé pour caractériser leurs spectres [24].

Préparation argile/SRFA

Nous avons préparé une solution en dissolvant 40 mg de SRFA dans 250 mL de NaOH (0,05 M) et réajusté à $pH = 5$ avec du HCl. On prend 20 mL de la solution SRFA que l'on met en contact avec 100 mg de chacune des argiles, bien agiter et laisser sous agitation 72 heures, sécher à l'atmosphère libre pendant quelques jours. On procède alors au broyage et tamisage jusqu'à obtenir de fines particules de $\Phi < 2 \mu m$. Les échantillons obtenus après contact comme ceux avant contact seront caractérisés par différentes méthodes (DRX, IRTF, ATG).

RESULTATS ET DISCUSSION

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400, modèle Shimadzu, cinquante balayages ont été enregistrés pour chaque spectre avec une résolution spectral de 8 cm^{-1} en mode transmission dans la région $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

Les analyses thermogravimétriques des échantillons ont été effectuées en utilisant un analyseur thermogravimétrique Perkin Elmer TGA-7 (vitesse de chauffage à l'air est de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), l'intervalle de température entre 30 et 800°C sous une atmosphère d'azote (avec un débit de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Le diffractomètre utilisé, pour l'analyse DRX, est de marque Philips type PW1710. La longueur d'onde (λ) utilisée est fixée à $1,54 \text{ \AA}$ correspondant au tube à base de cuivre. Les données enregistrées avec un angle de diffraction 2θ variant de 5° à 80° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 10 S, une faible vitesse de rotation ($0,001^\circ\cdot\text{S}^{-1}$) et un temps assez long pour atteindre des raies bien définies.

L'analyse chimique des échantillons des bentonites étudiées a été effectuée par un spectromètre de fluorescence de rayons X de l'entreprise - unité Bental-. L'acquisition des spectres et leur traitement mathématique sont réalisés par le logiciel SuperQ.

L'analyse et la caractérisation des matériaux utilisés ont donné les résultats consignés dans les Tableaux 2 et 3. Ils relèvent une remarquable similitude dans la composition

chimique des trois argiles étudiées. L'argile (BCI) et sa fraction traitée (BT) ont globalement un pH du même ordre de grandeur, la tendance est que le pH de l'argile traitée est légèrement plus acide, cela serait lié à la présence du quartz (silice qui a un caractère acide). Les résultats montrent que les trois argiles sont composées par un pourcentage plus élevé de SiO_2 que celui d' Al_2O_3 et indiquent que les constituants prédominants sont la silice et l'aluminium. Le rapport Al_2O_3/SiO_2 renseigne sur la nature gonflante du matériau, plus ce rapport est élevé et plus l'argile est gonflante et est perméable. Dans notre cas, ce rapport est de 0,31 ; 0,33 et 0,25 respectivement pour BCI, FB₂ et BT. Ces valeurs sont en accord avec le pourcentage d'humidité estimé par la perte au feu. Le rapport SiO_2/Al_2O_3 est de 3,23 pour BCI ; de 3,05 pour FB₂ et de 4,04 pour BT, indice d'une montmorillonite et confirment que nos argiles appartiennent à la famille des smectites ($(Al_2O_3+Fe_2O_3)/MgO < 6$). Le pourcentage du calcium est relativement élevé en BCI synonyme de la présence importante de carbonates, donc elle a un caractère calcique, celui du SiO_2 est élevé pour BT ce qui indique la présence du quartz libre dans la fraction argileuse en grande proportion [25]. La différence majeure entre les échantillons est le pourcentage des trois oxydes (Al_2O_3 ; MgO ; CaO et Na_2O).

Tableau 2. Propriétés des argiles étudiées

| | S [$m^2 \cdot g^{-1}$, BET] * | pH "naturel" | ζ [mV] | C.E.C [még./100g]** |
|-----------------|---------------------------------|----------------|--------------|---------------------|
| BCI | 80,88 | 6,5 | - 32,7 | 78,5 |
| FB ₂ | 60,78 | 7,2 | - 25,5 | 60,5 |
| BT | 210,65 | 6,2 | - 42,3 | 110,5 |

*Méthode CTACL à pH libre des suspensions, $S_{CTACL} = 58,63 \text{ \AA}^2$ au point de charge nul,

** Méthode de la densité optique en utilisant $Cl_3[CO(NH_3)_6]$ comme titrant [26]

Tableau 3. Compositions chimiques des argiles étudiées

| % | SiO_2 | Al_2O_3 | TiO_2 | Fe_2O_3 | Na_2O | CaO | K_2O | MgO | PAF | SiO_2/Al_2O_3 | $(Al_2O_3 + Fe_2O_3)/MgO$ |
|-----------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-------|--------|-------|------|-----------------|---------------------------|
| BCI | 57,09 | 17,65 | 0,18 | 3,48 | 1,49 | 2,30 | 1,10 | 5,21 | 10 | 3,23 | 4,06 |
| FB ₂ | 58,41 | 19,13 | 0,2 | 3,27 | 1,42 | 1,62 | 1,17 | 4,42 | 13 | 3,05 | 5,07 |
| BT | 60,49 | 12,70 | 0,30 | 2,70 | 3,60 | 1,55 | 2,28 | 2,29 | 13,8 | 4,76 | 6,72 |

Composition chimique

La composition de l'échantillon BCI est similaire à celle de FB₂, cependant cette dernière est légèrement riche en alumine (19,13 %) et pauvre en sodium (1,42 %). Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en sodium dans la fraction argileuse BT témoigne du bon échange cationique et prouve la saturation des espaces interfoliaires du phyllosilicate par Na^+ . La composition globale des autres oxydes Fe_2O_3 , MgO , K_2O et Na_2O est respectivement de: BCI (11,28), FB₂ (10,28), BT (12,34) ce qui montre que BCI et FB₂ ne sont pas pures (probablement il y a des cations échangeables Mg^{2+} , K^+ et Na^+) alors que BT paraît purifiée. Pour le potassium, on observe une diminution sensible des valeurs lorsqu'on passe de à BT à BCI ce qui indique une diminution des teneurs en illite [27].

La perte au feu

Elle est déterminée par gravimétrie, après calcination à 1000 °C du matériau brut. Elle donne le taux de matière organique et les carbonates présentes, une faible valeur doit

être confirmée par les IRTF. On remarque que FB₂ contient plus de matière organique suivie par BCI ensuite BT.

CEC

La valeur CEC de l'échantillon BCI (78,5 méq/100 g) est légèrement supérieure à celle de FB₂ (60,5 méq/100 g, probablement en raison de la présence d'illite dans BCI. Pour l'échantillon BT, la valeur CEC mesurée (110,5 méq/100 g) est comparable à celle de la smectite dont la CEC est comprise entre 80 à 120 méq/100 g. La CEC de l'argile traitée est plus élevée que celles des échantillons non traités du fait de la saturation au sodium. Il est possible que pendant cette étape, les cations Na⁺ se soient fixés à la surface de l'argile augmentant ainsi le nombre de cations échangeables. Cette situation, qui est un avantage dans l'adsorption des composés tels que le SRFA, est particulièrement marquée pour l'échantillon de BT. Une valeur élevée de la CEC implique un caractère gonflant prononcé [27].

La surface spécifique "BET"

Elle est déterminée par l'adsorption de l'azote en utilisant un appareil du type "Surface Area Analyzer Thermo-électron Q Surf M1". Les échantillons sous forme de grains de taille inférieure à 100 µm sont dégazés au préalable à 60 °C pendant 72 h. Les minéraux ayant un déficit de charge faible sont caractérisés par une répartition au hasard des déficits de charge au niveau de la maille soit sur la couche tétraédrique soit sur la couche octaédrique. Il en résulte que l'attraction entre les feuillets sera faible et par conséquent les molécules d'eau et les composés organiques peuvent y pénétrer entre les feuillets en provoquant le gonflement de l'argile [28]. Il apparaît, en comparant les surfaces spécifiques des argiles BCI (80,88 m²·g⁻¹) et FB₂ (60,78 m²·g⁻¹) à la fraction traitée BT (210,65 m²·g⁻¹) qu'elle augmente en raison de l'élimination des impuretés et la finesse de la granulométrie, l'échantillon BT présente la valeur la plus élevée.

Le potentiel zêta

Il détermine la charge superficielle des particules argileuses, il permet de connaître la charge superficielle des particules argileuses et par conséquent prédire l'amplitude des interactions électrostatiques entre ces solides et les adsorbants. Les mesures ont été faites avec un Zetaphoremeter II model Z300. Les résultats montrent que nos argiles étudiées possèdent une charge superficielle globale négative ce qui est en bon accord avec plusieurs études antérieures qui ont montré que les minéraux argileux se caractérisent par une charge négative et que l'argile ayant une densité de charge la moins négative adsorbe mieux la MO. Cette charge dépend de plusieurs facteurs tels que le pH et la force ionique. Nous soulignons que l'argile BT (-42,3 mV) possède la densité de charge négative la plus importante alors que pour les deux autres argiles les valeurs du potentiel zêta sont voisines : BCI (-32,7 mV) et FB₂ (-25,5 mV). La charge négative portée par les argiles est un facteur bénéfique pour l'adsorption de la MO. L'adsorption est favorisée pour l'argile qui porte le plus de charges négatives [25, 28].

DRX

Les diffractogrammes des argiles étudiées, présentées par la Figure 1, montrent des distances basales d₍₀₀₁₎ très différentes, traduites par les pics correspondants à des distances réticulaires de 15,09 Å (2θ = 5,68°) pour la BT; de 12,79 Å (2θ = 7,68°) pour

la BCI et 10,01 Å ($2\theta = 8,79^\circ$) pour la FB₂, elles contiennent de l'illite, du quartz, de la calcite, aussi la montmorillonite est prépondérante comparativement aux impuretés.

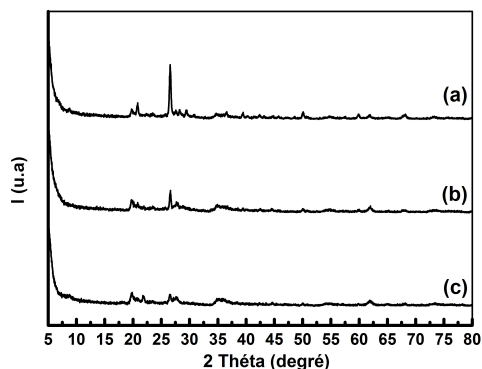


Figure 1. Diffractogrammes des trois argiles étudiées. (a): BT; (b): BCI; (c): FB₂

La distance basale de BCI indique que l'espace interfoliaire est occupé par un cation divalent entouré de deux molécules d'eau, il pourrait s'agir de Mg²⁺ car l'analyse minéralogique a trouvé une valeur notable pour ce cation. Les Tableaux 4 - 6 regroupent les angles de diffraction et distances inter-réticulaires des différentes phases minéralogiques des argiles étudiées.

Tableau 4. Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des différentes phases minéralogiques de l'argile FB₂

| FB ₂ | | 2θ [°] | | d [Å] | | Plans [hkl] | |
|-------------------|---|--------|-------|-------|------|-------------|-------|
| Phases argileuses | M | 8,79 | 27,88 | 10,01 | 3,19 | (001) | (114) |
| | | 19,84 | 62,07 | 4,47 | 1,49 | (110, 020) | (060) |
| | I | 34,65 | - | 2,58 | - | (100) | - |
| Impuretés | Q | 20,89 | 73,67 | 4,23 | 1,97 | (320, 221) | (201) |
| | | 26,53 | - | 3,35 | - | (101) | - |
| | C | 29,97 | - | 2,99 | - | (104) | - |

M (Montmorillonite), K (Kaolinite), I (Illite), Q (Quartz), D (Dolomite), C (Calcite)

Tableau 5. Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des différentes phases minéralogiques de l'argile BCI

| BCI | | 2θ [°] | | d [Å] | | Plans [hkl] | |
|-------------------|---|--------|-------|-------|------|-------------|-------|
| Phases argileuses | M | 7,68 | 27,88 | 12,79 | 3,19 | (001) | (114) |
| | | 19,80 | 62,07 | 4,47 | 1,49 | (110, 020) | (060) |
| | I | 34,50 | 54,08 | 2,58 | 1,69 | (100) | (133) |
| | K | 23,5 | - | - | - | (200) | - |
| Impuretés | Q | 20,89 | 26,53 | 4,23 | 3,35 | (320, 221) | (101) |
| | C | 29,97 | - | 2,99 | - | (104) | - |

M (Montmorillonite), K (Kaolinite), I (Illite), Q (Quartz), D (Dolomite), C (Calcite)

Tableau 6. Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des différentes phases minéralogiques de l'argile BT

| BT | | 2θ [°] | | d [Å] | | Plans [hkl] | |
|-------------------|---|---------------|-------|-------|------|-------------|------------|
| Phases argileuses | M | 5,68 | 27,88 | 15,09 | 3,19 | (001) | (114) |
| | | 8,79 | 62,07 | 10,01 | 1,49 | (002) | (060) |
| | | 19,84 | - | 4,47 | - | (110, 020) | - |
| | I | 34,65 | 54,08 | 2,58 | 1,69 | (100) | (133) |
| Impuretés | Q | 20,89 | 68,34 | 4,23 | 1,37 | (320, (221) | (201) |
| | | 26,53 | 36,55 | 3,35 | 2,45 | (101) | (117) |
| | D | 30,92 | 59,97 | 2,89 | 1,54 | (104) | (211) |
| | C | 29,97 | 39,58 | 2,99 | 2,27 | (104) | (113, 119) |

M (Montmorillonite), K (Kaolinite), I (Illite), Q (Quartz), D (Dolomite), C (Calcite)

Des réflexions caractéristiques des phyllosilicates ont été détectées à 10,01 Å ($2\theta = 8,79^\circ$); 12,79 Å ($2\theta = 7,68^\circ$) et 15,09 Å ($2\theta = 5,68^\circ$). Il en ressort que ces argiles ont des compositions diverses et variées. Les réflexions vers 2,99 Å ($2\theta = 29,97^\circ$) et 2,27 Å ($2\theta = 39,58^\circ$) peuvent être attribuées à la présence de la calcite. Le quartz est aussi présent dans les trois argiles comme minéral associé, il se manifeste avec des pics caractéristiques de faibles intensité vers la réflexion à 3,35 Å ($2\theta = 26,53^\circ$); 4,23 Å ($2\theta = 20,89^\circ$); 2,45 Å ($2\theta = 36,55^\circ$) et 1,37 Å ($2\theta = 68,34^\circ$).

Nous soulignons aussi la présence de la dolomite dont les raies caractéristiques apparaissent vers 2,89 Å ($2\theta = 30,92^\circ$) et 1,54 Å ($2\theta = 59,97^\circ$) dans BT [29]. Le spectre de l'échantillon BT montre un pic moins intense caractéristique d'une smectite à 15,09 Å ($2\theta = 5,68^\circ$). Un pic caractéristique de la kaolinite est observé à 3,58 Å ($2\theta = 23,45^\circ$) pour BCI. L'illite est également présente dans les trois échantillons avec des pics visibles à 10 Å ($2\theta = 8,79^\circ$); 2,58 Å ($2\theta = 34,5^\circ$) et 1,59 Å ($2\theta = 54,08^\circ$). La montmorillonite est présente dans les argiles étudiées identifiée par les pics à 4,47 Å ($2\theta = 19,8^\circ$); 1,49 Å ($2\theta = 62,07^\circ$); 3,19 Å ($2\theta = 27,88^\circ$).

Il faut noter aussi que nos échantillons sont riches en montmorillonite, illite et smectite. Les argiles sont de la famille des smectites (diocathédral, 2/1), révèlent la présence de minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de tectosilicates (quartz, calcite).

IRTF

Comme indiqué par la Figure 2, le SRFA présente une bande large à environ (3600–3400 cm^{-1}) attribuée à des alcools et acides carboxyliques, cette bande peut également englober les O-H de l'eau, aussi les chaînes aliphatiques révélées par quatre zones caractéristiques des liaisons C–H; 2960 et 1380 cm^{-1} pour les carbones asymétriques et 2940 et 1460 cm^{-1} pour les carbones symétriques [30, 31]; les groupements carboxyliques à environ 2700 et 1730 cm^{-1} ; les liaisons C=O positionnées sur les cycles aromatiques situés à 1630 cm^{-1} ; les liaisons C–O des acides, glucides, des phénols situés vers 1200 cm^{-1} et des alcools situés aux environs de 1000 cm^{-1} et enfin les groupements sulfoniques positionnés sur des cycles aromatiques Ar–SOOH sont à environ 1040 cm^{-1} en épaulement des liaisons C–O [32, 33]. Les bandes de courtes longueurs comprises entre 850, 624,9 et 400 cm^{-1} sont attribuées à la présence de liaisons C–H dans les structures aromatiques à un ou plusieurs cycles [31].

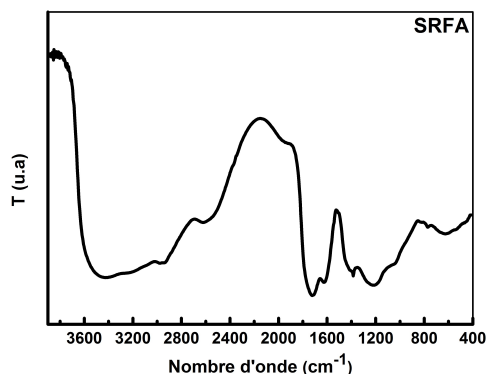


Figure 2. Spectre IRTF de SRFA

Les échantillons de bentonites sont analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines. Elles sont préparées avec un mélange de 95 % massique de KBr et de 5 % de l'échantillon, préalablement broyé et séché, de même que le KBr, pendant au moins 24 heures à 120 °C, elles sont obtenues par pression à 10 torr·cm⁻² pendant 2 minutes. La Figure 3 présente les spectres infrarouge des trois argiles étudiées. Les bandes d'absorption des argiles, les fréquences caractéristiques et leur identification chimique ont été attribuées en se référant à la référence [27].

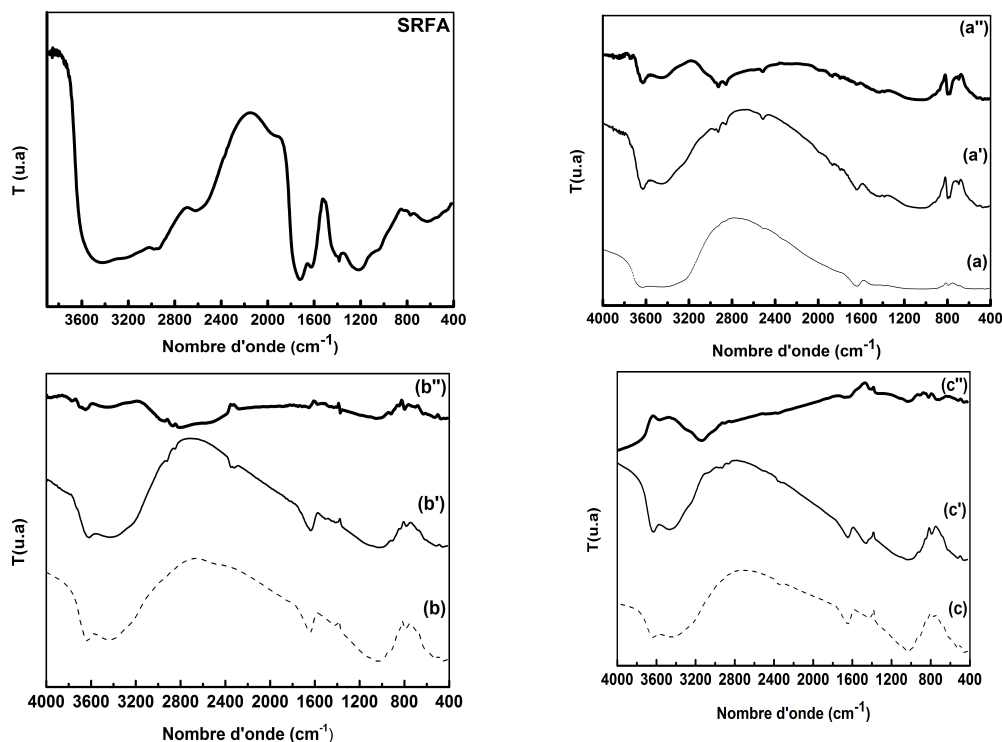


Figure 3. Spectres IRTF des argiles étudiées

Conditions : pH=5 ; [SRFA]₀=160 mg·L⁻¹

(a) : BT ; (a') : BT au contact de SRFA ; (a'') : Soustraction des spectres ((a') - (a))
 (b) : BCI ; (b') : BCI au contact de SRFA ; (b'') : Soustraction des spectres ((b') - (b))
 (c) : FB₂ ; (c') : FB₂ au contact de SRFA ; (c'') : Soustraction des spectres ((c') - (c))

Les spectres IRTF des trois argiles montrent un étirement OH des groupes hydroxyles de la surface interne 3625 cm^{-1} ; les bandes qui apparaissent approximativement vers 3433 cm^{-1} et 1641 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation du groupement OH de l'eau adsorbé. Les bandes centrées à 524 et 756 cm^{-1} étaient désignées respectivement par les vibrations d'étirement Si-O et les vibrations du réseau Si-O-Si ou Si-O-Al. De plus, les bandes de fréquences basses ($< 800\text{ cm}^{-1}$) peuvent être attribuées à différentes vibrations Si-O et Al-O. La bande autour de 1630 cm^{-1} a été attribuée à l'eau physiquement adsorbée puis à la vibration de flexion H-O-H. Tandis que les bandes caractéristiques des carbonates ont été détectées à 1436 et 2500 cm^{-1} . On remarque l'absence totale des bandes caractéristiques de la matière organique pour les trois argiles avant contact avec la MO [34]. La bande d'absorption observée à 1650 cm^{-1} est due à l'eau physisorbée, elle correspond à la déformation OH. Par ailleurs, la présence simultanée des épaulements à peine visibles situés à 3598 et 875 cm^{-1} sur le spectre de BCI et FB₂ est attribuée à la déformation Al-Fe-OH confirmant la présence de fer dans ces échantillons argileux, ce qui est révélé par la DRX ainsi que l'analyse chimique.

L'épaulement situé à 875 cm^{-1} suggère qu'il y a substitution isomorphique dans les sites octaédriques (Al remplacé par Fe). L'épaulement à 937 cm^{-1} et le pic à 910 cm^{-1} sont assignés à des vibrations de déformation des groupes hydroxyles.

Il est également intéressant de noter qu'après adsorption de SRFA (voir la soustraction des spectres), les deux principales bandes de vibrations supplémentaires apparues sont 2931 et 2862 cm^{-1} , qui correspondent à la vibration d'étirement aliphatique des C-H de SRFA [35]. L'apparition de ces deux bandes confirme la fixation de SRFA par les échantillons d'argile et qu'il a été adsorbé avec succès. Les bandes de vibration Si (Al)-O (756 et 460 cm^{-1}) ont été affectées lorsque SRFA a été mis au contact de la surface des argiles. De plus, les pics aux nombres d'onde 3433 et 1641 cm^{-1} (vibrations H-O-H) ont été altérés pour BCI et BT après adsorption. Pour la bentonite BT l'effet est plus prolongé.

Ces résultats semblent en accord avec les résultats antérieurs [22, 36] qui ont conclu que l'échange de ligand pourrait être un mécanisme important pour l'adsorption de HA sur la kaolinite. La majorité des fractions de SRFA ont été adsorbées par l'échantillon BT à $\text{pH}=5$. Cette différence, en termes de sélectivité d'adsorption, peut s'expliquer par l'élimination des impuretés dans la fraction traitée composée essentiellement de minéraux argileux étant donné que le quartz et la calcite (éléments non argileux) ayant été éliminés. Par ailleurs, la différence de granulométrie entre les fractions non traitées et la fraction traitée peut également être une autre explication. En effet, il est connu qu'en réduisant la dimension granulométrique d'un adsorbant, on augmente sa surface de contact, la fraction fine (BT) a une surface spécifique plus grande ($210,65\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). On remarque également sur le spectre des argiles, après adsorption de SRFA, qu'il y a une baisse d'intensité des pics assignés aux groupes carboxyliques, ce qui traduit qu'ils sont impliqués dans l'interaction argile-SRFA et que le SRFA est adsorbé avec succès sur l'argile par des interactions électrostatiques et/ou par échange de ligand. Les modes de vibration Si(Al)-O ont été affectés lorsque le SRFA est adsorbé à la surface de l'argile, conclusions en accord avec les résultats trouvées par [22, 36] qui ont confirmé que l'échange de ligand serait le mécanisme majeur dans l'adsorption de l'AH par la kaolinite.

En employant d'autres composés, les carbures aromatiques, les travaux réalisés par [26, 37] montrent cependant que l'on peut imaginer l'insertion interfoliaire de petites molécules qui viennent se polymériser entre les feuillets. Les macromolécules peuvent se déposer sur les surfaces externes et ou être ancrées entre les feuillets sans occuper complètement les espaces interfoliaires. La MO impliquée pourrait être aussi bien des AH, AF, des protéines ou même des polysaccharides dont une partie seulement –CH aliphatiques, COO⁻ et COOH paraît avoir une véritable localisation interfoliaire [15].

ATG

Les caractéristiques communes des thermogrammes de la Figure 4 sont :

- Un grand crochet vers 30-150 °C correspondant au départ de l'eau d'hydratation des minéraux ;
- Un autre crochet vers 600-800 °C correspondant à un autre phénomène de déshydroxylation de la bentonite et un pic qui apparaît de plus faible intensité à une température variant entre 460 et 620 °C pouvant correspondre au début de la déshydroxylation de la bentonite. Ces pics sont larges pour les argiles non encore mises en contact avec le SRFA, deviennent plus étroits et forment des crochets ce qui explique l'insertion de SRFA dans les espaces interfoliaires des trois argiles.

Pour la courbe de la bentonite BCI, on remarque une perte de masse de 13,5 % dans le domaine de température entre 30-280 °C et une perte de 3,2 % entre 330-800 °C. La première est due à l'évaporation de l'eau d'adsorption des couches intercalaires de la bentonite ou au départ de l'eau d'hydratation des minéraux. La deuxième est due au départ de l'eau de constitution de la structure de la bentonite (OH des couches octaédriques) ou un autre phénomène de déshydroxylation de la bentonite. Il y a présence d'une perte de 0,7 % entre 330-412 °C due à la matière organique.

La courbe de la bentonite brute FB₂ montre une perte de masse de 7,3 % dans le domaine de température entre 30-300 °C due à l'évaporation de l'eau d'adsorption des couches intercalaires de la bentonite et une absence de perte de masse entre 300-500 °C, donc absence de la matière organique. Une perte de 3 % entre 300 et 800 °C due à au départ de l'eau de constitution de la structure de la bentonite (OH des couches octaédriques). Concernant la courbe de la bentonite BT, une perte de masse de 8 % dans le domaine de température entre 30-250 °C et une perte de 3,2 % entre 330-800 °C ont été trouvées. La première est due à l'évaporation de l'eau d'adsorption des couches intercalaires de la bentonite. La deuxième est due au départ de l'eau de constitution de la structure de la bentonite (OH des couches octaédriques). Il y a aussi présence d'une perte de 0,2 % entre 300-500 °C qui est due à la matière organique [28, 37].

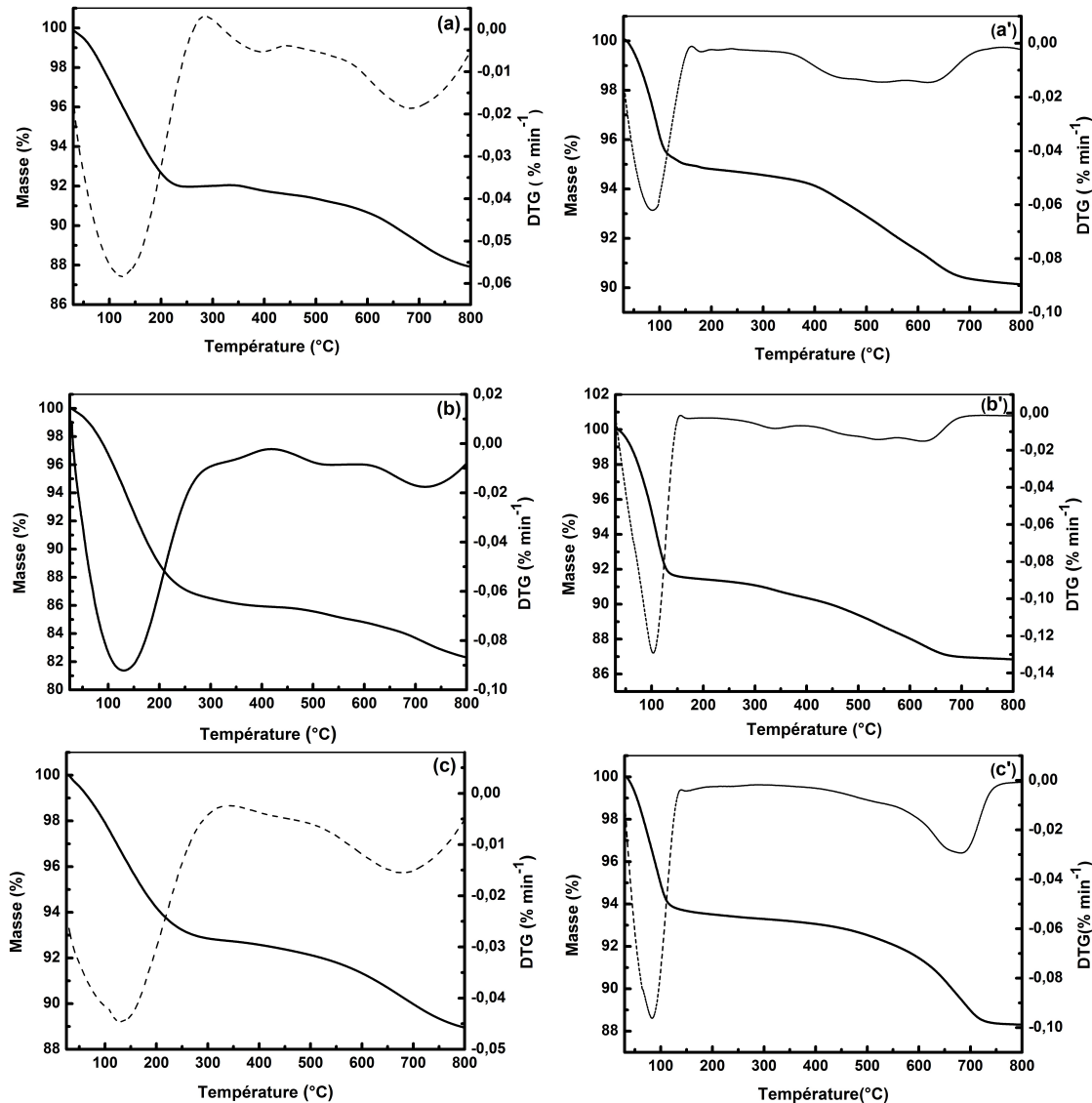


Figure 4. Courbes ATG/DTGA des trois argiles étudiées

Conditions : $pH = 5$; $[SRFA]_0 = 160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

(a): **BT** ; (a') : **BT** au contact de **SRFA** ;

(b): **BCI** ; (b') : **BCI** au contact de **SRFA** ; (c): **FB₂** ; (c') : **FB₂** au contact de **SRFA**

Après mise en contact avec le SRFA, la quantité adsorbée par BT est presque de $\sim 97\%$. Elle a une perte de masse de $3,1\%$ correspondant à 100 mg d'argile mise en contact avec 20 mL de SRFA ($160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), sachant que $3,2 \text{ mg}$ de SRFA correspond à 100% , elle est de $\sim 59\%$ pour BCI et de 37% pour FB_2 , résultats confirmés par les spectres IRTF (Tableau 7). La FB_2 est moins hydraté ce qui est en relation avec les cations interfoliaires (Ca) qui sont moins hydratés que celui des deux autres argiles (Na). Les examens thermogravimétriques (TG) et (DTG) sous atmosphère d'azote montrent, qu'en plus de l'adsorption intercouche, le SRFA était également retenu sur les surfaces externes et réagit avec l'argile en s'adsorbant sur ses surfaces externes et dans les espaces interlamellaires. Les deux argiles qui ont montré la plus grande affinité pour

l'adsorption d'AF à leur pH naturel sont la BT et la BCI. Ce sont aussi les argiles avec les charges les moins négatives, le potentiel zêta de BT égale à $-42,3$ mV ; celui de BCI est de $-32,7$ mV et pour l'argile FB₂ il est de $-25,5$ mV. L'adsorption importante sur BT et BCI est attribuée aussi aux faibles valeurs du pH "naturel". Ainsi, un pH faible favorise l'adsorption de SRFA sur la bentonite BT suivie par BCI.

Tableau 7. Récapitulatif des pertes de masse par ATG/DTG des trois argiles avant et après contact avec la matière organique (SRFA)

| | Désorption de l'eau | | | Combustion de la matière organique | | | Masse adsorbée [%] | Perte OH | | |
|---------------------------|---------------------|-------------|-----------|------------------------------------|------------|-----------|--------------------|------------|------------|-----------|
| | Temp. [°C] | Masse [%] | Max. [°C] | Temp. [°C] | Masse [%] | Max. [°C] | | Temp. [°C] | Masse [%] | Max. [°C] |
| BCI | 30-280 | 13,5 | 128 | 330-412 | 0,7 | 352 | 59,37 | 610-800 | 2,5 | 720 |
| BCI/SRFA | 30-200 | 8,4 | 100 | 200-580 | 2,6 | 640 | | 580-800 | 1,3 | - |
| BT | 30-250 | 8,0 | 130 | 300-500 | 0,2 | 400 | 96,87 | 550-800 | 3,0 | 680 |
| BT/SRFA | 30-200 | 5,2 | 100 | 200-600 | 3,3 | 650 | | 600-800 | 1,1 | 650 |
| FB₂ | 30-300 | 7,3 | 130 | 300-500 | - | - | 37,5 | 520-800 | 3,0 | 685 |
| FB₂/SRA | 30-180 | 6,4 | 80 | 180-580 | 1,2 | 500 | | 580-800 | 4,0 | 680 |

Des études récentes [38] ont rapporté que le talc est chargé négativement non seulement en raison de la présence de groupes SiOH et MgOH dépendant du pH sur les surfaces des bords, mais aussi en raison de la substitution des ions Si⁴⁺ par Al³⁺, qui entraîne une charge négative sur les plans basaux. La forte affinité de SRFA pour la BT peut être expliquée par de fortes liaisons chimiques entre les groupes du SRFA et les silanols de surface [39]. Les défauts dans les canaux ouverts dans la structure de la BT et la grande surface spécifique ont également favorisé l'adsorption de SRFA [40]. L'adsorption des molécules ou fractions de molécules se fait selon une certaine dynamique des feuilletts. Les feuilletts saturés par le Ca à l'état hydraté (cas BCI) sont séparés par une distance de 12,79 Å ($2\theta=7,5^\circ$) et que si des ions Na⁺ sont présents (cas BT), les distances peuvent s'accroître considérablement. Dans un tel système, la MO peut se répartir à la fois au sein des surfaces internes des argiles et à la surface externe de celles-ci [41].

Au terme de cette étude, on peut considérer que les fractions organiques de SRFA, hydrosolubles, sont mobiles et que dans notre cas ($pH = 5$) ils viennent s'adsorber spécifiquement sur les argiles sans les saturer. Les études réalisées [42] confirment que l'adsorption des fractions de SRFA dépend du cation saturant l'argile (Na⁺, cas BT). L'argile riche en calcium (BCI) a un comportement similaire au cas (BT). Pour le cas FB₂ on considère que la matière organique est localisée sur les surfaces externes. Cette étude confirme que le cation échangeable, la CEC, le pH "naturel", le potentiel zêta et la surface spécifique sont des paramètres clés déterminant l'ordre d'affinité relative des molécules organiques au contact de la surface des argiles étudiées. Le comportement d'adsorption de SRFA est largement influencé par l'origine, la structure et les paramètres physico-chimiques des argiles. En milieu aquatique, les substances humiques (AF, AH) se comportent comme des composés chélatants à cause de l'abondance des fonctions carboxyliques et phénoliques. L'impact de ces substances sur le transport de nombreux polluants environnementaux, y compris les éléments traces métalliques et les pesticides, a été largement rapporté. Par ailleurs, ces substances sont indexées comme étant les précurseurs des organochlorés, composés reconnus être cancérigènes et mutagènes [43, 44].

CONCLUSIONS

Dans cette étude, trois argiles présentant une composition chimique et des propriétés de surfaces très différentes, ont été utilisées comme adsorbants pour évaluer leur sélectivité à adsorber les fractions contenues dans le SRFA issu d'un milieu aquatique. Elle a permis aussi de mettre en évidence que les propriétés de surface des minéraux sont des paramètres clés régissant le fractionnement et l'adsorption de SRFA. A partir des tests d'adsorption, il a été observé que les fractions fines disposent d'une capacité d'adsorption beaucoup plus grande que les fractions brutes. Cette différence s'explique par l'élimination des impuretés dans la fraction purifiée et la différence de granulométrie. L'analyse spectroscopique infrarouge menée a révélé que le SRFA a été adsorbé avec succès par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques, hydrophobes et/ou par échange de ligand. Bien que les tests d'adsorption de SRFA sur les trois argiles aient été efficaces, particulièrement pour l'échantillon BT, l'élimination n'a pas été totale pour BCI et FB₂. En effet, le taux d'élimination obtenu pour BT est de 97 % ; il est de 65 % pour BCI et il est de 37,5 % pour FB₂. L'étude de l'adsorption de SRFA sur les argiles a mis en évidence les propriétés adsorbantes des argiles étudiées bien qu'ils ne présentent pas de porosité, ceci est la cause de la présence de groupements fonctionnels actifs, -SiOH, -AlOH sur la surface des argiles, révélés par les analyses infrarouges effectuées. Par ailleurs, les essais d'adsorption ont mis en évidence l'influence du pH "naturel" et les groupes aluminols qui représentent les sites d'adsorption et sont plus nombreux dans BCI que dans FB₂. Les principaux résultats obtenus montrent que ces argiles étudiées ont une affinité vis-à-vis des molécules de SRFA pour la surface des oxydes métalliques régie par l'acidité moléculaire, l'échange de ligand étant le principal mécanisme impliqué pour le SRFA. Les données ont montré que les fractions aliphatiques, majoritaires dans la structure du SRFA, s'adsorbent mieux. L'argile BT développe une surface spécifique élevée, un pH plus acide, un potentiel zêta plus négatif et un cation échangeable (Na⁺) favorisant une meilleure adsorption et une sélectivité des fractions de notre matière organique, il en est de même pour l'argile BCI qui contient du Ca en plus du Na. La présence naturelle de groupements fonctionnels aluminols et silanols à leurs surfaces fait que ces matériaux développent des charges électriques favorisant les mécanismes d'échange de ligands et d'attraction électrostatique envers les polluants organiques. Les minéraux argileux étudiés peuvent ainsi être employés comme adsorbants pour la protection de l'environnement notamment dans le traitement des eaux contenant le SRFA. L'adsorption de la matière organique sur les surfaces minérales est d'importance capitale car elle modifie la réactivité de la surface et la capacité de sorption des minéraux vis-à-vis des ETMs. La présence de ces macromolécules de SRFA changera les propriétés de surfaces des argiles.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier le Prof. Dr. Philippe Schmitt-Kopplin, directeur du laboratoire Research. Unit Analytical BioGeo Chemistry-Helmholtz. Zentrum München-Research Center for Environmental Health, pour avoir accepté de nous acheminer l'échantillon de

la rivière Suwannee (SRFA) avec l'aide précieuse du professeur Serge Walter de l'ESNCMu, Mulhouse France.

REFERENCES

1. Grim, R.E.: *Clay Mineralogy*, 2nd edition, International Series in the Earth and Planetary Sciences, McGraw-Hill, New York, **1968**, 396-402;
2. Sposito, G.: *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1984**, 134-164;
3. Yapar, S., Özdemir, G., Fernández Solarte, A.M., Torres Sánchez, Rosa M.: Surface and Interface Properties of Lauroyl Sarcosinate-Adsorbed CP⁻- Montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, **2015**, **63**, 110-118;
4. Bertsch, P.M., Seaman, J.C.: Characterization of Complex mineral assemblages: Implications for contaminant transport and environmental remediation, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*, **1999**, **96** (7), 3350-3357;
5. Kerndorff, H., Schnitzer, M.: Sorption of Metals on Humic Acid, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1980**, **44** (11), 1701-1708;
6. Sparks, D.L.: *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, San Diego, California, USA, **2003**, 252-362;
7. Cacco, G., Dellagnolla, G.: Plant growth Regulator Activity of Soluble Humic Substances Complexes, *Canadian Journal of Soil Science*, **1984**, **64** (52), 225-228;
8. Stevenson, F.J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1994**, 416-430;
9. Ghosh, S., Wang, Z.-Y., Kang, S., Bhowmik, P.C., Xing, B.S.: Sorption and Fractionation of a Peat Derived Humic Acid by Kaolinite, Montmorillonite, and Goethite, *Pedosphere*, **2009**, **19** (1), 21-30;
10. Zhou, J.L., Rowland, S., Fauzi, R., Mantoura, C., Braven, J.: The Formation of Humic Coatings on Mineral Particles under Simulated Estuarine Conditions - A Mechanistic Study, *Water Research*, **1994**, **28** (3), 571- 579;
11. Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J.F.: Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models, *Environmental Science & Technology*, **1994**, **28** (1), 38-46;
12. Kretzschmar, R., Hesterberg, D., Sticher, H.: Effects of Adsorbed Humic Acid on Surface Charge and Flocculation of Kaolinite, *Soil Science Society of America Journal*, **1997**, **61** (1), 101-108;
13. Sutton, R., Sposito, G.: Molecular Simulation of Humic Substance-Ca-Montmorillonite Complexes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2006**, **70** (14), 3566-3581;
14. Wang, M., Liao, L., Zhang, X., Li, Z.: Adsorption of Low Concentration Humic Acid from Water by Palygorskite, *Applied Clay Science*, **2012**, **67-68**, 164-168;
15. Greenland, D.J.: Interactions between Humic and Fulvic Acids and clays, *Soil Science*, **1971**, **111** (1), 34-41;
16. Baham, J., Sposito, G.: Adsorption of Dissolved Organic Carbon Extracted from Sewage Sludge on Montmorillonite and Kaolinite in the Presence of Metal Ions, *Journal of Environment Quality*, **1994**, **23** (1), 147-153;
17. Spark, K.M., Wells, J.D., Johnson, B.B.: Characteristics of the Sorption of Humic Acid by Soil Minerals, *Australian Journal of Soil Research*, **1997**, **35** (1), 103-112;
18. Vermeer, A.W.P., van Riemsdijk, W., Koopal, L.K.: Adsorption of Humic Acid to Mineral Particles. 1. Specific and Electrostatic Interactions, *Langmuir*, **1998**, **14** (10), 2810-2819;
19. Sutton, R., Sposito, G.: Molecular structure in soil humic substances: The new view, *Environmental Science and Technology*, **2005**, **39** (23), 9009-9015;
20. Holtzapffel, T. : *Les minéraux argileux: Préparation, analyse diffractométrique et détermination*, Villeneuve d'Ascq. Société géologique du Nord, **1985**, 121-136;
21. Debih, H., Gebefügi, I.: Sorption of Complex Organic Mixtures from River Waters on Layered Montmorillonites, *Revue Roumaine de Chimie*, **2016**, **61** (1), 55-60;
22. Zhang, L., Luo, L., Zhang, S.: Integrated Investigations on the Adsorption Mechanisms of Fulvic and Humic Acids on Three Clay Minerals, Colloids and Surfaces A, *Physicochemical and Engineering Aspects*, **2012**, **406**, 84-90;

23. Alvarez-Puebla, R.A., Valenzuela-Calahorra, C., Garrido, J.J.: Theoretical Study on Fulvic Acid Structure, Conformation and Aggregation: A Molecular Modelling Approach, *Science of the Total Environment*, **2006**, 358 (1-3), 243-254;
24. Xue, S., Zhao, Q.-L., Wei, L.-L., Ren, N.-Q.: Behavior and Characteristics of Dissolved Organic Matter during Column Studies of Soil aquifer Treatment, *Water Research*, **2009**, 43 (2), 499-507;
25. Bentahar, Y.: Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse Université de Nice-Sophia Antipolis, **2016**;
26. Debih, H.: Mouillabilité des argiles et leurs propriétés de surfaces au contact des asphaltènes, Thèse de Doctorat Sciences, Université Ferhat Abbès, Sétif 1, **2007**, Algérie;
27. Qlihaa, A., Dhimni, S., Melrhaka, F., Hajjaji, N., Srhiri, A.: Caractérisation Physico-Chimique d'une Argile Marocaine, *Journal of Materials and Environment Science*, **2016**, 7 (5), 1741-1750;
28. Rezende, J.D.C., Ramos, V.H.S., Silva, A.S., Santos, C.P., Oliveira, H.A.: Assessment of Sulfamethoxazole Adsorption Capacity on Pirangi Clay from the State of Sergipe, Brazil, Modified by Heating and Addition of Organic Cation, *Materials Science. Cerâmica*, **2019**, 65 (376), 626-634;
29. Wang, W., Tian, G., Zong, L., Zhou, Y., Kang, Y., Wang, Q., Wang, A.: From Illite/Smectite Clay to Mesoporous Silicate Adsorbent for Efficient Removal of Chlortetracycline from Water, *Journal of Environmental Sciences*, **2017**, 51, 31-43;
30. Santos, P.S.M., Otero, M., Duarte, R.M.B.O., Duarte, A.C.: Spectroscopic Characterization of Dissolved Organic Matter Isolated from Rainwater, *Chemosphere*, **2009**, 74 (8), 1053-1061;
31. Santos, E.B.H., Duarte, A.C.: The influence of Pulp and Paper Mill Effluents on the Composition of the Humic Fraction of Aquatic Organic Matter, *Water Research*, **1998**, 32 (3), 597-608;
32. Senesi, N., Miano, T.M., Provenzano, M.R., Brunetti, G.: Spectroscopic and Compositional Comparative Characterization of IHSS Reference and Standard Fulvic and Humic Acids of Various Origins, *Science of the Total Environment*, **1989**, 8-82, 143-156;
33. Christensen, J.B., Jensen, D.L., Christensen, T.H.: Effect of Dissolved Organic Carbon on the Mobility of Cadmium, Nickel and Zinc in Leachate Polluted Ground Water, *Water Research*, **1996**, 30 (12), 3037-3049;
34. Madejova, J., Komadel, P.: Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared Methods, Clays, *Clay Minerals*, **2001**, 49, 410-432;
35. Shen, J., Gagliardi, S., McCoustra, M.R.S., Arrighi, V.: Effect of Humic Substances Aggregation on the Determination of Fluoride in Water Using an Ion Selective Electrode, *Chemosphere*, **2016**, 159, 66-71;
36. Zhu, X., He, J., Su, S., Zhang, X., Wang, F.: Concept model of the formation process of humic acid-kaolin complexes deduced by trichloroethylene sorption experiments and various characterizations, *Chemosphere*, **2016**, 15, (1), 116-123.
37. Bornad, M., Dejou, J., Robert, M., Roger, L.: Composition Minéralogique de la Phase Argileuse des Terres Noires de Limagne (Puy-de-Dôme). Le Problème des Liaisons Argiles-Matière organique, *Agronomie*, **1984**, 1 (4), 47-62;
38. Burdukova, E., Becker, M., Bradshaw, D.J., Laskowski, J.S.: Presence of Negative Charge on the Basal Planes of New York Talc, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 315 (1), 337-342;
39. Galàn, E., Singer, A.: Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A new Outlook on these Nanomaterials, 1st edition, Developments in Clay Science, Elsevier, Amsterdam, **2011**, 3, 300-310;
40. Krekeler, M.P.S., Guggenheim, S.: Defects in Microstructure in Palygorskite-Sepiolite Minerals: A Transmission Electron Microscopy (TEM) study, *Applied Clay Science*, **2008**, 39 (1-2), 98-105;
41. Brigatti, M.F., Lugli, C., Montorsi, S., Poppi, L.: Effects of Exchange Cations and Layer Charge Location on Cysteine Retention by Smectites, *Clays and Clay Minerals*, **1999**, 47, 5664-5671;
42. Fleury, G.: Identification des molécules des acides fulviques impliquées dans la sorption des métaux lourds dans les sols, Thèse Université de Strasbourg, **2016**;
43. Ritchie, J.D., Perdue, E.M.: Proton-Binding Study of Standard and Reference Fulvic Acids, Humic Acids and Natural Organic Matter, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67 (1), 85-96;
44. Christl, I., Kretzschmar, R.: Relating ion Binding by Fulvic and Humic Acids to Chemical Composition and Molecular Size. 1. Proton binding, *Environmental Science and Technology*, **2001**, 35 (12), 2505-2511.