



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR EL-OUED

FACULTE DE LA TECHNOLOGIE

Mémoire de Fin d'Etude

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:

M^{elle} Hammou Sara & M^{me} Gaboussa Safia

Thème

***Elimination des polluants organiques par
adsorption sur bentonite de Touggourt***

Soutenu le 25/05/2016

Devant le Jury de:

M^r Laid Zeghoud

Président

MAA

U.El Oued

M^r Nouredine Rouahna

Examineur

MAA

U.El Oued

M^r Issam Boudouh

Encadreur

MAA

U.El Oued

2015/2016



Remerciement

Tout d'abord, nous remercions « الله » qui nous a donné la force et le courage pour faire ce travail.

Nous tenons à remercier notre promoteur **M^r BOUDOUH Issam** pour le suivi de notre travail, la disponibilité et ses précieux conseils. Il en est ainsi **M^r Fadel Ammar**, enseignant à l'université Mohamed Khider de Biskra, pour l'aide qu'il a portée à notre thème de mémoire.

Nous remercions le directeur de laboratoire «FatiLab» d'El-Oued, ainsi tous les techniciens et les ingénieurs au niveau de l'établissement, **M^r Tliba Ali**, pour son aide, les moyens mis à nos dispositions au niveau de laboratoire de recherche « VTRS ».

Nous exprimons une grande gratitude aux membres de jury, **M^r Noureddine Rouahna** et **M^r Zeghoud Laid** d'avoir accepté de juger ce travail.

Toute notre amitié va vers nos collègues de la promo (**Master 2 Génie Chimique**) et puis le personnel de l'université, pour la bonne ambiance qu'ils ont su créer.

Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude à nos **PARENTS** et à nos **Enseignants** et les remercie chaleureusement pour tout.

A toutes les personnes qui nous ont aidées de près ou de loin

SAFIA

SARA

Sommaire

Abréviation

Liste des figures

Liste des Tableaux

Introduction générale..... 01

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

Introduction.....	02
I.1. Définition générale de l'adsorption.....	02
I.2. Types d'adsorption.....	02
I.2.1. Adsorption physique (Physisorption)	03
I.2.2. Adsorption chimique	03
I.3. Mécanisme d'adsorption.....	04
I.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	05
I.4.1. Effet de la température.....	05
I.4.2. Effet du pH.....	05
I.4.3. Présence simultanée de plusieurs substances (Adsorption compétitive).....	05
I.5. Isothermes et modèles théoriques de l'adsorption	06
I.5.1. Isotherme de Langmuir	07
I.5.2 Isotherme de Freundlich	08
I.5.3. Isotherme de B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller)	09
I.5.4. Isotherme de Temkin	10
I.6. Caractéristiques de l'adsorption.....	11
I.6.1. Cinétique d'adsorption.....	11
I.6.2 Thermodynamique de l'adsorption.....	11
I.7. Généralités sur les phénols	12

I.7.1 Structures chimiques.....	12
I.7.2 Origine.....	12
I.7.3. Utilisation.....	13
I.7.4. Effets nocifs.....	13
I.7.5. Toxicité des phénols sur la faune et la flore aquatique.....	14
I.7.6. Toxicité des phénols vis-à-vis de l'homme.....	14
I.7.7 Propriétés physiques et chimiques.....	14
Références bibliographiques du chapitre I.....	16

Chapitre II : Généralités sur les argiles

Généralités.....	19
II.1. Définition.....	19
II.2. Composition générale de l'argile.....	19
II.3. Les types minéraux argileux.....	20
II.4. Familles des argiles.....	21
II.4.1 La kaolinite.....	21
II.4.2. La montmorillonite.....	22
II.4.3. L'illite.....	22
II.5. Structure des minéraux argileux.....	23
II.6. Minéralogie des argiles.....	24
II.7. Propriétés et rôle des minéraux argileux.....	24
II.8. La Bentonite.....	25
II.8.1. Définition.....	25
II.8.2. Origine de la Bentonite.....	25
II.8.3. Structure et composition de la Bentonite.....	26
II.8.4. L'utilisation de la bentonite.....	27
Références bibliographiques du chapitre II.....	28

Chapitre III : MATERIELS ET METHODES

Introduction	30
III.1. Produits et matériels	30
III.1.1. Les produits utilisés	30
III.1.2. Le matériel utilisé	31
III.1.3. Appareillage.....	31
III.1.3.1.Centrifugeuse.....	31
III.1.3.2. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	32
III.1.3.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	33
III.1.3.4. Spectrophotométrie UV-visible.....	34
III.1.3.5. Spectrométrie de fluorescence X (FRX).....	35
III.2. Préparation des échantillons	36
III.2.1. Source	36
III.2.2. Concassage, séchage et broyage.....	36
III.2.3. Purification de l'argile.....	36
III.3. Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimique d'argile brute et purifiée sodique.....	37
III.3.1. Mesure de la densité apparente	38
III.3.1.1. Mode opératoire.....	38
III.3.2. Mesure de la porosité	39
III.3.3. Mesure du pH de la suspension.....	39
III.3.3.1. Mode opératoire	40
III.3.4. Détermination de l'humidité et la perte au feu (PAF).....	40

III.3.5. Mesure de la conductivité	40
III.3.6. Dosage de carbonates et bicarbonate	40
III.3.7. Dosage des chlorures.....	40
III.3.8. Dosage des Sulfates	40
III.3.9. Indice de gonflement (IG).....	41
III.4. Adsorption de phénol sur des échantillons argileux en milieux aqueux.....	41
III.4.1. Détermination des points isoélectriques des argiles.....	41
III.4.2. Etude de l'adsorption du phénol sur la bentonite et l'argile purifiée sodique (Na-Mt).....	42
III.4.2.1. Préparation de la solution mère du phénol.....	42
III.4.2.2. Détermination de $\lambda_{\max}$	42
III.4.2.3. Traçage des courbes d'étalonnages	42
III.4.2.4. Analyse des solutions.....	42
III.4.2.5. Cinétiques d'adsorption du phénol sur la bentonite et l'argile purifiée sodique	43
III.4.2.5.1. L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption.....	43
III.4.2.5.2. Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant.....	43
III.4.2.5.3. Cinétique d'adsorption en fonction du temps de contact.....	43
III.4.2.5.4. Etude de l'effet du pH sur l'adsorption.....	44
III.4.2.5.5. Etude de l'effet de la température sur l'adsorption	44
Références bibliographiques du chapitre III.....	45

CHAPITRE IV : Résultats et Discussions

IV.I.1.Purification de l'argile.....	48
IV. I .2 .Analyse élémentaire de l'argile brute.....	48
IV. I .3. Diffraction des rayons X(DRX).....	49
IV. I .4 . Spectroscopie Infrarouge (IR).....	52
IV. I.4. La densité apparente.....	54
IV.I.5. La porosité.....	55
IV.I.6. pH de la suspension.....	55
IV.I.7.Taux d'humidité et la perte au feu (PAF) à 525 °C.....	55
IV.I.8. La conductivité.....	56
IV.I.9. Indice de gonflement (IG).....	56
IV.I. 10. Les sels solubles.....	56
IV.II. Adsorption de phénol sur des échantillons argileux en milieu aqueux.....	57
IV.II.1. Détermination du point isoélectrique des argiles.....	57
IV.II.2. Etude de l'adsorption du phénol sur la bentonite et l'argile purifiée sodique (Na-Mt).....	57
IV.II.2.1. Détermination de $\lambda_{\max}$	57
IV.II.2.2. Traçage de la courbe d'étalonnage du phénol.....	58
IV.II.2.3. L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption.....	59
IV.II.2. 4. L'effet de la masse l'adsorbant.....	59
IV.II.2.5.Cinétique d'adsorption en fonction du temps de contact.....	60
IV.II.2.6. Effet du pH sur l'adsorption.....	61
IV.II.2.7. L'isotherme d'adsorption.....	62
IV.II.2.8. L'effet de la température su l'adsorption.....	64

IV.II .3. Modélisation des résultats.....	65
IV.II .4. Etude Thermodynamique.....	69
Références bibliographiques du chapitre IV.....	72
Conclusion	74
annex	

Abréviations

C_0 : concentration initiale du soluté en (mg/L)

C_e : concentration du soluté à l'équilibre dans la solution en (mg/L)

x : masse du soluté fixé en (mg/l)

m : masse connue de l'adsorbant

V : volume connu de la solution.

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l)

DO : densité de l'adsorbant

(X/m) : Quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)

$(X/m)_0$: Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

b : Paramètre de Langmuir.

K : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, qui représente l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant

q_t : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : Capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

K_B : Constante de B.E.T.

R : constante universelle des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

T : température en (K)

b_T : variation de l'énergie d'adsorption ($J. mol^{-1}. g. mg^{-1}$)

K_T : constante d'équilibre ($L. mg^{-1}$).

K_c : Constante d'équilibre,

ΔH^0 : enthalpie ($J.mol^{-1}$).

ΔS^0 : entropie ($J.mol^{-1}.K^{-1}$),

λ : la longueur d'onde du faisceau incident).

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

d_{hkl} : distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

T : transmittance souvent exprimée en (%).

I : intensité de la lumière transmise I toujours inférieure à I_0 .

I_0 : intensité de la lumière incidente.

L : La longueur de la cuve ou trajet lumineux (cm).

P_1 : Le poids de l'éprouvette remplie.

P_0 : Le poids de l'éprouvette vide

H : Humidité.

IG : Indice de gonflement

pH_i : pH initial.

pH_f : pH à l'équilibre.

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma de l'adsorption physique.(page 3)

Figure I.2 : Mécanisme d'adsorption sur adsorbant quelconque .(page 5)

Figure I.3 : Classification des isothermes d'adsorption par l'IUPAC .(page 7)

Figure I.4 : Modèle d'adsorption de Langmuir.(page 7)

Figure I.5 : Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches. .(page 9)

Figure I.6 : Structure de phénol.(page 12)

Figure I.7 : Structure de 2-4 Dichlorophénol .(page 12)

Figure II .1 : Résumé pour les constituants en général de l'argile.(page 20)

Figure II .2: Structure des minéraux argileux.(page 21)

Figure II.3 : Schéma de la structure de la kaolinite.(page 21)

Figure II .4 Schéma de la structure de la montmorillonite.(page 22)

Figure II .5 : Schéma de la structure de L'illite.(page 22)

Figure II .6: Structure lamellaire d'une argile pure.(page 23)

Figure II .7 : Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.(page 23)

Figure II.8: Bentonite de Tougourt .(page 26)

Figure II .9 : Structure d'une montmorillonite.(page 26)

Figure III.1: Spectroscopie IR (de type SHIMADZN IR. INFINITY 1) .(page 32)

Figure III .2: Diffractomètre vertical, D8 ADVANCE (BRUKER) .(page 33)

Figure III.3 : Diffraction des rayons X sur deux plans réticulaires. .(page 34)

Figure III .4: Spectroscopie UV-Visible .(page 34)

Figure III.5: Spectrophotomètre de fluorescence X (de type Philips, Magi XPRO) .(page 36)

Figure III.6 : Protocole de purification de l'argile brute.(page 37)

Figure III.7: Organigramme montrant le protocole à suivre pour un échange sodique (Na^+).
(page 38)

Figure VI. 1 : variation de la conductivité électrique en fonction du nombre de lavage.(page 48)

Figure IV.2 : Spectre de diffraction des rayons X de l'argile brute.(page 49)

Figure IV.3 : Spectre de diffraction des rayons X de l'argile purifiée sodique (Na-Mt)
(page 51)

Figure IV.4 représentent les spectres IR de notre échantillon argileux entre 400 et 4000 cm^{-1}
(page 52)

Figure .IV .5: Détermination du point isoélectrique de argile naturelle et purifiée.(page 57)

Figure .IV .6: balayage spectrale UV-visible d'une solution de phénol.(page 58)

Figure IV .7: Courbe d'étalonnage du phénol.(page 58)

Figure IV .8: Effet de la concentration sur l'adsorption de phénol.(page 59)

Figure IV .9: Effet de la masse de argile sur l'adsorption de phénol.(page 59)

Figure IV.10: Cinétique d'adsorption de phénol sur les argiles (Temps de contact) .(page 61)

Figure IV .11 : Effet de pH de argile sur l'adsorption de phénol.(page 62)

Figure IV .12 : Isothermes d'adsorption de phénol.(page 63)

Figure IV.13 : Cinétiques d'adsorption de phénol sur les phases argileuses à différentes températures.(page 65)

Figure IV .14 : Modélisations de l'isotherme d'adsorption de phénol pour les phases argiles.(page 67)

Figure IV.15 : Mécanisme d'adsorption de phénol sur la surface de l'argile naturelle. .(page 69)

Figure IV.16 : La courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température. .(page 70)

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Etude comparative des types d'adsorption.(page 4)

Tableau I.2 : Quelques propriétés physico-chimiques du phénol. .(page 14)

Tableau I.3 : Quelques propriétés physico-chimiques du 2-4 dichlorophénol. .(page 15)

Tableau II.1 : Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux. .(page 25)

Tableau III.1 : Les produits utilisés dans ce travail . .(page 30)

Tableau IV.1: Analyse élémentaire de l'argile brute (par XRF) .(page 48)

Tableau IV.2 : Les angles de diffraction et les distances inter-réticulaires des différentes phases minéralogiques présentes dans l'argile brute. .(page 50)

Tableau VI.3 : Les angles de diffraction et les distances inter-réticulaires des différentes phases minéralogiques présentes dans l'argile purifiée sodique. .(page 51)

Tableau IV.4 : Valeurs de densité apparente d'argile brute et d'argile purifiée sodique.(page 55)

Tableau IV.5 : Evolution du pH dans l'argile en fonction du temps .(page 55)

Tableau IV.6 : Teneur en % des sels solubles dans extrait aqueux d'argile brute et purifié sodique .(page 57)

Tableau IV.7 : Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption. .(page 67)

Tableau IV.8 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du phénol. .(page 70)

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1].

Il existe une propriété particulière qui caractérise les solides poreux en général et les argiles en particulier. Cette propriété, est la capacité d'adsorber les métaux lourds ainsi que les polluants organiques contenus dans des solutions aqueuses. Elle serait due essentiellement à leur acidité naturelle et à leurs surfaces spécifiques élevées. Son importance reste toutefois soumise à l'influence de plusieurs paramètres : température, pH, nature de l'élément adsorbé,...etc. La bentonite de la région de Touggourt fait partie de cette catégorie de solides. Son abondance lui vaut actuellement d'être utilisé dans l'industrie des céramiques (unité Maghreb céramique de Touggourt), mais son utilisation dans la lutte antipollution, peut également être envisagée en raison de sa stabilité chimique et mécanique [2,3].

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques. Actuellement, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé grâce à son pouvoir adsorbant qui est très important, mais l'inconvénient est que le charbon actif coûte cher à cause de sa préparation qui demande de grands investissements [4].

C'est dans ce contexte que nous sommes proposés de tester des adsorbants compétitifs au charbon actif à base d'argiles disponibles en grande quantité dans notre pays du fait de son exploitation facile et peu coûteuse. Notre choix s'est porté sur l'argile locale de Touggourt connu sous le nom commercial de bentonite appartenant à la famille des montmorillonites.

Le but de ce travail est de mieux comprendre le phénomène d'adsorption de phénol par l'argile naturelle et traitée. Pour mener à bien notre étude nous avons procédé de la façon suivante :

Le premier chapitre : consistera à présenter des généralités sur l'adsorption;

Le second chapitre : traitera d'une façon brève quelques généralités sur les argiles ;

Le troisième chapitre : est consacré aux matériels et méthodes de travail ;

Le quatrième chapitre : comprendra les résultats obtenus ainsi que leur discussion ;

Enfin nous achèverons ce mémoire par une conclusion générale.



Chapitre I: Généralités sur l'adsorption



Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz. Enfin le terme large de sorption a été proposé en 1909 par MC. Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption. [5]

Généralement, l'adsorption a lieu jusqu' à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse. L'équilibre s'établit à une vitesse, qui dépend de la température de la pression et des forces qui entrent en jeu entre le gaz ou le liquide appelé adsorbat, et le solide appelé adsorbant. souvent le processus est très rapide, ne durant parfois que quelques secondes. L'adsorption de l'hydrogène sur un filament propre de tungstène à température ambiante n'exige que 10 minutes environ; le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés est presque égale au nombre d'atomes de tungstène présent à la surface. [6]

I.1. Définition générale de l'adsorption

L'adsorption peut être définie comme l'opérations fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation. [7]

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. [8]

I.2. Types d'adsorption

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec une surface solide, une partie des molécules se fixe sur la surface pour former une couche adsorbée. Le solide est généralement appelé substrat ou adsorbant. Les molécules adsorbées forment ce qu'on qualifie d'adsorbat. La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption. [9]

I.2.1. Adsorption physique (Physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. [10]

La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [11, 12]

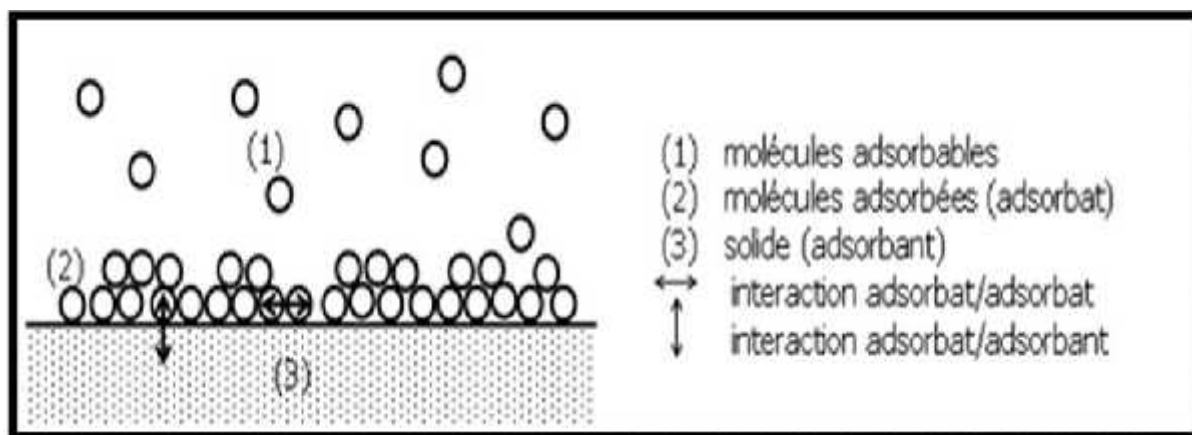


Figure I.1 : Schéma de l'adsorption physique.

I.2.2. Adsorption chimique

Elle est accompagnée par une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat : c'est-à-dire avec une transformation de surface. [13]

La chimisorption est nécessairement restreinte à une monocouche. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liens chimiques (pouvant modifier la nature de l'adsorbat puisque des ruptures de liaison peuvent se produire) a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif). Ce type d'adsorption est rencontré lors des réactions catalytiques à la surface du solide et lors du stockage de substances par immobilisation chimique des polluants par formation de composés moins solubles. [14]

Tableau I.1 Etude comparative des types d'adsorption [11-14].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 Kcal.mol ⁻¹	15 à 25 Kcal.mol ⁻¹
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Liaison	Force de Van Der Waals	Chimique
Cinétique	Très rapide et pratiquement indépendante de la température	Lente
Désorption	Facile	Difficile
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Energie d'activation peut être mise en jeu dans le procédé
Formation des couches	Formation des multicouches	Formation d'une monocouche

I.3. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes .[15]

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile .[16]

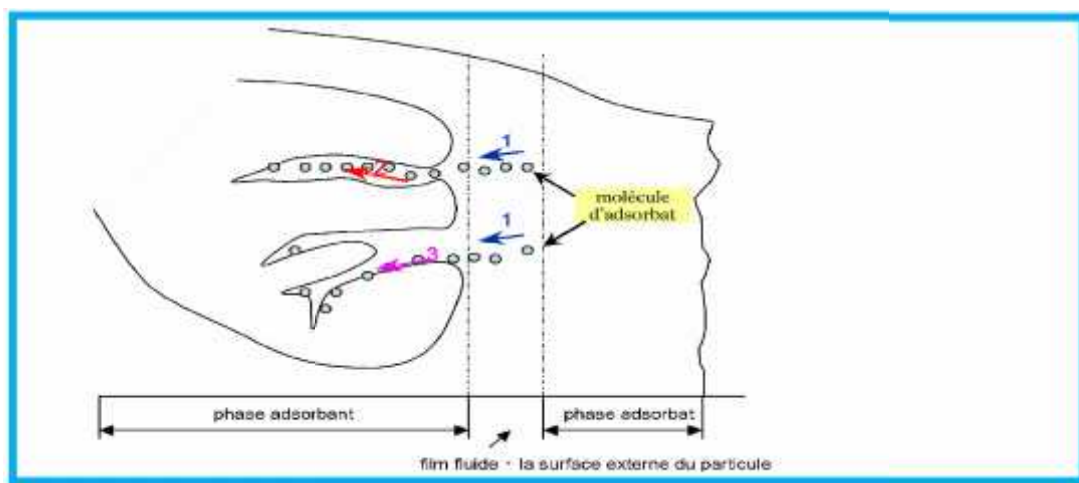


Figure I.2 : Mécanisme d'adsorption sur adsorbant quelconque.

I.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Comme tous les autres problèmes de transfert de masse, le phénomène d'adsorption dépend de plusieurs paramètres [17,18] :

I.4.1. Effet de la température

Elle influence à la fois la vitesse d'adsorption et la concentration à l'équilibre. En général l'adsorption s'effectue à des températures ambiantes c'est à dire celles de l'eau brute. Cet effet échappe souvent aux vigilances mises en œuvre durant les expériences pour lesquelles la température ambiante est celle du laboratoire.

I.4.2. Effet du pH

Le pH a parfaitement un effet non négligeable sur les caractéristiques d'adsorption, dans la plus part des cas les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles pour les métaux lourds, les composés organiques c'est à partir du pH 6 et plus.

I.4.3. Présence simultanée de plusieurs substances (Adsorption compétitive)

La présence coïncidente de plusieurs substances influence les équilibres d'adsorption par la mise en jeu d'interaction, le lessivage pur et simple des composés adsorbés peut ainsi parfois survenir.

L'exemple le plus représentatif de tel déplacement est celui du phénol par du para-nitrophénol en solution, cette réversibilité de l'adsorption est particulièrement importante en ce qui concerne les processus biologiques .[19]

I.5. Isothermes et modèles théoriques de l'adsorption

Depuis de nombreuses années, plusieurs équipes ont souvent souhaité modéliser l'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour décrire ce phénomène. [20]

Toutefois l'adsorption du soluté en multicouche a été observée dans certains cas, en se basant sur la forme des isothermes établies et sur le fait que la surface spécifique évaluée à partir de l'hypothèse d'une monocouche est trop faible. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration d'impuretés en solution. [21]

En général la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté (C_0) et la concentration finale du soluté (C_e). La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [22] :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (\text{I.1})$$

C_0 : concentration initiale du soluté en (mg/L)

C_e : concentration du soluté à l'équilibre dans la solution en (mg/L)

x : masse du soluté fixé en (mg)

m : masse connue de l'adsorbant (g)

(x/m) : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g)

V : volume connu de la solution.

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais elles restent les plus utilisées.

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir aux concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches. [21]

Parmi ces isothermes, le type (I) est le plus répandu et se retrouve effectivement dans la plupart des cas traduisant la prédominance des interactions adsorbant-adsorbât. Elle est donnée comme caractéristique de solides microporeux.

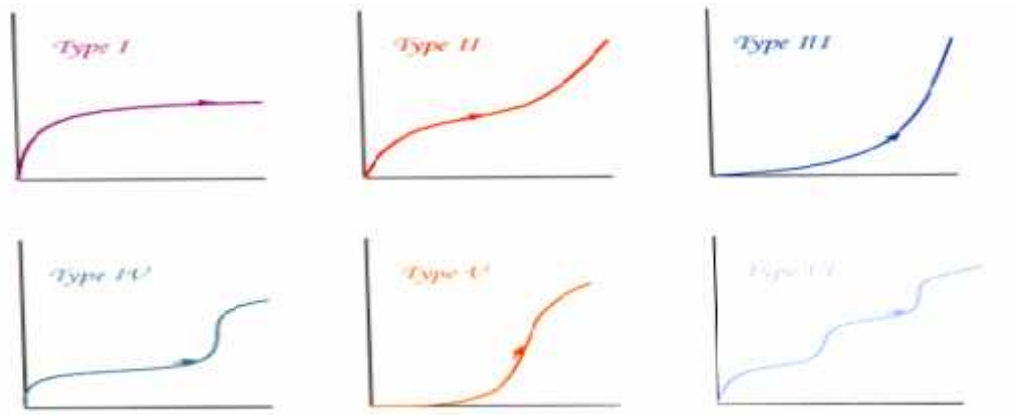


Figure I.3 : Classification des isothermes d'adsorption par l'IUPAC.

Les types (IV) et (VI) sont des isothermes présentant un ou deux paliers dont il pourrait y avoir un phénomène d'hystérèse. Ces paliers sont la conséquence d'une transition de phase de l'adsorbat ou d'un changement de structure du solide tel est le cas dans les zéolithes. La forme de l'isotherme de type (V) présente au début une faible adsorption mettant en évidence l'absence d'interaction adsorbant-adsorbat (type III), suivie d'une forte adsorption correspondant au remplissage des micropores sous l'effet des interactions adsorbat-adsorbat .[23]

I.5.1. Isotherme de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se mettent en place.

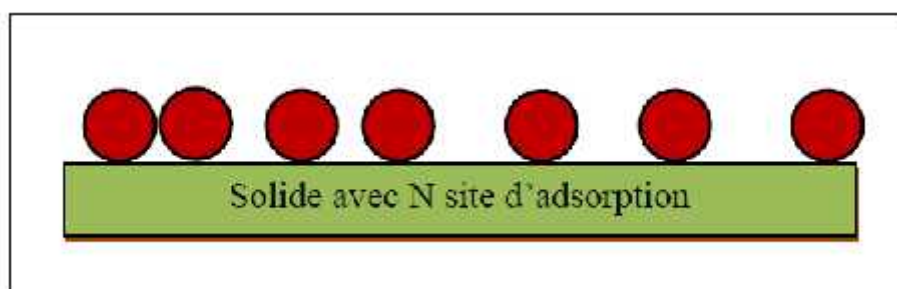


Figure I.4 : Modèle d'adsorption de Langmuir

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [24] :

- peut adsorber L'existence de sites définis d'adsorption ;
- Chacun de ses sites une seule molécule ; par conséquent, une seule couche de molécules peut être absorbée par le charbon activé ;
- Chacun de ses sites a la même affinité pour les impuretés en solution (Une énergie d'adsorption constante) ;
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents. (l'absence d'interaction entre molécules absorbées) .[25]

Dans la pratique, il ya peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées [26]

L'isotherme est donnée par l'équation :

$$\frac{x}{m} = \frac{b \cdot \left(\frac{x}{m}\right)_0}{(1 + b \cdot C_e)} \cdot C_e \quad (\text{I.2})$$

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l) ;

(X/m) : Quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g) ;

$(X/m)_0$: Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g) ;

b : Paramètre de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par l'équation (I.3) permet de déduire la capacité ultime $q_m = \left(\frac{x}{m}\right)_0$ et la constante de dissociation K_D qui représente $1/b$.

$$\frac{C_e}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{b \cdot \left(\frac{x}{m}\right)_0} + \frac{C_e}{\left(\frac{x}{m}\right)_0} \quad (\text{I.3})$$

$$K_D = \frac{1}{b} \quad (\text{I.4})$$

I.5.2 Isotherme de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution ; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas

affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. [27]

repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.5})$$

x/m : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, qui représente l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue par représentation des données en coordonnées logarithmiques selon :

$$\ln\left(\frac{x}{m}\right) = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.6})$$

On constate que cette isotherme ne prévoit pas de limite supérieure pour l'adsorption ce qui implique qu'elle n'est pas applicable dans le domaine des taux de recouvrement élevés [28,29].

I.5.3. Isotherme de B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller)

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emmett, et Teller dont les initiales des noms conduisent à l'abréviation BET [30,31].

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées, représentée sur la figure (I.5).

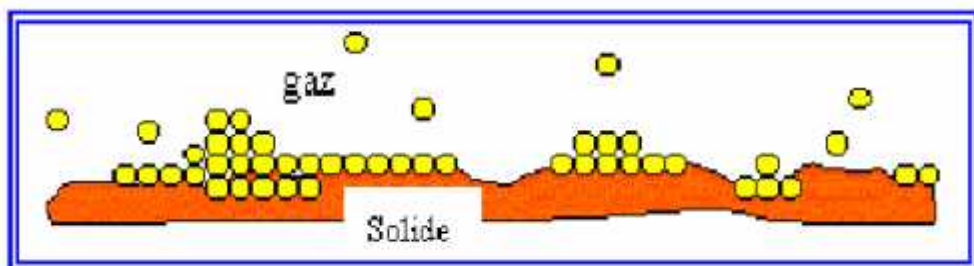


Figure I.5 : Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides répondants aux hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction .[32]

Ce modèle plus récent admet la formation de multicouches d'adsorbat, et rend compte également du phénomène de saturation.

Il fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration C de saturation. Il est représenté par l'équation suivante. [33]

$$\frac{q_t}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_0} \right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \cdot \left(1 + (K_B - 1) \frac{C}{C_0} \right)} \quad (\text{I.7})$$

C : concentration au temps t (mg/L).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

q_t : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : Capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

K_B : Constante de B.E.T.

I.5.4. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison. [34]

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{I.8})$$

q_e : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g)

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l)

R : constante universelle des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température en (K)

b_T : variation de l'énergie d'adsorption ($J \cdot mol^{-1} \cdot g \cdot mg^{-1}$)

K_T : constante d'équilibre ($L \cdot mg^{-1}$)

I.6. Caractéristiques de l'adsorption

I.6.1. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur le phénomène d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Il est admis en général, que le processus dynamique de l'adsorption tend en phase gazeuse qu'en phase liquide peut être divisé en 3 étapes [35,36]:

- **a-Migration en solution**

Le soluté doit être transporté jusqu'à la surface de l'adsorbant, ce déplacement dépend de la taille de particule autant que de l'agitation qui règne dans la solution.

- **b- Diffusion dans le film**

Le soluté doit encore diffuser à travers le film d'eau qui enveloppe la particule adsorbante. La vitesse de transfert de masse à travers l'ensemble du film d'eau est directement proportionnelle à la surface développée par des particules adsorbantes et donc à la taille de chacune de celle-ci. [37]

- **c -Diffusion interne**

C'est l'adsorption proprement dite dont le phénomène de la diffusion intérieure dépend de :

- ❖ Le régime de turbulence du milieu.
- ❖ La concentration de la solution.
- ❖ La granulométrie du matériau et du nombre de site disponible [38].

I.6.2 Thermodynamique de l'adsorption

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être exothermique et c'est le cas le plus fréquent soit endothermique.

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH^0 permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption est donnée par la relation de Vanthoff [39] suivante :

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{R.T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{I.9})$$

Avec : K_c : Constante d'équilibre, ΔH^0 : enthalpie (J.mol⁻¹).
 ΔS^0 : entropie (J.mol⁻¹.K⁻¹), T : Température absolue (°K).

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{I.10})$$

L'enthalpie libre ΔG^0 est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (\text{I.11})$$

Dans les cas de la physisorption, la chaleur d'adsorption est de l'ordre de 2 à 6 Kcal.mol⁻¹. La chaleur de chimisorption est plus élevée.

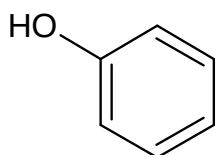
I.7. Généralités sur les phénols

Les phénols sont des composés organiques aromatiques, possédant une fonction hydroxyle fixée sur un atome de carbone appartenant à un cycle benzénique.

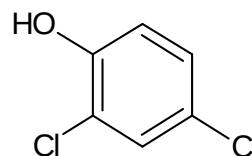
Ils se trouvent sous forme de masse cristalline, ils sont caractérisés par une odeur particulièrement forte, ils sont corrosifs et facilement solubles dans les solvants usuels tels que le benzène, l'éther ou le chloroforme. Ils existent à l'état naturel dans le règne végétal et à l'état libre dans les huiles essentielles, l'urine et dans la distillation sèche du bois. [40]

Le terme phénol est utilisé aussi bien pour nommer une substance spécifique (hydroxy benzène) que pour désigner la famille des composés aromatiques substitués par un hydroxyl [14]. Récemment, le terme « benzénol » a été proposé pour le phénol et ses dérivés.

I.7.1 Structures chimiques



Phénol



2-4 Dichlorophénol

Figure (I.6) : Structure de phénol

Figure (I.7) : Structure de 2-4 Dichlorophénol

I.7.2 Origine

Industrie chimique, papeteries, pétrochimie, bois, colorants, métallurgie ; revêtement bitumeux des canalisations ; décomposition des produits végétaux ; dégradation des pesticides [41]. On trouve du phénol aussi dans les goudrons de houille, de lignine et de tourbe. La quantité de phénol extraite des goudrons est insuffisante pour les besoins industriels, c'est pourquoi la majeure partie du phénol est actuellement préparée par synthèse, fusion alcaline du benzène sulfonate de sodium ou chauffage à 350° du chlorobenzène en présence d'eau et de chaux.

I.7.3. Utilisation

Dans les années 1870, le phénol était utilisé comme désinfectant par le chirurgien britannique: Joseph Lister, pour la stérilisation des blessures, des pansements et des instruments chirurgicaux. Les solutions fortes sont caustiques et cicatrisantes pour les tissus.

Moins irritants et plus efficaces, les germicides ont remplacé le phénol. Ce dernier est largement utilisé dans la synthèse des résines, des matières plastiques, des insecticides, des colorants des parfums, de l'aspirine et en médecine vétérinaire [42].

I.7.4. Effets nocifs

Il suffit d'une concentration de l'ordre de 0.01 à 0.1mgL⁻¹ (normes européennes) [43] dans l'eau, pour que le phénol soit perceptible par l'odorat humain. Plus particulièrement dans l'eau potable, lorsque le phénol existe, la présence du chlore utilisé comme désinfectant, amplifie l'intensité de son odeur par formation de chlorophénol (1 mg.L⁻¹ seulement peut être détectée). Comme ils sont difficilement biodégradables et par suite de leur forte toxicité (produits cancérogènes), un certain nombre d'organismes internationaux ont établi la limite d'exposition permise pour l'homme envers cette famille organique.

Le phénol et ses dérivés (crésols, chlorophénols, aminophénols...) sont toxiques chez les poissons et les crustacés à quelques mgL⁻¹, et très peu chez les organismes inférieurs. Certaines espèces de bactéries peuvent dégrader les phénols à 2g.L⁻¹.

Les poissons à chair grasse (aiguilles, saumons, truites) accumulent les phénols et deviennent inconsommables (goût).

I.7.5. Toxicité des phénols sur la faune et la flore aquatique

Il existe de nombreux travaux ayant traité la toxicité des phénols, les effets sont évidemment différents selon la nature du produit en cause. A concentration élevée, les phénols dénaturent les protéines et détruisent les parois cellulaires. Etant donné les propriétés

antiseptiques des phénols (phénol ordinaire, crésol, Chlorophénols,...etc.), on peut craindre, d'une part, des modifications d'équilibre du milieu aquatique et d'autre part, une inhibition du fonctionnement des stations d'épurations [44].

I.7.6. Toxicité des phénols vis-à-vis de l'homme

Les composants phénoliques sont des corps corrosifs pratiquement dangereux, car ils pénètrent rapidement dans l'organisme par toutes voies. Les intoxications industrielles résultent des contacts cutanés et d'exposition aux vapeurs lesquelles pénètrent dans l'organisme non seulement par voie pulmonaire mais également à travers la peau intacte et en milieu domestique ; les accidents surviennent par contact, par inhalation, ou encore par ingestion accidentelle. Le phénol est le plus simple des composés phénoliques .[45]

I.7.7 Propriétés physiques et chimiques

Quelques propriétés physico-chimiques du phénol sont présentées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Quelques propriétés physico-chimiques du phénol. [44]

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₆ H ₆ O [Isomères]
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	94,1112
pKa	(pKa _{PhOH₂⁺/PhOH}) - 6.4 (pKa _{PhOH/PhO⁻}) 9.95
Polarité	polaire
Propriétés physiques	
Température de fusion (°C)	43
Température d'ébullition (°C)	182
Solubilité	9,8 g/100 ml d'eau à 25°C
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1.06
Température d'auto-inflammation (°C)	715
Point d'éclair	79 °C (c.f.)
Pression de vapeur saturante	à 20 °C : 47 Pa
Dimension (nm ²)	0.437

Tableau I.3 : Quelques propriétés physico-chimiques du 2-4 dichlorophénol .[44]

Propriétés chimiques	
Formule brute	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$.
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	163
pKa	à 25 °C : 8.80
Polarité	polaire
Propriétés physiques	
Temperature d'ébullition (°C)	210
Solubilité dans l'eau	à 20 °C : 4.9
Dimension (nm^2)	0.539

- [1] **L .AMIROUCHE** « Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc(II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes » Mémoire Magister Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2011).
- [2] **O.BOURAS** « Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation » Thèse de doctorat Université de limoges (2003).
- [3] **S.J.RUEY, L.SU-HSIA, T.KUNG-HSUEN**, «Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-mdified montmorillonite», Journal of Colloid and Interface Science 254, p234–245, (2002).
- [4] **F.BOUAZZA** « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées » Mémoire de Magister Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen(2012).
- [5] **C.E.CHITOUR** «Physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz solide» 2ème édition augmentée, (OPU), (2004).
- [6] **F.EDLINE** « L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie», édition. Technique de l'ingénieur, J 1730, (2000)
- [7] **M.HEMATI** Notes de cours de « L'adsorption industrielle ».
- [8] **Y. KISMIR, A.Z. AROGUZ**. « Adsorption characteristics of the hazardous dye brilliant green on saklikent mud» Journal. Chem. Eng. Vol172, p199–206 (2011) .
- [9] **R.MOULAY**« Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois » Thèse de doctorat Université Henri Poincaré, Nancy-I (2004).
- [10] **E. KOLLER**, Aide-mémoire Génie chimique, 2^{ème} Edition DUNOD. p364-366 (2005) .
- [11] **J.REUNGOAT** « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone application au traitement d'effluents aqueux industriels. » Thèse de doctorat Université de Toulouse (2007).
- [12] **O. BEN BELKACEM**, « Valorisation du marc de café dans le domaine du traitement des effluents de l'ennoblissement textile ». Mémoire d'Ingéniorat, Boumerdès, (1999).
- [13] **T. VERMULIN et M. D. LEVARI.**, «Adsorption and Ion Exchange, In Perry's Chemical» Engineers' Hand Book: Section 16. 6^{ème} Editions, New York, Mc Graw. HI11,(1984).
- [14] **N. J. KROU** « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques » Thèse de doctorat Université de Toulouse(2010).
- [15] **C.M.CREANGA**, « Procédé Ad-Ox d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, p. 10,11. (2007)

- [16] **W.J. WEBER, B.M. VANVIET**, « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase », Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire¹ (1998).
- [17] **J. IOUIS**. « Mémento technique de l'eau édition du cinquantenaire » tom1,(1989).
- [18] **E.ERRAIS** « Réactivité de surface d'argiles naturelles etude de l'adsorption de colorants anioniques » Thèse de doctorat Université de Strasbourg(2011).
- [19] **A.REFFAS** « étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café) » Thèse de doctorat Université Mentouri Constantine(2010).
- [20] **S. BRUNAUER, L.S.DEMING, N. S. DEMING,E. TELLER**,. «On the theory of van der waals adsoption of gases» Transactions of the Americal Society of Agricultural Engineering, Vol 41p1755- 1760 (1940).
- [21] **S .BOUACHERINE** « Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée » Mémoire de Magister Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahra(2013).
- [22] **G .LIMOUSIN, J.P.GAUDET, L .CHARLET, S .SZENKNET, V .BARTHÈSE. et KRIMISSA M.** «Sorption isotherms : a review on physical bases, modeling and measurement, Applied Geochemistry» Vol. 22, p.275-294 (2007).
- [23] **R. GOURDON** « Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols » etude N° 94-0404/3A p 19-20 (1997).
- [24] **D.D. DUONG**«Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics» Series on Chemical Engineering, Imperial College Press Vol.2 p1-11 (1989).
- [25] **W. J. WEBER, P. M. Mc GINLEY, L. E. KTZ** «Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport». Water Research, Vol 25, p.499-528, (1991).
- [26] **I.Langmuir** «The adsorption of gases on plane surfaces of glass. mica and platinum», J. Am. Chem. Soc, 40, p1361–1403 (1918).
- [27] **J.IMMYL, H.UMPPRY, E.GEORGE, H.KELLEUR**, Procédés de séparation technique, sélection, dimensionnement. EAN13 : 9782100052189 p. 147-148.(2001).
- [28] **V.LENOBLE** «Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants » Thèse de doctorat Université limoges (2003) .
- [29] **TOTH** «Adsorption theory, modeling and analysis, volume 107 de Surfactant Science Series. Marcel Dekker » New-York, USA, (2002).

- [30] **BRUNAUER**, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [31] **N. BOUGDAH** « Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite » Mémoire de Magister l'Université 20 Août 55, Skikda (2007)
- [32] **S.E. CHITOUR**, Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU. Alger (1981)
- [33] **I. LANGMUIR** «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum» journal of the American Chemical Society, Vol 40, N°9, p1361, (1918).
- [34] **F. MAATHR, J. SAWALHA, R.V. PARALTAI, J.R. GONZALEZ, M. DUARTE, L. Jorge**, «Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*) » Journal of Chemical Thermodynamics Vol 39 p488–492 (2007).
- [35] **E.K. GUECHI** « Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût » Thèse de doctorat Université BM – Annaba (2013)
- [36] **T. DAOUD** « Biosorption simultanée du plomb et du fer sur une biomasse morte » La *Streptomyces rimosus* » » Mémoire d'ingénieur école nationale polytechnique (2007).
- [37] **N. GHERBI** « Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. » Thèse de doctorat Université de Constantine (2008).
- [38] **S. Lagergren**. «About the theory of so-called adsorption of soluble substances». Vetenskapsakad. Handbook, 24, 1-39 (1898).
- [39] **G. Crini, P. Badot, E. Guibal**. « chintine et chitosane : Du biopolymère à l'application » Université de France – comté (2009)
- [40] **S. MOREAU**, « L'adsorption et l'environnement ». ENS. (2003)
- [41] Créateur du projet : **D. BAAR, M. LECOMTE** : Marcel LECOMTE (Cercle Mycologique de Namur & Cercle des M.L.B. NN PDF)
- [42] **R. Perrin, J. P. Scharff**, « chimie industrielle », Masson, Paris, (1993).
- [43] Phénol Référence : CRC/CL/0011-F version 1.0 date : 2 avril (2004)
- [44] <http://www.techniqueingenieur.fr/fiche-produit-phenol-j6490niv10002.html>
- [45] **M. BISSON - R. DIDERICH – G. LACROIX - J.P. LEFEVRE - S. LEVEQUE - H. MAGAUD - C. VILLEY** « PHENOL » Version N° 2 p 1-47. (2005)



Chapitre II : Généralités sur les argiles



Généralités

Avant de développer le concept d'argiles à piliers, il s'avère nécessaire de présenter quelques notions de base sur la structure des minéraux argileux. C'est la transformation naturelle hydrothermale des cendres volcaniques riches en verres qui entraîne la formation des minéraux argileux. Ces roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton–Wyoming, Etats-Unis. Elles contiennent plus de 85 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne – France [1].

II.1. Définition

L'argile désigne tout matériau naturel, composé de grains fins, qui passe à l'état plastique en présence de teneurs en eau appropriées et durcit par séchage ou par chauffage [2].

Le terme « argile » correspond à l'ensemble des minéraux présentant une taille inférieure à $2\ \mu\text{m}$ et ayant la propriété de donner avec l'eau une pâte qui se laisse façonner, devient consistante au séchage, durcit et devient plus ou moins inaltérable en présence d'eau lorsqu'elle est portée à une certaine température [3].

Les minéraux argileux, sont des silicates en feuillets (ou phyllosilicates) plus ou moins hydraté. Ils sont organisés en couches planes, constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets ou leurs côtés [4.]

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, Illite, etc....) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de :

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferri-fères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4
- Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Matières organiques [5,6].

II.2. Composition générale de l'argile

L'argile est une terre naturelle. C'est plus précisément une roche terreuse à texture très fine, imperméable lorsqu'elle est sèche, plastique lorsqu'elle est humide.

Elle provient de la décomposition de roches préexistantes (appelées roches), telles que le granit, les micas et surtout les feldspaths. De sa mère composition physique et chimique dépend sa couleur : elle peut être brune, verte, rouge, blanche, jaune ou grise [7].

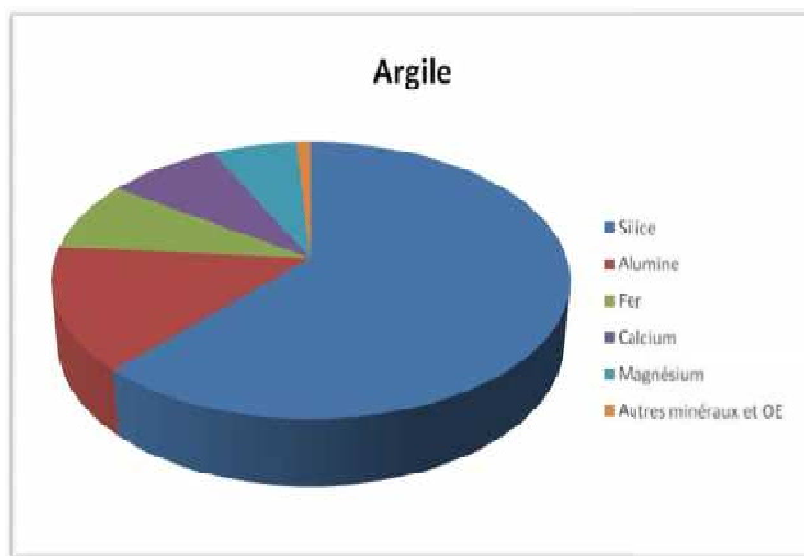


Figure II.1 : Résumé pour les constituants général de l'argile

II.3. Les types minéraux argileux

Selon le nombre des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types de minéraux [8] :

- Les minéraux de type 1:1 (ou T-O) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å, ce type correspond le groupe de la kaolinite
- Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 10 à 15Å selon le contenu de l'inter feuillet, ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas.
- Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance.

caractéristique est alors d'environ 14Å ; ce type correspond au groupe du chlorite.

La figure (II.2) représente les structures des différents types des minéraux argileux

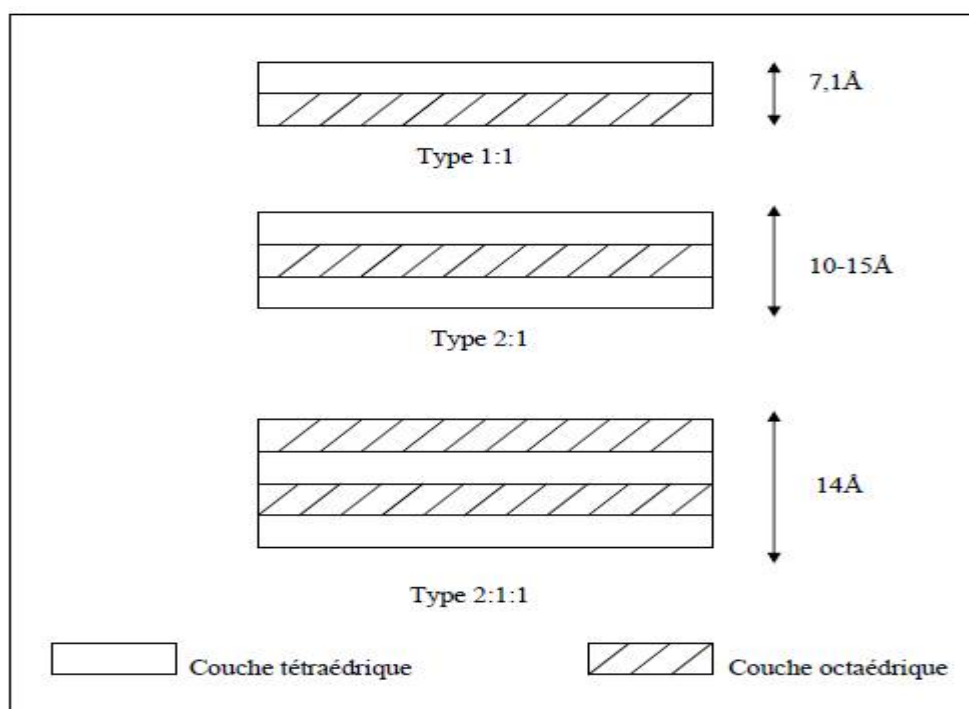


Figure II.2 : Structure des minéraux argileux [4].

II.4. Familles des argiles

L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes.

On peut distinguer quatre grandes familles [9] :

II.4.1 La kaolinite : n'offre aucune substitution elle ne présente de charges négatives qu'en bordure des feuillets sa capacité de fixation est faible [10]. La kaolinite est considérée comme étant un minéral argileux 1 :1 car les feuillets sont empilés en alternance [11].

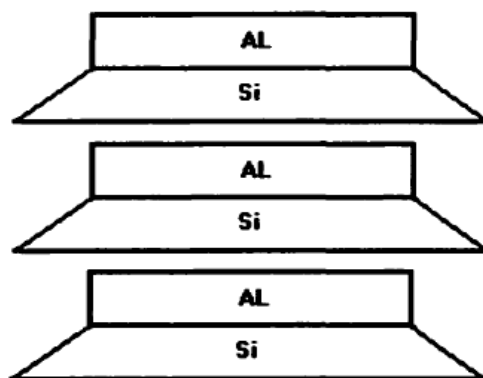


Figure II.3 : Schéma de la structure de la kaolinite [12]

II.4.2. La montmorillonite : au contraire a des substitutions dans la couche d'alumine, et ses feuillets, faiblement liés, peuvent s'écarter de 14 à 20Å ; sa capacité de fixation et d'échange est élevée (10 à 15 fois plus forte que celle de la kaolinite), les ions pouvant se fixer, et s'échanger, sur les surfaces extérieures mais aussi intérieures des feuillets.

Ce sont donc des argiles possédant trois feuillets par couche qui sont reconnues comme ayant une structure 2:1. Cependant, contrairement à la montmorillonite, les espaces entre les couches de l'illite sont reliés par un atome de potassium.

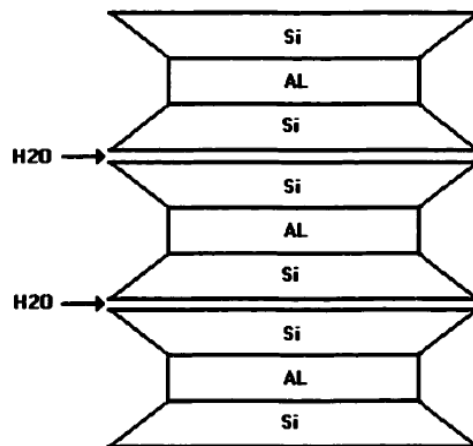


Figure II.4 : Schéma de la structure de la montmorillonite [12]

II.4.3. L'illite : enfin présente la même structure que la kaolinite, mais du fait de substitutions dans les couches de silice, a des feuillets plus énergiquement serrés entre lesquels certains ions peuvent se fixer mais sans pouvoir s'échanger (ion K « rétrogradés »). sa capacité de fixation n'est que le double de celle de la kaolinite.

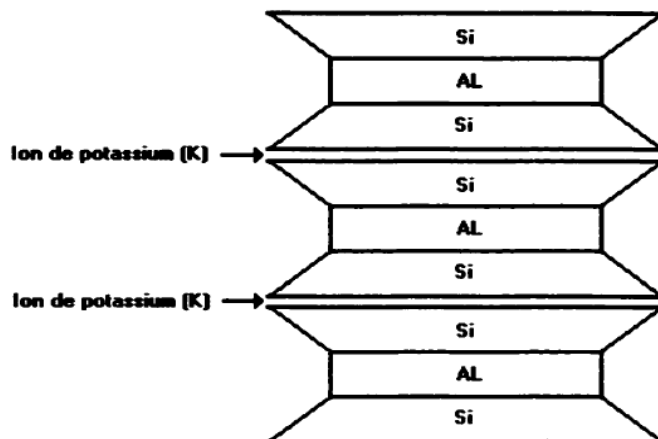


Figure II.5 : Schéma de la structure de l'illite [12]

On la reconnaît donc comme ayant une structure 2:1:1. Étant donné que l'eau peut pénétrer entre les couches, la chlorite peut être gonflante. Or, elle n'est pas aussi active que la montmorillonite.

II.5. Structure des minéraux argileux

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates, empilements de feuillets bidimensionnels silicatés.

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou de deux couches de tétraèdres siliceux SiO_4 et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferriques ou magnésiens.

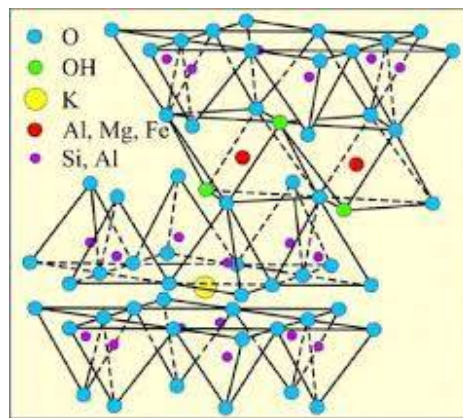


Figure II.6: Structure lamellaire d'une argile pure [13].

Les silicates constituent le modèle de base. Ils sont formés par un agencement de tétraèdres de SiO_4^- dans lesquels un atome de Si est entouré de 4 atomes d'oxygène.

Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllo silicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres [14].

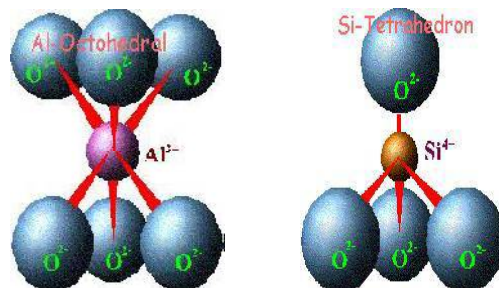


Figure II.7: Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argile

II.6. Minéralogie des argiles

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- La couche tétraédrique;
- La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches [15].

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent deux éléments assez délicats car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution [16].

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

- **Minéraux à 7 Å:** Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1;
- **Minéraux à 10 Å:** Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1 ;
- **Minéraux à 14 Å:** Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires ;

Minéraux interstratifiés: l'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus [17].

II.7. Propriétés et rôle des minéraux argileux

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux [18,19]

Minéral	Surface interne (m ² .g ⁻¹)	Surface externe (m ² .g ⁻¹)	Surface totale (m ² .g ⁻¹)	C.E.C (m éq /100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

II.8. La Bentonite

II.8.1. Définition

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord tayloriste, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de Fort Benton dans la région Wyoming-Montana, aux États-Unis [13].

La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite. La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. La bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite [23].

II.8.2. Origine de la Bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne – France [20-22].



Figure II.8: Bentonite de Tougourt

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines [24].

II.8.3. Structure et composition de la Bentonite

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc. [25].

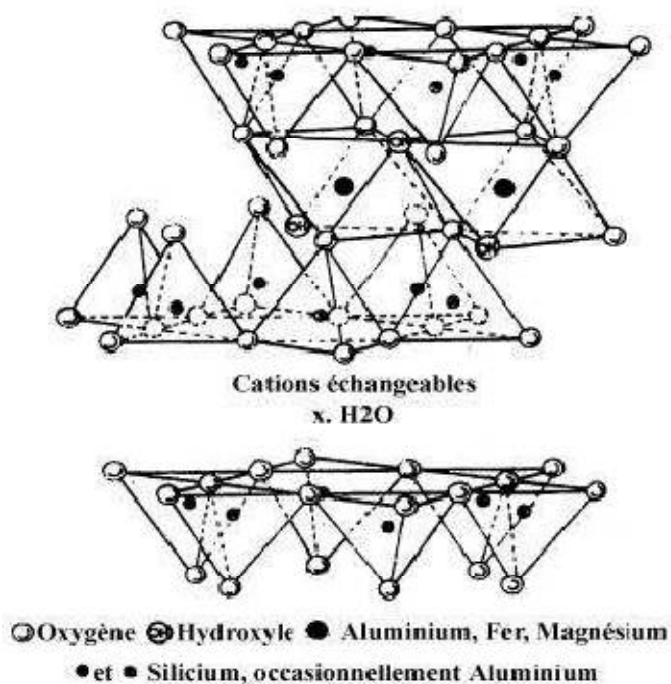


Figure II.9: Structure d'une montmorillonite

La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Les montmorillonites possèdent, en plus de leur facteur de forme exceptionnel Longueur /Epaisseur, des feuilles qui sont comprises entre cent et mille dont les propriétés de gonflement sont les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates.

Cette aptitude au gonflement permet leur emploi dans la réalisation de composites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles. L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés des matériaux grâce à l'intercalation de liquide ionique [26].

II.8.4. L'utilisation de la bentonite

Les propriétés spéciales de la bentonite (hydratation, gonflement, absorption d'eau, viscosité, thixotropie) font d'elle un matériel valable pour d'éventail utilisations et applications.

- La bentonite dans des applications de génie civil, est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs.
- Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et de réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants.
- Une autre utilisation conventionnelle de bentonite, comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole.
- En médecine, la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement de métal lourd.
- Les catalyseurs Chimiques modifiés d'argile trouvent des applications dans une gamme diverse des fonctions où la catalyse acide est un mécanisme principal. de plus et en particulier, ils sont utilisés dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant [27].

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] **S.CAILLERIE, S.HENNIN, M.RAUTUREAU**, Minéralogie des argiles, Tomes I et II, 2^{ème} édition Masson et Cie, (1982).
- [2] Report of the Association Pour L'Étude des Argiles (AIPEA) Clays and Clay Minerals, 45, p298-300 (1996).
- [3] **D.NJOPWOUO** « Minéralogie et physico-chimie des argiles de bomkoul et de balengou (cameroun) utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement di caoutchouc naturel ». Thèse de doctorat Université de Yaoundé I N°2, p 306 (1984).
- [4] **J. A. MBEY** « Films composites amidon de manioc-kaolinite : Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films » Thèse de doctorat Université de Lorraine(2013).
- [5] **G .MILLOT**. «Géologie des argiles». Edition Masson,ParisVol1 p499 (1964).
- [6] **J.FABRIES et A.WEISBOD** « Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant ». Éditeur Lamarre (1991).
- [7] **I.HADJADENE , D.E. VIRGINIE** «L'argile a l'hôpital utilisation de L'argile dans un service de soins hospitalier» (2012).
- [8] **G. ALIPRANDI** « Matériaux réfractaires et céramiques techniques », 1, Ed., septima. Paris, p85-94 (1979).
- [9] **N .BOUGDAH** «Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite » Mémoire de Magister Université 20 Août 55, Skikda(2007).
- [10] Phytotechnie générale les bases de la production végétale TOME I LE SOL17^e édition (1989).
- [11] **R.D.HOLTZ, W.CKOVACS, J. LAFLEUR**,. « Introduction à la géotechnique. édition de l'école polytechnique de montréal. l», Québec. p 808 (1991).
- [12] **R.F. CRAIGi**, «Soi/ mechanics. Van Nostrand Reinhold (UK) Co. Ltd»,., Fourth Edition. Berkshire, England. p 410 (1987).
- [13] **S.CAILLERE** « Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature ». Edition Masson(1982).
- [14] **E.ESLINGER** « Pevear.Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers.SEPM» Short Course Notes no. 22Economic Paleontologists and Mineralogists(1988).
- [15] **G .PEDRO** « Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. », Paris p 665 (1994).

Références bibliographiques du chapitre II

- [16] **S .CAILLERE, S.HENIN. M.RAUTUREAU.** « Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature» (Tome 2), Ed. Masson, Paris, p. 9, 107 , 114. (1982).
- [17] **M.BERNARD, F .BUSNOT** « Usuel de chimie générale et minérale, nouvelle édition revue et actualisée ». Dunod, Paris, p. 19 ,104 (1996).
- [18] **M.DJEBBAR** « argile de maghnia purification et adsorption de polluants » Thèse de doctorat Université d'Oran(2014).
- [19] **R .MOREL.** « Les sols cultivés». Editions Tec et Douc Lavoisier 2^{ème} édition, Paris, (1996).
- [20] **C .ABDELLAOUI** « Étude des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges » Mémoire de Magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie (2007).
- [21] **S .KRIBI.**« Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage » Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon-France (2005).
- [22] **A.MAMOUNE.**« Caractérisation et modélisation des argiles de la région de Tlemcen en utilisant les réseaux de neurones » Thèse de doctorat Université de Tlemcen-Algérie. (2009).
- [23] **I. LIPATOV,** «Colloid chemistry of polymers» Amsterdam, New York Elsevier, p450 . (1988).
- [24] **S .LARIBI, J.M.FLEUREAU, J.L .GROSSIORD, N .K. ARIGUIB,** Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. Rheol. Acta 44, p262–269, (2005).
- [25] **B .NABILE.,** « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite » Mémoire de Magister Université 20 Août 55, Skikda (2007).
- [26] **M.MOUNCIF,S.TAMOH, M.FAID,A.ABEGDOURI,** «study of chemical and microbiological characteristics of olive mill waste water in Morocco», Vol44,p335-338, (1993).
- [27] **H.BOULKRAH ,** « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955 SKIKDA, (2008).



Chapitre III: Matériels et méthodes



Introduction

Depuis quelques années, les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux, et ses applications augmentent sans cesse. En effet l'élimination des matières organiques et des métaux lourds par différents types d'argiles s'est avérée très efficace, et a été appliquée avec succès dans l'industrie [1].

Dans ce chapitre, nous allons voir les produits et les matériels, la préparation des argiles cationiques (sodique), ainsi que la méthodologie expérimentale utilisée pour les caractérisations physicochimiques des argiles considérées. Pour cela, l'argile naturelle (bentonite brute) et l'argile purifiée sodique (échangée avec Na^+ ou Na-Mt) ont été caractérisées par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques à savoir par la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X, la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge (IR), la densité, la porosité, l'acidité, l'Humidité. D'autre part, les méthodes permettant de connaître les propriétés de la phase liquide (phénol) par l'analyse spectrophotométrie UV-Visible. En deuxième lieu, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du phénol sur l'argile naturelle et purifiée sodique.

Notons que dans les domaines de caractérisation et d'adsorption, l'argile de Touggourt n'a jamais été utilisée dans des travaux précédents pour le traitement des eaux.

III.1. Produits et matériels

III.1.1. Les produits utilisés

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont donnés dans le tableau III.1 [2]:

Tableau III.1 : Les produits utilisés dans ce travail

Produis	Formule chimique	Mesure de Sécurité
Phénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	toxique
Chlorure de sodium	NaCl	Pas d'application
Hydroxyde de sodium	NaOH	Corrosif et irritant dangereux
Acide Chlorhydrique	HCl	corrosif
Acide sulfurique	H_2SO_4	corrosif
Nitrate d'argent	AgNO_3	corrosif
Chromate de potassium	K_2CrO_4	Irritant
Méthanol	CH_3OH	Toxique et facilement inflammable

Ethanol	C_2H_5OH	toxique et inflammable
Chlorure de baryum	$BaCl_2$	Nocif
Glycérol	$C_3H_8O_3$	Pas d'application
Phénophtaléine	$C_{20}H_{14}O_4$	Nocif et inflammable
Bromure de potassium	KBr	Pas d'application
Méthyle orange	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	Toxique

III.1.2. Le matériel utilisé

- Bécher ;
- Erlenmeyer ;
- Eprouvette graduée ;
- Fioles jaugée ;
- Pipettes graduée;
- Verre de montre ;
- Entonnoir ;
- Burette
- Pissette ;
- Büchner ;
- barreaux magnétiques.
- Entonnoir ;

III.1.3. Appareillage

- ❖ Une balance analytique de type « ANDAED ANSTUMENT LTD 200 EC »
- ❖ Une étuve de type « BINDER, maximum 400°C ».
- ❖ pH mètre de type HANNA .
- ❖ Conductimètre de type HANNA.
- ❖ Four à moufle électriques de type « Select-Horn ».
- ❖ Un thermomètre pour mesurer la température .
- ❖ Un thermocouple pour contrôler la température,

III.1.3.1.Centrifugeuse

- **Caractéristiques :**

Meuble extérieur métallique émaillé en époxy, suspension élastique du moteur, diminuant les vibrations au maximum. Un rotor angulaire pour 6 tubes avec protection enveloppante de sécurité des tubes.

- **Panneau de commande :**

Contient un commutateur marche-arrêt à 8 positions, du plus petit au grand jusqu'à atteindre le maximum de tours par minute, plus d'un minuteur réglable de 0 à 30 minutes.

- **Sécurité :**

La vitesse de rotation maximale est de l'ordre de 4000 tr/mn, muni d'un dispositif de sécurité (micro-rupteur) qui déconnecte l'alimentation du moteur à l'ouverture du couvercle .[3]

III1.3.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique qui demeure très utilisée pour la caractérisation des phases argileuses, de même, elle permet de rendre compte des modifications à l'intérieur d'un réseau cristallin, c'est-à-dire sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [4].

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [5] :

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400cm^{-1}).



Figure III .1: Spectroscopie IR (de type SHIMADZN IR. INFINITY 1)

III.1.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux, ainsi est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grande distance. Elle est non destructive pour l'échantillon et basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayon X par les plans réticulaires d'un solide ordonné (voir la figure II.3). Le diffractomètre utilisé est de type « D8 Advance Vario1 Bruker » appartient à l'université de Biskra, équipé d'un monochromateur avant, permet d'effectuer des enregistrements de diagrammes de diffraction des rayons X sur des échantillons de poudre (argile), avec une excellente résolution.



Figure III .2: Diffractomètre vertical, D8 ADVANCE (BRUKER)

La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance du faisceau, selon l'équation suivante [6-8] :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

λ : la longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda=1,5418$).

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

d_{hkl} : distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

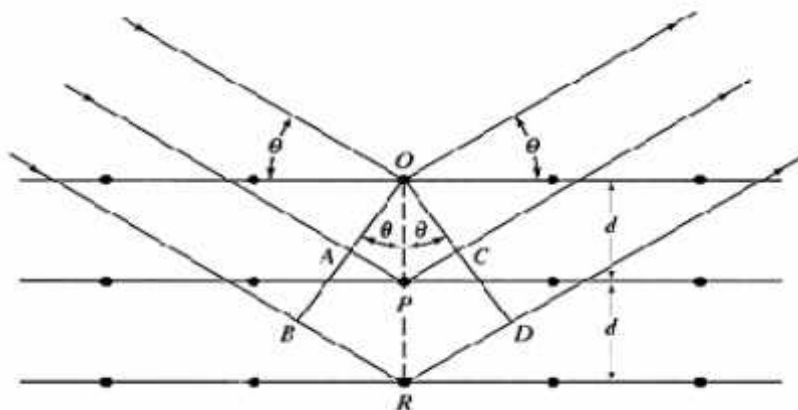


Figure III.3 : Diffraction des rayons X sur deux plans réticulaires.

III.1.3.4. Spectrophotométrie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique spectroscopie mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm) du visible (400 nm -750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1400 nm) , la spectrophotométrie est la technique expérimentale qui consiste à mesurer l'absorption , par une substance chimique , de la lumière dans le domaine du visible et du proche ultra-violet. Ces méthodes sont basées sur la dépendance entre l'adsorption de la lumière par la solution d'un corps et la nature de ce corps, ainsi que sa concentration dans la solution. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.



Figure III.4: Spectroscopie UV-Visible (de type SHIMADZU)

La proportion de la lumière incidente par le milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière, la loi de Beer-Lambert s'exprime par

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{III.2})$$

Où :

T : transmittance souvent exprimée en (%).

I : intensité de la lumière transmise I toujours inférieure à I_0 .

I_0 : intensité de la lumière incidente.

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle a la concentration du milieu . une combinaison de ces deux lois donne la relation entre l'absorption A (ou densité optique) et la transmittance (T).

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{III.3})$$

Avec :

A : Absorbance (sans unité)

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

C : La concentration molaire de l'espèce absorbante ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

L : La longueur de la cuve ou trajet lumineux (cm).

Le spectrophotomètre qui nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées au laboratoire de génie des procédés chimiques (LGPC) sur spectrophotomètre UV pharma spectre 1700 (de type SHIMADZU) piloté par un ordinateur [9,10].

III.1.3.5. Spectrométrie de fluorescence X (FRX)

Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillons très variés : minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres.....etc.

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces derniers, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Le spectre en énergie des rayons X fluorescents est composé de pics caractéristiques des éléments présents; la hauteur des pics permet de déterminer la

quantité [11]. Cette opération consiste à prélever une quantité d'un gramme d'argile qu'il faut étuver à 110°C pendant 24 heures, pour éliminer l'eau contenue dans notre échantillon, puis elle est calcinée à 1000°C afin de transformer ses constituants en oxydes, dont les teneurs seront évaluées en pourcentage massique. L'analyse de la composition chimique est réalisée sur l'appareil Philips (Magi XPRO) à la cimenterie d'Ain –Touta (Batna), couplé à un système informatique, permettant le traitement des résultats obtenus.



Figure III.5: Spectrophotomètre de fluorescence X (de type Philips, Magi XPRO)

III.2. Préparation des échantillons

III.2.1. Source

Notre échantillon a été prélevé au niveau de Gisements argileuse de Touggourt, carrière de Bildet Omar. On a procédé à étudier cette argile locale en vue de son intégration comme matière première dans le procédé de fabrication de la céramique (unité Maghreb céramique de Touggourt).

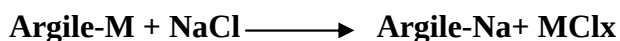
III.2.2. Concassage, séchage et broyage

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires suivantes :

- ❖ Concassage des roches d'argile en morceaux par à un mortier,
- ❖ Séchage dans l'étuve pendant 24 heures (à $T = 65^{\circ}\text{C}$),
- ❖ Broyage des morceaux d'argile dans un broyeur,
- ❖ Tamisage de la poudre d'argile (Tamis de 2mm)

III.2.3. Purification de l'argile

La purification des argiles est une opération qui permet d'une part d'éliminer les substances non argileuses de l'échantillon et d'autre part de rendre l'argile homo-ionique en remplaçant tous les cations compensateurs par un seul type de cation [12]. Le procédé de préparation de la montmorillonite sodique (Na-Mt) consiste à disperser une masse donnée (50 g) de l'échantillon d'argile brute naturelle dans une solution de chlorure de sodium (1 M), la réaction d'échange ionique entre l'échantillon et la solution, dure 24 heures sous agitation, pour être sûr que l'échange ionique est complet, nous procéderons à trois traitements successifs avec NaCl (1 M) jusqu'à saturation. Avec ces opérations, les ions initialement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont substitués par le sodium, ce qui conduit à une argile homo-ionique sodique. La réaction d'échange sodique cationique qui a lieu entre l'argile et la solution de chlorure de sodium est la suivante [10,12] :



- M : cation interfoliaire de l'argile brute M peut être : Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , K^+ , ...etc.
- X : charge du cation M.

L'argile sodique est lavée plusieurs fois à l'eau distillée et séparée de ses impuretés par centrifugation à grandes vitesses ($4000 \text{ tours min}^{-1}$) et suivi de lavages successifs avec l'eau distillée et les particules argileuses sont séparées de l'eau par centrifugation, les lavages se poursuivent jusqu'à élimination complète de Cl^- dans les eaux de lavages, les tests de conductivités ont été faits également.

Les suspensions d'argile sont mises dans des éprouvettes de 1L gardées à température ambiante pendant 24 heures. La fraction de la montmorillonite dont la taille des particules est inférieure à $2 \mu\text{m}$ est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette au-dessus de 10 cm de la profondeur de l'éprouvette, la suspension (argile pure) est récupérée dans des béchers, séchée à l'étuve à 80°C puis broyée à l'aide d'un mortier en agate d'être utilisée ultérieurement.

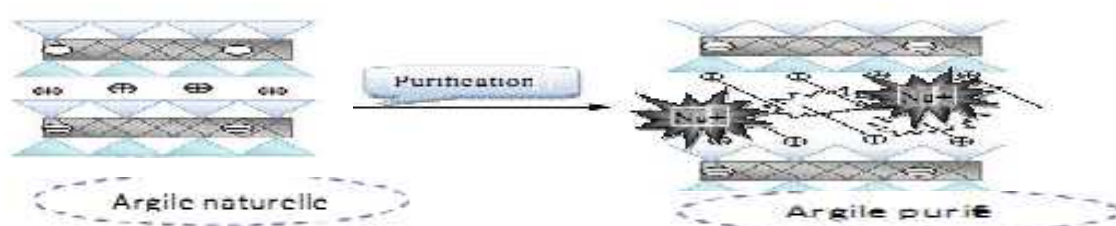


Figure III.6: Protocole de purification de l'argile brute

Toutes ces opérations sont décrites sur l'organigramme suivant :

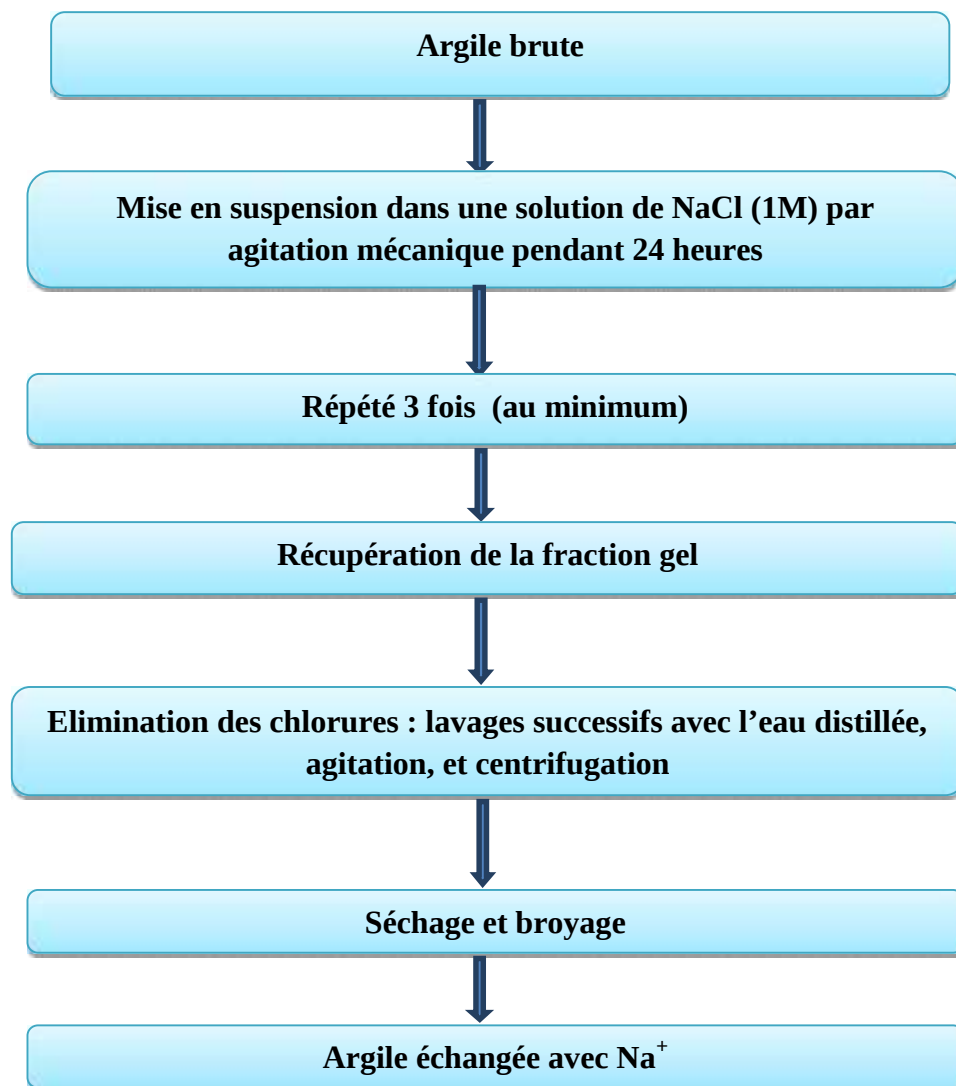


Figure III.7: Organigramme montrant le protocole à suivre pour un échange sodique (Na⁺).

III.3. Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimique d'argile brute et purifiée sodique

III.3.1. Mesure de la densité apparente :

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée.

III.3.1.1. Mode opératoire

On pèse une éprouvette vide, puis on la remplit avec le solide jusqu'à 100 ml, ensuite la repesée. La relation suivante permet la détermination de la densité apparente.

$$D = (P_1 - P_0) / 100$$

(III.4)

P_1 : Le poids de l'éprouvette remplie.

P_0 : Le poids de l'éprouvette vide [14].

III.3.2. Mesure de la porosité

Pour mesure cette grandeur, il suffit de mettre dans une éprouvette de 10 ml, une masse de bentonite m_1 équivalente à un volume de V_1 de 1 ml en suite d'ajouter du méthanol jusqu'à atteindre un volume V_2 de 2 ml correspondant à une masse totale. La porosité est calculée au moyen de la formule suivante [15]:

$$e = \frac{\frac{(m_2 - m_1)}{r_{\text{méthanol}}} - V_2}{V_1} \quad (\text{III.5})$$

III.3.3. Mesure du pH de la suspension :

La mesure de pH de notre échantillon argileux a été effectué à l'aide d'un pH mètre étalonné de la marque HANA.

III.3.3.1. Mode opératoire

Une masse de 1g d'argile est introduite dans 100 ml d'eau distillée déminéralisée, la solution est agitée d'une manière continue pendant 24 heures, puis filtrée. Le pH est mesuré au repos sur le filtrat à chaque intervalle de pendant 3 jours [16].

III.3.4. Détermination de l'humidité et la perte au feu (PAF)

Peser 10g de l'échantillon m_1 sur un verre à montre, Sécher à l'étuve à une température de 105°C, suivre l'évolution de la masse pendant le temps jusqu'à un poids constant m_2 . L'humidité (H) a été déterminée en appliquant la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité}(\%) = \left[\frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \right] \times 100 \quad (\text{III.6})$$

H : Humidité.

m_1 : Masse de l'échantillon avant séchage.

m_2 : Masse de l'échantillon après séchage.

Placer dans une capsule tarée la masse m_2 de l'échantillon après séchage à 105°C, et placer ensuite la capsule dans un four à moufle, monter la température jusqu'à 525°C, laisser la capsule 4 heures, peser après refroidissement de la capsule au dessiccateur. Soit m_3 recommencer jusqu'à obtention d'une masse constante [16,17].

$$\text{Perte au feu (PAF en \%)} = \left[\frac{(m_2 - m_3)}{(m_1 - m_2)} \right] \times 100 \quad (\text{III.7})$$

III.3.5. Mesure de la conductivité

Placer dans un flacon de 500 ml, 20g d'argile tamisée de 2 mm et 100 ml d'eau distillée exactement mesurée (fiolle jaugée) , agiter une heure sur l'agitateur rotatif et laisser reposer une demi-heure puis filtrer dans un Erlenmayer de 250 ml et effectuer la mesure de conductivité en notant la température [18].

III.3.6. Dosage de carbonates et bicarbonate

Prélever un volume de l'extrait aqueux (20g d'argile dans 100 ml d'eau distillée) dans une capsule de porcelaine, ajouter 2 gouttes de phénophtaléine en présence des carbonates, la couleur devient rouge puis titrer à l'aide d'une burette avec l'acide sulfurique, ajouter goutte à goutte jusqu'à la disparition de la couleur rouge, et noter la quantité d'acide utilisée "X".

Ajouter 2 gouttes d'orange de méthyle à la même solution et titrer avec l'acide sulfurique jusqu'à l'apparition de la couleur orange, et noter la nouvelle lecture sur la burette et considérer cette lecture comme "Y"[18].

III.3.7. Dosage des chlorures

A l'aide d'une pipette prélever un volume V d'extrait à analyser, verser le dans un bécher de 200 ml, et ajouter 2 à 3 gouttes de solution de K_2CrO_4 , utiliser un agitateur magnétique pour obtenir une agitation contenue, puis à l'aide d'une burette verser goutte à goutte une solution de $AgNO_3$ (N/50) jusqu'à persistance du précipité rouge de Ag_2CrO_4 .

Exprimer la teneur d'échantillon en chlorure en % [18].

III.3.8. Dosage des Sulfates

Prélever 100 ml de l'extrait aqueux, les mettre dans un bécher , et porter le contenu du bécher à une ébullition douce à l'aide d'une plaque chauffante, et ajouter 5 ml de la solution stabilisante (60 ml HCl + 200 ml Ethanol + 150 g NaCl + Glycérol + Q.S.P.1000 ml Eau distillée) , et ajouter 2 ml de chlorure de baryum, agiter énergiquement pendant 1 minute, puis passer au spectrophotomètre à longueur l'onde 420 nm déjà étalonné (étalonnage entre 0 et 500 mg/l) [18].

III.3.9. Indice de gonflement (IG)

Remplir une éprouvette graduée avec 50 ml eau distillée et ajouter 0.5 g d'argile, après 45 minutes, on ajoute encore 0.5 g d'argile, après 2 heures on note le volume de gonflement [16].

$$\text{Indice de gonflement (IG en \%)} = \left[\frac{(\text{Volume de gonflement} \times 50)}{(50 - \text{Humidité})} \right] \quad (\text{III.8})$$

III.4. Adsorption de phénol sur des échantillons argileux en milieux aqueux

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces. Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint [19].

Nous intéressons à l'élimination du phénol susceptible polluer les eaux, par deux échantillons argileux : l'argile brute (bentonite de Touggourt) et l'argile purifiée sodique (Na-Mt). Pour déterminer les propriétés d'adsorption de nos échantillons en premier lieu nous présentons les points isoélectriques des matériaux.

III.4.1. Détermination des points isoélectriques des argiles

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. qui est défini comme étant le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charges nul sur sa surface (les charges positives sont égales aux charges négatives), la présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants. Les argiles sont constituées d'un ensemble d'oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , ...) qui s'hydratent et forment des hydroxydes amphotères de types SOH.

Le protocole expérimental de la détermination du pH_i est le suivant [20-22]:

Dans des Erlenmeyer de 100 ml on met 50 ml d'eau distillée à différents pH (allant de 2 à 12) pH_i , on ajoute dans chacun des erlenmeyer 50 mg de l'échantillon dont on veut déterminer le point isoélectrique. les différentes suspensions sont agitées pendant 24 heures au bout desquelles elles sont centrifugées. Le surnageant de suspension est récupéré et la valeur de son pH est déterminée pH_f . On trace les courbes $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ où $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$.

III.4.2. Etude de l'adsorption du phénol sur la bentonite et l'argile purifiée sodique (Na-Mt)

III.4.2.1. Préparation de la solution mère du phénol

La solution mère de phénol est préparée à des concentrations inférieures à sa solubilité dans l'eau. Etant donné que le phénol peut s'évaporer même s'il est dissout complètement dans l'eau, dans le but de l'utilisée dans les dilutions successives nécessaires pour établir la courbe d'étalonnage et pour la préparation des solutions synthétiques utilisées dans les essais d'adsorption. La solution mère de phénol est de concentration massique 30 mg/l, elle est préparée en faisant dissoudre 30 mg dans 1000 ml de l'eau distillée.

III.4.2.2. Détermination de $\lambda_{\max}$

On prend la solution mère de concentration 30 mg/l, on mesure sa longueur d'onde à l'aide d'un spectrophotomètre (de type SHIMADZU), on fait un balayage spectral dans la plage de longueur d'onde (200 – 400) nm.

III.4.2.3. Traçage des courbes d'étalonnages

A partir de la solution mère de concentration 30 mg/l, on prépare une série des solutions filles par dilution de la solution mère dans des fioles jaugées de 50 ml. Pour déterminer les densités optiques des solutions filles à $\lambda_{\max} = 270$ nm, on a utilisé le spectrophotomètre UV-Visible.

Ainsi, nous avons établi des courbes d'étalonnages de phénol à différents pH, la méthode utilisée consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée et à différents pH (2-12) à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, avec une eau distillée de même pH, une série des solutions de concentration bien déterminées, chaque solution est ajustée au pH voulu en ajoutant quelques gouttes de HCl ou de NaOH, ainsi l'on ajuste le témoin de chaque série à pH donné (2-12). Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-Visible.

III.4.2.4. Analyse des solutions

Les différents des solutions initiales, les concentrations à l'équilibre ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre de type UV-Visible (SHIMADZU) piloté par un ordinateur, à la longueur d'onde maximum $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$, pour les solutions dont le pH varie de 2 à 12. Cette méthode permet de mesurer directement les densités optiques de chaque solution permettant l'accès aux différentes concentrations à l'aide des courbes d'étalonnage établi précédemment à différentes pH (2-12). Il faut noter que la densité optique de chaque concentration utilisée, pour les équilibres ou la cinétique, est mesurée avant et après adsorption ainsi que son pH. Il faut noter également que pour pouvoir utiliser correctement la loi de Beer-Lambert, la densité optique ne doit pas excéder la valeur de 0.4, dans le cas contraire nous procédons à la dilution de la solution pour rester dans le domaine d'application de la loi.

III.4.2.5. Cinétiques d'adsorption du phénol sur la bentonite et l'argile purifiée sodique

III.4.2.5.1. L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption

Dans ce cas on travaille avec des concentrations initiales différentes. on préparé des solutions de concentration donnée en mg/L (5 , 10 , 15 , 20 , 25 , 30) et de pH égal à 4 , la masse utilisée est de 50 mg , la température est fixée à 25 °C , on prend un volume de solution de 50 ml , le mélange est agité à 400 tr / min. Le temps de contact est 2 heures, chaque suspension est centrifugée et surnageant est analysé à UV-Visible.

III.4.2.5.2. Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant

L'expérience a été effectuée en agitant, à la température ambiante 25°C, différentes masses des adsorbants (argile brute ou bentonite, et argile purifiée sodique ou Na-Mt) de 50 à 300 mg, avec des solutions de phénol (30 mg/L) à pH égal 4 et de volumes égaux à 50 ml pendant 2 heures. Après la centrifugation et la filtration de mélange, les liquides surnageant sont analysés en utilisant spectrophotométrie UV-Visible.

III.4.2.5.3. Cinétique d'adsorption en fonction du temps de contact

Les cinétique de transfert du phénol sur les deux types d'adsorbants « argile naturelle et argile purifiée sodique » sont suivies et les paramètres déterminants sont déduits .L'étude de ce processus est essentiellement effectuée pour déterminer les conditions optimales au bout du quel instant l'équilibre d'adsorption est atteint.

C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, la variation de la quantité adsorbée en phénol avec le temps de contact a été étudiée conformément au protocole opératoire suivant :

Dans une série des Erlenmeyers de 50 ml, on met une masse de 50 mg d'adsorbant, 50 ml de phénol de concentration égale à 30 mg/L, les essais ont été effectués à la température ambiante, sous une agitation de vitesse 400 tr/min. Des échantillons de 2 ml sont prélevés des Erlenmeyers à intervalles de temps bien définis d'une minute jusqu'à l'obtention de l'équilibre, puis cette échantillons sont clarifiés par centrifugation, la densité optique de la concentration du phénol résiduel a été déterminée par spectrométrie UV-Visible à $\lambda = 270$ nm, sa valeur a été trouvée à partir des courbes d'étalonnage.

III.4.2.5.4. Etude de l'effet du pH sur l'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il permet le contrôle de ce processus et peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. L'influence du pH sur l'adsorption a été étudiée en faisant varier le pH de la solution de (2 à 13). Dans un Erlen on prend 50 ml de solution de concentration 30 mg/L, cette solution ajustée au pH voulu, par l'ajout des solutions de NaOH ou HCl à (0,1M).

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (de type HANNA), on ajoute 50 mg d'adsorbant puis on agite le mélange à 400 tr/min pendant 2 heures. Après centrifugation, le liquide surnageant est analysé par spectrophotomètre UV-Visible. Le pH doit être mesuré au début et à la fin de l'expérience.

III.4.2.5.5. Etude de l'effet de la température sur l'adsorption

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption a été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, ces études [23,24] ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée.

Afin d'avoir plus de renseignements sur l'influence de l'augmentation de la température sur l'adsorption de phénol sur nos échantillons, nous avons travaillé successivement à des températures 25°C, 35°C, 45°C, et 50°C avec une concentration de phénol de 30 mg/L et au pH = 4, en utilisant une masse de 50 mg d'adsorbants et avec une vitesse d'agitation égale à 200 tr / min, dans un bain marie. Le temps de contact est à partir de 5 min jusqu'à l'obtention de l'équilibre.

Nous avons procédé au calcul du pouvoir d'adsorption de chaque type d'argile à différentes valeurs de température.

- [1] **K.HIDEYUKI,K.SATOSHI,I.KENTARO,I.KUMIKO,F.KUNIHIRO, M.KAZUAKI et O.KIYOHISA**, « Revue de la gestion de l'environnement », Vol 69,N⁰ 2p187-191,(2003) .
- [2] **PROLABO** Groupe Rhone-Poulenc . 89/90 . produits chimique et réactifs de laboratoire , France .
- [3] **J.P. SELECTA**. « Instrumentation scientifique catalogue RS » France (2005).
- [4] **A .Horn** «Spectroscopy for surface science» Vol 3, Issue 5, p 458–466(1998).
- [5] **A.Lecloux**« Catalysis science and technology ». John R. Anderson, Michel Boudart Vol 1 p309 (1981).
- [6] **S.BADSI et R.ROUIDJA**, «Synthèse et modification d'un matériau mésoporeux type MCM-41 par une série d'amines Pour l'adsorption des colorants anioniques », Mémoire de Master Université Mohamed Boudif D'oran, (2014).
- [7] **V.S. MANE, P.V.V. BABU** « A Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated sawdust». Desalination 273, p321–329 (2011).
- [8] **M.P. TAVLIEVA** «Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash». Journal of Colloid and Interface Science 409, p112–122 (2013).
- [9] **H. Z. BOUDIAF** , « Réparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques», Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif (2011).
- [10] **N.ABIDI** , « Interaction argiles naturelles-effluent teinturiers-Influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants » , Thèse de doctorat Université de Carthage (Tunisie), (2015).
- [11] **M. DJEBBAR,F. DJAFRI, M. BOUCHEKRA .A, DJAFRI**, «Adsorption of phenol on natural clay», Appl Water Sci 2p77–86(2012).
- [12] **N. HAMDI** , « caractérisation des argiles provenant des sites potentiels de charge d'effluents acides» Mémoire de Mastère Université de Sfax Ecole Nationale d'ingénieurs de Sfax Tunisie(2005) .

- [13] **M.R. BOUDCHICHA** . « Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite ». Thèse de doctorat Université El-Hadj Lakhder –Batna (2010).
- [14] **S. BOUACHERINE** « Elimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée »Mémoire de Magister Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras ,(2013).
- [15] **R.KANOURI et A .LABIDE** « Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia » , Mémoire Master Académique , Université Kasdi merbah Ouargla , (2013) .
- [16] **L .AMIROUCHE** , « Etude du de sorption du Cuivre (II) , du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l’effet des irradiations micro-ondes » , Mémoire de Magister Université Mouloud Mammeri de Tizi– Ouzou (2011) .
- [17] **J. Rodier et coll.** « L’analyse de l’eau 8^e édition » (2005) .
- [18] **N. MALLOUHI** , « A analyses des sols et leurs interprétations » (2000).
- [19] **N. BOUGDAH** « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite ». Mémoire de Magister Université 20 aout 55 de Skikda (2007).
- [20] **S.I. MARRAS**« Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration», Journal of Colloid and Interface Science 315p520-527 (2007).
- [21] **N.KALLAY, S .ZALAC** « Charged Surfaces and Interfacial Ions» Journal of Colloid Interface Science.230, p. 1-11 (2000) .
- [22] **J. LYKLEMA** « Academic press London, Th. F Tardos, chap.3 pp.64-90 » (1987) .
- [23] **N. JOZJA, P.BAILLIF, J.S. TOURAY , C.H.PONS , F.MULLER,C .BURGEVIN.** « Impacts (multi-échelle) d’un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l’augmentation de la perméabilité d’une bentonite. Comptes Rendus » Géoscience, Vol335 Issue 9, p729–736. (2003).

- [24] **F .PERCHE** « Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciment ». Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Suisse. (2004)



CHAPITRE IV : Résultats et Discussions



IV.I. Caractérisation physico-chimiques des échantillons

IV.I.1. Purification de l'argile

A l'état brut la plupart des adsorbants naturels ont de faibles capacités d'adsorption. Pour améliorer ces dernières, on fait subir aux adsorbants des traitements physiques (élimination des substances non argileuse, séchage) ou chimique (échange ionique avec Na^+).

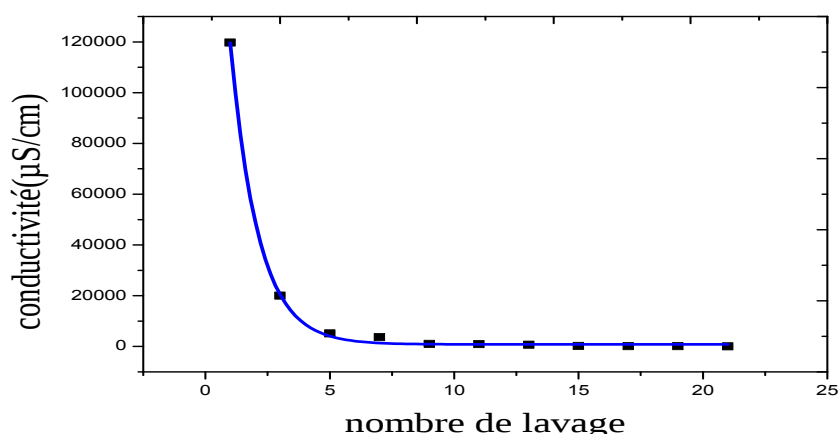


Figure IV.1 : Variation de la conductivité électrique en fonction du nombre de lavage.

Le contrôle de la purification a été suivi par mesure de la conductance électrique des eaux de lavage. D'après la figure (IV.1), on constate l'élimination des ions de chlorure (Cl^-) pour une valeur de conductance égale à $40 \mu\text{S}/\text{Cm}$, d'où l'arrêt du procédé de lavage avec l'eau distillée.

IV. I .2 .Analyse élémentaire de l'argile brute

L'analyse chimique élémentaire de l'argile brute (Tableau IV.1) montre que la silice et l'alumine sont ses constituants prédominants dans notre échantillon, la valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égale à 4.026, est en accord avec celui des montmorillonites compris entre 2 et 5.5. La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argile dite 2 :1).

Tableau IV.1: Analyse élémentaire de l'argile brute (par XRF)

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	Cl^-	H_2O	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	PAF
%	45.98	11.42	5.10	10.02	1.85	1.69	0.38	0.17	0.04	4.18	4.026	2.59

IV. I .3. Diffraction des rayons X(DRX)

Le spectre DRX de l'argile naturelle présenté sur la figure (IV.2) relève la présence des minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de la montmorillonite, quartz et l'illite. Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite.

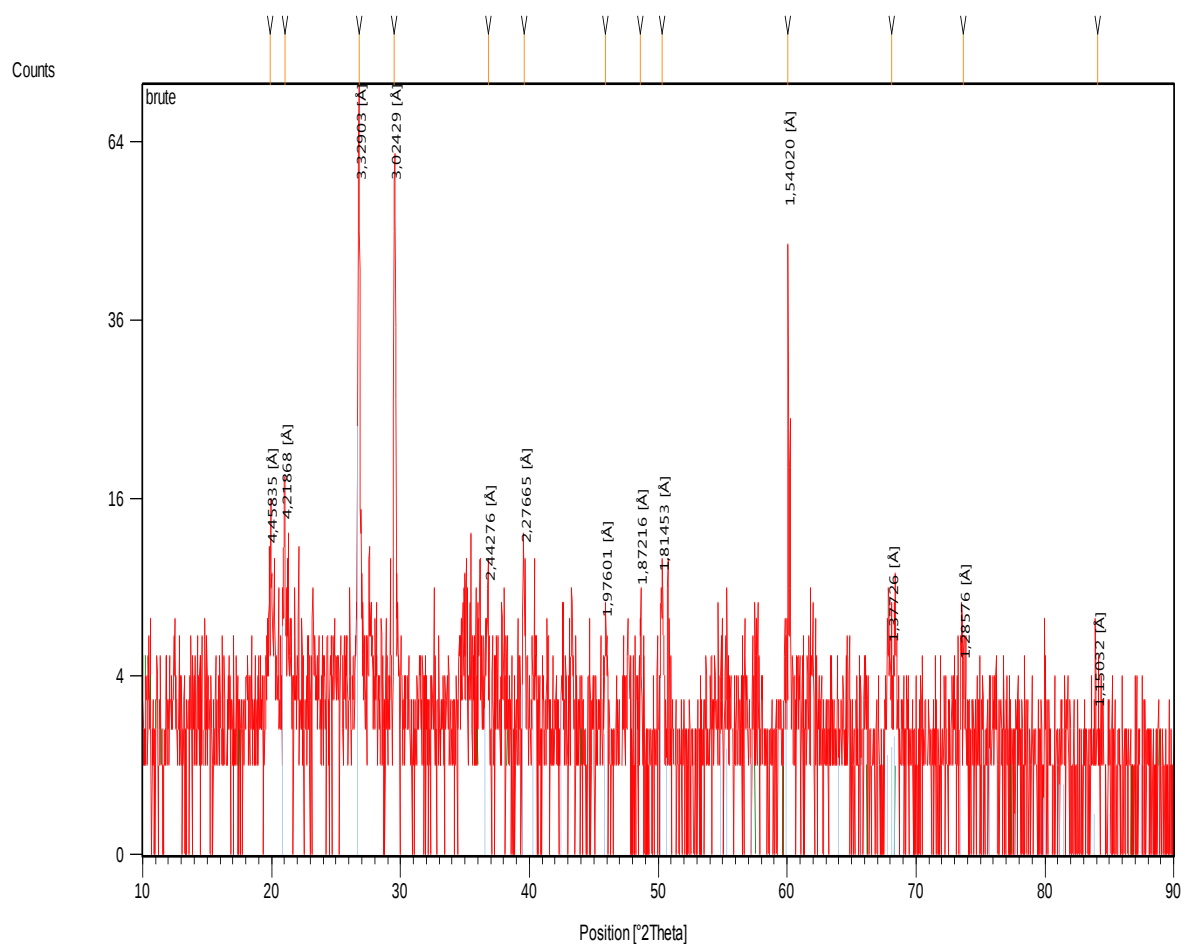


Figure IV.2 : Spectre de diffraction des rayons X de l'argile brute

Tableau IV.2: Les angles de diffraction et les distances inter-réticulaires des différentes phases minéralogiques présentes dans l'argile brute.

Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Height [cts]	FWHM [$^{\circ}$ 2Th.]	hkl	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
19,9153	8,17	0,4723	001	4,45835	11,25
21,0592	9,95	0,3542	020	4,21868	13,69
26,7802	72,66	0,1181	200	3,32903	100,00
29,5371	56,40	0,1476	003	3,02429	77,61
36,7942	6,69	0,2362	117	2,44276	9,21
39,5866	8,14	0,1181	004	2,27665	11,20
45,9274	4,60	0,3542	201	1,97601	6,33
48,6346	6,46	0,1771		1,87216	8,89
50,2848	7,26	0,2362	112	1,81453	9,99
60,0720	47,57	0,0886	060	1,54020	65,46
68,0784	4,32	0,4723	203	1,37726	5,94
73,6822	2,56	0,3542	104	1,28576	3,52
84,0782	1,83	0,8640		1,15032	2,52

L'examen du diffractogramme d'un échantillon de l'argile brute, montre la présence du pic relatif à la montmorillonite, en particulier à ($d=4,45835\text{Å}$, $2\theta=19,9153^{\circ}$), ($d=1,54020\text{Å}$, $2\theta=60,0720^{\circ}$).

Ces diffractogrammes montrent que les minéraux non argileux présents en quantités variables d'un échantillon à l'autre sont principalement du quartz avec des réflexions caractéristiques à ($d=3,32903\text{Å}$, $2\theta=26,7802^{\circ}$), ($d=4,21868\text{Å}$, $2\theta=21,0592^{\circ}$), ($d=2,44276\text{Å}$, $2\theta=36,7942^{\circ}$), ($d=1,97601\text{Å}$, $2\theta=45,9274^{\circ}$), ($d=1,37726\text{Å}$, $2\theta=68,0784^{\circ}$), et à ($d=1,28576\text{Å}$, $2\theta=73,6822^{\circ}$), comme impureté majeure dans l'argile brute.

La calcite à ($d=3,02429\text{Å}$, $2\theta=29,5371^{\circ}$) et ($d=2,27665\text{Å}$, $2\theta=39,5866^{\circ}$) existe en très faible quantité sur l'échantillon de l'argile brute.

Le spectre DRX de l'argile purifiée sodique (Na-Mt) présenté sur la figure (IV.3) confirme une bonne purification.

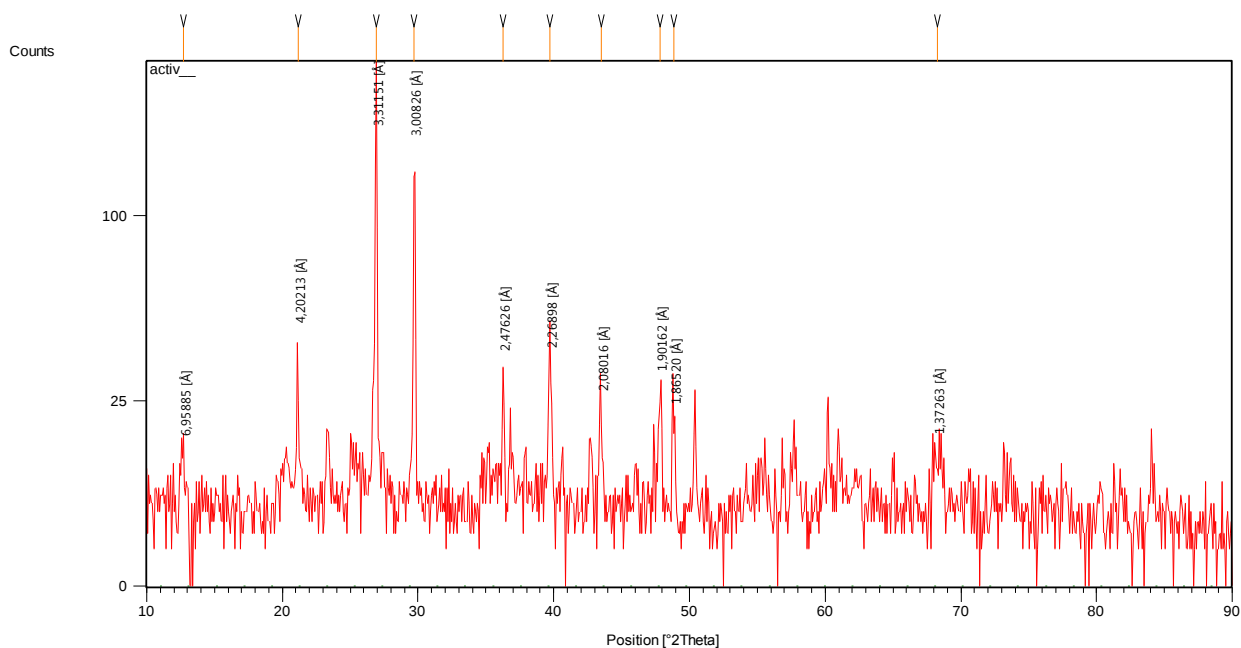


Figure IV.3 : Spectre de diffraction des rayons X de l'argile purifiée sodique (Na-Mt)

Tableau VI.3 : Les angles de diffraction et les distances inter-réticulaires des différentes phases minéralogiques présentes dans l'argile purifiée sodique.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	hkl	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12,6935	10,38	0,4133	001	6,97394	5,45
21,1492	37,03	0,2066	101	4,20094	19,43
26,9166	190,60	0,2066	200	3,31247	100,00
29,6954	129,72	0,2066		3,00852	68,06
36,2654	27,17	0,2066	117	2,47715	14,26
39,7234	30,45	0,2066	040	2,26913	15,98
43,4952	20,92	0,2066		2,08070	10,97
47,8248	23,03	0,2066		1,90195	12,08
48,8279	15,88	0,2066		1,86520	8,33
68,3123	9,39	1,0080	203	1,37198	4,92

Le succès de l'intercalation est principalement vérifié par la mesure de l'augmentation de la distance réticulaire d_{001} . La distance réticulaire passe de ($d=4,45835\text{\AA}$, $2\theta=19,9153^\circ$) à ($d=6,97394\text{\AA}$, $2\theta=12,6935^\circ$) est remarquée, cette augmentation est due à l'intercalation des couches de l'argile purifiée sodique par échange ionique (Na^+).

Une disparition de certaines raies qui caractérisent des phase cristallines sous formes d'impuretés.

IV. I .4 . Spectroscopie Infrarouge (IR)

Cette méthode est efficace et précieuse dans le domaine des atomes et des ions légers tels les protons, car les propriétés des argiles sont intimement liées à la présence des hydroxydes structuraux et des molécules adsorbées. La spectroscopie est très sensible à la présence des protons dans la structure de l'argile, ce qui permet d'utiliser des hydroxydes (OH^-) comme sonde IR pour déterminer les caractéristiques de l'argile, la nature et le type minéralogique qu'il soit di ou trioctaédrique. [2] La vibration des liaisons chimiques entre les ions est excitée par l'énergie fournie par les radiations infrarouges pour une longueur d'onde donnée, la spectrométrie définit les longueurs d'onde absorbées et permet d'identifier les liaisons chimique excitées. [3]

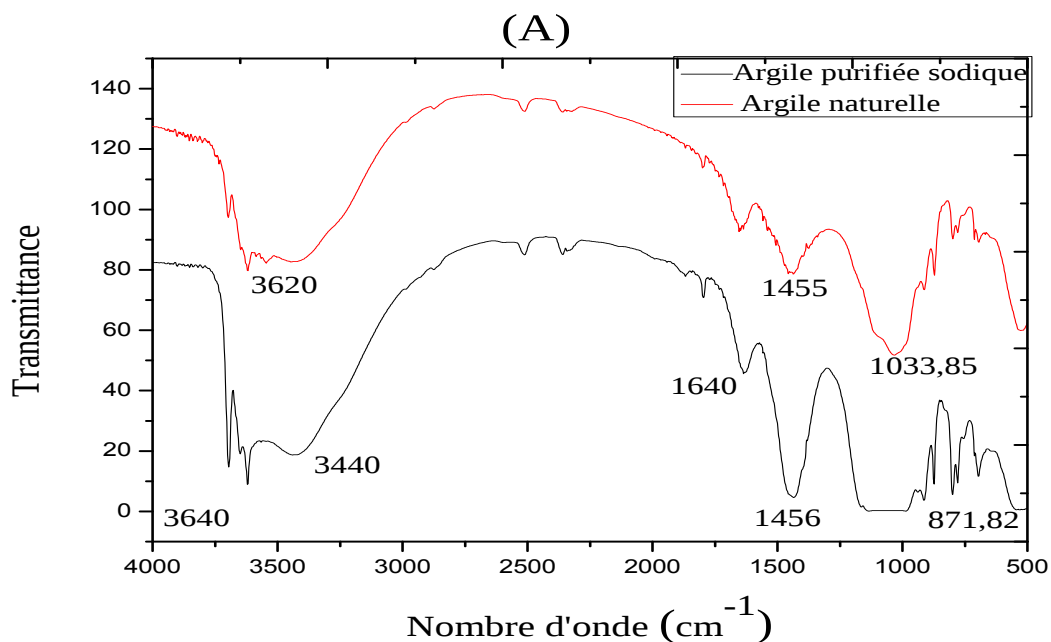


Figure IV.4: Représente les spectres IR de notre échantillon argileux entre 500 et 4000 cm^{-1} .

L'examen des deux spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit:

a) Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse**➤ Les groupements OH**

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre $(3200-3800) \text{ cm}^{-1}$ et entre $(1600-1700) \text{ cm}^{-1}$ pour les deux spectres.

- ❖ La bande située entre 3200 et 3800 cm^{-1} avec un pic intense et des épaulements vers $(3600$ et $3400) \text{ cm}^{-1}$ caractérisant la montmorillonite, correspondent aux vibration d'élongation des groupement OH de la couche octaédrique coordonnée soit à Al-Mg $(3640) \text{ cm}^{-1}$, soit à $(3620) \text{ cm}^{-1}$ est attribué aux OH liés à 2 Al et la bande d'absorption vers les basses fréquences $(3440) \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux OH liés à Fe^{3+} .
- ❖ Les vibrations de déformation des molécules d'eau apparaissent vers $(3400) \text{ cm}^{-1}$.
- ❖ La bande qui s'étale entre 1600 et 1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée. L'eau interfoliaire apparaît à $(1640) \text{ cm}^{-1}$ et l'eau interarticulaire apparaît vers $(3440) \text{ cm}^{-1}$.
- ❖ La bande centrée vers $(1630) \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.
- ❖ Les bandes de vibration de déformation des OH des réseaux est fortement influencée par la nature des cations aux quels est lié le groupe hydroxyle. De point de vue pratique, cette bande de déformation est très utile pour détecter la du lien Al-OH ou Fe-OH. Les bandes de vibration correspondantes absorbent aux fréquences suivantes :

Al_2OH $(915 - 950) \text{ cm}^{-1}$ et Mg-Al-OH $(840) \text{ cm}^{-1}$, $\text{Mg Fe}^{3+} - \text{OH}$ $(800) \text{ cm}^{-1}$.

➤ Liaisons Si-O

- ❖ Ils apparent également une bande intense de vibration de l'anion silicate Si-O-Si située entre 900 et 1200 cm^{-1} centrée vers 1040 cm^{-1} , dans la montmorillonite cette bande est généralement centrée à 1100 cm^{-1} . Mais pour les échantillons analysés, cette bande apparaît à environ entre $1134,14$ et $1033,85 \text{ cm}^{-1}$. Le déplacement vers les basses fréquences est dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents substitués au silicium et à la présence d'ions ferrique dans les sites octaédriques qui correspond aux modes de vibration de valence de la liaison Si-O.

➤ Liaisons Si-O-M

- ❖ La notation M désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle $400-550 \text{ cm}^{-1}$. On

observe une bande de déformation angulaire des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg, Si-O-Fe à $(526,57) \text{ cm}^{-1}$ pour l'argile brute et à $(530,42) \text{ cm}^{-1}$ pour l'argile purifiée sodique.

➤ **Liaisons M-OH (M= Al, Mg, et Fe)**

Dans les montmorillonites, les vibrations Al-OH se manifestent à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de $871,82\text{-}914,26 \text{ cm}^{-1}$, c'est le cas des échantillons analysés qui présentent des pics à $912,33$ et $914,26 \text{ cm}^{-1}$. Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des argiles analysées.

b) Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

Les impuretés associées à la fraction argileuse sont essentiellement du quartz et des carbonates. Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à $(1034, 915, 798 \text{ et } 694) \text{ cm}^{-1}$. Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz.

❖ Les bandes de vibrations de la silice apparaissent entre 700 et 1010 cm^{-1} , cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1027 cm^{-1}), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre.

❖ La bande à $(1456,26) \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique du carbonate sous formes de calcite ou encore sous formes de dolomites dans le spectre de l'argile brute (Bentonite).

c) Comparaisons

❖ En comparant les bandes d'absorption IR de l'argile brute à celle de l'argile purifiée sodique, on remarque que la bande à 1455 cm^{-1} disparaît après la purification. Cette bande attribuée au dolomite $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$, ou de carbonate sous formes de calcite CaCO_3 associées à l'argile comme des impuretés.

IV. 1.5. La densité apparente

La masse volumique est dite apparente si le volume du quotient est le volume total de matériau. En revanche, la masse volumique est absolue si le volume du quotient est le volume des grains solides [20].

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.4 : Valeurs de densité apparente d'argile brute et d'argile purifiée sodique.

Type d'argile	Densité apparente g / cm ³
Argile Brute (Bentonite de Touggourt)	0.976
Argile purifiée sodique (Na-Mt)	0.828

IV.I.6. La porosité

La porosité est due à la présence dans la structure du solide des pores, de canaux et des cavités de différentes dimensions. Elle influence la diffusion des molécules à l'intérieur des solides [4], alors la porosité d'un matériau est définie comme étant le rapport entre le volume de ces pores et le volume total apparent de l'argile. La porosité de l'argile brute est de l'ordre de (0.37), tandis que celle de l'argile purifiée sodique est de (0.49).

IV.I.7. pH de la suspension

Les résultats du pH des argiles naturelle et purifiée sodique sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau IV.5: Evolution du pH dans l'argile en fonction du temps

Période (Jours)	1	2	3
pH de l'argile Brute (Bentonite de Touggourt)	8.25	8.30	8.30
pH de l'argile purifiée sodique (Na-Mt)	7.86	7.98	7.83

L'examen de ces résultats montre que l'argile brute est alcaline, qui serait due aux sels solubles basiques comme les carbonates et bicarbonates alcalins ou les silicates, elle est tend vers un milieu faiblement basique, elle est neutre lors de la purification sodique. Donc le pH est lié avec la nature du milieu et les propriétés colloïdales d'argile.

IV.I.8. Taux d'humidité et la perte au feu (PAF) à 525 °C

Ces résultats reflètent que le taux d'humidité est parmi les caractéristiques particulières des argiles. La capacité de rétention en eau est égale à **4.18 %** pour l'argile brute (bentonite) et **8.86 %** pour l'argile purifiée sodique (Na-Mt).

Nous observons que les taux d'humidité ne sont pas très importants, cette eau correspondant à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100 °C. La quantité de cette eau, dans la plupart du temps, correspond à celle des couches intercalaires entre les feuillets de silicates, est dépendante de la nature des ions adsorbés. [5]

La perte au feu est la quantité de matière volatilisée à une température donnée. Elle sert à estimer la quantité de matière organique d'un échantillon. Cette température varie en fonction du matériau étudié et de la norme à laquelle on se réfère.

La valeur de la perte à feu de l'argile purifié sodique est de **(1.36%)** par rapport à l'argile brute qui est **(2.59 %)**, ceci est dû essentiellement à l'élimination de la matière organique lors de la purification.

IV.I.9. La conductivité

La conductivité électrique donne une indication sur la teneur en électrolytes hydrosolubles (salinité) et a été mesurée sur un extrait aqueux d'argile (1/5 P/V) moyennant un conductimètre à électrode [6], la valeur de conductivité d'argile brute est $1587 \mu\text{S}/\text{cm}$, tandis que la conductivité de l'argile purifié sodique est de l'ordre de $327 \mu\text{S}/\text{cm}$, cette diminution de la valeur de conductivité d'argile purifié sodique, due à l'élimination des sels et autres impuretés au cours de la purification.

IV.I.10. Indice de gonflement (IG)

Le matériau argileux présente la particularité de voir sa consistance se modifier en fonction de sa teneur en eau, un certain degré d'humidité le fait se transformer en un matériau plastique et malléable. Ces modifications de consistance peuvent s'accompagner, en fonction de la structure particulière de certains minéraux argileux [7], on note une grande augmentation de l'indice de gonflement d'argile purifié sodique **(6.54 %)**, alors que l'argile brute de valeur **(0.43 %)**.

Le cation en milieu hydraté s'entoure de dipôles d'eau, il en résulte une augmentation de l'espace interfoliaire. C'est ce qui explique le gonflement, celui-ci est variable suivant la nature du cation comme le montrent les sur une montmorillonite dont les cations échangeables sont Ca ou Na. En fonction de leur composition cationique, les argiles seront ainsi plus ou moins gonflantes : les montmorillonite sodiques puis les montmorillonite calciques, les illites et enfin les halloysites (kaolinite hydratée)[8].

IV.I. 11. Les sels solubles:

Les sels solubles sont généralement des chlorures, des sulfates, des carbonates et bicarbonates.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant:

Tableau IV.6 : Teneur en % des sels solubles dans extrait aqueux d'argile brute et purifiée sodique.

Elément %	Chlorures	Sulfates	Bicarbonates	Carbonates
Argile Brute	0.35	0.145	0.15	0.112
Argile purifiée sodique	0.08	0.036	0.037	00

IV.II. Adsorption de phénol sur des échantillons argileux en milieu aqueux

IV.II.1. Détermination du point isoélectrique des argiles

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV.5), le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure X-OH (avec X=Al ou Si) et comparé à celui des oxydes minéraux.

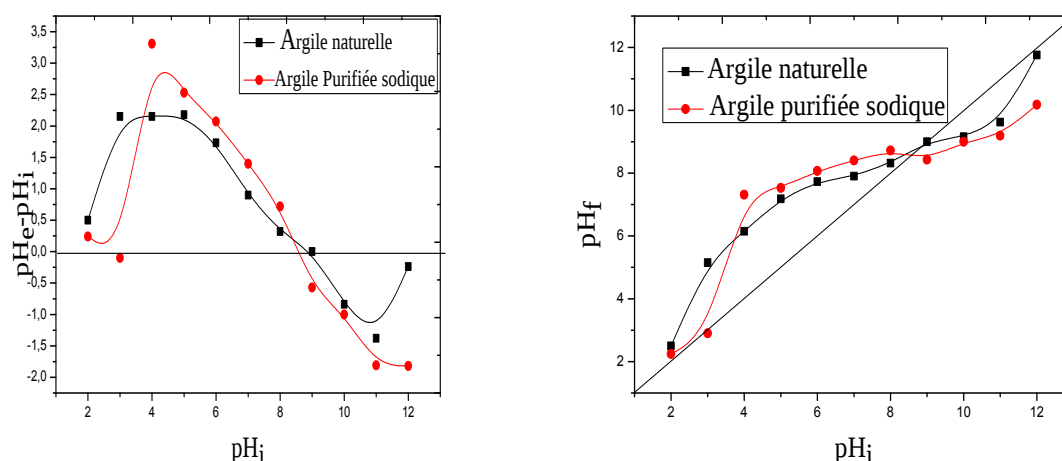


Figure IV.5: Détermination du point isoélectrique des argiles

- Si le $pH_f > pH_i$: (le milieu est acide) : les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ , donc la surface acquiert une charge positive.
- Si le $pH_f = pH_i$: les proportions en $X-OH^{+2}$ et $X-O^-$ sont équivalentes. C'est le point de zéro charge (PZC), donc la surface est électriquement neutre.
- Si le $pH_f < pH_i$: (le milieu est basique) : les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution, donc la surface a une charge négative.

IV.II.2. Etude de l'adsorption du phénol sur la bentonite et l'argile purifiée sodique (Na-Mt)

IV.II.2.1. Détermination de $\lambda_{\max}$

Le spectre d'absorption d'une solution de phénol obtenu par un balayage spectral entre 200 et 400 nm. La (Figure IV.6) montre que le maximum d'absorption de ce polluant organique (phénol) se situe à une longueur d'onde optimale de 270 nm.

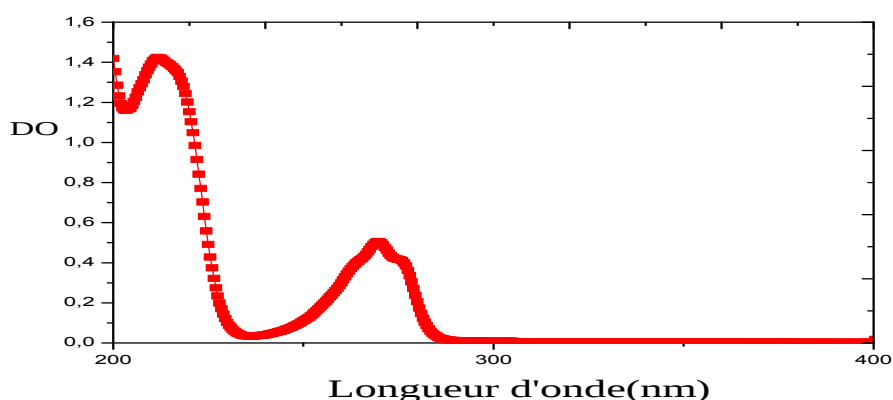


Figure IV .6 : Balayage spectrale UV-visible d'une solution de phénol.

IV.II.2.2. Traçage de la courbe d'étalonnage du phénol

Les absorbances des solutions de phénol précédemment préparées sont mesurées à 270 nm. Le tableau N°(I.3) illustre les résultats de cette mesure qui permet de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure (IV.7).

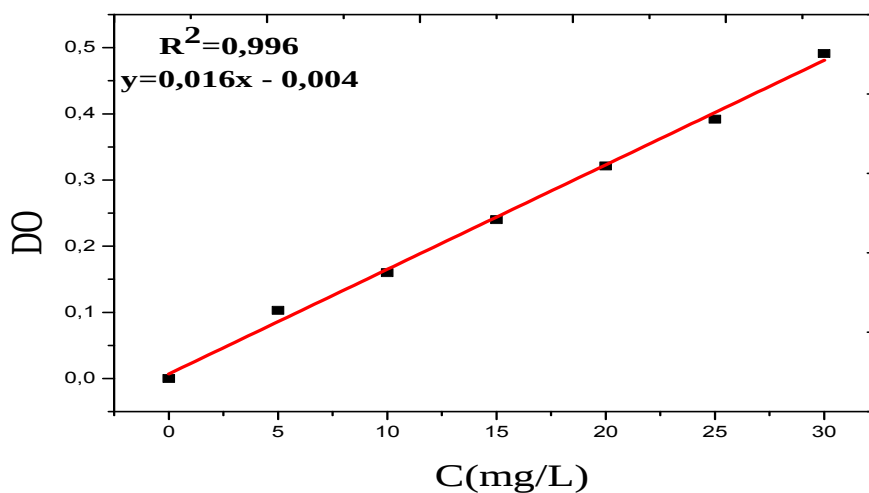


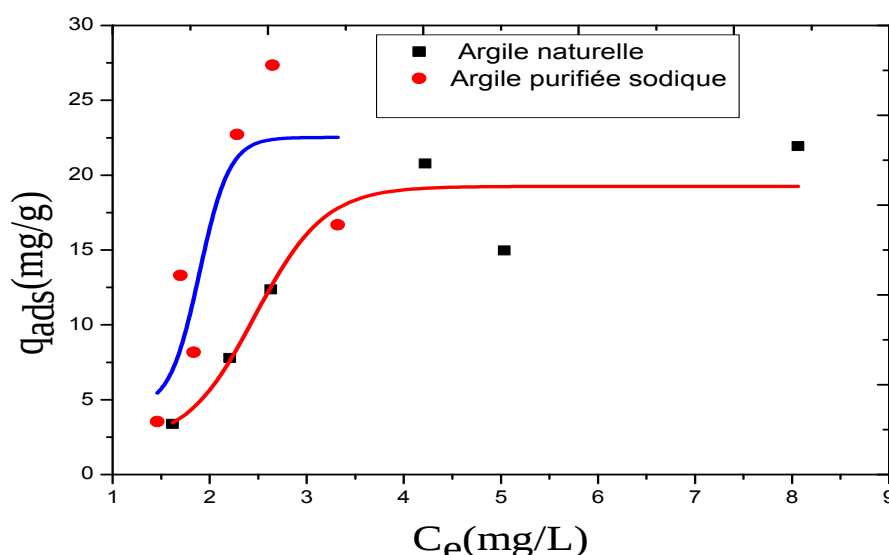
Figure IV .7 : Courbe d'étalonnage du phénol.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage à pH donné représentant la densité optique (DO) au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration (C) et qui obéit à la relation de Beer-Lambert.

Les courbes sont représentées sur les figures et les données expérimentales sont regroupées dans des courbes d'étalonnage (Annexe). Ces courbes nous a permet de calculer la concentration d'équilibre après l'adsorption par l'application de loi de Beer-Lambert.

IV.II.2.3. L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption

Nous avons représenté sur la figure (IV.8) l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration du phénol pour les deux adsorbants.



Conditions : $V=50\text{ml}$; $m= 50\text{mg}$; Vitesse d'agitation = 400 tr/min

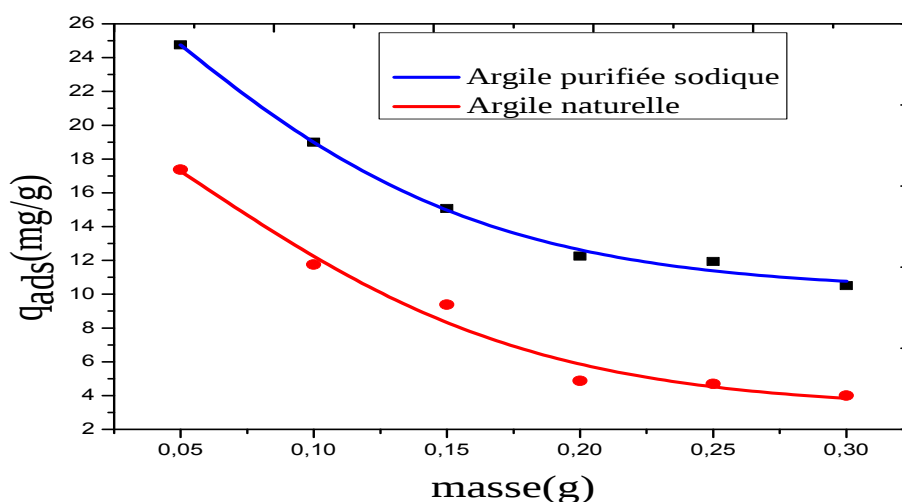
Figure IV.8: Effet de la concentration sur l'adsorption de phénol

On constate d'après la figure (IV.8) que l'augmentation de la concentration initiale du phénol entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface des deux adsorbants utilisés. L'augmentation de la concentration provoque l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion moléculaire du phénol en solution dans la surface de l'adsorbant [9].

En trouvant la meilleure quantité adsorbée pour l'argile naturelle et pour l'argile purifiée sodique pour une concentration du phénol optimale égale 30 mg/L.

IV.II.2. 4. L'effet de la masse l'adsorbant

La figure (IV.9) montre l'influence de la variation de la masse de chaque adsorbant sur le pouvoir d'adsorption de phénol. Nous remarquons que la quantité adsorbée à l'équilibre est 24.75 mg/g qui correspond à 0.05 g pour l'argile purifiée sodique, et 17.375 mg/g qui correspond à 0.05 g pour l'argile brute.



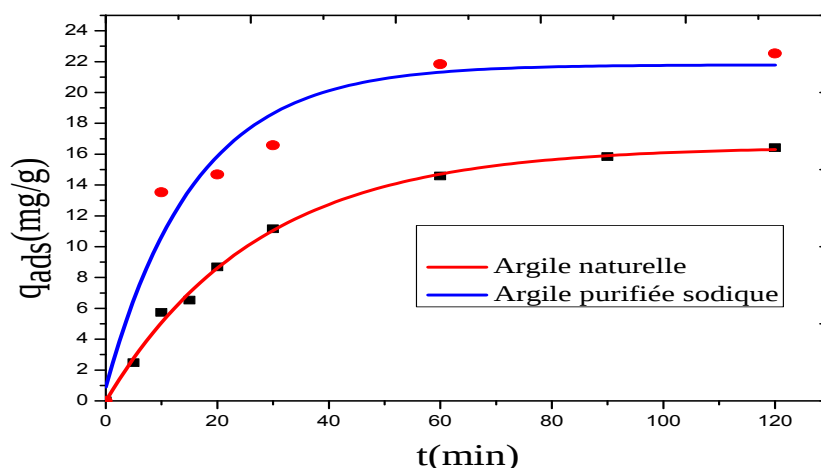
Conditions : $V=50\text{ml}$; $C= 30\text{mg/L}$; Vitesse d'agitation = 400 tr/min.

Figure IV .9: Effet de la masse des argiles sur l'adsorption du phénol

Donc la meilleure quantité d'adsorption du phénol est attribuée à une masse d'adsorbant égale à 0.05g pour l'argile brute et 0.05g pour l'argile purifiée sodique.

IV.II.2.5.Cinétique d'adsorption en fonction du temps de contact

Comme illustrent la figure qui représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps. On remarque que les cinétiques d'adsorption des phénol sur les argiles utilisées présentent les mêmes allures peut être décomposée en deux phase : une première très rapide , suivi d'une deuxième de rapidité faible .



Conditions : $V=50\text{ml}$; $m=50\text{mg}$; $C= 30\text{mg/L}$; Vitesse d'agitation = 400 tr/min.

Figure IV.10: Cinétique d'adsorption de phénol sur les argiles (Temps de contact)

Ce phénomène peut être expliqué en première étape de 5 min à 50 min par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, qui croît proportionnellement avec le temps de contact. On remarque pour cette première durée que les quantités adsorbées sur l'argile purifiée sodique sont légèrement plus élevées que celle de l'argile brute. Et en dixième étape de 50 min à 120min on remarque que la vitesse d'adsorption devient faible pour les deux adsorbants.

Nous permet conclure que le temps d'équilibre d'adsorption du phénol est presque identique pour les deux adsorbant environ 60 min mais les quantités adsorbées diffèrent (14.68 mg/g de l'argile naturelle et 21.33 mg/g de l'argile purifiée sodique).

IV.II.2.6. Effet du pH sur l'adsorption

Le pH initiale de la solution est un paramètre très important, il a un grand effet sur la dissociation du phénol et donc sur la quantité adsorbée.

Il peut charger :

- 1) La charge de la surface de l'adsorbant.
- 2) Le degré d'ionisation de l'adsorbat.
- 3) Le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [9].

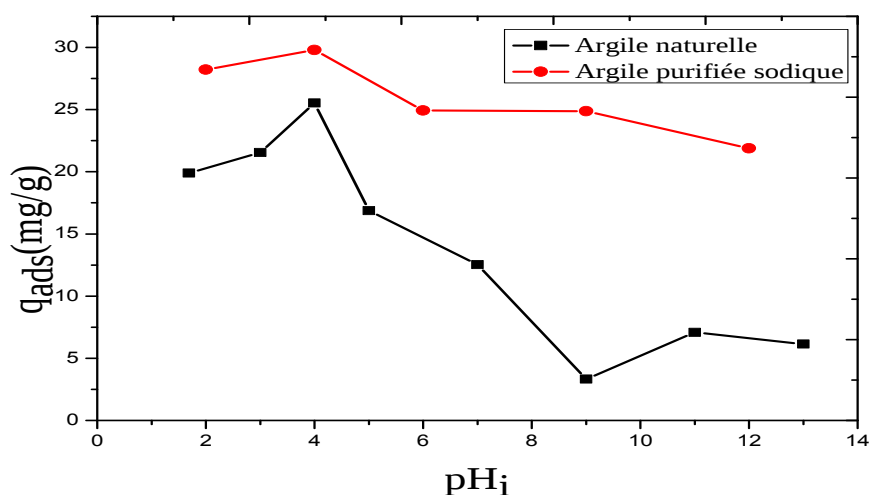


Figure IV.11 : Effet de pH de l'argile sur l'adsorption de phénol

Conditions : V=50ml ; m=50mg; C= 30mg/L; Vitesse d'agitation = 400 tr/min.

Les résultats sont représentés sur la figure (IV.11). Dans la gamme des pH testés, on remarque que la meilleure rétention du phénol sur les surfaces d'argile brute et purifiée sodique, au pH égale 4, la quantité adsorbée du phénol augmente progressivement en milieu acide avec une quantité adsorbée inférieure à 30 mg/g (29.79 mg/g pour l'argile purifiée sodique et 25.11 mg/g pour l'argile naturelle), peuvent être expliquée par l'existence des protons en milieu acide qui augmentent la force d'attraction électrostatique entre les molécules de l'adsorbat et le site positifs inoccupés à la surface de l'adsorbat après le départ des ions OH⁻, puis décroît au-delà de pH égale 5 pour l'argile brute et de pH = 6 pour l'argile purifiée sodique, cette quantité adsorbée diminue brusquement en milieu basique, donc il y a répulsion entre les supports chargés négativement et les charges des ions OH⁻ d'adsorbat.

Il semble également que les faibles pH (pH < 5), impliqueraient des distances interlamellaires plus grandes dans la structure de la montmorillonite et qui favoriseraient donc la diffusion de molécule organique.

La comparaison des deux argiles, nous permet facilement de conclure que l'argile purifiée sodique présente un pouvoir adsorbant supérieur que l'argile brute.

IV.II.2.7. L'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants, elles sont étudiées pour déterminer les conditions optimums pour extraire le maximum du phénol. Cette

isotherme peut être obtenue par la représentation graphique de la quantité du phénol adsorbée (Q) exprimée en mg/g en fonction de la concentration du phénol dans la solution (C_e en mg/L) à l'équilibre. Et elles correspondent à la distribution d'équilibre du phénol entre la phase solide et la phase liquide à différente concentration [9,10].

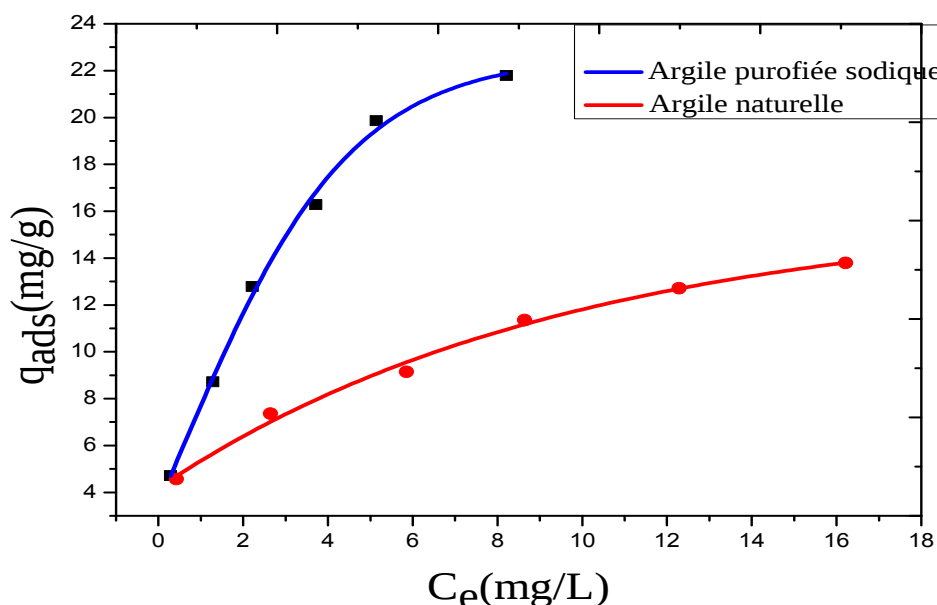


Figure IV.12 : Isothermes d'adsorption du phénol sur les phases argileuse
(l'argile brute, l'argile purifiée sodique)

Conditions : $V=50\text{ml}$; $\text{PH}=4$; $m=50\text{mg}$; $C=30\text{mg/L}$; Vitesse d'agitation = 400 tr/min.

Nous avons établi l'isotherme simple d'adsorption pour le phénol illustrée sur la Figure (IV .12) . Les résultats montrent pour le phénol que l'isotherme est de type I selon la classification de Gilles [19]. Comme il a été expliqué dans le chapitre (I) Figure I.3, les isothermes de type I peuvent être expliquées par les modèles de Langmuir et de Freundlich c'est pourquoi nous allons appliquer ces modèles à nos expériences d'adsorption.

On remarque que d'isotherme de l'argile purifiée sodique est située très au-dessous de l'isotherme relative à l'argile naturelle, et ces courbes montrent que à faible concentration en solution, une courbure tournée vers le bas qui explique une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Cette observation laissé penser que le phénomène d'adsorption du phénol sur les argiles est progressive, la quantité du phénol fixée augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre (C_e).

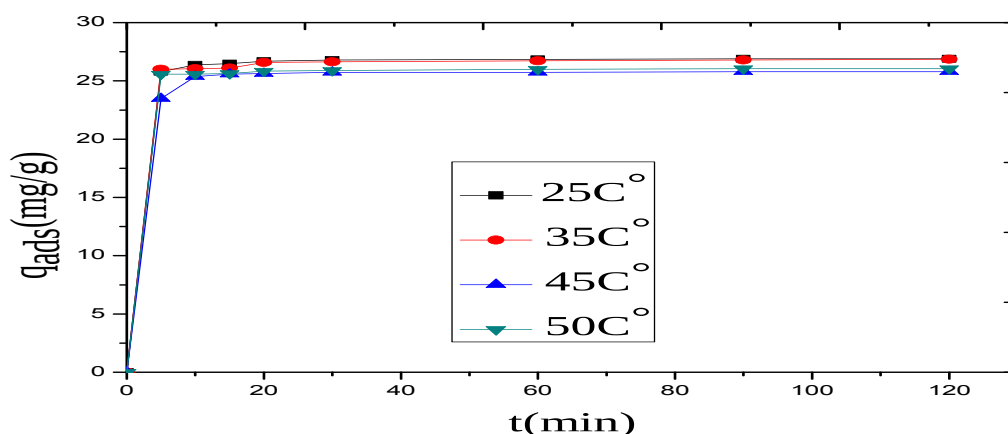
Les quantités adsorbées obtenues pour nos matériaux sont de 22 mg/g pour l'argile purifiée sodique et de 13.5 mg/g pour l'argile naturelle. Globalement, l'ordre de réactivités de phénol vis-à-vis des deux argiles est le suivant : Argile naturel < Argile purifiée sodique.

Nous constatons que cela doit être mis en relation avec le fait que le phénol a une énergie d'adsorption plus importante avec l'argile purifiée sodique.

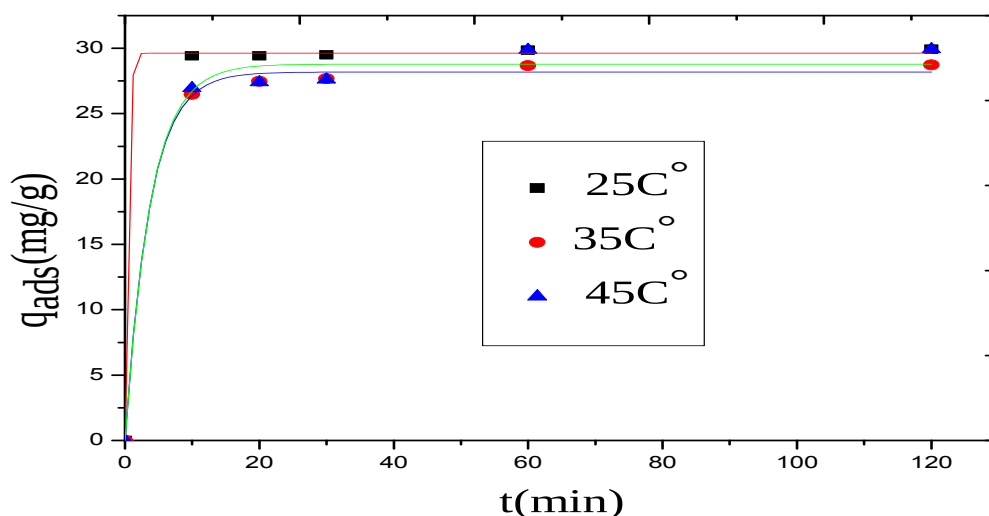
IV.II.2.8. L'effet de la température sur l'adsorption

La température a deux effets importants sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules d'adsorbat (phénol) à travers la couche limite externe et à l'intérieure des pores des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat [13,14].

D'après la Figure (IV.13) qui représente l'influence de la variation de la température sur l'adsorption du phénol. Nous remarquons qu'une augmentation du temps conduits à une faible augmentation dans la quantité adsorbée pour les deux adsorbants, après le temps d'équilibre, la quantité adsorbée augmente légèrement d'une manière régulière avec la température pour l'argile purifiée sodique mieux que l'argile brute, et l'augmentation de la température dans l'intervalle étudié pour le phénol, provoque une faible diminution dans la capacité d'adsorption de l'adsorbat sur les argiles à l'équilibre. Cette faible diminution signifie que le processus d'adsorption de l'adsorbat sur les argiles est exothermique. On constate donc qu'il n'y a pas une grande différence entre les quantités maximales adsorbées à différentes températures, ceci est montrée essentiellement que l'augmentation de la température influe doucement sur le processus d'adsorption.



(a) : Argile naturelle



(b) : Argile purifiée sodique (Na-Mt)

Figure IV.13 : Cinétiques d'adsorption de phénol sur les phases argileuses à différentes température

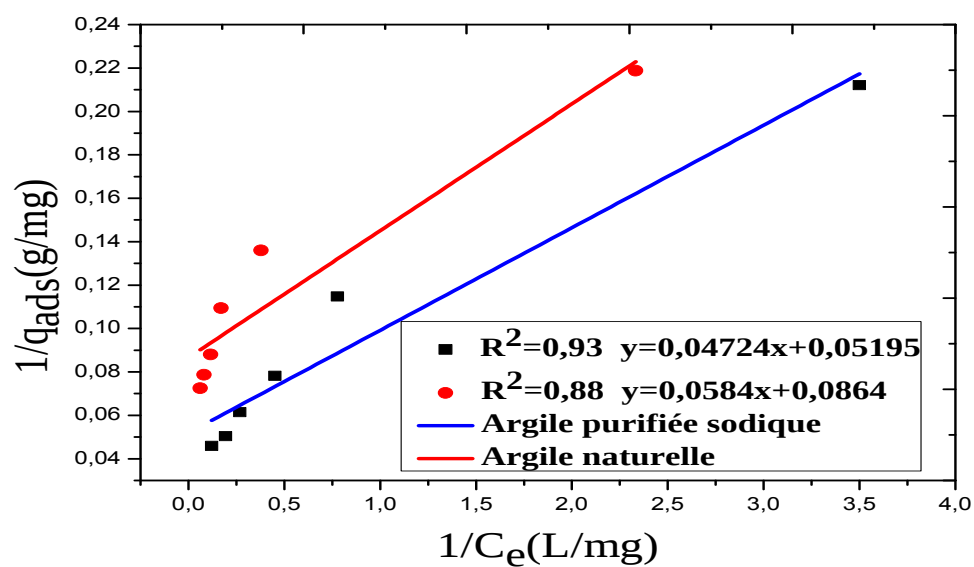
Conditions : $V=50$ ml ; $pH= 4$; $m=50$ mg ; $C= 30$ mg/L ; Vitesse d'agitation = 400 tr/min.

La cinétique d'adsorption obtenue montre que l'argile purifiée sodique est un bon adsorbant pour le phénol avec une élimination atteignant 28 mg/g plus importante que celle avec l'argile naturelle qui est 25 mg/g.

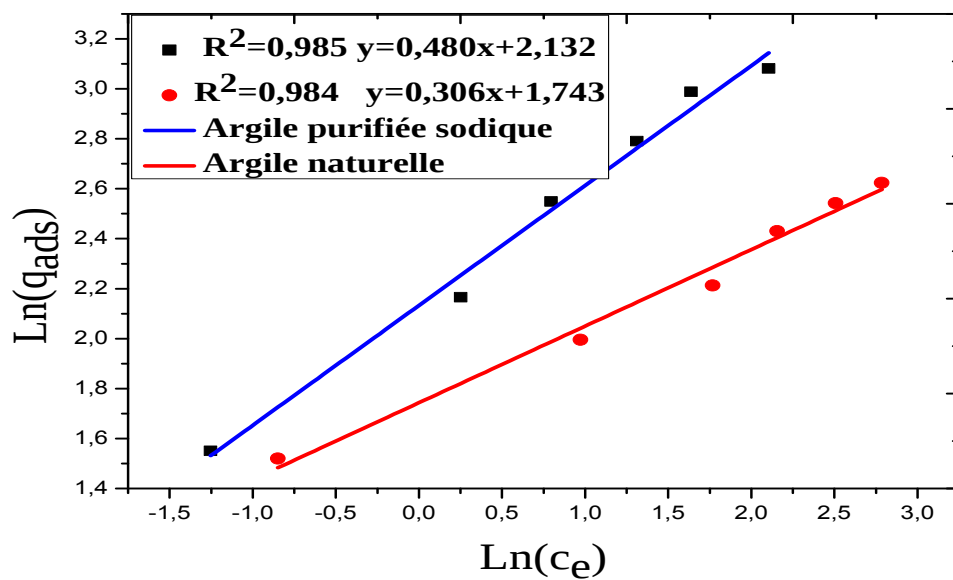
IV.II .3. Modélisation des résultats

Pour modéliser les isothermes obtenues, nous avons choisi le modèle de Langmuir , le modèle de Freundlich ,et le modèle de Temkin dont les équations expliquant ces modèles ainsi que leurs transformées linéaires sont représentés précédemment dans le chapitre I.

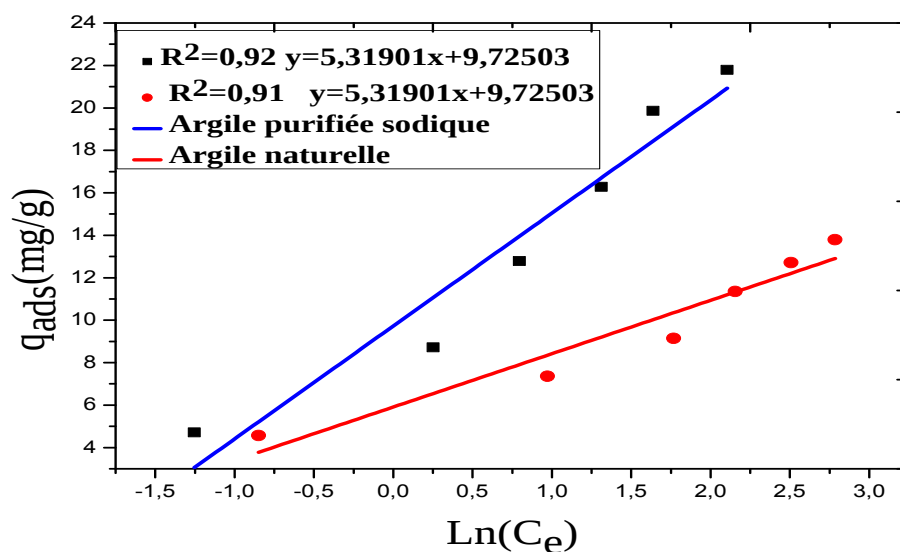
Les résultats de la modélisation sont regroupés dans le tableau (IV.7) et représentés sur la figure (IV.14).



(a): Modèle de Langmuir



(b): Modèle de Freundlich



(c): modèle de Temkin

Figure IV.14 : Modélisations de l' isotherme d' adsorption de phénol par les argiles

(a): Modèle de Langmuir, (b): Modèle de Freundlich, (c): Modèle de Temkin

Tableau IV.7 : Constantes des différentes modélisations des isothermes d' adsorption.

		Argile Naturelle	Argile purifiée sodique
Modèle de Langmuir	b (L/mg)	1.47	1.1
	q_{max} (mg/g)	11.57	19.25
	R²	0.88	0.93
Modèle de Freundlich	K_F (mg/g)	5.71	8.43
	1/n_F	0.306	0.480
	n_F	3.267	2.08
	R²	0.984	0.985
Modèle de Temkin	B=RT/b_T	2.512	5.319
	A =K_T	10.50	6.223
	R²	0.91	0.92

L'application linéarisées des formes des lois des (Langmuir, Freundlich, et Temkin) a permis de vérifier que ces trois modèle étaient adéquats et que les rendements d'élimination du phénol varient dans le même sens avec les trois modèles, nous avons comparé les coefficients de corrélation (Tableau IV.7) des droites obtenues à partir des équations linéaires correspondantes. Le coefficient le plus proche de 1 indique que la droite passe par un plus

grand nombre de points expérimentaux et par conséquent l'adsorption est supposée convenir au mode étudié.

On trouve que le coefficient de corrélation de Freundlich est le meilleur pour l'isotherme d'adsorption de l'argile purifiée sodique puis ainsi de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption de l'argile naturelle qui peuvent décrire parfaitement les isothermes, tandis que le modèle proposé par Temkin permet d'obtenir des résultats moins satisfaisant que les deux autres modèles.

Par ailleurs, les valeurs de la capacité maximum d'adsorption trouvées par les modèles de Langmuir convergent à celles trouvées expérimentalement.

Les valeurs K_F et n_F sont des coefficients caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant, les valeurs de K_F représentant les quantités maximales adsorbées sont inférieures à celles calculées par le modèle de Langmuir et à celles trouvées par l'isotherme d'adsorption pour les deux adsorbants.

Il est généralement affirmé que pour les valeurs de n_F inférieur à 1, l'adsorption est faible et si les valeurs de n_F appartiennent à l'intervalle 1 à 2, l'adsorption est modérément difficile. Les valeurs de paramètre n_F obtenus montrent que l'adsorption n'est pas en accord selon le modèle de Freundlich.

Le paramètre de Hall (R_L) de modèle Langmuir qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{IV.1})$$

Pour $0 < R_L < 1$ l'isotherme est favorable et pour $R_L > 1$ l'isotherme est défavorable [14]. Et nous trouvons ces valeurs inférieure à 1 (0.0221 pour l'argile naturelle, et 0.0294 pour l'argile purifiée sodique), on peut dire que les valeurs de R_L montrent la validité du modèle de Langmuir, qui indique l'adsorption chimique en monocouche sur une surface homogène, composée de micropores qui une fois remplie d'adsorbat (phénol) a peu de surface externe pour une adsorption supplémentaire.

L'isotherme d'adsorption est de type I (Figure IV.13), caractéristique d'une adsorption de type monmoléculaire. Donc on peut proposer un mécanisme d'adsorption de phénol sur la surface d'argile brute (Bentonite de Touggourt), par l'intermédiaire des liaisons hydrogène entre un groupe OH du phénol et des groupes silanol de la surface de l'argile.

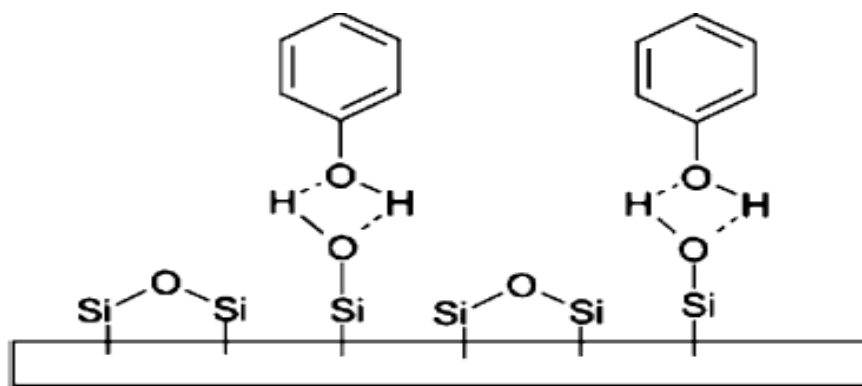


Figure IV.15: Mécanisme d'adsorption de phénol sur la surface de l'argile naturelle.

IV.II .4. Etude Thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de phénol par l'argile naturelle et purifiée sodique tel que la variation d'enthalpie (ΔH^0), changement de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) et le changement d'entropie (ΔS^0) peut être calculé à partir de la variation du constante d'adsorption (K_D) avec la température (T) en utilisant les relations de base thermodynamiques suivantes [34].

$$\ln(K_D) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R \cdot T} \quad (\text{IV.2})$$

$$\ln(K_D) = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} \quad (\text{IV.3})$$

$$\text{Où : } \Delta S^0 = \left(\frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \right) \quad (\text{IV.2})$$

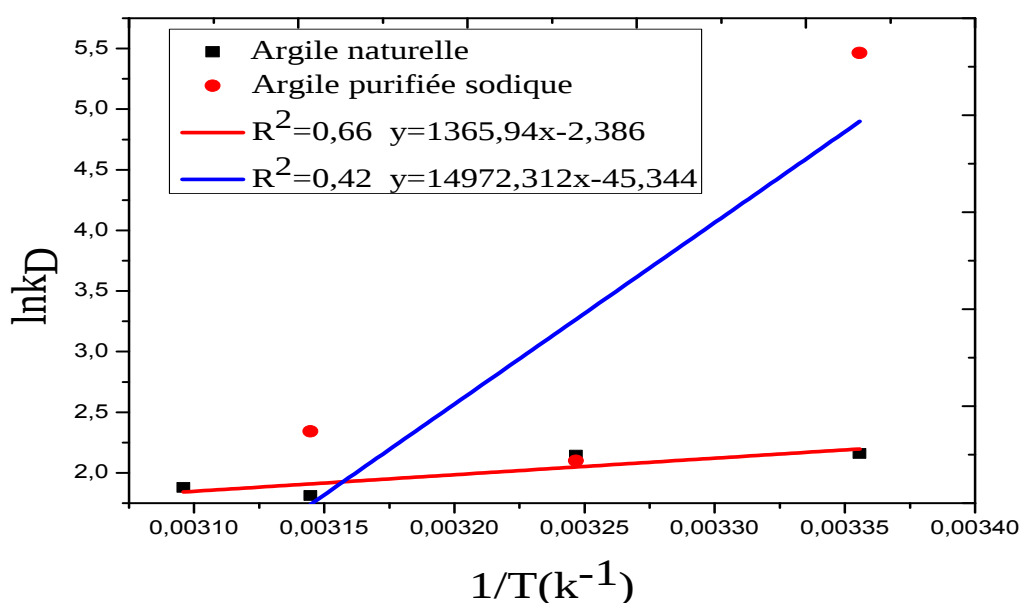


Figure IV.16 : La courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température.

Tableau IV.8: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du phénol.

Argile naturelle (Bentonite)	ΔG° (KJ. mol ⁻¹)	ΔH° (kJ. mol ⁻¹)	ΔS° (J. mol ⁻¹)
298 K	-5.3466	-11.446	-19.837
308 K	-5.49273		
318 K	-4.79066		
323 K	-5.06739		
Argile Purifiée sodique (Na-Mt)	ΔG° (KJ. mol ⁻¹)	ΔH° (kJ. mol ⁻¹)	ΔS° (J. mol ⁻¹)
298 K	-13.535	-124.569	-376.99
308 K	-5.374		
318 K	-6.189		

D'après les résultats que nous avons obtenus dans le Tableau (IV.8) nous constatons que pour toutes les températures utilisées :

✓ L'énergie libre de Gibbs ΔG° et l'enthalpie ΔH° pour une adsorption physique généralement ne dépassent pas la valeur de -30 et -42 (KJ. mol⁻¹) respectivement. Pour une adsorption chimique, elles se situent entre -80 et -400 (KJ. mol⁻¹), -42 et -125 (KJ. mol⁻¹) [10].

- ✓ Les valeurs des enthalpies libres ΔG° et l'enthalpie ΔH° sont toutes négatives pour les deux argiles montrant que les processus d'adsorption du phénol sur les différents adsorbants sont des processus spontanés et exothermique, et le degré de spontanéité augmente avec l'accroissement de la température.
- ✓ Les valeurs des énergies d'adsorption (ΔH_{ads}) dans cette étude montrent que l'adsorption du phénol sur l'argile naturelle est de type physique, et une adsorption chimique pour l'argile purifiée sodique.

- [1] **S.KOULOUCI** « Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » Thèse de doctorat Université Mentouri de Constantine-Algérie (2007).
- [2] **N.HAMDI** « caractérisation des argiles provenant des sites potentiels de charge d'effluents acides » mémoire de mastère matériaux et surfaces Université de Sfax Ecole Nationale d'ingénieurs de Sfax Tunisie (2005).
- [3] **M .ALAIN.** « les argiles par la pratique , Cristalochimie , minéralogie , géologie Vuiber »t, Paris. page 55 (2013).
- [4] **H .BOULKRAH** « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants » Mémoire de Magister Université du 20 août 1955 SKIKDA , (2008) .
- [5] **S.J KIM** «Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite : Brinding to the internal and external surface» . Journzl of Radioanalytical and Nuclear Chimistry . Vol . 250, p55-62(2003)
- [6] **H.BOUDOUDOU,R.HASSIKOU,A.O.TOUHAMI ,A.BADOC,A. DOUIRA** « Paramètres physicochimiques et flore fongique des sols de rizières marocaines»,Bull. Soc. Pharm. BordeauxVol148, p17-44 (2009).
- [7] Le retrait-gonflement des argiles Comment prévenir les désordres dans l'habitat individuel ,Direction de la Prévention des pollutions et des risques - Sous-direction de la Prévention des risques majeurs20, avenue de Ségur, 75302 Paris 07 SP
- [8] « Etudes sols argilux gonflont site expérimental de waza-maltam Rapporte synthèse »
- [9] **M .I.HASNAIN,L. SIEWLANG,H ASAARI, A. HAMIDI , N. AZAM RAMLI** «Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash » Dhas., Dyes. pigments. Vol74 N^o 2 p446-453 (2007).
- [10] **H. Z. BOUDIAF** « Réparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne . Application a l'adsorption de polluants organiques», Thèse de doctorat Université Ferhat Abbas, Sétif , (2011).
- [11] **H .EIBAKOURI.** « Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et impact sur les eaux par l'utilisation des substances organiques naturelles » (S.O.N) . Thèse de doctorat Université Abdelmalek Essaadi TANGER. P .92-93-94, (2006).

- [12] **S.LARSON, A. WIDEGREN, J.A FALCONERI, J.L. CATAL. J.CHEM.** Adsorption and Photocatalytic Oxidation of Acetone on TiO_2 : An *in Situ* Transmission FT-IR Study *Journal of Catalysis* Vol 91 p1-260(2000)
- [13]**M.H.KARAOGLU ,M.DOGAN, M.ALKAN**«Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, desalination», Vol256, p154-165 (2010) .
- [14] **A. EI GAIDOUMI, A. CHAOUNI, A. LAHRICHI, A. KHERBECHE.** «Adsorption du Phénol en Milieu Aqueux par une Pyrophyllite Marocaine Brute et Traitée (Adsorption of Phenol in Aqueous Medium by a Raw and Treated Moroccan Pyrophyllite)». *Maroc Journal. Mater. Environ. Sci.* 6 (8).page 2257 (2015).
- [15] **M. DJEBBAR, F. DJAFRI, M. BOUCHEKARA, A. DJAFRI** « Adsorption of phenol on natural clay» (2012)

CONCLUSION GENERALE

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines: Chimie des matériaux (l'utilisation des argiles), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux).

Les adsorbants qui sont utilisés pour l'élimination du phénol, ont été prélevés au niveau de Gisements argileuse de Touggourt (carrière de Bildet Omar). Nous avons préparés à partir de cette argiles brute une argile purifiée sodique (Na-Mt) par élimination des substances non argileuses et rendre l'argile homo-ionique en remplaçant tous les cations compensateurs par un seul types de cation qui est (Na^+).

Dans une première étape nous avons caractérisé les échantillons d'argile, en déterminant certaine propriétés physico-chimique telles que:

La composition chimique par la fluorescence X (XRF) montre que l'argile brute utilisée est constituée essentiellement de silice, d'alumine environ 58%, d'oxyde de fer 5.10% (Tableau IV.1). La présence des ions Na^+ , Ca^+ et K^+ dans l'argile lui donne un caractère gonflant. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.026$ révèle son caractère montmorillonite.

Le spectre de rayons X (DRX) de l'argile brute de Bildet Omar, montre la présence du pic relatif à la montmorillonite, en particulier à ($d = 4,45835 \text{ \AA}$, $2\theta = 19,9153^\circ$), ($d = 1,54020 \text{ \AA}$, $2\theta = 60,0720^\circ$), avec des impuretés minérales qui sont de la calcite, des dolomite, et des quarts. L'augmentation de la distance réticulaire d_{001} est due à l'intercalation des couches de l'argile purifiée sodique par échange ionique (Na^+). Une disparition de certaines raies qui caractérisée des phase cristallines sous formes d'impuretés.

Les spectres IR ont aussi montré que l'argile brute et purifiée sodique représentent des bandes intenses à 3600 , 3400 cm^{-1} et la bande 920 cm^{-1} qui caractérisent les minéraux argileux de la famille de la montmorillonite, comme il a été observé en diffraction des rayons X.

L'argile brute et purifiée sodique ont caractérisé respectivement par une densité de 0.976 , 0.828 g/cm^3 , une porosité de 37 , 49% , et de conductivité électrique de 1587 , $327 \text{ }\mu\text{S/cm}$, le taux d'humidité de 4.18 , 8.86% , la perte au feu à 525°C de 2.59 , 1.36% , pH de la suspension de 8.30 , 7.83 .

Une diminution des sels solubles de l'argile purifiée sodique par rapport à l'argile brute ceci est due essentiellement à l'élimination des sels au cours de la purification.

Dans une deuxième étape, nous avons essayé d'étudier l'influence de certains paramètres (le pH, la masse, le temps de contact, la concentration et la température) sur le taux de fixation du phénol par deux types d'argiles. Cette étude, nous a permis d'identifier des facteurs externes aux matériaux c'est à dire les conditions du milieu favorisant l'adsorption de micropolluant (phénol).

Le point isoélectrique d'argile brute et purifiée sodique qui exprime l'électro-neutralité (l'équilibre entre les charges positives et les charges négatives), est proche de $\text{pH} = 9$.

L'augmentation de la concentration initiale du phénol entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface des deux adsorbants utilisés.

La capacité d'adsorption diminue en fonction de la dose d'adsorbant dans la gamme 0,05 g à 0,3 g, la masse de l'argile qui a été prise en compte dans les études ultérieures est 20 mg.

Le temps d'équilibre a été montré que la rétention du phénol sur l'argile brute et purifiée sodique est rapide, 60 min est suffisante pour atteindre l'équilibre adsorbant/adsorbât, dont la capacité d'intercalation la plus élevée de l'ordre de 4.45 Å et 6.97 Å a été trouvée pour les phases argile naturelle et purifiée sodique respectivement.

Nous avons pu constater que l'élimination du phénol par les argiles est meilleure au pH acide ($\text{pH} = 4$) où les supports argileux ont des surfaces positives.

L'augmentation de la température dans le processus d'adsorption argile-phénol diminue la quantité adsorbée pour les deux supports, ce qui traduit un processus exothermique. Dans tous les cas, une température optimale égale à 25°C était suffisante. Le phénomène d'adsorption est toujours spontané avec un ΔG° toujours négatifs montrés que l'adsorption est exothermique.

La modélisation par le modèle de Langmuir, de Freundlich et de Temkin où le modèle de Langmuir est plus descriptif pour l'adsorption étudiée sur l'argile brute et purifiée sodique.

Les valeurs des énergies d'adsorption (ΔH_{ad}) dans cette étude montrent que l'adsorption du phénol sur l'argile naturelle est de type physique, et une adsorption chimique pour l'argile purifiée sodique.

Après cette étude, nous pouvons juger que l'argile locale de Bildet Omar « Touggourt » est un bon adsorbant à faible coût et qui possède une grande capacité pour éliminer du phénol à partir des solutions aqueuses.



Annexe



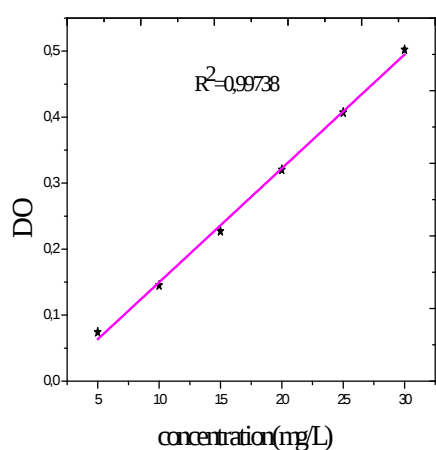


Figure.I.1La courbe étalonnage PH=1

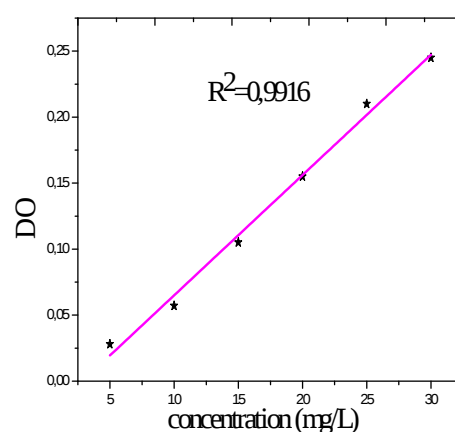


Figure.I.2. La courbe étalonnage PH=2

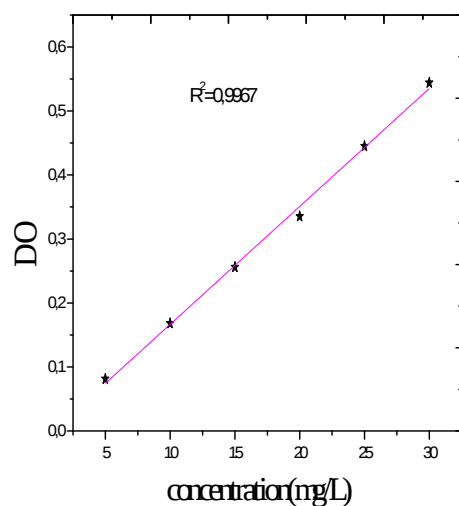


Figure.I.3 :La Courbe d'étalonnage pour pH=3

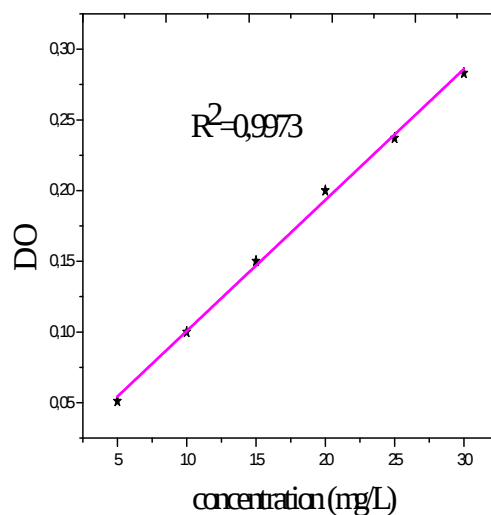


Figure.I.4: La Courbe d'étalonnage pour pH=4

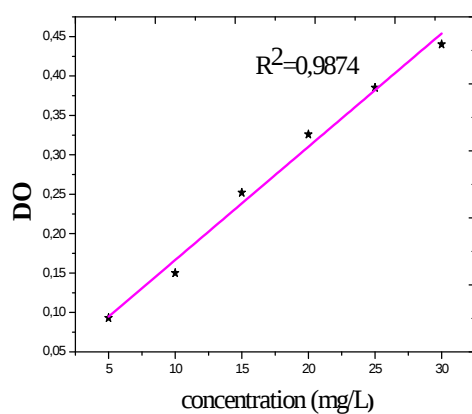


Figure.I.5 : La Courbe d'étalonnage pour pH=5

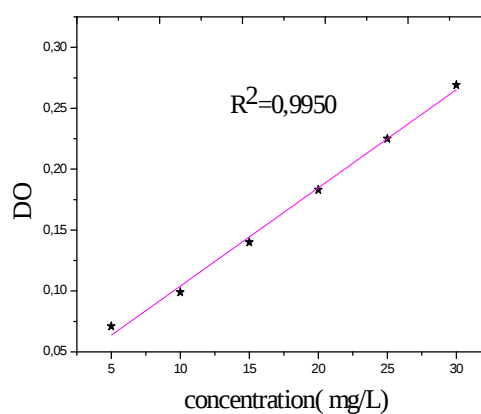


Figure.I.6 : La Courbe d'étalonnage pour pH=6

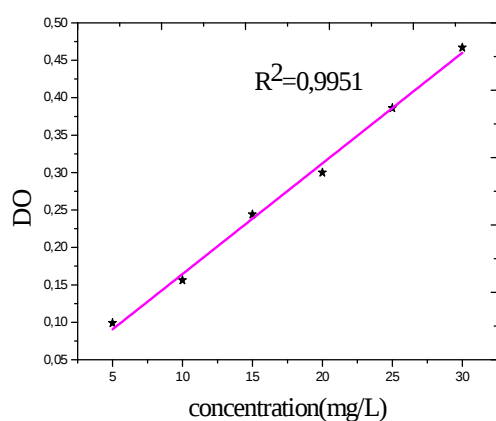


Figure.I.7:La Courbe d'étalonnage pour pH=7

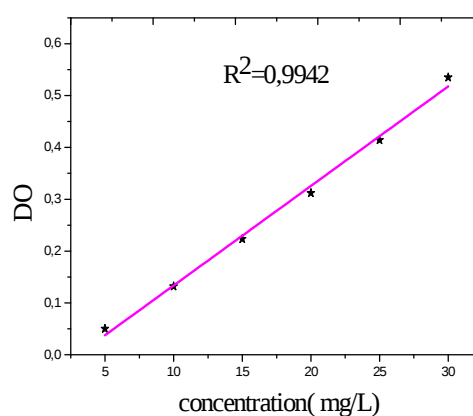


Figure.I.8 :La Courbe d'étalonnage pour pH=8

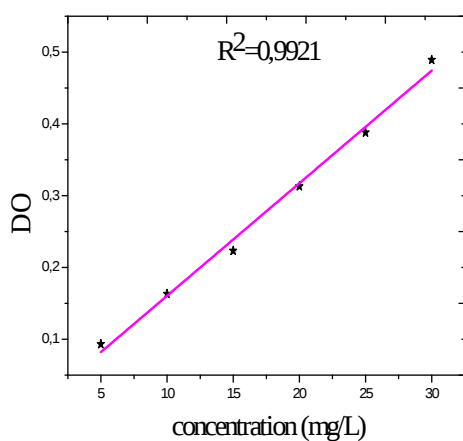


Figure.I.9 :La Courbe d'étalonnage pour pH=9

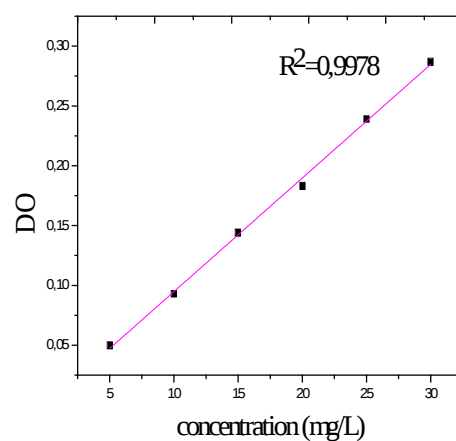


Figure.I.10 : La Courbe d'étalonnage pour pH=10

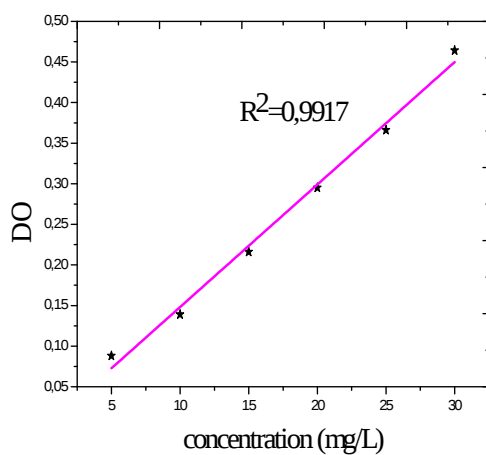


Figure.I.11 :La Courbe d'étalonnage pour pH=11

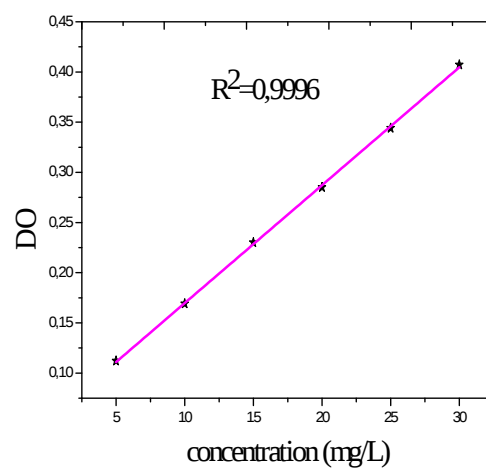


Figure.I.12 : La Courbe d'étalonnage pour pH=13

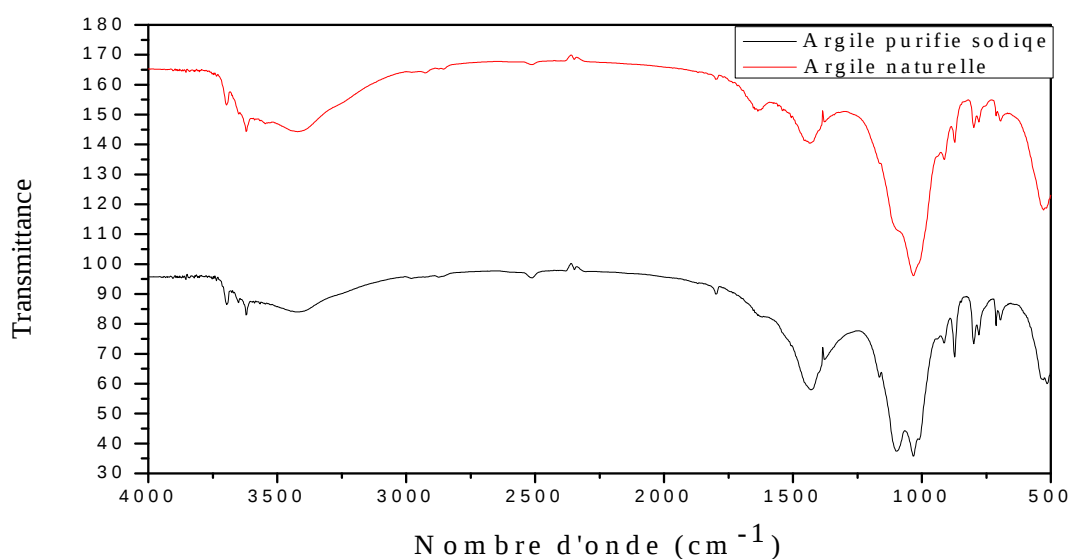


Figure.I.13 représentent les spectres IR de notre échantillon argileux après l'adsorption

Tableau (I.1): Courbes d'étalonnage de phénol pour différentes valeurs de pH.

Concentration (mg/L)	Densité optique					
	PH ₁	PH ₂	PH ₃	PH ₄	PH ₅	PH ₆
5	0,074	0,028	0,081	0,051	0,093	0,071
10	0,145	0,057	0,168	0,1	0,15	0,099
15	0,227	0,105	0,256	0,15	0,252	0,14
20	0,32	0,155	0,335	0,2	0,326	0,183
25	0,407	0,21	0,445	0,237	0,385	0,225
Concentration (mg/L)	Densité optique					
	PH ₇	PH ₈	PH ₉	PH ₁₀	PH ₁₁	PH ₁₃
5	0,099	0,05	0,093	0,05	0,088	0,112
10	0,156	0,132	0,163	0,093	0,139	0,169
15	0,244	0,223	0,223	0,144	0,216	0,23
20	0,3	0,312	0,313	0,183	0,295	0,285

25	0,386	0,414	0,388	0,239	0,366	0,344
30	0,467	0,535	0,489	0,287	0,464	0,407

Tableau I.3: Variation de la densité optique en fonction de la concentration des solutions de phénol

Concentration (mg/l)	0	5	10	15	20	25	30
Absorbance	0.015	0.074	0.16	0.24	0.321	0.392	0.491

Tableau I.4: données expérimentales du point isoel éctrique de Argile naturelle

pH _i	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH _e	2.5	5.15	6.15	7.18	7.73	7.90	8.32	9	9.16	9.62	11.76

Tableau II.5: données expérimentales du point isoel éctrique de Argile purifiée sodique

pH _i	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH _e	2.24	3.90	7.31	7.53	8.06	8.40	8.72	9.43	9.00	9.19	10.18

Tableau I.6 : données expérimentales du concentration de Argile naturelle

C(mg/l)	5	10	15	20	25	30
C _e (mg/l)	1.6187	2.2093	2.63125	5.0343	4.221	8.0625
q _{ads} (mg/g)	3.3812	7.7906	12.3687	14.9656	20.7781	21.9375

Tableau I.7données expérimentales du concentration de Argile purifiée sodique

C(mg/l)	5	10	15	20	25	30
C _e (mg/l)	1.4593	1.8375	1.7	3.3187	2.2843	2.6468
q _{ads} (mg/g)	3.5406	8.1625	13.3	16.6812	22.7156	27.3531

Tableau I.8:données expérimentales de l'effet de masse sur l'adsorption de phénol l'argile naturelle

m(g)	DO	C _e	q _{abs} (mg/g)
0.05	0.198	12.625	17.375
0.1	0.288	18.25	11.75
0.15	0.326	20.625	9.375
0.2	0.398	25.125	4.875
0.25	0.401	25.312	4.688
0.30	0.412	26	4

Tableau I.9:données expérimentales de l'effet de masse sur l'adsorption de phénol l'argile purifiée sodique

m(g)	DO	C _e (mg/L)	q _{abs} (mg/g)
0.05	0.080	5.25	24.75
0.1	0.172	11	19
0.15	0.235	14.937	15.06
0.2	0.280	17.76	12.25
0.25	0.285	18.06	11.93
0.3	0.308	21.5	10.5

Tableau I.10 données expérimentales de la cinétique (Temps de contact) d'adsorption de de phénol l'argile naturelle

t(min)	5	10	15	20	30	60	90	120
pH _e	7.72	8.02	8.04	8.17	8.23	8.30	8.36	8.48
C _e (mg/L)	27.586	24.263	23.47	21.315	18.842	15.42	14.157	13.578
q _{abs}	2.473	5.736	6.526	8.684	11.157	14.578	15.842	16.421

Tableau I.11 données expérimentales de la cinétique (Temps de contact) d'adsorption de de phénol l'argile purifiée sodique

t(min)	10	20	30	60	120
pH _e	7.57	7.76	8.16	8.21	8.43
C _e (mg/L)	16.473	15.315	13.421	8.157	7.47
q _{abs}	13.526	14.684	16.578	21.842	22.526

Tableau I.12 données expérimentales de l'effet du pH sur l'adsorption de phénol l'argile naturelle

PH _i	PH _e	DO	C _e (mg/l)	q _{ads} (mg/g)
1	2.05	0.065	10.11	19.89
3	3.39	0.135	8.444	21.556
4	8.58	0.07	4.467	25.533
5	9.71	0.2	13.134	16.866
7	9.95	0.265	17.467	12.533
9	10.23	0.24	26.667	3.333
11	11.03	0.25	22.910	7.09
13	13.23	0.35	23.857	6.143

Tableau I.13 données expérimentales de l'effet du pH sur l'adsorption de phénol l'argile purifiée sodique

PH _i	PH _e	DO	C _e (mg/l)	q _{ads}
2	2.92	0.015	1.778	28.222
4	7.27	0.019	0.214	29.785
6	8.89	0.079	5.067	24.93
9	9.26	0.08	5.13	24.867
12	9.87	0.073	8.111	21.889

Tableau I.14 données expérimentales de l'isotherme d'adsorption de phénol l'argile naturelle

C _i (mg/L)	5	10	15	20	25	30
pH _e	7.16	7.23	7.35	7.13	7.18	7.35
C _e (mg/L)	0.425	2.642	5.857	8.642	12.285	16.21
q _{abs}	4.571	7.357	9.142	11.357	12.714	13.785

Tableau I.15 données expérimentales de l'isotherme d'adsorption de phénol l'argile purifiée sodique

C _i (mg/L)	5	10	15	20	25	30
pH _e	7.06	7.03	7.17	7.38	7.25	7.43
C _e (mg/L)	0.285	1.285	2.214	3.714	5.14	8.214
q _{abs}	4.714	8.714	12.785	16.285	19.857	21.785

Tableau I.16 données expérimentales de la cinétique d'adsorption de phénol l'argile naturelle

t(min)	25C°				35C°			
	PH _e	DO	C _e (mg/L)	q _{ads} (mg/g)	PH _e	DO	C _e (mg/L)	q _{ads} (mg/g)
5	7.72	0.022	4.210	25.789	6.88	0.018	4	26
10	8.02	0.011	3.631	26.368	7.37	0.017	3.947	26.05
15	8.04	0.008	3.526	26.474	7.40	0.016	3.894	26.105
20	8.17	0.005	3.316	26.684	7.45	0.007	3.421	26.578
30	8.23	0.003	3.216	26.742	7.84	0.063	3.357	26.642
60	8.30	0.002	3.157	26.842	7.72	0.062	3.285	26.714
90	8.36	0.001	3.105	26.894	7.85	0.061	3.214	26.785
120	8.48	0.001	3.105	26.894	7.68	0.060	3.142	26.857

Tableau I.17 données expérimentales de la cinétique d'adsorption de phénol l'argile naturelle

t(min)	45C°				50C°			
	pH _e	DO	C _e (mg/L)	q _{ads} (mg/g)	pH _e	DO	C _e (mg/L)	q _{ads} (mg/g)
5	7.64	0.066	6.526	23.473	7.52	0.026	4.421	25.578
10	7.71	0.03	4.631	25.368	7.83	0.026	4.421	25.578
15	7.83	0.026	4.421	25.578	7.94	0.025	4.368	25.631
20	7.79	0.025	4.368	25.631	8.30	0.021	4.157	25.842
30	8.10	0.023	4.263	25.736	8.25	0.02	4.105	25.94
60	7.96	0.023	4.263	25.736	8.28	0.018	4	26
90	7.76	0.022	4.210	25.789	8.25	0.017	3.947	26.05
120	7.90	0.022	4.210	25.789	8.44	0.017	3.947	26.05

Tableau I.18 données expérimentales de la cinétique d'adsorption de phénol l'argile purifiée sodique

t(min)	25C°				35C°			
	pH _e	DO	C _e (mg/L)	q _{ads} (mg/g)	pH _e	DO	C _e (mg/L)	q _{ads} (mg/g)
10	7.24	0.024	0.571	29.428	8.56	0.056	3.533	26.466
20	7.37	0.024	0.571	29.428	8.70	0.041	2.533	27.466
30	7.16	0.023	0.5	29.5	8.90	0.038	2.333	27.666
60	7.21	0.018	0.142	29.857	9.20	0.023	1.333	28.666
120	7.43	0.017	0.071	29.928	8.84	0.022	1.266	28.733

Tableau I.19 données expérimentales de la cinétique d'adsorption de phénol l'argile purifiée sodique

t(min)	45C°			
	pH _e	DO	C _e (mg/L)	q _{ads} (mg/g)
10	8.81	0.049	3.066	26.933
20	8.94	0.042	2.6	27.4
30	8.94	0.039	2.4	27.6
60	8.73	0.005	0.133	29.86
120	8.60	0.004	0.066	29.93

Résumé :

Dans cette étude, nous avons procédé à l'élimination du phénol en solution par adsorption sur l'argile locale de Touggourt, Beldet Omar. Cette argile a été utilisée, à l'état brute puis purifiée. La purification de l'argile est effectuée par un échange ionique répété au chlorure de sodium à température ambiante. L'argile étudiée a été caractérisée par : Diffraction des rayons X, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, Spectroscopie de Fluorescence des Rayons X, et autres analyses physico-chimiques. Plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que, l'effet de la masse de l'argile brute et l'argile purifiée sodique, du temps d'agitation, du pH, la température, et de la concentration initiale en phénol. Nos résultats ont montré que l'équilibre est atteint pendant un temps de contact de 60 min, que le pouvoir de rétention du phénol sur l'argile brute et purifiée sodique augmente avec, la concentration. L'adsorption est favorisée à pH=4. La description des résultats d'adsorption a été évaluée par une étude cinétique et thermodynamique, et ainsi par une modélisation en utilisant l'isotherme de Langmuir, de Freundlich, et de Temkin, qui confirment que ces supports argileux sont de bons adsorbants pour le phénol en solution.

Mots clés : Phénol, Argile, Adsorption, Purification, Isotherme, Modélisation.

Abstract :

In This study, we studied the removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto natural and purified clay from Touggourt, Beldet Omar. The purification of clay was carried by ion exchange repeated chloride sodium at room temperature. The clay studied was characterized by X-Ray Diffraction, Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, X-Ray Fluorescence, and other physic-chemical analysis. Several parameters were studied, the effect of the weight of the natural and purified clay, pH, The effect of contact time, temperature, and the initial phenol concentration. The experimental results showed the equilibrium was attained within 60min of shaking time, The retention capacity of phenol increase with the increase of the concentration. Adsorption of phenol was favorised at pH=4. The description of the results of adsorption was evaluated by a kinetic and thermodynamic study and a modeling by Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm, which confirm that these clay materials are good adsorbent for phenol in solution.

Keywords: Phenol, Clay, Adsorption, Purification, Isotherm, Modeling.

ملخص

هذه الدراسة تهدف إلى إزالة الفينول من المحلول المائي باستخدام الطين المحلي من توجورت، بeldet Omar. تم استخدام الطين في حالته الطبيعية ثم تم تنقيته. تنقية الطين تتم عن طريق التبادل الأيوني المتكرر باستخدام كلوريد الصوديوم في درجة حرارة معتدلة. تم دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين باستخدام حيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، التحليل الطيفي للأشعة السينية، وغيرها من التحاليل الفيزيوكيميائية. تم دراسة العديد من العوامل التي تؤثر على قدرة الطين على امتصاص الفينول، مثل كتلة الطين الطبيعية والتنقية، ودرجة الحرارة، ووقت الاتصال، ودرجة الحموضة (pH)، ودرجة الحرارة، والتركيز الأولي للفينول. أظهرت النتائج أن التوازن يتم تحقيقه خلال 60 دقيقة من الخلط، وقد تزايدت قدرة الطين على الاحتفاظ بالفينول مع زيادة التركيز. تم تفضيل الامتصاص عند pH=4. تم تقييم نتائج الامتصاص باستخدام نماذج أيزوتيرم لانغمير، فريندليش، و تمكين، مما يؤكد أن هذه المواد الطينية هي من المواد الجيدة لامتصاص الفينول.

الكلمات المفتاحية: الفينول، الطين، تنقية، امتصاص، نموذج، إيزوتيرم.