



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued



FACULTE DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES ET PETROCHIMIE

Mémoire de fin d'étude
Présenté pour l'obtention du diplôme de:

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:

M^{lle} CHEGAAR Oum kathoum

M^{lle} DJERIBIAI Widad

Thème

Elimination de polluant organique(phénol)
par adsorption sur argile naturelle

Soutenu publiquement le 05/06/2018 devant le Jury composé de:

M ^r Abd El-madjid Guerram	Président	MAA	Université d'El Oued.
D ^r Salah-Eddine .Laouini	Examineur	M.C.A	Université d'El Oued.
M ^r Issam Boudouh	Rapporteur	MAA	Université d'El Oued.

Remerciements

En premier lieu, nous remercions ☐ tout puissant, qui nous a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nous remercions particulièrement :

Notre encadreur "Mr BOUDOUEH Issam" qui a dirigé ce travail et pour l'encouragement et les nombreux conseils dont nous ont été bénéfiques.

Nous tenons également à remercier les membres du jury Pour nous avoir fait l'honneur d'évaluer notre travail.

Nous tenons à remercier nos parents car ce travail représente un petit fruit de leur souffrance et qui sans eux nous ne pouvons traverser ces longues années d'études et de travail.

Nous remercions tous les enseignants qui ont contribué à notre formation ici, qui sont profondément reconnaissants pour leurs conseils, leurs encouragements et leurs qualités humaines.

Nous aimerions exprimer nos sincères remerciements à tous les membres du Département de l'ingénierie des procédés et de la pétrochimie, et nous voudrions exprimer notre gratitude et nos remerciements à tous mes collègues pour les promotions de 2018.

Enfin, nous remercions tous ce qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Sommaire

Liste des Abréviations

Liste des figures

Liste des Tableaux

Introduction Générale.....01

PARTIE A : ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

Notion Sur Les Argiles

I.1 ARGILE.....03

I.1.1 Généralités : argiles et minéraux argileux.....03

I.1.2 Structures des argiles.....03

I.1.3 Classification des argiles.....04

I.1.4 Propriétés des minéraux argileux.....06

I.1.5 Familles des argiles.....08

I.2. BENTONITE.....10

I.3 .Le phenol.....14

Références bibliographiques du chapitre I.....18

CHAPITRE II

Généralités Sur L'Adsorption

Généralité sur d'adsorption.....21

II.1. Définition.....21

II.2 Origine de l'Adsorption.....21

II.3. TYPES D' ADSORPTIONS.....21

II.4. Mécanisme d'adsorption.....23

II.5. Facteurs influençant à l'équilibre d'adsorption.....	24
II.6. Les isothermes et modilisation d'adsorption.....	25
II.7. La cinétique d'adsorption.....	30
II.8. ETUDE THERMODYNAMIQUE.....	30
Références bibliographiques du chapitre II.....	32

PARTIE B : ETUDE

EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

Matrieles et Méthodes

Introduction.....	35
III.1. Matériels et appareillage.....	35
III.1.1. Matériels utilizes.....	35
III.1.2. Appareillage.....	35
III.1.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	36
III.1.2.2. Spectrophotométrie UVvisible.....	38
III.1.2.3. Loi de Beer-Lambert.....	39
III.1.2.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	40
III.1.2.5. Spectrométrie de fluorescence X (FRX).....	42
III.2. Les produits utilisés.....	43
III.3. Préparation des échantillons d'argile.....	44
III.4. Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimique d'argile brute.....	44
III.4.1. Densité.....	44
III.4.2. Mesure de la porosité.....	44
III.4.3. Mesure du pH de la suspension.....	44
III.4.4. Taux d'humidité.....	45
III.4.5. Mesure de la conductivité.....	45

III.5. Adsorption de phénol sur des échantillons argileux en milieux aqueux.....	45
III.5.1. Etude de l'adsorption du phénol sur la bentonite.....	46
III.5.2. Cinétiques d'adsorption du phénol sur la bentonite.....	47
III.5.2.1. L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption.....	47
III.5.2.2. Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant.....	47
III.5.2.3. Cinétique d'adsorption en fonction du temps de contact.....	48
III.5.2.4. Etude de l'effet du pH sur l'adsorption.....	48
III.5.2.5. Etude de l'effet de la température sur l'adsorption.....	48
Références bibliographiques du chapitre III.....	50

CHAPITRE IV

Résultats et Discussions

IV. I .1 .Analyse élémentaire de l'argile brute.....	52
IV. I .2. Diffraction des rayons X(DRX).....	52
IV. I .3 . Spectroscopie Infrarouge (IR).....	54
IV. I.4. La densité apparente.....	56
IV.I.5. La porosité.....	56
IV.I.6. pH de la suspension.....	56
IV.I.7.taux d'humidité.....	56
IV.I.8. La conductivité.....	57
IV.II.1. Propriétés spectrophotométriques des adsorbats.....	57
IV.II.2. Etude de l'influence de quelques paramètres de l'adsorption sur le phénol.....	58
IV.II .3. Modélisation des resultants.....	64
IV.II .4. Etude Thermodynamique.....	66
Références bibliographiques du chapitreIV.....	69
Conclusion générale.....	71

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
C_0	concentration initiale du métal (mg/L) ;
C_e	concentration du métal à l'équilibre (mg/L).
X	masse du métal fixé (mg) ;
V	volume constant de la solution contaminée par l'ion étudié (litre).
(X/m)	quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g);
$(X/m)_0$:	capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/ g);
DO	Densité adsorbat
B	paramètre de langmuir.
K_f et n	paramètres de Freundlich, caractéristique de la solution et 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 ($J. mol^{-1}. K^{-1}$)
b_T	variation de l'énergie d'adsorption ($J.mol^{-1}.g.mg^{-1}$)
T	Température absolue (en K)
K_t	Constante de Temkin (en $l.mg^{-1}$)
K_c	Constante d'équilibre
ΔS°	entropie ($J.mol^{-1}.K^{-1}$),
ΔH°	enthalpie ($J.mol^{-1}$).
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).
H	Humidité.
pH_i	pH initial.
pH_f	pH à l'équilibre.
IR	Infrarouge.
UV	Ultraviolet.
CEC	capacité d'échange cationique
PAF	perte au feu

Liste des figures

Fig	Titre	Page
I.1	La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{-2} aux sommets	4
I.2	La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} généralement, entourés de six Hydroxyles OH	4
I.3	Eléments structuraux des argiles : les tétraèdres	5
I.4	Eléments structuraux des argiles : les octaèdres	5
I.5	Agencement des tétraèdres et des octaèdres	6
I.6	Schéma de la structure de la kaolinite	8
I.7	Schéma de la structure de la montmorillonite	9
I.8	Schéma de la structure de l'illite	10
I.9	Bentonite d' Ain Touta	11
I.10	Structure de phénol	14
II.1	Schéma de l'adsorption physique	22
II.2	Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface .	24
II.3	Classification des isothermes d'adsorption par l'IUPAC	26
II.4	Modèle d'adsorption de Langmuir	27
III.1	Spectroscopie IR (de type Thermo)	36
III.2	Principe de la spectrophotométrie infrarouge	37
III.3	Spectroscopie UV-Visible (de type Spectrum-UV500DB)	38
III.4	Schéma du dispositif expérimental (vu de dessus)	39
III.5	Principe de la loi d'absorptiomètre	40
III.6	Diffractomètre vertical, D8 ADVANCE (BRUKER)	41
III.7	schéma de principe de la diffraction de rayons X	42
III.8	Spectrophotomètre de fluorescence X (de type Philips, Magi XPRO)	43
III.9	Agitateur (j'er teste) pour différentes concentrations	46

IV.1	Spectre diffraction des rayons X d'argile de Ain Touta (Naturelle).	52
IV.2	Représente les spectres IR de notre échantillon argileux entre 500 et 4000 cm ⁻¹ .	54
IV.3	Balayage spectrale UV-visible d'une solution de phénol	57
IV.4	Courbe d'étalonnage du phénol.	58
IV.5	Effet de la concentration sur l'adsorption de phénol	58
IV.6	Effet de la masse des argiles sur l'adsorption du phénol	59
IV.7	Cinétique d'adsorption de phénol sur les argiles (Temps de contact)	60
IV.8	Effet de pH de l'argile sur l'adsorption de phénol	61
IV.9	Isothermes d'adsorption du phénol sur l'argile brute,	62
IV.10	Cinétiques d'adsorption de phénol sur le argile à différentes température	63
IV.11	modèle de Langmuir	64
IV.12	modèle de freundlich	65
IV.13	Mécanisme d'adsorption de molécules de phénol sur la surface de argile , par l'intermédiaire des liaisons hydrogène entre un groupe OH du phénol et des groupes silanol de la surface de l'argile.	66
IV.14	La courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température	67

Liste des tableau

Tab	Titre	Page
I.1	Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces	6
I.2	Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques	7
I.3	Quelques propriétés physico-chimiques du phénol	17
II.1	principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption	23
III.1	Les produits utilisés dans ce travail	43
IV.1	Analyse élémentaire de l'argile brute (par XRF)	52
IV.2	résultats de l'analyse par rayon X	53
IV.3	Valeurs de densité apparente d'argile brute	56
IV.4	Evolution du pH dans l'argile en fonction du temps	56
IV.5	Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption	65
IV.6	Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du phénol	68

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, dérivés phénoliques, colorants, métaux lourds, détergents...) 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].

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme[2].

Les polluants organiques dans les sols et les provisions de l'eau potable sont devenus un problème majeur de l'environnement.

La protection des sols et des nappes aquifères contaminées par les composés organiques exige des efforts supplémentaires de la recherche pour développer des matières naturelles ou synthétisées comme des adsorbants efficaces pour l'enlèvement des polluants organiques[3].

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide - liquide. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif est aisément réalisable [4], mais les argiles ont montré également une capacité d'adsorption, dégraissant et décolorant des eaux polluées par des rejets industriels [5].

L'objectif de notre travail, est d'étudier les possibilités d'élimination d'un composé organique : le phénol, par l'adsorption sur l'argile naturelle d'Ain Touta, Batna. Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale.

La première partie est subdivisée en deux chapitres :

- Le premier chapitre traite Les différentes caractéristiques des argiles connues sont présentées telles que : la structure, le type, la surface spécifique, la bentonite etc....
- Le deuxième chapitre est consacré au phénomène de l'adsorption ; une étude détaillée est présentée en définissant tous les types d'adsorption et les mécanismes d'adsorption.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La deuxième partie est subdivisée en deux chapitres :

- Le troisième chapitre est consacré aux matériels et méthodes de travail : Nous aborderons diverses analyses physico-chimiques, la diffraction des rayons X(DRX), l'analyse infrarouge IR , l'analyse spectrophotométrie UV-Visible, Densité, Pore, et nous décrirons les protocoles expérimentales utilisés pour étudier l'adsorption de phénol sur de l'argile naturelle telle que: l'effet de concentration du polluant, l'effet de pH,... etc.
- Le quatrième chapitre : comprendra les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Enfin nous achèverons ce mémoire par une conclusion générale.



CHAPITRE I: Notion sur les Argiles

I.1. Argiles

I.1.1 Généralités sur les argiles:

L'argile, en tant que roche, est constituée par des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que: les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique,... En procédant à la séparation par lévigation des constituants des argiles en fonction de leurs tailles [6]. L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale (Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O) [7].

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

Les impuretés sont constituées de :

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrières : 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[8].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces qu'elles développent,
- La présence de charges électriques à leurs surfaces,
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsable de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles[8].

I.1.2. Structure des argiles[9].:

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium).

Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base par empilement d'ions ou d'hydroxydes en disposition hexagonale ou compacte.

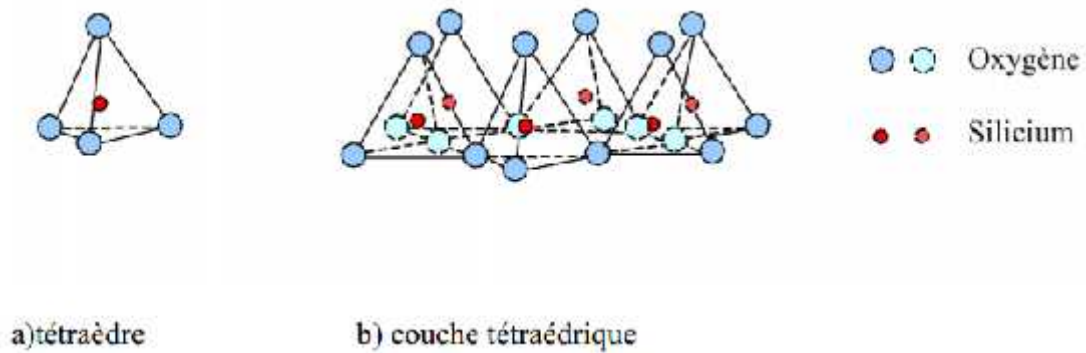


Figure I-1: La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{2-} aux sommets.

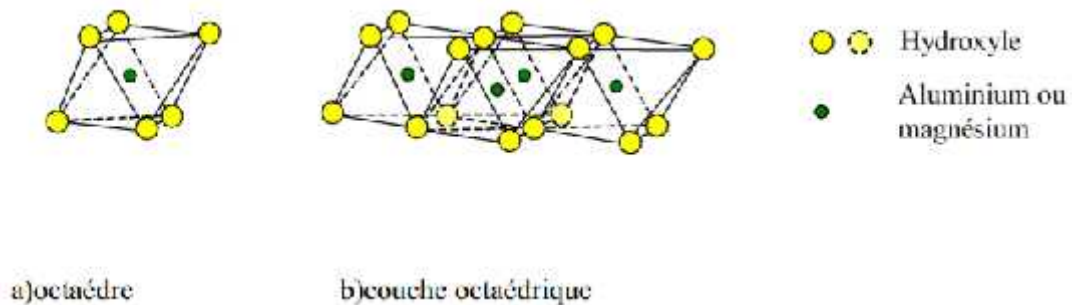


Figure I-2 : La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} , généralement, entourés de six hydroxyles OH

I.1.3. Classification des argiles:

Les travaux de l'AIPEA (association internationale pour l'étude des argiles) ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur les critères suivants :

- Type de feuillets 2 :1 ou 1 :1 ;
- Charge globale de feuillets ;
- Nature des cations interfoliaires [9,10];

Il existe différentes classifications des argiles :

- La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet [9,11].
- La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2 :1. Cette classification est déduite des travaux de Mckenzie (1975) et Brindley (1996) [9].

Les phyllosilicates se divisent en trois grandes familles :

i) la famille des Kaolins de type T/O : chaque feuillet présente une couche T associée à une couche O. L'association des deux couches est assurée par la mise en commun des atomes d'oxygènes des tétraèdres de la couche T et des octaèdres de la couche O.

Les espaces hexagonaux délimités par 6 tétraèdres voisins permettent l'insertion des groupes OH^- des octaèdres. L'association des feuillets se fait par des liaisons hydrogènes.

ii) la famille des smectites de type T/O/T : les feuillets sont constitués par la condensation d'un plan d'octaèdre avec deux plans de tétraèdres.

iii) la famille de chlorite de type T/O/T/O : elles sont formées par un empilement de feuillets de type T/O/T alternant avec des couches octaédriques[12].

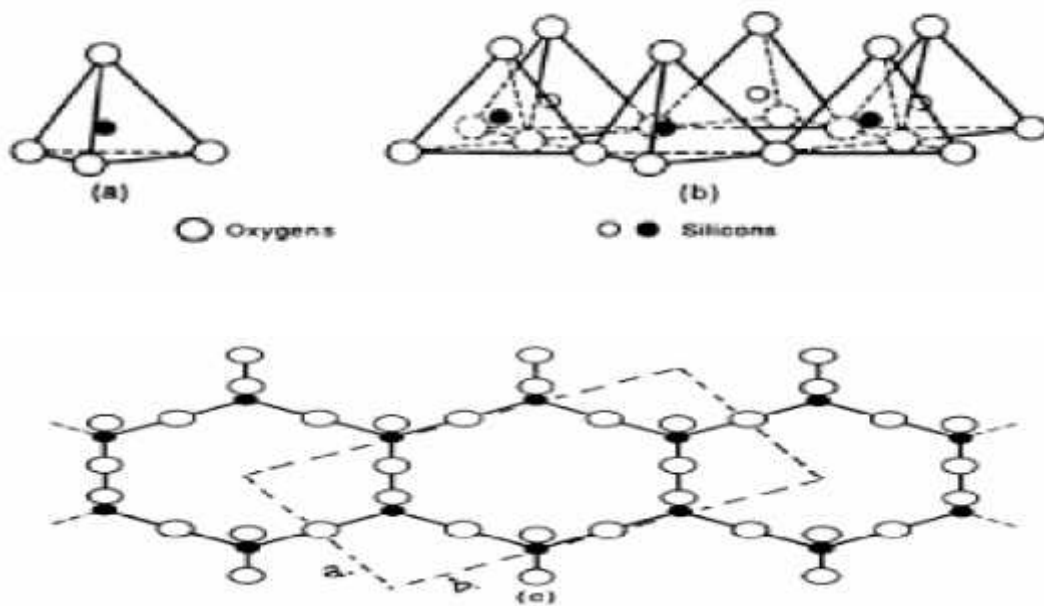


Figure I.3 : Eléments structuraux des argiles : les tétraèdres[2].

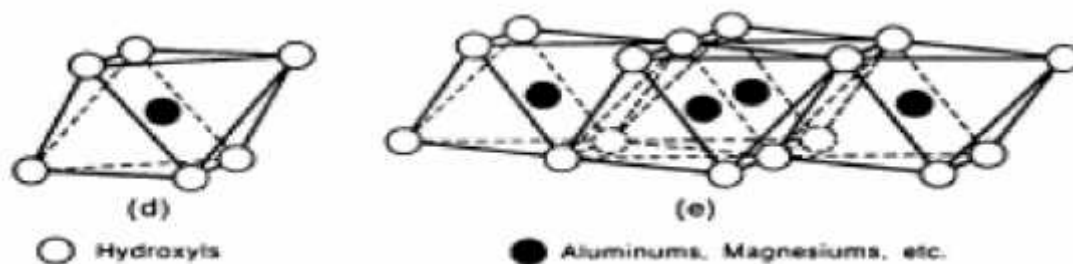


Figure I.4: Eléments structuraux des argiles : les octaèdres[2].

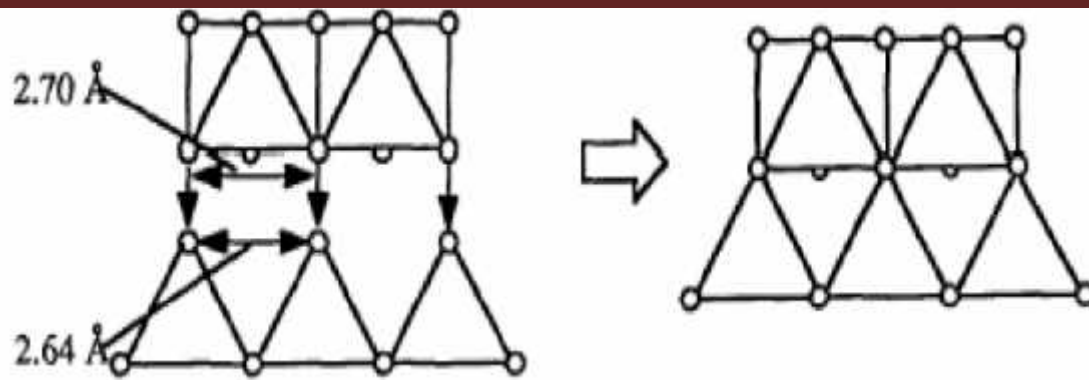


Figure I.5: Agencement des tétraèdres et des octaèdres[2].

Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces[13].

Groupe de Minéraux Argileux Kaolinites	Espèce Minérale Kaolinite Halloysite Dickite	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres Minéraux à 2 couches T-O T-O							
Smectites Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à T-O-T H ₂ O, cations		3 couches T-O-T					
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O							
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgitite	<table><tr><td>Minéraux</td><td rowspan="3"></td><td>En lattes</td></tr><tr><td>T-O-T</td><td>T-O-T</td></tr><tr><td></td><td>T-O-</td></tr></table>	Minéraux		En lattes	T-O-T	T-O-T		T-O-
Minéraux		En lattes							
T-O-T		T-O-T							
		T-O-							

I.1.4. Propriétés des minéraux argileux:

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable [14,15].

I.1.4.1. Charge des surfaces argileuses:

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectite, se caractérise principalement par une surface électrique, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes

❖ **La charge permanente:**

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

❖ **La charge variable:**

Elle peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

I.1.4.2. Capacité d'échange cationique:

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile ($\text{m}_{\text{eq}}/100\text{g}$).

Tableau I.2 : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.

Echantillons	CEC(mg/100g)
Kaolinite	3-15
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150

I.1.4.3. Surface spécifique:

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés:

- La disposition ou la superposition des feuillets qui n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité[16], lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

I.1.5. 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 [17] :

I.1.5.1 La kaolinite : n'offre aucune substitution elle ne présente de charges négatives qu'en bordure des feuillets sa capacité de fixation est faible [18]. La kaolinite est considérée comme étant un minéral argileux 1 :1 car les feuillets sont empilés en alternance[19].

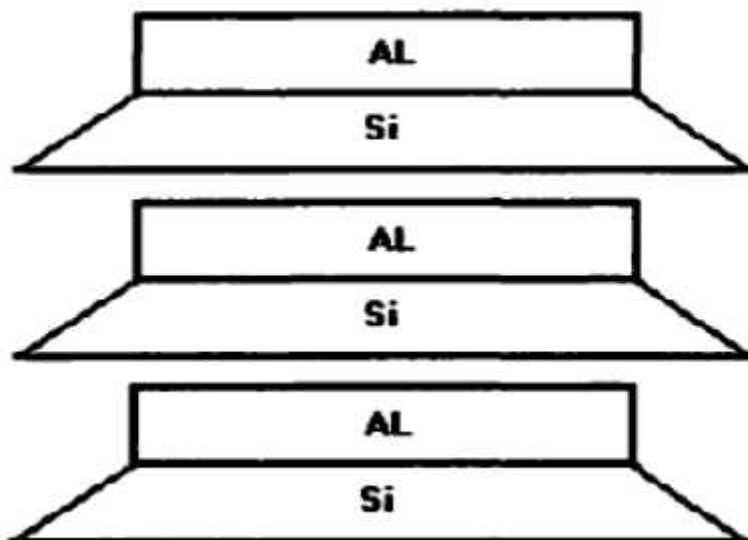


Figure I.6:Schéma de la structure de la kaolinite [20].

I.1.5.2.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.

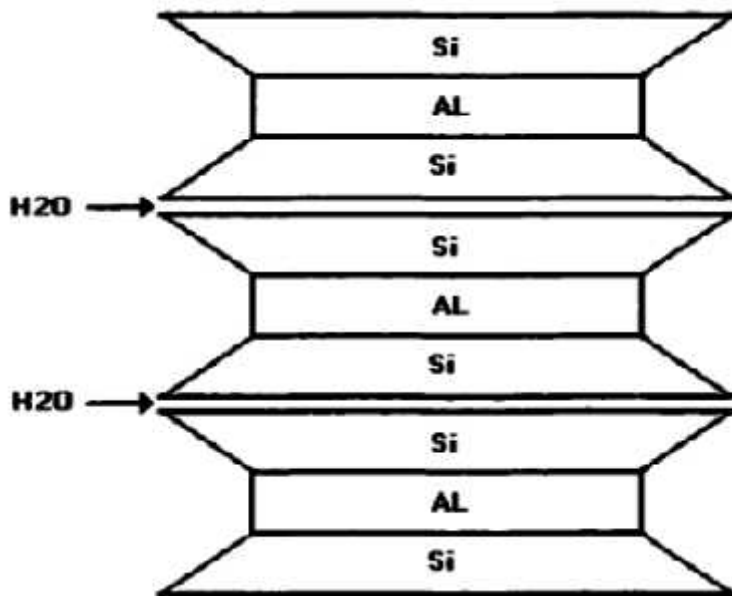


Figure I.7: Schéma de la structure de la montmorillonite [20].

I.1.5.3.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.

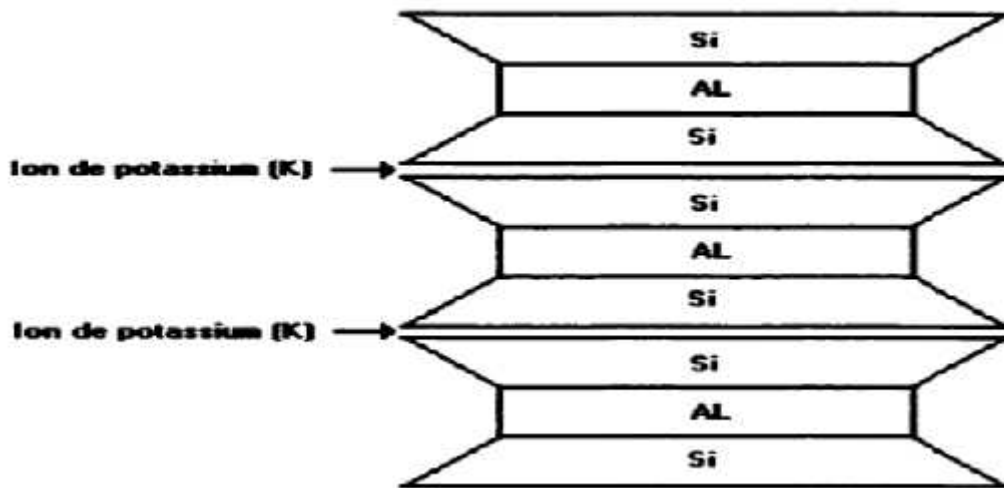


Figure I.8: Schéma de la structure de l'illite [20].

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.

I.2.BENTONITE:

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :

$\text{Si}_4 (\text{Al}_{(2-x)} \text{R}_x) (\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O}) (\text{Cex}, n\text{H}_2\text{O})$ ou $\text{Si}_4 (\text{Al}_{(2-x)} \text{R}_x) (\text{H}_2\text{O})_n$ avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni
- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électro-positifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab et al, 1988) [21].



Figure I.9: Bentonite d' Ain Touta

I.2.1. Origine de la bentonite:

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; 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). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans des gisements argileux situés près de montmorillon dans la vienne, en France. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75%de montmorillonite. Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, Les argiles 40 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.

I . 2.2. L'utilisation de la bentonite:

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante.

I. 2.3. Types de bentonites :

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- ✓ Bentonite sodique naturelle
- ✓ Bentonite calcique naturelle
- ✓ Bentonite activée Les argiles

I.2.3.1. Bentonites naturelles:

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

- ✓ Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- ✓ Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques. Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyées avant leur commercialisation.

I.2.3.2. Bentonites activées :

A fin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

I.2.4. Propriétés de la bentonite:

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes:

❖ l'hydratation interne ou gonflement :

Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

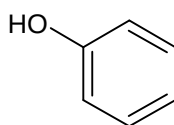
❖ cations échangeables et adsorption:

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ . Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+} , en couche octaédrique, et des ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} en couche tétraédrique.

Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations. Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces inter foliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites. Le dosage des cations permet donc de déterminer la nature de l'argile: sodique, calcique ou magnésienne. BLADE et BOULTON cités par MARCHAL [22]. Classent les bentonites en tenant compte des deux cations échangeables. Pour le Na et le Ca, ils obtiennent ainsi 4 catégories: Na, Na-Ca, Ca-Na, Ca.

I.3.Les phénols:

Le phénol est un polluant organique de l'eau, sa structure est simple, mais il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool (OH). A température ordinaire, Il se présente comme un solide blanc cristallisé. Le phénol est un composé utilisé dans l'industrie chimique (médecine et pharmaceutique). Il est très irritant pour les yeux et la peau et très toxique, d'où les précautions à prendre en le manipulant. Une dose de 1mg/L est suffisante pour anéantir la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potable doit être inférieure à 0.1µg/l [23].

I.3.1.structure chimique:

Phénol

Figure (I.10): Structure de phénol

I.3. 2.Origine:

Industrie chimique, papeteries, pétrochimie, bois, colorants, métallurgie ; revêtement bitumeux des canalisations ; décomposition des produits végétaux ; dégradation des pesticides [24]. 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 benzènesul fonate de sodium ou chauffage à 350° du chlorobenzène en présence d'eau et de chaux [23].

I.3.3. Utilisation[25]:

Le phénol est utilisé dans plusieurs domaines:

- Industries des matières plastiques (phénoplastes)
- Industries des fibres synthétiques (polyamides)
- Raffinage des pétroles
- Industries pharmaceutiques
- Fabrication de détergents, pesticides, colorants, additifs pour huiles, etc...

I.3.4.Toxicité du phénol:

Le phénol est absorbé facilement par ingestion, par inhalation ou à travers la peau. Le phénol, est éliminé rapidement, essentiellement dans l'urine, sous forme de dérivé sulfoconjugué. La conjugaison intervient dans le foie et dans le tractus gastrointestinal.

Une étude réalisée chez l'homme a montré qu'après 8 heures d'exposition à des vapeurs de phénol (6 à 20 mg/L), les sujets éliminent en 24 heures la totalité de la dose absorbée, que l'absorption ait eu lieu par inhalation [26].

I.3.4.1.Toxicité chez l'homme:

a) Aigue:

Les intoxications aiguës professionnelles sont rares et interviennent essentiellement par voie cutanée (produit répandu sur la peau), la surface exposée devient blanche, la douleur due à la brûlure ne se manifestant qu'avec retard en raison de l'action analgésique du produit. La faible volatilité du phénol limitant des risqué d'inhalation de concentration importante. La gravité de l'intoxication cutanée est fonction du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration de la solution et de la susceptibilité individuelle du sujet [27].

Les symptômes apparaissent très rapidement (en 15 à 20 minutes) : maux de tête, faiblesse musculaire, troubles de la vision, respiration rapide et irrégulière.

Les projections sur l'oeil de phénol ou de solutions concentrées provoquent une irritation sévère qui peut aller jusqu'à la destruction de la cornée s'il n'y a pas de décontamination immédiate [28].

b) Chronique:

L'intoxication chronique se caractérise par des troubles digestifs (vomissements, difficulté à avaler, diarrhée), des troubles nerveux (maux de tête, vertiges) et des troubles cutanés (eczémas). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Dans les cas sévères, on note une atteinte hépatique et rénale[27].

I.3.4.2.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 [29].

I.3.5. Hygiène et sécurité du travail:**I.3.5.1. Stockage [30] :**

- Stocker le phénol dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et de toute source de chaleur et à l'écart des produits oxydants.
- Conserver le phénol à l'abri de l'humidité et des récipients fermés et étiquettes soigneusement.

I.3.5.2. Manipulation:

L'organisation mondiale de la santé (O.M.S). indique comme teneur des phénol dans l'eau destinée à la consommation de 0.5 micro gramme /litre [31], par contre la réglementation Algérienne fixe cette teneur en phénol pour les rejets industriels à 0.5 milligramme / litre [32].

I.3.6. Propriétés physique et chimique de phénol:

Les produits phénolique constituent un ensemble de composés hydrolysés du benzène. On peut séparer du goudron de houille d'importantes quantités de phénol. Les procédés les plus employés consistent à sulfoner ou chlorer le benzène, puis introduire le groupement hydroxyle par substitution nucléophile au moyen d'une base forte [33].

Le phénol pur est un solide à 20C qui se présente sous forme d'une masse cristalline. En présence d'impuretés ou sous l'influence de l'humidité, de la lumière, de l'air et de certains catalyseurs comme le cuivre et le fer, ce produit peut se teinter en jaune ou en rouge[34].

La solubilité du phénol dans l'eau est de 90g/l à 20C. il est également très soluble dans le nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol, l'éther et l'oxyde de diéthyle[33]. Quelques propriétés physico-chimiques du phénol sont présentées dans le tableau I.3

Tableau I.3 : Quelques propriétés physico-chimiques du phénol[29].

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

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] **BOURAS O.**, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse d'Etat, Université de Limoges, France, P 15, 2003
- [2] **BOUAZZA F** , Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, MEMOIRE Magister , UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEIN, P 1-4-5, 2012.
- [3] **Y. You, H. Zhao, George F. Vance**, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 205 (2002) 161-172.
- [4] **Christman R.F, Minear R.A.** , Organics in lakes. In organic compounds in Aquatic Environments, J.P.Fant Ed Marcel Debber , New -york , 1971.
- [5] **KAFI N**, Traitement des eaux usées de Touggourt par l'argile de Bildet Omar, thèse de magister, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA , 2013.
- [6] **Bouna L**, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photo catalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse- France, 2012.
- [7] **Soumia A**, contribution à la valorisation de boues de stations D'épuration par compostage : devenir des micropolluants Métalliques et organiques et bilan humique du compost , Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, 2005.
- [8] **Harraat M**, Contribution du procédé de fabrication de la céramique, Diplôme de Magister, Université Kasdi Merbah- Ouargla-Algérie, 2007.
- [9] **Nevila Jozj**, Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation étude « Multiechelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse doctorat, université d'Orléans, 2003.
- [10] **S.Cailler, S.Henin, M.Pautureau**, minéralogie des argiles, 2.classification et nomenclature, 2^{ème} édition, 1982. P 11, 29.
- [11] **Benchabane A**, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse doctorat, université de Louis Pasteur –Strasbourg , 2006.

Références bibliographiques du chapitre I

- [12] **Boutahala M**, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée application à la conduction ionique, thèse magister, université FA Sétif ,1992.
- [13] **Pédro G**, Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol, Edition Masson,1994.
- [14] **Besson G. Decarreau A., Manceau A., Sanz J and Suquet H**, Organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris,1990.
- [15] **Chambley H**,Clay sedimentology, Edition Springer Verlag,1989.
- [16] **Sing K.S and Gregg J**, Adsorption, surface area and porosity, Edition Academy Press, New York,1982.
- [17] **BOUGDAH N**, «Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite » Mémoire de Magister l'Université 20 Août 55, Skikda2007
- [18] phytotechnie générale les bases de la production végétale TOME I LE SOL17 e édition 1989.
- [19] **Holtz, R.D .• Kovacs, W.C., Lafleur, J**, Introduction à la géotechnique. Édition de l'École Polytechnique de Montréal. Montréal, Québec. p 808 ,1991.
- Craig, R.F.** Soil mechanics. Van Nostrand Reinhold (UK) Co. Ltd., Fourth Edition. Berkshire, England. p 410 ,1987.
- [20] **Abdelouahab C., Ait Amar H.**, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int. Sci de l'Eau, 1987, vol 3, 33-40.
- [22] **Marchal R., Barret J, Maujean A.**, Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin, 1995, 29,1, 27-40.
- [23] **R. Perrin**, J. P. Scharff, « chimie industrielle », Masson, Paris, 1993.
- [24] **Créateur du projet : Didier BAAR & Marcel LECOMTE Responsable : Marcel LECOMTE** (Cercle Mycologique de Namur & Cercle des M.L.B. NN PDF)

Références bibliographiques du chapitre I

- [25] **Lamy,I, Sterckeman,T,Cambier.P,Jaffrezic,A,van Oort ,F,Baize,D,Chaussod, R, Denaix, L,Cornu, S.,**Chap.21:Présence et impact des éléments traces dans les sols.
Dans Girard, M-C, Walter ,C,Rémy.J-C,Berthelin, J.Morel ,J-L. Sols et environnement- cours, exercices et études de cas, Ed, Dunod.2005
- [26] **O.M.S.,** Guidelines for drinking-water quality. 3rd Ed, Vol.1,Recommendation, Geneva.2004.
- [27] **GILBIN.R.,** Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité.
Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France). L'Université de Genève , 2001.
- [28] **Degremont E.G.** Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique: Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France,1996.
- [29] **<http://www.technique ingénieur.fr, fiche-produit-phenol-j6490niv10002.html>.**
- [30] **Bremmer.I.,** Manifestations of copper excess.Am.J.Clin.Nutr.67,1069-1073,1998.
- [31] **INERIS.,** Le cuivre et ses dérivés.Fiche de données toxicologique et environnementales des substances chimiques,2005.
- [32] **Bravin, M.N,**Processus rhizosphériques déterminant la biodisponibilité du cuivre pour le blé cultivé en sols à antécédent viticole.Thèse. Sup 'Agro Montpellier,2008.
- [33] **Marjorie. C,** Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris,1977.
- [34] **Bourrelier , P-H, Berthelin, J,** Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences, rapport n° 42. Ed. Technique & Documentation,1998.



CHAPITRE II: Généralités sur l'adsorption

Généralité sur d'adsorption

Le terme adsorption à été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [1].

L'adsorption est une technique efficace et facile à mettre en oeuvre pour l'élimination decertains polluants organiques et inorganiques. Cependant son efficacité dépend beaucoup dela nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plus efficace dans le domaine des faibles concentrations[2].

II.1.Définition:

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 solute 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 [3].

II.2Origine de l'Adsorption:

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière : le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Le cas le plus important est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant[1].

II.3.TYPES D'ADSORPTIONS:

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [4.5].

I.3.1.Physisorption(adsorption physique) :

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent surplusieurs couches (multicouches). La fixation de l'adsorbat sur la surface du solide se fait

essentiellement par des forces électrostatiques de type dipôles, liaisons hydrogène ou Van Der Waal [2].

La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 KJ.mol^{-1} et considérée comme faible: la désorption peut donc être totale [6].

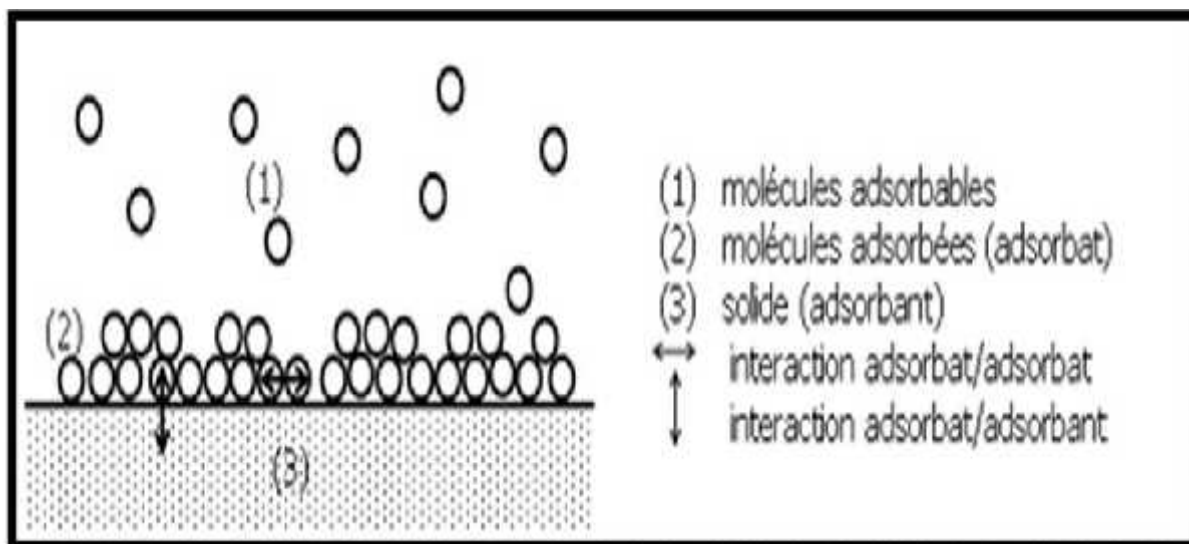


Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique[7]

II.3.2 Chimisorption(adsorption chimique) :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [8].

Le Tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

Tableau 1 : principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [9] :

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
-chaleur d'adsorption	Environ 5cal/mol	Environ 10Kcal/mol
-température	Relativement basse	Plus élevée
-Liaison entre gaz-solide	Physique	Chimique
-spécificité cristallographique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieur)	Processus spécifique
-Désorption	Facile	Difficile
-la distance entre les molécule et la surface de solide	Grande	Petite
-la vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
-Les énergies de liaison	0 et 40 KJ/mol	>40KJ/mol
-prise de saturation	Phénomènes multicouches	Phénomène monocouche

II.4.Mécanisme d'adsorption:

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du solute (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [10].

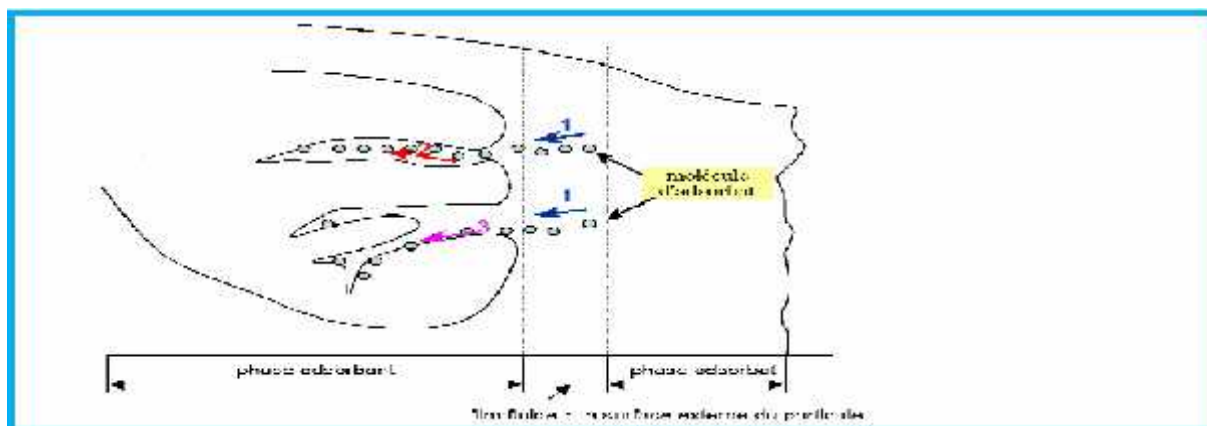


Figure II.2. Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface[11] .

II.5. Facteurs influençant à l'équilibre d'adsorption:

II.5.1. Influence du pH sur l'adsorption:

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [12].

II.5.2. Influence de la Température sur l'adsorption:

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques [12].

II.5.3. Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption:

On peut classer les adsorbants en :

- * Adsorbant apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphité, talc etc....)
- * Adsorbant polaire, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés parmi ces adsorbants polaires, on cite les silicagel et les argiles diverses [13].

II.5.4. Influence de l'adsorbat sur l'adsorption:

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi : Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possèdent

le même nombre de carbone. L'introduction dans les composés du groupe hydroxyde, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [13].

II.6. Les isothermes et modélisation d'adsorption:

L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche. Mais ce n'est plus le cas dans les couches suivantes. Toute fois 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 [14].

Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide [15].

Pour le ion étudié, un pseudo équilibre ion-solide a été observé dès les premières minutes du processus d'adsorption. Dans la littérature, on trouve que le temps d'équilibre d'un ion en solution aqueuse est de 24 heures [16]. En effet, pour toutes les concentrations étudiées, on remarque qu'il reste toujours dans la solution aqueuse une quantité d'ion non adsorbée, appelée concentration d'équilibre (C_e). Dans ce cas, la quantité d'ion adsorbé (x/m) peut être calculée par la méthode des restes représentée par la relation suivante [17] :

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

x : masse du soluté fixé (mg) ;

m : masse connue de l'adsorbant (g) ;

(x/m) : masse du soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) ;

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

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

V : volume constant de la solution (litre).

L'isotherme d'adsorption de l'ion considéré est obtenue en traçant la quantité adsorbée (x/m) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e .

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ...) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un

certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques)[18].

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui repose sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais qui reste la plus utilisée. L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption en monocouche. Par contre l'isotherme de B.E.T est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches[19].

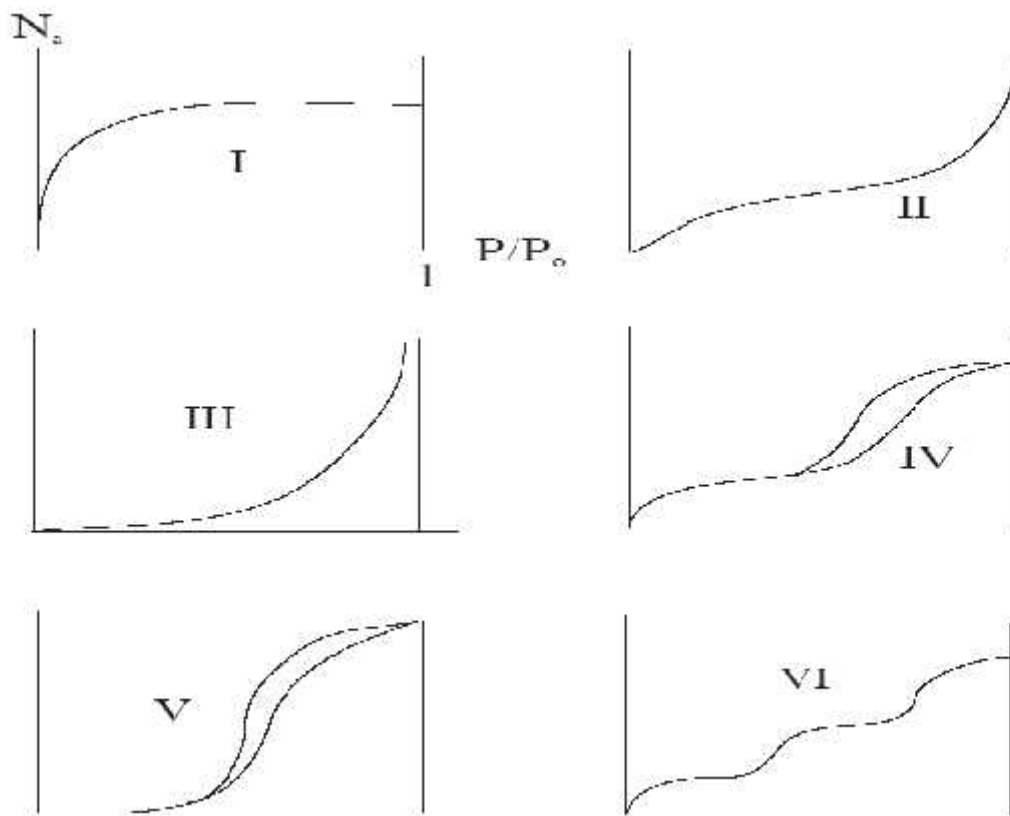


Figure II.3: Classification des isothermes d'adsorption par l'IUPAC[20].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitative sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

* Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.

- * Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche.
- * Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- * Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène[20].

II.6.1. Isotherme de langmuir:

Le modèle proposée par Langmuir repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation de molécules, les molécules sont attirées continuellement sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption se met en place[21].

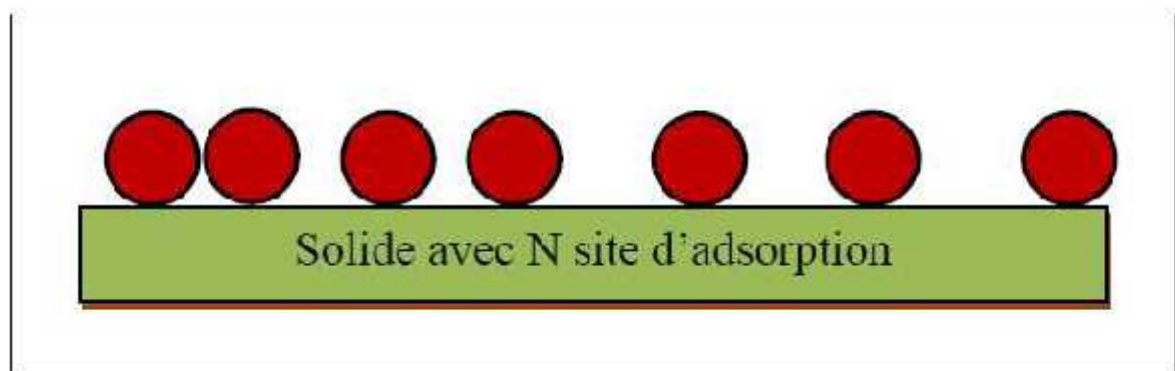


Figure II.4 : Modèle d'adsorption de Langmuir[7]

Ce modele est largement utilise pour l'adsorption d'un polluant d'une solution liquid et base sur les hypotheses suivantes:

- * L'adsorption a lieu sur des sites homogenes de l'adsorbat.
- *. Une fois une molecule occupe un site, aucune adsorption supplementaire ne peut avoir lieu a ce site[22.23].

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante[12]:

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

Où :

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.

L'équation est linéarisable de la manière suivante:

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

II.6.2.Isotherme de Freundlich:

En 1894 Freundlich a édité une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche[24].

En se basant sur ces constatations, L'équation de Freundlich s'écrit[25] :

$$\frac{x}{m} = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.4})$$

(x/m) : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ; C_e : concentration à l'équilibre en (mg/l) K_f et n : paramètres de Freundlich, caractéristique de la solution et de l'adsorbant. Des valeurs élevées de K_f et de n traduisent une forte adsorption des solutés. La constante (n) a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux. La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{x}{m}\right) = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.5})$$

II.6.3.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[26.27].

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration C_s de saturation[12] l'isotherme de B.E.T est un modèle d'adsorption en multicouches basé sur les hypothèses suivantes:

- Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir
- La chaleur d'adsorption à partir de 2^{ème} couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur
- La chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes[28].

$$\frac{q_t}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_0} \right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \cdot \left(1 + (K_B - 1) \frac{C}{C_0} \right)} \quad (\text{II.6})$$

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[18].

II.6.4 Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin (1940) repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement, lors de l'adsorption en phase gazeuse. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. Plusieurs auteurs [29-30] l'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante[31]:

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{II.7})$$

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

T : Température absolue (en K)

T_K : Constante de Temkin (en l.mg^{-1}) correspondant à l'énergie maximale de liaison

$B=RT/b$ est liée à la chaleur d'adsorption.

II.7.La cinétique d'adsorption:

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [8].

Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [32].

II.8.ETUDE THERMODYNAMIQUE

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface solide- liquide[33].

C'est l'énergie d'adsorption de gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°)qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécule dans la phase liquide et sur la surface[34].

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH° permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption est donnée par la relation de Vant hoff suivant[35]:

$$\ln K_c = - \frac{\Delta H^\circ}{R.T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{(II.8)}$$

Avec

K_c : Constante d'équilibre

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

ΔH° :enthalpie (J.mol^{-1}).

T: Température absolue (°K).

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{II.9})$$

L'enthalpie libre ΔG° est donnée par la relation suivante

$$\Delta G^\circ = -RTL \ln K_c \quad (\text{II.10})$$

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] **N. Barka.** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir, 2008.
- [2] **S.Azizi** «Etude de l'adsorption de nickel par des biosorbants » Mémoire de Magister en Chimie l'Université MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU,2012.
- [3] **Y. KISMIR, A.Z. AROGUZ.** « Adsorption characteristics of the hazardous dye brilliant green on Saklıkent mud»Journal. Chem. Eng.Vol172, p 199–206,2011.
- [4] **El Azzouzi. M,** Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état, 1999.
- [5] **Mechrafi, E ;** Adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, thèse de doctorat. Université Mohammed V, Rabat, 2002.
- [6] **Dubin,MM,** Izv. Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim, pp.19-61,1979.
- [7] **S .Hammou , S Gaboussa.** «Elimination des polluants organiques par adsorption» mémoire de Master, Université Echahid Hamma Lakhdar El-Oued 2016
- [8] **R. Calvet, M. Terce,** J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 , 385-427. 1980
- [9] **Guignard D,** L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris, 1992
- [10] **M.Madani,** Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur different adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Diplôme de Master, Université Mohamed Khider – Biskra-Algérie, 2014.
- [11] **N.Yahiaoui,** Etude de l'adsorption des composes phénoliques des margines d'olive sur carbonate calcium hydroxypatite et charbon actif, Diplôme de Magister, université Mouloud Mameeri Tizi ouzo-Algérie, 2012

Références bibliographiques du chapitre II

- [12] **E. Errais**, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg -Tunis ,2011.
- [13] **S.Benbou**, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Diplôme de Magister, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes-Algérie, 2009.
- [14] **V. KIR EEV**, cours de chimie physique Edition MIR. Moscov URSS 1975.
- [15] **C. H Giles, T. H. Macewan, D.Smith**, J. Chem. Soc., 3973-3993,1960.
- [16] **P.LAFRANCE, M.MAZET et D.VILLESSOT**, Adsorption sélective de micropolluants organiques sur charbon activé. Rev.Fr.Sc.Eau, 2, 1982, 53.
- [17] **Kedar Nath Ghimire**,Katsutoshi Inoue,Keisuke Ohto,and Takehiro Hayashida, , Adsorption study of metal ions onto crosslinked seaweed Laminaria japonica, BioresourceTechnology Volume 99, Issue 1, pp 32-37, 2008
- [18] **Langmuir . I**, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J.Am.Chem. Soc, 40, 1361-1403, 1918.
- [19] **-F.EDLINE**; L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, édition. Technique de l'ingénieur, J 1730, 2000
- [20] **Langmuir L (1918)**. The adsorption of gass, mica and platinumium. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361-1403
- [21] **DO D.D**, Adsorption analysis: Equilibria and kinetics , Series on Chemical Engineering, Imperial College Press (vol. 2) , 1989
- [22] **B.H. Hameed**, Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, Coll and Surf A: Physicochem. Eng. Aspects 307 ,45-52,2007

Références bibliographiques du chapitre II

- [23] **QiuHong Hu**, Zhiping Xu, Shizhang Qiao, Fouad Haghseresht, Michael Wilson, Gao Qing Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, Journal of Coll and Interface Sci308 ,191-199,2007
- [24] **Freundlich H**, Colloid and capillary chemistry. Metheum, London,1926.
- [25] **Hideyuki Katsumata**, Satoshi Kanecoa, Kentaro Inomataa, Kumiko Itoha, Kunihiro Funasakab, Kazuaki Masuyamac et Kiyohisa Ohtaa., revue de la gestion de l'environnement, volume 69, numéro 2, pp 187-191,2003.
- [26] **BRUNAUER**, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press.
- [27] **Bougdah Nabil** « étude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite» Mémoire de Magister l'Université 20 Août 55, Skikda,2007
- [28] **P.Gossart**, Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds, etude structurale et analytique de molécule modèle. Thèse de doctorat, Université des Science et technologie de Lille,2000.
- [29] **Limousin G.**, Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., "Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement", - Applied Geochemistry, **22**, 249-275 ,2007.
- [30] **Gimbert F.**, Crini N.M., Renaut F., Badot P.M., Crini G., Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, Journal of Hazardous Materials, 2008
- [31] **Temkin M.I**, and **Pyzhev V**, (Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. Acta Physiochim, URSS, 12, 327-356, 1940.
- [32] **E.G. Dégrément**, Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physico-chimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 1996.
- [33] **Mechaels. S**, "Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange", engineering and process development, 44 8 1922-1929 ,1952

Références bibliographiques du chapitre II

- [34] **Romero-González J, Peralta-Videa J.R, Rodríguez E, Delgado M. and Gardea-Torresdey J.L**, Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solution: Thermodynamic studies. *Bioresour. Technol*, 97(1), 178-182, 2006
- [35] **G. Crini, P. Badot, E. Guibal**, «Chitosane et chitine : Du biopolymère à l'application», Université de Franche-Comté, 2009



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 sont décrites les différentes méthodes d'analyses utilisées au cours de cette étude et qui peuvent être classées en deux groupes : D'une part, ainsi que la méthodologie expérimentale utilisée pour les caractérisations physicochimiques des argiles considérées. Pour cela, l'argile naturelle (bentonite brute) 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 l'adsorption du 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.

III.1. Matériels et appareillage:**III.1.1. Matériels utilisés:**

Les dispositifs expérimentaux sont constitués de :

- | | |
|------------------------|---|
| - Bécher ; | - Entonnoir ; |
| - Erlenmeyer ; | - Spatule ; |
| - Eprouvette graduée ; | - Pissette ; |
| - Fioles jaugée ; | - Büchner ; |
| - Pipettes graduée ; | - barreaux magnétiques. |
| - Verre de montre ; | - Papier filtre type «MACHERY-NAGEL .2mm» ; |

III.1.2. Appareillage:

- ✓ Une balance analytique de type « OHAUS »
- ✓ Une étuve de type « DIGITHEAT ».
- ✓ pH mètre de type «CONSORT multi paramètre-analyser C3020» .
- ✓ Conductimètre de type «CDM210».

- ✓ Un thermomètre pour mesurer la température.
- ✓ Plaque agitatrice de type «RS.Lab ».

III.1.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IR) :

III.1.2.1.1 Définition :

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide). Elle s'utilise principalement pour l'analyse quantitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend:

- du type d'atomes de la liaison
- du type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges. Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [2] :

- 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 400 cm^{-1}).



Figure III.1 : Spectroscopie IR (de type Thermo)

III.1.2.1.2.Principe :

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique. Comme c'est souvent le cas, l'échelle de la transmittance, en ordonnée, est linéaire. Le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} est porté en abscisse selon une échelle, elle aussi, linéaire.

La plupart des appareils modernes sont contrôlés par un ordinateur dont le logiciel polyvalent permet une représentation variée des résultats telle que, par exemple, la transmittance en fonction de la longueur d'onde ou encore l'absorbance en fonction du nombre d'onde.

L'apparition de spectromètre à transformé de fourrier relativement peu coûteux au cours de la dernière décennie a étendu le champ d'application de l'infrarouge moyen.

Ce développement accru est la conséquence logique de l'amélioration du rapport signal/bruit et des limites de détections qui sont l'apanage des appareils interférométriques. Avant l'apparition de ce type d'appareil, le domaine de l'infrarouge moyen était réservé à l'analyse qualitative organique et à la détermination de structure, toutes deux basées sur les spectres d'absorption. Actuellement, l'infrarouge moyen commence à être exploité dans l'analyse quantitative d'échantillons complexes, à la fois par spectrométrie d'absorption et d'émission [3].

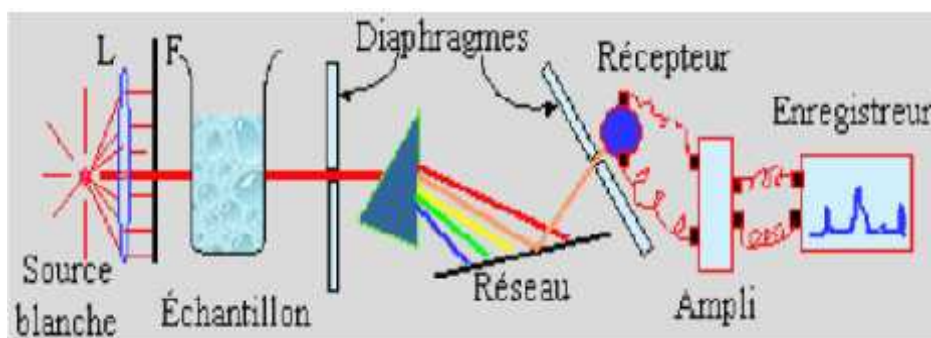


Figure III.2 : Principe de la spectrophotométrie infrarouge [4].

III.1.2.2. Spectrophotométrie UV-visible

III.1.2. 2.1 Définition :

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 mesure l'absorption , par une substance chimique , de la lumière dans le domaine du visible et du proche ultra-violet. Ces méthode sont basées sur la dépendance entre l'adsorption de la lumière par la solution d'un corps et la nature de ce corps, ainsi qui 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 composes 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 calorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible[5.6].



Figure III.3: Spectroscopie UV-Visible (de type Spectrum-UV500DB)

III.1.2.2.2. Principe :

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes, et des énergies de vibration et rotations dues aux mouvements interne de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement le spectroscopiste, car leur énergie n'est pas quantifiée.

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du

domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [7.8].

Pour tracer le spectre d'un produit en solution, on utilise généralement une cuve de verre, en quartz ou en silice, suivant le domaine considéré, l'épaisseur usuelle est de 1 cm mais, pour des solutions diluées, des cuves de 5 cm ou 10 cm sont couramment employées. Les formes des cuves sont nombreuses, rectangulaires ou circulaires, toujours démontables pour des épaisseurs inférieures ou égales à 0.1 mm afin d'en permettre un nettoyage plus aisé.

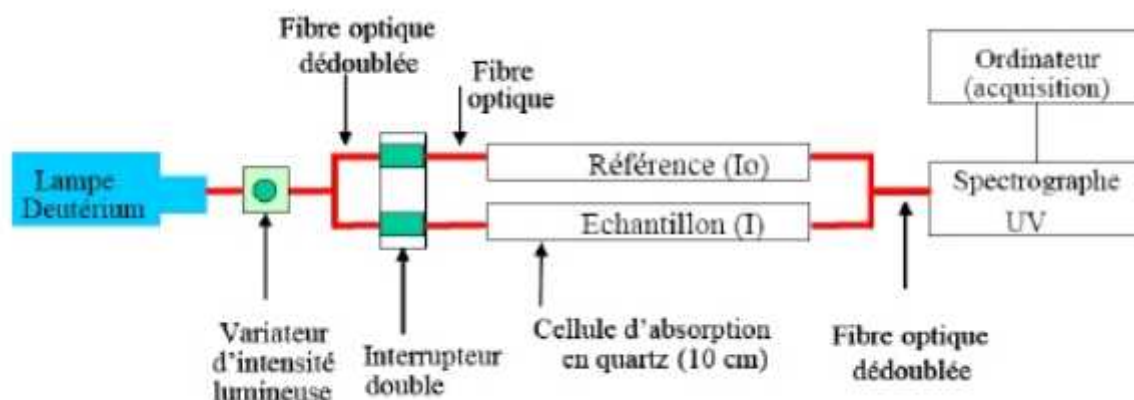


Figure III.4: Schéma du dispositif expérimental (vu de dessus) [9].

III.1.2.3. Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert [8] qui s'exprime sous la forme [5.6]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{III.1})$$

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 à la concentration du milieu. Une combinaison de ces deux lois donne la relation entre l'absorption A (ou densité optique) et la transmittance (T).

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{III.2})$$

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).

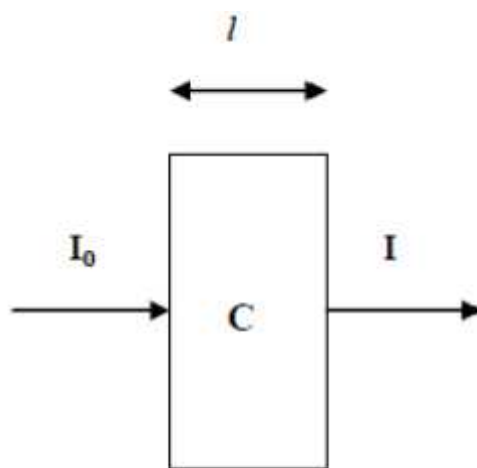


Figure III.5: Principe de la loi d'absorptiomètre

Bien que les équipements soient construits avec un pouvoir de résolution élevé, on peut observer, d'un équipement à un autre ou sur même équipement en fonction des conditions opératoires choisis, de légères variations du coefficient spécifique d'absorption dues au fait que la loi de Beer-Lambert n'est vraie que si le rayonnement est rigoureusement monochromatique. On détermine alors un coefficient spécifique d'absorption apparent lié au mode opératoire retenu.

Dans la pratique, le faisceau optique est très convergent au niveau de l'échantillon et la géométrie du récepteur doit en tenir compte pour ne pas avoir d'effet néfaste lors de l'utilisation de la loi de Beer-Lambert. La loi de Beer-Lambert ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante [10].

III1.2.4. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est

faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8 advance (Brukeraxs) appartient à l'université de Biskra. L'anticathode est en cuivre (raie $\text{CuK}\alpha$) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40 kV, courant 40 mA).



Figure III .6: Diffractomètre vertical, D8 ADVANCE (BRUKER)

Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal , avec utilisation de la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{III.3})$$

Avec :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.5406$).

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractants.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2° et 80° .

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X [11. 12].

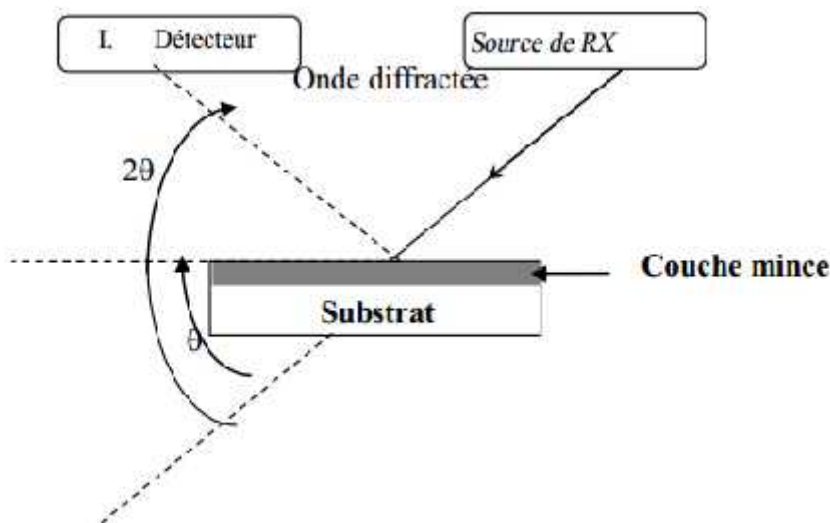


Figure III.7 : schéma de principe de la diffraction de rayons X [13].

III.1.2.5. Spectrométrie de fluorescence X (FRX)

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

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 [14]. 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.8: Spectrophotomètre de fluorescence X (de type Philips, Magi XPRO)

III.2. Les produits utilisés:

✓ **Argile brute d'Ain Touta**

Nous avons travaillé au cours de cette étude avec l'argile brute du gisement d'Ain Touta (wilaya de Batna), est une argile riche en montmorillonite d'Ain Touta .

✓ **Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont donnés dans le tableau III.1 [15]:**

Tableau III.1: Les produits utilisés dans ce travail

Produis	Formule chimique	Mesure de Sécurité
Phénol	C_6H_5OH	Toxique
Hydroxydède sodium	$NaOH$	Corrosif et irritant dangereux
Acide Chlorhydrique	HCl	Corrosive
Méthanol	CH_3OH	Toxique et facilement inflammable

III.3. Préparation des échantillons d'argile:

Notre échantillon a été prélevé au niveau de Gisements argileuse d'Ain Touta, 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°C),
- ✓ Broyage des morceaux d'argile dans un broyeur,
- ✓ Tamisage de la poudre d'argile (Tamis de 2mm)

III.4. Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimique d'argile brute:

III.4.1. Densité:

On pèse 10 g d'argile naturelle, puis on la remplit par l'eau distillée dans le récipient de la poussée d'Archimède. Le volume d'excès est mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée. Cette relation permet le calcul de la densité de l'argile naturelle:

$$\text{Densité} = \text{Masse} / \text{Volume} \quad (\text{III.4})$$

III.4.2. 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 [16]:

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

III.4.3. 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 CONSORT multi paramètre-analyser C3020 .

III.4.3.1. 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 [17].

III.4.4. Taux d'humidité:

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[17] :

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

H : Humidité.

m_1 : Masse de l'échantillon avant séchage.

m_2 : Masse de l'échantillon après séchage.

III.4.5. 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.5. 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 pollué les eaux, par : l'argile brute (bentonite d'Ain Touta) .

III.5.1. Etude de l'adsorption du phénol sur la bentonite

III.5.1.1. 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 (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg/l) 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.5.1.2. Les expériences d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en batch à différentes valeurs initiales de la concentration en polluante, le temps de contact entre l'adsorbat (phénol) et l'adsorbant (l'argile brute d'Ain Touta), la masse de l'argile brute d'Ain Touta utilisé, la température et le pH.

l'agitation par le j'ér teste (2heures) avec une vitesse d'agitation de 400tr/min (Figure III.9).



Figure III.9: Agitateur (j'ér teste) pour différentes concentrations

L'absorbance de la solution a été mesuré en utilisant un spectrophotomètre UV/visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon (270nm). Les isothermes et la cinétique d'adsorption ont été étudiées pour avoir une information précise sur l'efficacité d'adsorption.

La capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène a été calculée en utilisant la formule suivante [20] :

$$q_t = (C_0 - C_e) \cdot V / m \quad (\text{III.7})$$

Où :

q_t : La quantité adsorbée à l'instant t (min) (mg/g).

C_0 : La concentration initiale en colorant (mg/l).

C_e : La concentration en colorant à l'instant t (mg/l).

v : Le volume de la solution (ml).

m : La quantité de l'adsorbant en solution (g)

Ou encore par la détermination du taux d'élimination du polluant, noté R et exprimé en pourcentage(%), il est défini par :

$$R = 100 \cdot (C_0 - C_e) / C_0 \quad (\text{III.8})$$

Où :

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/l).

C_e : Concentration du colorant à l'instant t (mg/l).

III.5.2. Cinétiques d'adsorption du phénol sur la bentonite:

III.5.2.1. 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) , 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 analysé à UV-Visible.

III.5.2.2. 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) de 50 à 300 mg, avec des solutions de phénol (30 mg/L) et de volumes égaux à 50 ml pendant 2 heures. les liquides surnageant sont analysés en utilisant spectrophotométrie UV-Visible.

III.5.2.3. Cinétique d'adsorption en fonction du temps de contact:

Les cinétique de transfert du phénol sur le « argile naturelle » 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.5.2.4. 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 (1 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 CONSORT multi paramètre-analyser C3020), on ajoute 50 mg d'adsorbant puis on agite le mélange à 400 tr/min pendant 2 heures. le liquide surnageant est analysé par spectrophotomètre UV-Visible. Le pH doit être mesuré au début et à la fin de l'expérience.

III.5.2.5. 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 [21.22] 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 , en utilisant une masse de 50 mg d'adsorbants et avec une vitesse d'agitation égale à 400 tr / min , dans un bain marie. Le temps de contact est à partir de 10 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.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] **H. Katsumata, S.Kanecoa, K. Inomataa, K. Itoha, K. Funasakab, K. Masuyamac et K. Ohtaa.**, revue de la gestion de l'environnement, volume 69,numéro 2, 187-191,2003.
- [2] **A.Lecloux**, Catalysis science and technology, Edition Springer-Verlag, Berlin, 235, 1981.
- [3] **N.B. Colthup, L.H. Daly et S.E. Wiberley**, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3e éd. New York,Academic Press, 147-230,1990
- [4] **S.H.Maroon, et C. F. Prutton**, Principles of Physical Chemistry, 4ème edition, The MacMillan Company, New York, 65-98, 1965.
- [5] **H. Zaghouane – Boudiaf** , « Réparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne.Application a l'adsorption de polluants organiques»,Mémoire De Doctorat , Juin 2011.
- [6] **Abidi . N** , « Interaction argiles naturelles-effluent teinturiers-Influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants » , Mémoire De Doctorat , 01 Avril 2015.
- [7] **F.Roussac et A.Roussac**, Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes Edition Masson, 8, 253, 1981.
- [8] **N. Alligner**, Chimie organique, 668-987,1992.
- [9] **E. Reyes Perez**, Chimie multiphasique des pesticides dans l'air, distribution et photo réactivité, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 123, 2009
- [10] **D.R.Browning**, Méthodes spectroscopiques, Edition Masson et Cie, 132-256, 1974
- [11] **J. Lynch** ; analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation, 2^{ème} edition, 124-300, 2001
- [12] **S. Ivanova**, Formation de nanoparticules d'orsupportées : De la préparation à la réactivité catalytique, thèse de doctorat, université de Louis Pasteur, 2004.
- [13] **Mustapha DJEBBAR**, argile de maghnia :purification et adsorption de polluants, Thèse de doctorat, Université d'oran,63,2014.
- [14] **M. Djebbar,F. Djafri, M. Bouchekara .A, Djafri**, Adsorption of phenol on natural clay, Appl Water Sci (2012) 2:77–86.
- [15] **PROLABO** Groupe Rhone-Poulenc . 89/90 . produits chimique et réactifs de laboratoire , France

Références bibliographiques du chapitre III

- [16] **KANOURI Rima et LABIDE Abdelhamid** , « Adsorption du phénol sur labentonite de Maghnia » , Mémoire MASTER ACADEMIQUE , UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA ,2013.
- [17] **M^{me} Amirouche L** , « 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 Universite MOULOUD MAMMERI DE TIZI – OUZOU , 2011
- [18] **Dr.Nadom M** , A analyses des sols et leurs interprétations .
- [19] **BOUGDAH .N.** Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Université 20 aout 55 de SKIKDA. P.17- 22 ,2007.
- [20] **Chaheb .N,** L’adsorption du bleu de méthylène sur l’argile brute de Touggourt, Mémoire De Magister, Université Mohamed Khider – Biskra,22,2016
- [21] **Jozja N. Baillif P. Touray J.S. Pons C.H. Muller F. Burgevin C.** Impacts «multi-échelle » d’un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l’augmentation de la perméabilité d’une bentonite. Comptes Rendus Géoscience, 335, 729–736. 2003.
- [22] **Perche F.** 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 .1 .Analyse élémentaire de l'argile brute

L'analyse de la composition chimique par fluorescence X nous a permis de déterminer les constituants des argiles en oxydes dont les teneurs sont évaluées en pourcentage massique. Le tableau (IV.1) montre les résultats d'analyse de la composition chimique des argiles utilisées.

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

Éléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	PAF
%	20.02	4.85	4.37	2.86	1.65	0.25	0.003	1.91	4.13	0.85

[Source : laboratoire de cimenterie (Ain touta-Batna)]

On remarque que les constituant prédominant argile naturelle sont: silice et l'alumine le valeur du rapport $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ est égale à (4.13) .cela explique par la forte teneur en silice libre, certains auteurs présentent se rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite.

IV. I .2. Diffraction des rayons X(DRX)

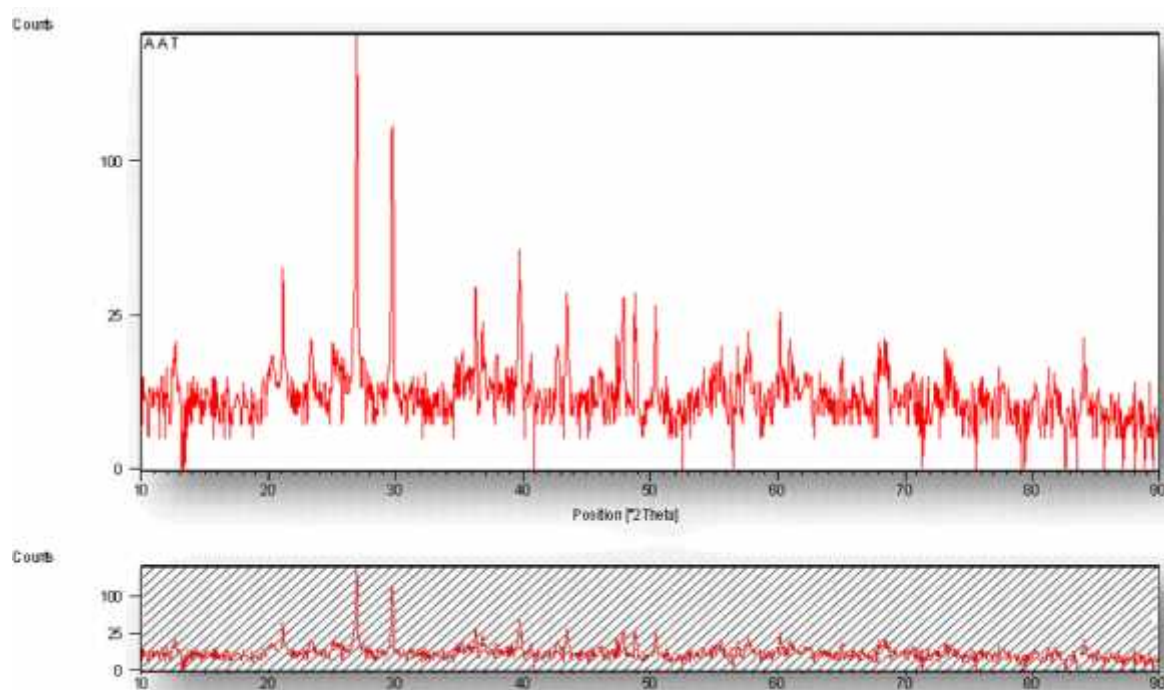


Figure IV.1 : Spectre diffraction des rayons X d'argile d' Ain Touta (Naturelle).

Tableau IV.2: résultats de l'analyse par rayon X.

2 θ	D(A°)	Phase
11,70	7,51	(002) Montmorillonite
13,22	4,036	(101) Quartz
25,86	3,441	Cristobalite
26,70	3,336	(011) Quartz
27,64	3,223	NI
27,91	3,193	NI
29,42	3,032	(104) Calcite
34,91	2,567	(105) Montmorillonite
36,01	2,491	(110) Calcite
36,69	2,446	(131) Illite
37,91	2,37	(003) Kaolinite
38,36	2,44	(202) Kaolinite
39,61	2,273	(113) Calcite

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 ($2\theta = 11,70$, $D = 7,51 \text{ A}^\circ$), ($2\theta = 34,91$, $D = 2,567 \text{ A}^\circ$), quartz ($2\theta = 13,2$, $D = 4,036 \text{ A}^\circ$), ($2\theta = 26,70$, $D = 3,336 \text{ A}^\circ$) et l'illite ($2\theta = 36,69$, $D = 2,446 \text{ A}^\circ$). Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, et de calcite.

IV. I .3 . 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 [1]. 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 [2].

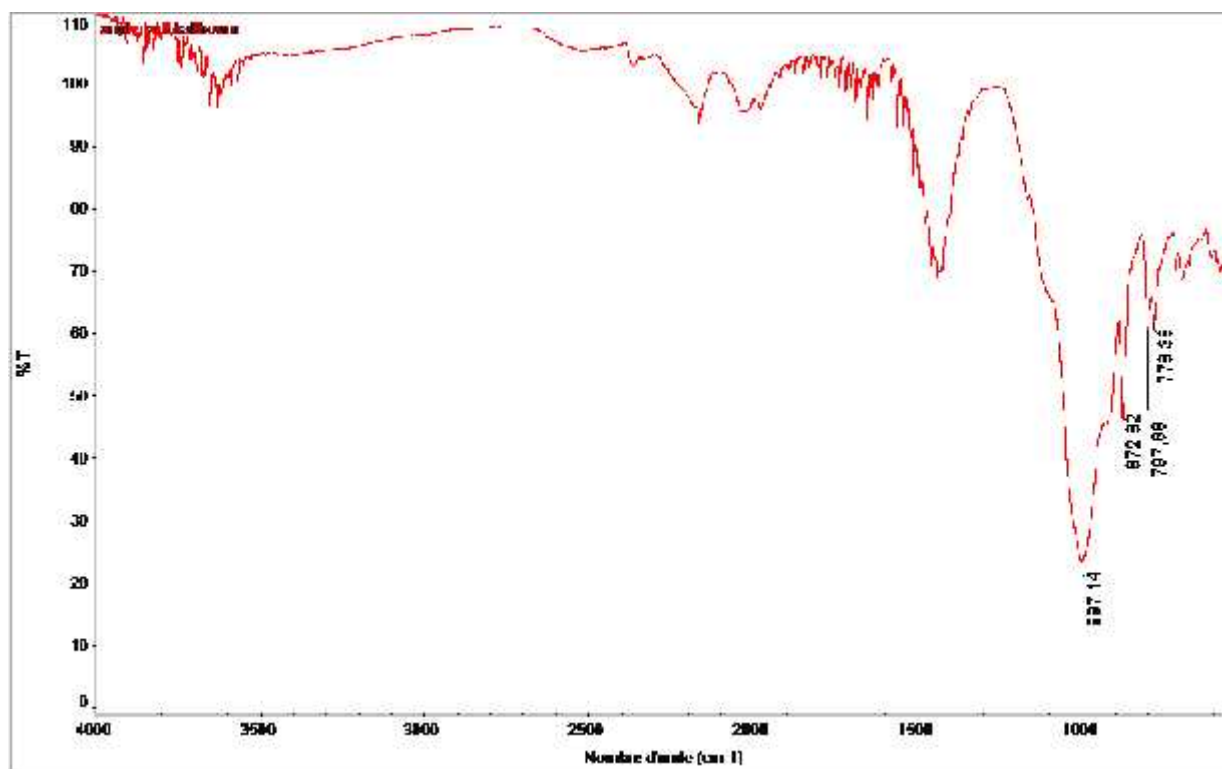


Figure IV.2 : Représente les spectres IR de notre échantillon argileux entre 500 et 4000 cm^{-1} .

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

Pour la bentonite, on observe deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200-3800 cm^{-1} . Une autre bande moyenne s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau 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) cm^{-1} et Mg-Al-OH (840) cm^{-1} , $\text{Mg Fe}^{3+} - \text{OH}$ (800) cm^{-1} .

➤ Liaisons Si-O

Une bande d'absorption intense entre 900⁻¹200 cm^{-1} . Cette bande est centre vers 1020 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations de valence de la liaison Si-O.

Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande de faible intensité aux alentours de 900 cm^{-1} .

Les bandes de vibration de ces liaisons Si-O-MVI (M désigne les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédrique) apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm^{-1} .

Les bandes caractéristiques d'impureté apparaissent à 1034, 915, 798 et 694 cm^{-1} . Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la presence du quartz.

➤ 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 871,82-914,26 cm^{-1} , c'est le cas des échantillons analysées qui présentent des pics à 912,33 et 914,26 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 et 694) 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) cm^{-1} est caractéristique du carbonate sous formes de calcite ou encore sous formes de dolomites dans le spectre de l'argile brute (Bentonite).

❖ IV. I.4. La densité apparente

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. En revanche, la masse volumique est absolue si le volume du quotient est le volume des grains solides [3].

Tableau IV.3 : Valeurs de densité apparente d'argile brute

Type d'argile	Densité apparente g / cm ³
Argile Brute (Bentonite d'Ain Touta)	0.125085

❖ IV.I.5. 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 (0.3618).

IV.I.6. pH de la suspension

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le solide est en contact avec la solution.

Tableau IV.4 : Evolution du pH dans l'argile en fonction du temps

Période (Jours)	1	2	3
pH de l'argile Brute (Bentonite d'Ain Touta)	8.69	8.30	7.98

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. Donc le pH est lié avec la nature du milieu et les propriétés colloïdales d'argile.

IV.I.7.Taux de'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve. La capacité de rétention en eau est égale à **1.2643 %**

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].

IV.I.8. La conductivité

La conductivité est un indicateur de la teneur en sel dissout [6-7]. 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 [8], la valeur de conductivité d'argile brute est 1989 $\mu\text{S}/\text{cm}$,

IV.II. 1. Propriétés spectrophotométriques des adsorbats

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible. La première étape est la détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max}),

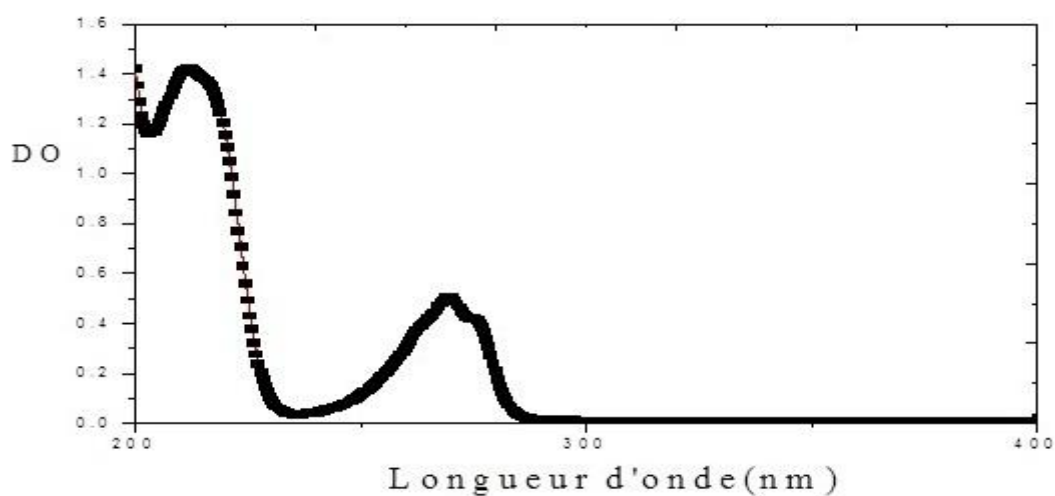


Figure IV .3 : Balayage spectrale UV-visible d'une solution de phénol

montre que le maximum d'absorption de ce polluant organique (phénol) se situe à une longueur d'onde optimale de 270 nm.

La deuxième étape est la vérification de la loi de Beer-Lambert, pour cela avons tracé les courbes d'étalonnage pour phénol afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée .

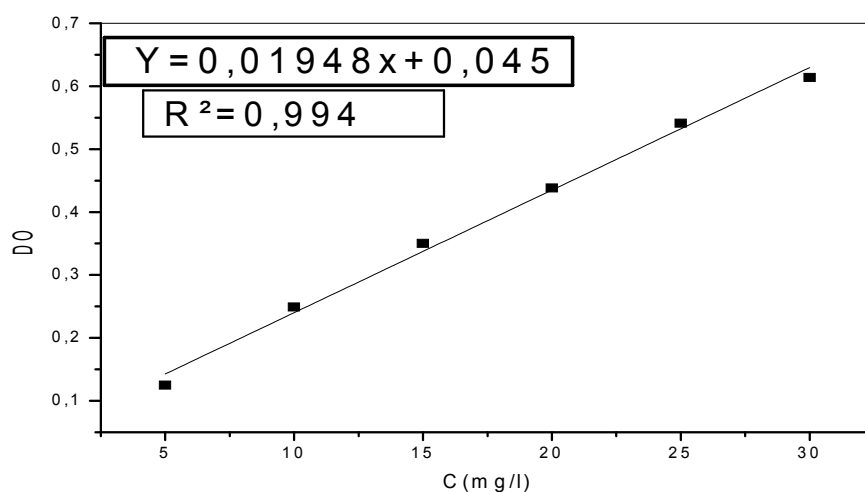
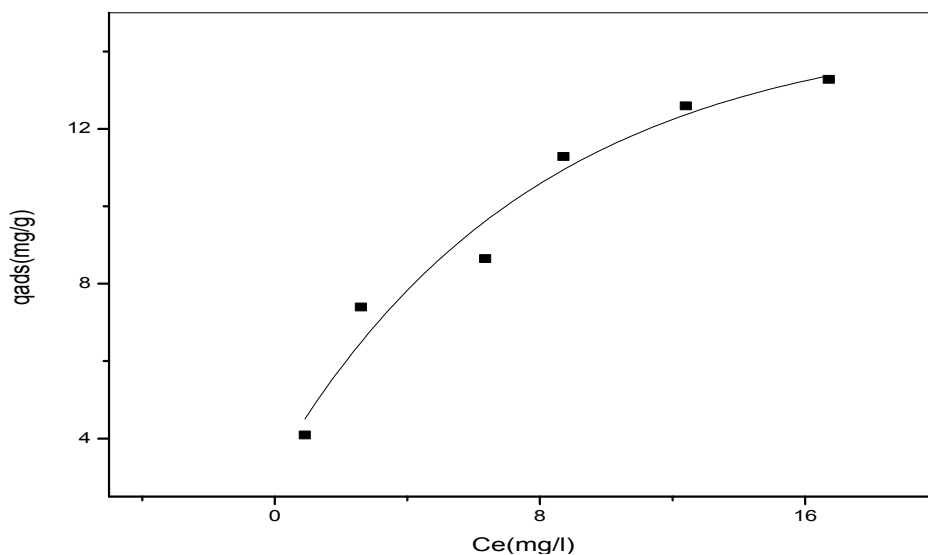


Figure IV .4 : Courbe d'étalonnage du phénol.

IV.II.2. Etude de l'influence de quelques paramètres de l'adsorption sur le phénol

IV.II.2.1. L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption

Nous avons représenté sur la figure (IV.5) l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration du phénol pour le adsorbant.



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

Figure IV.5: Effet de la concentration sur l'adsorption de phénol

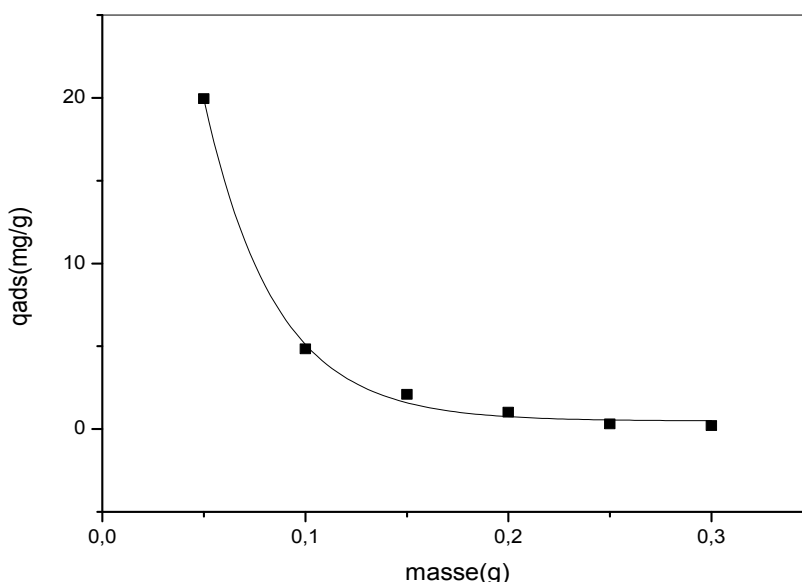
Pendant la figure (IV.5) notez que l'augmentation de la concentration est compensée par la l'augmentation de la quantité adsorbée. L'augmentation de la concentration provoque

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].

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.6) 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 20 mg/g qui correspond à 0.05 g .



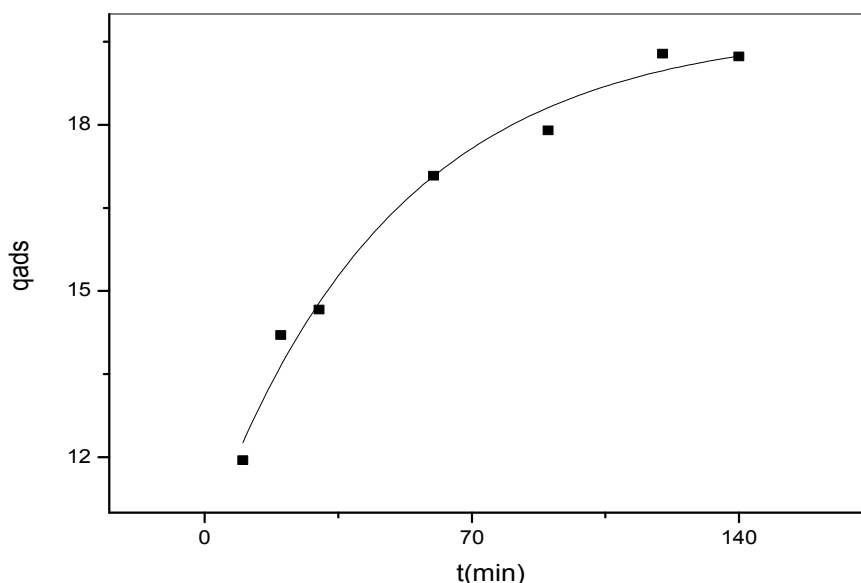
Conditions : $V=50\text{ml}$; $C= 30\text{mg/L}$; Vitesse d'agitation = 400 tr/min.

Figure IV .6: 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.

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

Figure IV.7: Cinétique d'adsorption de phénol sur les argiles (Temps de contact)

Ce phénomène peut être expliqué en première étape de 10 min à 120 min par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, qui croît proportionnellement avec le temps de contact. Et en dixième étape de 120 min à 140min en remarque que la vitesse d'adsorption devient faible.

Les résultats obtenus tracés sous forme de courbe $Q_e = f(t)$ (Figure IV.7) et montrent que l'équilibre est rapidement atteint au bout de 120 min de contact et la quantité adsorbée 19 mg/g de l'argile naturelle.

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

Elimination des composés organiques particulièrement le phénol des eaux usées par l'adsorption dépend fortement du pH de la solution. Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du phénol. Nous avons menés une série d'expériences à différents pH comprise entre 1 et 13, l'ajout d'HCl et /ou NaOH permet d'ajuster le pH [10].

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

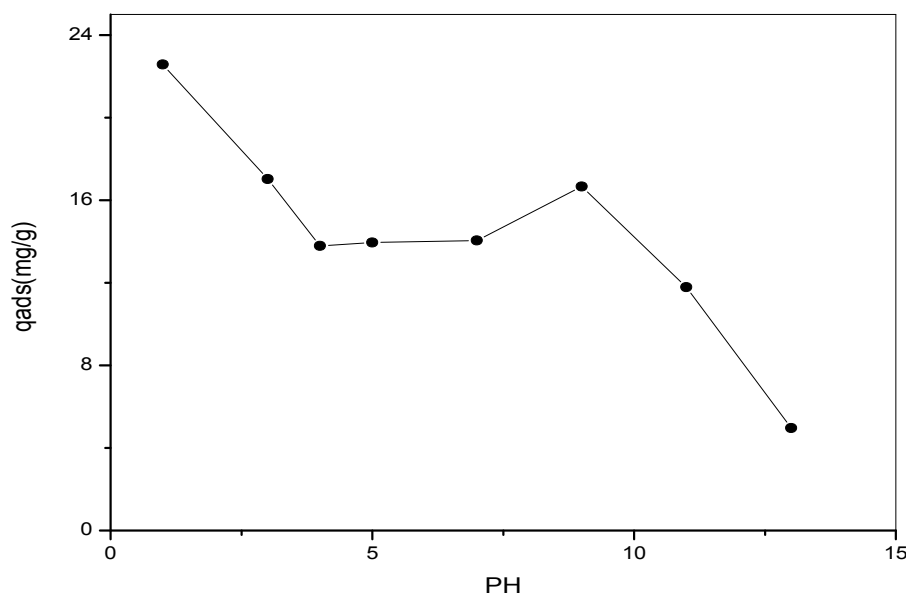


Figure IV.8 : Effet de pH de l'argile sur l'adsorption de phénol

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

Les résultats sont représentés sur la figure (I V.11) montrent que la variation de la quantité adsorbée de phénol est relativement faible est donc peu influencée par la variation du pH. A la lumière de ces résultats si le pH diminue, plus le nombre des sites chargés positivement n'augmente. Dans la gamme des pH testés, peuvent être expliquée par l'existence des protons en milieu base 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 9 pour l'argile brute, 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 ($\text{pH} < 9$), impliqueraient des distances interlamellaires plus grandes dans la structure de la montmorillonite et qui favoriseraient donc la diffusion de molécule organique.

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; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour chacun des supports utilisés. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption.

Cependant dans cette partie, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich [3].

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$; Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre.

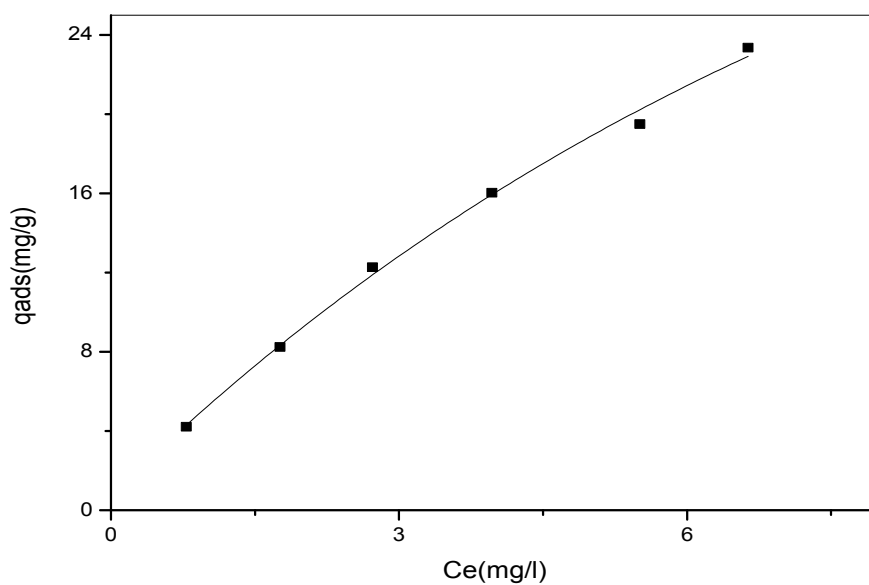


Figure IV.9 : Isothermes d'adsorption du phénol sur l'argile brute.

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

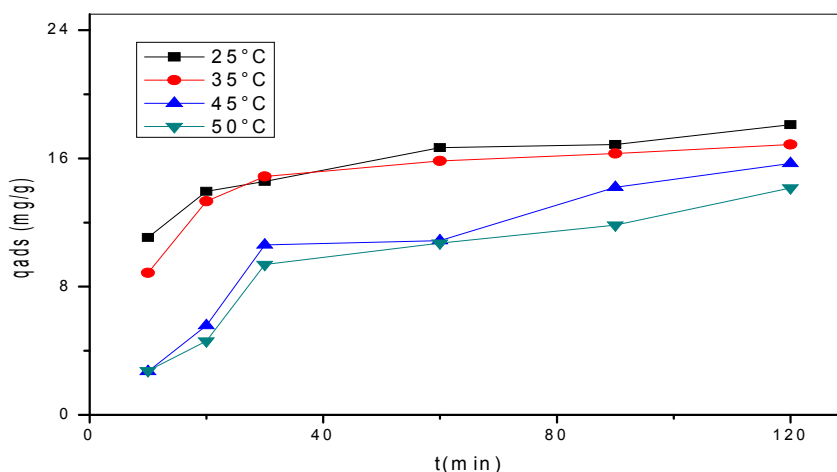
Nous avons établi l'isotherme simple d'adsorption pour le phénol illustrée sur la Figure (IV .9) . Les résultats montrent pour le phénol que l'isotherme est de type I selon la classification de Gilles [11]. Comme il a été expliqué dans le chapitre (II) Figure (II.3), les isothermes de type I peuvent 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, ce courbe montre 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 le argile est progressive, la quantité du phénol fixée augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre (C_e).

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

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. La température affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Comme l'adsorption en générale est un phénomène exothermique[12], L'étude a été menée aux températures 25, 35, 45 et 50°C.

D'après la Figure (IV.10) qui représente l'influence de la variation de la température sur l'adsorption du phénol. Nous remarquons qu'une augmentation du temps conduis à une faible augmentation dans la quantité adsorbée pour le adsorbant, après le temps d'équilibre, la quantité adsorbée augmente légèrement d'une manière régulière avec la température pour l'argile, 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 le argile 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.



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

Figure IV.10 : Cinétiques d'adsorption de phénol sur le argile à différentes température

La cinétique d'adsorption obtenue montre que l'argile est un bon adsorbant pour le phénol et le température optimale égale à 25°C était suffisante.

IV.II.3. Modélisation des résultats

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

IV.II.3.1 Mode d'adsorption de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir permet de tracer la droite $1/(x/m)$ en fonction de $1/C_e$. Cette linéarisation est donnée par l'équation:

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{(x/m)_0} + \frac{1}{[b.(x/m)_0]} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (IV.1)$$

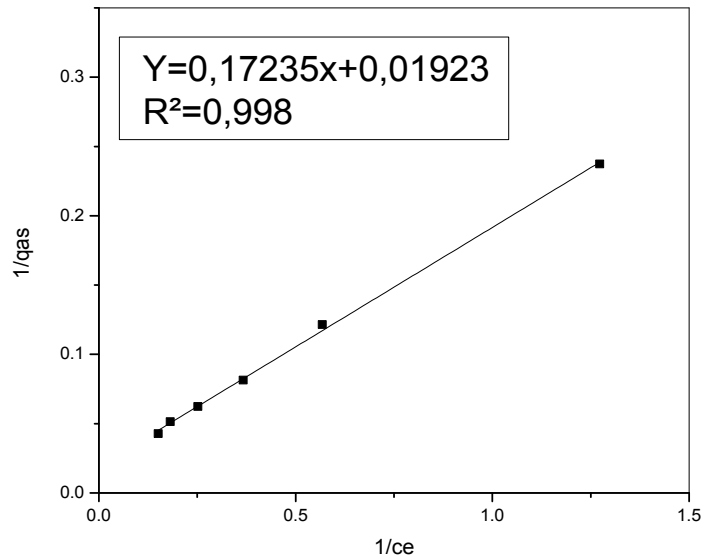


Figure IV.11: modèle de Langmuir

IV.II.3.2. Modèle de freundlich:

La linéarisation du modèle de Langmuir permet de tracer la droite $\ln(x/m)$ en fonction de $\ln C_e$. Cette linéarisation est donnée par l'équation

$$\ln\left(\frac{x}{m}\right) = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (IV.2)$$

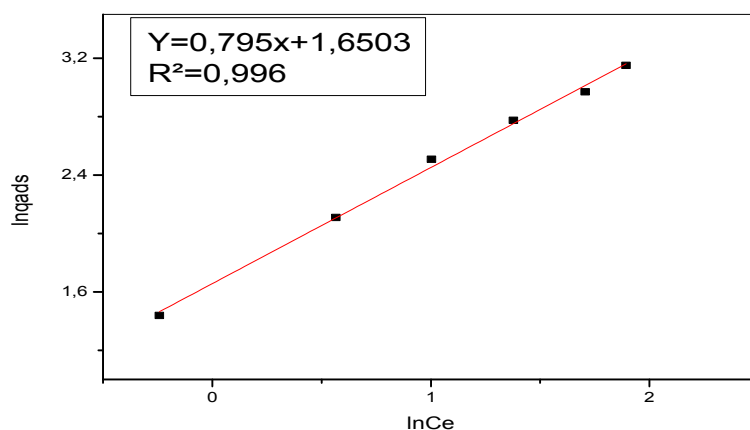


Figure IV.12: modèle de freundlich

Tableau IV.5 : Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption.

Modèle de Langmuir	b (L/mg)	0.111
	q_{max} (mg/g)	52.002
	R²	0.998
Modèle de Freundlich	K_F (mg/g)	5.208
	1/n_F	0.795
	n_F	1.257
	R²	0.996

L'application linéarisées des formes des lois des (Langmuir, Freundlich) a permis de vérifier que ces deux modèle étaient adéquats et que les rendements d'élimination du phénol varient dans le même sens avec les deux modèles, nous avons comparé les coefficients de corrélation (Tableau IV.5) 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 d'adsorption de l'argile naturelle qui peuvent décrire parfaitement les isothermes, tandis que 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 le adsorbant.

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 :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (IV.3)$$

Pour $0 < R_L < 1$ l'isotherme est favorable et pour $R_L > 1$ l'isotherme est défavorable [13]. Et nous trouvons ces valeurs inférieure à 1 (0.22 pour l'argile naturelle), 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 1 caractéristique d'une adsorption de type monomoléculaire. elle indique que la surface essentiellement composé de micropores, qui une fois remplie d'adsorbat a peu de surface externe disponible pour une adsorption supplémentaire.

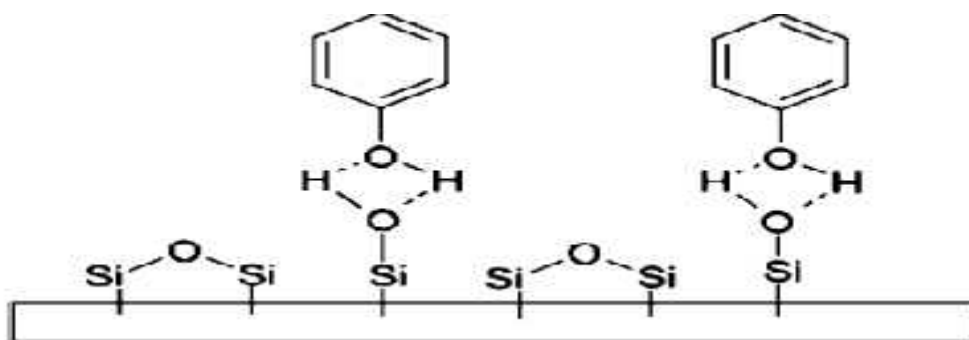


Figure IV.13 : Mécanisme d'adsorption de molécules de phénol sur la surface de argile, par l'intermédiaire des liaisons hydrogène entre un groupe OH du phénol et des groupes silanol de la surface de l'argile.

IV.II .4. Etude Thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de phénol sur argil naturelle tels que l'enthalpie libre isostérique standard (ΔG°), l'enthalpie isostérique standard (ΔH°) et

L'entropie isostérique standard (ΔS°) ont été déterminés en utilisant les simulations de Langmuir-Freundlich[14] .

Les paramètres thermodynamiques sont calculés par l'équation suivante :

$$\ln(K_D) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} \quad (\text{IV.4})$$

$$\ln(K_D) = -\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T} \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{Où : } \Delta S^\circ = \left(\frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \right) \quad (\text{IV.6})$$

Le tracé de la droite $\ln K_d = f(1/T)$ (Figure IV.14), nous permet de calculer le rapport enthalpie sur R, qui est déterminé par la pente de la droite. L'ordonnée à l'origine nous donne $\Delta S/R$.

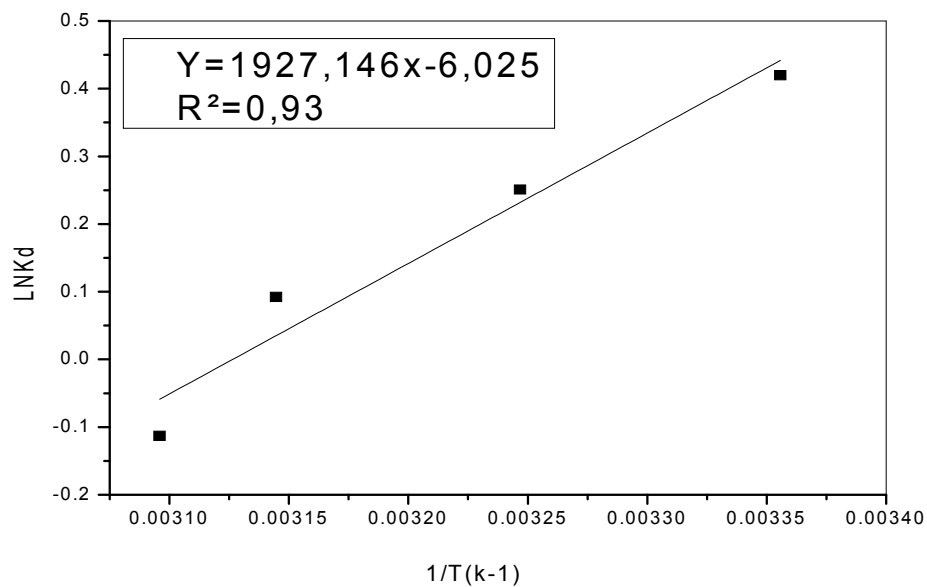


Figure IV.14 : La courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température.

Tableau IV.6 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du phénol.

Argile naturelles (Bentonite d'Ain Touta)	ΔG° (KJ. mol ⁻¹)	ΔH° (kJ. mol ⁻¹)	ΔS° (J. mol ⁻¹)
298 K	-14.936	-16.014	-50.068
308 K	-15.437		
318 K	-15.937		
323 K	-16.188		

D'après les résultats que nous avons obtenus dans le Tableau (IV.6) nous constatons que pour toutes les températures utilisées :

- ✓ les valeurs négatives de ΔH confirment que l'adsorption des adsorbats sur les argiles est un processus exothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (< de 40 KJoule/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique.
- ✓ Les valeurs des enthalpies libres ΔG° négatives pour le de argile montrant que les processus d'adsorption du phénol sur les différents adsorbants sont des processus spontanés, et le degré de spontanéité augmente avec l'accroissement de la température.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] **HAMDI N**,« 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 .
- [2] **Alain M** , les argiles par la pratique , Cristallochimie , minéralogie , géologie Vuibert, Paris. 2013.page 55 .
- [3] **M^{me} Bouacherine S**,«Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée»MEMOIRE En vue de l'obtention du Diplôme de Magister Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras 2012.
- [4] **BOULKRAH H** ,« Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants » Mémoire de Magister à l'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 NuclearChimistry . Vol . 250 (1) , 55-62
- [6] **Cabaret,J , Moussavou- Boussouvou, M-N, Madeline, M, Balladonne, C, and Barbier,D**, Epandage des boues d'épuration urbaines surles prairies: risque de cysticerose pour les ruminants et de téniasis pour l'homme. Agriculture et épandage de déchet urbains et agro-industriels, Paris,2003.
- [7] **Bachelot, M**, Contribution à la réutilisation des eaux usées traitées à la pollution par les contaminants organiques traces. Université Paris 5 René Descartes Faculté des Sciences Pharmaceutique et Biologiques, Paris, 2007.
- [8] **H. BOUDOUDOU, R HASSIKOU, A .O. TOUHAMI , A. BADOC,A. DOUIRA** « PARAMÈTRES PHYSICOCHEMISTIQUES ET FLORE FONGIQUE DES SOLS DE RIZIÈRES MAROCAINES»,Bull. Soc. Pharm. Bordeaux2009, 148, 17-44

Références bibliographiques du chapitre IV

- [9] **Hasnain Isa M, Lee Siewlang, Faridha A. H., Asaari, Hamidi. A. Aziz., Aza Ramli N., Jaya Paul A.** Dhas., Dyes. pigments. 74 (2) ,2007 ,446-453.
- [10] **Tahani A, Karroua M, El Farissi M, Levitz Pvan Damme H, Bergaya F, Margulier L,** Adsorption of phenol and chlorine derivatives PLICS and organo-PLICS. J chem phys 96: 464-469, 1999.
- [11] **REFFAS A** ,« étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café) »Université Mentouri Constantine, 2010.
- [12] **Creangă Carmen Manole**, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse doctorat, université de Toulouse, 2007.
- [13] **A. El Gaidoumi, A. Chaouni Benabdallah, 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 , 2015 ,article. page 2257
- [14] **H, Guedidi Ben Slama**, «Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques» THÈSE Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, 2015.

CONCLUSION GENERALE

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 résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation d' argile dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par le polluant (phénol).

La composition chimique par la fluorescence X (XRF) montre que l'argile brute utilisée est constituée essentiellement de silice, d'alumine environ 25%, d'oxyde de fer 5.37 % (Tableau IV.1). Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.13$ révèle son caractère montmorillonite.

Le spectre de rayons X (DRX) montre que l'argile brute de Ain Touta est bien un mélange de montmorillonite avec des impuretés minérales qui sont de l' Illite et des quarts.

Les spectres IR ont aussi montré que l'argile brute et purifiée sodique en effet les bandes intenses à 3600, 3400 cm^{-1} et la bande 997 cm^{-1} caractérisent les minéraux argileux de la famille de la montmorillonite. De plus, comme il a été observé en diffraction des rayons X.

L'argile brute ont caractérisé respectivement par une densité de 0.125 g/cm^3 , une porosité de 36, 18 %, et de conductivité électrique de 1989 $\mu\text{S/cm}$, le taux d'humidité de 1.26%, pH de la suspension de 8.69.

La cinétique d'adsorption de phénol sur l'argile montre que ce support est un bon adsorbant de polluant en solution aqueuse. Ces cinétiques sont influencées par les paramètres étudiés : le temps, la masse, la température et la nature de l'adsorbat.

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 été prise en compte dans les études ultérieures est 50 mg.

Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption du phénol sur l'argile brute de Ain Touta est rapide et l'efficacité maximale atteint après 2 heures (120 minutes) d'adsorption.

Nous avons pu constater que l'élimination du phénol par l'argile est meilleure au pH base (pH=9) où les supports argileux ont des surfaces positives.

L'efficacité d'adsorption de phénol diminue avec l'augmentation de la température, donc le processus d'adsorption est exothermique.

CONCLUSION GENERALE

La modélisation par le modèle de Langmuir et Freundlich où le modèle de Langmuir est plus descriptif pour l'adsorption étudiée sur l'argile d'Ain Touta .

Les faibles valeurs de la chaleur d'adsorption confirment bien que l'interaction argile avec le phénol, sont de nature physique en solution aqueuse et donc c'est une adsorption physique.

Après cette étude, nous pouvons juger que l'argile locale d'Ain Touta « Batna » est un bon adsorbant à faible coûts et qui possède une grande capacité pour éliminer du phénol à partir des solutions aqueuses.



ANNEXE

ANNEX

TableauI.1: Etalonnage pour la détermination de concentration en phénol .

C(mg/l)	5	10	15	20	25	30
DO	0.125	0.249	0.350	0.438	0.541	0.614

TableauI.2: données expérimentales du concentration de Argile naturelle.

C(mg/l)	5	10	15	20	25	30
Ce(mg/l)	0.910	2.104	6.351	8.713	12.409	16.721
q _{ads} (mg/g)	4.089	7.395	8.648	11.286	12.590	13.278

TableauI.3: données expérimentales de l'effet de masse sur l'adsorption de phénol l'argile

Naturelle

m(g)	DO	Ce	q _{abs} (mg/g)
0.05	0.241	10.047	19.952
0.10	0.441	20.314	4.842
0.15	0.507	23.702	2.099
0.20	0.551	25.961	1.009
0.25	0.600	28.476	0.304
0.30	0.605	28.733	0.211

TableauI.4: données expérimentales de la cinétique(Temps de contact) d'adsorption de phénol l'argile naturelle

t(min)	10	20	30	60	90	120	140
C _e (mg/L)	18.055	15.797	15.335	12.922	12.101	10.715	10.766
q _{abs}	11.944	14.202	14.664	17.077	17.898	19.284	19.233

ANNEX

TableauI.5: données expérimentales de l'effet du pH sur l'adsorption de phénol l'argile naturelle

Phi	PHe	DO	Ce(mg/l)	qads(mg/g)
1	1.76	0.190	7.429	22.570
3	6.82	0.298	12.973	17.026
4	7.93	0.361	16.207	13.792
5	8.04	0.358	16.053	13.946
7	8.30	0.356	15.951	14.048
9	8.91	0.305	13.333	16.666
11	10.69	0.4	18.209	11.790
13	12.77	0.533	25.037	4.962

TableauI.6: données expérimentales de l'isotherme d'adsorption de phénol l'argile naturelle

Ci(mg/L)	5	10	15	20	25	30
Ce(mg/L)	0.785	1.760	2.725	3.968	5.508	6.637
Qabs	4.214	8.239	12.274	16.031	19.491	23.362

ANNEX

Tableau I.7:données expérimentales de la cinétique d'adsorption de phénol l'argile naturelle

t(min)	25			35		
	DO	Ce(mg/L)	qads(mg/g)	DO	Ce(mg/L)	qads(mg/g)
10	0.414	18.928	11.071	0.457	21.136	8.863
20	0.358	16.053	13.946	0.37	16.669	13.330
30	0.346	15.437	14.562	0.34	15.129	14.870
60	0.305	13.333	16.666	0.321	14.154	15.845
90	0.301	13.127	16.872	0.312	13.692	16.307
120	0.277	11.895	18.104	0.301	13.127	16.872

TableauI.8 :données expérimentales de la cinétique d'adsorption de phénol l'argile naturelle

t(min)	45			50		
	DO	Ce(mg/L)	qads(mg/g)	DO	Ce(mg/L)	qads(mg/)
10	0.254	27.296	2.703	0.242	27.244	2.755
20	0.423	24.421	5.578	0.353	25.396	4.603
30	0.399	19.390	10.609	0.421	20.622	9.377
60	0.521	19.133	10.866	0.540	19.287	10.712
90	0.577	15.797	14.202	0.447	18.158	11.841
120	0.418	14.308	15.691	0.576	15.848	14.151

Résumé:

En effet, l'utilisation de composés organiques pour l'industrie, l'agriculture et l'industrie pharmaceutique est une source importante de pollution des sols, de l'air et de l'eau. Ainsi, la pollution chimique de l'eau est actuellement un problème de santé publique. Le phénol représente le plus gros problème de l'environnement. Pour éliminer ce composé toxique, nous avons trouvé dans notre étude que ce dernier était recouvert d'un certain type d'argile (la bentonite), " l'argile de Ain Touta ".

Grâce à notre travail, nous montrons la haute capacité d'adsorption de l'argile (bentonite) vis-à-vis de contaminant. L'étude est suivie par l'influence des paramètres (pH, la masse, la concentration, température et temps de contact). Les résultats de laboratoire ont montré que l'équilibre a été atteint en 2 heures, l'isotherme de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour décrire l'adsorption du phénol et le modèle de Langmuir est le meilleur.

Mots clés : Phénol, Argile, Adsorption, Elimination, pH, Température.

الملخص

في الواقع ، يعد استخدام المركبات العضوية المركبة للصناعة والزراعة وصناعة الأدوية مصدرا هاما لتلوث التربة والهواء والماء . وبالتالي ، فإن التلوث الكيميائي للمياه مشكلة صحية عامة في الوقت الحالي. يعتبر الفينول المركب الذي يمثل أكبر المشاكل للبيئة ، وللقضاء على هذا المركب السام ، قمنا في دراستنا بامتزاز هذا الأخير على نوع معين من الصلصال (البنتونيت) ، 'طين عين توتا'. من خلال عملنا ، اظهرنا قدرة الادمصاص العالية للصلصال (البنتونيت) نحو الملوث. في تأثير مختلف العوامل (درجة الحموضة ، الكتلة ، التركيز ، درجة الحرارة ووقت التلامس) ، حيث أظهرت النتائج المخبرية أنه يتم التوصل الى التوازن خلال 2سا، وايزوتارم الادمصاص لونيجمير وفراندليش استخدم لوصف ادمصاص الفينول ونموذج لونيجمير هو احسن معامل ارتباط .

الكلمات المفتاحية: الفينول ، امتزاز ، البنتونيت، الحموضة ، التركيز.

Abstract :

Indeed, the use of organic compounds for industry, agriculture and the pharmaceutical industry is a major source of soil, air and water pollution. Thus, chemical pollution of water is currently a public health problem. Phenol is the biggest problem in the environment To eliminate this toxic compound, we found in our study that the latter was covered with a certain type of clay (bentonite), " the clay of Ain Touta. "

Through our work, we show the high adsorption capacity of clay (bentonite) towards contaminant. The study is followed by the influence of parameters (pH, mass, concentration, temperature and contact time). When laboratory results showed that equilibrium was reached within 2 h, the Langmuir and Freundlich isotherm was used to describe phenol adsorption and the Langmuir model is the best correlation coefficient.

Keywords: Phenol, Clay, Adsorption, Mass , Contact time.