

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



جامعة بجاية
Tasdawit n' Bgayet
Université de Béjaïa

UNIVERSITE DE BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

En vue de l'obtention

DU DIPLOME DE MAGISTER EN

GENIE DES PROCEDES

Option : Génie Chimique

Présenté Par

BOUSSAFSAF Hassina épouse DRIDI

**Etude du pouvoir sorptionnel d'un kaolin local vis-à-vis
de l'élimination des polluants organiques**

Soutenu le 21/12/2014

Devant le Membre de Jury :

M^R BENAMOR Mohamed

Professeur, Université de Béjaia

Président

M^R BENCHEIKH LEHOCINE Mossaab

Professeur, Université de Constantine

Rapporteur

M^{me} AISSANI Farida

Professeur, Université de Béjaia

Examinatrice

M^{me} BELKACEMI Hayet

M.C, Université de Béjaia

Examinatrice

Remerciements

Remerciements

- ✚ Avant tous, je devais remercier **DIEU** le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail ;
- ✚ Cette étude a été réalisée dans le Laboratoire de l'ingénierie des procédés de l'environnement (LIPE), Faculté de Génie des Procédés Pharmaceutiques de l'Université de Constantine 3.
- ✚ Ma gratitude à mon enseignant, directeur de mémoire **M^r Mossaab BENCHEIKH LEHOCINE**, Professeur à l'Université de Constantine 3, pour ses encouragements et ses conseils assez utiles et fructueux et le grand souci dont il a montré pour la réalisation de ce travail, qu'il reçoit l'expression de remerciements les plus sincères ;
- ✚ Mes remerciement très chaleureux pour **M^{me} K.BELLIR**, Mon co-promotrice, Maitre de conférence à l'université de Constantine 3, département de Génie chimique, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et aussi pour toute son aide, sa contribution et sa disponibilité.
- ✚ Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon enseignant, le professeur: **M^r M. BENAMOR** de l'Université de Béjaia, pour le grand honneur qu'il me fait en présidant ce jury;
- ✚ Toute ma gratitude et mes remerciements au Professeur **M^{me} F.AISSANI** de l'Université de Béjaia pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail;
- ✚ Je remercie également **M^{me} H.BELKACEMI** maitre de conférences à l'Université de Béjaia pour avoir accepté de juger ce travail.
- ✚ Je n'oublie pas de présenter mes remerciements à l'équipe du laboratoire LIPE et à tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.
- ✚ Je remercie vivement toute l'équipe de l'A.N.R.H de Constantine et surtout, **M^{me} AOUNALLAH NADIA** Ingénieur en chimie industrielle dans laboratoire de l'A.N.R.H de Constantine, pour son aide et son grande participation pour la finalisation de ce travail.
- ✚ J'adresse mes chaleureux remerciements à ma famille pour l'aide moral et matériel qu'ils m'ont donnés durant mes années d'étude.
- ✚ Enfin, j'espère que ce travail soit la bonne expression de ma gratitude.

DEDICACE

- ❖ *A vous, Mes parents, qui m'avez soutenue pendant quelques décennies, qui m'ont toujours laissée libre de mes choix, fait confiance et encouragée. C'est grâce à vous que j'ai le plaisir de rédiger cette page aujourd'hui, et c'est vers vous que je me tourne tout d'abord pour vous dire simplement "**Merci de m'avoir permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui**".*
- ❖ *A mon seul frère le très cher "**MOHAMED AYMEN**"*
- ❖ *A ma petite adorable rose, ma petite sœur "**AYA**"*
- ❖ *A mes très chères sœurs, "**WAFa, AICHA**", qui sont toujours à mes cotés, qui ont su enrichir ce qui était en moi et qui ont fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de mon moi profond.*
- ❖ *A ma très chère amie "**AMEL**", mon mari "**FARID**", ma belle famille, mes collègues de travail, mes amis et tous ceux qui me sont chers:*

SOMMAIRE

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS

NOMENCLATURE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE

1

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I :

LES ARGILES

I.1. Introduction	3
I.2. Définitions	3
I.3. Structure des minéraux argileux	3
I.3.1. La couche octaédrique	3
I.3.2. La couche tétraédrique	4
I.4. Types des minéraux argileux	4
I.5. Les principaux adsorbants argileux	5
I.6. Propriétés et rôle des minéraux argileux	6
1-Surface Spécifique	6
2-Degré d'hydratation	7

3-Capacité d'échange cationique (CEC)	7
I.7. Le kaolin	8
I.7.1. Structure du kaolin	8
I.7.2. Surface spécifique	9
I.7.3. Capacité d'échange cationique	9
I.7.4. Propriétés physico-chimiques de la kaolinite	9
I.7.5. Les principaux usages industriels du kaolin	9
I.8. Pollution par les composés organiques	10
I.8.1. Phénol	11
I.8.2. Chlorophénols	13
a) Origine et utilisations	13
b) Toxicologie	14
c) Propriétés physico-chimiques	14
I.9. Pollution par les phénols et ses dérivés	15
I.10. Discussion de différentes méthodes d'épuration d'eau	16
I.10.1. Traitement chimique	16
I.10.2. Traitement biologique	16
I.10.3. Traitement physico-chimique	17
1. Traitement électrochimique	17
2. Coagulation- floculation	17
I.6.4. L'adsorption	18

THEORIE DE L'ADSORPTION LIQUIDE-SOLIDE

II.1. Introduction	19
II.2. Description du phénomène d'adsorption	19
II.3. Types d'adsorption	20
II.3.1. Adsorption physique	20
II.3.2. Adsorption chimique	20
II.4. Théorie de répartition des charges à l'interface solide-liquide	21
II.5. Les étapes de l'adsorption	21
II.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	22
II.7. Les principaux adsorbants industriels	24
II.7.1. Les charbons actifs	24
II.7.2. L'alumine	24
II.7.3. Le gel de silice	25
II.7.4. Les zéolites	25
II.7.5. Les adsorbants à base de polymères organiques	25
II.8. Critères de sélectivité des adsorbants	26
II.9. Les modèles d'isothermes d'adsorption	27
II.9.1. Isotherme de Langmuir	28
II.9.2. Isotherme de Freundlich	29
II.9.3. Isotherme de B.E.T	29
II.9.4. Isotherme de Temkin	30
II.10. Les modèles cinétiques d'adsorption	31
II.10.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	31

II.10.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre	32
II.10.3. Modèle de la diffusion intra particule	32
II.10.4. Modèle d'Elovitch	33
II.11. Conclusion	33

Chapitre III:

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES TRAVAUX REALISES

34

III.1. Introduction	34
III.2. Elimination des chlorophénol par adsorption	34
III.3. Effet du traitement par acide sur l'élimination des polluants organiques par les argiles	36
III.4. Conclusion	37

PARTIE PRATIQUE

Chapitre IV :

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

38

IV.1. Introduction	38
IV.2. La spectrophotométrie d'absorption ultraviolette	38
IV.2.1. Principe	38
IV.3. La loi d'absorption	39
IV.3.1. Validité de la loi de Beer-Lambert	40
IV.3.2. Préparation des échantillons	40
IV.5. Méthodologie expérimentale	41
IV.5.1. Principe	41
a) L'Adsorbant	41
b) Les solutions	42

IV.5.2. Protocole suivi et détermination des concentrations	43
IV.6. Analyse du 2- chlorophénol par UV-Visible	44

Chapitre V: RESULTATS ET DISCUSSIONS

47

SECTION A CARACTERISATION DES ARGILES TESTEES

V.A.1. Introduction	47
V.A.2. Présentation du kaolin utilisé	47
V.A.3. L'analyse granulométrique	48
V.A.3.1. L'analyse complète de l'adsorbant utilisé	50
V.A.4. Détermination de la teneur en eau	51
V.A.5. Détermination de la porosité apparente	52
V.A.6. Détermination de la densité apparente	53
V.A.7. Détermination de la densité réelle	54
V.A.8. Détermination du pouvoir d'adsorption du kaolin	55
V.A.9. Analyse structurale	56
V.A.9.1. Diffraction des rayons X	56
V.A.9.1.1. Définition	56
V.A.9.1.2. Principe	56
V.A.9.1.3. Résultats obtenus par les RX	57
V.A.10. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge	58
V.A.10.1. Résultats obtenus par IR	59
V.A.11. Analyse par le Microscope Electronique à Balayage (MEB)	62
V.A.11.1. Définition	62
V.A.11.2. Principe	62
V.A.11.3. Préparation de l'échantillon	62

V.A.11.4. La métallisation	63
V.A.11.5. Résultats obtenus par le microscope électronique à balayage	63
V.A.12. Point de zéro charge	65
V.A.12.1. Résultats obtenus	65
V.A.13. Adsorption et désorption d'azote	67
V.A.13.1. Principe	67
V.A.13.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET	67
V.A.14. Détermination de la capacité d'échange cationique (C.E.C)	68
V.A.14.1. Conditions expérimentales	68
V.A.14.2. Résultats obtenus	69
V.A.15. Conclusion	70

Chapitre V: RESULTATS ET DISCUSSIONS

72

SECTION B RESULTATS DE L'ETUDE PARAMETRIQUE

V.B.1. Introduction	72
V.B.2. Effet des paramètres physico-chimiques sur la rétention du 2-chlorophénol	72
V.B.2.1. Effet du temps de contact	73
V.B.2.2. Effet de la quantité de l'adsorbant	74
V.B.2.3. Effet de pH	76
V.B.2.4. Effet de la concentration initiale	77
V.B.2.5. Effet de la température	78
V.B.2.6. Effet de la vitesse d'agitation	79
V.B.2.7. Effet de la compétition	80
V.B.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	83
V.B.3.1. Isotherme de Langmuir	84

V.B.3.2. Isotherme de Freundlich	84
V.B.4. Validation des modèles cinétiques	87
V.B.4.1. Modèle de pseudo premier ordre	87
V.B.4.2. Modèle de pseudo deuxième ordre	87
V.B.4.3. Cinétique de diffusion intra particule	88
V.B.4.4. Cinétique d'Elovitch	90
V.B.5. Etude thermodynamique	91
V.B.6. Etude de l'effet des sels	94
V.B.7. Conclusion	

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXE 1

ANNEXE 2

ANNEXE 3

ANNEXE 4

Liste Des Abréviations

<i>Abréviation</i>	
<i>A.N.R.H</i>	<i>Agence Nationale des Ressources Hydrauliques</i>
<i>KHCl 1</i>	<i>Kaolin traité avec l'acide chlorhydrique à C =1M</i>
<i>KHCl0.5</i>	<i>Kaolin traité avec l'acide chlorhydrique à C=0.5M</i>
<i>KHCl0.25</i>	<i>Kaolin traité avec l'acide chlorhydrique à C=0.25M</i>
<i>KNaOH1</i>	<i>Kaolin traité avec l'hydroxyde de sodium à C=1M</i>
<i>KNaOH0.5</i>	<i>Kaolin traité avec l'hydroxyde de sodium à C=0.5M</i>
<i>KNaOH0.25</i>	<i>Kaolin traité avec l'hydroxyde de sodium à C=0.25M</i>
<i>KCHL</i>	<i>Kaolin traité avec le chloroform</i>

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I.1	<i>Couches tétraédriques et octaédriques d'une particule d'argile</i>	4
Figure I.2	<i>Structure de la kaolinite</i>	8
Figure I.3	<i>Structure du phénol</i>	12
Figure I.4	<i>Structure chimique générale du chlorophénol</i>	12
Figure II.1	<i>Répartition de charge à l'interface solide-liquide</i>	21
Figure II.2	<i>Les étapes de l'adsorption</i>	22
Figure IV.1	<i>Principe de la loi de Beer-Lambert</i>	40
Figure IV.2	<i>Spectrophotomètre UV visible pour le 2-chlorophénol</i>	45
Figure IV.3	<i>Spectrophotomètre UV visible pour le phénol</i>	45
Figure V.A.1	<i>La courbe granulométrique du kaolin brut et broyé</i>	49
Figure V.A.2	<i>Diffractogramme X du kaolin brut et broyé</i>	57
Figure V.A.3	<i>Diffractogramme X du kaolin traité et broyé</i>	57
Figure V.A.4	<i>Spectre IR du kaolin brut et broyé</i>	60
Figure V.A.5	<i>Comparaison entre le spectre IR du kaolin brut et du kaolin traité broyés</i>	60
Figure V.A.6	<i>Image MEB pour le kaolin brut et broyé à 500x</i>	63
Figure V.A.7	<i>Image MEB pour le kaolin brut et broyé à 2000x</i>	64
Figure V.A.8	<i>Image MEB pour le kaolin brut et broyé à 4000x</i>	64
Figure V.A.9	<i>Détermination du point de charges nulles du kaolin brut et broyé</i>	65
Figure V.A.10	<i>Détermination du point de charge nulle pour le kaolin activé broyé (KHCII)</i>	66
Figure V.A.11	<i>Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ sur le kaolin brut</i>	68
Figure V.B.1	<i>Effet du temps de contact sur la rétention du 2-chlorophénol par les différents types de kaolin</i>	73
Figure V.B.2	<i>Effet de la quantité du kaolin traité avec HCl (1M) sur la capacité de la rétention du 2-chlorophénol</i>	74
Figure V.B.3	<i>Effet de la quantité du kaolin traité avec HCl (1M) sur le rendement de la rétention du 2-chlorophénol</i>	75
Figure V.B.4	<i>Effet du pH sur la cinétique de rétention du 2-chlorophénol</i>	76
Figure V.B.5	<i>Diagramme de répartition des espèces du 2-chlorophénol</i>	76
Figure V.B.6	<i>Effet de la concentration initiale sur la rétention du 2-chlorophénol</i>	78
Figure V.B.7	<i>Variation du rendement de rétention avec la concentration initiale du 2-chlorophénol</i>	78
Figure V.B.8	<i>Effet de la température sur l'élimination du 2-chlorophénol par le kaolin activé KHCII</i>	79
Figure V.B.9	<i>Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du 2-chlorophénol</i>	80
Figure V.B.10	<i>Rétention du phénol et 2-chlorophénol seuls sur le kaolin activé</i>	81
Figure V.B.11	<i>Effet de la compétition sur la rétention du 2-chlorophénol par le kaolin activé</i>	81
Figure V.B.12	<i>Isotherme d'adsorption du 2-chlorophénol</i>	83
Figure V.B.13	<i>Linéarisation de l'isotherme de Langmuir</i>	84
Figure V.B.14	<i>Linéarisation de l'isotherme de Freundlich</i>	85

Figure V.B.15	<i>Facteur de séparation du 2-chlorophénol sur le kaolin activé</i>	86
Figure V.B.16	<i>cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du 2-chlorophénol</i>	87
Figure V.B.17	<i>cinétique du pseudo deuxième ordre de l'adsorption du 2-chlorophénol</i>	88
Figure V.B.18	<i>cinétique de la diffusion intra particule de l'adsorption du 2-chlorophénol</i>	89
Figure V.B.19	<i>Cinétique de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du 2-chlorophénol</i>	90
Figure V.B.20	<i>cinétique d'Elovitch de l'adsorption du 2-chlorophénol</i>	91
Figure V.B.21	<i>Détermination des fonctions thermodynamiques caractérisant l'adsorption du 2-chlorophénol</i>	93
Figure V.B.22	<i>Effet de la présence des sels sur l'adsorption du 2-chlorophénol sur le kaolin activé</i>	94
Figure V.B.23	<i>Effet des sels sur le rendement d'élimination du 2-chlorophénol sur le kaolin activé</i>	95

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	<i>La valeur de la surface spécifique pour certains types d'argiles</i>	7
Tableau I.2	<i>La valeur de la CEC pour certains types d'argiles</i>	8
Tableau I.3	<i>Utilisations industrielles du kaolin</i>	10
Tableau I.4	<i>Constantes physiques du phénol</i>	12
Tableau I.5	<i>Propriétés acido-basiques du phénol</i>	13
Tableau I.6	<i>Les différents chlorophénols</i>	15
Tableau I.7	<i>Propriétés physico-chimiques du 2-chlorophénol</i>	15
Tableau II.1	<i>Principales caractéristiques de certains adsorbants</i>	26
Tableau IV.1	<i>Les propriétés physico-chimiques du phénol</i>	42
Tableau V.A.1	<i>Composition chimique du kaolin naturel</i>	47
Tableau V.A.2	<i>Résultats de l'analyse granulométrique du kaolin brut et broyé</i>	49
Tableau V.A.3	<i>Paramètres granulométriques du kaolin brut et broyé</i>	50
Tableau V.A.4	<i>Analyse physico-chimique du kaolin brut et broyé</i>	51
Tableau V.A.5	<i>Paramètres relatifs à la mesure du Taux d'humidité du kaolin brut et broyé</i>	52
Tableau V.A.6	<i>Paramètres relatifs à la mesure de la Porosité apparente du kaolin brut et broyé</i>	53
Tableau V.A.7	<i>Paramètres relatifs à la mesure de la Densité apparente du kaolin brut et broyé</i>	54
Tableau V.A.8	<i>Paramètres relatifs à la mesure de la Densité réelle du kaolin brut et broyé</i>	54
Tableau V.A.9	<i>Les pics correspondants aux éléments constituant le kaolin</i>	58
Tableau V.A.10	<i>Résultats de la CEC pour le kaolin brut broyé</i>	74
Tableau V.B.1	<i>Certains paramètres physico-chimiques du phénol et du 2-chlorophénol</i>	82
Tableau V.B.2	<i>Les constantes cinétiques et les facteurs de corrélation de différents isothermes d'adsorption du 2-chlorophénol sur le kaolin</i>	85
Tableau V.B.3	<i>Constante de la cinétique de diffusion intra-particulaire pour chaque étape</i>	90
Tableau V.B.4	<i>Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour le</i>	91

	<i>2-chlorophénol sur le KHCl 1</i>	
Tableau V.B.5	<i>Valeurs de la constante de distribution pour différentes valeurs de la température.</i>	92
Tableau V.B.6	<i>Valeurs de l'énergie libre Gibbs à des différentes températures</i>	93
Tableau V.B.7	<i>Effet de la présence des sels sur le rendement d'élimination du 2-chlorophénol</i>	95

Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité
T	La température	[°C]
s	La solubilité	[g/l]
x	masse adsorbée à l'équilibre	[mg/l]
m	masse d'adsorbant	[g]
x/m	concentration dans la phase solide	[mg/g]
C	concentration dans la phase liquide	[mg/l]
K_f	Constante de Freundlich	[mg/g]/[mg/l] ^{1/n}
n	Intensité d'adsorption	
q	capacité de rétention au temps t	[mg/g]
q_m	capacité de rétention mono moléculaire	[mg/g]
C_0	Concentration massique initiale	[mg/l]
K	La constante du Modèle de BET	
k_1	constante de vitesse pour la cinétique Premier ordre	[min ⁻¹]
q_t	La capacité d'adsorption à l'instant t	[mg/g]
q_e	La capacité d'adsorption à l'équilibre	[mg/g]
k_2	Constante de vitesse pour la cinétique Du deuxième ordre	[g/mg.min]
k_{int}	Constante de la diffusion intra particule	[mg/g.min ^{1/2}]
CEC	Capacité d'échange cationique	[mèq/100g]
A	Absorbance	
I	Intensité du faisceau émergent	
I_0	Intensité du faisceau incident	
K_2'	Coefficient spécifique d'absorption Massique	[l.cm ⁻¹ .g ⁻¹]
l	Epaisseur de la cuve	[cm]

ε_l	Coefficient spécifique d'absorbance Molaire	$[cm^{-1}.mol^{-1}]$
M	Masse molaire	$[g/mol]$
C_e	Concentration massique à l'équilibre	$[mg/l]$
λ	Longueur d'onde	$[nm]$
P	le poids de matériau retenu	$[g]$
P_0	le poids initial du matériau	$[g]$
P_1	Le poids du creuset rempli, Avant séchage	$[g]$
P_2	Le poids du creuset rempli, après séchage	$[g]$
H	Le taux d'humidité	$[\%]$
ε_{app}	La porosité apparente	$[\%]$
d_{app}	La densité apparente	$[g/ml]$
d_r	La densité réelle	$[g/ml]$
A_l	Le pouvoir d'adsorption	$[mg/g]$
θ	Angle de Bragg	$[^\circ]$
d	Distance	$[A^\circ]$
p_0	pression initiale	$[bar]$
C_M	concentration molaire	$[mol/l]$
X	volume de titrage de la solution à blanc	$[ml]$
Y	volume de titrage de la solution de $Na_2S_2O_3$ avec l'argile	$[ml]$
t	le temps	$[min]$
V	la vitesse d'agitation	$[tr/min]$
r	rapport solide/liquide	$[g/l]$
A'	constante de Temkin	
B	constante de Temkin	
α	taux d'adsorption initiale	$[mg/g.min]$
β	constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation	$[g/mg]$
ΔH	La chaleur d'adsorption	$[J.mole^{-1}]$
ΔG	l'enthalpie libre	$[J.mole^{-1}]$

ΔS	<i>l'entropie</i>	$[J.mole^{-1}.K^{-1}]$
R	<i>constante des gaz parfaits</i>	$[J.mole^{-1}.K^{-1}]$
K_d	<i>la constante d'équilibre</i>	$[mg/l]$
R_L	<i>Facteur de séparation</i>	

Introduction Générale

Introduction générale

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux. Les propriétés physico-chimiques de l'eau sont certainement une des principales conditions qui ont permis la naissance de la vie il y a environ trois milliards d'années, mais à cause de son utilisation irrationnelle par l'homme, elle a subi de graves agressions avec la dégradation de ses qualités, entamant ainsi son rôle de garante de la vie.

Le rejet brutal et massif de résidus toxiques dans le milieu naturel a conduit à l'apparition de nombreux risques pour l'équilibre du milieu naturel et des écosystèmes, mais aussi pour l'homme lui-même, le producteur de ces déchets, et instigateur de ce grand déséquilibre. Ceci a donc stimulé et poussé à l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et certaines peuvent être citées à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire, etc.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adaptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux, ce qui constitue un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet, la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse.

Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles modifiées par des molécules minérales ou organiques, désignées par complexes inorgano ou organo-argileux, qui ont été utilisées dans le traitement des effluents.

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour centre d'intérêt principal la valorisation d'un type d'argile algérienne très abondante à savoir le kaolin, dans le traitement de rejets contenant des polluants organiques (phénol et 2-chlorophénol). Pour cela, le kaolin a été préalablement modifié par un traitement à l'acide chlorhydrique.

Dans le premier chapitre nous donnons des généralités sur les argiles et les différents types de polluants organiques. Le deuxième chapitre concerne la théorie du mécanisme d'adsorption et ces différents modèles. Le troisième chapitre présente une étude bibliographique sur les travaux réalisés. Dans le quatrième chapitre nous présentons les procédures expérimentales suivies du matériel utilisé. Le cinquième chapitre est consacré à la caractérisation des argiles testées dans cette étude expérimentale. Le sixième chapitre présente les différents résultats obtenus suite à l'étude paramétrique ainsi que leurs discussions. Une conclusion générale et des suggestions et recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail sont données en dernier.

Chapitre I
Les Argiles

CHAPITRE I : LES ARGILES

I.1. Introduction

Dans le présent chapitre, certaines notions de base sur les argiles ont été définies: leurs origines, type, structures et propriétés. Une spécification pour la kaolinite en tant que matière argileuse a été exposée. A la fin de cette partie, les principales utilisations industrielles du kaolin ont été aussi développées.

I.2. Définitions

Le terme "argile" désigne à la fois un ensemble de minéraux silicatés en feuillets de la famille des phyllosilicates, et la roche qui les contient majoritairement [1]. On définit également les argiles comme des minéraux formant avec de l'eau une pâte plastique ; en génie civil le terme argile désigne la fraction minérale d'un sol de taille inférieure à 40 μm . A l'état naturel, une argile (roche) est rarement composée d'un seul minéral. Elle correspond le plus souvent à un mélange de minéraux argileux associés à d'autres minéraux (feldspath, quartz, carbonates, etc...) ainsi que des impuretés (oxyde de fer, de titane, oxydes et hydroxydes d'aluminium, matières organiques, etc).

I.3. Structure des minéraux argileux

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles. Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette.

I.3.1. La couche octaédrique

Cette structure est composée de deux feuillets d'oxygène ou hydroxyle compactes dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés.

I.3.2. La couche tétraédrique

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles.

Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition $\text{Si}(\text{OH})_4$ [2].

C'est les différentes combinaisons entre les deux unités (la feuille octaédrique d'alumine et feuille tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base qui forment la gamme des minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes [2].

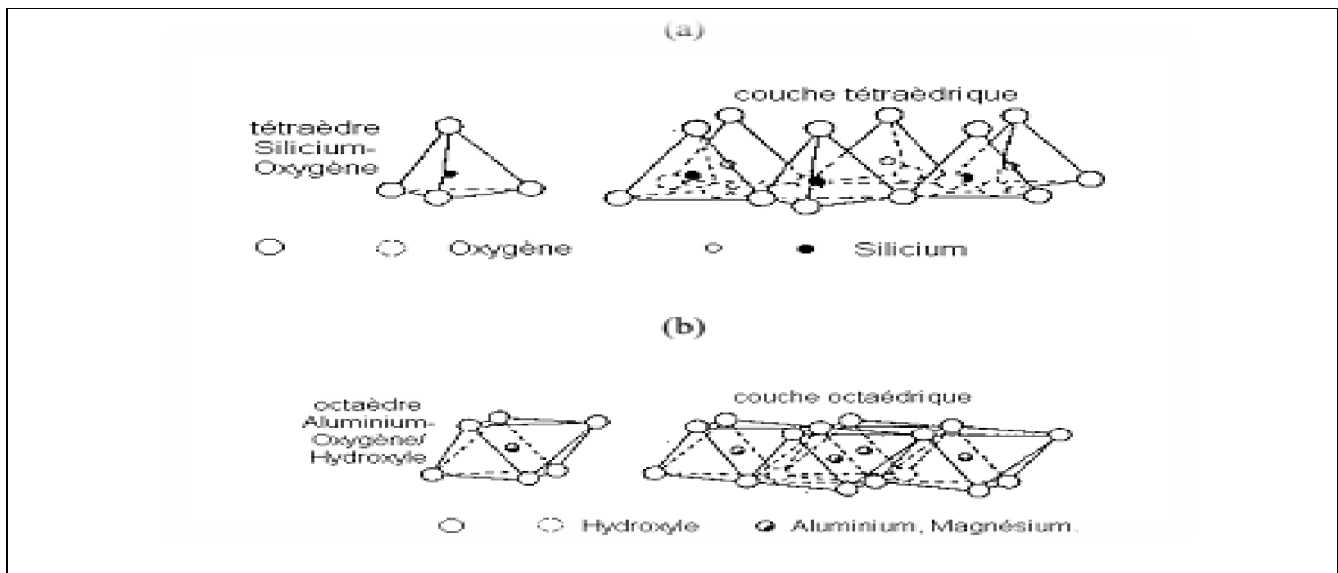


Figure I.1 : Couches tétraédriques et octaédriques d'une particule d'argile.

I.4. Types des minéraux argileux

Selon le nombre de couches octaédrique (O) et tétraédrique (T), on distingue trois principaux types de minéraux :

- **Les minéraux de type 1:1** (ou T-O) ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. l'équidistance caractéristique est d'environ 7.1\AA . a ce type correspond le groupe de la kaolinite ;

- **Les minéraux de type 2 :1** (ou T-O-T) ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. l'équidistance caractéristique varie de 9.4\AA à 14\AA selon le contenu de l'inter feuillet. à ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas ;
- **Les minéraux de type 2 :1 :1** (ou T-O-T-O) ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 15\AA . a ce type correspond le groupe du chlorite [2].

I.5. Les principaux adsorbants argileux

Les argiles les plus fréquemment étudiés en tant qu'adsorbant sont : la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite.

1- La montmorillonite

Argile de type (2 :1) et de structure $(M(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33}\text{OH}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10})$ avec « M = Na, K ou Ca », elle se caractérise par d'importants phénomènes de dilatation et de substitution isomorphes et est très répandue dans les sols. La montmorillonite est une smectite dioctaédrique où l'ion Na^+ joue le rôle de cation neutralisant de la charge induite par les phénomènes de substitution partielle soit de l' Al^{3+} octaédrique par Mg^{2+} ou Fe^{2+} soit du Si^{4+} tétraédrique par Al^{3+} [3].

Les propriétés particulières de ce type d'argile sont les suivantes :

- Les cohésions entre les feuillets sont faibles. Le clivage est aisé et spontané dans l'eau et par conséquent, il se produit une grande dispersion.
- Quand il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes se placent entre les feuillets et les éloignent les uns des autres en causant le gonflement des argiles.
- La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à $800\text{ m}^2/\text{g}$, ce qui explique sa tendance à fixer des cations échangeables.
- La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion OH^- [4].

2- La kaolinite

Argile de type (1 :1) et de structure $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5)$. Le feuillet de kaolinite résulte de la liaison d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique, la liaison se faisant par les atomes d'oxygène. La particule de kaolinite est formée d'un empilement de ces feuillets, de l'ordre d'une centaine. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène relativement fortes qui empêchent le phénomène de dilatation et font de sorte que la distance de base ait une valeur faible de l'ordre de 7.2 \AA . Par conséquent il en résulte que :

- l'empilement est difficile à dissocier
- le minéral est stable et l'eau ne peut ni circuler entre les feuillets ni provoquer un gonflement ou un retrait des particules.

Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide [3].

3- L'illite

Cette argile est une phyllosilicates de type (2 :1). C'est un matériau de transition entre les micas muscovitiques et la montmorillonite. L'illite est une argile très répandue dans les sols et est un précurseur des minéraux tel que la vermiculite et les smectites. Elle se transforme dans la couche intermédiaire par substitution des cations non échangeables avec des cations hydratés échangeables [5].

I.6. Propriétés et rôle des minéraux argileux

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait [5].

1- Surface spécifique

Les argiles sont définies depuis le XIX siècle comme des minéraux de petite taille. Ces minéraux ne sont donc pas identifiables au microscope optique. En fait, la majorité des argiles ont des caractéristiques communes, ce qui justifie à posteriori la définition. La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspond à l'espace inter foliaire. Les smectite ont les surfaces totales maximales : surface Smectites> Vermiculites>>> Illites> Kaolinites = chlorites [6].

Tableau I.1 Valeurs de la surface spécifique pour certains types d'argiles

Argile	Surface spécifique (m ² /g)
Smectites	800
Vermiculite	750
Illite	30
Kaolinite	15

2- Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes : les smectites, les vermiculites et minéraux inter stratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses.

L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer l'eau [6].

3- Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes.

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100 g de produit (méq/100 g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux [7].

Les minéraux argileux sont donc susceptibles de capter d'importantes quantités de cations présents dans une phase aqueuse mise en leur contact.

Les cations échangeables les plus rencontrés sont : Ca²⁺, Mg²⁺, H⁺, K⁺, NH₄⁺, Na⁺, ... Lors d'un phénomène d'échange cationique, ces cations se situent au niveau des espaces inter foliaires ainsi que sur les surfaces externes des argiles [5].

Tableau I.2 Valeurs de la CEC pour certains types d'argiles.

Mineral	Capacité d'échange cationique (méq/100 g)
Kaolinite	3 – 15
Montmorillonite	80 – 150
Illite	10 – 40
Vermiculite	100 – 150
Chlorite	10 – 40

I.7. Kaolin

I.7.1. Structure du kaolin

Le kaolin est constitué d'une couche tétraédrique et octaédrique. La couche tétraédrique est formée par la liaison de tétraèdre SiO_4 dans un arrangement hexagonal. La base des tétraèdres, et leurs sommets pointent dans la même direction.

La couche octaédrique est formée par des octaèdres d' $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$, L'aluminium, est l'élément le plus courant en position octaédrique. Les couches successives tétraédriques et octaédriques sont superposées de façon à former la structure de la kaolinite [2].

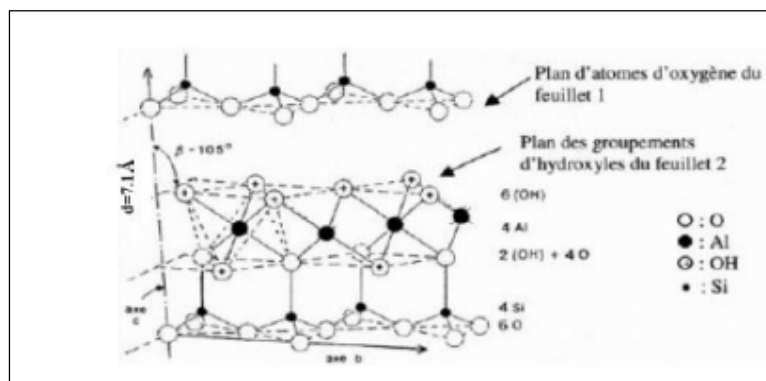


Figure I.2 : Structure de la kaolinite

I.7.2. Surface spécifique











L'aire spécifique d'un matériau argileux est une propriété essentielle et est mesurée par l'isotherme d'absorption de l'azote ce qu'on appelle BET. Le kaolin a une valeur théorique de surface spécifique de 15 m²/g d'environ.

I.7.3. Capacité d'échange cationique

. La CEC du kaolin est assez basse, elle dépasse rarement 20 méq / 100 g, elle correspond aux effets de bords des feuillets.

III.7.4. Propriétés physico-chimiques de la kaolinite

La kaolinite est considérée comme :

-  un minéral non gonflant.
-  faiblement biréfringente, l'indice de réfraction moyen est de 1.56
-  les cristaux élémentaires se présentent sous forme de plaquettes hexagonales.
-  pH neutres ou basiques.
-  chimiquement inerte dans un domaine relativement large de pH (4 à 9)
-  blancheur élevée
-  bon pouvoir couvrant (utilisation comme pigment)
-  doux et non abrasif
-  plastique, réfractaire
-  faiblement conducteur à la fois de chaleur et d'électricité [8].

I.7.5. Les principaux usages industriels du kaolin

Dans les diverses utilisations du kaolin, chaque utilisateur se concentre sur certaines propriétés souhaitées et les niveaux d'exigence varient d'une industrie à une autre. Le comportement rhéologique est très important pour l'industrie de céramique, mais cela n'est pas le cas pour la fabrication des réfractaires. Le quartz n'est pas le bienvenu dans l'industrie du papier, tandis que sa présence empêche la déformation de la céramique pendant la cuisson (Rahimi et Matin 1989) [9]. Une bonne connaissance de la relation entre les propriétés et les rôles des composants du kaolin industriel est indispensable pour la commercialisation du produit.

Le kaolin a de très nombreux usages, quelques uns sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau I.3 : Utilisations industrielles du Kaolin. [Bundy 1993 et Murray 1999].

Rôle	Utilisation
Couchage	Couchage de papier, peinture, encre
Charge	Charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum
Matière première	Catalyseurs, fibre de verre, ciment, industrie du bâtiment, céramique, plâtre, fonderie, production des composés chimiques d'aluminium, production de zéolite
Diluant, adsorbant ou transporteur	Polissage, engrais, insecticide, détergent, produits pharmaceutiques, produits de beauté, tannerie de cuirs.

I.8. Pollution par les composés organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont mêmes cancérogènes ou mutagènes et il est important de les éliminer. Ils sont classés en phénols, hydrocarbures, détergents et pesticides.

La voie empruntée par un polluant pour atteindre l'eau est avant tout déterminée par l'usage qu'on en fait. La présence des composés organiques dans l'eau a son origine dans leur emploi à grande échelle et leurs utilisations très variées par exemples les organochlorés sont des intermédiaires de synthèse de solvants, des pesticides et des polymères polychlorés, ils sont surtout utilisés dans le domaine des herbicides et des fongicides. Le 2-chloro phénol et le 3-chloro phénol interviennent respectivement dans la synthèse du « **curacran** » (herbicide) et dans la fabrication du « **chlorothion** » (insecticide).

Même la chloration utilisée dans la désinfection est responsable de la présence de certains organochlorés dans l'eau. Ainsi des halométhanes ou des chloro phénols peuvent se former lors de la chloration d'eaux brutes contenant des composés organiques d'origines naturelles telles les substances humiques [8].

Parmi les polluants les plus étudiés et qui a été testé dans le présent travail expérimental, un des dérivés phénoliques, les chlorophénols.

I.8.1. phénol

a) Définition

On appelle phénols, les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques dans lesquels le groupement OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols.

Rappelons que chez les alcools le groupement OH est lié à un atome de carbone saturé. Les phénols dérivés du toluène sont appelés crésols [9].

b) Nomenclature

Ils sont nommés comme des phénols substitués. Le numéro le plus petit est affecté à l'atome de carbone porteur du groupe OH.

Certains dérivés sont connus sous un nom d'usage, comme par exemple le 6-isopropyl-2-méthyl phénol qui est connu sous le nom de **thymol** ou le 2-methoxy-4-(prop-2-ényle)-phénol sous le nom d'**eugénol**. Les phénols dérivés du toluène sont appelés **crésols**.

c) Le phénol

Le phénol est un produit de synthèse, pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. L'exposition à l'air et la présence des traces d'impuretés donne une lumière rosâtre, colorant le phénol, il a une odeur très caractéristique.

C'est un composé toxique qui provoque des brûlures graves sur la peau. Il doit être manipulé en utilisant des gants et des lunettes de protection. Ses solutions (acide phénique) ont été parmi les premiers antiseptiques utilisés en médecine (**lister 1867**). On l'utilise dans l'industrie comme réactif de base dans la synthèse du cyclohexanol dont la coupure oxydante (polymérisation) conduit au **Nylon 6.6**.

A l'heure actuelle le phénol est préparé par oxydation.

d) Propriétés physiques

- **Structure de la molécule de phénol**

L'énergie de résonance évaluée grâce à la réaction d'hydrogénation vaut 167 kJ/mol. Elle est donc plus élevée que celle du benzène (150 kJ/mol). On interprète ce résultat par la participation d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène à la résonance. Les mesures aux rayons X montrent que la molécule est plane ce qui autorise une délocalisation maximale.

Cette participation à la longueur de la liaison C-O et par l'augmentation de l'énergie de cette liaison par rapport à celle d'un alcool comme le cyclohexanol.

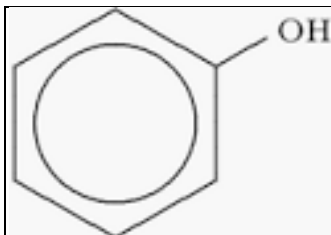


Figure I.3 : Structure du phénol.

- **Constantes physiques**

La température de changement d'état des phénols est plus élevée que celle des hydrocarbures de même masse molaire. On l'interprète par le fait que ces composés sont associés par liaison hydrogène intermoléculaire. Le phénol lui-même est un solide à la température ordinaire.

Tableau I.4 : Constantes physiques du phénol

Température d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau (g/l) (20°C)
181	93

La miscibilité avec l'eau dépend beaucoup de la température. Elle est totale si $T > 63^{\circ}\text{C}$ [8].

- **Spectroscopie UV Visible**

Le phénol absorbe dans l'ultraviolet. Ses solutions sont incolores. La déprotonation et le passage à l'ion phénolate provoquent un effet *bathochrome* (déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde) et *hyperchrome* (renforcement de l'intensité de l'absorption) [10].

- **Propriétés acido-basiques**

a) Acidité

D'une façon générale, les phénols sont beaucoup plus acides que les alcools. La charge négative dispersée dans le cycle, est mieux supportée par la structure et la stabilisation qui en résulte est à l'origine de la diminution de la basicité [10].

Tableau I.5: Propriétés acido-basiques du phénol [10].

Couple	pH OH/pHO ⁻
PKa	9.9

b) Basicité

Les phénols sont des bases beaucoup plus faibles que les alcools : $pK_a (pO^+ H_2/pH OH) = 7$. On peut l'interpréter par une protonation de l'oxygène beaucoup plus difficile que chez les alcools du fait de la délocalisation du doublet [8].

I.8.2. Chlorophénols

a) Origine et utilisations

Les Chlorophénols sont parmi les contaminants présents dans l'environnement. Ces composés sont utilisés dans plusieurs filières comme agent de préservation pour le bois, les peintures, les fibres végétales et le cuir, de même que comme désinfectant. Ils sont utilisés comme herbicides, fongicides et insecticides, cependant les chlorophénols ne sont pas produits seulement par l'activité humaine, mais ils sont aussi formés naturellement, par exemple, durant la décomposition de feuilles ou du bois [11, 12, 13]. A cause de leur haute toxicité et leur persistance dans l'environnement, les deux organismes, l'agence de la protection Américaine (EPA) et l'union européenne ont inclus, les chlorophénols dans leurs listes des polluants prioritaires [8, 14, 15].

La plupart des chlorophénols revêtant une importance économique sont obtenus par chloration directe du phénol par le chlore. Dans le produit technique, on retrouve des impuretés, d'autres isomères de chlorophénol ou des chlorophénols comportent plus ou moins de chlore. Les chlorophénols lourds sont contaminés avant tout par des phénoxyphénols polychlorés, des chlorodibenzoparadioxines et des chlorodibenzofurannes.

b) Toxicologie

La toxicité est la propriété d'une substance chimique. Elle est définie comme sa capacité d'affecter d'une façon défavorable des systèmes biologiques, elle est habituellement reliée avec le temps et le degré d'exposition.

La toxicité des chlorophénols dépend du degré de chloration et de la position de l'atome de chlore, donc elle diminue avec le nombre de chlore substitué [17].

L'agence de la protection de l'environnement des Etats-Unis (EPA) a classé les chlorophénols comme des polluants prioritaires à cause de leur toxicité dans l'environnement. L'exposition aux chlorophénols provoque l'irritation des yeux et de l'appareil respiratoire. Les doses toxiques de chlorophénols provoquent des convulsions, des difficultés respiratoires, le coma et finalement la mort. De même les normes algériennes le considèrent parmi les polluants.

c) Propriétés physico-chimiques

Les chlorophénols sont des composés organiques, constitués d'un groupe de benzène possédant un groupe hydroxyle (OH), dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore.

Les chlorophénols sont représentés par la structure chimique représentée dans la figure ci-dessous [17, 18]:

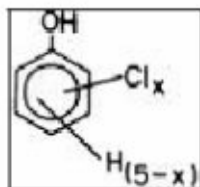


Figure I.4 : Structure chimique générale du chlorophénol.

Où x : varie de 1 à 5. On compte 19 congénères des chlorophénols dans le tableau (I.6)

Tableau I.6 : Les différents chlorophénols

Mono chlorés	Di chlorés	Trichlorés	tetrachlorés	pentachlorés
2-chlorophénol	2,3-dichloro	2, 3,4- trichloro	2, 3, 4,5- tétra	pentachloro
3- chloro	2,4- dichloro	2, 3,5- TCP	2, 3, 4,6 – tétra	
4- chloro	2,5- dichloro	2, 3,6- TCP	2, 3, 5,6- tétra	
	2,6- dichloro	2, 4,5- TCP		
	3,4- dichloro	2, 4,6- TCP		
	3,5- dichloro	3, 4,5- TCP		

:

Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (point de fusion allant de 33 à 191°C), sauf le 2- chlorophénol, un liquide dont le point de fusion est 9°C.

- Ces composés sont solubles dans les solvants organiques.
- Leurs solubilités dans l'eau diminuent avec l'augmentation du nombre de chlore, en particulier celle du penta chlorophénol.
- Leurs pressions de vapeurs sont faibles dans le cas des composés à poids moléculaires élevé.

Parmi les chloro phénols, le 2- chlorophénol, ses propriétés physico-chimiques sont classées dans le tableau (I.7) :

Tableau I.7: Propriétés physico-chimiques du 2-chlorophénol.

Propriété	2-chlorophénol
Formule brute	C ₆ H ₅ ClO
Masse molaire (g/mole)	128.56
Couple (2-C.P/2-C.Penolate)	8.56
Solubilité (g/l)	28
Température de fusion (°C)	9
Densité	1.262
Pureté (%)	98

I.9. Pollution par les phénols et ses dérivées

Les phénols et leurs dérivés sont considérés comme un indice de pollution d'une eau, leur nuisance la plus marquante et le goût de chlorophénols qui apparaît dans l'eau en présence de chlore pour des teneurs extrêmement faibles de ces produits. Si normalement il suffit de réduire la teneur en phénol pur à 1 µg/l pour être à l'abri des goûts, on peut dans certains cas déceler encore des traces de goûts de chlorophénols à la boisson avec une teneur de 0.1 à 0.01 µg/l.

Le seuil de détection organoleptique des chlorophénols est largement inférieur aux valeurs qui seraient dangereuses pour la santé du consommateur ; on éliminera donc ces substances jusqu'à les rendre indétectables au goût.

Les dérivés du phénol ont une biodégradabilité variable suivant leurs compositions. Les doses maximales rencontrées dans les eaux de rivières. Bien que perceptibles au goût, ne seraient pas toxiques [19].

I.10. Discussion des différentes méthodes d'épuration d'eau

Divers méthodes ont été développées : chimiques, biologiques et physico-chimiques pour diminuer ou supprimer les nuisances de produits phénoliques contenues dans les eaux [20].

I.10.1. Traitement chimique

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des produits organiques dangereux, présents en faibles concentrations, comme prétraitement avant les procédés biologiques. Parmi ces procédés, on distingue le procédé d'ozonation.

1. Ozonation (O₃)

Depuis quelques années, l'ozone est de plus en plus utilisé pour la désinfection de l'eau potable. L'ozone est un gaz dense, de couleur bleue ; c'est un agent oxydant plus énergétique que le chlore ($E^\circ(\text{O}_3) = 1,9 > E^\circ(\text{Cl}_2) = 1,36 \text{ V}$).

Il sert à dégrader des composés organiques (alcènes, phénols,...) et permet aussi de précipiter certains réducteurs comme le fer ou les sels de manganèse à l'état d'oxydes insolubles.

Toutefois, l'ozonation présente certains inconvénients comme la préparation et l'utilisation de l'ozone ainsi que le coût élevé de l'opération [20].

I.10.2. Traitement biologique

La biodégradation des phénols naturels est en général très bonne, de sorte qu'une accumulation dans la flore ou la faune est peu probable. La dégradation par des bactéries est intégrale jusqu'à formation d'acide humique. En revanche, la dégradation des phénols synthétiques est plus faible, car nombre d'entre eux ont une action bactéricide. Plus les phénols contiennent d'atomes de chlore ou d'azote, plus leur toxicité est forte.

Par épuration biologique, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence de l'oxygène et anaérobies sans oxygène [21].

1. Traitement aérobie

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'à minéralisation. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation [20].

2. Traitement anaérobie

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en DCO et le méthane formé peut être récupéré et utilisé comme énergie de chauffage [20].

I.10.3. Traitements physico-chimiques

1. Traitement électrochimique

L'oxydation électrochimique est l'une des techniques d'élimination les plus efficaces des polluants organiques et inorganiques dans les rejets industriels. Cette technique ne nécessite pas l'ajout de produits chimiques et ne génère pas de résidus organiques après traitement. [20].

2. Coagulation- Flocculation

La turbidité et la couleur d'une eau sont principalement causées par des particules très petites, dites particules colloïdales. Ces particules qui peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes, peuvent même traverser un filtre très fin. Par ailleurs, puisque leur concentration est très stable, ces particules n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres. Pour éliminer ces particules, on a recours aux procédés de coagulation et de flocculation.

2.1. Coagulation

La charge électrique et la couche d'eau qui entourent les particules hydrophiles tendent à éloigner les particules les unes des autres et, par conséquent, à les stabiliser dans la solution. Le but principal de la coagulation est de déstabiliser ces particules pour favoriser leur agglomération. On peut obtenir cette déstabilisation par :

- Compression de la double couche ;
- Adsorption et neutralisation des charges ;
- Emprisonnement des particules dans un précipité ;
- Adsorption et pontage.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules et pour produire un floc sont :

- La sulfate d'alumine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
- L'aluminate de sodium NaAlO_2
- Chlorure d'aluminium AlCl_3 [21].

2.2. Flocculation

Après avoir été déstabilisées, les particules colloïdales ont tendance à s'agglomérer lorsqu'elles entrent en contact les unes avec les autres. Le taux d'agglomération des particules dépend de la probabilité des contacts et de l'efficacité de ces derniers. La flocculation a justement pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules, lesquels sont provoqués par la différence de vitesse entre ces particules. Cette différence de vitesse peut être imputable :

- Au mouvement brownien des particules ;

- Au déplacement d'une partie du fluide [21].

I.6.4. L'adsorption

L'adsorption consiste à fixer des ions ou des molécules sur une surface solide par divers mécanismes de surface. Puisqu'elle est principalement l'objet de ce travail, elle nécessite un examen plus en détails dans le prochain chapitre.

Chapitre II

Théorie de L'adsorption Solide-Liquide

CHAPITRE II

THEORIE DE L'ADSORPTION

LIQUIDE – SOLIDE

II.1. Introduction

Les procédés de transfert liquide-solide sont basés sur des mécanismes physico-chimiques de transfert du soluté sous forme soluble vers une phase solide.

Les mécanismes responsables de ce transfert peuvent être : la précipitation, l'échange d'ions, l'électrolyse et l'adsorption.

D'une façon générale, ces procédés de transfert liquide-solide sont relativement mal adaptés à un recyclage continu des solutés. Ils ont par contre l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre. Les travaux actuels visent à étendre leurs possibilités vers des concentrations résiduelles en polluants solubles les plus faibles possibles de façon à satisfaire les nouvelles spécifications d'épuration des eaux usées [22].

II.2. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophylie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [23].

II.3. Types d'adsorption

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 [23].

II.3.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [23].

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol⁻¹ tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface d'adsorption peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé.

II.3.2. Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal.mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [23].

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface d'adsorption est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique [23].

II.4. Théorie de répartition des charges à l'interface solide-liquide

En général, la surface d'une particule porte des charges provenant de la dissociation des sites ioniques ou de l'adsorption. Ces charges sont compensées dans la solution par accumulation des petits ions de signe opposés et l'ensemble constitue la couche double diffuse [24]. Par exemple dans l'eau, les matières en suspension portent généralement des charges négatives, dites primaires, et qui attirent à leur tour des ions positifs accompagnés d'une faible quantité d'ions [23].

La couche double est décomposée en couche fixe et couche diffuse, selon le modèle de Stern, et la variation de potentiel correspondant. Ces charges induisent des forces de répulsion (force de Coulomb) entre les particules et sont un élément de stabilisation de l'état dispersé. Ces forces répulsives de coulomb sont, en partie, compensées par des forces d'attraction de London-van der Waals qui n'interviennent effectivement qu'à de très faibles distances [24].

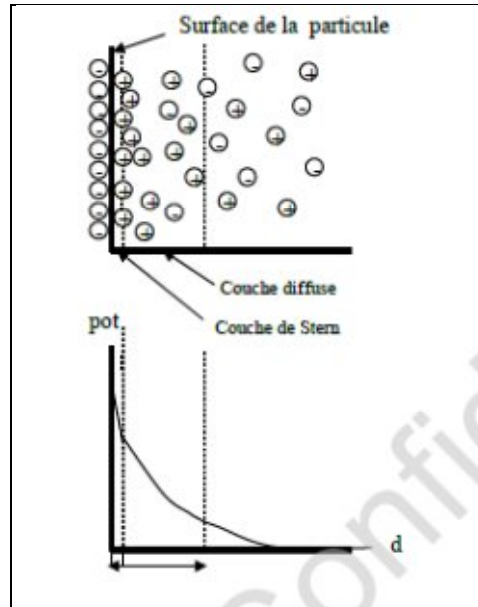


Figure II.1 : Répartition de charge à l'interface solide-liquide.

II.5. Les étapes de l'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant [23]. L'adsorption peut être décomposée en trois étapes suivantes :

- 1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté 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.
- 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, Comme la montre la figure (II.2) :

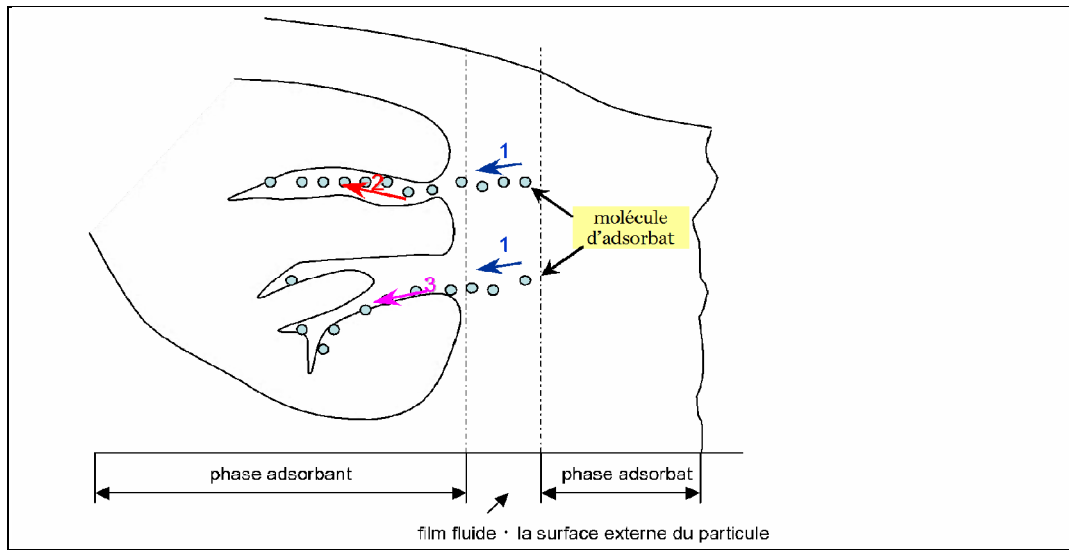


Figure II.2 : Les étapes de l'adsorption.

II.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont : l'adsorbant, l'adsorbant et la température d'adsorption.

- **L'adsorbant**

Son influence peut être liée aux dimensions des pores, à la surface spécifique [25].

- **Dimensions des pores**

Son rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans les limites plus vastes que les dimensions des particules de gaz.

Ainsi, le bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses, est adsorbé 4 fois plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fins [26].

- **Nature de l'adsorbant**

On peut classer les adsorbants en :

- Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exp : charbon, graphite, talc, etc.).
- Adsorbants polaires, qui adsorbent 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 [26].

- **l’adsorbat**

L’adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi : les composés aromatiques s’adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone [26].

- **Température**

L’adsorption est un phénomène exothermique. En pratique, il n’y a pas de modification significative dans l’intervalle 5-20°C. La quantité adsorbée à l’équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l’adsorption libère une chaleur d’adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures [27].

- **pKa**

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d’acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). En général, ce dernier est inférieur d’environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu’il ne peut pas être facilement modifié [27].

II.7. Les principaux adsorbants industriels

Certains adsorbants sont assez courants même à l’échelle industrielle et à titre d’illustration on peut citer des exemples tels que :

II.7.1. Les charbons actifs

Sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d’un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d’activation dument contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallins forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores (< 2 nm) aux mésopores (2 à 50 nm) et aux macropores (> 50 nm). Les charbons actifs utilisés

pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures [27].

II.7.2. L'alumine (Al_2O_3 , $n\text{H}_2\text{O}$)

Les aluminés activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3 , $0.5\text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les aluminés activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [28].

II.7.3. Le gel de silice (SiO_2 , $n\text{H}_2\text{O}$)

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [28].

II.7.4. Les zéolites

Ce sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchainements de tétraèdres de SiO_4 et AlO^+ . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des motifs réguliers grâce à des atomes d'oxygène mis en commun. Cela forme des super-réseaux cristallins contenant des pores de taille moléculaire, formés entre des fenêtres, dans lesquels les molécules étrangères peuvent pénétrer.

La structure microporeuse est donc déterminée par les réseaux cristallins si bien qu'elle est complètement uniforme sans distribution de taille. De nombreuses structures différentes de zéolites existent selon la manière dont sont arrangées les unités élémentaires (qui sont composées des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4) [27].

II.7.5. Les adsorbants à base de polymères organiques

Ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques . ce sont généralement méso poreux.

Le tableau (II.1) regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques adsorbants

Tableau II.1 : Principales caractéristiques de certains adsorbants

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Tailles des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique (kg/m ³)
Charbons actifs	400 – 2000	1.0 – 4.0	0.4 – 0.8	300 – 600
Zéolites	500 – 800	0.3 – 0.8	0.3 – 0.4	600 – 750
Gel de silice	600 – 800	2.0 – 5.0	0.4 – 0.5	700 – 800
Alumines activées	200 – 400	1.0 – 6.0	0.3 – 0.6	800 – 950
Adsorbants à base de polymères	100 – 700	0.4 – 20	0.4 – 0.6	400 – 700

II.8. Critères de sélectivité des adsorbants [28]

a) Capacité

Il s'agit des quantités adsorbées des constituants lourds à éliminer dans les conditions de l'alimentation. Plus ces capacités sont grandes, plus les productivités seront importantes et moins les couts d'investissement seront élevés.

b) Sélectivité

Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport d'autres constituants. Plus ces sélectivités sont grandes, plus la séparation sera facile et plus les procédés seront performants au niveau des rendements.

c) Cinétiques

La recherche des milieux couts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les invesstissements. De ce fait, un bon adsorbant doit donc posséder non seulement des propriétés thermodynamiques intéressantes mais aussi des propriétés cinétiques satisfaisantes.

d) Résistances mécanique, chimique et thermique

Les adsorbants doivent être résistants à l'attrition , au changement de conditions opératoires (pression et température) et aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.

e) Coûts de fabrication

Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

II.9. Les modèles d'isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbés par unité de masse d'adsorbant et la concentration de soluté en solution. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essai de laboratoire effectués à une température constante.

La quantité adsorbée à l'équilibre est fonction de la concentration du soluté à l'équilibre en solution et peut être formulée par :

$$q_e = \frac{x}{m} = f(C_e) \quad (\text{II.1})$$

Avec :

x : masse adsorbée en mg/l (à l'équilibre) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

x/m : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : concentration dans la phase liquide en mg/l (à l'équilibre).

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer qu'une quantité limitée de substance : elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas pris en compte expliqué par tous les modèles d'isotherme, nous n'exposerons ce qui de suite les isothermes les plus connues.

II.9.1. Isotherme de Langmuir

Ce modèle décrit quantitativement la formation d'une adsorption monocouche sur la surface extérieure de l'adsorbant et après qu'aucune autre adsorption a lieu. Le Langmuir représente la distribution d'équilibre de l'adsorbant entre la phase solide et la phase liquide. L'isotherme de Langmuir le plus modèle largement utilisé, sur la base des hypothèses suivantes [29]:

- ❖ adsorption monocouche.
- ❖ L'Adsorption a lieu sur les sites homogènes spécifiques sur l'adsorbant.

- ❖ Une fois un polluant occupe dans un site; aucune autre adsorption peut avoir lieu dans ce site.
- ❖ l'énergie d'adsorption est constante et ne dépend pas du degré d'occupation d'un des sites actifs d'adsorbant.
- ❖ La résistance de l'inter-moléculaire
- ❖ L'adsorbant a une capacité limitée .
- ❖ Tous les sites sont identiques et énergiquement équivalent.
- ❖ L'adsorbant a une structure homogène.
- ❖ Il n'y a pas d'interaction entre molécules adsorbées sur des sites voisins

Sur la base de ces hypothèses, L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{II.2})$$

La forme linéaire s'écrit comme suit :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_e} \quad (\text{II.3})$$

Où :

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : Concentration massique à l'équilibre (mg/l) ;

b : Constante d'équilibre (l.mg⁻¹) ;

q_m : Capacité maximale d'adsorption sur une monocouche (mg/g) ;

II.9.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique utilisé pour décrire les systèmes hétérogènes, il est représenté par [30]:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.4})$$

Où K_f et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car x croît sans limite si C croît. Il est linéarisable en coordonnées logarithmique sous la forme suivante :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (\text{II.5})$$

Avec :

K_f : Constante de Freundlich (mg/g)/(mg/l)ⁿ

1/n : Intensité d'adsorption

L'isotherme de Freundlich repose sur l'hypothèse de l'hétérogénéité de l'énergie de surface.

II.9.3. Isotherme de BET (Brunauer – Emmett – Teller)

Ce modèle plus récent admet la formation de multicouches d'adsorbat, et rend compte également du phénomène de saturation. Il fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration C_s de saturation. Il est représenté par l'équation suivante [31] :

$$q_e = \frac{K q_m \left(\frac{C_e}{C_0} \right)}{\left(1 - \frac{C_e}{C_0} \right) \left[1 + (K - 1) \frac{C_e}{C_0} \right]} \quad (\text{II.6})$$

q_m , q_e et C_e ont été déjà définis précédemment.

avec :

C_0 : concentration massique initiale de l'adsorbat (mg/l);

K : constante de B.E.T

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci-dessous :

$$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{K - 1}{q_m K} \right) \left(\frac{C_e}{C_0} \right) \quad (\text{II.7})$$

L'isotherme B.E.T a peu d'application en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par azote gazeux.

En conclusion, Langmuir repose sur des hypothèses rarement satisfaites, mais il reste le plus utilisable. Freundlich est fort proche de Langmuir aux concentrations moyennes, vu son adéquation à décrire les résultats expérimentaux. En revanche, Freundlich est fort proche de Langmuir. Les trois principaux modèles sont linéarisables en construisant un graphique aux dimensions appropriées [31].

II.9.4. Isotherme de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement, n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement [31] ;

Cette linéarité peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface

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

$$qe = \frac{RT}{b} \log(A) + \frac{RT}{b} \log(Ce) \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$\frac{RT}{b}$: Constante de Temkin (mg/g)

II.10. Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide ou sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, dans le cas présent, elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux testés dans cette étude sont les suivants :

II.10.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre, la forme non linéaire est exprimée par la relation suivante [30]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.9})$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1});

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

L'intégration de l'équation (II.10) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{II.10})$$

II.10.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

L'équation représentative de la cinétique du deuxième ordre en adsorption a été établie par Ho et Mc Kay en 1999 [32], dont l'expression est la suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.11})$$

Où :

k_2 : constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ;

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation (II.11) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \quad (\text{II.12})$$

II.10.3. Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante [33] :

$$q_t = k_{\text{int}} \cdot t^{1/2} \quad (\text{II.13})$$

Où :

k_{int} : constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg/g.min}^{1/2}$)

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

La forme linéaire est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Log}(q_t) = \text{Log}(K_{\text{int}}) + \frac{1}{2} \text{Log}(t) \quad (\text{II.14})$$

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

II.10.4. Modèle d'Elovitch

Ce modèle est représenté par l'équation suivante [34]:

$$qt = \frac{1}{\beta} \times \text{Log}(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \times \text{Log}(t) \quad (\text{II.15})$$

où :

α : taux d'adsorption initiale en (mg /g min)

β : constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimiosorption en (g/mg)

Ce modèle n'apporte pas des hypothèses évidentes pour les mécanismes de rétention. Mais, il est recommandé pour des systèmes hautement hétérogènes

II.11. Conclusion

D'après ce qu'on a vu durant ce chapitre que l'adsorption solide-liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées de certains polluants solubles dans les eaux usées, elle a montré une grande capacité d'épurer l'eau.

Dans le chapitre suivant, on va s'intéresser aux travaux réalisés pour l'élimination des polluants organiques par les argiles, afin de connaître l'importance des argiles dans le domaine de traitement des eaux usées.

Chapitre III

Revue Bibliographique sur les travaux réalisés

CHAPITRE III

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

SUR

LES TRAVAUX REALISES

III.1.Introduction

De nouvelles équipes et laboratoires auront de nouvelles perspectives sur les différentes méthodes de préparation des argiles et leurs applications dans le domaine de la dépollution des eaux et de la protection des sols et des eaux souterraines en utilisant différents procédés de séparation. D'importants efforts vont être surement consentis dans cet axe.

Ce chapitre de la synthèse bibliographique a pour centre d'intérêt de recenser et surtout de discuter les plus importants travaux réalisés et publiés dans la littérature qui ont mis à profit les propriétés adsorbantes de différents matériaux naturels et/ou synthétiques d'origine minérale ou organique dans l'élimination des polluants organiques (phénol et 2-chlorophénol) . Une spécification pour l'adsorption de ces polluants sur les argiles, et particulièrement sur le kaolin, sera présentée [35].

III.2. Elimination des Chlorophénol par adsorption

De nombreux travaux ont pour objectif d'utiliser des matériaux naturels moins couteux comme adsorbant pour traiter les eaux polluées par les contaminants organiques, on va citer certains de ces adsorbants parmi les plus utilisés :

III.2.1. Le charbon actif

Le charbon actif est actuellement l'un des adsorbants les plus utilisés pour l'élimination des dérivés phénoliques en traces. De nombreuses études ont été rapportées dans la littérature comme celle de M.J.Ahmed et *al.*

Cette étude montre que l'adsorption du p-chlorophénol contenu dans une solution aqueuse par le charbon actif issu des déchets d'agriculture activé par K_2CO_3 . La capacité d'adsorption du p-chlorophénol atteint son maximum de 247.8 mg/g avec un temps de contact de 8 minutes, vitesse d'agitation de 540 tr/min, la meilleure corrélation pour les données d'équilibre pour le p-chlorophénol a été enregistrée par l'isotherme de Sips. Les données cinétiques d'adsorption ont été présentées par le modèle du pseudo second ordre [36].

J.C.Liu et *al.* ont étudié l'adsorption du 3-chlorophénol sur RSA, les résultats expérimentaux montrent clairement que la capacité d'adsorption atteint son maximum en milieu acide, cela est probablement expliqué par le fait que le 3-chlorophénol est mieux adsorbé dans sa forme moléculaire que dans la forme ionique [37].

III.2.2. Les matériaux naturels

a- Argiles

Sameer Al-Asheh et *al.* ont étudié l'adsorption du phénol sur différents types de bentonites modifiées en fonction de la température et de la concentration et du pH du milieu, les résultats obtenus montrent que la meilleure adsorption est gouvernée par un pH basique, une concentration élevée et une basse température [38].

J.Kim et *al.* ont étudié l'adsorption et la désorption des chlorophénols sur la montmorillonite organophile sous un pH contrôlé. Ils ont trouvé que les chlorophénols sont plus adsorbés et désorbés à des valeurs de pH inférieurs au pKa où la forme moléculaire est plus dominante que la forme anionique [39].

L'étude de Hawaiah Imam Maarof et *al.* a pour but l'élimination des composés phénoliques contenues dans une solution aqueuse par une montmorillonite modifiée à avec une concentration allant de (25 – 200 mg/l) à une température de 30°C. Les résultats obtenus indiquent que le pourcentage d'élimination du phénol, 3-chlorophénol et l'o-crésol à l'équilibre est de 70.97 et 88% à l'équilibre respectivement.

La capacité maximale d'adsorption de la montmorillonite activée atteint 0.508 pour le phénol et 1.67 pour le 3-chlorophénol et 0.710 pour l'o-crésol. L'ordre d'affinité est le suivant :

3-chlorophénol> o-crésol> phénol [40]

Les résultats expérimentaux de S.K.Behera et *al.* Indiquent que la capacité d'adsorption du charbon actif, kaolin et la montmorillonite pour l'élimination de triclosan est favorisée en milieu acide.

Aux pH faibles, la capacité d'adsorption diminue en augmentant la force ionique et cela est probablement dû au blocage des sites actif de l'adsorbant [41].

III.3. Effet du traitement par acide sur l'élimination des polluants organiques par les argiles

A.Yildiz et *al.*, ont étudié l'adsorption de l'aniline, le phénol et les chlorophénols sur la bentonite pure et la bentonite modifié par : HNO₃, EDTA et HDTMA. Les études ont montré que la capacité d'adsorption des bentonites organophiles est plus importante que celle de la bentonite traitée par l'acide nitrique et la bentonite pure [42].

L'étude de l'élimination du phénol par la montmorillonite brute et activé étudiée par Djebbar et *al.*, montre clairement que la capacité d'adsorption du phénol sur la montmorillonite activée par l'acide chlorhydrique (1 M) est supérieure à celle sur la montmorillonite brute et favorisée en milieu acide (pH = 4) [43].

III.4. Conclusion

A partir de cette revue bibliographique, il peut être constaté qu'un grand nombre de matériaux naturels peuvent être utilisés comme adsorbants pour la dépollution des eaux usées riches en polluants organiques. Les argiles occupent une place importante dans ce domaine et ont fait preuve de leurs efficacités en particulier dans l'élimination des dérivés phénoliques (2-chlorophénol), élément considéré dans ce travail.

Chapitre IV

Méthodologie Expérimentale

CHAPITRE IV

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

IV.1. Introduction

Notre travail expérimental est basé essentiellement sur l'étude de l'adsorption sur le kaolin du phénol et du 2- chlorophénol en solution aqueuse.

Une description du matériel et des produits chimiques utilisés a été citée ci après, ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour suivre la rétention du 2-chlorophénol et du phénol par le kaolin.

IV.2. La spectrométrie d'absorption ultraviolette

Plusieurs techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction entre la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le visible a toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mettre en évidence sa présence (analyse qualitative) et en connaître la concentration (analyse quantitative). Pour accroître les possibilités d'utilisation et dans certains cas la sensibilité, le domaine a été assez rapidement étendu à l'ultraviolet mais la construction de l'équipement s'en est trouvée être un peu plus complexe. Cette spectrométrie d'absorption est couramment appliquée en analyse minérale, et en milieu organique. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, par contre son exploitation pour l'analyse quantitative est intense, par application de la loi de Beer-Lambert [44 ,45].

IV.2.1 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.

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{éle}} + \Delta E_{\text{vib}} \quad (\text{IV.1})$$

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 [44, 45].

IV.3. La loi d'absorption

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 qui s'exprime sous la forme :

$$A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = K_2 \cdot C \cdot l \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

A : Absorbance

I : Intensité du faisceau émergent

I_0 : Intensité du faisceau incident

K_2 : Coefficient spécifique d'absorptivité massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($\text{l.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$)

C : Concentration massique du composé dosé (g.l^{-1})

l : Epaisseur de la cuve (cm)

On peut écrire :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

$C = c/M$: Concentration en quantité de matière (mol.l^{-1})

l : Epaisseur de la cuve (cm)

M : Masse molaire (g/mol)

$\epsilon = M.k$: Coefficient spécifique d'absorptivité molaire ($\text{cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux [44, 46].

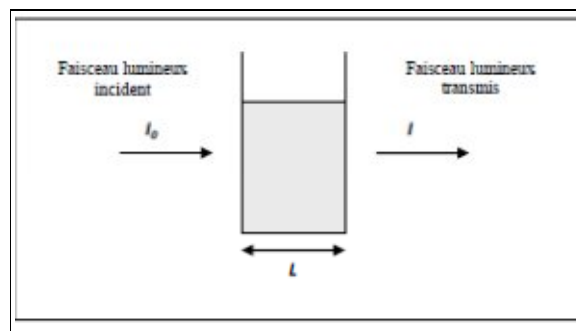


Figure IV.1 : Principe de la loi de Beer-lambert.

IV.3.1. Validité de la loi de Beer-lambert

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 [47].

IV.3.2. Préparation des échantillons

Le plus souvent, l'échantillon est étudié en solution dans une cuve à faces parallèles. La concentration est donc le principal paramètre et, comme les coefficients spécifiques d'absorbance molaire sont en général très grands la solution est assez diluée (concentration de 10^{-2} à 10^{-6} g.l⁻¹). Le choix des solvants est vaste, en particulier en ce qui concerne les hydrocarbures saturés. L'eau distillée est le solvant le plus utilisé. Elle doit être dégazée pour éviter la formation des bulles qui diffuseraient le rayonnement incident et fausseraient les mesures [44].

IV.5. Méthodologie expérimentale

IV.5.1. Principe

Dans le but de l'élaboration, des adsorbants moins coûteux et efficaces pour la rétention des polluants organiques, cette étude repose sur la valorisation d'un adsorbant naturel qui est le kaolin local. Cette argile a été modifiée par trois traitements chimiques effectués au niveau de laboratoire.

a) L'adsorbant

L'argile utilisée dans cette étude est le kaolin de Tamazert (gisement de Tamazert à proximité d'El Milia dans l'Est Algérien).

Notre adsorbant est obtenu sous forme de petits morceaux (sous formes de la craie), le protocole expérimental suivi est le suivant :

- ✓ Le kaolin a été lavé et séché puis pesé;
- ✓ broyé dans un broyeur ;
- ✓ séché à 105°C pendant 24 h.
- ✓ Conservé dans un dessiccateur.

L'argile obtenue a subi par la suite différents traitements tels que :

1. Traitement avec l'acide chlorhydrique

L'échantillon a été nettoyé et broyé ensuite mis en contact avec de l'acide chlorhydrique HCl à des différents concentrations (1 ; 0.5 et 0.25M)

Le mélange est homogénéisé et laissé au repos à température ambiante pendant 24 h.

Le culot obtenu ainsi est filtré, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à pH = 7.

Le solide est séché à 70°C pendant 24 h.

L'argile traitée est broyée et conservée

2. Traitement avec la soude caustique

Même protocole a été suivi, en utilisant l'hydroxyde de sodium (NaOH)

3. Traitement avec le chloroforme

- Le kaolin brut a été nettoyé, broyé et mis en suspension pendant 72 h dans du chloroforme (10 ml/g du solide) ;
- La suspension est ensuite filtrée, rincée et séchée à 105°C ;
- L'hydrolyse acide a été réalisé avec une solution de HCl (1M) (10 ml/g du solide) pendant 24 h ;
- Après filtration, le solide est rincé à l'eau distillée jusqu'à obtention d'une solution de pH neutre ;
- Un traitement alcalin de 6 h dans une solution de NaOH (0.1 M) (10 ml/g du solide) ;
- Lavage avec l'eau jusqu'à un pH neutre ;
- Le solide est mélangé avec l'acide nitrique (0.05M) (10 ml/g du solide) ; Puis lavé à l'eau distillée jusqu'à un pH neutre ensuite filtré et séché.

b) Les solutions

1- Le phénol

La solution du phénol a été préparée à partir du phénol solide (forme cristalline blanchâtre) fourni par *Cheminova International SA* (Espagne). Les différentes caractéristiques de ce composé sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Les Propriétés physico-chimiques du phénol

Pureté	99%
Poids moléculaire	94.11
pH (5% eau)	4.8-6.0
Point d'ébullition	180-182°C
Point de solidification	40.5°C
Densité	1.07 g/cm ³

2- Le 2-chlorophénol

La solution du 2- chlorophénol a été préparée à partir d'une solution commerciale de 2-chlorophénol fourni par *Cheminova International SA* (Espagne). Ses différentes caractéristiques sont les suivantes :

Pureté (%)	98%
Poids moléculaire	128.56
Densité	1.26

- La solution mère du 2- chlorophénol est de concentration 1 g/l .
- La solution mère du phénol est de concentration 500 mg/l.
- Les solutions étudiées sont préparées par dilutions successives de la solution mère jusqu'à l'obtention des concentrations désirées. Le pH des solutions est ajusté avec de l'acide chlorhydrique HCl 0.1N (ou 1N) et la soude caustique NaOH 0.1N (ou 1N), tout en mesurant ses valeurs à l'aide d'un pH mètre de type pHM210 (Standard PH-MÈTRE MeterLab).

- La préparation des solutions étalons du phénol et du 2- chlorophénol à partir de la solution mère de 500 mg/l et 1 g/l de façon successive, a servi à l'établissement de la courbe d'étalonnage permettant ainsi la lecture des absorbances et la détermination des concentrations.

Pour le phénol et le 2- chlorophénol, l'analyse quantitative a été réalisée par la spectroscopie dans l'ultraviolet UV.

IV.5.2. Protocole suivi et détermination des concentrations

- Toute la verrerie utilisée est nettoyée avec de l'acide nitrique et rincée par de l'eau distillée ;
- Préparation d'une suspension adsorbant-solution dans un rapport solide/liquide égale à 1 g/l ;

Le mode opératoire suivi pour les essais en batch est le suivant :

- 0.05 g d'argile sont mélangés avec 50 ml d'une solution du 2- chlorophénol (ou de phénol) ;
- Mise sous agitation pendant 2 heures de temps à la température ambiante de $(19 \pm 2^\circ\text{C})$ et avec une vitesse modérée ;
- Prélèvement à l'aide d'une seringue d'un volume de 5ml de la suspension à différents temps de la réaction ;
- Filtration de la suspension à l'aide des filtres milli pores de $0.2 \mu\text{m}$;
- Le dosage des filtrats a été effectué par la spectrophotométrie UV-Visible ;
- Détermination de la capacité de recouvrement de l'adsorbant pour le phénol et le

2- chlorophénol par l'application de la relation suivante :

$$q = (C_0 - C) * V / m \quad \text{(IV.4)}$$

Où :

q : la capacité d'adsorption en mg/g à un instant t ;

C_0 : la concentration initiale en mg/l ;

C : la concentration à un instant t en mg/l ;

V : le volume de la solution étudiée en l ;

m : la masse du support en mg.

IV.6. Analyse du phénol et du 2- chlorophénol par UV-Visible

Le spectre d'absorption du phénol révèle l'existence d'une bande d'absorption maximale correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{\max}=269.6 \text{ nm}$)

Pour le 2-chlorophénol, λ_{\max} a été trouvée égale à 273 nm.

L'établissement de la courbe d'étalonnage et le suivi de l'évolution de la concentration résiduelle de notre polluant au cours de son adsorption sur le kaolin, sont réalisés grâce à un spectrophotomètre UV visible de type : **Lampda 25 UV/VIS Spectrometer**.

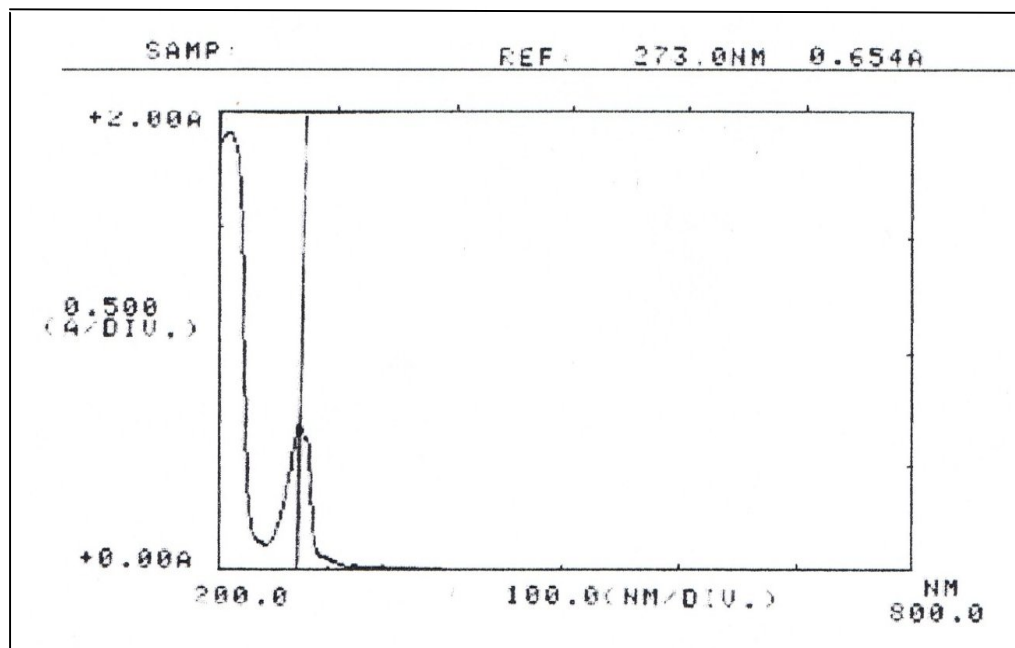


Figure VI.2 : Spectrophotomètre UV visible pour le 2- chlorophénol.

$C_0 = 20 \text{ mg/l}$, pH = de 2 à 10 ($\lambda = 273.0 \text{ nm}$).

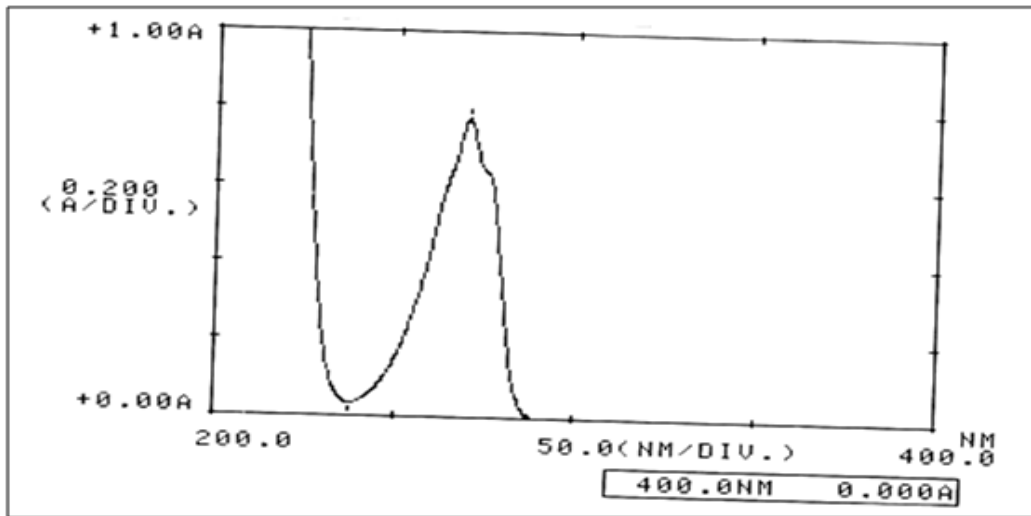


Figure IV.3: Spectrophotomètre UV visible pour le phénol

($\lambda = 269.6$ nm). $C_0 = 20$ mg/l, pH = 6.14.

Après avoir expliqué le plan de travail expérimental suivi et le principe de fonctionnement de la méthode d'analyse des échantillons pollués, on entamera les techniques de caractérisation des adsorbants kaolintiques et les résultats issus de l'application de ces derniers ainsi que leurs discussions.

Chapitre V

Résultats et Discussions

Section A

Caractérisation des argiles testées

SECTION A: CARACTERISATION DES ARGILES TESTEES

V.A.1. Introduction

Bien que l'objectif principal de ce travail consiste en une étude macroscopique des capacités de rétention des adsorbants testés, une bonne compréhension des propriétés correspondantes nécessite plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques. Ces caractéristiques permettront de mieux comprendre et interpréter les comportements des adsorbants, qui se manifestent lors des tests de dépollution.

Dans ce chapitre, différentes techniques utilisées pour la caractérisation de l'adsorbant qui est le kaolin seront décrites. Les résultats issus de cette caractérisation vont être aussi présentés et discutés.

V.A.2. Présentation du kaolin utilisé

Le kaolin dans son état naturel, possède un caractère hétérogène (sous forme de petits morceaux).

L'argile de base utilisée dans cette étude est le kaolin de Tamazert (gisement de Tamazert à proximité d'El Milia dans l'Est Algérien). Bien que préalablement traitées en usine, cette argile présente quelques impuretés qu'il est nécessaire de supprimer par un traitement chimique approprié. Suivant la fiche technique du kaolin, sa composition chimique est illustrée dans le tableau (V.A.1) :

Tableau V.A.1: Composition chimique du kaolin brut.

Constituants	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Fluor	Carbon total
% massique	35.9	48.1	0.98	0.40	1.5	< 0.1	< 250 ppm	< .25

Ces résultats montrent que la silice (SiO₂) et l'Alumine (Al₂O₃) sont les éléments majoritaires du kaolin brut, ainsi que l'oxyde fer et dioxyde de titane et l'oxyde de potassium (K₂O), d'autres éléments à l'état de traces existent aussi, tels que le fluor.

V.A.3. L'analyse granulométrique

L'analyse granulométrique est effectuée grâce à une colonne de série de tamis (0.56 mm, 0.28 mm, 0.22 mm, 0.16 mm, 0.112 mm)

On emboîte les tamis les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante du bas de la colonne vers le haut. En partie inférieure, on dispose un fond étanche qui permettra de récupérer les grains pour une analyse complémentaire. Un couvercle sera disposé en haut de la colonne afin d'interdire toute perte des particules fines pendant le tamisage.

Une quantité (P_0) du kaolin broyé et séchée dans l'étuve à 105 °C, ensuite versée en haut de la colonne de tamis, celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique.

On appellera tamisât le poids du matériau passant à travers un tamis donné et refus le poids de matériau retenu (P) par ce même tamis. Le refus tamis (RT) est calculé selon la formule :

$$RT (\%) = \frac{P_0 - P}{P_0} \times 100 \quad (\text{V.A.1})$$

$$\text{Le tamisât (passant cumulé)} = T (\%) = 100 - RT$$

Les résultats de l'analyse granulométrique sont regroupés dans le tableau (V.A.2)

Tableau V.A.2 : Résultats de l'analyse granulométrique du kaolin brut et broyé

Dimensions (mm)	Passant cumulé (%)	Refus cumulé (%)
$d > 0.56 \text{ mm}$	100	-
$0.56 > d \geq 0.28 \text{ mm}$	86.52	13.48
$0.28 > d \geq 0.22 \text{ mm}$	80.54	19.46
$0.22 > d \geq 0.16 \text{ mm}$	76.52	23.48
$0.16 > d \geq 0.112$	63.4	36.6
$d < 0.112$	34.5	65.5
	-	100

Les résultats sont aussi représentés graphiquement par une courbe granulométrique cumulative donnée dans la figure (V.A.1)

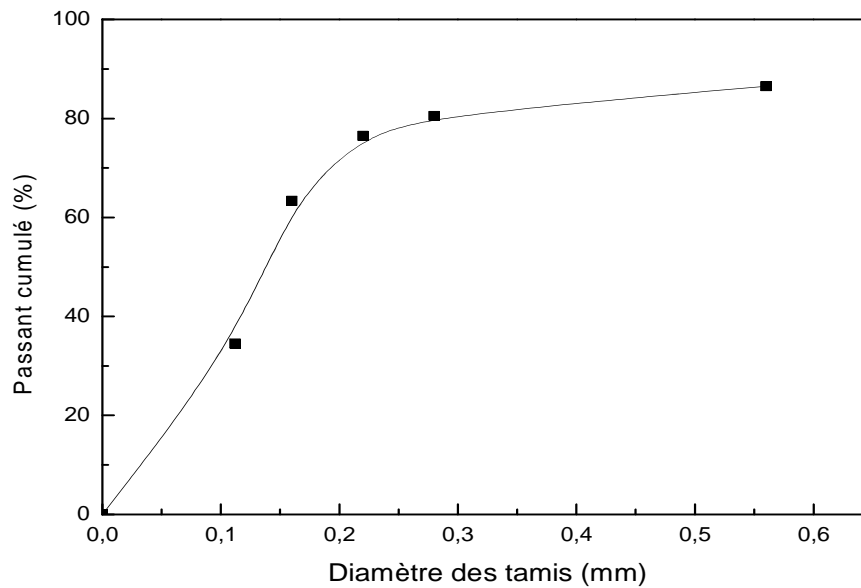


Figure V.A.1: Courbe granulométrique du kaolin brut et broyé.

La figure (V.A.1) représente la courbe granulométrique cumulative du kaolin dans son état brut, on remarque qu'environ 34.5% des grains ont un diamètre inférieur à 0.112 mm.

Sachant que :

d_{10} : diamètre de 10% de l'échantillon (mm) ;

d_{50} : diamètre de 50% de l'échantillon (mm) ;

d_{60} : diamètre de 60% de l'échantillon (mm) ;

Le coefficient d'uniformité, qui est défini par la relation suivante

$$CU = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (\text{V.A.2})$$

Le tableau (V.A.3) regroupe les résultats obtenus pour l'étude granulométrique du kaolin brut :

Tableau V.A.3: Paramètres granulométriques du kaolin brut et broyé.

PARAMETRES	VALEURS OBTENUES
d_{10} (mm)	0.025
d_{60} (mm)	0.150
CU	0.83

V.A.3.1. L'analyse complète de l'adsorbant utilisé

En vue de déterminer la composition du support utilisé, des analyses physico-chimiques ont été effectués au niveau de l'A.N.R.H de Constantine.

L'échantillon d'argile broyé a été mis en contact avec l'eau distillée pendant 24 heures et la solution obtenue a été dosée, les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (V.A.4)

Tableau V.A.4 : Analyse physico-chimique du kaolin brut et broyé.

Paramètres	Kaolin Brut	
	Valeur	Valeur
pH	7.16	7.16
T (°C)	16.90	16.90
Conductivité (µS/cm)	20.00	20.00
Résidu sec à 105°C	48.00 (mg/l)	48.00 (mg/l)
Nitrates (NO ₃ ⁻)	0.00 mg/l	0.00 méq/l
Calcium (Ca ²⁺)	3.26 mg/l	0.163 méq/l
Magnésium (Mg ²⁺)	0.58 mg/l	0.047 méq/l
Sodium (Na ⁺)	3.00 mg/l	0.1304 méq/l
Potassium (K ⁺)	1.00 mg/l	0.0255 méq/l
Carbonates (CO ₃ ²⁻)	0.00 mg/l	0.00 méq/l
Bicarbonates (HCO ₃ ⁻)	6.10 mg/l	0.1 méq/l
Sulfates (SO ₄ ²⁻)	6.00 mg/l	0.125 méq/l
Chlorures (Cl ⁻)	5.00 mg/l	0.1408 méq/l

Les résultats obtenus montrent que le kaolin utilisé à l'état brut possède un caractère neutre. Vu que le pH de la solution après lessivage de 24 heures est de 7.16.

En plus, ceci peut être confirmé par le calcul de la somme des cations et des anions en solution qui ont été trouvés équivalents :

$$\Sigma \text{Cations} = 0.366 \text{ méq/l} \quad ; \quad \Sigma \text{Anions} = 0.3658 \text{ méq/l}$$

On peut aussi remarquer que la pollution exogène, représentée par les nitrates, est absente.

V.A.4. Détermination de la teneur en eau

En contact permanent avec l'air ou par leurs stockages, les solides se chargent par une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau dans la structure et sur la surface du solide. L'évaluation du taux d'humidité peut être indicative du caractère hydrophile du solide.

- **Mode opératoire**

5g d'adsorbant broyé ont été pesés, placé dans un creuset puis mis dans l'étuve à 105°C pendant une heure de temps. Après séchage, l'échantillon obtenu a été placé pour refroidir dans un dessiccateur pendant 30 minutes, Après, il est repèsé.

La relation (V.A.3) permet d'obtenir le taux d'humidité relatif pour l'adsorbant.

$$H\% = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \times 100 \quad (\text{V.A.3})$$

P₁: Le poids du creuset rempli, avant séchage, en grammes.

P₂: Le poids du creuset rempli, après séchage, en grammes.

Tableau V.A.5: Paramètres relatifs à la mesure du Taux d'humidité du kaolin brut broyé.

Adsorbants	Kaolin Brut
P ₁ (g)	5.04
P ₂ (g)	4.89
H %	5.198%

On constate que le taux d'humidité obtenu du kaolin est important, cela explique le caractère hygroscopique de cet adsorbant. Cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100°C.

V.A.5. Détermination de la porosité apparente

- **Mode opératoire**

On met dans une éprouvette de 20 ml un volume de 10 ml d'argile broyé de masse M₁. On ajoute de l'eau distillée jusqu'à atteindre le volume de 20 ml [48], en laissant décanter pendant 24 heures, La porosité apparente (ε_{app}) est déterminée par la formule (V.A.4).

$$\varepsilon_{app} = \frac{V_1}{V_t} = \frac{\left\{ \left[\frac{M_2 - M_1}{\rho_{eau}} \right] \right\}}{V_t} \quad (\text{V.A.4})$$

Avec:

ρ_{Eau} : 1 g/cm³

V_t = 15.5 ml

M_1 : Masse de solide correspondant au volume de 10 ml (g);

M_2 : Masse de la suspension (solide + eau) (g);

V_2 : Volume de l'eau absorbé (ml);

V_1 : Volume de l'eau absorbé inter et intraparticulaire (ml)

Tableau V.A.6: Paramètres relatifs à la mesure de la Porosité apparente du kaolin brut broyé.

Adsorbants	Kaolin Brut
M_2 (g)	13.2
M_1 (g)	7.7
V_2 (ml)	5.5
ε_{app}	35.48 %

V.A.6. Détermination de la densité apparente

La densité apparente est l'ensemble des parties pleines et poreuses. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée.

- **Mode opératoire**

On pèse une éprouvette. Puis, on la remplit avec le solide jusqu'à 100 ml. Ensuite la repesée.

La relation (V.A.5) permet la détermination de la densité apparente.

$$d_{app} = \frac{P_1 - P_0}{100} \quad (\text{V.A.5})$$

Où:

P_1 : Le poids de l'éprouvette remplie (g);

P_0 : Le poids de l'éprouvette vide (g).

Tableau V.A.7: Paramètres relatifs à la mesure de la Densité apparente du kaolin brut broyé.

Adsorbants	Kaolin brut
P_0 (g)	42.98
P_1 (g)	50.72
d_{app} (g/ml)	0.77

V.A.7. Détermination de la densité réelle

La densité réelle du kaolin brut broyé est déterminée par la relation suivante:

$$d_r = \frac{d_{app}}{(1 - \varepsilon_{app})} \quad (\text{V.A.6})$$

Sachant que:

d_r : Densité réelle du kaolin brut broyé (g/ml);

d_{app} : Densité apparente du kaolin brut broyé (g/ml);

ε_{app} : Porosité apparente du kaolin brut broyé.

Les résultats trouvés sont illustrés sur le tableau (V.A.8) :

Tableau V.A.8: Paramètres relatifs à la mesure de la Densité réelle du kaolin brut broyé.

Paramètres	Valeurs
d_{app} (g/ml)	0.77
ε_{app}	0.3548
d_r (g/ml)	1.193

D'après les résultats trouvés, on remarque que la densité réelle du kaolin brut broyé est supérieure à celle de l'eau, donc, on constate que le kaolin brut est plus dense que l'eau.

V.A.8. Détermination du pouvoir d'adsorption du kaolin

Le pouvoir d'adsorption du kaolin est mesuré par la détermination de sa capacité à adsorber le Bleu de Méthylène.

- **Mode opératoire**

0.3 grammes du kaolin broyé sont portés à ébullition dans 25 ml d'eau pendant 5 minutes après refroidissement de la suspension, on ajoute 1 ml d'acide sulfurique 0.5 N. Le tout est agité puis, titré avec une solution de Bleu de Méthylène de concentration de 3 g/l.

- **Le dosage**

On verse 1 ml de bleu de méthylène (BM) dans la suspension mise en agitation. Une goutte de la suspension est alors déposée sur du papier filtre. Si la tache de cette goutte présente une auréole bleue qui persiste pendant 2 minutes. Le dosage est alors considéré comme terminé. Connaissant le volume du BM, le pouvoir d'adsorption est donné par la relation suivante:

$$A_1 = \frac{C \times V}{m} \quad (\text{V.A.7})$$

Avec:

C: Concentration de la solution de Bleu de Méthylène (g/l);

V: Volume de la solution de bleu de méthylène utilisé au cours du titrage (ml);

m: masse du kaolin utilisée (g).

L'auréole de la tache persiste pour un volume de bleu de méthylène égal à 2 ml.

Pour cela, on obtient:

$$A_1 = 20 \text{ mg/g}$$

V.A.9. Analyse structurale

V.A.9.1. Diffraction des rayons X

V.A.9.1.1. Définition

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux dans le but de mettre en évidence les atomes constituant les molécules et ainsi confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro.

En 1912, le physicien Laue détermina grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayon X. [49] Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle dont pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés.

Par définition, la diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles....) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

V.A.9.1.2. Principe :

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral [49]. L'analyse du kaolin naturel et activé broyé finement a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de poudre de typedoté d'un programme **X'PERT pro**, avec un tube radiogène céramique à anticathode de cuivre.

V.A.9.1.3. Résultats obtenus par la diffraction des rayons X

L'analyse de notre adsorbant solide broyé préparé au laboratoire par rayons X a été réalisée au laboratoire de DRX de l'école nationale Polytechnique, Alger. Le diffractogramme obtenu est représenté sur la figure (V.A.2) et (V.A.3)

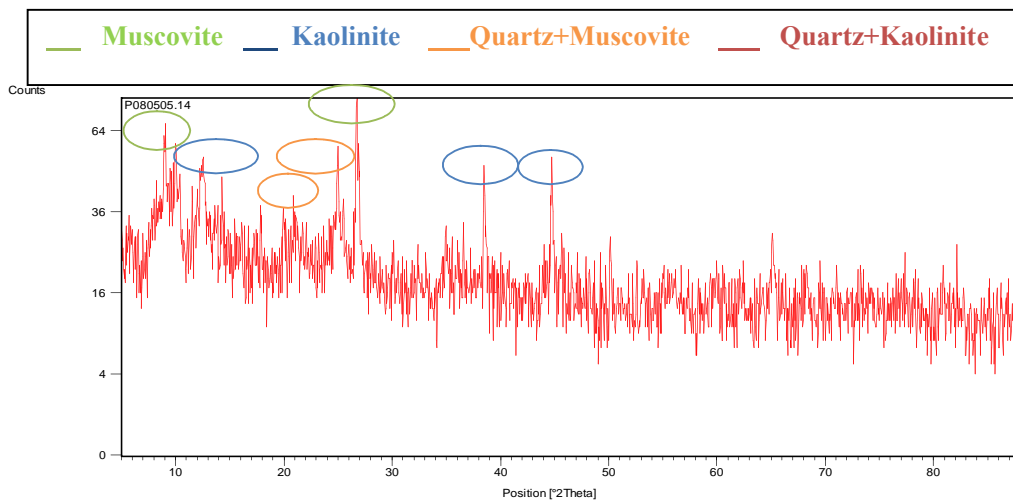


Figure V.A.2 : Diffractogramme X du Kaolin brut et broyé.

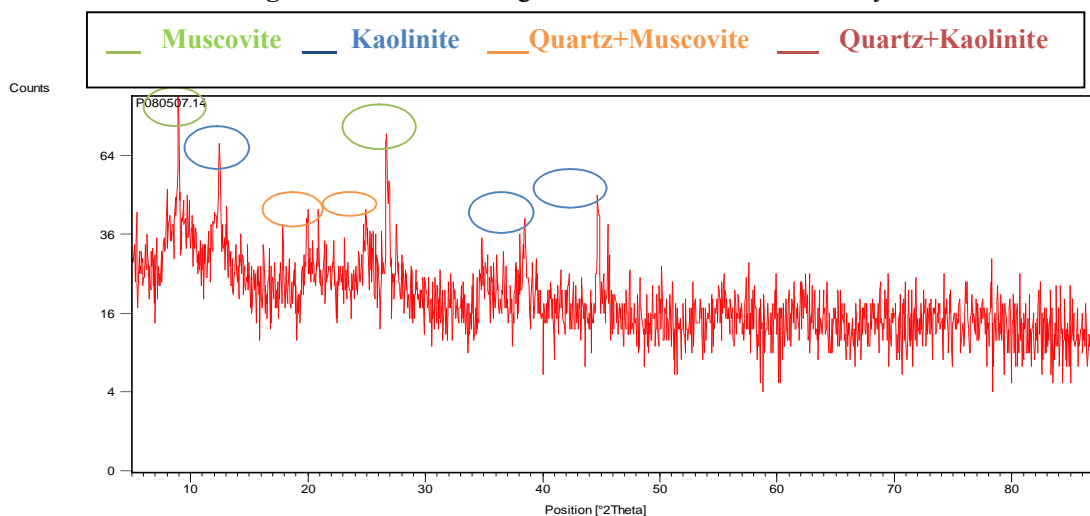


Figure V.A.3 : Diffractogramme X du kaolin traité par l'acide et broyé (KHC11).

Les figures (V.A.2) et (V.A.3) représentent les diffractogrammes X correspondant aux argiles broyées brute et traitée respectivement. L'analyse par rayon X de ces adsorbants montre la présence des principaux minéraux argileux suivants : Kaolinite qui constitue la majorité de la composition aussi quelques traces de quartz et muscovite, comme le montre le tableau (V.A.9) :

Tableau V.A.9 : Les pics correspondants aux éléments constituant le kaolin

N°	H	K	L	d[Å]	2Theta [°]	Elément
1	0	0	2	10.000	8.836	Muscovite
2	0	0	1	7.1800	12.318	Kaolinite
3	1	0	0	4.26171	20.827	Quartz + Muscovite
4	1	0	1	3.34924	26.593	Quartz + Muscovite
5	0	2	5	2.99900	29.767	Muscovite
6	-2	0	2	2.34100	38.422	Kaolinite
7	-2	0	3	1.98900	45.571	Kaolinite

Ces diffractogrammes montrent des modifications structurales significatives dues à l'effet du traitement par acide. La diminution dans l'intensité du pic caractérisant la kaolinite ($\theta = 38^\circ$ et 45°) a été enregistrée suite à l'activation acide.

Il a été rapporté dans les résultats obtenus par S.Bouguerra et *al* [50], que la plupart des pics, correspondant aux argiles (smectites, illites, kaolinite et calcite), diminuent sous l'effet de la concentration de la solution d'acide et de la température d'activation.

L'activation par acide a eu donc pour conséquence la dissolution partielle des minéraux (Kaolinite, illite et du quartz) dont les raies de diffraction diminuent d'intensité [49, 51].

V.A.10. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

Les techniques de spectroscopie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant d'élucider la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée.

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant sont exposés à un rayonnement électromagnétique.

Sous l'effet d'un rayonnement infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation) [52].

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

- Proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à $2.5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1})
- Moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à $25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1})
- Lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1})

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque **SHIMADZU** piloté par un micro-ordinateur.

L'analyse a été faite sur un échantillon finement broyé d'argile, en utilisant la technique de pastillage. Une petite quantité d'argile est triturée avec du bromure de potassium (KBr) pur et sec. Le mélange obtenu est ensuite comprimé sous une forte pression et sous vide, pour former une lame de faces parallèles. Cette lame ou pastille transparente est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

Les spectres obtenus ont été enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} .

V.A.10.1. Résultats obtenus par IR

L'analyse par Infrarouge de l'adsorbant solide broyé dans son état naturel et préparé au laboratoire a été réalisée au laboratoire de la Chimie Industrielle de l'Université de Bejaia. Les spectres obtenus sont représentés dans la figure (V.A.4) et (V.A.5) :

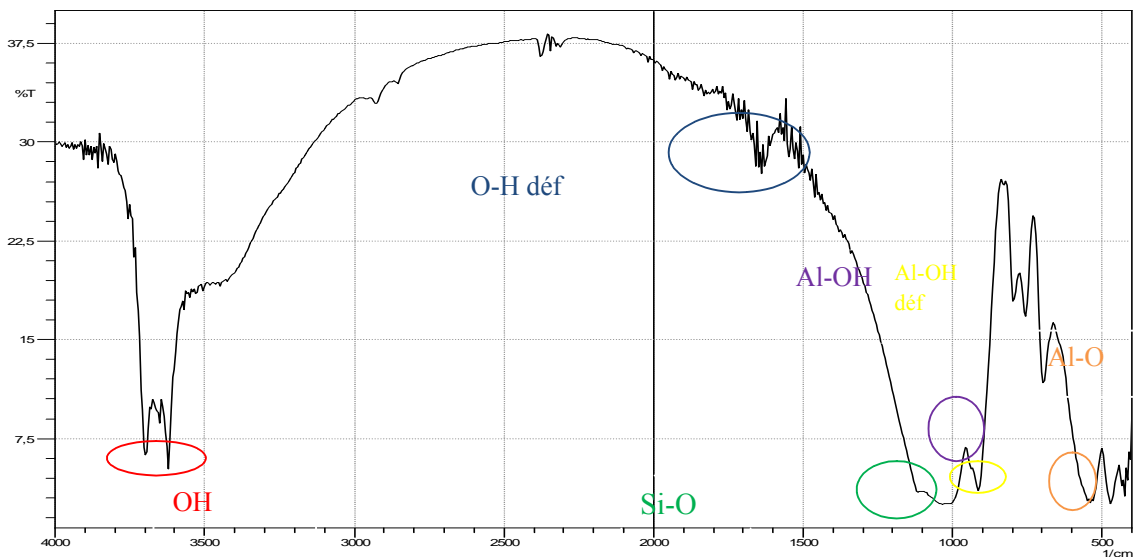


Figure V.A.4: Spectre IR du Kaolin brut broyé.

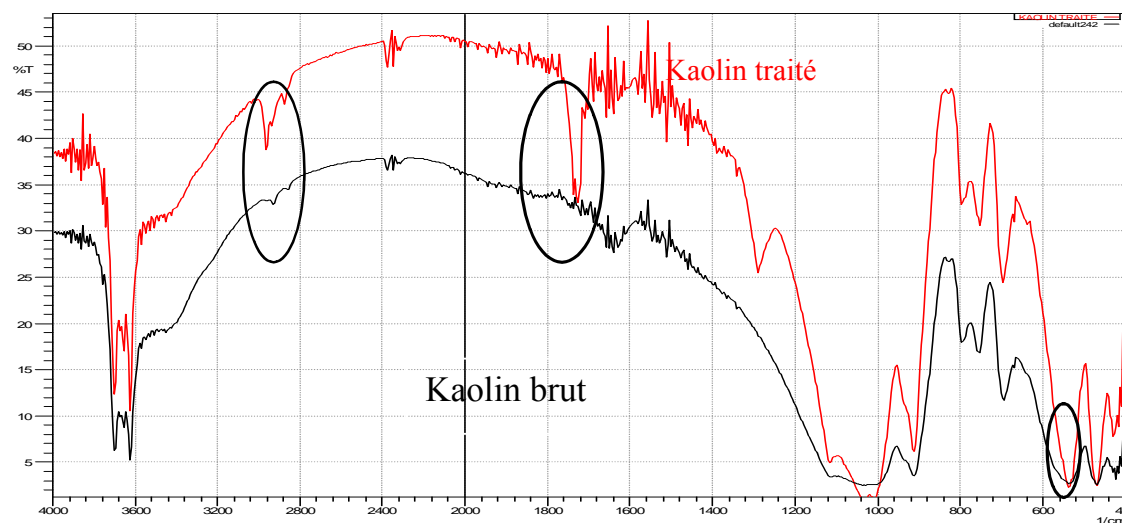


Figure V.A.5 : Comparaison entre le spectre IR du kaolin brut broyé et du kaolin traité broyé .

Le spectre IR de l'argile brute a été pris comme référence pour interpréter les spectres IR des argiles traitées dans les mêmes conditions expérimentales.

Les spectres IR des minéraux phylliteux ont été étudiés par de nombreux auteurs, Framer (1974), Gerard et Herbillon (1983) et bien d'autres. Ces travaux nous ont permis d'identifier les bandes d'absorption correspondant aux groupements fonctionnels et aux liaisons du kaolin utilisé.

La figure (V.A.4) représentant le spectre IR du kaolin de Tamazert, montre une bande d'absorption dédoublée située vers 3640 cm^{-1} et 3700 cm^{-1} attribuée aux groupements OH de constitution. Le pic de déformation du OH des groupements silanol, ou des OH des sites octaédriques se situe à 1680 cm^{-1} [53].

On note également une fréquence caractéristique aux vibrations de déformation des Fe-OH située à 541 cm^{-1} .

Une bande d'absorption située à 1100 cm^{-1} , caractérisant les vibrations de valence de la liaison Si-O.

Des vibrations d'élongation du groupement Al-O-H se manifestent par une bande située presque à 950 cm^{-1} .

Une comparaison entre les spectres IR caractérisant l'argile brute et traitée par l'acide, nous a permis de constater que l'utilisation de l'acide dans le traitement modifie la structure du kaolin. Le spectre IR de l'argile traitée illustré sur la figure (V.A.5) confirme ces propos.

Le spectre IR de l'argile traité montre un élargissement de la bande de déformation à 1700 cm^{-1} correspondant aux liaisons des molécules d'eau adsorbée entre les feuillets, et une bande à 1250 cm^{-1} caractérisant la liaison S=O ainsi qu'une bande à 2900 cm^{-1} correspondant aux vibrations de S=O et de HO-SO₃ [50].

La figure (V.A.5), indique aussi une diminution de l'intensité du pic correspondant aux vibrations de déformations des Al-OH à 680 cm^{-1} , une autre diminution du pic caractérisant la silice a été aussi enregistrée.

Au cours de l'attaque acide, l'argile est mise en contact avec la solution acide, les cations interfoliaires compensateurs des charges négatives des feuillets sont progressivement remplacés par les ions H^+ abondants dans la solution d'acide. Les groupements Al-OH octaédriques sont simultanément protonés en AlOH^{2+} , ces groupes protonés sont très instables ce qui entraîne la dissolution du Fe^{3+} octaédrique de structure qui a substitué les atomes de Al^{3+} [50].

V.A.11. Analyse par le Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

V.A.11.1. Définition

La microscopie électronique à balayage constitue une source importante d'informations morphologies et topographiques souvent indispensable à la compréhension des propriétés de la surface. Dès lors, un examen par microscopie électronique constitue fréquemment la première étape de l'étude de la surface d'un solide.

V.A.11.2. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons - matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Une sonde électronique fine est disposée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique [54]. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

V.A.11.3. Préparation de l'échantillon

La qualité des images obtenues en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) dépend grandement du type de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible polie et doit être conducteur afin de pouvoir évacuer les électrons.. Toutes ces conditions imposent donc un travail

préalable de découpe et de polissage. Les échantillons isolants doivent en plus être métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone ou d'or [55].

V.A.11.4. La métallisation

Pour rendre conducteurs les échantillons, il faut les recouvrir d'une couche fine de métal (parfois après dépôt préalable d'une couche de carbone). Cela s'appelle la métallisation. Deux méthodes permettent d'obtenir ce résultat ;

La pulvérisation cathodique consiste à déposer sur l'échantillon des atomes de ce métal par de l'argon ionisé dans une enceinte à vide partiel.

L'évaporation consiste à évaporer le métal d'un filament chauffé dans un vide poussé. Les atomes de ce métal vont se déposer sur l'échantillon, comme dans un brouillard. Les métaux utilisés sont de l'or du platine ou du palladium à cause de leur facilité à émettre des électrons secondaires [55].

L'échantillon du kaolin brut testé dans ce travail a été métallisé par le carbone.

V.A.11.5. Résultats obtenus par le microscope électronique à balayage

Notre échantillon a été soumis à une observation sous Microscope Electronique à Balayage. L'analyse de l'adsorbant kaolinique, dans son état brut et broyé, a été réalisée à l'Université de Béjaia en utilisant un MEB de type **QUANTA 200** à différentes dimensions (500x, 2000x, 4000x).

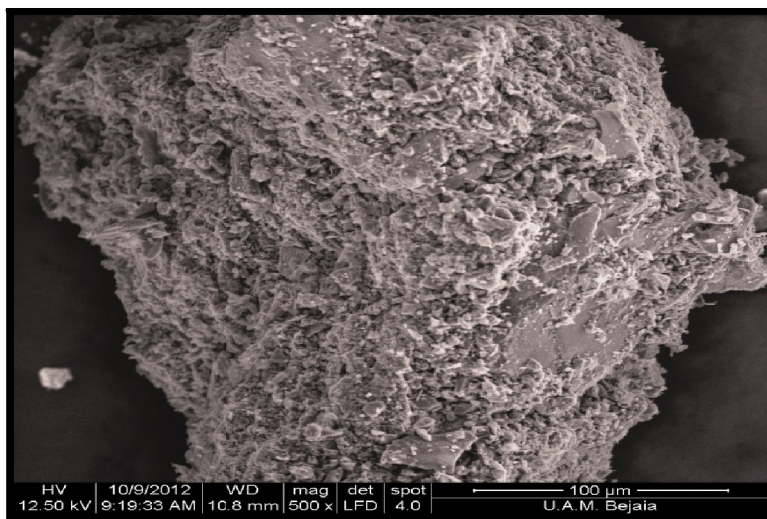


Figure V.A.6 : Image de Kaolin brut et broyé par le MEB 500x.

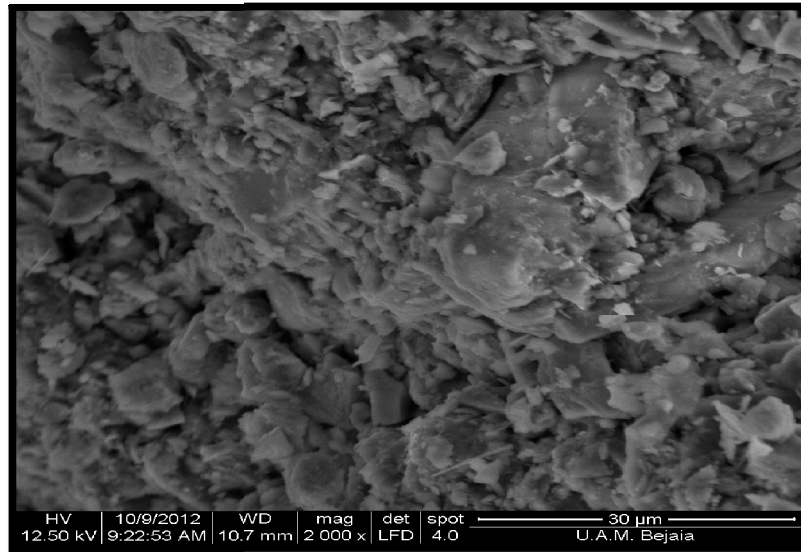


Figure V.A.7 : Image de Kaolin brut et broyé par le MEB 2000x

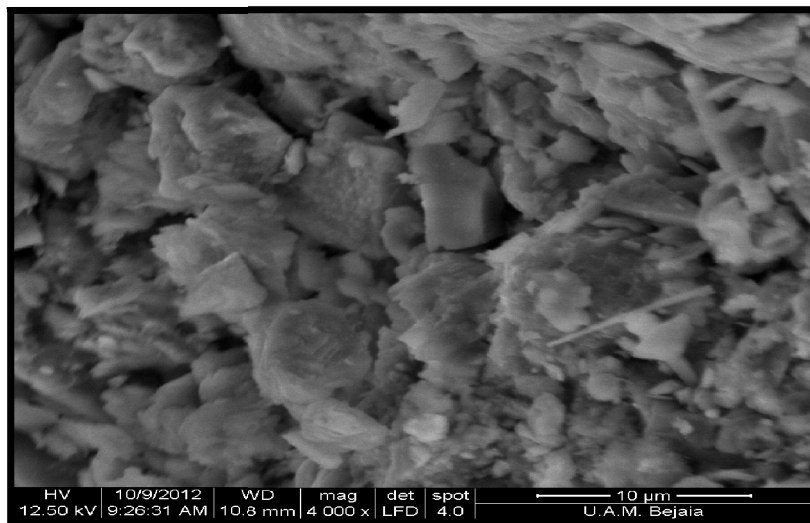


Figure V.A.8 : Image de Kaolin brut et broyé par le MEB 4000x

Les observations ont révélés une structure d'argile minéralogiquement composé par de la kaolinite en majeure partie. Le kaolin montre la présence d'une structure tachée des agrégats des grains de la kaolinite de dimensions hétérogènes, comme le montre la figure (V.A.6). On observe aussi des parties brillantes qui confirment l'existence de la kaolinite. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par N.Gherbi [54]. Cette argile peut renfermer des minéraux secondaires peuvent avoir des propriétés minéralogiques et mécaniques différentes à ceux des principaux minéraux, ceci nous confirme les résultats trouvées par la méthode des rayons X, où on a trouvé l'existence du quartz et de la muscovite.

V.A.12. Point de charge nulle

Le point de charge nulle est un paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro Garcia et *al.* [49] Et Sontheimer et *al.* [55] Pour déterminer le point de charge nulle du kaolin. Cette méthode consiste à ajuster initialement le pH de la solution de NaCl (0.01M) de volume 50 ml à température ambiante, par ajout d'acide chlorhydrique (1 M) et de soude (1 M).

Lorsque le pH de la solution de Na Cl est fixe, on y additionne 0.05 g de kaolin brut et broyé. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 heures, et le pH final est noté.

V.A.12.1 Résultats obtenues

- **Kaolin brut**

Les résultats obtenus par cette méthode pour identifier la valeur ou le domaine du point de pH zéro charge sont illustrées dans la figure (V.A.10) :

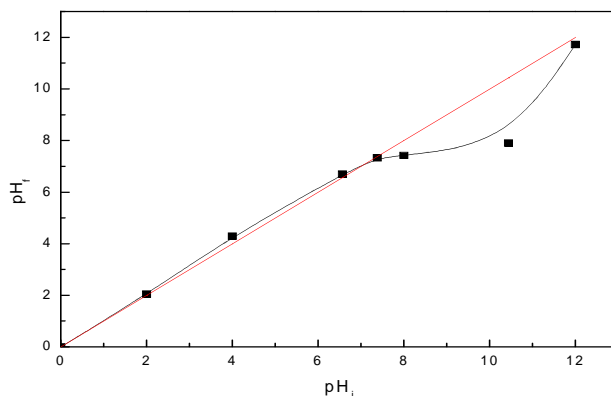


Figure V.A.9: Détermination du point de charges nulles du kaolin brut broyé.

- **Kaolin Activé**

Pour le kaolin activé, l'allure trouvée est la suivante :

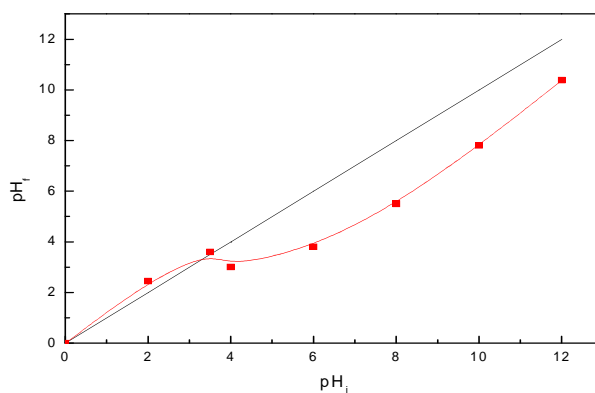


Figure V.A.10 : Détermination du point de charge nulle pour le kaolin traité broyé (KHCl1).

Sur la figure (V.A.9) et (V.A.10) nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition du kaolin) en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout du kaolin correspond au point de charge nulle.

Le point de charge nulle pour notre échantillon a été estimé à 6.9 pour l'argile brute et 3.5 pour l'argile activé. Cette valeur est intermédiaire entre celle du quartz (2.0), de la kaolinite (5.0) et des oxydes de fer (8.0), ce qui est en accord avec les différentes phases minéralogiques constituant notre échantillon [56].

D'après les figures (V.A.9) et (V.A.10) (kaolin brut), on remarque que dans les intervalles des pH initiaux allant de 2 à 6 et 8 à 12, les valeurs du pH final augmentent avec l'accroissement des valeurs du pH initial. Alors que dans la plage des pH initiaux de 6 à 8, on constate une quasi-stabilité, le pH final varie très peu ce qui correspond à la plage exercée par le pouvoir tampon du kaolin. Le plateau formé par cette constance du pH final peut être attribué au changement de la charge de la surface de l'adsorption du positif vers le négatif et vice versa. D'après les mêmes graphes, le plateau est obtenu à la valeur de pH de 6.9 pour le kaolin naturel et 3.5 pour le kaolin traité.

A la fin, on peut conclure, que l'effet du traitement par l'acide a déplacé le point zéro charge (PZC), ce dernier dépend donc principalement de la charge de la surface d'argile ou d'adsorbant en général.

V.A.13. Adsorption et désorption d'azote

V.A.13.1. Principe

La méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique et la porosité est celle de BET (Braunauer Emmett et Teller) développée par Braunauer et al, (1938).

Par cette méthode on calcule la surface du solide à partir de la quantité d'azote adsorbée sur la surface en supposant que les surfaces réactives effectives sont proportionnelles à leur surface spécifique. Les hypothèses de base de cette théorie sont les suivantes :

- L'adsorption n'est pas localisée ;
- La surface du solide est homogène ;
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables ;
- La $n+1$ ème couche peut se déposer avant que le remplissage de la n ème couche ne soit terminé ;
- A partir de la deuxième couche, les énergies d'adsorption de chaque couche sont identiques, et égales à l'énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat.

V.A.13.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET

La théorie BET permet quant à elle de déterminer la surface spécifique de la poudre analysée. Cette technique consiste à injecter un volume V_1 d'azote gazeux, jusqu'à une pression P_0 , dans une enceinte maintenue à -196°C et contenant l'échantillon de poudre à étudier. Comme la température du milieu est proche de la température de condensation de l'azote, ce dernier va s'adsorber sous forme liquide à la surface de la poudre. La pression d'azote dans l'enceinte va alors diminuer jusqu'à une pression d'équilibre P_1 . Une fois cet équilibre atteint, on injecte dans l'enceinte un volume V_2 d'azote, jusqu'à obtenir de nouveau la pression P_0 . Lorsque l'équilibre en pression est atteint, après adsorption du gaz sur l'échantillon, on a la pression P_2 . On poursuit sur ce principe jusqu'à ce que la pression d'équilibre après adsorption soit égale à la pression P_0 elle-même. La courbe représentant les rapports P_1/P_0 , P_2/P_0 ,... en fonction des volumes d'azote injectés V_1 , V_2 ,... permet, par son exploitation à l'aide de la théorie BET, de déterminer la surface spécifique et la distribution de pores de l'échantillon [57].

L'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K du kaolin brut, donnant la variation du volume d'azote adsorbé-désorbé (cc/g) en fonction de la pression relative (P/P_0) est illustrée sur la figure (V.A.11):

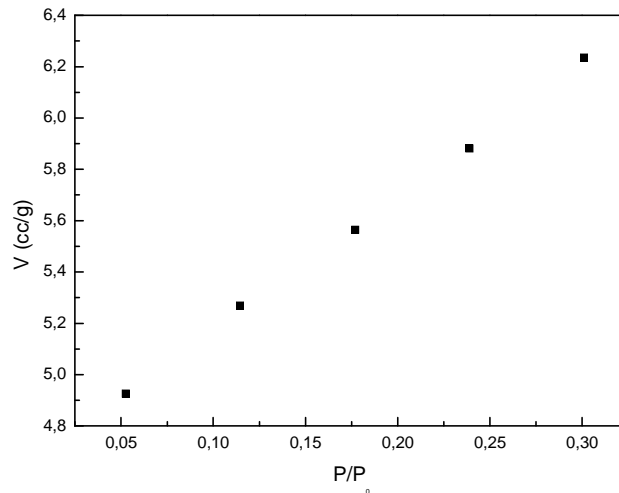


Figure V.A.11 : Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ sur le kaolin brut

Nous remarquons, d'après cette allure, et selon la classification de l'IUPAC que l'adsorbant utilisé dans ce travail présente une isotherme de type I.

La surface spécifique a été déterminée dans les conditions standards (voir annexe 4) et calculée par la méthode BET.

On remarque que la valeur de la surface spécifique trouvée se situe à la limite du domaine de la surface spécifique (<20 m²/g) caractérisant les argiles kaolintiques.

V.A.14. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

V.A.14.1. Conditions expérimentales

La méthode utilisée pour déterminer la CEC des argiles consiste à échanger les ions du complexe bis-éthylène-diamine cuivre II [Cu(EDA)₂]³⁺ avec les ions de l'espace inter foliaire de l'argile en mettant en contact une masse m (0.5g) d'argile broyée avec la solution du complexe (5 ml ; 0.05 M), le mélange a été dilué avec 25 ml d'eau distillée puis mis sous agitation (30 min).

La quantité de complexe qui ne s'est pas échangée a été dosée par iodométrie, une quantité de complexe restante après échange (5 ml) a été mélangée avec du KI (1 g) et du HCl (5 ml ; 0.1 M) [58]

Le mélange a été dosé avec le thiosulfate Na₂S₂O₃ (0.02M) en présence d'amidon. La même procédure a été utilisée pour doser le complexe sans argile. La CEC calculée en milliéquivalent par 100 g d'argile est donnée par la relation suivante:

$$CEC \text{ (még/100g)} = \frac{M \times V \times C_m \times (X - Y)}{1000 \times m} \quad (\text{V.A.8})$$

Où :

V : volume du complexe $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{+3}$ utilisé pour le titrage (ml).

M : la masse molaire du complexe $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{+3}$ (246.2 g/mol).

C_M : concentration molaire de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mol/l)

Y : volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nécessaire pour le titrage à blanc (sans utilisation d'argile) en ml

X : le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nécessaire pour le titrage mélangé (argile+ complexe) avec l'argile en ml

m : masse de l'argile en g.

V.A.14.2. Résultats obtenus

Les résultats obtenus en utilisant la méthode décrite ci-dessus sont regroupés dans le tableau (V.A.11) :

Tableau V.A.10: Paramètres relatifs à la mesure de la CEC pour le kaolin brut broyé.

Paramètres	Résultats
M (g/mol)	246.2
V (ml)	5
C_M (mol/l)	0.02
m (g)	0.5
C.E.C (méq/100g)	12.75

D'après les résultats montrés sur le tableau (V.A.11), on peut dire que la capacité d'échange cationique du kaolin est très logique et elle est en accord avec les valeurs cités dans la littérature.

K.L.Konan et *al.* Ont fait la comparaison entre la CEC du kaolin naturel et le méta kaolinite en utilisant la méthode de la diamine du cuivre (méthode de titrage), ils ont trouvés une CEC pour le kaolin naturel de 4.1 méq/100 g et celle du méta kaolinite est de 2.0 méq/100g, ce qui est en accord avec les valeurs théoriques du CEC pour le kaolin (3 – 15 méq/100g). La diminution de la valeur de la CEC pour le méta kaolinite peut être due à la diminution des sites d'adsorption après le traitement thermique [59].

V.A.15. Conclusion

L'étude de la caractérisation nous a permis de mettre en évidence beaucoup de propriétés importantes des argiles.

L'analyse par RX montre la présence de la kaolinite, des traces de quartz ainsi que la muscovite.

L'analyse par IR nous montre la présence des bandes de vibrations [Al-OH-Al] de valence à 3622 cm^{-1} et de déformation à 918 cm^{-1} et Les fortes bandes situées à 1038 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de valence de [Si-O]. Le pic situé à 540 cm^{-1} correspond aux vibrations des Al-O.

La détermination de la surface spécifique a été déterminée, et on peut dire que cette valeur obtenue est en accord avec la valeur théorique.

La CEC a été déterminée par la méthode de $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{+2}$, la valeur obtenue est en accord avec la littérature.

On a aussi déterminé certains paramètres physico-chimiques tels que : la densité apparente, le point zéro charge...

Après avoir déterminé les caractéristiques de l'adsorbant , la partie suivante sera consacrée à la présentation des résultats d'adsorption du 2-chlorophénol.

SECTION "B"

Résultats de l'étude paramétrique

SECTION B: RESULTATS DE L'ETUDE PARAMETRIQUE

V.B.1. Introduction

Afin de mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent la rétention des dérivés phénoliques sur les matériaux argileux naturels, ainsi que la détermination de l'efficacité de ces matériaux, le programme expérimental a été organisé en cinq parties distinctes, liées les unes aux autres :

- La première partie détaille l'influence des paramètres physico-chimiques sur la rétention du 2-chlorophénol ;
- La deuxième partie a été consacrée à l'étude de la compétition entre le phénol et le 2-chlorophénol;
- La troisième partie, a pour but de déterminer les isothermes d'adsorption pour chaque couple adsorbant-adsorbat;
- La quatrième partie, a été réservée à l'étude de l'aspect cinétique de la rétention du 2-chlorophénol, ainsi que la détermination par calcul de certains paramètres thermodynamiques essentiels;
- La cinquième partie concerne l'étude de la présence de certains sels dans le milieu sur la rétention du 2-chlorophénol.

V.B.2. Effet des paramètres physico-chimiques sur la rétention du 2-chlorophénol

L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité de rétention a été réalisée. On s'est intéressé à la détermination des conditions initiales optimales pouvant influencer la capacité d'adsorption pour atteindre le meilleur rendement. Les conditions opératoires utilisées dans la majorité des tests préliminaires sont les suivantes:

- un temps d'équilibre de 120 minutes ;
- une vitesse d'agitation de 400 tr/min ;
- un rapport de 0.1 g du support / 100 ml de la solution (1 g/l) ;
- une solution de pH égal à 6.14 ;

V.B.2.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact est considéré comme un paramètre fondamental pour les phénomènes de transfert tel que l'adsorption, et par conséquent, il faut étudier son effet sur la capacité de rétention de la matière organique (2- chlorophénol) sur les différents adsorbants naturels et préparés au laboratoire.

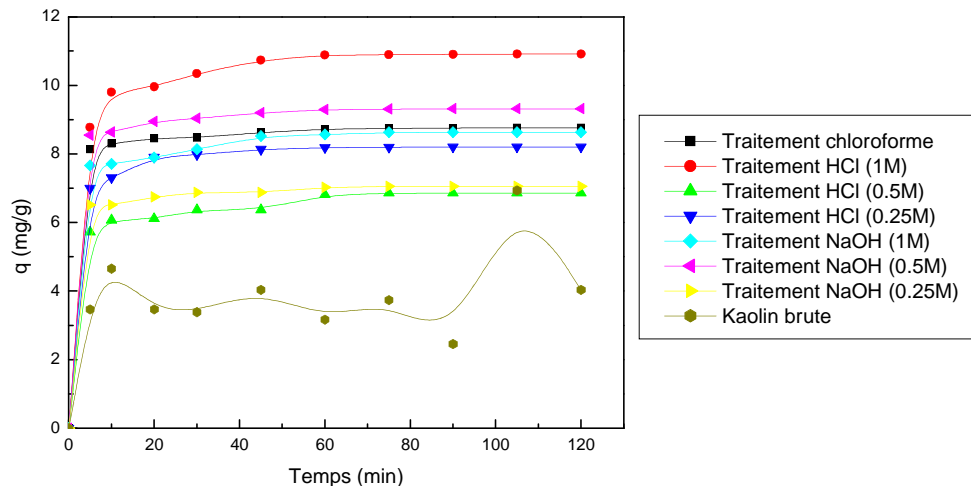


Figure V.B.1 : Effet du temps de contact sur la rétention du 2- chlorophénol par les différents types de Kaolin.
Conditions : $C_0 = 20$ mg/l ; pH= 6.14 ; $V = 400$ tr/min ; $r = 1$ g/l ; $T = 20$ °C.

La figure (V.B.1) montre l'effet du temps de contact sur la capacité de rétention du 2- chlorophénol pour une concentration initiale $C_0 = 20$ mg/l et un rapport solide-liquide $r = 1$ g/l, et cela pour les huit types de adsorbants naturel et activés différemment: kaolin brut(KB); kaolin traité avec l'acide chlorhydrique (HCl) à des concentrations différentes (1;0.5 et 0.25 M); kaolin traité avec l'hydroxyde de sodium (KNaOH) à différentes concentrations allant de 0.25 à 1M ; kaolin traité avec le chloroforme (KCHL).

La figure montre une allure similaire pour les sept matériaux adsorbants (argiles) à l'exception du kaolin brut, sous forme typique d'une courbe de saturation. On remarque que la capacité de rétention augmente avec le temps jusqu'à atteindre l'équilibre ou elle devient constante.

Le temps d'équilibre a été trouvé égal à 60 minutes pour la majorité des essais sauf pour certains.

Selon les résultats obtenus pour tous les adsorbants traités du kaolin, on constate qu'il y a deux périodes:

- ♦ La première est courte et rapide (varie entre 0 et 60 minutes): elle s'explique par la grande disponibilité des sites actifs libre au début de l'expérience.
- ♦ La deuxième partie (varie entre 60 et 120 minutes): est lente car celle est due à l'occupation des sites au fur et à mesure qu'on avance dans le temps. Vers la fin du processus de transfert du 2-chlorophénol de la phase liquide à la phase solide, on constate que cette cinétique devient lente, ce qui correspond à la saturation.

L'étude de l'effet de ce paramètre, temps de contact, a constitué réellement un critère de sélection du meilleur adsorbant. Du point de vue efficacité, c'est le kaolin traité par HCl (1M) qui a donné le meilleur rendement.

C'est cette argile qui a été choisie et utilisée pour le reste des essais expérimentaux.

V.B.2.2. Effet de la quantité de l'adsorbant

Dans le but d'examiner l'influence de la quantité de l'adsorbant, cette dernière a été variée pour des valeurs de masse allant de 20 à 100 mg, tout en maintenant les autres paramètres constants :

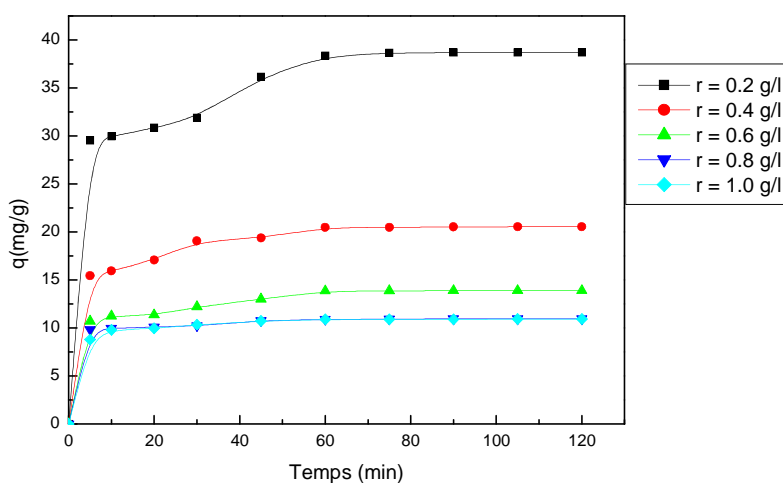


Figure V.B.2 : Effet de la quantité du kaolin traité avec HCl (1M) sur la capacité de la rétention du 2-chlorophénol. Conditions : $C_0 = 20$ mg/l ; pH = 6.14 ; V = 400 tr/min ; T = 20°C.

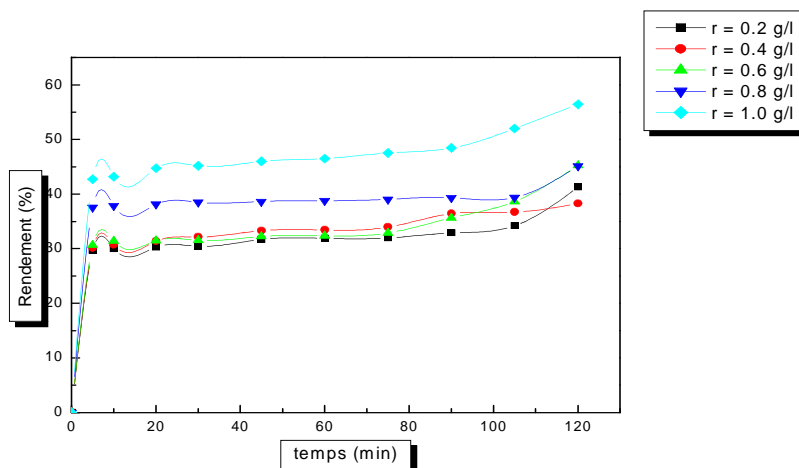


Figure V.B.3 : Effet de la quantité du kaolin traité avec HCl (1M) sur le rendement de la rétention du 2- chlorophénol. Conditions : $C_0 = 20$ mg/l ; pH = 6.14 ; V= 400 tr/min ; T= 20°C.

La figure (V.B.2) montre clairement que la capacité de rétention du 2-chlorophénol est inversement proportionnelle au rapport solide/liquide, cette réduction est due essentiellement à la diminution de la densité des sites actifs par gramme de solide.

D'après la figure (V.B.3), il peut être remarqué que l'augmentation de la quantité du support agit positivement sur le rendement de la rétention.

Nous pouvons constater que les pourcentages de l'élimination de la solution du

2-chlorophénol et la masse du kaolin augmentent proportionnellement. Ainsi, pour le cas où $r=1$ g/l, et pour une durée de contact de 120 minutes, nous avons remarqué une élimination de 54.59%, contrairement à des $r=0.2$ et 0.4 g/l, le rendement diminue à 29.71 et 30.13% respectivement.

Ce constat peut être expliqué comme suit: quand la masse de l'adsorbant est élevé, le nombre de sites actif le sera également. Par conséquent la probabilité de rencontre (molécule-site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention du 2-chlorophénol.

On note que pour les faibles rapports masse/volume, la cinétique d'élimination est très lente. Ceci peut être attribué à la saturation rapide des sites vu les petites quantités du solide utilisé dont le temps de saturation est court; contrairement à ceux correspondants aux grandes masses où d'importances surfaces du kaolin sont offertes.

V.B.2.3. Effet du pH

L'élimination des polluants organiques des solutions aqueuses par adsorption dépend du pH de la solution car il influe sur la charge de la surface, le degré d'ionisation, et la nature des espèces ioniques des adsorbats.

Dans ce contexte l'effet du pH sur la cinétique de rétention a été étudié pour les valeurs suivantes de pH de 2, 4.34, 6.14, 8 et 10.

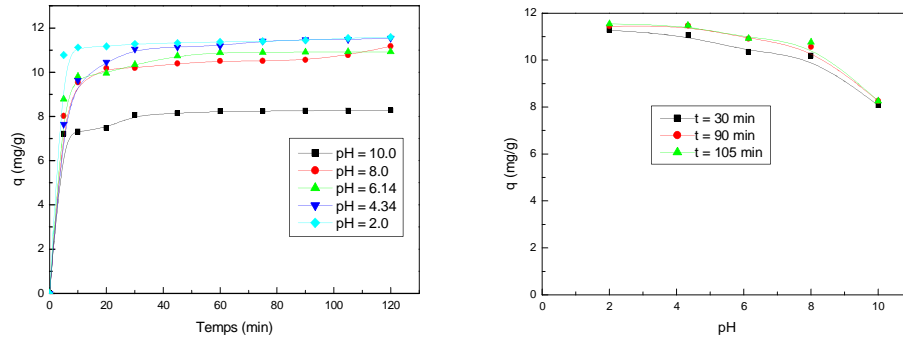


Figure V.B.4 : Effet du pH sur la cinétique de rétention du 2-chlorophénol.

Conditions : $C_0 = 20$ mg/l ; $V = 400$ tr/min ; $T = 20^\circ\text{C}$; $r = 1$ g/l

On rappelle que le Point Zéro Charge (PZC) du kaolin traité à l'acide chlorhydrique a été trouvé égal à 3.5, signifiant que la charge de surface aux $\text{pH} < \text{PZC}$ sont positives et au-delà du PZC elle est négative, comme le montre la figure (V.B.5) :

Charge de surface

PZC = 3.5

Kaolin traité

+	-
---	---

2-CP

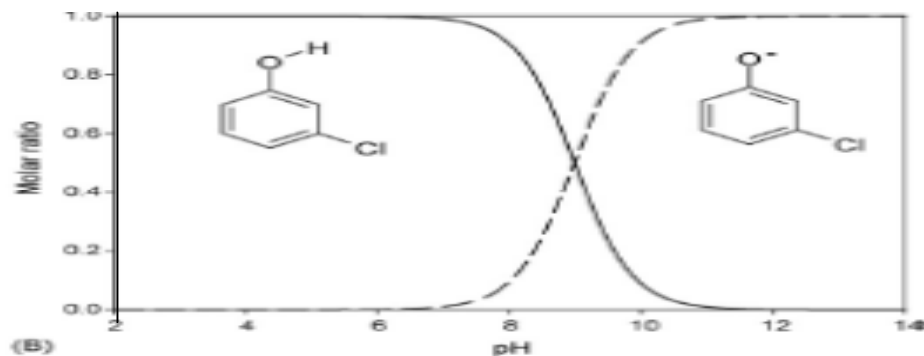


Figure V.B.5 : Diagramme de répartition des espèces du 2-chlorophénol

La valeur du pK_a du 2-chlorophénol étant égale à 8.56, indique que la forme moléculaire du 2-chlorophénol est prédominante aux $pH < pK_a$, tandis que la forme anionique (2-chlorophénolate) est majoritairement présentée en solution aux $pH > pK_a$.

Les résultats expérimentaux ont montré qu'aux pH_s acides, l'adsorption est meilleure avec un taux d'élimination de 57.93%, en augmentant le pH , cette dernière diminue pour atteindre un taux de 43.30% montrant que l'effet du pH pour l'adsorption peut être estimé à 16.63%.

En effet, à $pH = 10$, l'adsorption est faible, ceci est probablement dû aux forces de répulsion entre l'adsorbant chargé négativement et la forme anionique du 2-chlorophénol. Cependant, ces forces paraissent moindres aux pH_s acides.

Par ailleurs, on rappelle que l'adsorption est la résultante des plusieurs phénomènes : gradient de concentration, charge, agitation....

A pH acide, la grande élimination du 2-chlorophénol sous sa forme neutre peut être attribuée à l'affaiblissement de la répulsion. La forme anionique du 2-chlorophénol étant plus soluble que sa forme neutre, impliquant ainsi une faible adsorption de la forme ionique, ce qui est en accord avec les résultats trouvés.

De même, les résultats rapportés par Jen-Chyi Liu *et al* [37], sont également semblable à ceci représentés sur la figure (V.B.4)

V.B.2.4. Effet de la concentration initiale

Le comportement du kaolin traité avec HCl (1M) vis-à-vis du 2-chlorophénol lorsque sa concentration initiale prend des valeurs allant de 5 à 120 mg/l, a été examiné. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une amélioration de la capacité d'adsorption.

Par contre pour le rendement de rétention on remarque d'après la figure (V.B.7) qu'après une augmentation entre les concentrations 5 et 80 mg/l, il subit une stabilisation à partir de la concentration initiale 80 mg/l. c'est parce qu'à des concentrations élevées, la force d'entraînement, c'est-à-dire le gradient de concentration est plus fort, et la quantité du

2-chlorophénol adsorbée par unité de masse d'adsorbant, q_e , est plus importante, ce qui provoque une saturation de l'adsorbant et donc une quantité des ions reste libre dans la solution qui cause la stabilisation du rendement.

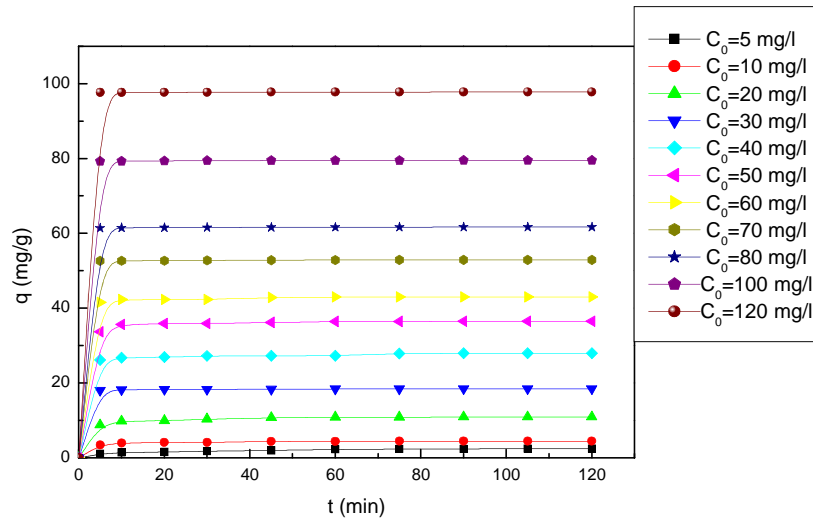


Figure V.B.6 : Effet de la concentration initiale sur la rétention du 2-chlorophénol

$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6.14$, $V = 400\text{ tr/min}$, $r = 1\text{ g/l}$

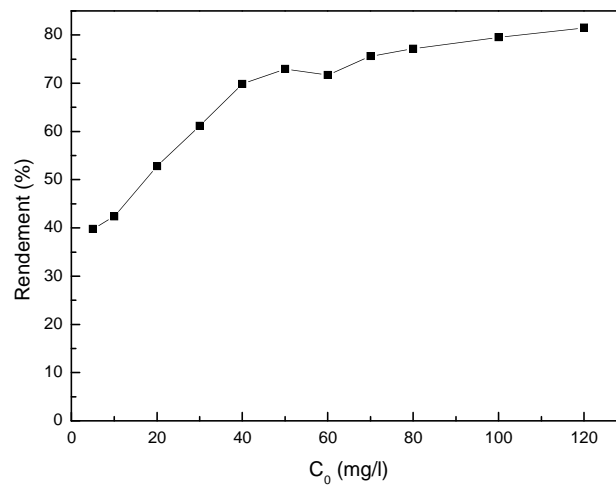


Figure V.B.7 : Variation du rendement de rétention avec la concentration initiale du 2-chlorophénol

$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6.14$, $V = 400\text{ tr/min}$, $r = 1\text{ g/l}$

V.B.2.5. Effet de la température

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 général est un phénomène exothermique, une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'étude a été menée aux températures 20, 30, 40 et 60°C. Les résultats sont illustrés sur la figure (V.B.8) :

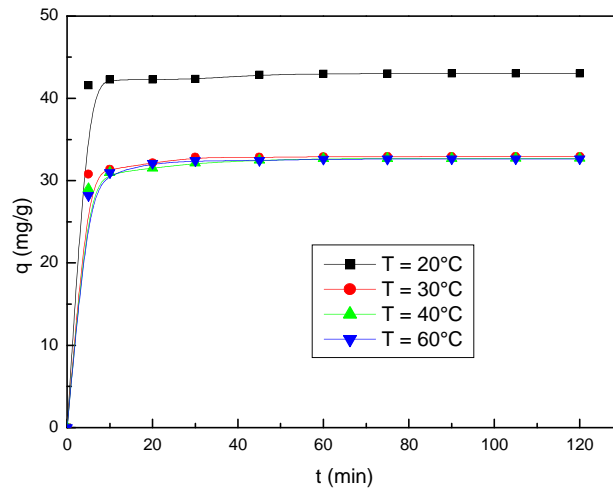


Figure V.B.8 : Effet de la température sur l'élimination du 2- chlorophénol par le kaolin traité

Conditions : $C_0 = 60$ mg/l, $V = 400$ tr/min, $r = 1$ g/l, pH = 6.14.

D'après la figure (V.B.8), de part et d'autre du temps d'équilibre, la capacité d'adsorption montre différentes tendances en fonction de la température. Au-dessous du temps d'équilibre, une augmentation du temps mène à une augmentation dans la quantité adsorbée, après le temps d'équilibre, la quantité reste presque constante. Aussi, la quantité adsorbée à basse température 20 °C est plus élevée que la quantité adsorbée à hautes températures. Cette différence peut être due à l'augmentation de la solubilité du 2-chlorophénol dans le solvant.

V.B.2.6. Effet de la vitesse d'agitation

Puisque le processus est basé sur un transfert entre une phase liquide et un autre solide, la vitesse d'agitation peut avoir un effet non négligeable. Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale. Trois valeurs de vitesse de 200 ; 400 et 600 tr/min, ont été testées.

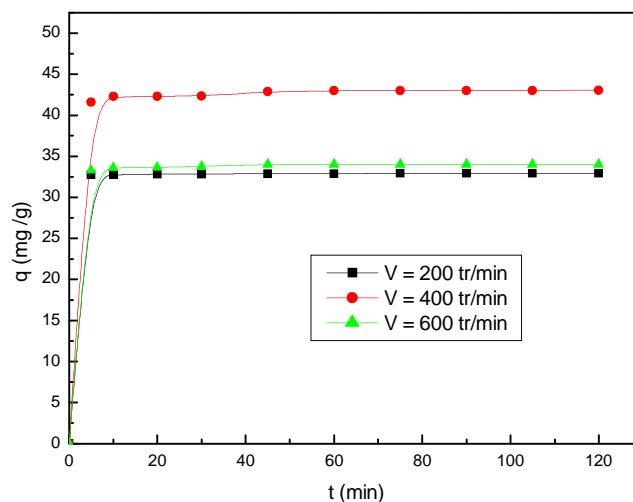


Figure V.B.9 : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du 2-chlorophénol.

Conditions : $C_0 = 60 \text{ mg/l}$; $r = 1 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 6.14$; $T = 20^\circ\text{C}$.

D'après la figure (V.B.9), on remarque que pour le kaolin activé, les courbes sont superposées, ce qui indique que la capacité de rétention n'est pas influencée par la vitesse d'agitation. Cependant la courbe correspondant à 400 tr/min donne de meilleurs résultats.

Les résultats sont montrés sur la figure (V.B.9) où il peut être constaté que la capacité d'élimination la plus élevée a lieu pour une valeur de la vitesse égale à 400 tr/min, ceci peut être expliqué par le fait qu'à cette valeur, probablement une bonne diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant, est assurée, contrairement pour de faibles vitesses d'agitation où la capacité d'adsorption reste faible et pour de vitesses d'agitation très élevées, où le chlorophénol ne disposera pas d'assez de temps pour se fixer sur la surface.

V.B.2.7. Effet de la compétition

Pour connaître l'aptitude du 2-chlorophénol à être adsorbé sur le kaolin traité en présence d'une autre substance organique de même nature, on a mis en contact un mélange de concentrations identiques de deux substances: le 2-chlorophénol et le phénol, avant de les mettre en compétition nous avons étudié la cinétique du phénol seul en solution.

Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure (V.B.10):

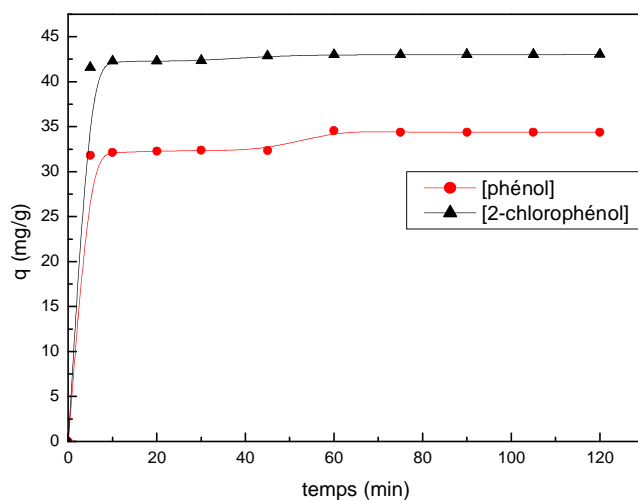


Figure V.B.10: Rétention du phénol et 2- chlorophénol seuls sur le kaolin traité (KHCl 1)

Conditions: $C_0[\text{phénol}] = C_0[2\text{-chlorophénol}] = 60 \text{ mg/l}$; $r = 1 \text{ g/l}$; $V = 400 \text{ tr/min}$; $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.14$.

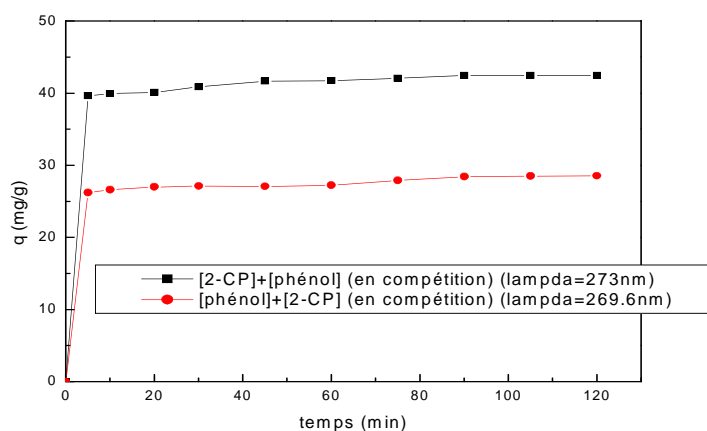


Figure V.B.11: Effet de la compétition sur la rétention du 2-chlorophénol par le kaolin traité (KHCl1). Conditions: $C_0[2\text{-chlorophénol}] = C_0[\text{Phénol}] = 60 \text{ mg/l}$; $r = 1 \text{ g/l}$; $V = 400 \text{ tr/min}$; $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.14$.

D'après la figure (V.B.10) on remarque que le 2-chlorophénol est mieux adsorbé que le phénol. Lorsque ces derniers sont seuls en solution (étudiés séparément), les deux courbes montrent un palier de saturation qui est rapidement atteint pour le cas du 2-chlorophénol.

En compétition, on constate que les deux courbes ont presque la même allure, sauf que le 2-chlorophénol se fixe plus rapidement que le phénol, et atteint une capacité maximale en un temps quasi similaire au temps qu'il lui faut pour se fixer seul sur le kaolin traité. Or que le phénol prend un temps plus grand à s'adsorber

On constate que le rendement diminue avec la présence d'un autre polluant qui entre en compétition avec le premier sur le solide. Pour un temps de 5 min Par exemple on atteint une élimination du 2-chlorophénol seul de 69.31% cette dernière diminue à 66.46% lorsque le 2-chlorophénol est mélangé avec le phénol.

Afin d'expliquer l'ordre d'affinité obtenu, plusieurs paramètres peuvent être pris en considération (solubilité, pka, hydrophobicité...). Le tableau (V.B.1) regroupe quelques propriétés caractéristiques du phénol et du 2-chlorophénol.

Tableau V.B.1. : Certains paramètres physico-chimiques du phénol et du 2 chlorophénol

	Formule chimique	Solubilité (g/l à 20°C)	pka	Log Kow
Phénol	C ₆ H ₆	93	9.9	1.47, 1.5 [37]
2-Chlorophénol	C ₆ H ₅ ClO	28	8.56	2.15

- **La solubilité**

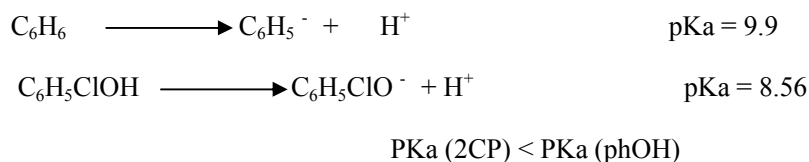
D'après ces données et en se basant sur le premier paramètre, les capacités d'adsorption sont inversement proportionnelles aux solubilités, la plus grande adsorbabilité est obtenue pour le composé le moins soluble (le 2-chlorophénol), ceci est en très grand accord avec la règle de Lundelius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [60]. Une faible solubilité implique comme conséquence des faibles forces attractives entre le solvant et le composé phénolique conduisant ainsi à une forte rétention par le solide.

Ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus par Pacurariu et *al* lors de l'étude de l'adsorption compétitive du phénol et du p-chlorophénol sur un matériau en poly (styrène-co-divinylbenzene).

- **L'hydrophobicité**

En solution aqueuse, l'hydrophobicité des substituants présents sur le noyau aromatique augmente les capacités d'adsorption. Un substituant hydrophobe situé près du substituant –OH d'une molécule phénolique empêche la formation de liaison hydrogène avec l'eau et augmente donc la capacité d'adsorption [61]. L'hydrophobicité d'un composé est déterminée par la mesure du coefficient de partage octanol/eau (Log Kow), L'hydrophobicité des molécules est d'autant plus importante que le coefficient de partage octanol/eau Log Kow est élevé. L'affinité du kaolin traité pour le 2-chlorophénol au détriment du phénol serait donc probablement due à son caractère hydrophobe, le CP est plus hydrophobe que le Phénol. Des résultats similaires ont été obtenus par K. Abburi [62].

Les réactions de dissociation du phénol et du 2-chlorophénol sont les suivantes :



Ce classement des pKa nous permet d'avoir un ordre des affinités compatible à celui obtenu expérimentalement, le 2-Chlorophénol est mieux adsorbé que le phénol. La même constatation a été faite par C. Quintelas et *al* en étudiant la biosorption compétitive [63].

Compte tenu des résultats obtenus, l'adsorption est donc favorable pour le composé ayant les plus faibles pKa et solubilité et par conséquent le plus hydrophobe.

V.B.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Rappelons qu'une isotherme d'adsorption est la variation $q_e = f(C_e)$ de la quantité q de composé adsorbé sur un solide en fonction de la concentration adsorbable dans le fluide en contact à l'équilibre, à une température T donnée.

Dans le but de déterminer le type et la nature de l'isotherme d'adsorption du 2-chlorophénol sur le kaolin activé. Les concentrations initiales varient de 5 à 120 mg/l. Les résultats trouvés sont représentés sur la figure (V.B.12) :

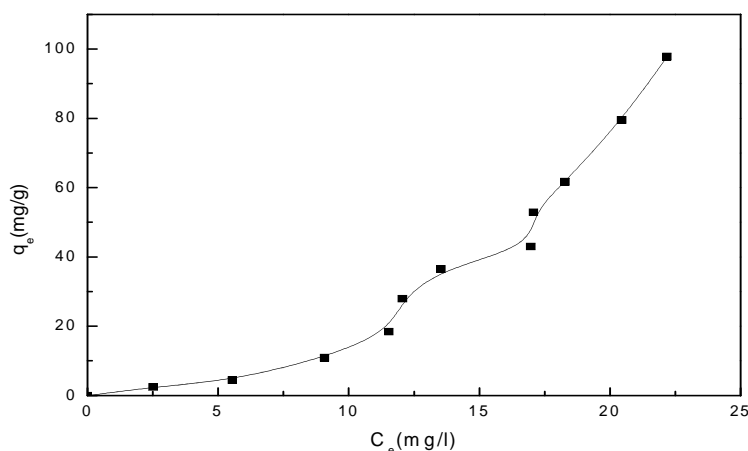


Figure V.B.12 : Isotherme d'adsorption du 2-chlorophénol.

V.B.3.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur une surface homogène, où tous les sites d'adsorption sont identiques et équivalents énergiquement [64]

Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{(q_m b C_e)} \quad (\text{V.B.1})$$

Où :

C_e : concentration massique à l'équilibre (mg/l) ;

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

b : Constante d'équilibre (g/mg) ;

q_m : Capacité maximale sur une monocouche (mg/g)

La courbe de linéarisation de l'isotherme est représentée par la figure (V.B.13) :

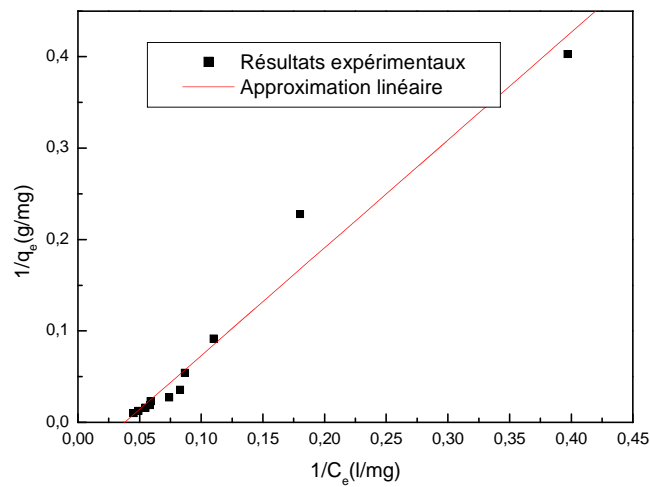


Figure V.B.13: Linéarisation de l'isotherme de Langmuir.

V.B.3.2. Isotherme de Freundlich

Dans le cas de l'isotherme de Freundlich, il y a coexistence de sites d'énergies différentes, distribués exponentiellement en fonction de la chaleur d'adsorption [65]

Le modèle d'adsorption de Freundlich est connu sous la forme linéarisée comme suit :

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (\text{V.B.2})$$

Avec :

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre ;

K_f : La constante de Freundlich (mg/g)/ (mg/l)ⁿ ;

C_e : Concentration massique à l'équilibre (mg/l) ;

n : Constante de Freundlich

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (V.B.14) :

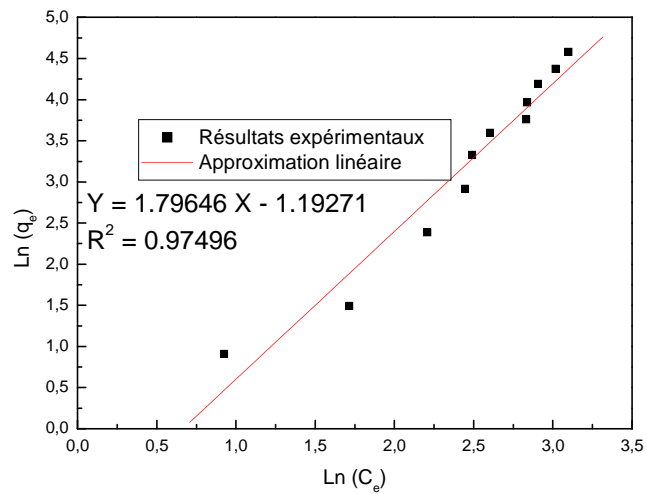


Figure V.B.14 : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich.

Tableau V.B.2 : Les constantes cinétiques et les facteurs de corrélation de différentes isothermes d'adsorption du 2-chlorophénol sur le kaolin.

Type d'isotherme	Equation	Linéarisation des équations	Constantes	R
Langmuir	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{(q_m b C_e)}$	$b = 0.163$ $q_m = 5.208$	0.9844
Freundlich	$q_e = K_f . C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$K_f = 0.303$ $1/n = 1.796$	0.9749

D'après les résultats obtenus à travers les formes linéaires des isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich), on observe que le coefficient de corrélation du modèle de Langmuir est le plus élevé et égale à 0.9844, avec des valeurs de la constante d'équilibre (b) et la capacité maximale d'adsorption de la monocouche (q_m) sont respectivement de l'ordre de 0.163 g/mg et 5.208 mg/g.

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi l'intensité d'adsorption. Pour l'isotherme de Langmuir il est calculé selon l'équation suivante:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{V.B.3})$$

Où:

C_0 : Concentration initiale du 2-chlorophénol dans la solution (mg/l);

$R_L=0$: le processus d'adsorption est irréversible

$0 < R_L < 1$: le processus d'adsorption est favorable

$R_L=1$: le processus d'adsorption est linéaire

$R_L > 1$: le processus d'adsorption est non favorable.

La figure (V.B.17) montre la variation de ce paramètre en fonction de la concentration initiale du 2-chlorophénol. Les valeurs de R_L obtenues sont comprises entre 0.048 -0.55, indiquant ainsi que cette adsorption est favorable. Aussi on remarque que plus C_0 augmente, R_L s'approche de zéro, l'adsorption devient donc plus favorable aux concentrations initiales élevées du 2-chlorophénol.

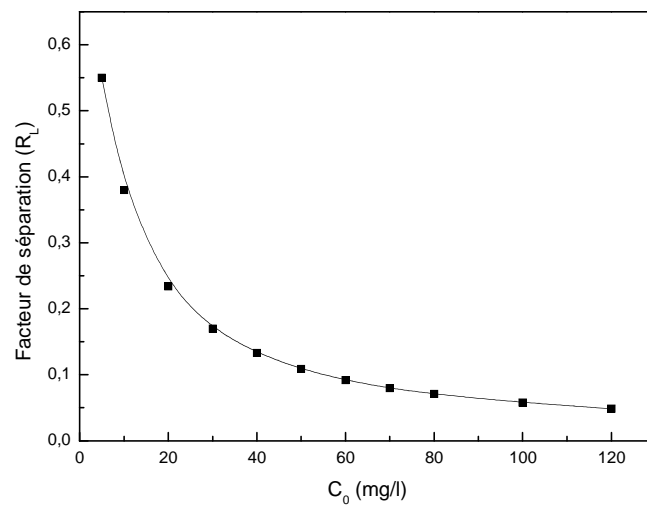


Figure V.B.17: Facteur de séparation de l'adsorption du 2-chlorophénol sur le kaolin traité.

V.B.4. Validation des modèles cinétiques

La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol sur le kaolin traité chimiquement a été étudiée pour une concentration de 60 mg/l. les modèles sont les suivants :

V.B.4.1. Modèle de pseudo premier ordre

La validité de l'équation de Lagergren est d'abord testée en traçant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t [66].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{V.B.4})$$

Où:

k_1 : Constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre

(min^{-1});

q_t : Capacité d'adsorption au temps t (mg/g);

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

Après intégration et application des conditions initiales, l'équation précédente s'écrit sous la forme suivante:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1.t \quad (\text{V.B.5})$$

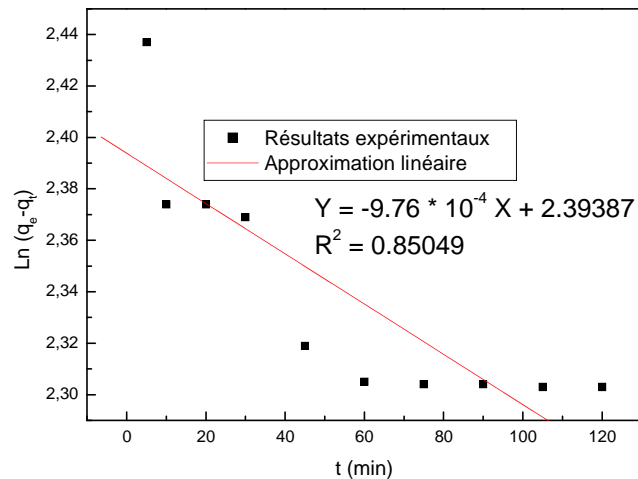


Figure V.B.18 : Cinétique du pseudo first ordre d'adsorption du 2-chlorophénol sur le kaolin traité (KHC11). Conditions: $C_0 = 60$ mg/l; $V = 400$ tr/min; $\text{pH} = 6.14$; $T = 20^\circ\text{C}$.

V.B.4.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

Si la cinétique est du pseudo second ordre, l'équation représentative de cette dernière a été établie par Ho et Mc Kay en 1999, dont l'expression est la suivante: [67]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{V.B.6})$$

Avec:

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$]

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$]

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$]

L'intégration de l'équation (V.B.6) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \quad (\text{V.B.7})$$

La figure (V.B.19) montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo deuxième ordre, et la valeur trouvée pour K_2 et q_e sont regroupées dans le tableau (V.B.4).

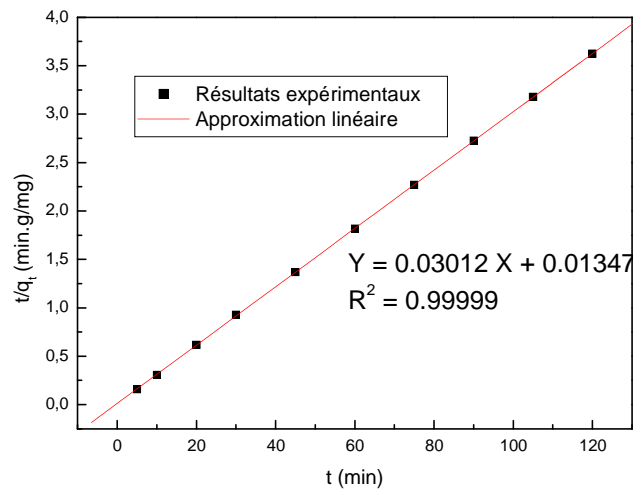


Figure V.B.19 : Cinétique du pseudo second ordre du 2-chlorophénol sur le kaolin traité KHCl_1 . Conditions: $C_0 = 60$ mg/l; $V = 400$ tr/min; $\text{pH} = 6.14$; $T = 20^\circ\text{C}$.

V.B.4.3 Cinétique de diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intra particulaire décrit le processus de transfert de matière de la solution vers l'adsorbant, en considérant trois étapes de transfert. Une première étape, pour laquelle le soluté traverse la couche limite, appelée « étape de transfert externe ». Une deuxième étape dite de transfert de masse interne, consiste en une diffusion à l'intérieur de l'espace poreux de l'adsorbant. Le processus se termine par une fixation du soluté sur le site actif de l'adsorbant

Ce modèle est formalisé par l'équation (V.B.8) où la quantité adsorbée est proportionnelle à $t^{1/2}$.

$$q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} \quad (\text{V.B.8})$$

La forme logarithmique de la relation précédente est comme suit :

$$\text{Ln}(q_t) = \text{Ln}(K_{id}) + \frac{1}{2} \text{Ln}(t) \quad (\text{V.B.9})$$

Où :

K_{id} : le coefficient de la diffusion intra particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$) ;

q_t : Capacité d'adsorption à un temps t (mg/g) ;

La figure (V.B.20) montre la variation du q en fonction du $t^{1/2}$

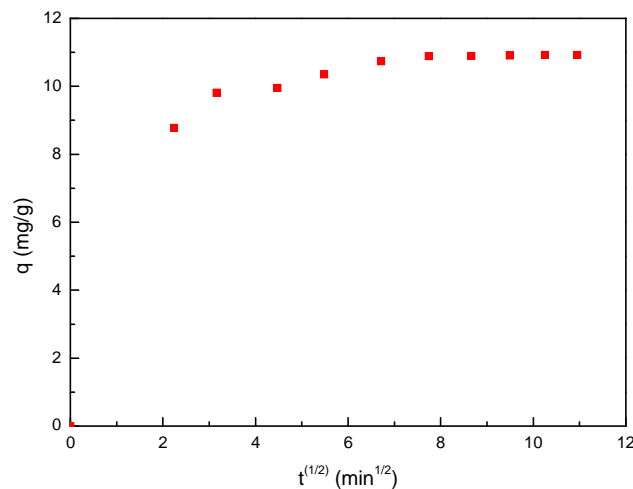


Figure V.B.20 : Cinétique de la diffusion intra particule d'adsorption du 2-chlorophénol.

Conditions: $C_0 = 60 \text{ mg/l}$; $V = 400 \text{ tr/min}$; $\text{pH} = 6.14$; $T = 20^\circ\text{C}$.

La courbe présentée ci-dessus présente des multi linéarité montrant l'existence de deux étapes. Dans notre cas, la diffusion des ions du 2-chlorophénol vers la surface du kaolin traité s'effectue en deux étapes.

Le coefficient de diffusion a été aussi calculé pour chaque étape, pour la détermination de l'étape limitante, comme le montre le tableau (V.B.3) :

La figure (V.B.21) montre la courbe de la cinétique de diffusion intra particulaire du kaolin activé, en traçant q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour chaque étape

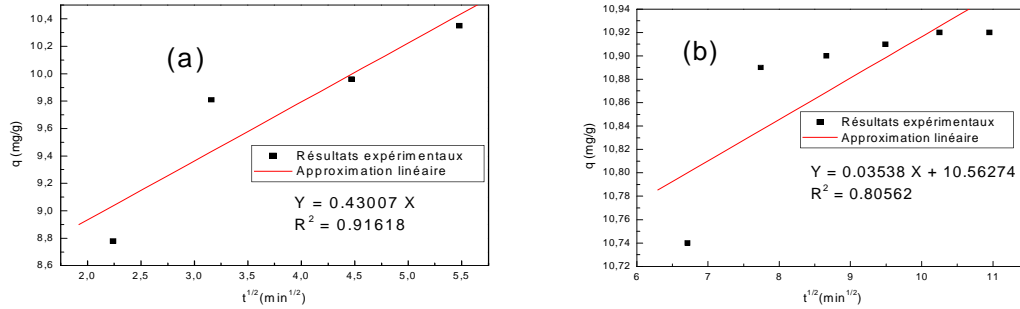


Figure V.B.21: Cinétique de la diffusion interarticulaire de l'adsorption du 2-chlorophénol
(a): étape 1; (b): étape 2.

Le tableau (V.B.3) montre la constante de la cinétique intra-particulaire pour chaque étape:

Tableau V.B.3: Constante de la cinétique diffusion intra-particulaire pour chaque étape.

Etapas	$K_{int} (mg.g^{-1}.min^{-1/2})$
Etape 1	0.43007
Etape 2	0.03538

En considérant deux étapes, la figure (VI.21) suggère que la diffusion intra-particulaire (**étape b**) est l'étape limitante qui contrôle le processus de transfert de matière. Vu que sa pente est la plus faible.

V.B.4.4. Cinétique d'Elovitch

Le modèle Elovitch est généralement exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (V.B.10)$$

pour simplifier l'équation d'Elovitch, Chien et Clayton ont supposés $t \ll \alpha \beta t$ et en appliquant les conditions aux limites : $q_t = 0$

à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$ (à l'équilibre), l'équation (V.B.10) devient :

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{V.B.11})$$

Où:

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g.min)

β : Constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimio sorption en (g/mg) [68].

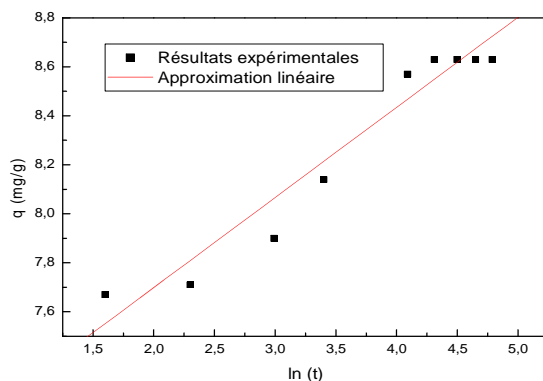


Figure V.B.22 : Cinétique d'Elovitch d'adsorption du 2-chlorophénol

Conditions: $C_0 = 60$ mg/l; $V = 400$ tr/min; pH = 6.14; $T = 20^\circ\text{C}$

Tableau V.B.4 : Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour le 2-chlorophénol pour le kaolin traité KHCl 1

	Paramètres	Valeurs
Cinétique du 1^{er} ordre	K_1 (min^{-1})	1.28632
	R^2	0.85049
Cinétique du 2^{ème} ordre	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	0.057
	R^2	0.99999
Cinétique de diffusion intra particule	K_{int} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	0.035
	R^2	0.80562
Cinétique d'Elovitch	α ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	108.79
	β (g/mg)	1.55325
	R^2	0.96147

Comme il est montré sur le tableau (V.B.4), en comparant les différents modèles « le modèle du pseudo first ordre, le modèle du pseudo second ordre, modèle d'Elovitch et le modèle de la diffusion intra-

particule), nous constatons que le modèle de pseudo second ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du 2-chlorophénol sur le kaolin traité.

V.B.5. Etude thermodynamique

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention.

Les variations de l'énergie libre Gibbs (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) pour le processus d'adsorption ont été calculées en utilisant les équations suivantes :

La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs Helmotz :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{V.B.12})$$

Sachant que : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (V.B.13)

Il vient : $\ln K_d = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{RT}\right)$ (V.B.14)

Avec : $K_d = \frac{q_e}{C_e}$ (V.B.15)

Où :

K_d : la constante d'équilibre (mg/l);

ΔG : l'enthalpie libre (J.mole⁻¹) ;

ΔH : l'enthalpie (J.mole⁻¹) ;

ΔS : l'entropie (J.mole⁻¹.K⁻¹) ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l);

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/l);

R : constante des gaz parfaits (J.mole⁻¹.K⁻¹).

Les paramètres thermodynamiques : l'enthalpie et l'entropie d'adsorption du 2-chlorophénol sur le kaolin traité sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu (exprimée en degré kelvin).

Tableau V.B.5 : Valeurs de la constante de distribution pour différentes valeurs de la température.

Température (°K)	q_e (mg/g)	$\ln K_d$
298	43.03	0.930
303	32.95	0.663
313	26.92	0.461
333	20.95	0.210

Les résultats regroupés dans ce tableau nous ont permis d'avoir l'allure représentée sur la figure (V.B.23) :

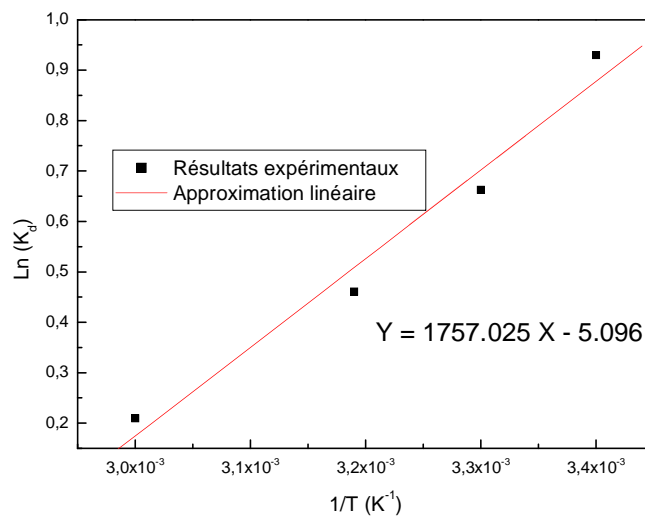


Figure V.B.23: Détermination des fonctions thermodynamiques caractérisant l'adsorption du 2-chlorophénol sur le kaolin traité (KHCl 1)

A partir des constantes caractéristiques trouvées pour cette variation linéaire, on a pu calculer les grandeurs thermodynamiques ΔH et ΔS dont les valeurs sont les suivantes:

$$\Delta H = -14607.698 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -42.368 \text{ J.mol}^{-1} . K^{-1}$$

La valeur négative de ΔH confirme que l'adsorption du 2-chlorophénol sur ce kaolin est un processus exothermique, aussi il s'agit d'une physiosorption [35].

La valeur négative trouvée pour ΔS montre que cette adsorption n'est pas suivie d'un désordre du milieu. Le terme entropie correspond à la variation d'énergie consécutive aux modifications des arrangements des molécules d'adsorbat et de l'eau au cours de l'adsorption.

Tableau V.B.6 : Valeurs de l'énergie libre Gibbs à des différentes températures.

T (K)	ΔG (J.mole⁻¹)
293	-2193.87
303	-1770.194
313	-1346.514
333	-499.154

D'après les résultats illustrés sur le tableau (V.B.6), on peut constater que le processus d'adsorption du 2-chlorophénol sur le kaolin traité est un processus spontané.

V.B.6. Etude de l'effet des sels

Il est connu que les eaux contaminées contiennent des ions organiques et inorganiques à des concentrations variables. Dans le but de connaître l'impact de ces ions sur la rétention du 2-chlorophénol par le kaolin traité, plusieurs expériences ont été effectuées en mélangeant la solution du 2-chlorophénol avec celles des sels (mono et bivalents) de concentrations allant de 0.001M à 1M

Les résultats obtenus sont illustrées dans la figure (V.B.24) :

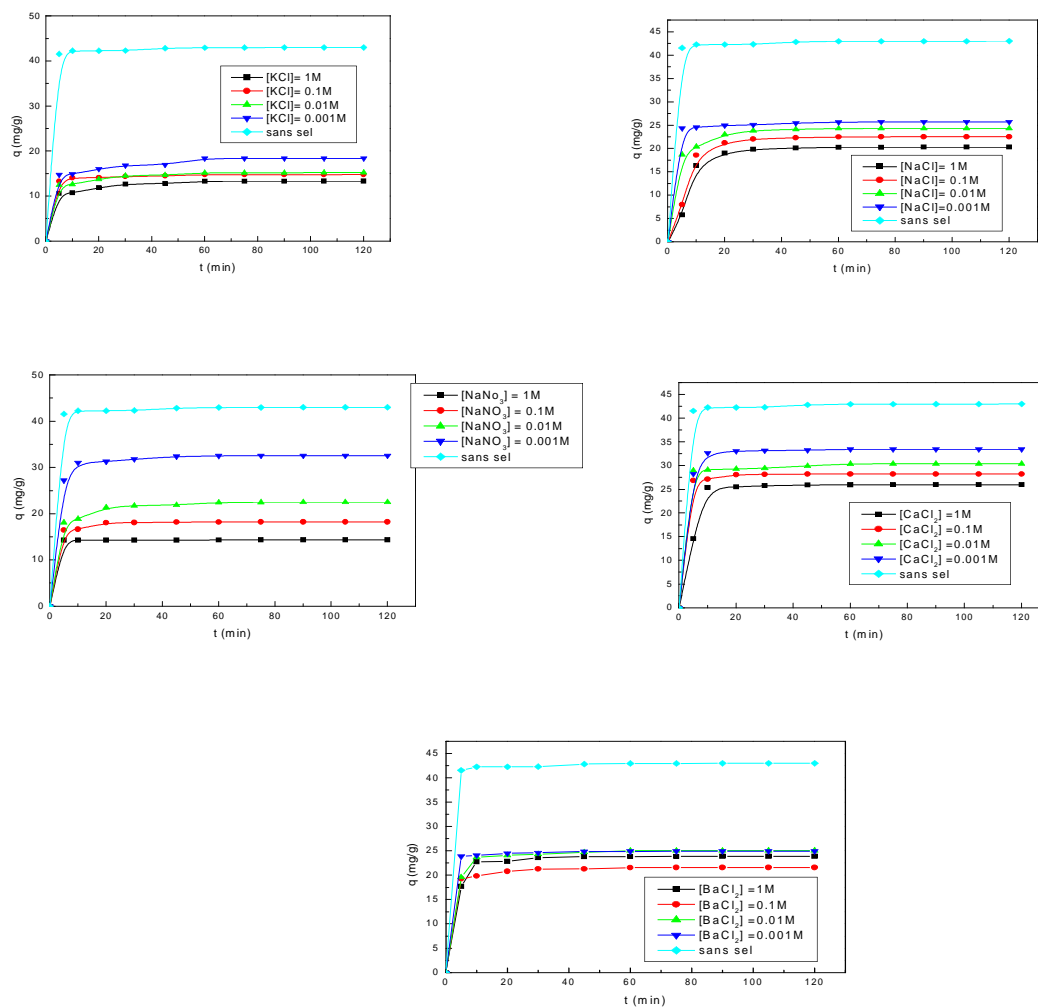


Figure V.B.24: Effet de la présence des sels sur l'adsorption du 2-chlorophénol sur le kaolin traité (KHC11).
Conditions: $C_0 = 60 \text{ mg/l}$; $V = 400 \text{ tr/min}$; $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.14$

D'après ces courbes, on remarque que la présence des sels dans le milieu agit négativement sur la capacité d'adsorption du 2-chlorophénol par le kaolin traité. Plus la concentration du sel est élevée, plus le pourcentage d'élimination du 2-chlorophénol enregistré est faible. Le tableau (V.B.7) confirme ces constatations.

Tableau V.B.7 : Effet de la présence des sels sur le rendement d'élimination du 2-chlorophénol

Sels	Rendement (%) du 2-chlorophénol à 120 min				
	[sel]=0	[sel]=0.001M	[sel]=0.01M	[sel]=0.1M	[sel]=1M
KCl	71.7	36.84	30.44	29.58	26.66
NaCl	71.7	51.44	48.72	45.08	40.64
NaNO ₃	71.7	65.14	45.04	36.5	28.74
CaCl ₂	71.7	66.98	60.86	56.54	51.98
BaCl ₂	71.7	50.22	49.96	47.80	43.24

La figure précédente montre aussi que l'effet négatif de l'ajout de sel est beaucoup plus prononcé pour le KCl pour lequel le rendement a chuté de 71.7 à 26.66 %.

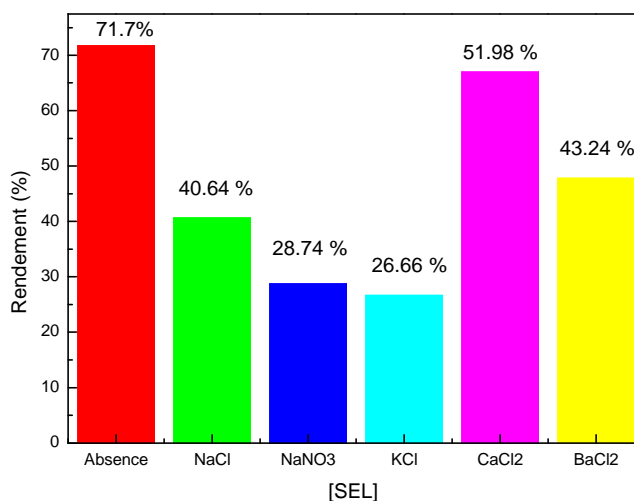


Figure V.B.27 : Effet des sels sur le rendement d'élimination du 2-chlorophénol sur le kaolin traité (KHCl1). Conditions : $C_0 = 60$ mg/l, pH = 6.14, $V = 400$ tr/min, $T = 20^\circ\text{C}$.

La réduction de la capacité d'adsorption du 2-chlorophénol suite à la présence des sels est due probablement au blocage des sites actifs, disponibles sur la surface d'adsorbant, par ces ions, entraînant aussi l'inhibition de l'affinité de l'adsorbant envers le polluant organique. Ces résultats sont en grand accord avec ceux obtenus par S.P.Kamble *et al* [69].

V.B.7. Conclusion

L'étude de l'adsorption du 2-chlorophénol en fonction des différents paramètres sur l'adsorbant utilisé nous permet de conclure que :

- ❖ L'adsorption est favorable en milieu acide ou la forme moléculaire est plus dominante.

- ❖ Le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant
- ❖ L'adsorption du 2-chlorophénol est contrôlée par un processus exothermique
- ❖ Le meilleur modèle qui présente les résultats expérimentaux est le modèle du pseudo second ordre avec un coefficient de 0.99999.
- ❖ Aussi le modèle de Langmuir est le plus plausible pour décrire les données expérimentales de l'adsorption du 2-chlorophénol sur le kaolin traité.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce mémoire est l'étude de l'utilisation des argiles pour le traitement des effluents contenant des polluants organiques (2-chlorophénol).

La première étape du travail accompli dans le cadre de cette étude consistait en une synthèse bibliographique des informations disponibles concernant la performance de nombreux adsorbants pour l'adsorption en phase aqueuse. Cette étape a été suivie par la préparation et la caractérisation de l'argile utilisée dans ce travail (kaolin).

Dans le but de mieux connaître l'adsorbant utilisé et de bien cerner sa morphologie, la deuxième étape du travail expérimental a été consacrée à la caractérisation de l'adsorbant. En effet, nous avons considéré: les Rayons X, l'infrarouge, l'examen au microscope électronique à balayage ainsi que la mesure de la surface spécifique.

A la lumière des résultats, il apparaît que les propriétés du kaolin sont affectées par l'activation chimique. Parmi les résultats les plus marquants pour les RX, c'est la dissolution partielle des pics caractérisant le quartz et la kaolinite.

Dans les résultats IR, on remarque que l'activation chimique de l'argile entraîne une augmentation des intensités de la majorité des pics sauf: une création de certains pics vers 1750 cm^{-1} caractérisant les vibrations de déformations de l'eau moléculaire et une diminution de l'intensité due à la Silice.

Les images MEB du kaolin brut, montrent la présence d'une structure hétérogène des agrégats des grains de la kaolinite qui constitue une majeure partie de l'argile utilisée.

L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch.

Les résultats ont montré que la rétention du 2-chlorophénol est très rapide où l'équilibre est atteint au bout de 10 minutes pour le kaolin traité, par contre, l'équilibre est atteint après 60 minutes pour le kaolin brut, le pH a une grande influence sur la rétention du

2-chlorophénol, le rapport solide-liquide, la concentration initiale, la vitesse d'agitation et la température ont été aussi examinés..

La force ionique agit défavorablement sur la rétention du 2-chlorophénol sur le kaolin traité.

L'étude cinétique pour l'ensemble des polluants, montre que cette dernière est conforme à une cinétique du pseudo-second ordre. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation correspondantes à chaque modèle.

Les résultats obtenus à partir des essais d'adsorption à l'équilibre, montrent qu'elle est bien représentée par le modèle de Langmuir.

L'effet de la compétition a montré très clairement que le 2-chlorophénol est mieux adsorbé que le phénol.

Le calcul thermodynamique a montré l'effet considérable de la température sur l'adsorption du 2-chlorophénol qui a été trouvé de type physique et exothermique.

Nous avons trouvé qu'avec une concentration de 120 mg/l; une température de 20°C; granulométrie caractérisée par d_{10} , d_{60} et CU de 0.015, 0.150 et 0.83 respectivement ; une vitesse d'agitation de 400 tr/min; un rapport de 1 g/l, pH=2, le rendement de la rétention atteint les 90%.

A la fin et compte tenu de l'ensemble des résultats trouvés à travers cette étude, on peut conclure que l'argile testée pourrait être considéré comme un adsorbant efficace pour le traitement des effluents toxiques contaminés par des polluants phénoliques.

Dans l'avenir, et comme perspectives , on propose de tester d'autres traitements d'activation physique et chimique des argiles afin d'améliorer leurs performances vis-à-vis de l'élimination des mélanges de polluants organiques et inorganiques (métaux lourds, colorants,...), soumis à différentes conditions opératoires.

Références bibliographiques

- [1] : S.Caillere, S.Henin. Minéralogie des argiles. Edition MASSON et CIE.1963.
- [2] : D.Tessier, J.M.Marcoen, J.Thhore et A.Manjoie. Manuel relatif aux matières naturelles pour barrières argileuses ouvragées. Ministère de la région Wallonne .Version 1, (30 juin 2000).
- [3] : L.Robert. Opération unitaire – adsorption. Technique de l'ingénieur. 1989
- [4] : R .Morel. Les sols cultivés. Edition Lavoisier. 1996. Paris.
- [5]: M.E .Tucker. Sedimentary petrology. An introduction. Edition Backwell.1981.
- [6] : N.Bouzidi .Caractérisation et valorisation des sous-produits du kaolin de Tamazert. Mémoire de magister en génie des procédés. Université de Bejaïa.2006.
- [7] : A.Jourdain, F.Benot-Catio. La technologie des produits céramiques réfractaires. Edition MASSON. 1966. Paris.
- [8] : Dégréemont/Mémento technique de l'eau. Paris. 1978
- [9] : A.W. Johnson. Invitation à la chimie organique. 1^{ère} Edition Deboech.2003.
- [10] : H.Hart, J.M Conia .Introduction à la chimie organique. Édition DUNOD. Paris. 2002.
- [11] : C.Fantozzi-merle.Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants organiques modèles : propriétés structurales et de transfert. Thèse de doctorat. Université Lyon (France).2003.
- [12] : C.M. Santana, M.E.T.Padron, Z.S.Ferrera, J.J.S.Rodriguez. Developpement of a solid-phase micro extraction method with micellar desorption for the determination of chlorophenols in waters amples Comparison with conventional solid-phase micro extraction method.J.Chromatography A. 1140 (2007) 13 – 20.
- [13]: X.Xin-hua, H.Ping, J.Jian, H.Zhi-wei.Fe salts as catalyst for the wet oxidation of o-chloro phenol. Xu et *al.* / J.Zhejiang Univ SCI 6B 06(2005). 569- 573.
- [14]: P.S. Bapat, P.R. Gogate, A.B. Pandit.Theoretical analysis of sonochemical degradation of phenol and its chloro-derivatives.Ultrasonics Sonochemistry 15(2008).564-570.
- [15]: X.Li, Z.Zeng, J.Zhou. High thermal –stable sol-gel coated calyx [4] arene fiber for solid-phase micro extraction of chlorophénols.Analytica Chemica Acta 509 (2004) 27 – 37.
- [16]: T.Essam, M.A. Amin, O.E.Tayeb, B.Mattiasson, B.Guieysse. Sequential photochemical-biological degradation of chlorophénols.Chemosphere .66(2007) 2201 – 2209.
- [17]: M.Czaplicka.Sources and transformations of chlorophénols in the natural environment. Review, Science of the Total Environment. 322 (2004) 21 – 39.
- [18]: C. Chalon, D. Leroy, J.Thome, A. Goffart.Les micropolluants dans les eaux de surface en région wallonne. Dossier scientifique wallon 2006 – 2007.
- [19]: A. Pichard.Fiche de données toxicologiques et environnementales de substances chimiques. INRIS.2005.

- [20] : S.Meski. Comparaison des performances de charbons actifs pour l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de magister. Université de Bejaïa. 2007.
- [21] : R. Desjardins. Le traitement des eaux. Edition de l'école polytechnique de Montréal. 2^{ème} édition revue et améliorée. 1997.
- [22] :F. Edeline. Traitement des eaux industrielles. Edition Tribune de l'eau.1993.
- [23] : R.Desjardins .Le traitement des eaux. Edition de l'école poly technique de Montréal.2^{ème} édition revue. 1997.
- [24] : M. Doré. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition TEC& DOC.1987
- [25]: D.M.Ruthven. Principal of adsorption and adsorption process. Library of congress cataloguing in publication data. 1984.
- [26] : S.Chittour. Chimie physique des phénomènes de surface. Edition OPU. Alger.1974.
- [27]: N.Naib.Etude du procédé d'adsorption du phenol sur du charbon actif. Mémoire de magister. Université Mhamed Bouguerra. Boumerdes.2006
- [28]: F.Meunier, L-M. Sun. Adsorption-Aspects théoriques. Opérations Unitaires de traitement. Techniques de l'ingénieur.2003.
- [29]: S.Rangabha shiyam, N.Anu, M.S.Giri Nandagopal. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2(2014) 398-414.
- [30]: K.Bellir, M.Bencheikh Lehocine, A.H.Menai. Removal of Methylene Blue from aqueous solution using an acid activated Algerian bentonite. International Renewable Energy Congress. Tunisie. 2010.
- [31]: I. Langmuir. Journal of the American chemical society. 40 (1918).1361.
- [32]: F.C.WU, R.L.Tseng and R.S. Juang. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. Environmental technology. 22(2001).721-729.
- [33]: E.Demirbas, M. Kobya, T.Ozkan. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. Gebze institute of technology.30(2004) 533-540.
- [34]: A.O.Okewale, K.A.Babayemi, A.P.Olalekan. Adsorption isotherms and kinetics models of starchy adsorbents on uptake of water from ethanol-water system. International journal of applied science and technology.03(2013) 35-42
- [35]: K.Bellir. Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales: Application dans l'imperméabilisation des C.E.T. Thèse de Doctorat. Université de Constantine. 2013.
- [36]: M.J.Ahmed, S.K.Theydan. Adsorption of p-chlorophenol onto microporous activated carbon from *albizia lebeck* seed pods by one-step microwave assisted activation. Journal of analytical and applied pyrolysis. 100(2012) 253-260.
- [37]: J.C.Liu, Y.M.Tzou, Y.H.Lu. Enhanced chlorophenol sorption of soils by rice-straw-ash amendement. Journal of Hazardous Materials. 177(2010) 692-696.
- [38]: S.Al-Asheh, F.Banat, L. Abu-Aitah. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, Separation and purification technology. 33(2003) 1-10.

- [39]: J.Kim, W.S.Shin, D.Song and S.J.Choi. multi-step competitive sorption and desorption of chlorophénols in surfactant modified montmorillonite, water, air and soil pollution. 166(2002) 217-226.
- [40]: H.I.Maarof, B.H.Hameed, A.Ahmad. Adsorption equilibrium of phenols from aqueous solution using modified clay. Journal of Jurutera Malaysia. (03) 85-96.
- [41]: S.K.Behera, S.Y.Oh, H.S.Park. Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: effect of pH, ionic strength and humic acid. Journal of Hazardous materials. 179(2010) 684-691.
- [42] : A.Yildiz, A.Gur and H.Ceylan. Adsorption of Aniline, Phenol and chlorophenols on pure and modified bentonite. Russian Journal of Physical Chemistry. 80(2006) 367-380.
- [43]: M.Djebbar, F.Djafri, M.Boucekara. Adsorption of phenol on natural clay. African Journal of Pure and Applied Chemistry.06(2012) 15-25.
- [44] :F.Roussac, A.Roussac. Analyses chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes. Edition Dunod.2004.
- [45] :S.Arris. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. Thèse de Doctorat en sciences. Université de Constantine. 2008.
- [46] : B. Malin Grey. Spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible. Base documentaire scientifique et technique-Technique de l'ingénieur.
- [47] :D.R.Browning. Méthodes spectroscopiques. Edition Masson & Cie. 1974.
- [48]: M.Pernot. Etude des propriétés physiques d'un sol. Apbg.Biologie géologie.1(1992).
- [49]: R.Jenkins et R.Snyder. Introduction to X-Ray, Powder Diffract. Library of congress cataloguing in publication data. 1996.
- [50] : S.Bouguerra Neji, M.Trabelsi, M.H.Frikha. Activation d'une argile smectites Tunisienne à l'acide Sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile. Journal de la société chimique de Tunisie.11(2009). 191-203
- [51] : Thompson, J.G.Crystal Structure of kaolinite: dimethylsulfoxyde intercalate. Clay and clay minerals.33(1985).490-500.
- [52]: Goldstein *et al*.Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Edition Plenum Press.1981.
- [53]: O.C.Well et al.Scanning Electron Microscopy.Mc Graw-Hill. 1974
- [54] : N.GHERBI. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturel. Thèse de doctorat. Université de Constantine.2008.
- [55]: H.Sontheimer, J.C.Crittenden, R.S.Summers.Activated carbon for water treatment. DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut. 1988
- [56]: N.Seghairi, M.Koussa, S.Achour. Effet de l'activation chimique de la bentonite sur l'adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable. Larhyss Journal. (03)2004. 91-102.

- [57]: L.Amirouche. Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et les polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de Magister. Université de Tizi-Ouzou.2011.
- [58]: H.Boudiaf. Préparation et caractérisation de matériaux base d'argile Algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques. Thèse de Doctorat. Université Farhat Abbas. Sétif 2011.
- [59]:K.L.Konan, C.Peyratout, A.Smith. Comparison of surface properties between kaolin and Meta kaolin in concentrated lime solutions. Journal of colloid and interface science 339 (2009) 103 – 109.
- [60]: F.Edeline. L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie. Edition CEBEDOC sprl, liege. Belgique.
- [61] : C. Manole Creanga; Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) ; Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007)
- [62] : K.Abburi. Adsorption of phenol and o-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin. Journal of Hazardous Materials B105 (2003).143-156
- [63] : C. Quintelas , E. Sousa, F. Silva, S. Neto, T. Tavares. Competitive biosorption of ortho-cresol, phenol, chlorophenol and chromium(VI) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon ; Process Biochemistry 41 (2006) 2087–209
- [64]: C. Pacurariu, G. Mihoc, A. Popa, S.G Muntean, R. Ianos. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized materials; Chemical Engineering Journal 222(2013) 218–227.
- [65]: K.Bellir, M.Bencheikh Lehocine, A.H.Meniai. Removal of Methylene Blue from aqueous solution using an acid activated Algerian bentonite. LIPE, Université Mentouri Constantine. International Renewable Energy Congress. 2010.
- [66]: C.Chittour. Physico-chimie des surfaces, L'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Office des publications Universitaires, 2^{ème} Edition.2004.
- [67]: H.Belkacemi, A. Yacouta-Nour. Elimination des colorants acides en solution aqueuses par la bentonite et le kaolin. Académie des sciences.Elsevier.C.R. Chimie 12(2009).762-771.
- [68]: T.Sauer, G.Gesconeto HJ.J and Moreira. R.F.P.M. 149 (2002). 147-154.
- [69] : S.P.Kamble ; P.A.Mangrulkar. Adsorption of phenol and o-chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves. Chemical Engineering Journal .138(2

Annexes

Annexe 1

La courbe d'étalonnage du 2-chlorophénol

Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes: 5 mg/l; 10 mg/l; 20 mg/l; 30 mg/l; 40 mg/l; 50 mg/l; 60 mg/l; 70 mg/l; 80 mg/l; 100mg/l et 120 mg

L'analyse par l'UV a donné les résultats suivants:

C (mg/l)	Abs
5	0.113
10	0.255
20	0.455
30	0.6601
40	0.9098
50	1.101
60	1.3213
70	1.5415
80	1.761
100	2.202

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante:

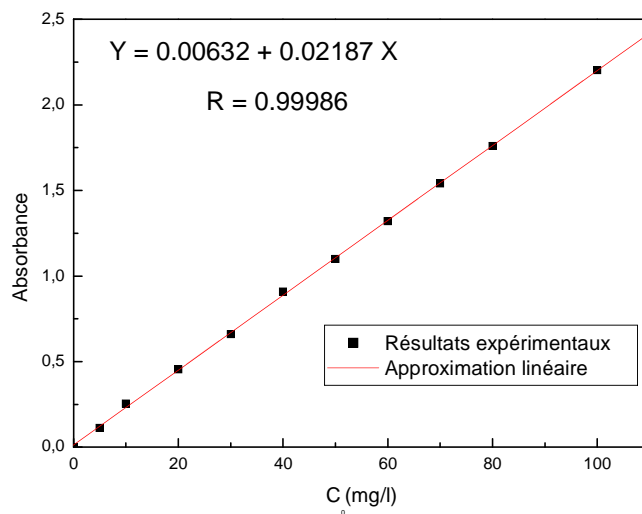


Figure 1: Courbe d'étalonnage du 2- chlorophénol.

La courbe d'étalonnage du phénol

Les données expérimentales relatives à l'établissement de la courbe d'étalonnage du phénol sont regroupés dans le tableau suivant:

C (mg/l)	Abs
5	0.149
10	0.298
20	0.597
30	0.858
40	1.203
60	1.602

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante:

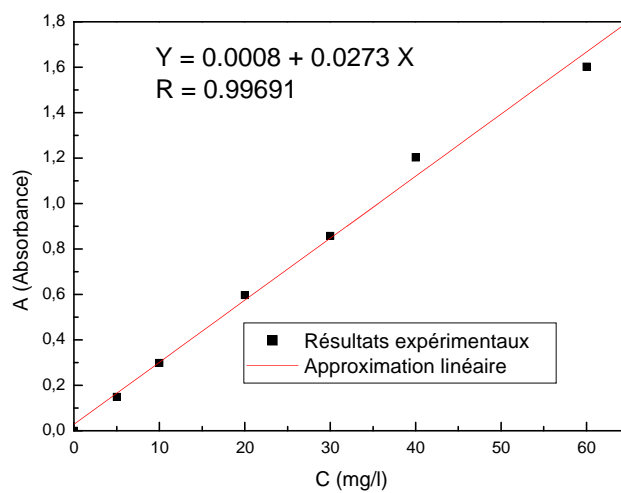


Figure 2: Courbe d'étalonnage du phénol

Annexe 2

ANNEXE 2

La spectroscopie UV-Visible

APPAREILLAGE

Sur le plan optique, le spectromètre utilisé dans les domaines ultraviolet ou visible à une conception très voisine d'un spectrophotomètre à infrarouge. Il comporte une source de rayonnement, un dispositif monochromateur, un récepteur et un appareil de mesure ou d'enregistrement. L'échantillon, habituellement placé entre le monochromateur et le récepteur, est donc éclairé en rayonnement monochromatique.

On définit:

- ❖ Le zéro, indication de l'appareil en l'absence de lumière.
- ❖ Les intensités, I_0 traverse la cuve contenant le solvant de référence et I transmise à travers une cuve identique contenant l'échantillon en solution dans le même solvant.

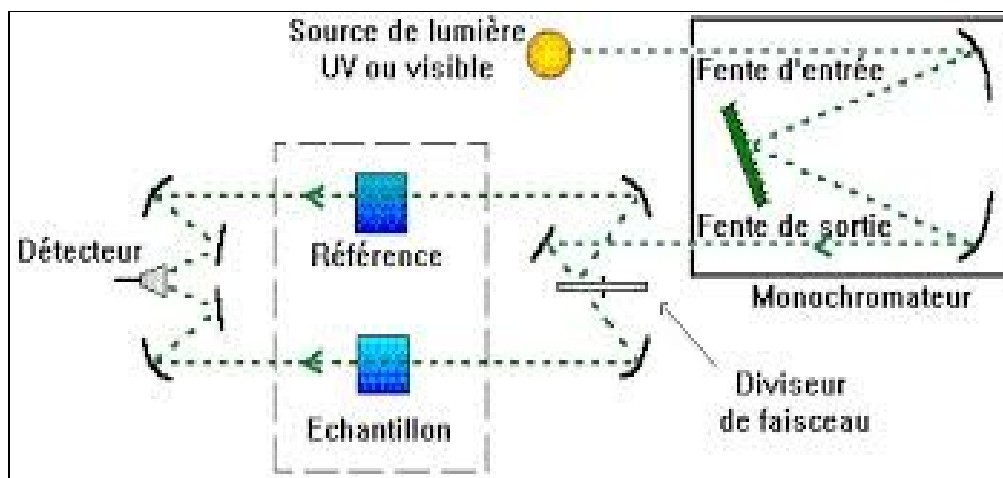


Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Annexe 3

ANNEXE 4

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction

for NOVA instruments

©1994-2006, Quantachrome Instruments

version 2.2

Analysis

Report

Operator: Mme Benamor Date: 2013/03/25 Operator: 36042-2.1NWCD Date: 3/25/2013

Sample ID: kaolin brut Filename: C:\QCdata\Physisorb\kaolin brut.qps

Sample Desc: Comment:

Sample weight: 0.1316 g Sample Volume: 0.000608 cc

Outgas Time: 6.0 hrs OutgasTemp: 100.0 C

Analysis gas: Nitrogen Bath Temp: 77.3 K

Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des) Equil time: 120/120 sec (ads/des)

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)

Analysis Time: 29.4 min End of run: 2013/03/25 16:20:50 Instrument: Nova Station A

Cell ID: 10

Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

Molec. Wt.: 28.013 g Cross Section: 16.200 Å² Liquid Density: 0.808 g/cc

Relative	Volume@STP	1 / [W ((Po/P) - 1)]
----------	------------	----------------------

Pressure

P/Po	cc/g
------	------

5.25050e-02	4.9259	9.0010e+00
-------------	--------	------------

1.14557e-01	5.2689	1.9647e+01
-------------	--------	------------

1.76979e-01	5.5648	3.0918e+01
-------------	--------	------------

2.38976e-01	5.8809	4.2723e+01
-------------	--------	------------

3.01042e-01	6.2360	5.5261e+01
-------------	--------	------------

BET summary

Slope = 185.993

Intercept = -1.376e+00

Correlation coefficient, r = 0.999484

C constant = -134.181

Surface Area = 18.863 m²/g

Résumé

Cette étude a pour objectif d'illustrer la valorisation du kaolin naturel et activée, par l'acide chlorhydrique, dans l'élimination du 2-chlorophénol Dans des solutions aqueuses. Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées : RX, FTIR, MEB, BET. L'effet de plusieurs paramètres physicochimiques a été examiné : temps de contact, pH, concentration initiale, vitesse d'agitation, température et force ionique ; où il a été constaté que l'adsorption de 2-CP est favorable en milieu acide sans présence de sel à 20°C. La cinétique d'élimination du 2-CP par le kaolin traité suit le modèle de pseudo second ordre. L'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption à l'équilibre. Le calcul thermodynamique a permis de conclure que cette adsorption est physique et de nature exothermique. Suite à l'étude de l'effet de la compétition, il a été trouvé que l'argile testée présente une meilleure affinité vis-à-vis du 2-CP par rapport au phénol.

Mots clés: Kaolin, 2-chlorophénol, adsorption, isotherme, cinétique.

ABSTRACT

The aim of this study is to illustrate the valorization of the natural and acid activated kaolin in the removal of 2-chlorophenol in aqueous solutions. Various characterization methods were used: RX, FTIR, MEB, and BET. The effect of several physico-chemical parameters was examined: contact time, pH, initial concentration, velocity, temperature and Ionic strength; where it was noticed that the adsorption of 2-CP is favourable in acidic solutions without the presence of salt in 20°C. The 2-CP adsorption kinetics by the activated kaolin follows the second order kinetics model. The isotherm of Langmuir describes better the adsorption at equilibrium. The thermodynamics calculation allowed to conclude that this adsorption is physical and of exothermic nature. Further more the study of the competition effect, It was found that the tested clay presents a high affinity towards the 2-CP than phenol

Key Words: Kaolin, 2-chlorophenol, Adsorption, Isotherm, Kinetics

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم ادمصاص 2-كلورو فينول من المحاليل المائية بواسطة الكاولين الطبيعي والمنشط كيميائيا بواسطة حمض الكلوهيدريك. عدة طرق استخدمت لتحديد الخصائص الكيميائية والتركيبية لهذه الأتربة باستعمال: طريقة مطيافية الأشعة تحت الحمراء، تقنية المجهر الماسح الإلكتروني، الأشعة (X)، طريقة BET. تمت دراسة تأثير عدة عوامل فيزيوكيميائية: زمن الإتصال، درجة الحموضة، التركيز الابتدائي، سرعة التحريك و درجة الحرارة، و تأثير الأملاح، أين تمت ملاحظة أن عملية إدمصاص 2-كلورو فينول كانت جيدة في الوسط الحمضي دون وجود أملاح في درجة حرارة 20°م. حركية إدمصاص 2-كلورو فينول بواسطة الكاولين المنشط يتبع الحركية من الدرجة الثانية. إيزوتارم لانقمير يوصف بشكل جيد الإدمصاص عند التوازن. حساب الدوال الترموديناميكية أثبت بأن إدمصاص 2-كلورو فينول كان فيزيائيا و ناشرا للحرارة.

أظهرت دراسة تأثير المنافسة بين 2-كلورو فينول مع الفينول بواسطة الكاولين المنشط، بأن 2-كلورو فينول يمتص أفضل من الفينول ، وبالتالي فإن عملية الإمتصاص هي ظاهرة إنتقائية

الكلمات المفتاحية: الكاولين، 2-كلورو فينول، الإدمصاص، إيزوتارم، الحركية