

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT HYDRAULIQUE

N° :



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIES
FILIERE : HYDRAULIQUE
OPTION : RESSOURCES HYDRAULIQUES

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Kherif Omar El Farouq
Bataklouf Mohammed

Intitulé

Caractérisation d'un résidu à base de phénol par adsorption

Soutenu devant le jury composé de:

		Université M'sila	Président
Guemache Abderezak	MCB	Université M'sila	Rapporteur
		Université M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021 /2022

REMERCIEMENTS

Nous remercions Dieu qui, par sa grâce, nous a permis d'accomplir cette humble œuvre.

Nous sommes heureux d'exprimer nos sincères remerciements à tous ceux qui ont gardé cette note, même avec une petite note, un sourire ou quelque chose de gentil.

*Et en particulier, le professeur superviseur : **Mr .Guemache Abderezak** pour les instructions qu'il nous a données, qui nous ont servi de phare qui nous a éclairés dans l'obscurité de nos chemins de recherche.*

Remerciements et gratitude au professeur du département d'hydraulique.

Merci à tous les amis et parents.

*Merci à tous les étudiants de deuxième année de la Master
Classe 2022.*

DEDICACE

Grâce à Allah le tout puissant qui m'a donnée le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail.

Je dédie ce travail :

A ma chère maman qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau. Ses sacrifices et privations ne l'ont pas empêché d'accomplir son devoir de mère soucieuse de l'avenir de ses enfants.

A mon cher papa qui a su se montrer patiente, compréhensif et encourageant, sa chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.

A mes frères et mes sœurs, qui étaient toujours à mes côtés et qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'encourager : jamais de simples mots ne me permettront de vous de exprimer mes remerciements

A ma petite famille, grande et petite.

A mes chères amies.

A tous mes ami(e)s de la promotion de 2022.

Sommaire

Sommaire

Liste des Abréviations

Liste des figures

Liste des Tableaux

Introduction Générale :..... 1

Chapitre I : Etude Bibliographique

I-1. pollution organique des :..... 3

I-1-1. Généralités sur la pollution des eaux :..... 3

I-1-2. Pollution des eaux :..... 3

I-1-2-1. Définition :..... 3

I-1-2-2. Pollution organique des eaux :..... 3

I-1-2-3. Méthodes de traitements :..... 3

I-2. Charbon actif :..... 5

I-2-1. Charbon actif :..... 5

I-2-2. Structure interne du charbon actif :..... 5

I-2-3. Types des charbons actifs :..... 6

I-3. L'argile :..... 8

I-3-1. Définition :..... 8

I-3-2. Structure des minéraux argileux :..... 8

I-3-3. Classification des minéraux argileux :..... 9

I-4. Le phénol :..... 12

I-4-1. Définition :..... 12

I-4-2. Origine :..... 12

I-4-3. Domaine d'application du phénol :..... 12

Sommaire

I-4-4. Risques :.....	13
I-4-5. Caractéristiques physico-chimiques du phénol :.....	13
1-4-5-1. Caractéristiques chimiques :.....	13
I-4-5-2. Caractéristiques physiques :	13
Références bibliographiques :.....	15

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II-1.Introduction :.....	17
II-2.Définition :.....	17
II-3.Historique :.....	18
II-4. Types d'adsorption :.....	18
II-4-1.L'adsorption chimique (chimisorption) :.....	18
II-4-2.L'adsorption physique (physisorption) :.....	18
II-5. Mécanisme d'adsorption :.....	19
II-6.Isotherme d'adsorption :.....	20
II-6-1. Définition de l'isotherme :.....	20
II-6-2.Types d'isothermes d'adsorption :.....	21
II-7. Modélisation des isothermes d'adsorption :.....	23
II-7-1. Modèle de Langmuir :.....	23
II-7-2. Modèle de Freundlich :.....	24
II-8.cinétiques d'adsorption :.....	26
Références bibliographiques :.....	27

Chapitre III : Méthodes et matériels

III-1. Introduction :.....	29
III-2. Appareillages :.....	29

Sommaire

III-3. Préparation des solutions diluées :.....	29
III-4. LES APPAREILS :.....	31
III-4-1. La spectroscopie UV-Visible :.....	31
III-4-1-1.Définition :.....	31
III-4-1-2.Principe :.....	31
III-4-2.Diffraction des rayons X (DRX) :.....	32
III-4-3.Spectroscopie infrarouge (FTIR) :.....	34
III-4-3-1.Définition :.....	34
III-4-3-2.Principe :.....	34
III-4-4. PH mètre :.....	35
III-4-4-1.Définition :.....	36
III-4-4-2.Principe:.....	36
III-4-5.Centrifugeuse :.....	37
Références bibliographiques :.....	38

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV. l'analyse spectrale des adsorbants et de l'adsorbat :.....	39
IV-1.Diffraction des rayons X :.....	39
IV-2.Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier(FTIR) :.....	40
IV-3.Analyse par spectrométrie UV-Visible :.....	42
IV-4.Adsorption de la phénolphtaléine sur le charbon actif et l'argile brute :.....	42
IV-4.1.Caractéristiques de la phénolphtaléine :.....	42
IV-4-2.Adsorption de la phénolphtaléine :.....	43
IV-4-2-1.Détermination de la courbe d'étalonnage :.....	43
IV-4-2-2. Courbe d'étalonnage de la phénolphtaléine :.....	43

Sommaire

IV-4-2-3. Etalonnage de la solution :.....	43
IV-5. Etude d'adsorption de phénolphtaléine sur l'argile brute et le charbon actif :.....	45
IV-5-1. L'effet de décoloration de la phénolphtaléine sur le Charbon actif et argile :.....	45
IV-5-2. L'effet du temps de contact :.....	46
IV-5-3. L'effet de la température :.....	47
IV-5-4. L'effet du pH :.....	47
IV-6. Phénomène d'adsorption de l'argile et du charbon actif sur la phénolphtaléine :.....	48
IV-7. Etude cinétique d'adsorption de la phénolphtaléine sur l'argile brute et le charbon Actif :.....	49
IV-7-1. Isotherme de Freundlich :.....	50
IV-7-2. Isotherme de Langmuir :.....	51
Reference bibliographie :.....	52
Conclusion générale :.....	53

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
C0	concentration initiale du métal (mg/L).
Ce	concentration du métal à l'équilibre (mg/L).
Ct	Concentration du surnageant à l'instant t en mg/l.
M	la masse initiale d'adsorbant (Kg).
m	la masse de l'échantillon (g).
Qe	quantité de l'adsorbat à l'équilibre (mg/g).
V	le volume de la solution (L).
Qm	quantité maximale adsorbable (mg/g).
Kl	constante de Langmuir (L/mg).
KF	La constante de Freundlich (L/g).
RL	La caractéristique essentielle du modèle de Langmuir.
C1	concentration de la solution mère (mol/l).
C2	concentration de la solution fille.
V1	volume de la solution mère à prélever.
V2	volume de la solution fille.
I0	les intensités de la lumière incidente.
l	parcours ou trajet optique.
C	concentration en solution de l'espèce absorbante.
ε	le coefficient d'absorption molaire en (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹).
λ	La longueur d'onde du faisceau incident.
d	La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.
θ	L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants.
DRX	Diffraction des rayons X.
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy.
UV	Ultraviolet.
PH	Potentiel hydrogène.
L	la largeur de cuve en (cm).
A	Absorbance.
Qads	Quantité de polluant par unité de masse de l'argile en mg/g.

Liste des figures

Fig	Titre	Page
Figure I.1	Une feuille de graphène	6
Figure I.2	Représentation schématique des microstructures du charbon actif	6
Figure I.3	Charbon actif en poudre.	6
Figure I.4	Charbon actif en grain.	7
Figure I.5	Charbon actif en extrudé.	7
Figure I.6	Structure élémentaire de feuillet d'argiles.	8
Figure I.7	Structure de la Kaolinite.	9
Figure I.8	Structure des smectites.	10
Figure I.9	Structure des Chlorites.	10
Figure I.10	Structure de phénol.	12
Figure II.1	Illustration de divers termes de base de l'adsorption.	17
Figure II.2	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain .	20
Figure II.3	les types d'isothermes d'adsorption.	21
FigureIII.1	Echantillons(argile+ charbon actif), balance et aquarium thermal.	30
FigureIII.2	Schéma de principe de spectroscopie UV-Visible mono faisceau.	31
FigureIII.3	UV-Visible 2401PC.	32
FigureIII.4	Diffractomètre vertical, D8 ADVANCE (BRUKER).	33
FigureIII.5	schéma de principe de la diffraction de rayons X.	34
FigureIII.6	FTIR-8300.	35
FigureIII.7	PH-mètre.	35
FigureIII.8	Principe du PH-mètre.	36
FigureIII.9	Centrifugeuse.	37
FigureVI.1	Diffractogramme de l'argile brute et le charbon actif.	40
FigureVI.2	Spectre IR de l'argile brute.	41
FigureVI.3	Spectre IR de la phénolphtaléine.	42
FigureVI.4	Longueur d'absorbance (λ_{max}) de la phénolphtaléine.	44
FigureVI.5	Courbe d'étalonnage de la de la phénolphtaléine.	45
FigureVI.6	Taux de changement de couleur de la phénolphtaléine sur l'argile brute et le charbon actif.	46

FigureVI.7	Cinétique d'adsorption de phénol sur les argiles brute et charbon actif (Temps de contact).	46
FigureVI.8	Cinétiques d'adsorption de phénolphtaléine sur le argile brute et charbon actif à différentes température.	47
FigureVI.9	Effet du pH de l'argile brute et du charbon actif sur l'absorption de la phénolphtaléine.	48
FigureVI.10	Effet du Phénomène d'adsorption de l'argile et du charbon actif sur la phénolphtaléine.	49
FigureVI.11	Isotherme d'adsorption modèle de Freundlich.	50
FigureVI.12	Isotherme d'adsorption modèle Langmuir.	51

Liste des tableaux

Tab	Titre	Page
Tableau I.1	La classification des phyllo silicates	11
Tableau I.2	Quelques propriétés physico-chimiques du phénol	14
Tableau II.1	Les principales différences entre la physisorption et la chimisorption.	19
Tableau IV.1	Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia).	39
Tableau IV.2	Les principales propriétés physiques et chimiques de la phénolphtaléine.	43
Tableau IV.3	valeur de λ_{\max} de l'adsorbat.	44
Tableau IV.4	Les valeurs d'étalonnages de la phénolphtaléine.	45
Tableau IV.5	La constance de l'isotherme d'Isotherme de Freundlich.	50
Tableau IV.6	Les constances de l'isotherme d'Isotherme de Langmuir.	51

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Introduction Générale :

L'eau est un élément fondamental au maintien de la vie, et indispensable à l'existence. Cette ressource est utilisée dans de nombreux secteurs notamment l'industrie, mais une fois utilisée l'eau est souvent rejetée dans le milieu naturel, ce qui provoque la pollution aquatique.

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,..) ou agricole (pesticides, engrais,..) est devenue actuellement un problème crucial et de grande inquiétude.

En effet, elle constitue une source de dégradation de l'environnement et un danger pour la santé humaine pour cela elle suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1].

Le phénol et ses dérivés sont des polluants très dangereux, une fois dissous dans l'eau, ils seront souvent difficiles à traiter.

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et éliminer les effluents pollués tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, électrochimiques et l'adsorption... [2].

La méthode la plus favorable est l'adsorption, elle est devenue une méthode analytique de choix ; très efficace et simple dans son utilisation. L'adsorption est couramment utilisée dans l'industrie pour traiter les eaux contenant les composés phénoliques. Le charbon actif est un adsorbant particulièrement recommandé pour le traitement des solutions diluées.

Ce mémoire a pour objectif principal d'étude comparative de l'adsorption de phénol sur le charbon actif et l'argile.

Ce travail est structuré en quatre chapitres :

- ❖ Le premier chapitre concerne une recherche bibliographique sur les polluants organiques et les adsorbants des argiles et le charbon activé et le phénol.
- ❖ Le chapitre II décrit le type d'adsorption et le phénomène d'adsorption et la cinétique d'adsorption.

Introduction Générale

- ❖ Le chapitre III exprime les différentes méthodes de préparation et de caractérisations physico-chimiques savoir : Diffractions des rayons X (DRX), analyse par infrarouges(FTIR), UV –visible, pH.
- ❖ Le chapitre IV éclaire la décoloration du phénol en milieu hétérogène avec élimination du phénol par adsorption par le charbon actif et élimination du phénol par adsorption par l'argile.

CHAPITRE I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE :

Chapitre I : Recherche bibliographique

I-1. pollution organique des :

I-1-1. Généralités sur la pollution des eaux :

La pollution représente un sérieux problème d'actualité, elle affecte pratiquement tous les écosystèmes dont le milieu aquatique. Parmi les principaux polluants de l'eau on cite les polluants organiques (industriels et domestiques). Ces derniers sont persistants et toxiques, pour cela plusieurs méthodes de traitements ont été développées pour les éliminer.

I-1-2. Pollution des eaux :

I-1-2-1. Définition :

La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau et qui en dégrade sa qualité. Elle inclut toutes les matières superflues qui ne peuvent être détruites par l'eau naturellement [3]

I-1-2-2. Pollution organique des eaux :

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses,..etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agroalimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{2-}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris

I-1-2-3. Méthodes de traitements :

En raison de problèmes de sécurité et d'environnement, et aussi de la toxicité des polluants organiques et leurs faibles biodégradabilités, il est très important de les collecter et de les éliminer. Il existe plusieurs méthodes de traitement qu'on peut classer comme méthodes destructives et non destructives

Chapitre I : Recherche bibliographique

a. Méthodes destructives :

1. Oxydation électrochimique indirecte :

La technique d'électro-oxydation indirecte utilisant une forte concentration de chlorure peut oxyder efficacement de nombreux polluants organiques. Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 généré électro-chimiquement peut également dégrader les polluants en appliquant un système cathode/anode approprié [4].

2. Oxydation électrochimique directe (oxydation anodique directe) :

L'électro-oxydation des polluants peut se produire directement sur les anodes en générant de l'oxygène actif adsorbé physiquement ou chimisorbé. Ces processus sont généralement appelés oxydation anodique ou oxydation directe. L'oxydation anodique n'a pas besoin d'ajouter une grande quantité de produits chimiques aux eaux usées ou d'alimenter les cathodes en O_2 [5].

3. Oxydation chimique :

Différents oxydants chimiques ont été signalés à être actifs dans l'oxydation totale des polluants organiques notamment le phénol. Les oxydants chimiques les plus utilisés sont l'ozone (O_3) et le réactif de Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$).

4. Traitement biologique :

Le traitement biologique des eaux usées utilise de la matière vivante telle que des micro-organismes qui existent naturellement dans le milieu, des cellules animales et végétales, etc. Il existe deux types de traitement ; aérobie (en présence de O_2) et anaérobie (en absence de O_2).

Lors de la dégradation aérobie du phénol, l'oxygène moléculaire hautement réactif est utilisé pour l'attaque initiale du noyau aromatique [6].

b. Méthodes non destructives :

1. Adsorption sur charbon actif :

L'adsorption sur charbon actif est l'une des méthodes les plus utilisées et efficaces pour le traitement des eaux usées. Le charbon actif est un adsorbant efficace pour les polluants organiques, le seul inconvénient est son coût élevé [7].

2. Extraction par solvant :

L'extraction par solvant est largement utilisée pour séparer les polluants des eaux, où plusieurs solvants organiques, tels que les hydrocarbures et les composés oxygénés, permettent cette extraction [5].

Chapitre I : Recherche bibliographique

3. Procédés membranaires :

Une membrane est une barrière semi-perméable à travers laquelle seules des espèces chimiques sélectionnées peuvent diffuser [8]. Les procédés membranaires sont fiables et économiquement viables pour traiter les polluants organiques et présentent de nombreux avantages tels qu'une faible consommation d'énergie et des effluents de haute qualité [9].

I-2.Charbon actif:

I-2.1.Charbon actif :

Le charbon actif est un terme qui comprend une large gamme de matériaux carbonés amorphes qui présentent un degré élevé de porosité et une surface inter particulaire étendue. Ils sont obtenus par combustion, combustion partielle ou décomposition thermique de diverses substances carbonées.

Le carbone est le principal constituant des charbons actifs et présent à hauteur de 85 à 95%. En outre, les charbons actifs contiennent d'autres éléments tels que l'hydrogène, l'azote, le soufre et l'oxygène. Ils ont une structure microcristalline, elle diffère de celle du graphite en ce qui concerne l'espacement entre les couches et l'orientation des couches de micro cristallite, qui est moins ordonnée dans les charbons actifs [10].

Les charbons actifs sont caractérisés par une grande surface comprise entre 300 et 2500 m²/g, principalement contenue dans des micropores qui ont un diamètre effectif inférieur à 2nm. Les charbons actifs ont une densité relativement faible (moins de 2 g/cm³) et un faible degré de graphitisation [11].

I-2-2.Structure interne du charbon actif :

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (**Figure I.1**).

Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (**Figure I.2**).

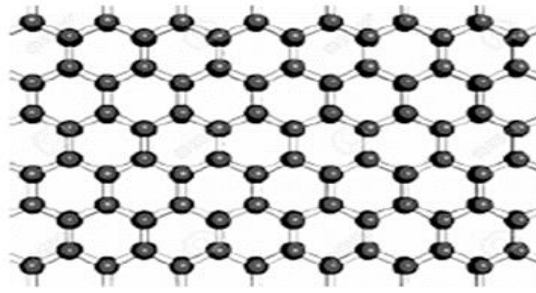


Figure I.1: Une feuille de graphène.



Figure I.2:Représentation schématique des microstructures du charbon actif [12].

I-2-3.Types des charbons actifs :

Plus de 100 types de charbons actifs pour toutes vos applications.

Nous mentionnons trois types célèbres:

A. Le charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif en poudre ou CAP est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 µm. Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique



Figure I.3: Charbon actif en poudre.

Chapitre I : Recherche bibliographique

A. Le Charbon actif en grain (CAG):

Le charbon actif en grain ou en granulé est formé de particules de 0,5 à 10 mm.



Figure I.4: Charbon actif en grain.

B. Charbon actif extrudé:

Il est fabriqué différemment des charbons actifs en grains ou en poudre, c'est-à-dire que la matière première carbonée est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5 mm de diamètre jusqu'à 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés à 900° C dans un four rotatif puis activé sous flux gazeux.



Figure I.5: Charbon actif en extrudé.

Chapitre I : Recherche bibliographique

I-3.L'argile :

I-3-1.Définition :

L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [13]. Les argiles présentent des capacités d'échange cationique élevées et une sélectivité importante pour les métaux lourds. Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules [14].

Ces dernières années, un grand intérêt est accordé à l'étude des argiles. Cet intérêt se justifie par leur abondance dans la nature et l'importance des surfaces qu'elles développent ainsi que leur bas prix.

I.3.2.Structure des minéraux argileux :

Les argiles sont constituées d'une succession de feuillets corporees aux-même d'un empilement de :

- ❖ Couche tétraédrique: composé principalement de silice (SiO_4), dont l'oxygène occupe le sommet et la silice occupe le centre [15].
- ❖ Couche octaédrique: constitue principalement d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_6$ dont l'oxygène ou les groupes hydroxyles occupent les sommets d'octaèdre et l'aluminium occupe le centre.
- ❖ Une distance entre les couches appelées distances interfoliaires soit vide soit occupé par des cations et des molécules d'eau

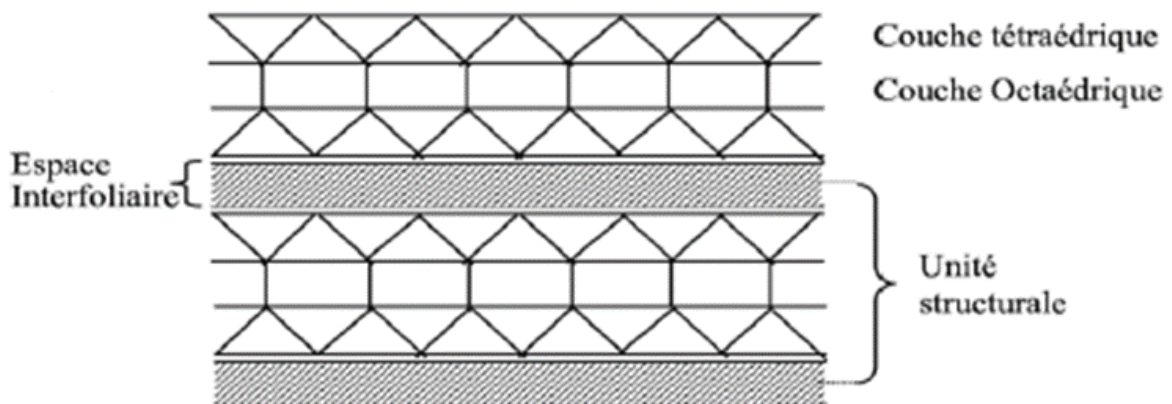


Figure I.6: Structure élémentaire de feuillet d'argiles [16].

Chapitre I : Recherche bibliographique

I-3-3. Classification des minéraux argileux :

Il est possible de classer les minéraux argileux selon plusieurs critères :

- ✓ Le nombre de couches octaèdre et tétraèdre dans le feuillet élémentaire.
- ✓ La distance entre deux feuillets dans les conditions normales.
- ✓ La variabilité de la distance inter-foliaire sous l'effet des traitements variés.

Les argiles sont classées en trois grandes classes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets :

- Groupe minéraux à 7 Å ou 1 :1 (T-O) :

Leur feuillet est composé d'une couche de cations tétraédriques et une autre couche de cations octaédriques, le minéral représentatif de ce groupe est la Kaolinite (Figure I.2).

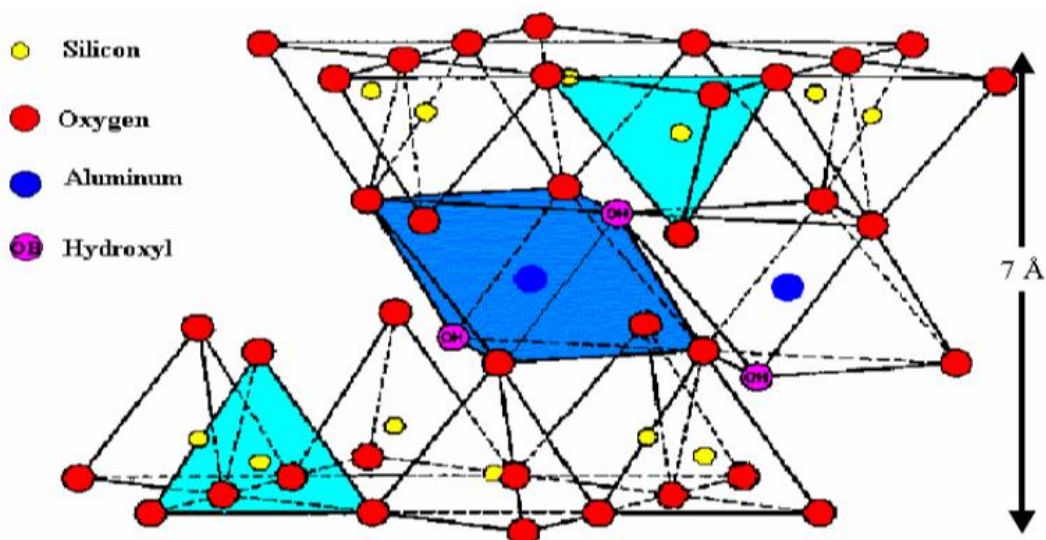


Figure I.7: Structure de la Kaolinite.

- Groupe -minéraux à 10 Å ou 2 :1 (T-O-T) :

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 Å, cela est dû à la présence d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques, parmi ces minéraux il y'a les smectites et les illites.

Chapitre I : Recherche bibliographique

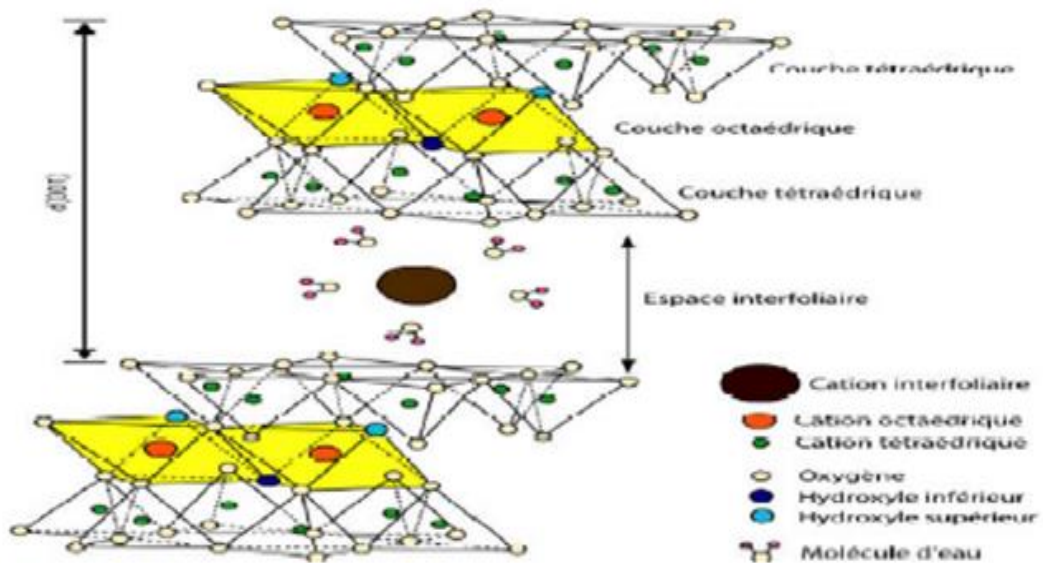


Figure I.8: Structure des smectites.

- Groupe minéraux à 14 Å ou 2 : 1 : 1 (T-O-T-O) :

Ce sont les argiles les plus complexes et on les rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y a chlorite.

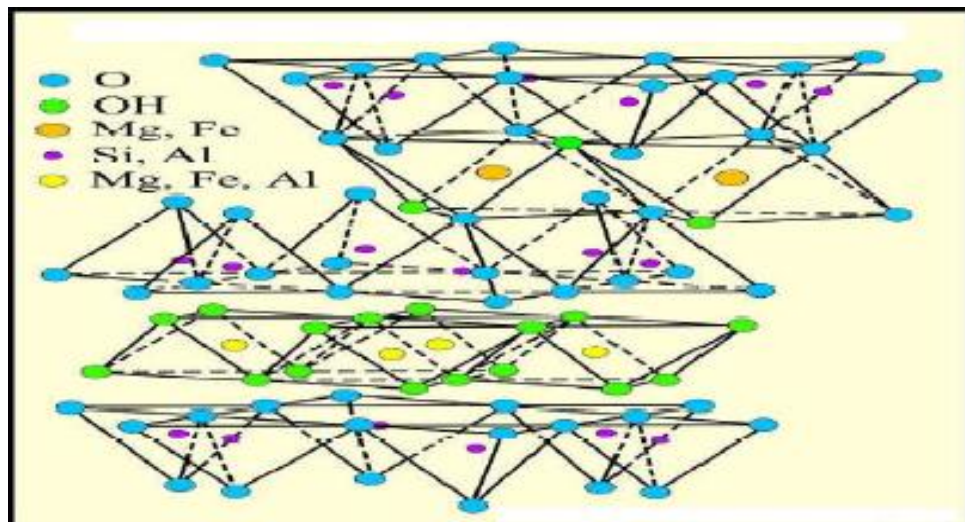


Figure I.9: Structure des Chlorites.

Chapitre I : Recherche bibliographique

Le tableau suivant résume la classification des argiles:

Tableau I.1: La classification des phyllo silicates. [17].

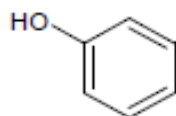
Type	Groupe	Sous groupe	Espèces	Formules
1 :1	Kaolinites	Kaolinites	Dichite, nacrite Kaolinite métahalloysite halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$
		Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
	Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		Talc	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Smectites	Smectites Diocœdriques	montmorillonite	$(Al_1, 67Mg_0, 33)Si_4O_{10}(OH)_2$
		Smectites trioœdriques	saponite	$Mg_3(Si_3, 67Al_0, 33)O_{10}(OH)_2$
2 :1	Vermiculites	vermiculite dioœdrique	vermiculite dioœdrique	$(Al, Fe...)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Micas Diocœdrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Micas Trioœdrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	
2 :1 :1	Chlorite	Chlorite trioœdrique	Espèces différentes	$(Mg, Fe...)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$

Chapitre I : Recherche bibliographique

I-4. Le phénol :

I-4-1. Définition :

Le phénol est un composé organique aromatique composé de noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle ($-OH$). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure, illustrée sur la Figure II.1, est relativement simple, le groupement hydroxyle est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Le phénol est présent dans de nombreux végétaux. Dans les laboratoires, il est couramment utilisé comme un produit chimique pour diverses activités. Il peut être trouvé directement en tant que réactif commercial ou bien préparé dans le cadre d'un mélange dans le laboratoire. A l'heure actuelle le phénol est généralement préparé par le procédé Hock qui consiste à oxyder l'isopropylbenzène par le dioxygène de l'air. Le sous-produit de la réaction est la propanone qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant. Par la suite, le phénol est séparé de l'acétone [18].



Phénol

Figure I.10: Structure de phénol.

I-4-2. Origine:

Industrie chimique, papeteries, pétrochimie, bois, colorants, métallurgie ; revêtement bitumeux des canalisations ; décomposition des produits végétaux ; dégradation des pesticides [19]. On trouve du phénol aussi dans les goudrons de houille, de lignine et de tourbe. La quantité de phénol extraite des goudrons est insuffisante pour les besoins industriels, c'est pourquoi la majeure partie du phénol est actuellement préparée par synthèse, fusion alcaline du benzènesulfonate de sodium ou chauffage à 350° du chlorobenzène en présence d'eau et de chaux [20].

I-4-3. Domaine d'application du phénol :

Le phénol constitue un des grands produits intermédiaires de l'industrie chimique. Environ deux millions de tonnes de phénol par an sont utilisées annuellement dans la communauté

Chapitre I : Recherche bibliographique

européenne. Il est utilisé dans des fabrications très diverses mais principalement en synthèse organique tels que :

- ❖ Le raffinage du pétrole ;
- ❖ L'industrie des matières plastiques (phénoplastes, poly-époxydes, polycarbonates) ;
- ❖ L'industrie pharmaceutique (produits désinfectants, aspirine, paracétamol, etc.) ;
- ❖ Les matières explosives (mélinite à base d'acide picrique) ;
- ❖ La fabrication de détergents, pesticides, colorants, etc. [21]

I-4-4. Risques :

Selon [22] Le phénol est un composé toxique facilement absorbé par la peau et les voies respiratoires et digestives. Il est reconnu pour affecter le système nerveux central et provoquer des dommages au foie et aux reins. Le contact avec la peau provoque des brûlures et même un empoisonnement pouvant mener à la mort. Le contact oculaire provoque de graves lésions pouvant résulter en une cécité. L'inhalation de vapeurs ou de poussières de phénol peut aussi entraîner un empoisonnement. Lorsque le phénol est chauffé, il dégage des vapeurs toxiques et les risques d'incendie sont accrus. Le phénol devrait être stocké loin des oxydants forts dans un endroit frais, bien ventilé, à l'abri de la lumière et loin de toute source d'ignition. La réaction entre le phénol et le formaldéhyde est à éviter car elle est violente et même explosive.

I-4-5. Caractéristiques physico-chimiques du phénol :

1-4-5-1. Caractéristiques chimiques :

Le phénol peut réagir vivement avec les oxydants puissants, la réaction entre le phénol et de nombreuses substances (le chlorure d'aluminium, nitrobenzène, nitrate de sodium) peut être violente. A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux (plomb, zinc, aluminium...) ainsi que certains plastiques, notamment le polyéthylène. Le phénol est un produit modérément inflammable (point éclair en coupelle fermée est de 79°C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air (limites 1,7a 8,6 en volume) [23].

I-4-5-2. Caractéristiques physiques :

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolore, hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois âcre et douceâtre (limite olfactive : 0,05 ppm) en présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge. A 25°C, le phénol est modérément soluble dans l'eau (environ 80g /l), il est en toute proportion à partir de 65°C .il

Chapitre I : Recherche bibliographique

est également très soluble dans de nombreux solvant organiques usuel tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de d'éthyle... [23].

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

Tableau I.2 : Quelques propriétés physico-chimiques du phénol [24].

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

Chapitre I : Recherche bibliographique

Références bibliographiques :

- [1] V.K. Gupta, Suhaser «Application of low-cost adsorbents for dye removal» a review
Journal of Environmental Management, 90, 2313–2342, 2009.
- [2] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju «Sequestration of dye from textile industry Wastewater using agricultural waste products as adsorbents».J. of Envir. Chem. Engin. 1, 629-641, 2013.
- [3] F. W. Owa, Water pollution: sources, effects, control and management. International Letters of Natural Sciences, **3** (2014) 1-6.
- [4] S. Mohammadi ;A.Kargani ;H.Sanaeepur ; K. Abbasian, A. Najafi, E.Mofarrah, Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. Desalination and Water Treatment, (2014) 1-20.
- [5] G.Buscad ; S. Berardinelli ; C. Resini ; L. Arrighi, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. Journal of Hazardous Materials, **160** (2008) 265–288.
- [6] M. Estash, purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur a disques tournants. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, (2011).
- [7] G. Dursun ; H. Cicek ; A. Dursun, Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonized beet pulp. Journal of Hazardous Materials, **B125** (2005) 175–182.
- [8] S. E. Kentish; G.W. Stevens, Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. Chemical Engineering Journal, **84** (2001) 149–159.
- [9] L. G. C. Villegas ; N. Mashhadi ; M. Chen ; D. Mukherjee ; K. E. Taylor ; N. Biswas, a short review of techniques for phenol removal from wastewater. Water Pollution, **2** (2016) 157–167.
- [10] R.C. Bansal ; M. Goyal, Activated Carbon Adsorption. Ed Taylor & Francis Group LLC, Chap 1, (2005) 1-6.
- [11] R. T. Yang, Gas Separation by Adsorption Processes. Ed Butterworth Publishers, Chap 1, (1987) 14.

Chapitre I : Recherche bibliographique

- [12] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [13] A.B. Karim ; B. Mounir ; M. Hachkar ; M. Bakasse ; A. Yaacoubi, Élimination du colorant basique Bleu de Méthylène en solution aqueuse par l'argile de Safi. Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science, (4) **23** (2010) 375–388.
- [14] L. Bergaoui ; JF. Lambert ; H. Suquet ; M. Che, étude des propriétés adsorbantes d'une argile pontée vis-à-vis de Cu^{2+} et Cd^{2+} en fonction du pH. J. Chim. Phys, **92** (1995) 1486-1505.
- [15] Jozja, N. « Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multiéchelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, France, 2003.
- [16] Calvet, R. Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris, 2003.
- [17] Bakhti, A M. Saïd, O. Sorption of Chromate Ions on a Calcined Synthetic Hydrotalcite. Water Quality Research Journal of Canada.(2005). 40. 177 – 183.
- [18] INERIS, « Phénol Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques », Institut National de l'Environnement Industriel et des risques INERIS–DRC01-25590-01DR021. N°2-1 (2005) 1-47.
- [19] Créateur du projet: Didier BAAR& Marcel LECOMTE Responsable: Marcel LECOMTE (Cercle Mycologique de Namur & Cercle des M.L.B. NN PDF)
- [20] R. Perrin, J. P. Scharff, « chimie industrielle », Masson, Paris, 1993.
- [21] Z. Haddoum, O. Maouche, « Adsorption de phénol sur les mésoporeux $\text{LaNO}_3/\text{SBA-15}$ », mémoire de Master, Université de Bejaia (2015).
- [22] Bisson M, Diderich R, Lacroix G, Lefevre J P, Leveque S, Magaud H, VilleyC, 2006. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Fiche toxicologique du Phénol. Institut National de Recherche et de sécurité.
- [23] Bonnard N, Brondeau M T, Jargot D, Lofon D, Miraval S, Schneider O, 2011. Fiche toxicologique du phénol. Institut National de Recherche et de Sécurité.
- [24] <http://www.technique ingénieur.fr, fiche-produit-phenol-j6490niv10002.html>.

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORPTION:

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II-1.Introduction :

Les techniques d'adsorption sont largement répandues dans l'industrie. Elles sont souvent conduites en lit fixe, de manière cyclique. Les procédés d'adsorption trouvent des applications aussi bien dans le domaine du traitement des liquides que dans celui des gaz.

Dans le domaine du traitement des liquides, le phénomène de l'adsorption est utilisé pour le séchage, l'élimination des goûts ou des odeurs dans les eaux de consommation, l'épuration des eaux résiduaires et des effluents industriels, l'élimination des composés organiques volatiles. Ce procédé est également utilisé dans les industries chimique et pharmaceutique.

II-2.Définition :

L'adsorption est définie comme l'accroissement de la densité d'une substance dans le voisinage d'une interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, solide-liquide, liquide-liquide). Elle tire son origine du fait que les atomes ou molécules constituant la surface d'une phase ne peuvent pas, contrairement à ceux dans le volume de matière, interagir symétriquement avec leurs voisins.

Conséquemment, une asymétrie dans le potentiel d'interaction se manifeste perpendiculairement à la surface de la phase, favorisant ainsi l'attraction de molécules libres présentes dans le voisinage. Ces dernières trouvent effectivement, près de l'interface, des positions énergétiquement plus favorables. Le matériaux formant la surface et la substance qui s'y adsorbe sont qualifiés d'adsorbant et d'adsorbat respectivement.

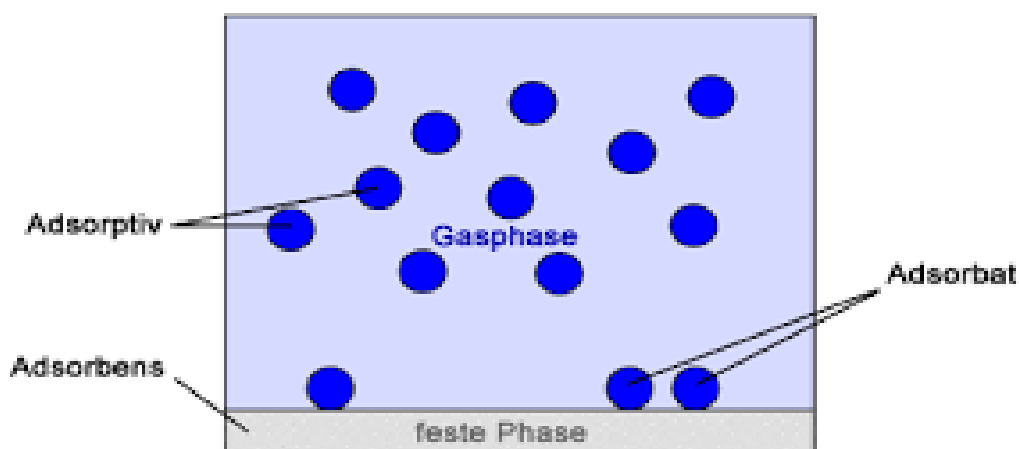


Figure II.1 : Illustration de divers termes de base de l'adsorption.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II-3. Historique :

Les phénomènes dont l'adsorption a été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, la première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20ème siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [1].

II-4. Types d'adsorption :

IL existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu par leur nature l'adsorption physique ou adsorption de vanderwaals et l'adsorption chimie sorption ou encore adsorption activée [2].

II-4-1. L'adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption chimique est essentiellement irréversible et lente, très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaisons sont du même type que celles qui sont impliquées lors de formations des liaisons chimiques.

L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ. mol⁻¹.

L'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbant exclut la possibilité de couche multimoléculaire [3].

II-4-2. L'adsorption physique (physisorption) :

La physisorption est un phénomène général qui se produit avec tout système gaz-solide ou gaz-liquide quand les conditions de températures et pression sont convenables (ou l'effet de l'agitation thermique est atténué), par contre, la chimisorption ne produit que si les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons fortes, la physisorption est due à des forces de vander waals, responsables des attractions moléculaires dans tous les gaz et leur condensation sous forme de liquide ou cristaux moléculaires. La formation d'un film physisorbé peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide [4].

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Le tableau suivant illustre quelques différences qui existent entre l'adsorption physique et chimique [5].

Tableau II.1 : Les principales différences entre la physisorption et la chimisorption.

Adsorption physique	Adsorption chimique
faible chaleur d'adsorption (inférieure à 20 kcal/mol)	chaleur d'adsorption élevée (entre 20 et 200 kcal/mol)
non spécifique	très spécifique
monocouche ou multicouche	monocouche
pas de dissociation des espèces adsorbées	peut impliquer une dissociation
seulement significative à des températures relativement basses	possible sur une large gamme de température
Rapide	peut-être lente
Réversible	irréversible
pas de transfert d'électrons, bien qu'une polarisation d'adsorbat puisse se produire	transfert d'électrons conduisant à la formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface

II-5. Mécanisme d'adsorption :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : C'est -à - dire ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [6].

A-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

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

C-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 [7].

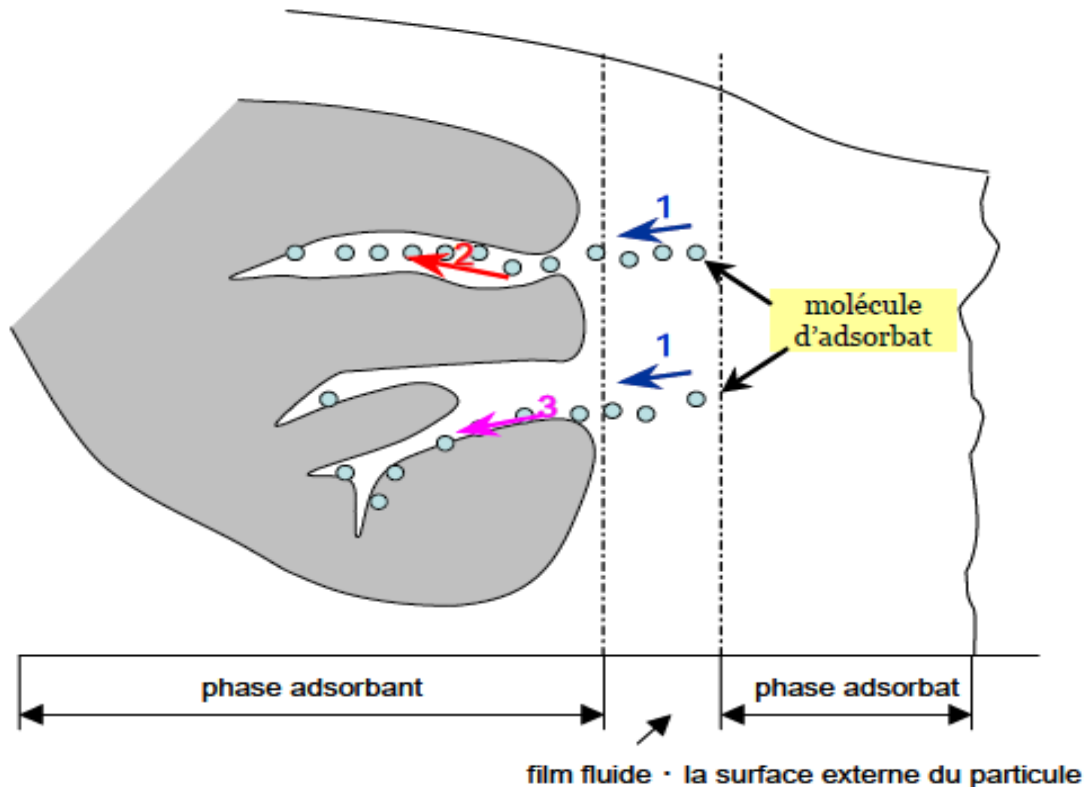


Figure II.2: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [6].

II-6. Isotherme d'adsorption :

II-6-1. Définition de l'isotherme :

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption.

En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouche, interactions latérales entre molécules ou non...qui permettent

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

une représentation graphique d'une isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé, s'obtient généralement à partir d'expériences où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbé restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbé présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mol par kg d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbé restant en solution C_e (exprimée en mol/m³) est calculée à l'aide du bilan matière [8].

$$Q_e = (C_0 - C_t) * \frac{m}{M} \quad (\text{II-1})$$

Où C_0 est la concentration initiale de la solution (mg/l) ;

M : la masse initiale d'adsorbant (kg) ;

m : la masse de l'échantillon (g).

II-6-2. Types d'isothermes d'adsorption :

Selon la classification de l'U.I.C.P.A. pour le cas de l'adsorption en phase gazeuse, Cinq formes d'isotherme peuvent être distinguées.

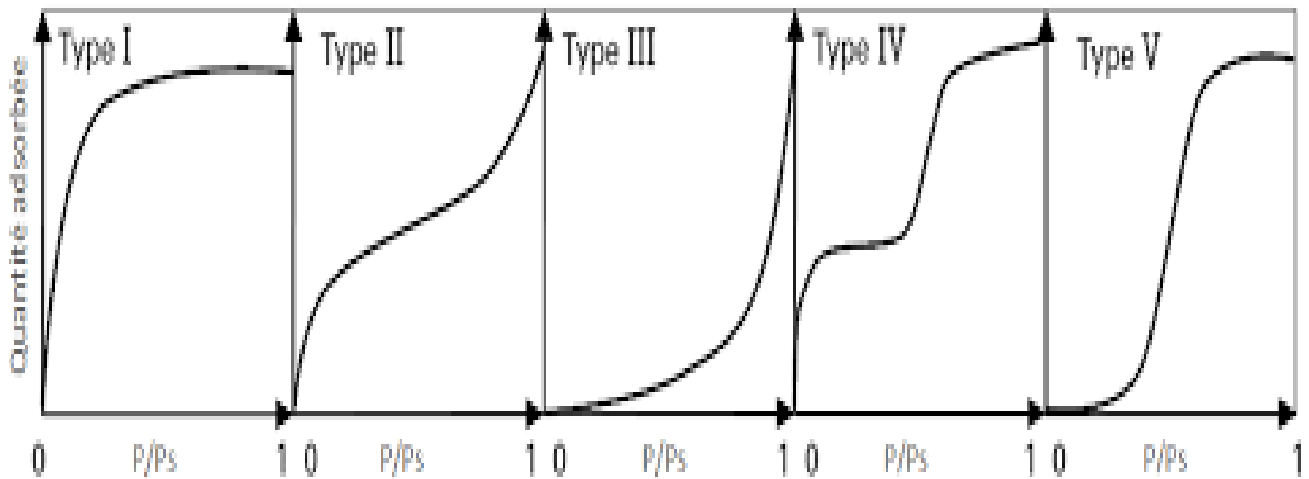


Figure III.3: les types d'isothermes d'adsorption.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Ces formes d'isotherme se rencontrent aussi en solution aqueuse. En phase gaz, nous associons généralement le type d'isotherme aux propriétés physiques de l'adsorbant.

- Une isotherme de type I : est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches, cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents [8].
- Isothermes de type II : c'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores, (diamètre supérieur à 500 Å environ) le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, la polycouche pouvant alors au fur et à mesure que la pression relative augmente, le nombre de couches pouvant être très important [9].
- Isotherme de type III : Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbé est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches polymoléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. L'adsorption supplémentaire est facilitée de fait que l'interaction de l'adsorbé avec la couche est plus importante que l'interaction de l'adsorbé avec la surface adsorbante. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses [9].
- Isothermes de type IV : sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbé à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles entre molécules. Dans ce cas les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être remplis que lorsque la première couche est pleine [8].
- Isothermes de type V : sont aussi caractéristiques d'échantillons microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant. Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz,

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

mais cette vision apparaît moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important. Dans le cas de l'adsorption sur charbon actif, deux grands types de comportement peuvent être rencontrés : une isotherme de type I ou isotherme de Langmuir et une isotherme de type II ou isotherme de Freundlich [8].

II-7. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Le processus d'adsorption à l'équilibre est décrit au moyen de quelques équations qui expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant. Ces équations sont appelées isothermes en raison de la dépendance de leurs paramètres à l'égard de la température, qui est l'un des facteurs les plus importants affectant l'adsorption. La capacité d'un adsorbant à l'équilibre est donnée par [10] :

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m/v} \quad (\text{II-2})$$

Où :

Q_e : quantité de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

C_e : la concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

m : la masse de l'adsorbant (g).

V : le volume de la solution (L).

Les principaux modèles d'isothermes d'adsorption utilisés sont donnés ci-dessous :

II-7-1. Modèle de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est la première adsorption développée théoriquement, son équation garde une position importante dans les théories de la physisorption et de la chimisorption [10].

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

* La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

* l'existence de sites définis d'adsorption.

* la surface est uniforme avec absence d'interaction entre les molécules adsorbées [11].

L'équation de Langmuir peut être écrite comme suit :

$$Q_e = \frac{Q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (\text{II-3})$$

Q_e : quantité maximale à l'équilibre de soluté utile pour couvrir la surface d'une monocouche (mg/g).

Q_m : quantité maximale adsorbable (mg/g).

K_L : constante de Langmuir (L/mg).

C_e : concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

Cette équation peut être alinéatisée :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m} * \frac{1}{K_L} * \frac{1}{C_e} \quad (\text{II-4})$$

Le facteur sans dimension RL est la caractéristique essentielle de ce modèle ; un indicateur fiable de l'irréversibilité du type d'isotherme d'adsorption.

$$RL = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad (\text{II-5})$$

Si $RL > 1$, l'isotherme est défavorable.

$RL = 1$, l'isotherme est linéaire.

$0 < RL < 1$, l'isotherme est favorable.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II-7-2. Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich a été proposée par Baedeker en 1895 comme une équation empirique. Cette équation est connue dans la littérature sous le nom de L'équation de Freundlich, parce qu'il lui accordait une grande importance et a popularisé son utilisation [12].

Le modèle de Freundlich est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption. Ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées [11] et traduit bien l'adsorption par un solide d'une espèce chimique en solution [13]. Il donne habituellement une meilleure adéquation et peut être exprimé comme suit :

$$Q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (\text{II-6})$$

Avec :

K_F (L/g), et n sont les constantes de Freundlich.

K_F donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

Pour un bon adsorbant, $1 < n < 10$, et une valeur plus élevée de n indique une meilleure adsorption et la formation d'une liaison assez forte entre l'adsorbant et l'adsorbant.

- La forme linéaire de l'équation de Freundlich est :

$$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (\text{II-7})$$

La valeur de $1/n$ indique que [14] :

- Lorsque $1/n = 1$, l'adsorption est linéaire.
- Lorsque $1/n < 1$, cela signifie que le processus d'adsorption est chimique.
- Lorsque $1/n > 1$, le processus d'adsorption physique est favorable.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

- Lorsque la valeur est proche de 0 implique que l'adsorbant est de surface hétérogène.

II-8.cinétiques d'adsorption :

Le transfert de matières de la solution jusqu' aux sites d'adsorption à l'intérieur des particules d'adsorbant est limité par des résistances de transfert de masse qui déterminent le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre.

L'évolution dans le temps du procédé d'adsorption est appelée la cinétique d'adsorption. L'évolution du processus d'adsorption peut être décrite par quatre étapes consécutives [15]:

- a. Le transport de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite hydrodynamique localisée autour de la particule d'adsorbant.
- b. Le transport à travers la couche limite vers la surface extérieure de l'adsorbant, c' est la diffusion externe (dans le film).
- c. Le transport à l'intérieur de la particule d'adsorbant (appelé diffusion interne)
- d. Interaction d'énergies entre les molécules adsorbées et les sites d'adsorption finaux.

Généralement la première et la quatrième étape sont très rapides et la vitesse globale du processus d'adsorption est déterminée par le film et / ou la diffusion interne [16]

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Références bibliographiques :

- [1] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «LaStreptomycesRimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue.
- [2] M .Hemati,notes de cours de l'adsorption industrielle .
- [3] DJEBBAR Mustapha, Argile de Maghnia: purification et adsorption de polluants,thèse de doctorat en sciences, université d'Oran ,2014.
- [4] Moulay-RachidBABAA,Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les monotubes de carbone mono -et multi parois ,thèse de doctorat en physiques et chimie de la matière et des matériaux,universitéHenir Poincaré-Nancy-I , 2004.
- [5] D. M. Ruthven, principles of adsorption and adsorption process. Ed John Wiley& Sons, chap 1, chap 2, (1984) 6-29.
- [6] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [7] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2012/2013.
- [8] Creanga C M, 2007. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat. École doctorale : transferts, dynamique des fluides, énergétique et procédés.
- [9] Chitour C E, 2002. Physico-chimie des surface, l'adsorption gaz-solide et liquide- solide. Tome 2,2emeédition.1. Place central de Ben-Anon (Alger).
- [10] J. A. Sherwin, Langmuir Monolayers in thin film technology. Ed Nova science, (2011) 311.
- [11] B. Benguella ; A. Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. Comptes Rendus Chimie, 12 (2009) 762-771.
- [12] A. Dabrowski, adsorption from theory to practice. Advances in Colloid Interface Science, 93 (2001) 135-224.
- [13] J. P. Bigas ; F. Lambert ; J. P. Ollivier, Modélisation globale des interactions physico-chimiques régies par des isothermes non linéaires entre ions chlore et mortier de ciment portland. SCIENTIFIC REPORTS, 29 (1996) 277-285.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

[14] B. Kayranli, adsorption of textile dyes onto iron based water works sludge from aqueous solution, isotherm, kinetic and thermodynamic study. CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, 173 (2011) 782– 791.

[15] Neto, V.d.O.S., et al., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment. viewpoints, 2013. Vol. 7. p. 8.

[16] Worch, E., Adsorption Technology in Water Treatment. 2012

CHAPITRE III

METHODES ET MATRIELS :

Chapitre III : Méthodes et matériels

III-1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et les matériels, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à l'élimination du phénol.

Notre travail consistait en étude de l'adsorption phénol phtaléine sur le charbon et l'argile, tout au long de l'étude, nous avons essayé d'étudier l'influence des différents paramètres sur le processus d'adsorption qui sont :

- La concentration initiale en polluant (Phénol).
- La température.
- Le ph.
- La masse de l'adsorbant.
- le temps.

III-2. Appareillages :

- Bêchers (1000 ml ,500 ml ,100ml, 50ml) ;
- Balance analytique ;
- Erlenmeyer ;
- Fioles jaugées de 100 ml ;
- Verres à montre ;
- Eprouvette graduée ;
- Verre de montre ;
- Pipette graduée ;
- Plaques chauffantes ;
- Entonnoirs ;
- Pissettes ;
- Papier filtre.

III-3. Préparation des solutions diluées :

A partir de solutions mères déjà préparées nous avons pris les volumes suivants en ml (20, 40, 60, 80, 100). Chaque volume de la solution est dilué jusqu'à (100 ml) Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \quad \text{(III.1)}$$

Chapitre III : Méthodes et matériels

C1 : concentration de la solution mère (mol/l).

C2 : concentration de la solution fille.

V1 : volume de la solution mère à prélever.

V2 : volume de la solution fille.

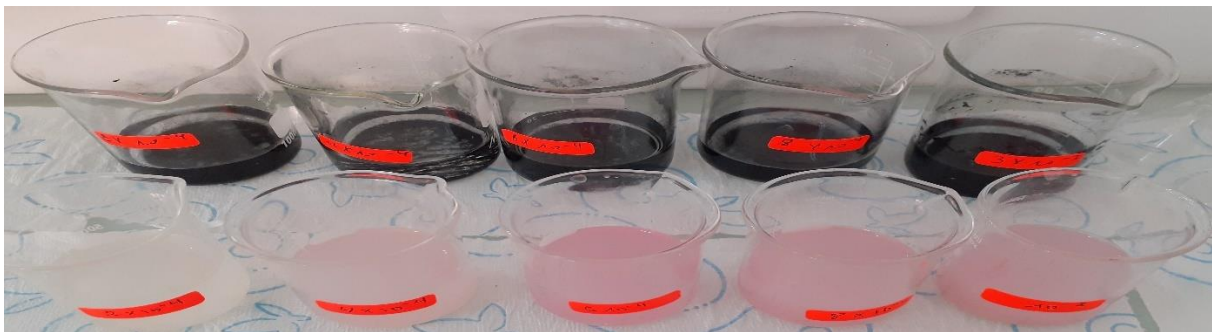
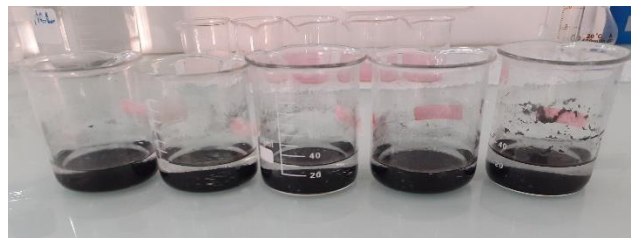
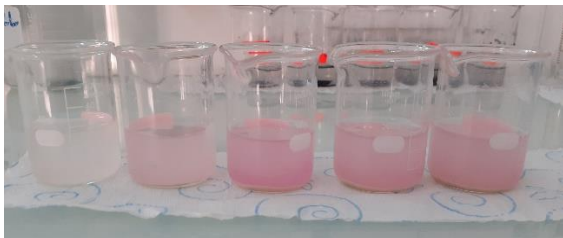


Figure.III.1 : Echantillons (argile +charbon actif), balance etaquarium thermal.

Chapitre III : Méthodes et matériels

III-4. LES APPAREILS :

III-4-1. La spectroscopie UV-Visible :

III-4-1-1. Définition :

La spectrophotométrie UV-visible est mesurée par les spectrophotomètres les plus courants qui sont utilisés dans l'UV et le spectre d'émission visible, et certains de ces instruments fonctionnent également dans le proche infrarouge.

III-4-1-2. Principe :

La spectroscopie électronique est une spectroscopie d'absorption concernant des transitions de l'état fondamental vers un état excité. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité (I_0) en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur (l) contenant une espèce absorbante.

La technique consiste à détecter et quantifier l'intensité du rayonnement dont la longueur d'onde varie entre 200 et 1400 nm, l'échantillon peut absorber, transmettre ou réfléchir les photons émis.

L'absorbance est régie par loi de BEER-LAMBERT qui s'écrit comme suit :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{III-2})$$

Avec :

I_0 : Et I , les intensités de la lumière incidente et transmise respectivement.

l : parcours ou trajet optique (correspond à la largeur de la cellule).

C : concentration en solution de l'espèce absorbante.

ϵ : coefficient d'extinction molaire [1].

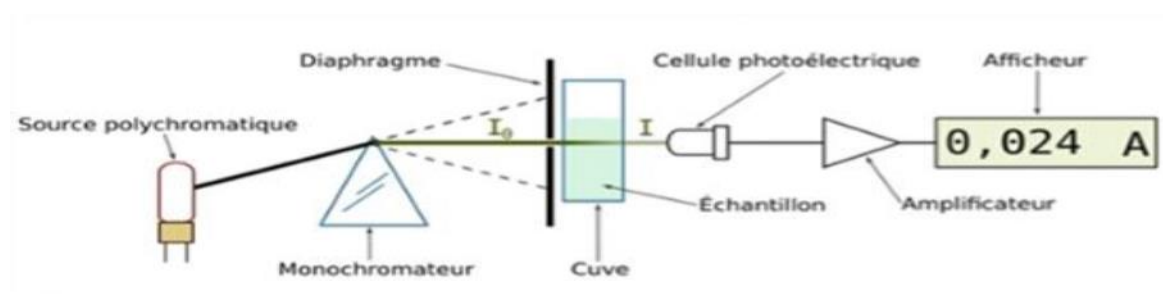


Figure III.2 : Schéma de principe de spectroscopie UV-Visible mono faisceau.



Figure III.3 : UV-Visible 2401PC.

III-4-2. Diffraction des rayons X (DRX) :

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

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



Figure III .4: Diffractomètre vertical, D8 ADVANCE (BRUKER).

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

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

Avec :

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

d : La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

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

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X [2.3].

Chapitre III : Méthodes et matériels

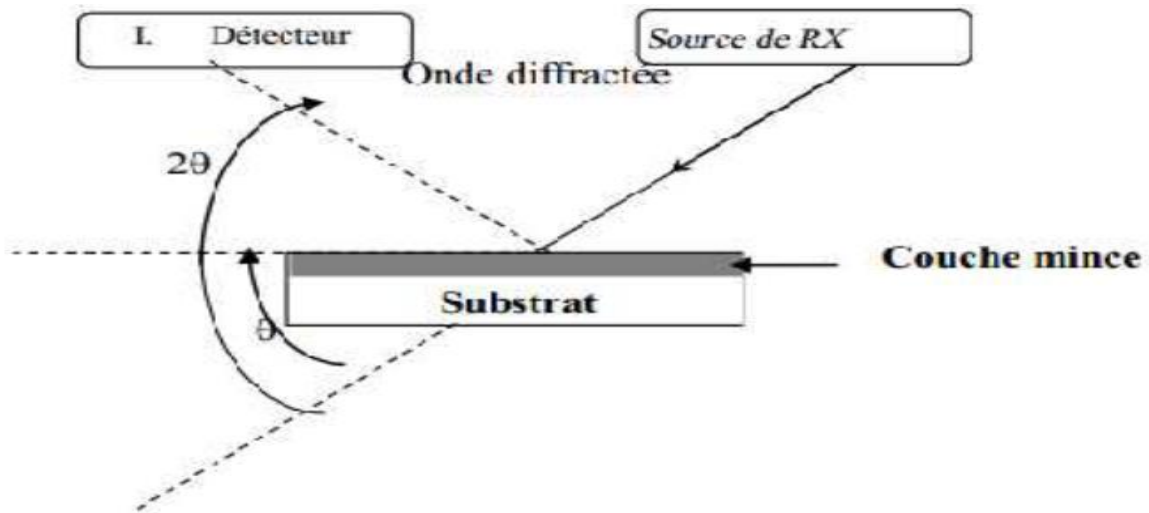


Figure III.5 : schéma de principe de la diffraction de rayons X [4].

III-4-3. Spectroscopie infrarouge (FTIR) :

III-4-3-1. Définition :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique caractérise les transitions vibrationnelles au sein des molécules ou cristaux, produit des spectres comportant des bandes d'adsorption dont la position est caractéristique des liaisons de vibration du composé étudié.

Il existe différents types de vibration: l'élongation (symétrique ou antisymétrique), la déformation angulaire, le balancement, le mouvement hors plan ou la torsion. Les plus fréquentes sont l'élongation, la déformation angulaire et le mouvement hors plan.

III-4-3-2. Principe :

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

Ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, cette technique a été utilisée

Chapitre III : Méthodes et matériels

afin d'identifier les fonctions de molécules présentes dans un échantillon ainsi que les molécules éliminées par le processus de synthèse comme dans notre cas [5].



Figure III .6: FTIR-8300.

III-4-4. pH mètre :

Le pH, qui est une mesure quantitative de l'acidité ou de la basicité des solutions aqueuses ou d'autres liquides, traduit les valeurs de concentration en ions hydrogène en nombres compris entre 0 et 14. Dans l'eau pure, qui est neutre (ni acide ni alcaline), la concentration en ions hydrogène est équivalent à 10^{-7} grammes chacun Litres, il correspond à un pH de 7, et une solution avec un pH inférieur à 7 est considérée comme acide ; Une solution avec un pH supérieur à 7 est considérée comme basique ou acide [6].



Figure III.7 : pH-mètre.

III-4-4-1.Définition :

Un pH-mètre est un appareil par lequel nous déterminons le pH d'une solution. Il est aussi appelé « pH-mètre potentiométrique » car il mesure la différence de potentiel entre l'électrode pH et l'électrode de référence. [6]

Chapitre III : Méthodes et matériels

III-4-4-2.Principe:

pH-mètre, un appareil électrique utilisé pour mesurer l'activité des ions hydrogène, c'est-à-dire qu'il mesure l'acidité et la basicité d'une solution. Le pH-mètre se compose d'un voltmètre connecté à une électrode sensible au pH et à une électrode de référence. L'électrode d'influence du pH est généralement en verre et l'électrode de référence est généralement une électrode de chlorure d'argent.

Lorsque les électrodes sont immergées dans la solution, elles fonctionnent comme une batterie. L'électrode de verre développe un potentiel électrique (charge) qui est directement lié à l'activité de l'ion hydrogène dans la solution (59,2 millivolts par unité de pH à 25 ° C), et le voltmètre mesure la différence de potentiel entre le verre et les électrodes de référence, qui est converti en valeurs numériques du pH. [6]

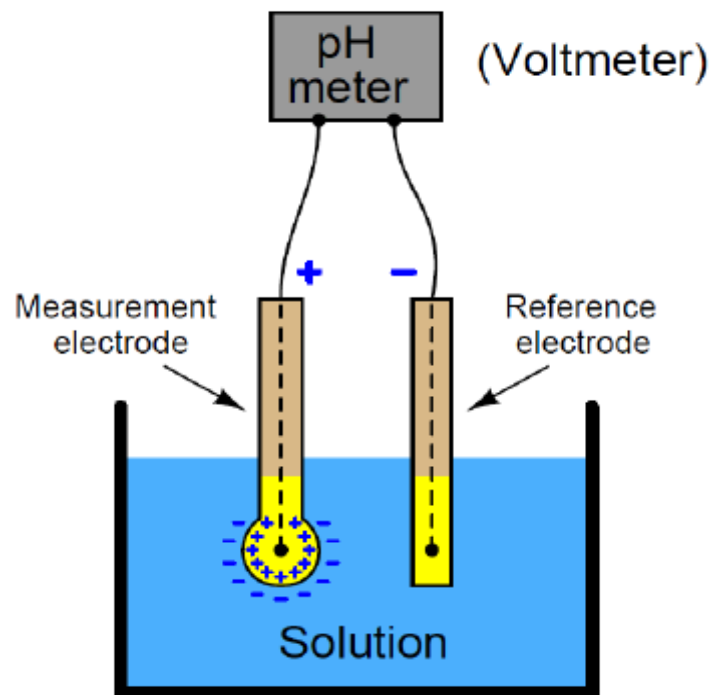


Figure III.8 : Principe du pH-mètre.

Chapitre III : Méthodes et matériels

III-4-5.Centrifugeuse :

Est un appareil destiné à imprimer une force centrifuge, grâce à un mouvement de rotation, à un mélange généralement liquide/solide.

La force centrifuge est une accélération qui s'exerce vers l'extérieur de l'axe de rotation et permet la sédimentation au fond du tube des particules les plus lourdes, le liquide plus léger surnagent.



Figure.III.8 : Centrifugeuse.

Chapitre III : Méthodes et matériels

Références bibliographiques:

- [1] L. TRUFFAULT. Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires. 2010.
- [2] J. Lynch ; analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation, 2emeedition, 124-300, 2001
- [3] S. Ivanova, Formation de nanoparticules d'or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique, thèse de doctorat, université de Louis Pasteur, 2004.
- [4] Mustapha DJEBBAR, argile de maghnia: purification et adsorption de polluants, Thèse de doctorat, Université d'oran, 63,2014.
- [5] D. BRANI. Optimisation des conditions opératoire de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera .L. Thèse de doctorat. Université MOHAMED KHIDER-BISKRA. P 8.11/11/2020.
- [6] Britannica, T. Editors of Encyclopaedia. "pH meter." Encyclopedia Britannica, April 1, 2021. <https://www.britannica.com/technology/pH-meter>.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS :

Chapitre IV : Résultats et discussions.

IV. l'analyse spectrale des adsorbants et de l'adsorbat :

Nous avons réalisé trois techniques d'analyse spectrales importantes pour déterminer la structure cristalline et la morphologie de deux adsorbants, pour le but de voir les effets d'adsorption de l'argile brute et du charbon activé sur un résidu de phénol. La spectrophotométrie étudie l'absorption de radiations électromagnétiques par la matière.

Elle fournit des informations concernant les électrons formant les liaisons chimiques (UV-visible), les atomes impliqués dans les liaisons (IR) voire la morphologie (DRX). Les structures cristallines et l'état énergétique vibrationnel de la molécule de l'argile et du charbon activé seront détectés par les appareils DRX et IR.

La cinétique du phénomène d'adsorption en fonction de la concentration et du pH et de la température et du temps de contact résolue par une analyse UV.

IV-1. Diffraction des rayons X :

L'appareil utilisé est un diffractomètre Xpert Pro (Panalytical) utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). Ce diffractomètre est équipé d'une chambre haute température (HTK16 Anton Paar) qui permet de suivre l'évolution de la structure cristalline lors d'un traitement thermique. Les deux diffractogrammes liés à l'argile brute et le charbon activé ont été enregistrés dans les mêmes conditions opératoires que celle reportées dans le chapitre (III).

Le spectre présenté sur la (figure IV.1) permettent d'identifier la structure des deux adsorbants. Le spectre de l'argile brute, d'après le diagramme DRX obtenu, l'argile présente une composition minéralogique et des distances interfoliaires pratiquement identiques à la bentonite

Tableau IV.1: Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia).[1]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
%	54.92	16.92	1.95	0.02	4.29	0.71	1.23	0.73	0.05	0.13

Chapitre IV : Résultats et discussions.

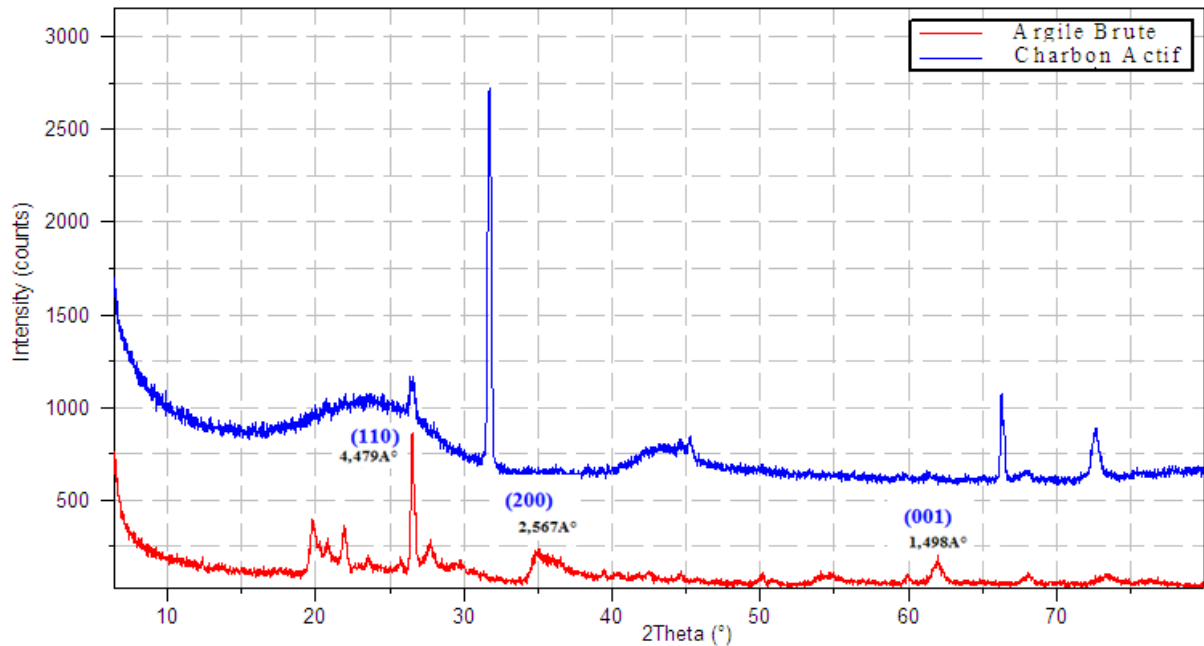


Figure VI. 1 : Diffractogramme de l'argile brute et le charbon actif.

D'après la figure IV.1 on constate : La bentonite est caractérisée par quatre pics, le premier est situé à 15.037 Å (001) et les trois autres sont à 4.479 Å (110), 2.567 Å (200) et 1.498 Å (001) [2].

Ce diffractogramme montre que les minéraux non argileux présents en quantités variables d'un échantillon à l'autre sont principalement du quartz avec des réflexions caractéristiques à $d_{001}=3.35$ Å et 4.28 Å, de la calcite ($d_{001}=3.21$ Å), et des feldspaths ($d_{001}=4.06$ Å) [3].

D'après le spectre DRX du charbon actif la présence d'un large pic ($2\theta = 32^\circ$) indiquant la structure amorphe de celui-ci. Le composé cristallin identifié à partir de la littérature est le quartz [4].

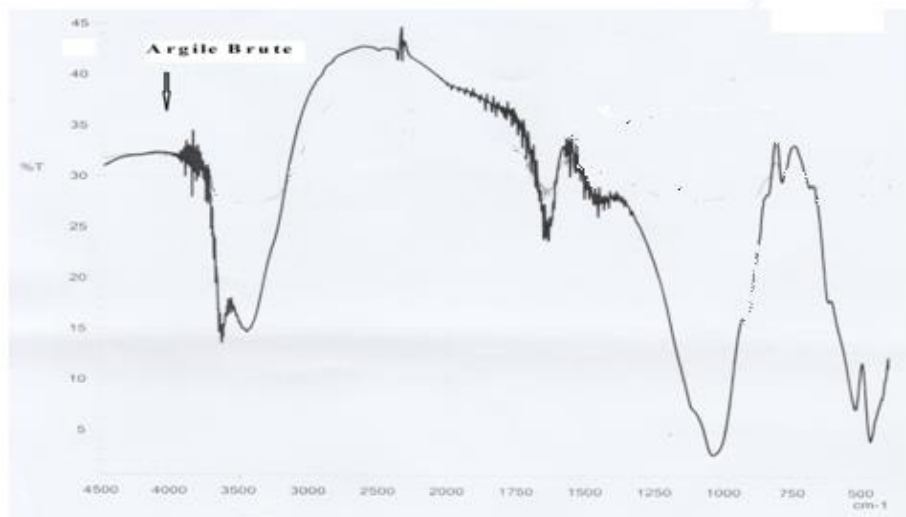
IV-2.Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier(FTIR) :

L'argile brute et la phénophtaléine ont subi une déshydratation à 100°C/24h, puis ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier de marque SHIMADZU FTIR-8000. Les deux solides ont été préparés sous forme de matrice solide (mélange KBr) et analysés par absorption.

Les essais de FTIR ont permis de confirmer que les matériaux analysés ont une structure cristalline. Les spectres obtenus sont illustrés sur la figure IV.2 et la figure IV.3.

Chapitre IV : Résultats et discussions.

- ❖ L'argile brute :
 - ✓ Deux bandes d'absorptions situées entre $3200-3800\text{ cm}^{-1}$ et entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$:
 - ✓ La bande qui s'étale entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution, en plus des vibrations de liaison de l'eau adsorbée situées à 1646 .
 - ✓ Une bande d'absorption centrée sur 3620 cm^{-1} est due aux vibrations de valence des groupements OH liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) [5].
 - ✓ La liaison Si-O est caractérisée par :
 - La bande intense située entre $900-1200\text{ cm}^{-1}$ et centre vers $1008,9\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O[6].
 - Les bandes entre 795 et 748 cm^{-1} , provenant de la liaison Si-O-Al, font également place à une bande autour de $778,4\text{ cm}^{-1}$



FigureIV.2 : Spectre IR de l'argile brute.

- ❖ La phénolphtaléine :
 - ✓ Les bandes entre 795 et 748 cm^{-1} , provenant de la liaison C-H, font également place à une bande autour de $778,4\text{ cm}^{-1}$
 - ✓ La bande qui s'étale entre $1600-2000\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement C=O de l'alcool.
 - ✓ Une bande d'absorption centrée sur 3620 cm^{-1} est due aux vibrations de valence des groupements OH liés en fonction alcool [7].

Chapitre IV : Résultats et discussions.

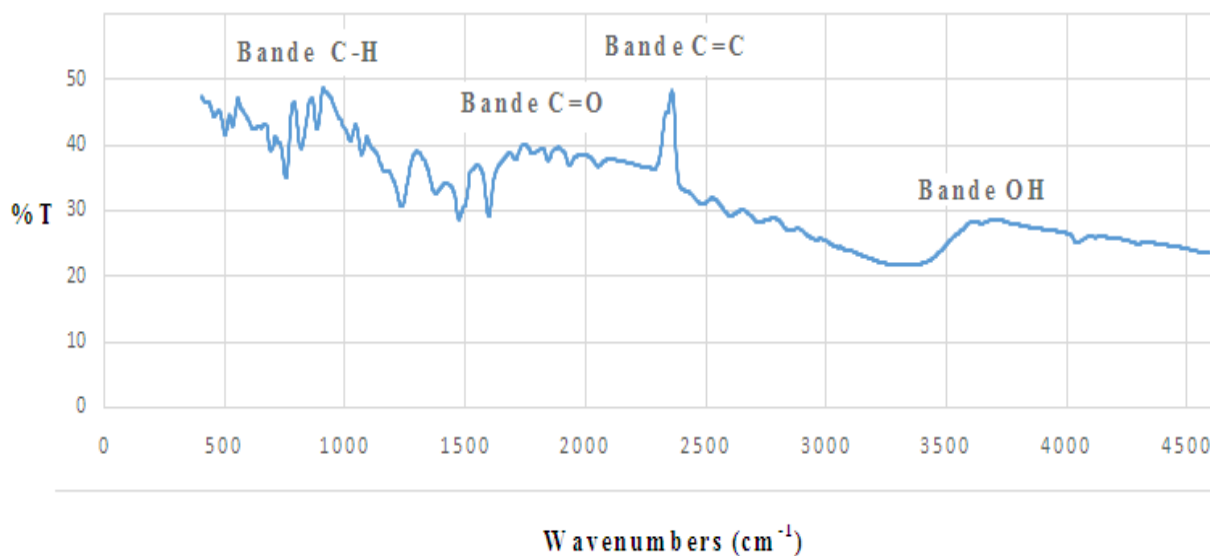


Figure VI.3 : Spectre IR de la phénolphtaléine.

IV-3. Analyse par spectrométrie UV-Visible :

La spectroscopie UV – Visible étudie le spectre compris entre 200 et 800 nm. L'étude du spectre consiste à repérer les longueurs d'ondes absorbées par l'élément à découvrir. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV-Visible de marque JENWAY utilisant une longueur d'onde entre 350 nm et 700nm qui nous a permis de déterminer la longueur d'onde maximale de la phénolphtaléine ($\lambda_{\max}=512\text{nm}$) (fig.IV.4) et de suivre la cinétique d'absorption vis-à-vis au charbon activé et l'argile.

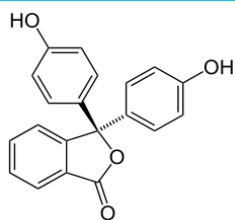
IV-4. Adsorption de la phénolphtaléine sur le charbon activé et l'argile brute :

IV-4.1. Caractéristiques de la phénolphtaléine :

La phénolphtaléine est un composé organique de formule brute $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$. C'est un indicateur coloré, c'est-à-dire un composé qui change de couleur selon la valeur du pH de la solution. La phénolphtaléine a aussi été utilisée en médecine humaine comme laxatif de contact (irritant ou stimulant).

Chapitre IV : Résultats et discussions.

Tableau IV.2 : Les principales caractéristiques physico-chimiques La phénolphtaléine [8].



Structure

Formule brute	C₂₀H₁₄O₄
Masse molaire g/mol	318.32
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	1.4
pKa₂ à 25°C	9.4
Masse volumique (kg/m³)	1.29
λ_{max} (nm)	540

IV-4.2.Adsorption de la phénolphtaléine :

IV-4-2-1.Détermination de la courbe d'étalonnage :

Les absorbances des solutions de la phénolphtaléine précédemment préparées sont mesurées sur le spectrophotomètre UV-Visible à 512 nm. Le tableau 4 illustre les résultats de cette mesure qui permet de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure.

IV-4-2-2. Courbe d'étalonnage de la phénolphtaléine :

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations de la phénolphtaléine a été obtenue en employant les solutions de la phénolphtaléine de concentrations comprises entre 0.01 et 0.1 (mol/l). Les données expérimentales rapportées dans la figure IV dévoilent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.99$

IV-4-2-3.Etalonnage de la solution :

L'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible. Initiale étape est la détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) appartient à l'intervalle de 200 à 560 nm de la phénolphtaléine. Nous avons combiné l'effet des primordiaux variables ayant une influence sur la capacité d'adsorption, le temps de contact, le pH, la concentration initiale de la phénolphtaléine, la température.

Chapitre IV : Résultats et discussions.

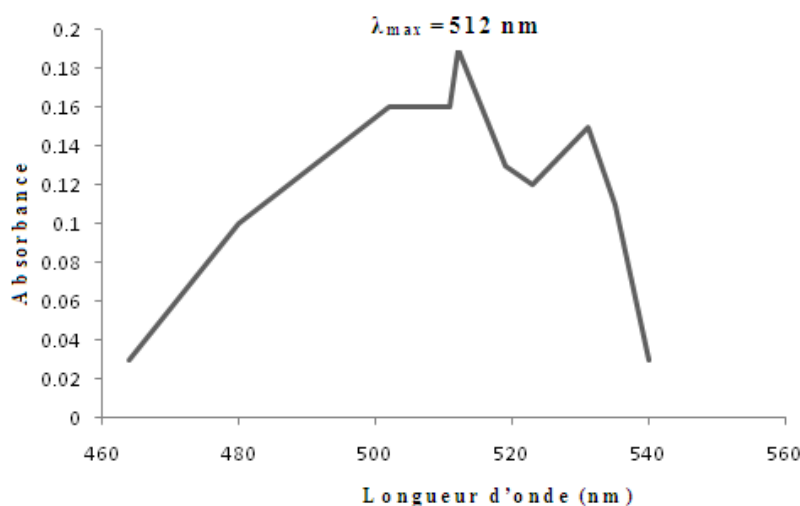


Figure IV.4 : Longueur d'absorbance (λ_{\max}) de la phénolphtaléine.

Le tableau récapitule la valeur de λ_{\max} de l'adsorbat

Tableau IV.3: valeur de λ_{\max} de l'adsorbat.

Adsorbat	phénolphtaléine
λ_{\max} (nm)	512nm

Nous avons tracé la courbe d'étalonnage pour la phénolphtaléine afin de déterminer les domaines de concentration pour les quels la loi de Beer - Lambert est respectée obtention d'une droite (les tableaux IV.3).

L'absorbance est fonction de la concentration du soluté comme le montre la loi de Beer - Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

- A : absorbance ;
- ε : le coefficient d'absorption molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- l : la largeur de cuve en cm ;
- c : la concentration de la solution en mol/L.

Chapitre IV : Résultats et discussions.

Tableau IV.4: Les valeurs d'étalonnages de la phénolphtaléine.

Concentration (mg/l)	0,06365	0,1273	0,19095	0,22	0,31
Absorbance	0,014	0,017	0,019	0,02	0,024

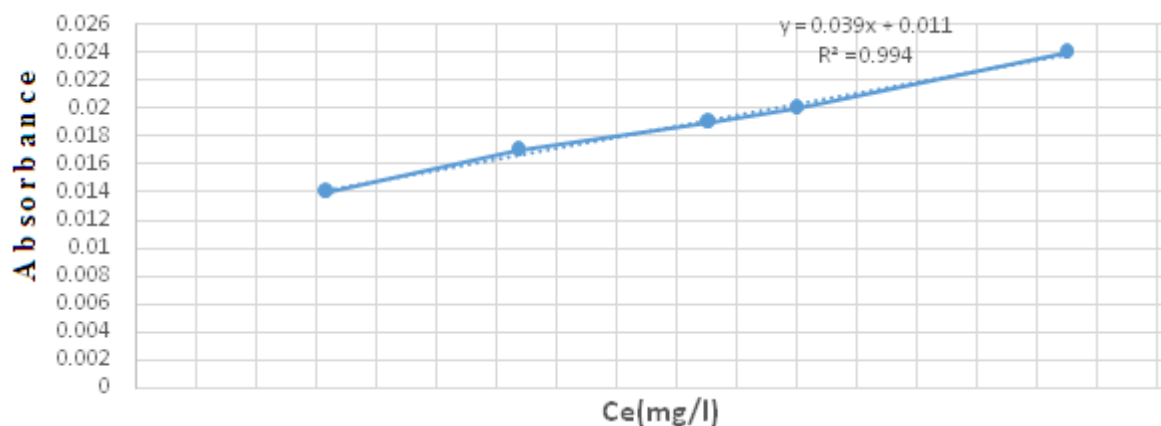


Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage de la de la phénolphtaléine.

IV-5. Etude d'adsorption de phénolphtaléine sur l'argile brute et le charbon actif :

Dans cette étude on s'est intéressé à la décoloration de la phénolphtaléine par deux adsorbants en milieu hétérogène. Au départ l'argile brute lavée plusieurs fois à l'eau distillée et séchée à l'étuve pendant 24 heures. Au second le charbon actif ou activé, est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse.

A la fin de ce chapitre on a comparé l'efficacité de décoloration des deux adsorbants. Nous allons présenter les résultats obtenus en présence du solide mais pour lequel l'explication du mécanisme de décoloration reste à déterminer dans le cadre d'autres travaux.

Les cinétiques d'élimination décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption de la phénolphtaléine, pour une concentration initiale de 100 mg/l, avec des masses d'argiles brute et le charbon activé.

IV-5-1. L'effet de décoloration de la phénolphtaléine sur le Charbon Activé et argile :

La figure (Fig IV.6) représente le rendement d'élimination de la phénolphtaléine sur deux adsorbants mis en contact avec un volume de 5 ml pendant une durée (2, 4, 6, 8, 10 heures). Fort pourcentage d'élimination de la phénolphtaléine sur support argile brut, soit dans des proportions de 99,7%, l'élimination partielle de la phénolphtaléine sur charbon actif est de

Chapitre IV : Résultats et discussions.

97,5% mais considérée comme ayant une forte affinité pour l'absorption du colorant selon le coefficient de détermination (R^2) dont : Argile Brute > Charbon Actif.

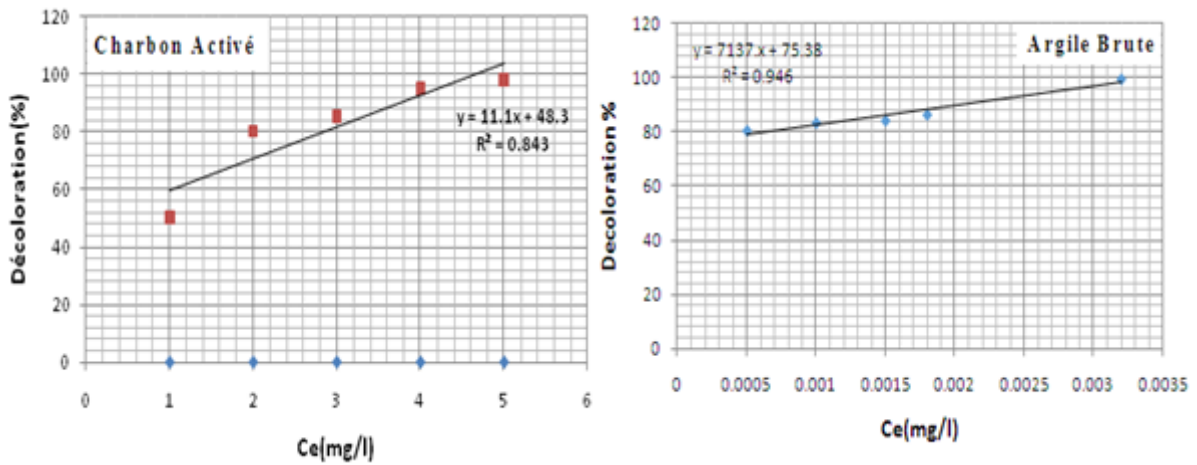


Figure IV.6 : Taux de changement de couleur de la phénolphtaléine sur l'argile brute et le charbon actif.

IV-5-2. L'effet du temps de contact :

Avec l'augmentation du temps de contact, la capacité d'adsorption augmente, et nous notons également une similitude de la capacité d'adsorption entre le charbon actif et l'argile brute dans la gamme de faible concentration de colorant, mais l' différence entre eux apparaît dans la gamme de concentrations plus élevées et plus longues heures du contact. Cela est dû au fait que le processus d'adsorption ne se produit pas immédiatement, car dans les matériaux poreux, l'adsorption se produit d'abord sur les sites disponibles sur la surface externe, puis sur la surface des pores internes, ce qui prend plus de temps.

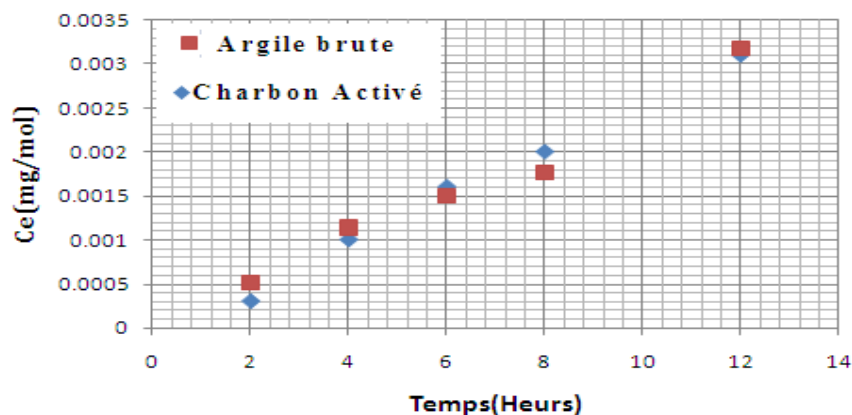


Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption du phénolphtaléine sur les argiles brute et charbon actif (Temps de contact).

Chapitre IV : Résultats et discussions.

IV-5-3. L'effet de la température :

Où l'on constate que plus la température est élevée, plus la capacité d'absorption est importante pour atteindre la valeur maximale à la concentration la plus élevée (310^{-4} mg/mol pour le charbon actif et pour l'argile, soit à une température de (20-25-30 -35-40 °C). On peut également noter la légère différence de capacité d'adsorption entre le charbon actif et l'argile brute.

Ce résultat est dû au fait qu'une augmentation de la température et une augmentation des concentrations dans la solution signifient la vitesse de dissolution des molécules, c'est-à-dire une augmentation de la capacité d'adsorption, ce qui augmentera le nombre de collisions entre celle-ci et la surface de le matériau adsorbant et ainsi augmenter les chances de son adhésion sur sa surface, contrairement à la basse température.

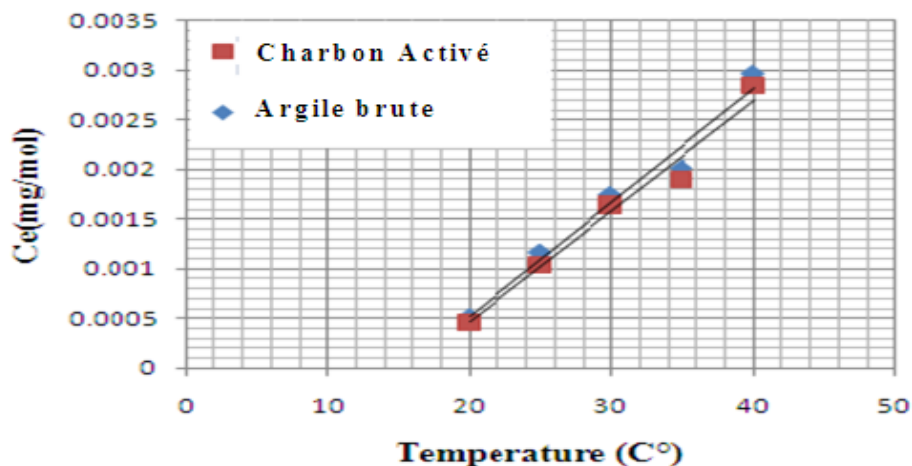


Figure IV.8 : Cinétiques d'adsorption de phénolphtaléine sur le argile brute et charbon activé à différentes température.

IV-5-4. L'effet du pH :

Pour l'argile, une augmentation de la capacité d'adsorption peut être observée avec l'augmentation de la valeur du pH qui se situe dans la plage [3.4]. Pour le charbon actif, on remarque une diminution de la capacité d'adsorption avec le changement de pH, car la valeur de la capacité d'adsorption dans les gammes acide, moyen et basique approche 0,003 mg/g, et on remarque également une grande différence en s'approchant du milieu gamme acide. De plus, il existe un écart de capacité d'adsorption entre le charbon actif et l'argile minérale qui se situe dans la plage acide où il est beaucoup plus riche en carbone que les argiles.

La faible capacité d'adsorption dans le domaine acide est due à la présence de grandes quantités d'ions hydrogène H^+ qui entrent en compétition avec les molécules de

Chapitre IV : Résultats et discussions.

phénolphtaléine pour les sites d'adsorption. De plus, l'argile minérale est affectée par ces ions en raison des propriétés de l'argile qui diffèrent du charbon actif selon la nature des charges présentes à sa surface. L'absence de cet effet est observée avec l'absence d'ions hydrogène dans le domaine modéré et basique où la capacité d'adsorption est importante et plus stable.

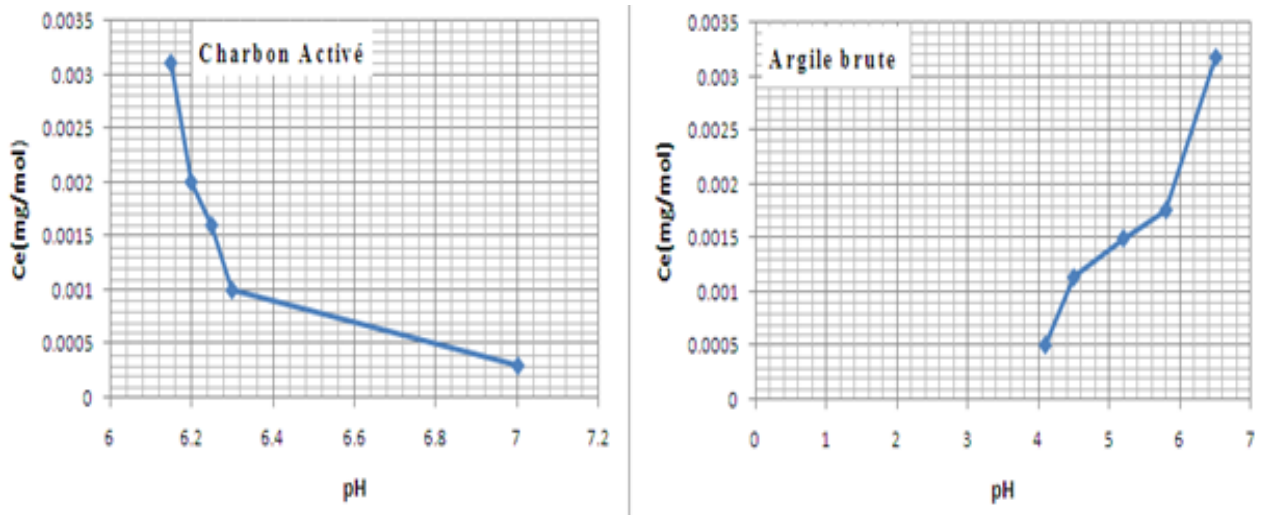


Figure IV.9: Effet du pH de l'argile brute et du charbon activé sur l'absorption de la phénolphtaléine.

IV-6. Phénomène d'adsorption de l'argile et du charbon activé sur la phénolphtaléine :

Les résultats acquis à l'issue de ces expériences montrent que :

Il y a une augmentation des concentrations d'adsorption dans la courbe d'argile brute, on observe donc de 0,0005 mg/l à 0,0015 mg/l, puis il y a une diminution d'adsorption entre les deux concentrations de 0,0015 mg/l à 0,0018 mg/g, ce phénomène se traduit à une adsorption physique de type d'isotherme d'adsorption II, c'est l'isotherme la plus constamment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores, (diamètre supérieur à 500 Å environ) le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, il y a alors une augmentation de l'adsorption jusqu'à celle-ci.

Il prend la concentration la plus élevée de 0,0032 mg/g. Pour la courbe d'adsorption du carbone, on observe une augmentation directe de l'adsorption qui satisfait avec l'augmentation des concentrations, est spécifique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé.

La saturation des sites d'adsorption se fait habituellement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau étalant une faible formation de

Chapitre IV : Résultats et discussions.

multicouches, cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents.

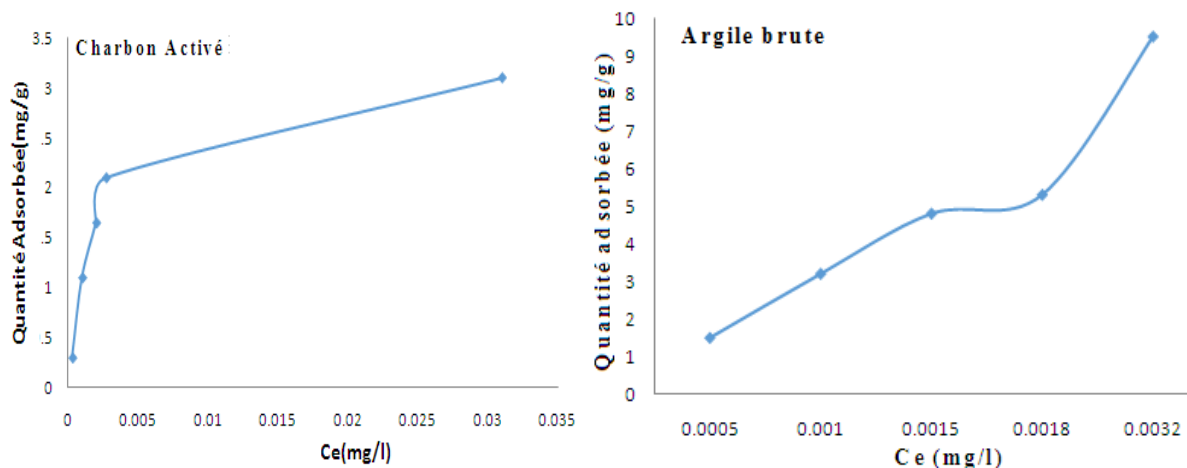


Figure IV.10 : Effet du phénomène d'adsorption de l'argile et du charbon activé sur la phénolphtaléine.

IV-7. Etude cinétique d'adsorption de la phénolphtaléine sur l'argile brute et le charbon actif :

Les isothermes d'adsorption sont souvent usagées pour la détermination des capacités maximales de fixation des micros polluantes organiques de l'eau ou des colorants pour l'identification du type d'adsorption.

Les résultats mentionnés selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous avons permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption. La linéarisation du modèle de Freundlich et de Langmuir (voir chapitre II) permet de tracer la droite de la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e). Après analyse des surnageants et détermination des concentrations à l'équilibre, nous avons suivi, d'une part l'évolution de $\log Q_e$ en fonction du $\log C_e$ selon le modèle de Freundlich et d'autre part, l'évolution de $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ selon le modèle de Langmuir. Les résultats obtenus sont illustrés sur les tableaux IV.5 et IV.6.

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant une masse de deux adsorbants dans une solution colorée (phénolphtaléine) de différentes concentrations allant de 25 à 100 mg/L.

L'adsorbant et l'adsorbât ont été mis en contact pendant 5 heures sous une agitation de 200 T/m.

Chapitre IV : Résultats et discussions.

IV-7-1. Isotherme de Freundlich [9] :

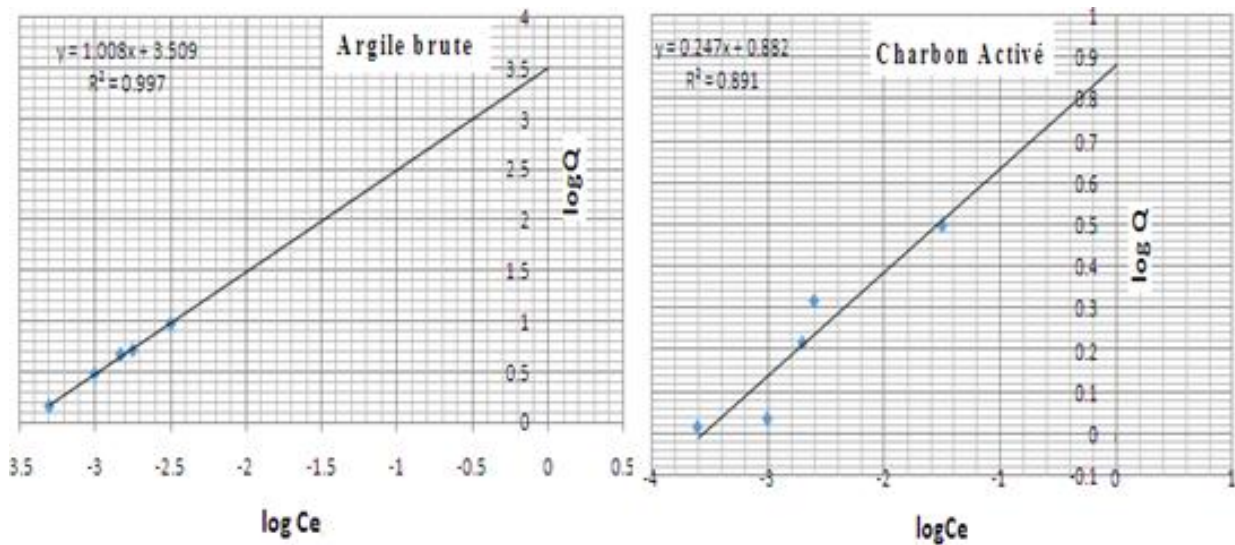


Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption modèle de Freundlich.

Tableau IV.5 : La constante de l'isotherme d'Isotherme de Freundlich.

Isothermes	Paramètres	Argile	Charbon actif
Freundlich	K_f	3,5	0,88
$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	$1/n$	1,008	0,247
	R^2	0,997	0,891

L'adsorption de la colorante phénolphtaléine par le lisier brut et le charbon actif est tracée par l'isotherme Freundlich et le coefficient de régression linéaire R^2 et par les coefficients isothermes ($K \cdot 1/n$).

En peut dire que d'après les résultats que l'isotherme de Freundlich vérifie une présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation pour le charbon activé. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir. une adsorption essentiellement mono moléculaire de type I (voir chap II).

Pour l'argile c'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores, (diamètre supérieur à 500 Å) [10].

Chapitre IV : Résultats et discussions.

IV-7-2. Isotherme de Langmuir [11] :

La linéarisation du modèle de Langmuir permet de tracer la droite $1/(x/m)$ en fonction de $1/C_e$.

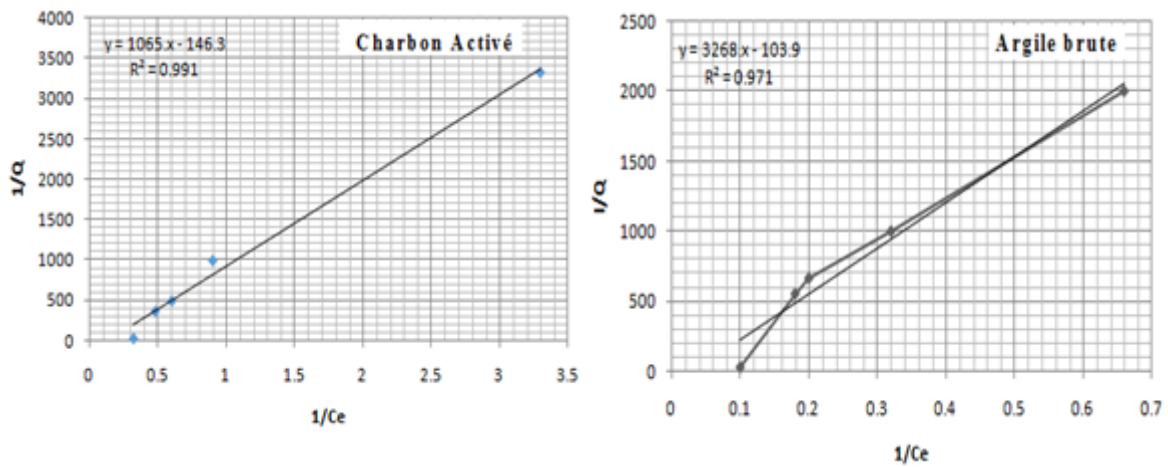


Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption modèle Langmuir.

Tableau IV.6 : Les constantes de l'isotherme d'Isotherme de Langmuir.

Isothermes	Paramètres	Argile	Charbon actif
Langmuir	K (l/mg)	0,04	0,1
$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K} * \frac{1}{Q_m} * \frac{1}{C_e}$	R^2	0,971	0,991

Les valeurs des coefficients de corrélation spécifient que le changement d'adsorption, de l'indicateur phénolphtaléine par l'argile brute et le charbon actif, est exposé d'une manière favorable par l'isotherme de Langmuir pour le charbon actif avec d'excellents coefficients de régression linéaire de $0.99 < R^2 < 0.97$ et pour l'isotherme Freundlich pour argile brute de $0.95 < R^2 < 0.98$. Don en peut dire que d'après les résultats que ces isothermes lumineuses une présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores. C'est une adsorption essentiellement mono moléculaire de type I (voir chap II).

Chapitre IV : Résultats et discussions.

Référence bibliographie:

- [1]:Ali. Rachini.(2007) « Nanocomposites argiles – photopolymères : préparation, caractérisation et applications. Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux. Université de Haute Alsace ».
- [2]:Gomri Fatima.(2010) « Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols. Université de Ferhat Abbas Sétif ».
- [3]:Sahnoun Sousna.2011 « Synthèses, caractérisations et application des argiles organophiles. Université de Ferhat Abbas Sétif »
- [4]: Sahu,AK and al(2008). „Separation Science and technology 43:1239-1259.
- [5]:K. Bukka, J.D. Miller and J. Shabtai, FTIR study of deuterated montmorillonite: structural features relevant to pillared clay stability, Clays Clay Miner., 40, 92 1992
- [6]: Hassina. Zaghouane.Boudiaf.(2011) « Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université de Ferhat Abbas Sétif ».
- [7]:Y. Bulut, H. Aydın. (2006) « A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, Desalin. 194, 259–267 ».
- [8]: A. Goudarzi, G. Motedayen Aval, R. Sahraei, H. hmadpoor.(2008) «Ammonia-freechemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells, ThinSolid Films 516, 4953–4957 ».
- [9]: H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghshereht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from hetero coagulation of cationic and anionic clays, J. Colloid. Inter. Sci., 308 (2007).191-199.
- [10]: R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by –product. Chem. Eng. J. 211-212 (2012).310-317.
- [11]: Aarfane et al (2014) ‘Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes ‘ J. Mater. Environ.Sci. 5 (6) 1927-1939

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les résultats obtenus à l'échelle de laboratoire du résidu de phénol, témoignent l'intérêt pratique et économique et environnement de l'utilisation d'argile brute et le charbon activé dans l'usage de la dépollution des eaux contaminés par le polluant (phénol). La composition chimique par DRX montre que l'argile brute utilisée est constituée essentiellement de silice, d'alumine environ 16.92%, d'oxyde de fer 1.95 % (Tableau IV.1).

Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.13$ dévoile son caractère montmorillonite. Ainsi d'après même spectre DRX du charbon activé la présence d'un large pic ($2\Theta = 32^\circ$) indiquant la structure amorphe de celui-ci. Donc le composé cristallin identifié à partir de la littérature est le quartz.

Les spectres infrarouges ont montré que les bandes intenses pour l'argile brute entre 3600 et 3400 cm^{-1} et la bande 997 cm^{-1} caractérisent les minéraux argileux de la famille des montmorillonites, et pour le charbon actif entre 795 et 748 cm^{-1} de la liaison C-H.

La cinétique d'adsorption de la phénolphtaléine sur l'argile brute et le charbon actif montre que ces deux supports sont des bons adsorbants de polluants en phase hétérogène. Ces cinétiques sont influencées par les paramètres étudiés : la concentration, le temps de contact, la masse, la température et la nature de l'adsorbat.

Des capacités maximales d'adsorptions respectives égales à 8.5×10^{-4} mol/g et 10×10^{-4} mol/g à 30°C pour un temps d'équilibre de 12 heures. L'adsorption obéit à la fois aux isothermes de Langmuir de Type I et aux isothermes de Freundlich.

Nous avons pu constater que l'élimination de la phénolphtaléine par l'argile est meilleure au pH base ($\text{pH} > 7$) où les supports argileux ont des surfaces positives. Par contre l'élimination de la phénolphtaléine par le charbon actif est distinguée au pH acide ($\text{pH} < 7$) où les supports argileux ont des surfaces positives.

L'absorption de la phénolphtaléine à haute température est plus rapide qu'à basse température, ce qui augmente le nombre de collisions entre celle-ci et la surface de l'adsorbant. Cela augmente l'efficacité de la capacité d'adsorption.

En perspective, ce travail est très loin d'être achevé, il serait intéressant de poursuivre cette recherche en étudiant les points suivants :

- Tester d'autres nouveaux matériaux ;
- Tester d'autres polluants organiques qui possèdent un caractère anionique (Exemple : Bleu de méthylène) ;
- Etudier des biosorbants chargés en polluants.

Résumé :

Dans ce travail, nous nous sommes appuyés sur la résolution du problème de la pollution de l'eau par adsorption, qui est l'une des techniques les plus importantes utilisées pour résoudre les problèmes de polluants organiques et protéger l'environnement grâce à l'utilisation de matériaux absorbants. Toute modification chimique ou physique de la qualité de l'eau affecte négativement les organismes vivants et provoque un déséquilibre dans l'équilibre écologique. Nous avons préparé et déterminé les propriétés physiques et chimiques des matériaux absorbants en particulier (argile brute, le charbon actif), et une phase aqueuse comme adsorbat (phénolphtaléine). Nous décrivons l'absorption ultraviolette (U.V), la diffraction des rayons X(DRX) et la spectroscopie infrarouge(IR) comme méthodes d'analyses physico-chimiques. Les cinétiques d'adsorption des différentes variables en fonction de l'acidité, de concentration, de température et de temps de contact ont été étudiées, leurs résultats d'adsorption ont été exploités à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich.

Mots clés : Adsorption, polluants organiques, charbon actif, argile brute, phénolphtaléine.

ملخص :

اعتمدنا في هذا العمل على حل مشكلة تلوث المياه بالامتزاز والتي تعد من أهم التقنيات المستخدمة في حل مشاكل الملوثات العضوية وحماية البيئة من خلال استخدام المواد الماصة. يؤثر أي تغيير كيميائي أو فيزيائي في جودة المياه سلبيًا على الكائنات الحية ويسبب خللاً في التوازن البيئي. لقد قمنا بإعداد وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الماصة على وجه الخصوص (الطين الخام والكربون المنشط) والمرحلة المائية باعتبارها ممتزة (الفينول فتالين). نحن نصف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية (UV) ، حيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR) كطرق للتحليل الفيزيائي الكيميائي. تمت دراسة حركية الامتزاز لمتغيرات مختلفة حسب الحموضة والتركيز ودرجة الحرارة ووقت التلامس ، وتم استغلال نتائج الامتزاز باستخدام نماذج Langmuir و Freundlich.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الملوثات العضوية ، الكربون المنشط ، الطين الخام ، الفينول فتالين.