

**Université Mohammed
Chérif Messaadia**

Souk Ahras



**جامعة محمد الشريف مساعديّة
سوق أهراس**

FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Chimie analytique et physique

Option: Environnement_ Eau

Thème de recherche

**Epuration des eaux usées: l' élimination des micropolluants
dans les eaux usées par un matériau argileux**

Présentée par

M^{elle}. Choufa Nassima

Devant le jury

Rapporteur :

Berredjem Yamina MCA Université Mohammed Chérif Messaadia, Souk-Ahras

Président :

Gheid Abdel hak Professeur Université Mohammed Chérif Messaadia, Souk-Ahras

Examineurs :

Guerfi Kamel Professeur Université Badji-Mokhtar, Annaba

Drici Abdel Aziz Professeur Université Badji-Mokhtar, Annaba

Membre invité:

Boulmokh Ahmed MCA Université Badji-Mokhtar, Annaba

ملخص

في الجزائر، تستغل العديد من المناجم الطين صناعيا، في الغرب نجد بنتونيت مغنية ومستغانمالشرق نجد كاولين جبل دباغ بقالمة و ميللة وهي أقل أهمية. تتميز الطين بقدرة ادمصاص عالية، تبادل أيوني، التضخم وكذلك الخصائص الريولوجية المميزة . يتم استخدامها في مجالات مختلفة (السيراميك، الرسم، والصيدلة... الخ). لكن للتطبيقات التقنية، ينبغي أن تخضع الطين لتحضير يتماشى و بشكل مناسب مع متطلبات استخدامها .

في المرحلة الأولى يركز عملنا على دراسة فهرسية تتضمن علم المعادن، البنية والخصائص الكيميائية للطين والتنظيم الهيكلي و المورفولوجي للمواد الطينية. هذه الدراسة تهدف لتعريف وتحديد خصائص معادن من مناجم جزائرية لمعرفة العائلة التي ينتمي إليها الطين، وهذا الهدف يستوجب استعمال تقنية واسعة الطيف. ، ولهذا استخدام تحليل العناصر، التحليل الطيفي، تحليل الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني كان ضروري لتحقيق الهدف .

المرحلة الثانية كرسست لدراسة المعادن الطينية تصفيتها بواسطة العديد من المواد الكيميائية(سترات

الصوديوم، ماء اوكسجين، كلوريد الصوديوم...) و دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية تسمح الحصول على عينة نشطة تسهل ادمصاص الملوثات المجهرية العضوية حسب البروتكول المستعمل في هذا المجال. وفي الخطوة الثالثة، تطبيق هذه المعادن الطينية في ادمصاص الملوثات في الوسط المائي لمعرفة قدرة ادمصاص لديها وتحقيق كفاءتها.

مفاتيح:

طين، كاولين، كولنيت، ملوثات مجهرية، فينول، ادمصاص، مميزات .

SUMMARY

In Algeria, several deposits of clay are used industrially in the West, bentonites Maghnia and Mostaganem, east, kaolins Djebbel Debbagh (Guelma), and Mila are of lesser importance. Clays are characterized by a high capacity of adsorption, ion exchange and swelling as well as rheological properties. They are used in different areas (ceramics, painting, pharmacy.....). However for technical applications, clays should be subject to a suitably adapted to the requirements of their use.

In the first step, our work was concentrated on the literature study on the mineralogy, structure and chemical property of the organization and clay textural and morphological properties of clay materials. This study set a goal the identification and characterization would take him from Algerian fields to know to which family belongs these clays, this objective required the use of a broad-spectrum technique. Indeed, elemental analysis, spectral analysis, electron microscopy, X-ray analysis, scanning electron microscopy was necessary to achieve the objective.

The second stage will be devoted to studies of clay materials, their purification by various chemical processes (sodium citrate, oxygenated water, sodium chloride) and physicochemical characterization according to the protocols used in this field.

A third step, the application of these clay minerals in the adsorption of pollutants in aqueous medium to know their adsorption capacities and realize their efficiencies.

Key words:

Clay, Kaolin, Kaolinite , Pollutants, Phenols, Adsorption , Characterization.

RESUME

En Algérie, plusieurs gisements d'argile sont exploités industriellement, à l'Ouest, les bentonites de Maghnia et de Mostaganem, à l'Est, les kaolins de Djebbel Debbagh (Guelma), et de Mila sont de moindre importance. Les argiles se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières. Elles sont employées dans différents domaines (céramique, peinture, pharmacie, ... etc.). Cependant pour des applications techniques, les argiles doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation.

Dans la première étape, notre travail a été concentré sur l'étude bibliographique sur la minéralogie, structure et propriété chimiques des argiles et l'organisation texturale et morphologiques des matériaux argileux. Cet étude fixé comme but d'identification et la caractérisation des minerais provenant des gisements algérien pour savoir à quelle famille appartient ces argiles, cet objectif nécessite l'utilisation d'un large spectre technique. En effet l'analyse élémentaire, l'analyse spectrale, l'analyse de rayon X et la microscopie électronique à balayage était nécessaire pour atteindre cet objectif.

La seconde étape sera consacrée aux études de matériaux argileux, leurs purifications par différents procédés chimique (citrate de sodium, l'eau oxygénée, chlorure de sodium....) et une caractérisation physicochimique permettant d'avoir un échantillon active facile à adsorber les micropolluants organiques selon les protocoles utilisés dans ce domaine.

Une troisième étape, basé sur l'application de ces matériaux argileux dans l'adsorption des micropolluants en milieu aqueux pour connaître leurs capacités d'adsorption et rendre compte de leurs efficacités.

Mots clés :

Argile, Kaolin, Kaolinite, Micropolluants, Phénols, Adsorption, Caractérisation.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère et A mon cher père

qui ne cessent de me soutenir dans

tous les domaines de la vie particulièrement mes études ainsi

que ce travail à vous maman et papa je vous dis

mille fois merci.

A ma sœur imene et A mon frère hamza

A mes tantes s et mes oncles surtout naziha

A ma belle famille

A tous mes amis (es)

REMERCIEMENT

**Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

**Le présent travail a été effectué au laboratoire des sciences et technologies de l'eau et l'environnement, université de Souk-Ahras et laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels (L.T.E.V.D), université Badji Mokhtar Annaba.

Mes premiers remerciements s'adressent à ma directrice de thèse Madame **BERREDJEM Yamina, maître de conférences à l'université de Souk -Ahras, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien cette thèse. J'exprime ma gratitude à Monsieur **BOULMOUKH Ahmed** pour avoir accepté dans son laboratoire .

**Je tiens à remercier très vivement les membres de jury de ce mémoire :

- **GHEID ABDELHAK**, professeur à l'université de Souk-Ahras qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance,
- **DRICI Abdel Aziz** Professeur à l'université de Badji-Mokhtar, Annaba, d'avoir accepté d'être examinateur,
- **GUERFI KAMEL**, professeur à l'université de Badji-Mokhtar, Annaba, d'avoir accepté d'être examinateur,

**Je ne saurais oublier d'exprimer mes remerciements à tous les enseignants du département de sciences de la matière et aux membres de laboratoire de sciences et technologies de Souk-Ahras.

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
1	Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches tétraédriques et octaédriques	8
2	Propriétés cristallines et variétés cristallographiques de kaolin	13
3	Propriétés physicochimiques de kaolinite	14
4	Composition chimique de kaolinite	14
5	Propriétés cristallines d'halloysite hydraté et méta-halloysite	15
6	Propriétés physicochimiques de la montmorillonite	17
7	Propriétés physicochimiques de l'illite	17
8	Déférence entre adsorption chimique et adsorption physique	20
9	Principaux adsorbants industriels, leurs critères de choix et leurs propriétés physiques.	33
10	Constantes physiques du phénol	36
11	Propriétés physiques et chimiques de parachlorophénol	40
12	Propriétés chimiques et physiques de paranitrophénol	41
13	Pourcentages de 2-nitrophénol et 4-nitrophénol	42
14	Principaux symptômes et effets des phénols	45
15	Résultats de la granulométrie de kaolin et de sol	47
16	Taux d'humidité des matériaux	48
17	Résultats de mesure de pH des matériaux avec l'eau distillée	49
18	Résultats de pH des matériaux avec la solution KCl	49
19	Composition chimique du sol argileux et du kaolin naturel	52
20	Diagramme des rayons X de la kaolinite.	54
21	Diagramme des Rayons X de la métahalloysite, d'après Brindley	55
22	Diagramme des Rayons X d'halloysite hydratée, d'après Brindley	55

Liste des tableaux

23	Diagramme des Rayons X du kaolin naturel (Ha-Nat)	56
24	Attribution des bandes de vibrations des spectres IR des matériaux argileux.	62
25	Attribution des bandes de vibration du spectre IR de l'halloysite	66
26	Résultats de la courbe d'étalonnage de paranitrophénol	75
27	Détermination des paramètres de modèle d'adsorption de paranitrophénol par les argiles utilisées	80
28	Résultats de la courbe d'étalonnage de parachlorophénol	83
29	Détermination des paramètres de modèle d'adsorption de parachlorophénol par les argiles utilisées	87
30	Influence de pH sur l'adsorption de paranitrophénol par les argiles	98
31	Influence de la variation de la température sur l'adsorption de parachlorophénol par la kaolinite et l'halloysite.	98
32	Influence de la variation de la masse de l'halloysite sur l'adsorption de paranitrophénol	99
33	Influence de la variation de la masse de la kaolinite sur l'adsorption de paranitrophénol	99
34	Résultats des cinétiques d'adsorption de paranitrophénol par les argiles	100
35	Résultats de l'isotherme d'adsorption de paranitrophénol sur l'halloysite	101
36	Résultats de l'isotherme d'adsorption de paranitrophénol sur la kaolinite	101
37	Résultats de linéarisation de modèle de Langmuir d'adsorption de paranitrophénol sur l'halloysite	102
38	Résultats de linéarisation de modèle de Langmuir d'adsorption de paranitrophénol sur la kaolinite.	102

Liste des tableaux

39	Influence de pH sur l'adsorption de parachlorophénol par les deux matériaux argileux	103
40	Influence de la variation de la température sur l'adsorption de parachlorophénol par la kaolinite et l'halloysite.	104
41	Influence de la variation de la masse de l'halloysite sur l'adsorption de parachlorophénol	104
42	Influence de la variation de la masse de la kaolinite sur l'adsorption de parachlorophénol	104
43	Résultats des cinétiques d'adsorption de parachlorophénol par les matériaux argileux	105
44	Résultats de l'isotherme d'adsorption de parachlorophénol sur l'halloysite.	106
45	Résultats de l'isotherme d'adsorption de parachlorophénol sur la kaolinite	106
46	Résultats de linéarisation de Langmuir d'adsorption de parachlorophénol sur l'halloysite.	107
47	Résultats de linéarisation de Langmuir d'adsorption de parachlorophénol sur la kaolinite.	107

Liste des figures

Figure	Titre	Page
1	Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite)	5
2	Représentation des tétraèdres (T) et des octaèdres (O)	6
3	Représentation polyédrale d'un feuillet trioctaédrique(a) et dioctaédrique (b)	7
4	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO	9
5	Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT	10
6	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO	11
7	Structure des minéraux interstratifié	12
8	Représentation schématique de la structure (a) d'une argile T-O de type kaolinite et (b) d'une argile T-O-T de type montmorillonite	16
9	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	21
10	Classification des isothermes selon Brunauer et al.	24
11	Modèle d'adsorption en monocouche.	26
12	Modèle d'adsorption multicouche	28
13	Condensation capillaire dans les pores cylindriques	31
14	Structure de phénol	34
15	Spectre UV de phénol.	37
16	Structure de 4-Nitrophénol	41
17	Courbes granulométriques du sol et du kaolin brut	47
18	Traitement chimique des matériaux	51
19	Diffractogramme de poudre de l'échantillon argileux traité au citrate de sodium	53

Liste des figures

20	Diagramme de diffraction de la kaolinite ,l'halloysite et la metahalloysite	57
21	Courbe ATG d'argile-Purifiée	58
22	Courbes ATD et ATG du kaolin naturel	59
23	Spectre infrarouge de la matière première	60
24	Spectre infrarouge de l'argile lavée	61
25	Spectre infrarouge de l'argile purifiée	61
26	Elargissement du groupement hydroxyles dans l'intervalle 3700-3600 cm^{-1}	64
27	Spectre infrarouge en FTIR de l'échantillon Ha-Nat purifié	65
28	Images microscopie électronique à balayage de l'argile purifiée à <grandissement de 10000 fois	67
29	Images microscopie électronique à balayage de l'argile purifiée à grandissement de 30000 fois.	68
30	Images microscopie électronique à balayage de l'argile purifiée à grandissement de 60000 fois.	68
31	Image microscopie électronique à balayage Ha-Nat (agrandissement 30.000)	69
32	Image microscopie électronique à balayage Ha-Nat	70
33	Influence de pH sur l'adsorption de paranitrophénol par la kaolinite et l'halloysite	72
34	Influence de la température sur l'adsorption de paranitrophénol	73
35	Influence de la variation de la masse des adsorbants sur l'adsorption de paranitrophénol	74
36	Courbe d'étalonnage de paranitrophénol	75
37	Cinétique d'adsorption de paranitrophénol par la kaolinite et	76

Liste des figures

	l'halloysite	
38	Isotherme d'adsorption de paranitrophénol sur l'halloysite	77
39	Isotherme d'adsorption de paranitrophénol sur la kaolinite	78
40	Modèle de Langmuir d'adsorption de paranitrophénol sur l'halloysite	79
41	Modèle de Langmuir d'adsorption de paranitrophénol sur la kaolinite	80
42	Influence de pH sur l'adsorption de parachlorophénol par la kaolinite et l'halloysite.	81
43	Influence de la température sur l'adsorption de parachlorophénol par la kaolinite et l'halloysite	82
44	Influence de la variation de la masse des adsorbants sur l'adsorption de parachlorophénol	83
45	Courbe d'étalonnage de parachlorophénol	84
46	Cinétique d'adsorption de parachlorophénol par la kaolinite et l'halloysite	84
47	Isotherme d'adsorption de parachlorophénol sur l'halloysite	85
48	Isotherme d'adsorption de parachlorophénol sur la kaolinite.	86
49	Modèle de Langmuir d'adsorption de parachlorophénol sur l'halloysite	86
50	Modèle de Langmuir d'adsorption de parachlorophénol sur la kaolinite	87
51	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux	109
52	Principe de la loi d'absorptiomètre	110

Liste des symboles

A° : Angstrom

n : Nombre de mole

C_0 : Concentration initiale du soluté

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide

V : Volume de la solution

m : Masse de l'adsorbant

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t .

k_{ad} : Constante de vitesse d'adsorption du substrat.

K_d : Constante de vitesse de désorption

α : Ordre de la réaction.

N_a : Quantité de gaz adsorbée

T : Température

P : Pression

P/P_0 : Pression relative

K_F : Constante relative à la capacité d'adsorption

K_d : Coefficient de distribution

n : Indicateur de l'intensité de l'adsorption

q_m : Capacité maximum d'adsorption

$N(1-\theta)$: Nombre de sites vacants

$N\theta$: Nombre de molécules adsorbées

N : Nombre total de sites

θ : Taux de recouvrement

N_θ : Nombre de molécules adsorbées

P_o : Pression de saturation

N_{am} : Quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide

c : Constante BET

E_1 : Chaleur d'adsorption de la première couche

E_L : Chaleur de liquéfaction

r_p : Rayon de tube capillaire

$\overline{\theta}$: Angle mouillage

γ : Tension superficielle du liquide

δ_n : Nombre de moles condensées

μ_l : Potentiel chimique de liquide

μ_g : Potentiel chimique du gaz

V_m : Volume molaire de substance utilisée à l'état liquide

ph : Phénol

E^+ : Electrophile

$^{\circ}C$: Degrés celcius

PCP : Parachlorophénol

PNP : Paranitrophénol

pKa : Constante de dissociation

T : Tamisât(le poid passant par le tamis)

RT : Le refus tamis

H : Humidité

DO : Densité optique

λ : Longueur d'onde

H: Halloysite

K: Kaolinite



INTRODUCTION GENERALE.....1

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : NOTIONS GENERALES SUR LES ARGILES

I- I-1-Notions générales sur les argiles.....3

I-1-Définition:.....3

I-2-Origines géologiques :.....3

 I-2-1-L'héritage :3

 I-2-2-La transformation :.....3

 I-2-3- La néoformation :.....4

I-3-Formation des argiles:.....4

I-4-Structure minéralogique des argiles.....4

 I-4-1-Minéraux argileux.....4

 I-4-1-1-La couche du tétraèdre de silice(T).....5

 I-4-1-2-La couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement
de magnésium(O).....5

I-5-Classification des minéraux argileux:.....7

 I-5-1-Minéraux de type TO :.....9

 I-5-2-Minéraux de type TOT.....10

 I-5-3- Minéraux de type TOTO.....11

 I-5-4- Minéraux interstratifié.....12

Sommaire

I-6-Groupes des argiles.....	13
I-6-1-Kaolinite.....	13
I-6-1-1-Propriétés cristallines.....	13
I-6-1-2-Propriétés physicochimiques.....	14
I-6-1-3-Composition chimique de kaolinite.....	14
I-6-1-4-Halloysite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....	14
I-6-2-Montmorillonite.....	15
I-6-2-1-Propriétés physico-chimiques.....	17
I-6-3Illite.....	17
I-6-3-1-Propriétés physico-chimiques.....	17
I-7-Propriétés et rôle des minéraux argileux.....	18

CHAPITRE II: PHENOMENES DE SURFACE

II- Phénomènes de surface.....	19
II-1-Phénomène d'adsorption.....	19
II-2-Types d'adsorption.....	19
II-3-Description du mécanisme d'adsorption.....	21
II-4- Isothermes d'adsorption.....	22
II-4-1-Classification des isothermes d'adsorption.....	23
II-5-Théorie de l'adsorption.....	25
II-5-1-Modèle de FREUNDLICH.....	25
II-5-2-Modèle de LANGMUIR.....	26
II-5-3-Modèle de BET.....	28
II-6-Nature des surfaces des solides.....	29
II-6-1-Classification de la porosité.....	29
II-6-2- Distribution des tailles des pores.....	29

Sommaire

II-7-Facteurs influençant sur l'équilibre d'adsorption.....	31
II-7-1-Nature de l'adsorbant.....	31
II-7-2-Nature de l'adsorbat.....	31
II-7-3-Température.....	32
II-7-4- Surface spécifique	32
II-8-Adsorbants.....	32

CHAPITRE III: PHENOLS

III-Phénols.....	34
III-1-Définition.....	34
III-2-Préparation de phénols.....	34
III-3--Caractéristiques de phénol	35
III-4-Propriétés physiques	36
III-4-1-Structure de la molécule du phénol	36
III-4-2-Constantes physiques	36
III-4-3-Spectroscopie UV visible	36
III-5-Propriétés chimiques.....	37
III-5-1-Oxydation.....	37
III-5-2-Acidité	37
III-5-3-Basicité	38
III-5-4-Propriétés du noyau	38
III-5-5-Halogénéation.....	39
III-5-5-1-Les bromophénols.....	39
III-5-5-2-Les chlorophénols.....	40
III-5-5-2-1-Propriétés de parachlorophénol.....	40
III-5-5-2-2-Sources des chlorophénols.....	40

III-5-5-2-3-Utilisation des chlorophénols.....	40
III-5-6-Nitration.....	41
III-5-6-1-Propriétés de 4-nitrophénol.....	41
III-5-6-2-Production de 4-nitrophénol.....	42
III-5-6-3-Utilisations.....	43
III-7-Risques de pollution de l'environnement par les phénols.....	43
III-7-1-Milieu aquatique.....	43
III-7-2-Atmosphère.....	44
III-7-3-Sols.....	44
III-8- Dégradation, produits de décomposition.....	44
III-8-1- Chaîne alimentaire.....	44
III-8-2-Végétaux.....	45
III-9-Toxicité par le phénol.....	45
III-10- Principaux symptômes et effets des phénols.....	45

PARTIE EXPEREMENTALE

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES MATERIAUX UTILISES

IV-1- Nature des adsorbants.....	46
IV-2-Caractérisation de sol et de kaolin.....	46
IV-2-1-Granulométrie.....	46
IV-2-2-Taux d'humidité.....	48
IV-2-3-Mesure de pH.....	48
IV-3-Purification des échantillons utilisés.....	49
IV-3-1-Lavage.....	50
IV-3-2-Traitement chimique.....	50

IV-4- Composition chimique de deux échantillons.....	52
IV-5-Diffraction des rayons X	52
IV-5-1-Diffraction des rayons X du sol argileux	53
IV-5-2-Diffraction des rayons X du kaolin naturel	55
IV-6-Analyse thermogravimétrique(ATG).....	58
IV-6-1-Analyse thermogravimétrique du sol argileux.....	58
IV-6-2-Analyse thermogravimétrique du kaolin.....	58
IV-7-Spectroscopie infrarouge	60
IV-7-1-Spectroscopie infrarouge de la kaolinite	60
IV-7-1-1-Interprétation et discussion	63
IV-7-1-2- Etat de cristallinité de la kaolinite	63
IV-7-2-Spectroscopie infrarouge du kaolin naturel	64
IV-7-3-Comparaison entre les résultats de spectroscopie infrarouge de deux échantillons	66
IV-8-Microscopie électronique à balayage (MEB)	67
IV-8-1-Microscopie électronique à balayage de la kaolinite.....	67
IV-8-2-Microscopie électronique à balayage du kaolin.....	69
IV-8-3-Comparaison entre les morphologies des deux matériaux.....	70

CHAPITRE V : ESSAIS D'ADSORPTION DES PHENOLS

V-1-Adsorption des micropolluants phénoliques sur les échantillons argileux en milieux aqueux.....	71
V-2-Etude de l'adsorption du paranitrophénol sur la kaolinite et l'halloysite.....	71

V-2-1-Caractéristiques physico-chimiques	71
V-2-1-1-Effet du pH sur l'adsorption du paranitrophenol.....	71
V-2-1-2-Influence de la variation de la température sur l'adsorption du paranitrophenol	72
V-2-1-3-Influence de la variation de la masse des adsorbants sur l'adsorption du paranitrophenol.....	73
V-2-2-Adsorption du paranitrophenol sur les deux échantillons	74
V-2-2-1-Préparation de la solution aqueuse mère du paranitrophenol.....	74
V-2-2-2-Traçage de la courbe d'étalonnage du paranitrophenol	74
V-2-2-3-Cinétique d'adsorption du paranitrophenol.....	75
V-2-2-4-Tracé d'isothermes d'adsorption du paranitrophenol.....	76
V-2-2-5-Linéarisation d'adsorption	78
V-3-Etude de l'adsorption du parachlorophenol sur l'halloysite et la kaolinite	81
V-3-1-Caractéristiques physico-chimiques	81
V-3-1-1-Effet du pH sur l'adsorption du parachlorophenol.....	81
V-3-1-2-Influence de la variation de la température sur l'adsorption du parachlorophenol	82
V-3-1-3-Influence de la variation de la masse des adsorbants sur l'adsorption du parachlorophenol	82
V-3-2- Adsorption du parachlorophenol sur les deux échantillons.....	83
V-3-2-1-Préparation de la solution aqueuse mère du parachlorophenol.....	83
V-3-2-2-Traçage de la courbe d'étalonnage.....	83
V-3-2-3-Cinétique d'adsorption du parachlorophenol.....	84

Sommaire

V-3-2-4-Tracé d'isothermes d'adsorption du parachlorophénol.....	85
V-3-2-5 -Linéarisation d'adsorption	86
V-4- Discussion et étude comparative d'adsorption de deux micropolluant phénoliques.....	88
<u>CONCLUSION</u>	
<u>GENERALE</u>	90
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXE I	
ANNEXE II	

Introduction

INTRODUCTION GENERALE

Près de 97% de l'eau planétaire se trouve dans les mers et les océans. Cette eau est trop salée pour pouvoir être consommée. En effet, l'homme ne boit et n'utilise que de l'eau douce (l'eau des glaciers et des banquises). Une eau malheureusement inutilisable à l'état naturel parce que gelée. C'est aussi l'eau des fleuves, des rivières, des lacs et des nappes souterraines. C'est cette eau que l'homme utilise pour boire et s'alimenter. Mais sa quantité disponible ne représente qu'un millièème de l'eau sur terre. Un peu plus des trois-quarts de la réserve d'eau douce de la planète est retenue dans les glaces des régions polaires. Reste donc un tout petit quart avec lequel l'humanité doit satisfaire tous ses besoins en eau.

L'eau de la planète se répartit approximativement de la manière suivante :

- Eau salée : 97,2 %
- Eaux souterraines : 0,63 %
- Glaces polaires: 2,15 %
- Eaux de surface (lacs, fleuves, rivières) : 0,02 %
- Eau atmosphérique : 0,001 %

Mais les pressions exercées par les hommes sur le milieu naturel sont de plus en plus importantes, se qui entraîne un risque de dégradation accru, d'année en année, de la qualité de notre environnement. La pollution des eaux et des sols accidentellement ou volontairement par certains produits chimique d'origine industrielle (phénols, métaux lourds, colorants....) ou agricoles (pesticides, engrais...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

La tache actuelle du spécialiste en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des principes connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation ont augmenté la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs, ce qui donne naissance à de nouveaux problèmes. Les virus, les métaux lourds (Zn, Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Fe,...), et les micropolluants engendrent autant de cas que le spécialiste doit résoudre techniquement et de façon économique.

Le manuscrit de ce mémoire se situe au niveau de deux parties, la première partie est une étude théorique comprenant trois chapitre :

Introduction générale

CHAPITRE I : consacré à la présentation des notions essentielles sur les minéraux argileux où nous décrivons les propriétés structurales, morphologique et les principes familles d'argiles.

CHAPITRE II : traite la théorie du mécanisme d'adsorption et ces différents modèles.

CHAPITRE III : nous donnons des généralités sur certains micropolluants phénoliques considérés dans cette étude : parachlorophénol et paranitrophénol.

La partie expérimentale constitue la deuxième partie de ce travail, elle comporte deux études distinctes :

CHAPITRE IV : basé sur les caractéristiques physico-chimiques des échantillons argileux (la granulométrie, le taux d'humidité....) et l'études spectroscopiques (IR, DRX).

CHAPITRE V : la deuxième étude expérimentale a porté sur l'adsorption de deux composés phénoliques (paranitrophénol et parachlorophénol) sur les deux types de kaolin l'alloysite et la kaolinite par la détermination de :

- Temps optimal de contact adsorbat – adsorbant
- L'influence de paramètres physicochimiques (pH, l'augmentation de la température, la variation de la masse de kaolin)
- Isothermes d'adsorption

Enfin une étude comparative entre les deux adsorbants et nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Partie théorique

Chapitre 1

NOTIONS GENERALES SUR LES ARGILES

I- Notions générales sur les argiles

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter-foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles [1].

I-1-Définition :

Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilos dérivé de argos qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : argilla. Cette nomination par les anciens est-elle due à la couleur du matériau utilisé en céramique [2].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre ($<2\mu\text{m}$) qui représente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsable de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption. Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxyde de fer et d'aluminium, quartz feldspaths) au sein d'agrégats de tailles beaucoup plus grandes [3].

I-2 -Origines géologiques :

I-2-1-L'héritage :

Le minéral argileux est directement issu de la roche mère sans modification de ses caractéristiques cristallographiques. C'est un minéral argileux primaire (micas et illite de plusieurs dizaines de microns ; chlorite trioctaédrique...).

I-2-2- La transformation :

Les conditions de surface entraînent une modification des caractéristiques cristallographiques du minéral argileux, néanmoins sa structure de base originelle reste conservée.

I-2-3- La néoformation :

Les conditions de surface entraînent la dissolution des minéraux primaires contenus dans la roche mère (argileux et/ou non argileux). Les cations et anions issus de cette dissolution passent dans la solution du sol. Si les conditions de nucléation et de croissance d'un minéral argileux sont réunies, un nouveau minéral argileux est formé dans le sol. Le minéral argileux est dans ce cas un minéral argileux secondaire néoformé (kaolinite des sols latéritiques, smectite des vertisols en bas de toposéquence) [4].

I-3-Formation des argiles :

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fine. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [5].

I-4-Structure minéralogique des argiles :

I-4-1-Minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) dont la structure feuilletée permet de les ranger dans la famille de phyllosilicate [6].

Les phyllosilicates sont pour les plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium). Comme le sont également les zéolites et sont classés en fonction de leur structure microscopique obtenue par diffraction de rayon X [7].

La figure 1 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- § Les plans : sont constitués par les atomes.
- § Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- § Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- § L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).

§ Le cristal : résulte de l'empilement de plusieurs couches [2]:

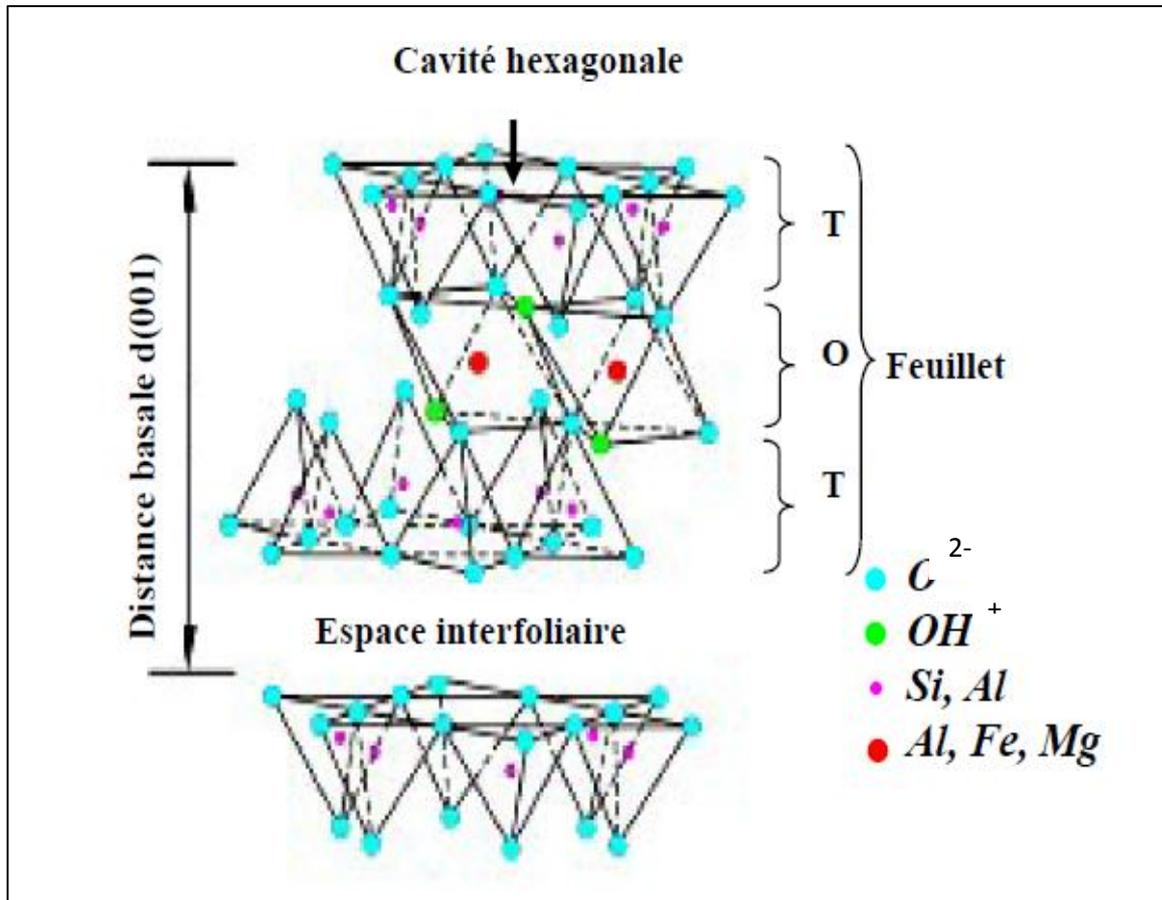


Figure 1: Représentation schématique de l'empilement des feuillets

unitaire dans une argile (cas d'une smectite) [2].

I-4-1-1-La couche du tétraèdre de silice :

Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est la silice (S^{+4}) qui est entouré par 4 ions d'oxygène (O^{-2}) (figure 2). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. La formule générale de cet ensemble est $n [(Si_2O_5)^{-2}]$ [8].

I-4-1-2-La couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement de magnésium :

Dans l'élément octaédrique, l'ion central est soit un ion d'aluminium (Al^{+3}), soit un ion de magnésium (Mg^{+3}). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde (OH^-) (figure 2). Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel (OH) est partagé entre 3 unités octaédriques.

CHAPITRE I : Notions générales sur les argiles

La formule générale de ce groupement est $n[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ ou $n[\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$ [8].

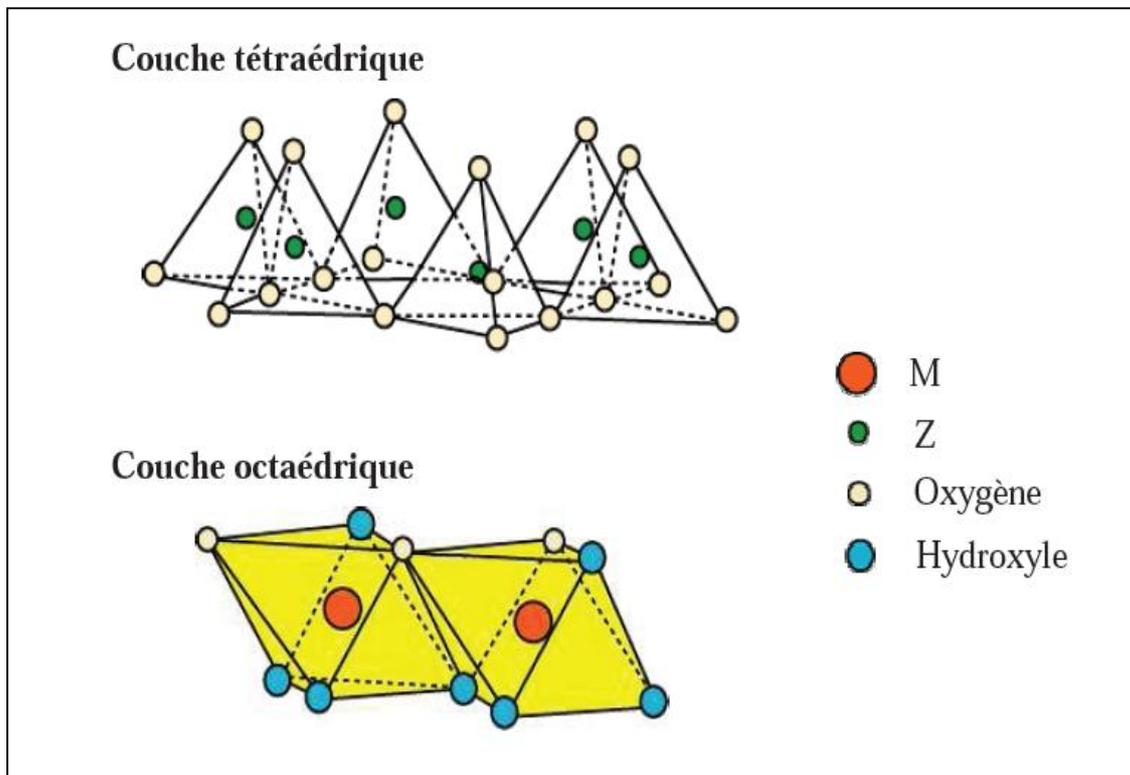


Figure 2 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres [9].

Les vides octaédriques peuvent eux aussi recevoir des ions tel que Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} . Quant tous ces derniers sites sont occupés par des ions divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}) on dit que le minéral est dioctaédrique. Par contre si 2/3 de ces sites sont occupés par des ions trivalents on dit du minéral qu'il est trioctaédrique (figure 3) [2].

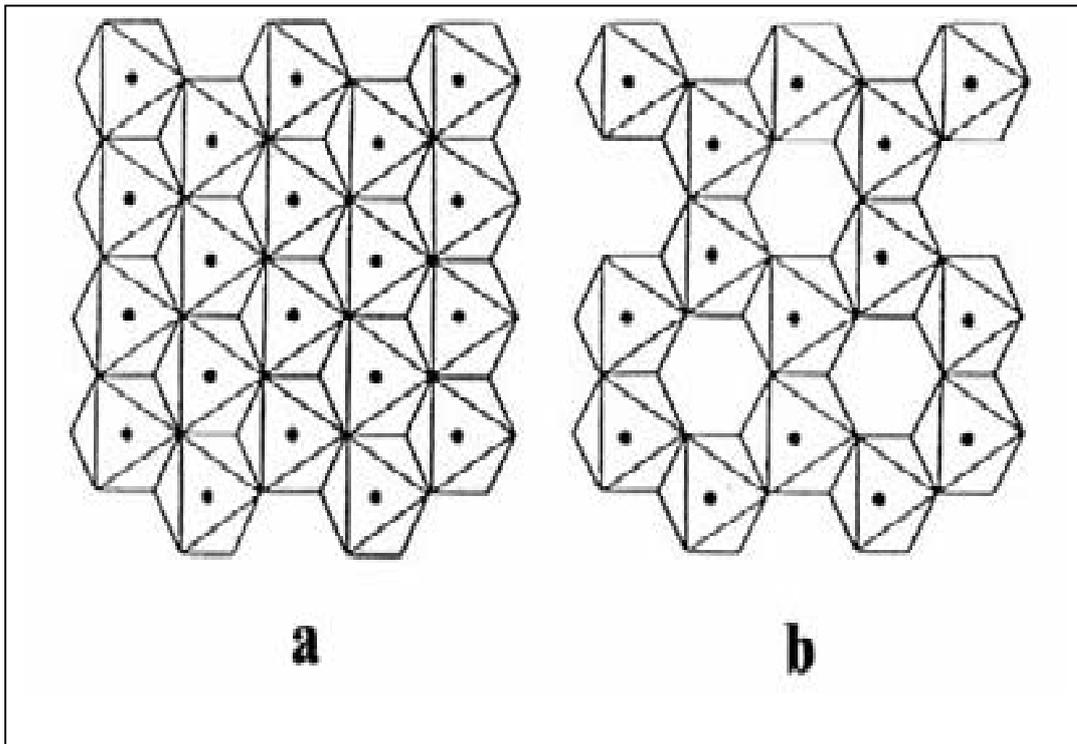


Figure 3 : Représentation polyhédrale d'un feuillet trioctaédrique(a) et dioctaédrique (b) [10] .

I-5-Classification des minéraux argileux :

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimiques et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) varie avec les données structurales. Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue 2 grandes familles de minéraux :

- 1) Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgate) et les sépiolites.
- 2) Les minéraux phylliteux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1(T-O-T-O) (tableau 1) [11].

CHAPITRE I : Notions générales sur les argiles

Type d'argile	Formule structurale	Charge à compenser	Groupe	Famille
1 / 1	$M_{2-3} Si_2 O_5 (OH)_4$	0	Kaolinite-serpentine	Dioctaédrique
				Trioctaédrique
2 / 1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2$	0	Pyrophyllite-talc	Dioctaédrique
				Trioctaédrique
		0.25-0.6	Smictite	Dioctaédrique
				Trioctaédrique
		0.6-0.09	Vermiculite	Dioctaédrique
				Trioctaédrique
		1	Mica	Dioctaédrique
				Trioctaédrique
2	Mica cassant	Dioctaédrique		
		Trioctaédrique		
2 / 1 / 1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2-M-(OH)_{2-3}$	Variable	Chlorite	

Tableau 1 : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O [12].

CHAPITRE I : Notions générales sur les argiles

I-5-1-Minéraux de type TO :

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l'empilement (figure 4). Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral [2].

L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l'halloysite [11]. L'équidistance caractéristique est environ 7.1 \AA [3].

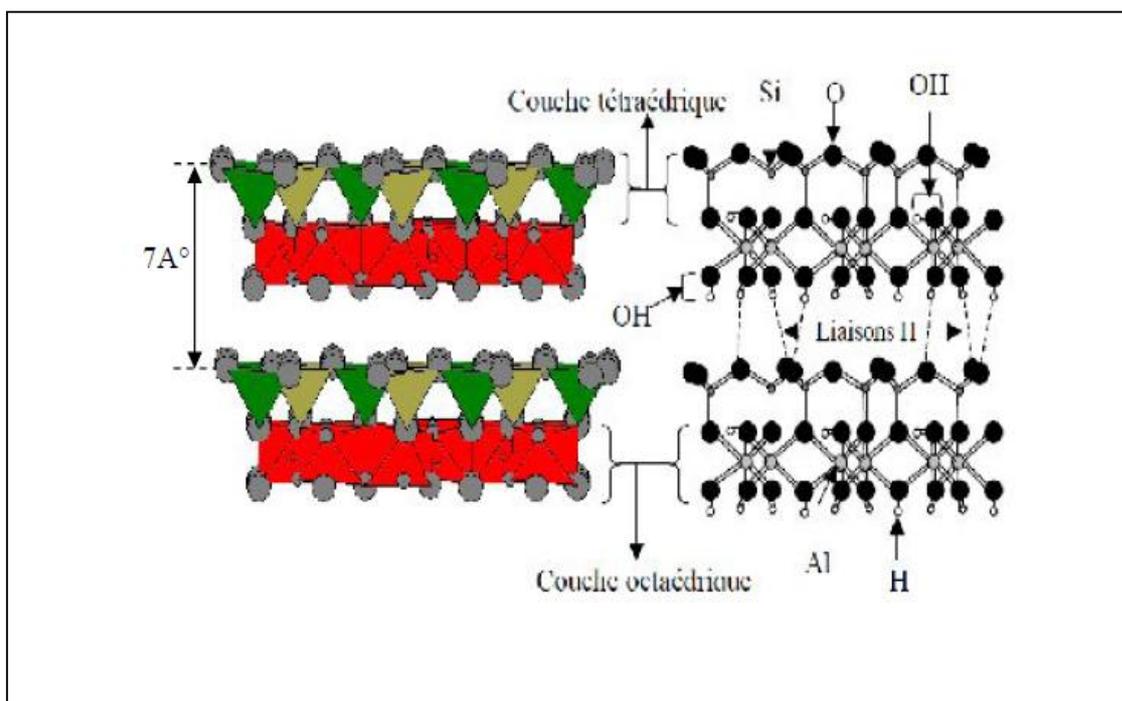


Figure 4 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO [2].

CHAPITRE I : Notions générales sur les argiles

I-5-2-Minéraux de type TOT :

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédrique (figure 5). Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux, car les substitutions sont fréquentes aussi bien dans la couche tétraédrique que dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison plus ou moins intime avec le feuillet qu'ils relient, multiplie les espèces chimiques et modifie les propriétés physico-chimiques des minéraux [2].

L'équidistance caractéristique varie de 9.4 à 15Å° selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas [3].

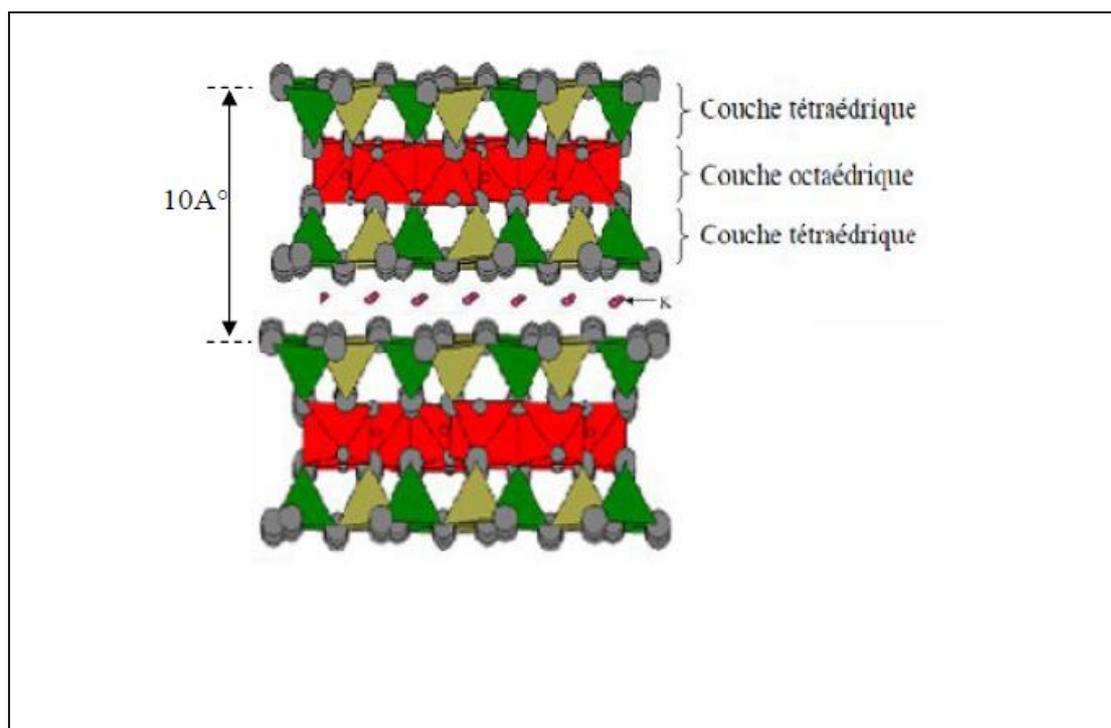


Figure 5 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT [2].

CHAPITRE I : Notions générales sur les argiles

I-5-3-Minéraux type TOTO :

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensé par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (figure 6) [2]. l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14\AA , à ce type correspond le groupe du chlorite [3].

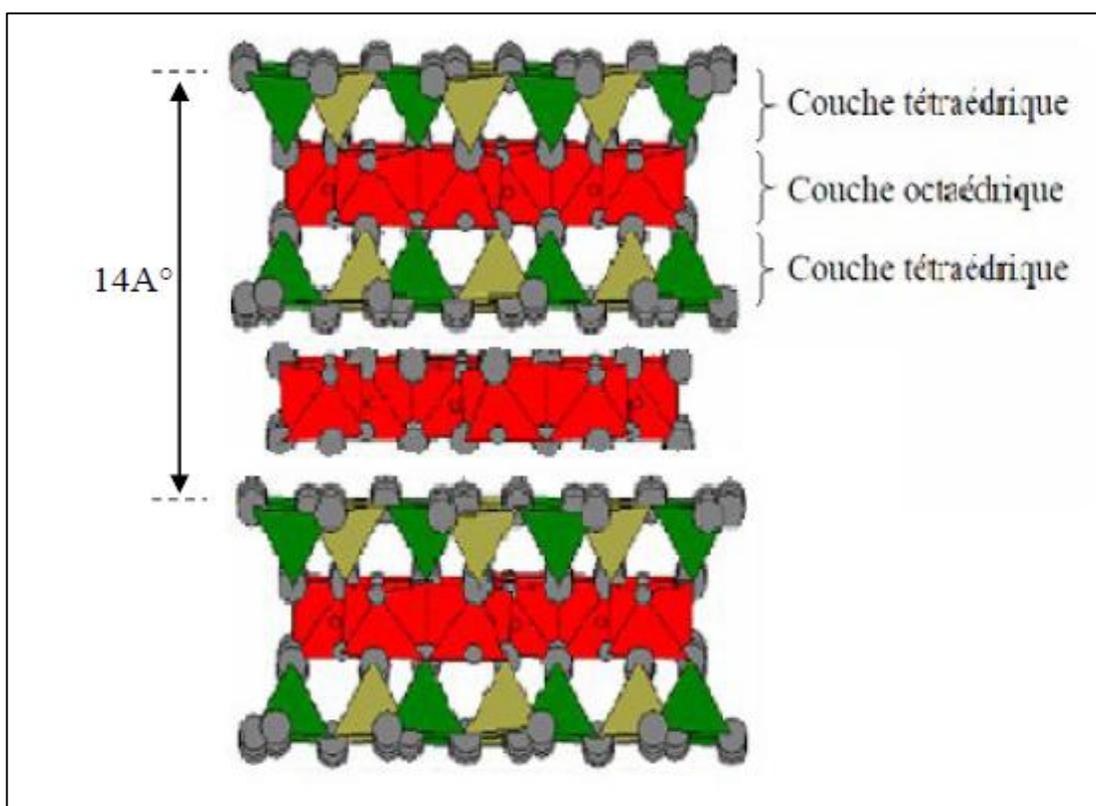


Figure 6 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO [2].

I-5-4- Minéraux interstratifiés :

Les similitudes dimensionnelles, à micro échelle, des différentes argiles, permettent l'inter stratification de plusieurs types de feuillets. Parmi les interstratifiés les plus fréquents, citons : illite-smictite, entre argiles T-O-T, mais aussi interstratifiés entre argiles T-O-T et argiles T-O, tel que smectite-kaolinite. Ces interstratifiés peuvent présenter tous les degrés d'ordre, entre distribution parfaitement régulière et distribution totalement aléatoire des différents types de feuillets [12].

Un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de feuillet de minéraux argileux élémentaires de nature différente, en proportion variées. Dans ce cas l'empilement des différents types de feuillet se fait selon des séquences répétitives (exemple : A-B-A-B-A-B).

Un interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est-à-dire si aucune séquence répétitive ne se dessine (figure 7) [13].

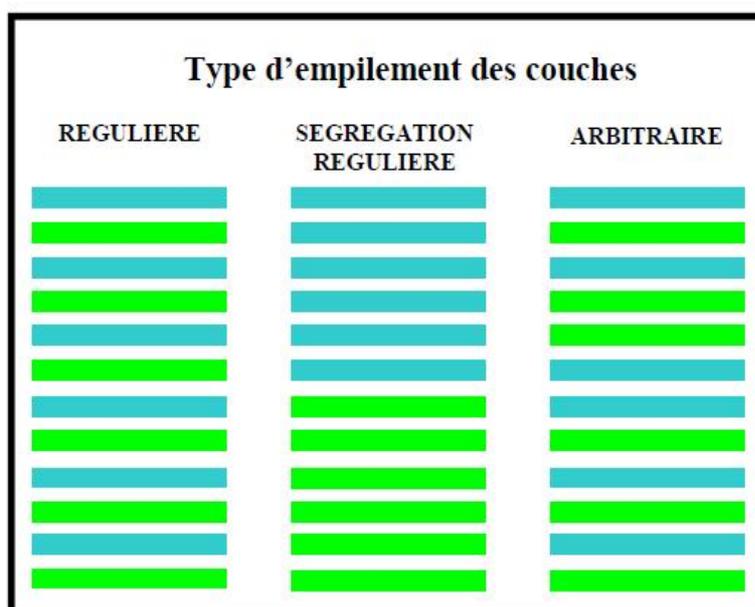


Figure 7 : Structure des minéraux interstratifiés [2].

CHAPITRE I : Notions générales sur les argiles

I-6-Groupes des argiles :

I-6-1-Kaolinite :

La kaolinite est un phyllosilicate de type TO (figure 8). On la trouve soit sous forme hydraté ou non. La kaolinite dioctaédrique non hydraté a une distance basale qui varie de 7,1 à 7,4 Å et sa formule structurale est $2[\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4]$. Chaque tétraèdre SiO_4 de la couche tétraédrique est relié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets, le quatrième sommet étant lié à la couche octaédrique sous-jacente. Cette dernière est formée par la superposition de deux plans anioniques qui délimitent trois types de sites octaédriques non équivalents, désignés A, B et C, qui sont disposés suivant une géométrie hexagonale. L'un de ces sites reste vacant afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet.

La position des sites vacants permet de différencier la kaolinite des autres minéraux appartenant à cette même famille. Ainsi, une kaolinite idéale est caractérisée par un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres alors que, par exemple, la dickite est constituée par une alternance de feuillets inoccupés de type B et de type C. En tous les kaolins comprennent quatre variétés cristallographiques : la kaolinite idéal, la nacrite, la dickite et le métahalloysite ; Le minérale de forme hydratée type est l'halloysite (ou endellite) et il n'existe pas de variétés cristallographiques pour cette dernière [2].

I-6-1-1-Propriétés cristallines :

Le tableau 2 rassemble les propriétés cristallines et les variétés cristallographiques de la famille de kaolins :

variété cristallographiques des kaolins	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Kaolinite triclinique	5.16	8.94	7.38	91° 8	104°5	90°
Dickite monoclinique	5.15	8.96	14.45	96 °		
Nacrite monoclinique	5.15	8.96	43	90° 20		

Tableau 2 : Propriétés cristallines et variétés cristallographiques des kaolins [2].

CHAPITRE I : Notions générales sur les argiles

I-6-1-2-Propriétés physico-chimiques [13] :

La kaolinite se caractérise par plusieurs propriétés physico-chimiques qui sont différenciées des autres groupes des kaolins. Le tableau 3 représente quelques propriétés physico-chimiques de kaolinite :

Densité	Durété	Masse molaire (g/mol)	Surface spécifique (m ² /g)
2.4 - 2.65	2 - 2.5	258	10 - 22

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques de kaolinite.

I-6-1-3-Composition chimique de kaolinite [13] :

La composition chimique de kaolinite est regroupée dans le tableau 4 :

Groupe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	MnO	PAF
Kaolinite	45.48-46.8	37.3 - 40.46	0.06 - 0.77	Trace 0.17	Trace 0.42	Trace 0.05	13- 14.16

Tableau 4 : Composition chimique de kaolinite.

I-6-1-4-Halloysite (Al₂O₃.2SiO₂.4H₂O):

L'halloysite étant une argile minérale dioctahédrale de type TO de la famille des kaolinites. La structure et la composition chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, dickite ou nacrite cependant les feuillets les constituant sont séparés par une couche de molécule d'eau si bien que l'équidistance 001 est 10.1Å. La présence de molécules d'eau entre feuillets entraîne une certaine indépendance des feuillets qui permet leur enroulement en tubes. On explique cet enroulement par le fait que les feuillets seraient soumis à des tensions, la couche octaédrique ayant un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique [2].

CHAPITRE I : Notions générales sur les argiles

Par déshydratation vers 75° C ou 80° C, parfois, même à la longue à l'air libre, le minéral perd une partie de son eau et l'on obtient le méta halloysite [14].

Type d'argile	Halloysite hydrate (10A°)	Méta halloysite (7A°)
a (A°)	5.14 ± 0.04	5.14 ± 0.04
b (A°)	8.90 ± 0.04	5.90 ± 0.04
c (A°)	20.7 ± 0.1	14.9 ± 0.1
γ(°)	99.7	101.9

Tableau 5 : Propriétés cristallines d'halloysite hydraté et méta halloysite [14].

I-6-2-Montmorillonite :

La montmorillonite ,appelée aussi smectite, est un minéral argileux de type TOT dont le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. Une substitution partielle de l'aluminium Al par le magnésium Mg est fréquente (figure 8) .les forces de Van der Waals sont faibles par rapport aux autres forces de liaison.Cela se traduit par une déficience en charge négative nette dans les feuillets en octaédre .Pour cette raison les ions échangeables peuvent pénétrer dans la structure et séparer les couches. La montmorillonite est donc caractérisée par une structure instable qui est affectée par la présence d'eau. Les plaquettes de montmorillonite ont une forme quelconque est de taille très petite [8].

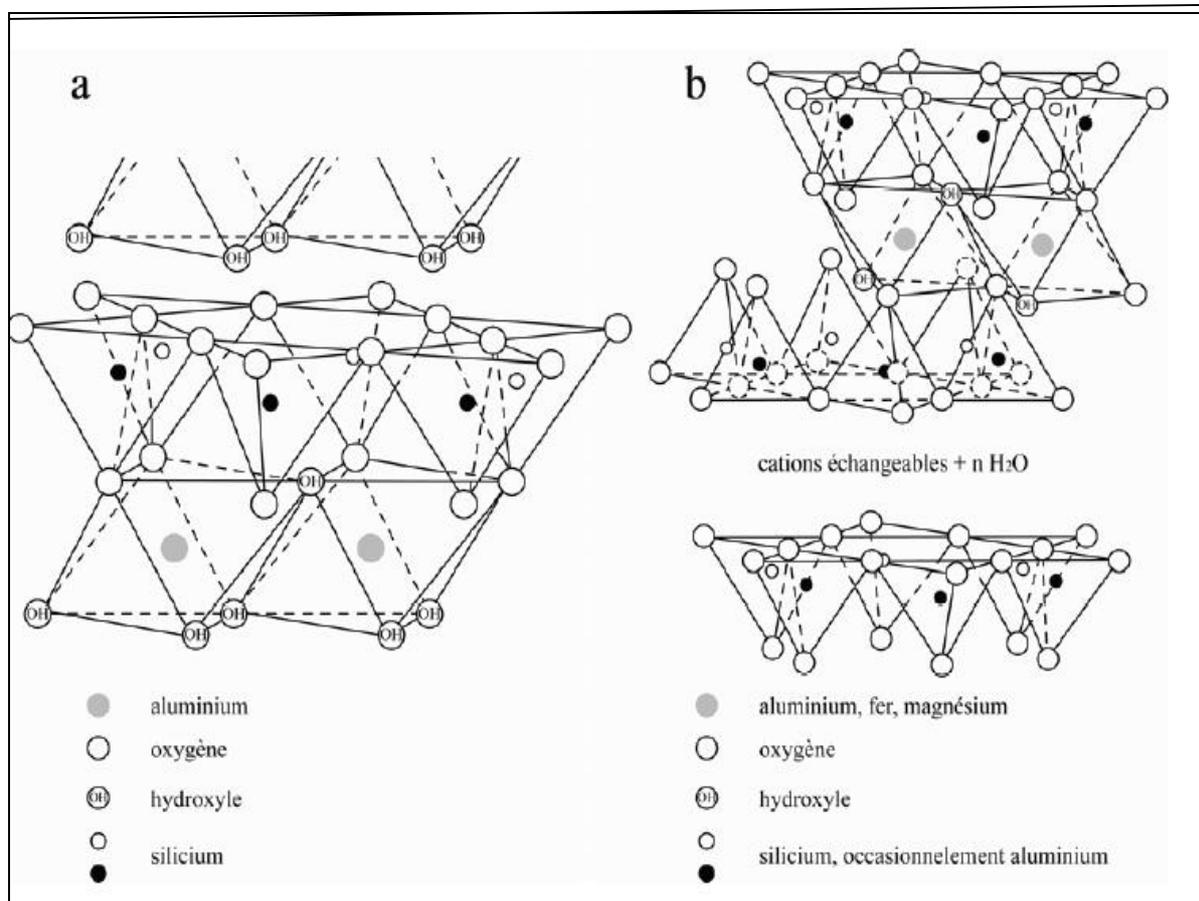


Figure 8 : Représentation schématique de la structure (a) d'une argile T-O de type kaolinite et (b) d'une argile T-O-T de type montmorillonite [12].

CHAPITRE I : Notions générales sur les argiles

I-6-2-1-Propriétés physico-chimiques [13] :

Le tableau 6 représente les propriétés physico-chimiques de la montmorillonite :

Epaisseur des plaquettes moyenne (μm)	Masse volumique	Durté	Masse molaire g/mol	Surface spécifique m^2/g	Formule générale
0.001 - 0.01	2.12 - 3.00 d'après Goodman 1980	minéral très tendre se laisse couper comme le savon	814	800	$(\text{OH}_4)\text{Si}_8(\text{A}_{13.34}\text{Mg}_{0.66})\text{O}_{20},n\text{H}_{20}$ (ou $\text{Na}_{0.66}$ au lieu de $\text{Mg}_{0.66}$)

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques de la montmorillonite

I-6-3-Illite :

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'allumine entre deux couches de silice .Dans les couches de silice, un ion Si^{4+} sur quatre est remplacé par un ion Al^{3+} .Le déficit de charge qui en résulte est compensé par les ions K^+ qui assurent des liaisons assez fortes entre les feuillets . On peut aussi rencontrer dans le feuillet de silice certain substitutions isomorphes partielles de Al^{3+} par Mg^{2+} et F^{2+} ainsi que de silicium par l'aluminium. Les particules des illtes sont plates de forme moins régulière que celle des particules de kaolinite [8].

I-6-3-1-Propriétés physico-chimiques [13]:

Les propriétés physico-chimiques de l'illite sont rassemblés dans le tableau 7:

Epaisseur des plaquettes(μm)	Masse volumique	Durté	Masse molaire g/mol	Surface spécifique m^2/g	Formule générale
0.01 - 0.3	2.12 - 3.00 d'après Goodman1980	2	814	100	$\text{K}_{0.5}(\text{A}_{10.5}\text{Si}_{13.5}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques de l'illite

CHAPITRE I : Notions générales sur les argiles

I-7-Propriétés et rôle des minéraux argileux :

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent à 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. Les minéraux argileux sont donc susceptibles de capter d'importantes quantités de cations présents dans une phase aqueuse mise en leur contact. Ce phénomène de rétention est appelé phénomène d'échange cationique [1].

Chapitre II

PHENOMENES DE SURFACE

II- Phénomènes de surface :

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. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [1].

II-1-Phénomène d'adsorption :

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimique de l'adsorbat [15].

Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbat, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant. la désorption est le phénomène inverse de l'adsorption représente la libération dans la phase liquide des molécules préalablement adsorbées [16].

II-2-Types d'adsorption :

Selon la valeur et la nature de l'énergie de liaison adsorbat/adsorbant on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique, les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont rassemblés dans le tableau 8 :

CHAPITRE II : Phénomènes de surface

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaison forte (grande affinité adsorbant/adsorbé)	Liaisons faibles force de van der Waals
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au minimum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Homogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique de phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne passe pas 50 kJ/mol	De 100 à 1000 kJ/mol
Vitesse d'adsorption	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

Tableau 8 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique .

CHAPITRE II : Phénomènes de surface

Dans tous les cas ,la quantité du produit adsorbée ou autrement dit la capacité d'adsorption peut être calculé à l'aide de l'équation suivante [16] .

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \dots\dots\dots(1)$$

Avec :

C_0 : concentration initiale du soluté (mg/l)

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

V : volume de la solution (l)

m : masse de l'adsorbant(g)

II-3-Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 9 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

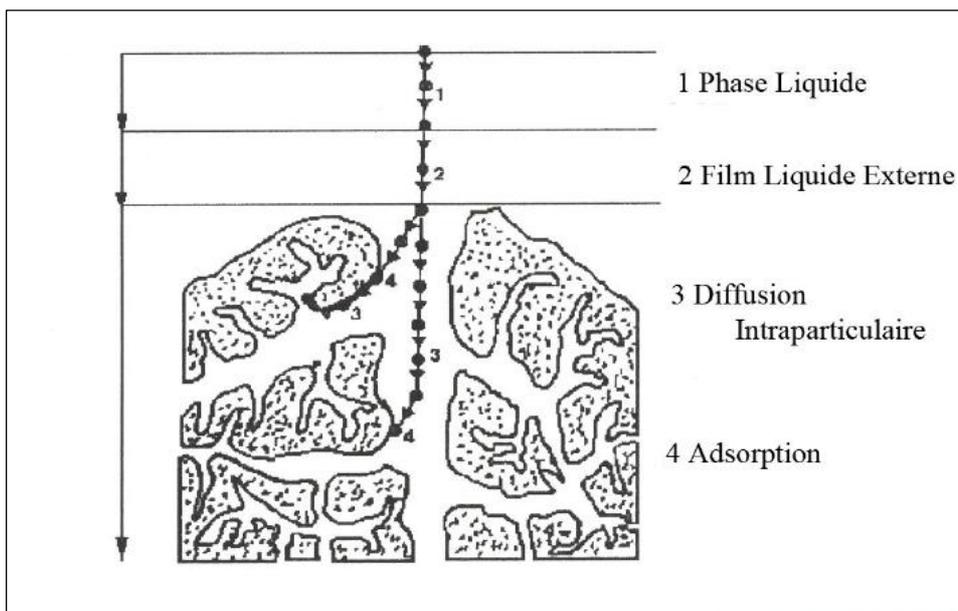


Figure 9: Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [15].

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

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [15].

Le calcul de la constante d'adsorption (k_{ad}) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple, celui de Lagergren :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_{ad}(Q_e - Q_t)^\alpha \dots\dots\dots(2)$$

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t .

k_{ad} : Constante de vitesse d'adsorption du substrat.

α : Ordre de la réaction.

Dans le cas où $\alpha = 1$ (cas le plus fréquent) une linéarisation peut conduire à la détermination de la constante K_{ad} à condition que les valeurs expérimentales soient vérifiées.

Après intégration, l'équation (2) devient :

$$\frac{dQ_t}{Q_e - Q_t} = K_{ad} \cdot dt \implies \ln(Q_e - Q_t) = (-K_{ad} \cdot t + \ln Q_e) \dots\dots\dots(3)$$

K_{ad} est déterminée graphiquement en représentant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps [1].

II-4- Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbat/adsorbant ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme.

Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [15].

II-4-1-Classification des isothermes d'adsorption :

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression

$$Na = f(p)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \dots\dots\dots (4)$$

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure figure 10.

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [17].

- Les isothermes de type I se produisent généralement quand une monocouche de molécules de gaz est adsorbée sur un solide non poreux ou quand l'adsorption est dominée par un processus de remplissage des micropores. Ce type d'isotherme s'appelle souvent une isotherme de Langmuir et est caractéristique de l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.
- Les isothermes de type II représentent au contraire l'adsorption bicouche d'un gaz sur des surfaces ouvertes. Cette isotherme est caractérisée par un point d'inflexion, qui représente l'accomplissement de la monocouche (type I) et le commencement de la formation de la seconde couche (type II).
- Le type III est typique d'un adsorbant non poreux ou macroporeux. Cette isotherme implique des interactions faibles entre adsorbat et adsorbant. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes comme le graphite.

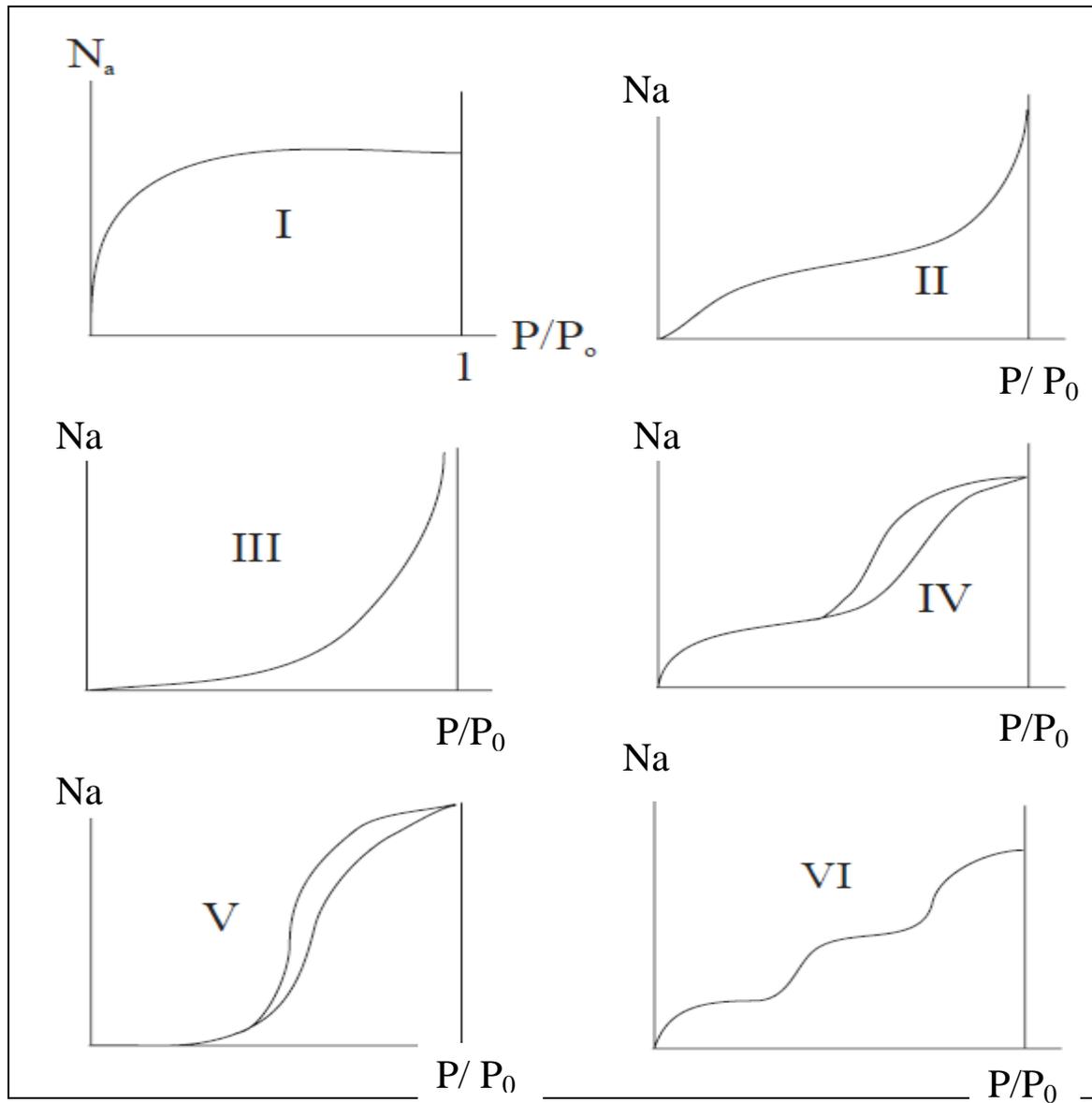


Figure 10 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [17].

- Le type IV, qui est semblable au type I pour les basses pressions, est typique d'un adsorbant mésoporeux. L'isotherme montre une capacité d'adsorption maximale à une certaine pression et une boucle d'hystérèse due à la condensation capillaire.
- Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbats. Aussi, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores.
- L'isotherme de type VI forme différents paliers (adsorption multicouche). Elle s'observe dans le cas de formations successives de couches adsorbées formées l'une sur l'autre sur une surface non poreuse et homogène.

Après avoir atteint la saturation, en déterminant les quantités de gaz restant adsorbées sur le solide pour des valeurs de pressions décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. La désorption est le mouvement des molécules de gaz s'éloignant de la surface du solide, donc la diminution de la concentration des molécules de gaz à la surface par rapport à la concentration totale du gaz présent. Dans certains cas, l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité de gaz restant adsorbée après désorption pour une pression donnée est supérieure à celle présente avant l'essai d'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V, et quelquefois pour les isothermes II et III [18].

II-5-Théorie de l'adsorption :

II-5-1-Modèle de FREUNDLICH :

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$Q_e = K_F \cdot C_e^n \dots\dots\dots (5)$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de Q_e en fonction de C_e :

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \dots\dots\dots (6)$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution ' K_d ' en fonction de Q_e :

$$\log 'K_d = \left(\frac{1}{n}\right) \log K_F + \left[\frac{n-1}{n} \right] (\log Q_e) \dots \dots \dots (7)$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimée en $mg.L^{-1}$ et Q_e en $mg.g^{-1}$, l'u $Q_m \zeta_F$ est $mg^{(1-n)}.L^n.g^{-1}$. En accord avec HASLEY (1952), la relation entre K_F et la capacité maximum d'adsorption (Q_m) est :

$$k_F = - \frac{Q_m}{\dots} \dots \dots \dots (8)$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacée par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [19].

II-5-2-Modèle de LANGMUIR :

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le modèle repose sur trois hypothèses figure 11 :

- a) l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche;
- b) tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- c) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées

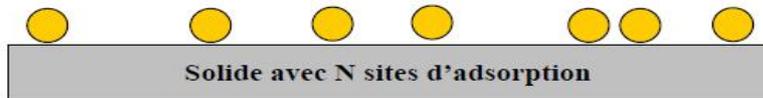


Figure 11 : Modèle d'adsorption en monocouche.

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une monocouche (figure 11). L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celles qui la quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption.

CHAPITRE II : Phénomènes de surface

En effet, le changement du taux d'adsorption est proportionnel à la pression P et au nombre de sites vacants N (1-θ), où N est le nombre total de sites et θ le taux de recouvrement :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ad} PN (1 - \theta) \dots\dots\dots(9)$$

D'une autre côté, la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées Nθ :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N\theta \dots\dots\dots(10)$$

A l'équilibre dynamique, les quantités adsorbées et desorbées sont égales et la combinaison des équations (9) et (10) conduit à l'isotherme de Langmuir :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{avec} \quad b = \frac{k_{ad}}{k_d} \quad \dots\dots(11)$$

k_{ad} et k_d sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

En insérant $\theta = N_a/N_{am}$ dans l'équation (11), l'isotherme peut être écrite sous la forme :

$$\frac{P}{N_a} = \frac{P}{N_{am}} + \frac{1}{bN_{am}} \dots\dots\dots(12)$$

La pente de $P/N_a = f(P)$ donne N_{am} , ce qui permet de déterminer la surface spécifique à condition de connaître la surface occupée par une molécule d'adsorbat.

II-5-3-Modèle de BET :

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (figure 12).

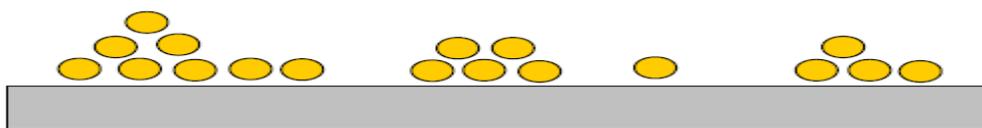


Figure 12 : Modèle d'adsorption multicouche.

Ce modèle est décrit par l'équation dite du B.E.T :

$$\frac{P}{N_a(P_0 - P)} = \frac{1}{N_{am} \cdot C} + \frac{C - 1}{N_{am} \cdot C} \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots(13)$$

où P : pression à l'équilibre.

P₀ : pression de saturation.

N_a : représente la quantité de gaz adsorbée.

N_{am} : la quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide

C : la constante de BET donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C = \frac{\exp(E_1 - E_L)}{RT} \dots\dots\dots(14)$$

E_1 est la chaleur d'adsorption de la première couche et E_L la chaleur de liquéfaction.

La constante C est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide. L'équation (14) est en général valable dans le domaine $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.3$ où l'on obtient une droite. et le paramètre C peuvent se déduire des isothermes d'adsorption en traçant [17]:

$$\frac{P}{N_a (P_0 - P)} = f \left(\frac{P}{P_0} \right) \dots \dots \dots (15)$$

II-6-Nature des surfaces des solides :

II-6-1-Classification de la porosité :

La classification de IUPAC définit trois types de porosité :

- a) les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores .
- b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mesopores .
- c) les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption.

De plus, le recouvrement des champs de force généré par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mesopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mesopores [20].

II-6-2- Distribution des tailles des pores :

La distribution des tailles des pores est mesurée par porosimétrie au mercure pour les pores plus larges que 100-150 Å et par désorption d'azote pour les pores dont la taille varie entre 10 et 250 Å .pour comprendre le principe, on regarde le comportement d'un liquide à l'intérieur d'un tube capillaire, comme le montre dans la figure 13 :

Dans un tube capillaire de rayon r_p , un liquide n'a pas une surface plane mais sphérique ,de rayon de courbure fonction de r_p et de l'angle mouillage $\bar{\theta}$ ($\bar{\theta}=0^\circ$ pour l'azote liquide et 140° pour le mercure).Considérant le tube partiellement rempli sous une pression d'équilibre P . Le travail des forces superficielles correspondant à la montée du niveau du

CHAPITRE II : Phénomènes de surface

liquide dans le tube par condensation de δz est égal à $(2\pi r \sigma) \delta z$ ou σ est la tension superficielle du liquide. la pression étant maintenue constante, ce travail est égal à l'accroissement de l'enthalpie libre. Ainsi, en posant δn le nombre de moles condensées, on obtient l'égalité :

$$(2\pi r \sigma) \delta z = (\mu_l - \mu_g) \delta n \dots\dots\dots (16)$$

Avec μ_l et μ_g les potentiels chimique de liquide et du gaz.

$$\mu_l = \mu_0^l + RT \ln(P^0) \dots\dots\dots (17)$$

$$\mu_g = \mu_0^g + RT \ln(P) \dots\dots\dots (18)$$

p^0 étant la pression de vapeur saturante.

Soit V_m le volume molaire de substance utilisée à l'état liquide. L'accroissement de volume peut être décrit :

$$\delta V = 2 \pi r^2 \delta z = V_m \delta n \dots\dots\dots (19)$$

En combinant les équations (16) et (19) ; on obtient la relation (20) qui donne le rayon r en fonction de la pression P , l'angle de mouillage θ et la tension superficielle σ . Cette équation est dite équation de kalvin [21] :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2 \sigma V_m \cos(\theta)}{rRT} \dots\dots\dots (20)$$

Pour N_2 à 77k, $\sigma = 872.10^{-3} \text{N.M}^{-1}$, $V_m = 34.68.10^{-6} \text{m}^3.\text{mol}^{-1}$

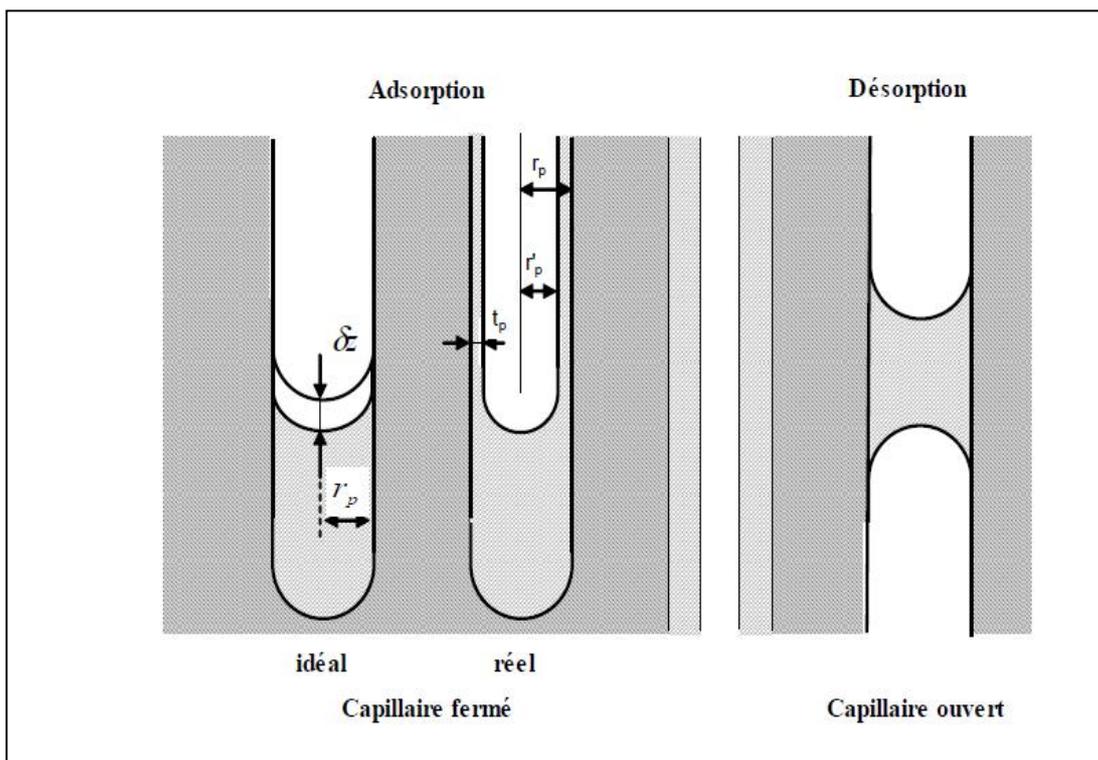


Figure 13 : Condensation capillaire dans les pores cylindriques [21].

II-7-Facteurs influençant sur l'équilibre d'adsorption [22] :

Les facteurs peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention .Nous pouvons citer :

II-7-1-Nature de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance donnée croit avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant , ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer les capillaires de la substance .

II-7-2-Nature de l'adsorbat :

Pour qu'il ya une bonne adsorption il faut qu'il y' ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté .En règle générale ,les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires.Par contre les soides non polaires ,adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

II-7-3-Température:

La température qui définit la nature de l'adsorption ,l'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

II-7-4-Surface spécifique :

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux . Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

II-8-Les adsorbants :

Le tableau 9 résume Les principaux adsorbants industriels, leurs critères de choix et leurs propriétés physiques [23]:

CHAPITRE II : Phénomènes de surface

Principaux adsorbants industriels	Critères de choix d'adsorbants industriels	Propriétés physiques des adsorbants
<ul style="list-style-type: none"> - Argiles et terre décolorantes - Gels de silice - Alumine et bauxite activées - Tamis moléculaires - Charbon actifs - Noir animal (obtenu par la carbonisation d'os) 	<ul style="list-style-type: none"> - haute capacité d'adsorption - grande efficacité - sélectivité élevée - résistance physique - inertie chimique - aptitude à être régénéré facilement - prix peu élevé. 	<ul style="list-style-type: none"> - porosité interne - fraction de vide externe é correspondant à un garnissage en vrac - masse volumique apparente de la couche en vrac - masse volumique de la particule - masse volumique vraie. - surface spécifique des pores. - rayon moyen des pores. - capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais

Tableau 9 : Principaux adsorbants industriels, leurs critères de choix et leurs propriétés physiques.

Chapitre III

PHENOLS

III-Phénols :

Les phénols sont des composés aromatiques comprenant le phénol et ses dérivés tels que les chlorophénols (mono-, di-, tri-, tétra-, penta-), les nitrophénols, les crésols, les diméthylphénols. Ils peuvent être naturellement présents dans l'eau et le sol, en tant que produit de la décomposition des végétaux ainsi que des déchets végétaux et animaux [24].

III-1-Définition :

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols. Rappelons que chez les alcools le groupe OH est lié à un atome de carbone saturé. Les phénols dérivés du toluène sont appelés crésols [25].

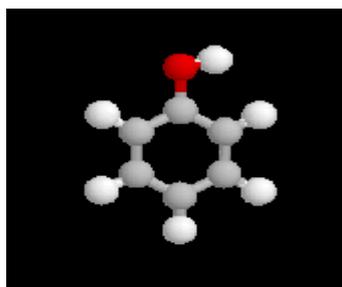
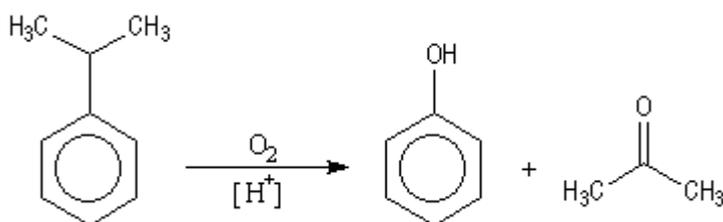


Figure 14: Structure de phénol [26].

III-2-Préparation de phénol :

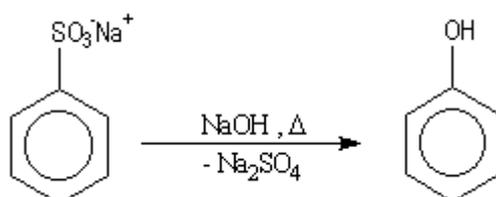
A l'heure actuelle le phénol est préparé par oxydation de l'isopropylbenzène ou cumène par l'oxygène de l'air (procédé Hock). Le sous-produit de la réaction est la propanone (acétone) qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant. Ce procédé particulièrement avantageux illustre une des caractéristiques de la chimie industrielle moderne : limiter le coût des réactifs (ici O_2 de l'air) et valoriser au maximum les sous-produits [27].



CHAPITRE III : Phénols

La réaction est de type radicalaire. Le radical benzilique formé possède une certaine stabilité. Il se forme intermédiairement un hydroperoxyde de cumène qui est ensuite décomposé grâce à une catalyse acide.

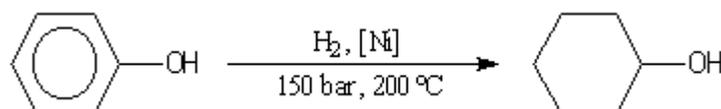
Un procédé plus ancien consistait à effectuer la fusion alcaline d'un sel d'acide sulfonique.



Les substitutions nucléophiles sur un cycle aromatique non désactivé sont toujours difficiles, la réaction nécessite une température élevée ($250\text{ }^\circ\text{C} < T < 300\text{ }^\circ\text{C}$ et soude très concentrée) [26].

III-3-Caractéristiques de phénol :

Le phénol est un produit de synthèse. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique ($\text{VME} = 19\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) 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. On l'utilise dans l'industrie comme réactif de base dans la synthèse du cyclohexanol dont la coupure oxydante conduit au Nylon 6,6 [27].



Utilisation de la substance ou du mélange comme matières premières dans l'industrie chimique, fabrication, traitement, répartition, usage de laboratoire, utilisations dans les revêtements, utilisation comme liants et agents de démoulage, utilisation dans la production et le traitement de caoutchouc, utilisation dans la production de polymères, utilisation dans le

traitement de polymère, traitement des résines phénoliques (utilisations des résines phénoliques des utilisateurs en aval) [28].

III-4-Propriétés physiques :

III-4-1-Structure de la molécule du phénol :

L'énergie de résonance évaluée grâce à la réaction d'hydrogénation vaut $167 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle est donc plus élevée que pour le benzène ($150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). 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 délocalisation électronique se traduit aussi par le raccourcissement de 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 cyclohexane.

III-4-2-Constantes physiques :

Les températures de changement d'état des phénols sont plus élevées 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.

Température de fusion TF(°C)	Température d'ébullitions TE (°C)	Solubilité dans l'eau s/H ₂ O (g.l ⁻¹) (20 °C)
41	181	93

Tableau 10 : Constantes physiques du phénol.

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

III-4-3-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).

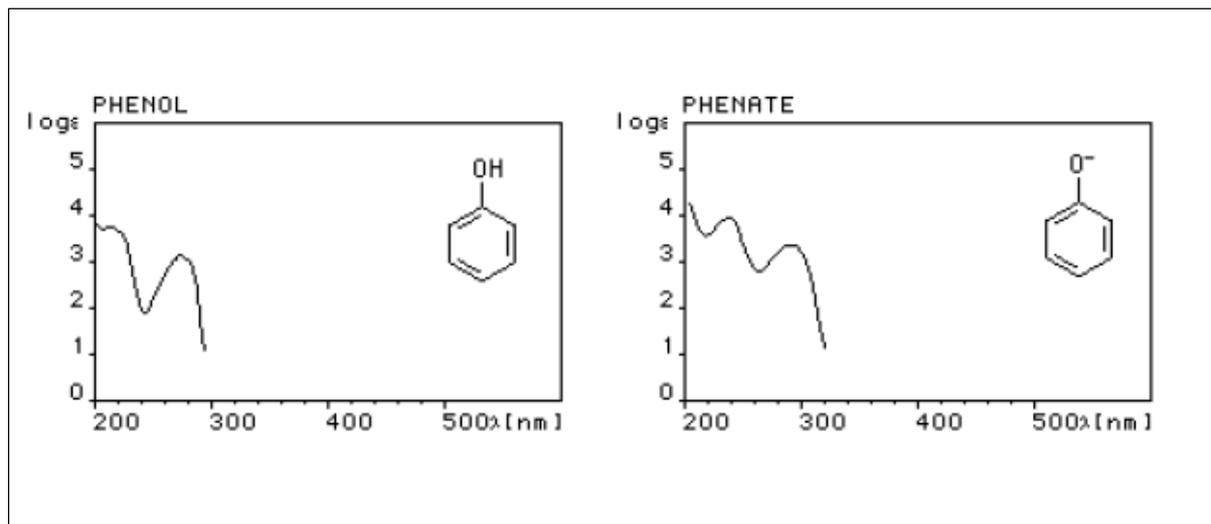
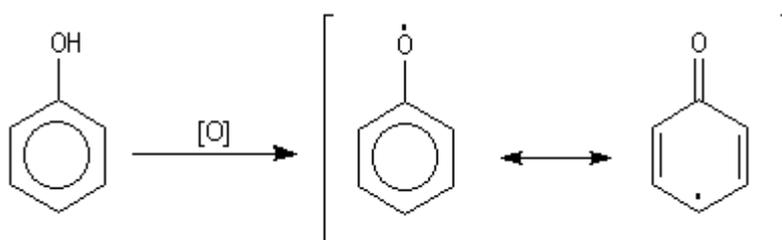


Figure 15: Spectre UV de phénol.

III-5-Propriétés chimiques :

III-5-1-Oxydation

L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous l'action de très nombreux oxydants : Fe^{3+} , O_2 , etc. symbolisés par $[\text{O}]$. Elle conduit à la formation de radicaux phénoxyles relativement stables, qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie. C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air [27].



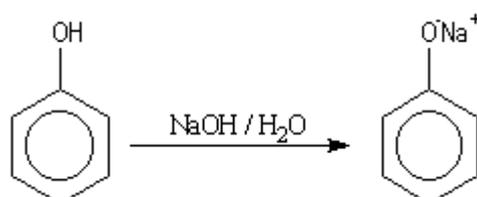
III-5-2-Acidité :

Les phénols ont une acidité comparable à celle des thiols : $\text{p}K_a$ de l'ordre de 10. Ils sont moins acides que les acides carboxyliques ($\text{p}K_a = 5$) mais plus acides que les alcools ($\text{p}K_a = 16$).

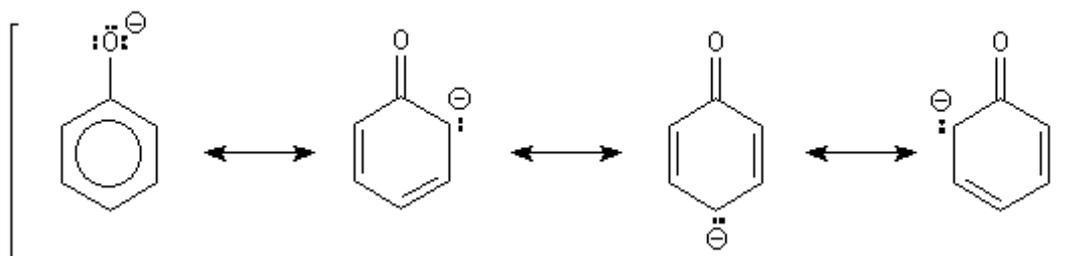
CHAPITRE III : Phénols

Leur acidité dépend de la nature des substituants. En général, les substituants électrons attracteurs augmentent l'acidité en stabilisant l'ion phénate, alors que les substituants électrons donneurs le déstabilisent.

Le sodium réagit directement pour donner le phénate de sodium et un dégagement d'hydrogène :



L'ion phénate est fortement stabilisé par conjugaison [29]:



III-5-3-Basicité :

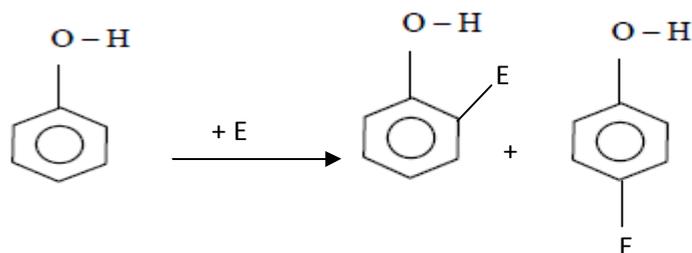
Les phénols sont des bases beaucoup plus faibles que les alcools :

$pK_a(\text{phO}^+\text{H}_2/\text{phOH}) = -7$. On peut l'interpréter par une protonation de l'oxygène beaucoup plus difficile que chez les alcools du fait de la délocalisation du doublet [23].

III-5-4-Propriétés due au noyau :

Le groupe hydroxyle OH, électron donneur, augmente la réactivité du noyau comparé au benzène. Les substituants, réactifs électrophiles, se fixent en ortho et para selon le même mécanisme qu'avec le benzène.

Si E⁺ est un électrophile on a :

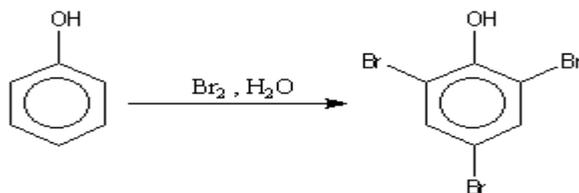


La réaction se poursuit généralement jusqu' à la trisubstitution.

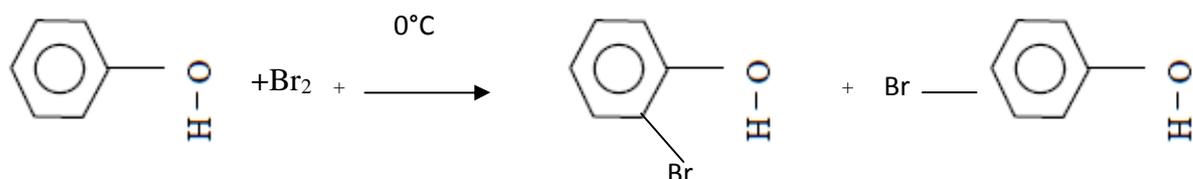
III-5-5-Halogenation :

III-5-5-1-Les bromophénols :

Le phénol réagit avec des solutions aqueuses de brome, sans catalyseur .Les réactions de substitution sont rapides et peuvent se répéter trois fois :



Avec des solvants de faible polarité, tels que CHCl₃ (chloroforme), CCl₄ (tétrachlorure de carbone) ou CS₂ (disulfure de carbone), la réaction s'arrête à la mono substitution [29] :



III-5-5-2-Les chlorophénols :

Les chlorophénols sont des phénols chlorés renfermant un nombre variable de chlore dans leur molécule, depuis le monochlorophénol jusqu'au pentachlorophénol (PCP) [24]

III-5-5-2-1-Propriétés de parachlorophénol (PCP):

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

CHAPITRE III : Phénols

La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leur solubilité est faible pour certains. Leurs pressions de vapeur sont faibles dans le cas des composés à poids moléculaire élevé. Les chlorophénols ne comportant que quelques atomes de chlore servent surtout de produits intermédiaires pour la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols, tels les herbicides à acide chlorophénoxyacétique [30].

Propriétés chimiques		Propriétés physiques					
Formule brute	Pression de vapeur	Densité de vapeur	T ébullition	Solubilité dans l'eau à 25°C	Points d'éclair	Couleur	Seuil d'odeur
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$	1 mm Hg	4.43	220°C	2.7 g/100 ml	115°C	Solide blanc.	30 ppm

Tableau 11 : Propriétés physiques et chimiques de PCP [31].

III-5-5-2-2-Sources de chlorophénols :

Dans l'environnement, les chlorophénols proviennent de sources naturelles et anthropiques. Les chlorophénols d'origine naturelle résultent de la chloration de la matière organique naturelle, de la dégradation des acides fluviqques chlorés naturels et de l'activité biologique dans certains types de sol par les champignons, les lichens et les insectes. Les sources anthropiques sont principalement d'origines industrielle, agricole et domestique

III-5-5-2-3-Utilisation des chlorophénols :

Les chlorophénols sont extensivement utilisés comme préservateurs des bois, insecticides, fongicides, herbicides. Ils peuvent aussi être générés comme sous produits dans la production industrielle et résulter de la combustion de déchets organiques [24].

III-5-6-Nitration : Le 4-Nitrophénol PNP (aussi appelé *p*-nitrophénol ou 4-hydroxynitrobenzene) est un composé phénolique qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzénique.

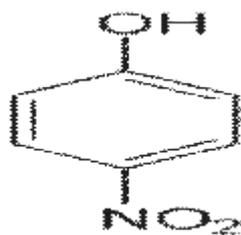


Figure 16 : Structure de 4-Nitrophénol.

III-5-6-1-Propriétés de 4-nitrophénol :

Le 4-nitrophénol possède deux polymorphe à l'état cristallin. La forme alpha est incolore, instable à température ambiante et photochimiquement stable. La forme beta est jaune, stable à température ambiante et vire peu à peu au rouge à la lumière. On trouve généralement le 4-nitrophénol sous un mélange de ces deux formes.

En solution, le 4-nitrophénol a une constante de dissociation (pK_a) de 7,08 à 22 °C. La couleur de la solution dépend fortement du pH: en milieu acide, la solution est incolore; en milieu basique, elle devient jaune vive. Ce changement de couleur rend ce composé intéressant pour une utilisation en tant qu'indicateur de pH [32].

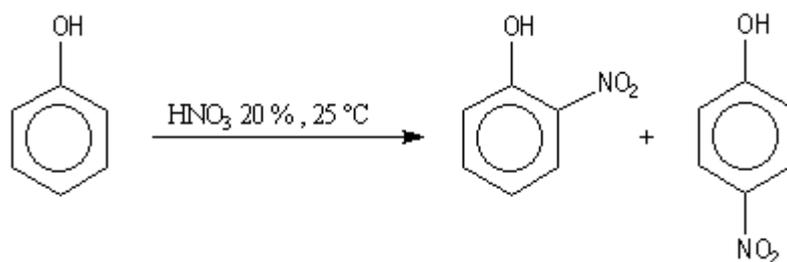
Propriétés chimiques		Propriétés physiques					
Formule brute	Masse molaire	T fusion	T ébullition	Solubilité : dans l'eau à 25°C	Masse volumique	couleur	L'odeur
$C_6H_5NO_3$	139.1g/mol	111 à 116°C	279°C	12.4g/l	1.5g/cm ³	cristaux incolores à jaune pale	odeur caractéristique

Tableau 12 : Propriétés chimiques et physiques de PNP [32]

.III-5-6-2-Productionde4-nitrophénol:

La nitration directe du phénol par l'acide nitrique dilué conduit à un mélange de 2-nitrophénol et de 4-nitrophénol.

CHAPITRE III : Phénols

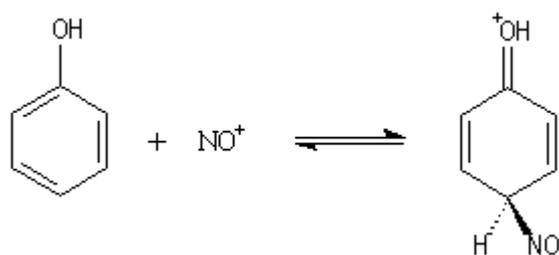


Composé	2-nitrophénol (ortho)	4-nitrophénol (para)
% de produit	35	15

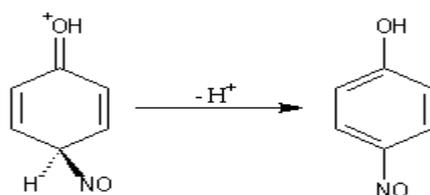
Tableau 13 : Pourcentages de 2-nitrophénol et 4-nitrophénol.

2-nitrophénol est beaucoup plus volatil que le 4-nitrophénol car le premier qui possède une liaison hydrogène intramoléculaire forme beaucoup moins d'associations intermoléculaires que le second. Les deux composés peuvent être facilement séparés par entraînement à la vapeur.

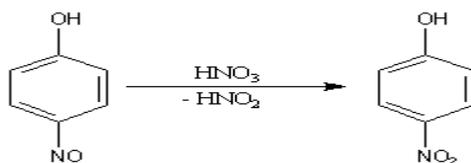
En milieu acide dilué l'entité électrophile est l'ion NO^+ . Ecrivons le mécanisme pour la formation du dérivé *para*.



L'intermédiaire perd rapidement un proton pour conduire à un dérivé nitrosé.



Le nitrosophénol est oxydé en nitrophénol.



Notons que les nitrophénols sont des composés particulièrement toxiques [26].

III-5-6-3-Utilisations :

On considère que la dégradation à l'air du 4-nitrophénol dans un milieu clos n'est pas bonne. La bioaccumulation de ce composé n'arrive que peu fréquemment. Il sert principalement comme précurseur pour la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, d'indicateur et de matière première pour fongicides. C'est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation du paracétamol. Dans la synthèse de peptides, les esters carboxyliques dérivés du 4-nitrophénol peuvent servir d'activant [28].

III-7-Risques de pollution de l'environnement par les phénols :

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel, une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits.

III-7-1- Milieu aquatique :

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau.

III-7-2-Atmosphère :

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique.

III-7-3-Sols : Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium).

III-8- Dégradation, produits de décomposition :

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 de dioxyde de carbone (gaz carbonique).

Dans le sol, une condensation avec formation d'acide humique peut se produire. En revanche, la dégradabilité 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. Ainsi, le 'pentachlorophénol' est le plus toxique des chlorophénols, et le tri nitrophénol (acide picrique) le plus toxique des nitrophénols.

Les métabolites des phénols peuvent également être très toxiques: la combustion incomplète de 2, 4,5-trichlorophénol peut donner naissance à la dioxine . En règle générale, la dégradation biologique entraîne d'abord la formation de pyrocatechine, de quinone et d'acide dicarboxylique, puis d'acide acétique et de CO₂. Dans l'organisme humain, le phénol est éliminé par voie urinaire après oxydation ou liaison conjuguée avec l'acide sulfurique ou l'acide gluconique.

III-8-1-Chaîne alimentaire:

L'accumulation dans les produits alimentaires est limitée. Les personnes à risques sont les fumeurs, car la fumée de cigarette contient des phénols. La présence de phénol dans la nappe phréatique a pour effet de polluer l'eau potable, et lui donne un goût qui la rend impropre à la consommation.

III-8-2-Végétaux :

En présence des dérivés phénols, les cycles physiologiques et biologiques se trouvent fortement perturbés, on note entre des dysfonctionnements notamment: la perméabilité passive et l'inhibition du développement et de la croissance [32].

III-9-Toxicité par le phénol :

Il pénètre rapidement dans l'organisme par toutes les voies. Les intoxications industrielles résultent de contact cutané et d'exposition aux vapeurs, qui pénètrent dans l'organisme non seulement par voie pulmonaire mais également à travers la peau intacte. Le phénol est rapidement éliminé par les reins sous forme libre est conjuguée (80 à 90% sont excrétés en 24 heures). Les manifestations toxiques sont dues au phénol libre. L'ingestion accidentelle, l'absorption cutanée massive entraînent par fois la mort. Une dose orale de 140 mg/Kg est considérée comme la dose létale minimale [22].

II-10-Principaux symptômes et effets des phénols:

Le tableau 14 résume les principaux symptômes des phénols sur l'être humain et leurs effets sur les organismes et l'équipement:

Symptômes d'empoisonnement	Symptômes Inhalation	Contact avec la peau	Symptômes Ingestion	Inactivation des micro-organismes	Effets sur le matériel
<ul style="list-style-type: none"> -Vomissements -Convulsions -Activité cardiaque irrégulière -Perte de conscience -Difficultés respiratoires -Mort. 	<ul style="list-style-type: none"> -Irritation -Insuffisance respiratoire -Oedème pulmonaire 	<ul style="list-style-type: none"> -Problèmes de peau -Corrosion Dermatite -Nécrose -Mort. 	<ul style="list-style-type: none"> -Irritation sévère -effets corrosifs -effets létaux aigus 	<ul style="list-style-type: none"> -Les dérivés du phénol sont bactéricides, fongicides, et mycobactéricides -Ils sont inefficaces contre les spores, les virus hydrophiles et l'HBV, tout au moins aux concentrations et temps de contact usuels. 	<ul style="list-style-type: none"> -Les résidus de désinfectants doivent être éliminés avec précaution après usage. Les phénols peuvent souiller les objets et peuvent être corrosifs pour les métaux

Tableau 14 : Principaux symptômes et effets des phénols [28,33].

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV

CARACTERISATION DES MATERIAUX UTILISES

IV-Caractérisation des matériaux utilisés :

IV--1- Nature des adsorbants :

Le kaolin de Djebbel Debbagh (Guelma), ou kaolin DD est un kaolin naturel, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebbel Debbagh dans la wilaya de Guelma (Algérie). Il existe différents types de kaolin dans cette région qui dépendent intimement de la nature des impuretés et de leurs concentrations. Ce gisement est de nature hydrothermale et à proximité se trouvent des sources thermales réputées. Souvent est une roche ancienne, initialement riche en feldspath, qui se décompose, sous l'influence d'agents réducteurs tel que l'anhydride carbonique, en kaolins et en argiles.

Certains filons donnent un kaolin très pur (kaolin DD 1^{ère} nuance), mais tous les filons ne donnent pas la même qualité de kaolin. Souvent les kaolins bruts sont directement utilisables en l'état (cas du kaolin de Djebbel-Debbagh, Est Algérien) mais ils peuvent être également enrichis en kaolinite par élimination de tout ou partie de certains composés par des techniques tels que le lavage, le traitement chimique, des méthodes granulométriques ...

Nous avons utilisé dans cette étude deux types des échantillons prélevés de Djebbel Debbagh (Guelma), le premier est un kaolin a une apparence très blanche et le deuxième est un sol argileux de couleur Marrou.

IV-2-Caractérisation de sol argileux et de kaolin naturel :

IV-2-1-Granulométrie :

L'analyse granulométrique à pour objet de déterminer la grosseur des grains qui constituent les granulats et le pourcentage de chaque grosseur. Il est effectuée grâce à une colonne des tamis (500,250, 100, 71 μ m) on emboîte les tamis les uns sur les autres dans un ordre tel que la progression des ouvertures de colonne soit croissante du bas ver le haut.

On prend des prises d'essai des échantillons des masses ($p_0 = 50$ g) de roche de kaolin et de sol broyés et séchés à l'étuve à 105°C ; verser les en haut de colonne de tamis. On appellera tamisât (T) le poids passant à travers le tamis donné et refus le poids de matériau retenu (p) par ce même tamis .Le refus de tamis (RT) est calculé selon la formule :

$$RT(\%) = (p/p_0)*100 \dots\dots\dots(21)$$

$$\text{Le tamisât (T\%)} = 100- RT \dots\dots\dots(22)$$

CHAPITRE IV : Caractérisation des matériaux

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 15:

D (mm)	P refus Kaolin	RT Kaolin (%)	T Kaolin (%)	P refus Sol	RT sol (%)	T sol (%)
0.071	1.32	2.64	97.36	1.86	3.74	96.26
0.1	24.86	24.86	75.14	16.7	33.4	66.6
0.25	29.4	58.8	41.2	29.15	58.3	41.7
0.5	6.85	13.7	86.3	2.28	4.56	95.44

Tableau 15 : Résultats de la granulométrie du kaolin naturel et du sol argileux.

Les argiles sont des roches polydispersées c'est-à-dire leurs particules ont des démentions diverses [3]. Les résultats sont aussi représentés graphiquement par des courbes granulométriques cumulatives données dans la figure 17 :

L'analyse granulométrique a été effectuée pour déterminer la dimension et les pourcentages pondéraux respectifs des déférentes familles constituants les échantillons. On constate que les fractions argileuses major caractérisées par un diamètre supérieur à 0.25 mm constituent approximativement 58% de deux échantillons (le kaolin et le sol).

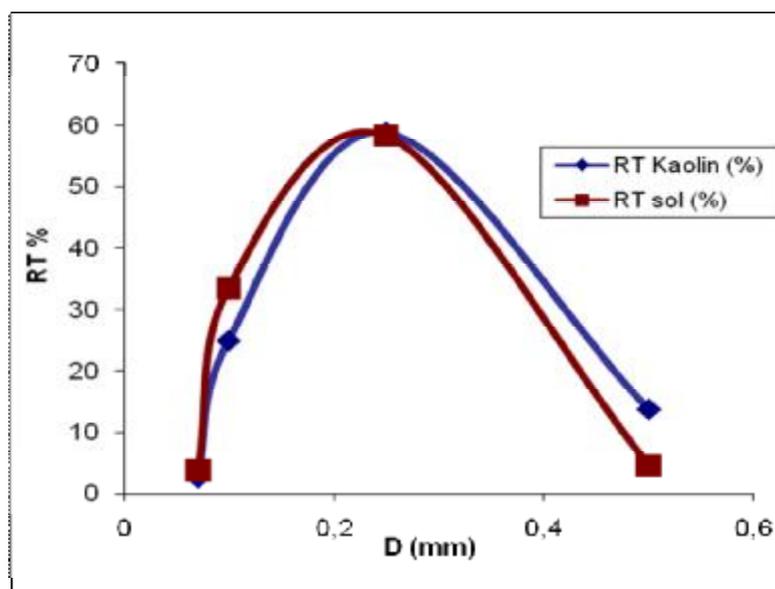


Figure 17 : Courbes granulométriques du sol et du kaolin brut.

IV-2-2-Taux d'humidité :

L'humidité résiduelle est définie comme la masse perdue après séchage d'un échantillon, sa mesure permet de déterminer le poids sec de cet échantillon.

Nous avons séché deux échantillons ($m_0 = 100$ g) de kaolin et de sol broyés et tamisés dans une étuve à 105°C pendant 24 h puis nous avons pesé la quantité jusqu'à ce que le poids reste constant (m). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante :

$$H (\%) = (m_0 - m / m_0) * 100 \dots \dots \dots (23)$$

	Kaolin	Sol argileux
$m_0(g)$	100	100
$m(g)$	91.12	93.82
$H(\%)$	8.87	6.18

Tableau 16 : Taux d'humidité des matériaux.

Ces résultats reflètent bien les caractéristiques particulières des argiles. La capacité de rétention en eau est égale à 8.87 % pour la roche de kaolin et 6.18 % pour le sol argileux . Nous observons que les taux d'humidité n sont pas très importants, cette eau correspondant à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100 °C.

IV-2-3-Mesure de pH :

Nous agitions chaque fois dans trois béchers 10 g de matériau (le sol et le kaolin broyés et tamisés) avec 25 ml d'eau distillée et de chlorure de potassium KCl, pendant une heure, après 2 heures de repos, nous mesurons les pH des liquides surnageants de trois béchers grâce à pH-mètre .Puis nous calculons les pH moyens de deux solutions .Nous présentons les résultats obtenus dans les tableaux 17 et 18 :

Avec l'eau distillé		
PH	Sol	Kaolin
pH ₁	7.22	7.38
pH ₂	7.37	7.30
pH ₃	7.42	7.35
pH _{moy}	7.33	7.34

Tableau 17 : Résultats de mesure de pH des matériaux

avec l'eau distillée

Avec la solution de KCl		
PH	Sol	Kaolin
pH ₁	7.82	7.26
pH ₂	7.87	7.28
pH ₃	7.85	7.20
pH _{moy}	7.84	7.24

Tableau 18 : Résultats de pH des matériaux avec solution KCl.

Nous observons que les pH des deux échantillons (le kaolin brut et le sol argileux) dans l'eau distillé et la solution de KCl sont neutres .

IV-3-Purification des matériaux bruts :

La purification d'argile brute consiste à débarrasser de tout phase cristalline (quartz, feldspath.....), de la matière organique, avoir des fractions granulométriques bien définies et

remplacer tous les ions échangeables par des ions Na^+ . Ce procédé est réalisé avec les deux échantillons utilisés (sol argileux et kaolin) selon le mode opératoire suivant :

IV-3-1-Lavage :

Une masse de 100g de matériaux brut broyée et tamisée à $250\ \mu\text{m}$ est lavée trois fois dans 7 litre d'eau distillé, l'agitation mécanique est maintenue pendant 4 heures. La séparation des phases se fait après la décantation, les grosses particules se précipitent selon la loi de Stokes et la phase argileuse reste en suspension, elle est centrifugée à 6000 tours pendant 15 min. cette opération permet d'obtenir des particules d'argiles $< 2\ \mu\text{m}$. L'argile est récupérée et séchée dans l'étuve à 105°C pendant une nuit.

IV-3-2-Traitement chimique :

Après le lavage, un traitement chimique a été effectué selon le protocole suivant :

- 50 g d'argile lavée et séchée est dispersée mécaniquement pendant 4 h à la température de 60°C en présence de bicarbonate de sodium à 1M.
- Après centrifugation ; l'argile est traitée par citrate de sodium 0.3M et chauffée à la température de 75°C avec l'agitation mécanique pendant 4 h afin de dissoudre les oxydes de fer et d'aluminium qui forment des agrégats avec les particules d'argile.
- L'argile est centrifugée à 6000 pendant 15 min est traité par une solution NaCl 2M à 75°C et agiter mécaniquement pendant 4 h. Cette opération a pour but d'éliminer les ions inter foliaires.
- Le lavage par l'acide HCl 0.5 M à froid avec l'agitation mécanique pendant 4 h pour la destruction de carbonates et l'élimination du sulfure de fer, l'hydroxyde et l'oxyde d'aluminium déposés.
- La suspension est complétée à un litre d'eau distillé est agiter pendant 2h, cette opération est répéter jusqu'à l'élimination des chlorures par le control avec le test au nitrate d'argent (AgNO_3).
- L'oxydation par H_2O_2 pendant une nuit sous l'effet de la température de 60°C et l'agitation mécanique permet ensuite d'éliminer la matière organique.
- La quantité d'argile est introduite dans un bécher contenant un litre de solution de NaOH 1M. La suspension est agitée à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 4h. Cette opération a pour but de traiter l'argile purifiée par sodification qui permet de remplacer les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identique. Nous pouvons résumer ce protocole dans la figure 18 :

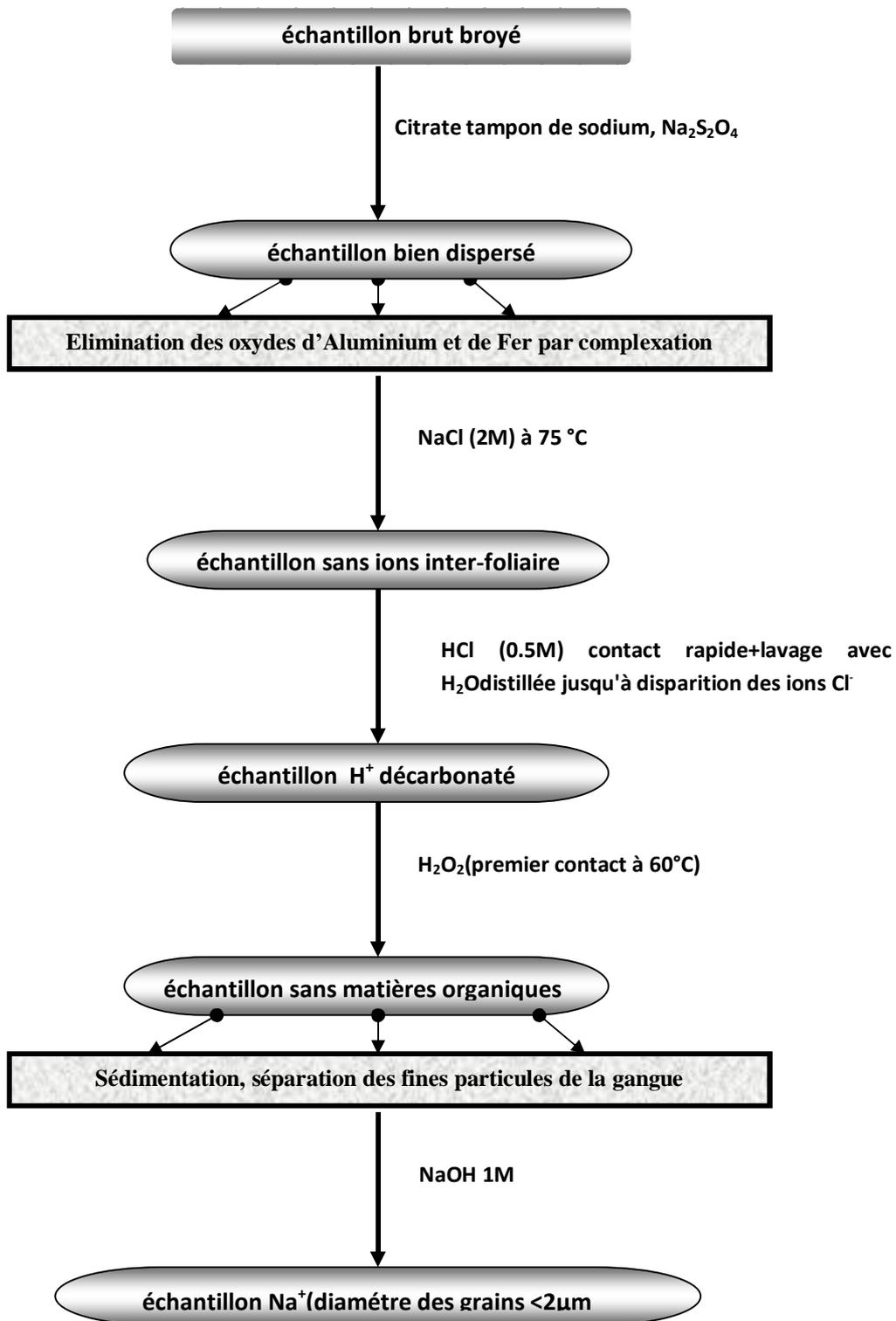


Figure 18 : Traitement chimique des matériaux selon Robert et al[34].

CHAPITRE IV : Caractérisation des matériaux

Notre travail de caractérisation a été effectué en utilisant des protocoles connus. Il s'agit pour la plupart des protocoles normalisés par l'AFNOR1 (pH, humidité résiduelle...) et des protocoles issus de la littérature. Le but de cette caractérisation est de savoir à quelle famille appartient la phase argileuse qui constitue notre matière première.

IV-4- Composition chimique de deux échantillons :

Les résultats de l'analyse chimique quantitative du sol argileux et du kaolin brut sont représentés dans le tableau 19 :

Composants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Perte au Feu
Pourcentage massique (%) de sol argileux	53,40	23,46	12,00	4,26	1,93	0,42	4,43
Pourcentage massique (%) de kaolin naturel	43.82	36.90	0.20	0.025	0.030	0.23	18.51

Tableau 19 : Composition chimique du sol argileux et du kaolin naturel.

Comme nous pouvons le constater sur ce tableau, les teneurs en SiO₂ et en Al₂O₃ sont importantes, ce sont des éléments prépondérants d'un sol argileux. En comparant les composants de nos échantillons, on trouve le pourcentage de silice dans le sol argileux et les autres entités (Fe₂O₃, MnO) sont plus grands que ceux dans le kaolin naturel qui est plus riche en alumine. cependant la présence d'une quantité d'eau a fait la différence comparée avec le sol argileux.

IV-5-Diffraction des rayons X (DRX) des échantillons :

L'analyse minéralogique des argiles a été faite à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). Cette technique permet d'identifier les phases cristallines présentes dans l'argile et de déterminer les paramètres de maille associés. Ces applications sont possibles grâce à l'interférence des rayons X avec la matière. L'identification des phases a été réalisée à l'aide des fichiers ASTM [2] .

IV-5-1-Diffraction des rayons X (DRX) du sol argileux [35- 36] :

La figure 19 présente le diffractogramme de l'échantillon purifié, l'analyse de ce dernier s'effectue à l'aide des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) de la kaolinite et de quartz.

L'échantillon est constitué essentiellement de minéraux associés de quartz et de la kaolinite, ainsi d'autres phases qui ne sont pas à écarter. Les intensités de ce diffractogramme montrent que le quartz est la phase dominante, en effet les pics 21.01, 26.75 et à 60.10 (2θ), sont caractéristiques de ce matériau, de même pour la kaolinite, sa présence dans l'échantillon est déterminée par les principaux pics à 12,67 et à 20,3 (2θ).

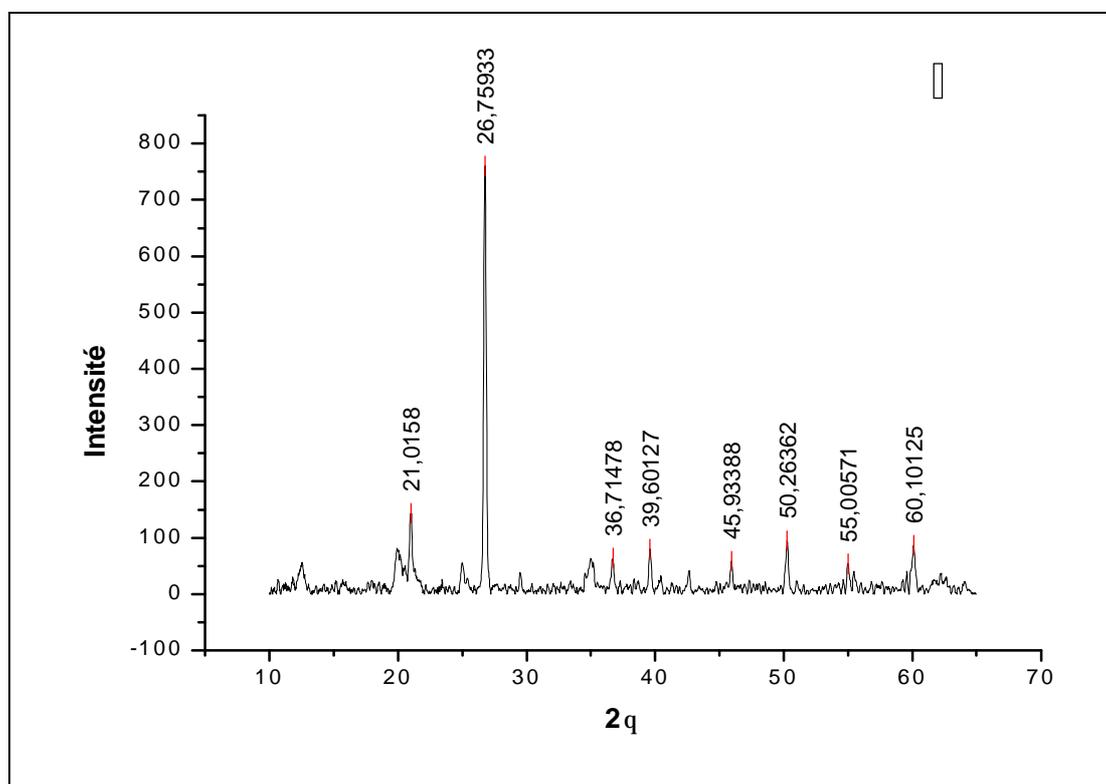


Figure 19 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon argileux

traité au citrate de sodium.

Le pic à 12.67 (2θ) correspondant à la raie principale $d_{(001)}$ (7.13 Å) est de moindre intensité par rapport au quartz, les autres harmoniques du spectre sont aussi de même grandeur, suggère que notre argile est une kaolinite.

CHAPITRE IV : Caractérisation des matériaux

Nous constatons que les raies du spectre DRX sont étalées et selon certains auteurs, les raies à 19,87 ($2\theta, d_{020}$) et à 62,31 ($2\theta, d_{060}$) sont caractéristiques d'une kaolinite désordonnée [37].

Hkl	d (Å)	Intensité	2θ	2θ (argile purifiée)
001	7,13	100	12,40	12,67
020	4,46	15,90	19,87	19,57
-110	4,36	41,60	20,34	20,56
-1-11	4,15	38,40	21,35	21,01
0-21	3,83	26,40	23,14	23,63
002	3,56	51,00	24,95	24,62
1-11	3,42	1,30	26,00	25,94
111	3,36	15,20	26,43	26,75
-1-12	3,13	3,40	28,43	34,95
-130	2,56	7,80	34,98	35,28
130	2,54	7,30	35,24	36,71
200	2,48	16,00	36,07	37,31
003	2,37	6,10	37,81	38,63
1-31	2,33	18,20	38,47	39,60
131	2,28	19,30	39,37	40,34
-2-21	2,22	0,60	40,57	41,00
201	2,18	3,15	41,28	41,32
041	2,11	0,60	42,82	42,64
023	2,07	0,20	43,68	43,63
-203	1,98	10,30	45,66	45,93
132	1,93	5,60	46,95	46,98
0-42	1,91	1,80	47,31	47,31
-1-14	1,80	0,70	50,56	50,26
004	1,78	2,20	51,19	51,32
-240	1,66	1,90	55,01	55,00
-3-12	1,64	1,50	55,80	55,66
133	1,61	5,60	56,93	56,98
1-14	1,54	1,80	59,90	59,92
203	1,53	4,40	60,14	60,10
-2-43	1,49	0,80	61,86	61,81
060	1,48	7,00	62,37	62,31
0-61	1,46	1,50	63,43	63,46
061	1,44	1,40	64,33	64,29

Tableau 20 : diagramme des rayons X de la kaolinite.

IV-5-2-Diffraction des rayons X du kaolin naturel :

L'identification du groupe de kaolin par le DRX s'effectue d'après l'observation de l'équidistance principale ainsi que celle des raies les plus intenses de la série hkl. Les tableaux suivants (21 et 22) reproduisent les équidistances et les intensités de ces raies.

00l Hkl	d(obs)	I	d(cal.)
001	7.41	6	7.21
02,11	4.43	10	4.460
002	3.603	4	3.607
13,20	2.562	4	2.575
003	2.405	1	2.405
15,24, 31	1.680	2	1.685
06,33	1.484	5	1.487

Tableau 21 :Diagramme des rayons X de la métahalloysite, d'après Brindley .

d (obs)	I	Hkl
10.1	10	001
4.46	8	20,11
3.40	5	003
2.56	5	20,13
2.37	3	04,22
1.67	3	24, 15, 31
1.48	5	

Tableau 22 : Diagramme des rayons X d'halloysite hydratée ,d'après Brindley .

Les résultats de DRX obtenus pour notre kaolin naturel sont montrés dans le tableau 23 :

Distance (\AA)	Intensités Relative %	2θ (degrés)	Hkl
7.35	54.23	12.05	001
4.42	100.00	20.14	02,11
3.57	29.77	24.50	002
2.53	22.29	35.04	13,20
2.38	19.83	38.32	003
1.98	1.09	45.35	–
1.71	2.42	53.03	–
1.65	5.05	54.45	15,24,31
1.47	16.85	62.63	06,33

Tableau 23 : Diagramme des rayons X du kaolin naturel (Ha-Nat) .

La raie 001 à 7.35Å (2θ 12.05, la raie 02,11 à 4.42Å (2θ 20.14) et la raie 002 à 3.57 Å (2θ 24.50), sont celles de la métahalloysite naturelle (Ha-Nat) selon Brindley [38]. Aussi nous constatons qu'il y a peu pics et que la plupart des ces pics sont larges et dissymétriques.

La figure 20 montre les spectres de diffraction de trois échantillons la kaolinite, l'halloysite et la métahalloysite.

D'habitude la métahalloysite et la kaolinite montrent des pics de diffraction de faible intensité et/ou large, correspondant au plan réticulaire de 7.2-7.6Å, Brindeley et al [39] suggéraient que le rapport de l'intensité du pic 7Å à celles des pics des bandes 02,11 près de 4.4Å indique la présence de l'halloysite ou non où l'identification de l'halloysite-10Å par la diffraction des rayons X est très franche dans le sens où elle donne un pic de réflexion très intense à 10.1 Å, représentant la somme de l'épaisseur des couches 1:1 (7.1Å) et de la monocouche d'eau à (3Å).

La métahalloysite et la kaolinite désordonnée présentent la même structure cristallographique avec la même distance basale ($\approx 7\text{\AA}$), de ce fait il est difficile d'affirmer à partir du spectre de diffraction si dans notre produit on a l'une ou l'autre.

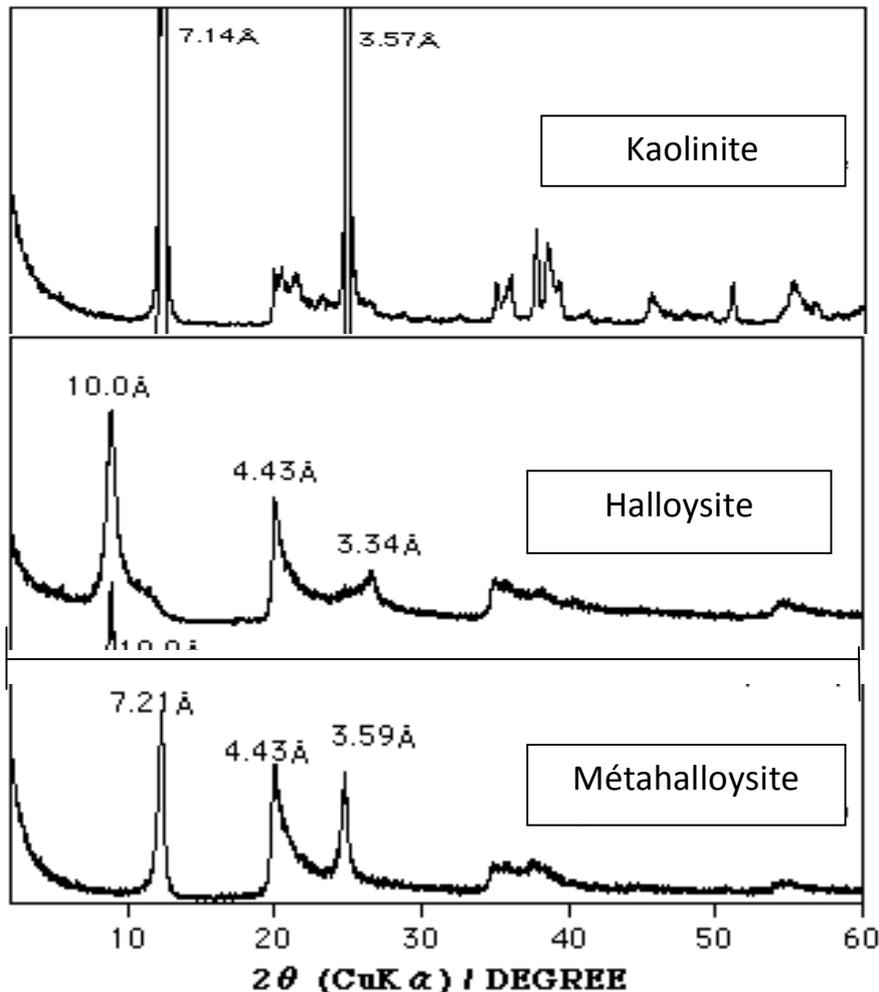


Figure 20: Diagrammes de diffraction de la kaolinite, l'halloysite et la métahalloysite [39].

IV-6-Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, ou une variation de volume, etc...

IV-6-1-Analyse thermogravimétrique du sol argileux :

La courbe de la figure 21 présente deux pertes en poids, l'une à basse température 80°C, correspond au départ de l'eau hygroscopique, est liée à la finesse des grains et de degré d'altération de l'échantillon, cette étape de déshydratation ne constitue pas une transformation majeure. Il s'agit d'eau physiosorbée dont le départ ne modifie pas la structure cristalline de l'argile. L'autre perte importante (10%) à 506 °C, due à la déshydroxylation des hydroxyles de structure. Selon la littérature[39-40] , à cette température la structure cristalline est abîmée et forme une nouvelle phase qu'on appelle métakaolinite.

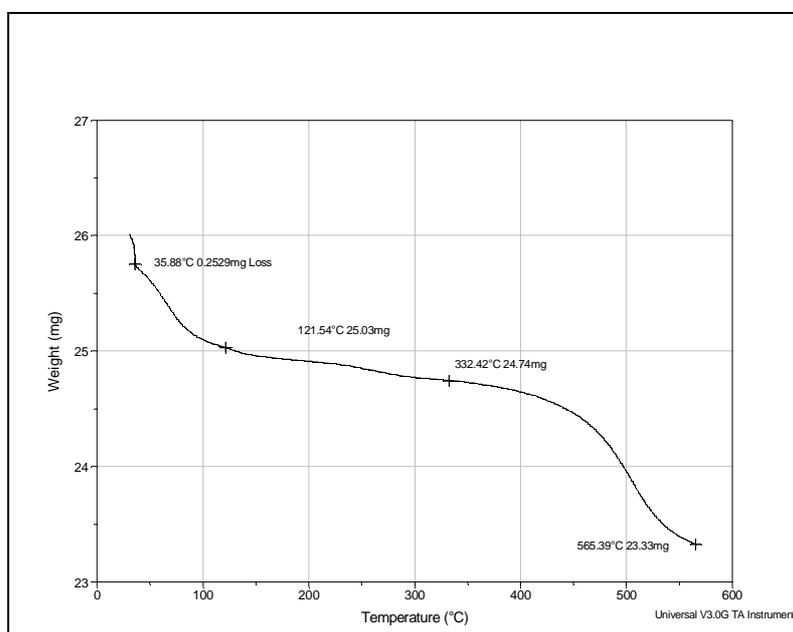


Figure 21 : Courbe ATG d'argile-purifiée (kaolinite purifiée).

IV-6-2-Analyse thermique et thermogravimétrique du kaolin naturel :

Selon la courbe 22 qui représente l'analyse thermogravimétrique du kaolin, on observe à la température 1000°C , un phénomène exothermique faible qui correspond à un état amorphe. Cette transformation est observée dans tous les cas de kaolin, la taille du pic exothermique varie en fonction des matériaux argileux .

L'analyse thermique gravimétrique confirme les résultats précédents en mettant en évidence deux pertes en poids. L'une à basse température (2%) correspondant au départ de l'eau physiosorbée à la surface des grains. L'autre perte en poids à partir de 420°C indique la

décomposition de la couche octaédrique et libération de l'eau de constitution correspondant à une perte 14.5% [41].

Pour les ATG des échantillons modifiés de kaolin, nous constatons que les courbes thermogravimétriques ont toutes la même allure, en effet il y a deux pertes principales en poids, l'une à basse température inférieure à 100°C de l'ordre de 3%, correspondant au départ de l'eau physisorbée, L'autre perte en poids plus importante (14,5%) commence à partir de 420°C jusqu'à la température 560°C .Ces résultats obtenus avec l'ATG sont en accord avec les mesures obtenues par l'analyse élémentaire [42].

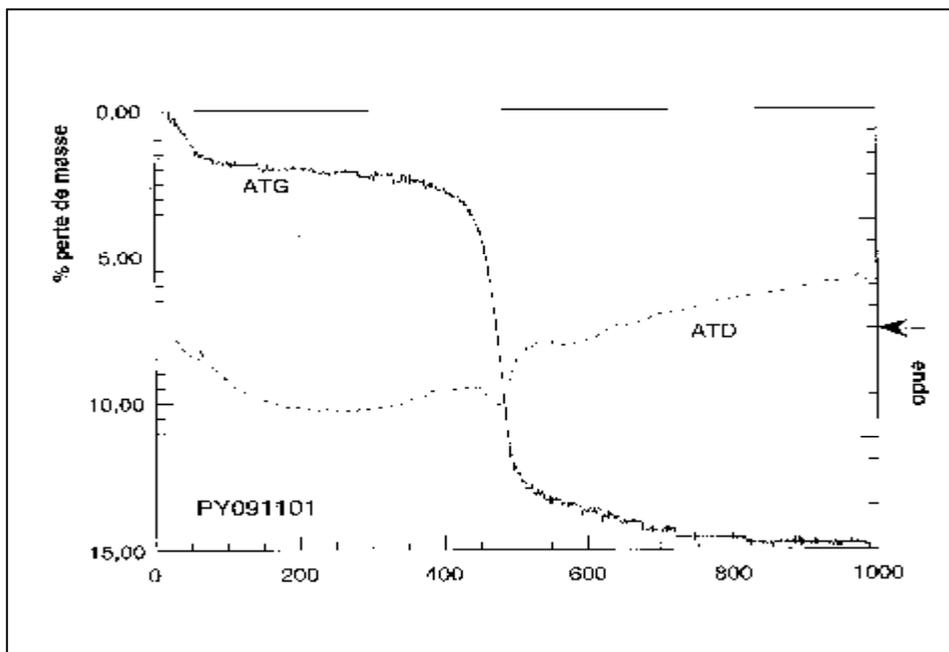


Figure 22 : Courbes ATD et ATG du kaolin naturel .

IV-7-Spectroscopie infrarouge :

la spectroscopie infrarouge consiste pour les minéralogistes un outil de caractérisation de la cristallinité des argiles par observation des intensités relatives des bandes de vibration des hydroxyles de structure .

IV-7-1-Spectroscopie infrarouge de la kaolinite :

Les figures 23, 24, et 25 représentent les spectres IR de notre échantillon argileux entre 400 et 4000 cm^{-1} .

CHAPITRE IV : Caractérisation des matériaux

On voit que, dans ce domaine que le nombre d'onde, les bandes de vibration caractéristiques des argiles sont séparées en deux groupes :

- le premier groupe correspond aux bandes de vibration d'élongation des hydroxyles entre 3750 et 3400 cm^{-1}
- le second groupe de vibration correspond aux bandes de vibration du réseau entre 1300 et 400 cm^{-1} (mode d'élongation entre 1300 et 1000 cm^{-1} et modes de déformation entre 800 et 400 cm^{-1}), et aux vibrations de déformations des hydroxyles qui se situent entre 950 et 900 cm^{-1} .

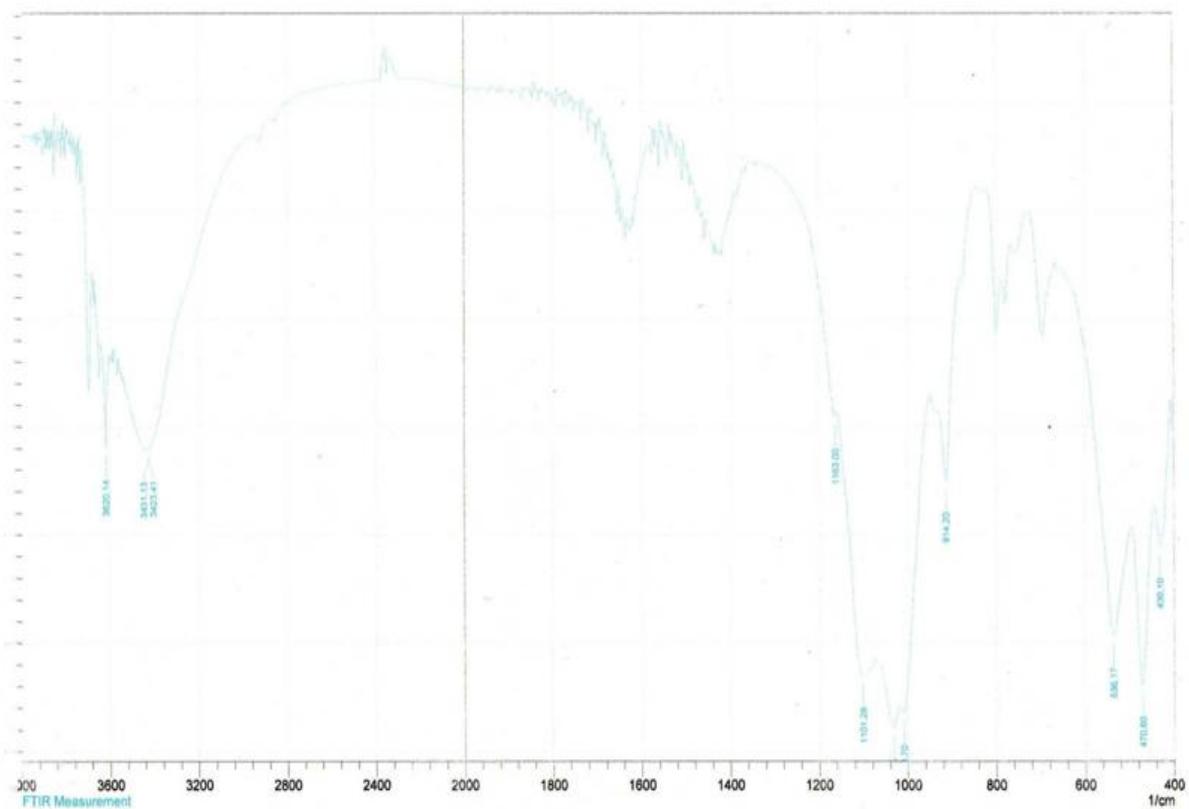


Figure 23 : Spectre infrarouge de la matière première.



Figure 24 : Spectre infrarouge de l'argile lavée.

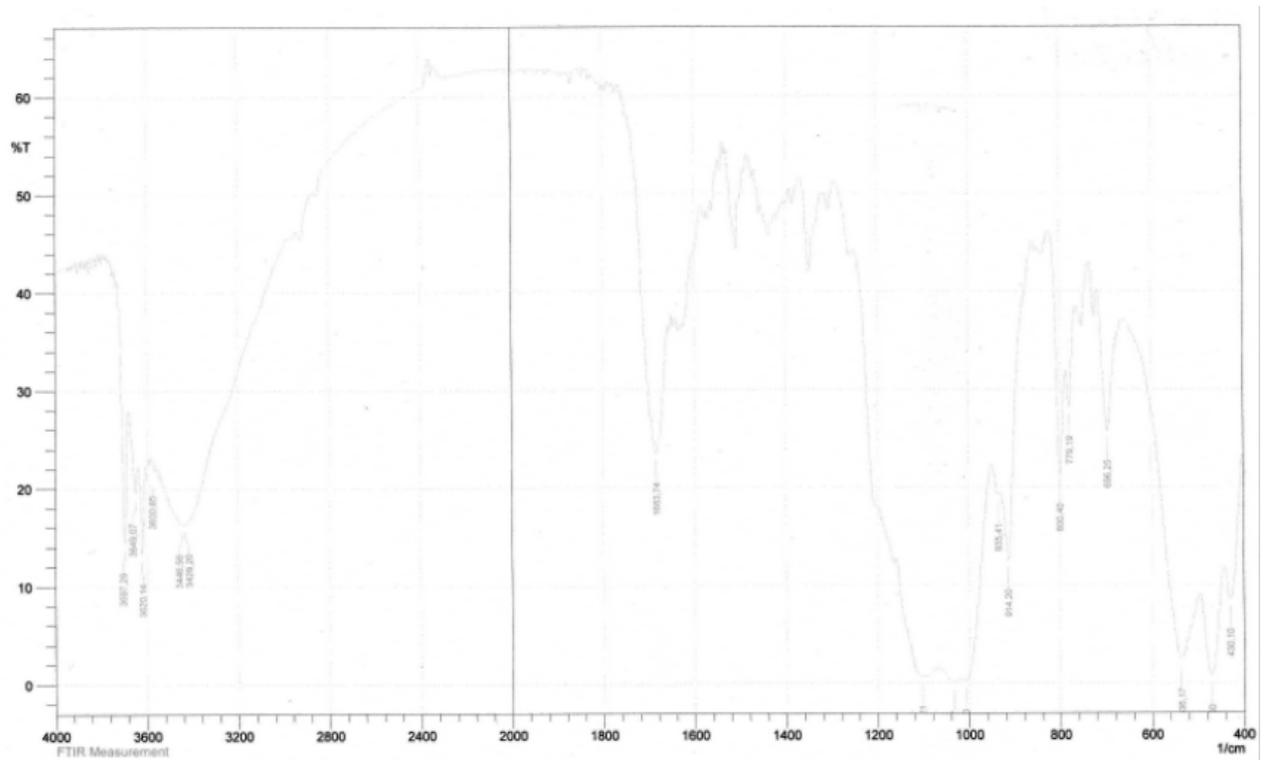


Figure 25: Spectre infrarouge de l'argile purifiée .

Nombre d'onde v(cm ⁻¹) brut	Nombre d'onde v(cm ⁻¹) lavé	Nombre d'onde v(cm ⁻¹) purifié	v observée dans la littérature	Assignement de bande de la Kaolinite
3697	3697	3697	3695	v O-H interfeuille [43] v O-H de surface de grains [44]
3640	3649	3649	3650	vO-H interfeuille [43]
3620	3620	3620	3620	vO-H interne au feuille [43]
3590	3579	3600	3598(e)	Fe ³⁺ ... vO-H [45]
3423	3421	3446	..3640-	vO-H d'hydratation d'eau [46]
3431	3431	3429	3400	
	3442			
1101	1110	1110	1109	Si-O [47]
			1096	Si-O [48]
1030	1030	1040	1033	vSi-O-Si [47]
1009	1010	1010	1010	vSi-O-Si [47]
930 (e)	930	935	937	δAl-OH-Al interne au feuille [49]
914	914	914	912-915	δAl-OH-Al externe au feuille [50]
880	830	880	875(e)	δAl-OH-Fe ³⁺ [45]
800	798	800	800	Si-O du Quartz [50]
779	779	779	778	Si-O du Quartz [49]
760	756	750	757	Al-OH [47]
700	696	696	700.1	Al-OH [47]
536	535	536	540	Al-O [48]
470	470	470	471	Si-O [48]
430	430	430	431	Si-O [50]

Tableau 24 : Attribution des bandes de vibrations des spectres

IR des matériaux argileux.

IV-7-1-1-Interprétation et discussion :

-Les bandes de vibrations d`élongation des hydroxyles (OH) :

- **3620 cm^{-1}** : bande attribuée aux vibrations des OH internes situées à l`interface de la couche octaédrique et de la couche tétraédrique et inclinées vers la cavité octaédrique. Cette bande n`est pas sensible aux intercalations. Ce n`est pas surprenant étant donné qu`elle ne produit pas de liaisons hydrogènes avec les feuillets adjacents. Elle constitue donc une bonne référence dans l`étude des phénomènes d`intercalation et d`adsorption en surface de grain car on s`attend à ce qu`elle ne varie pas.

- **3649 cm^{-1}** : bande due aux vibrations des OH interfeuillets. Elle correspond aux OH qui produisent les liaisons hydrogènes les plus fortes avec les atomes d`oxygène de la couche tétraédrique du feuillet. Suggèrent que cette bande correspond à la distance OH-O la plus faible, donc aux liaisons hydrogène entre feuillets les plus fortes. Ces vibrations possédant la fréquence de vibration la moins élevée des OH externes, ils correspondent aux OH les plus fortement liés par liaison hydrogène.

- **3697 cm^{-1}** : c`est la bande à plus haute fréquence. Elle correspond aussi principalement à des vibrations des OH en position interfeuillet, mais qui sont moins liés par liaisons hydrogène au feuillet. Elle contient aussi la contribution des vibrations des OH situées en surface de grain.

- Les bandes de vibration du réseau :

- Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes de vibration 431, 471 et 1110 cm^{-1} dans l`argile purifiée les bandes situées à 1033 et 1010 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si.

- Les bandes de vibrations de déformation de Al-O et Al-OH sont respectivement à 536 cm^{-1} et à 696, 750 cm^{-1} . D`autre part, les liaisons Al-OH-Al apparaissent vers 935 et 914 cm^{-1}

- Le pic 880 cm^{-1} peut être attribué au complexe Al-OH-Fe³⁺; ce qui confirme la présence du fer dans notre échantillon argileux.

IV-7-1-2- Etat de cristallinité de la kaolinite :

Selon son origine, une kaolinite peut posséder un réseau minéral, soit organisé, soit désorganisé, conséquence de la présence de cristallinité ou de son absence. La cristallinité peut s`estimer à partir du spectre infrarouge de kaolinite [51]. Un agrandissement sur la

zone des groupements hydroxyles (figure 26), selon certains auteurs la distinction d'un doublet à 3669 et 3652 cm^{-1} , signe d'une kaolinite ordonnée [52].

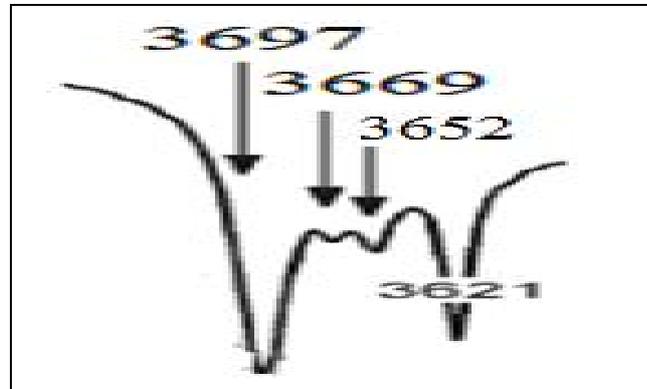


Figure 26 : Elargissement du groupement hydroxyles dans l'intervalle 3700-3600 cm^{-1} .

La maille élémentaire de la kaolinite comporte quatre hydroxyles. Les vibrations de valence de ces groupes OH se traduisent par la présence de quatre bandes d'absorption centrées sur les fréquences 3695, 3669, 3652 cm^{-1} (OH externes) et 3619 cm^{-1} (OH interne).

Lorsque le désordre de la kaolinite augmente, on assiste à la disparition progressive de la bande de vibration de valence à 3669 cm^{-1} . Cette disparition est précédée d'une inversion des intensités des bandes à 3652 et 3669 cm^{-1} .

IV-7-2-Spectroscopie infrarouge du kaolin naturel :

L'analyse par IR de l'échantillon Ha-Nat purifié enregistré dans l'intervalle 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} , montre que les vibrations caractéristiques sont séparées en deux groupes :

- Le premier groupe correspond aux bandes de vibrations d'élongation des hydroxyles (OH) entre 3750 et 3400 cm^{-1} .
- Le second groupe de vibrations correspond aux vibrations du réseau entre 1300 et 400 cm^{-1}

Pour le premier groupe, nous avons quatre bandes de vibrations d'élongation des OH sont situées respectivement à 3699 ; 3670 ; 3649 et 3622 cm^{-1} . Les groupements hydroxyles structuraux ont été beaucoup étudiés dans la littérature.

CHAPITRE IV : Caractérisation des matériaux

La présence d'une large bande de faible intensité centrée à 3425 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de l'eau d'hydratation de l'échantillon [52].

– Deux bandes de vibrations de déformation des hydroxyles (OH) sont situées à 988 cm^{-1} et à 910 cm^{-1} respectivement.

Contrairement aux (OH), les absorbances des vibrations du réseau sont moins importantes. Aussi, on note que les bandes d'élongation sont moins résolues. Ceci est certainement dû à l'empilement désordonné de Ha-Nat.

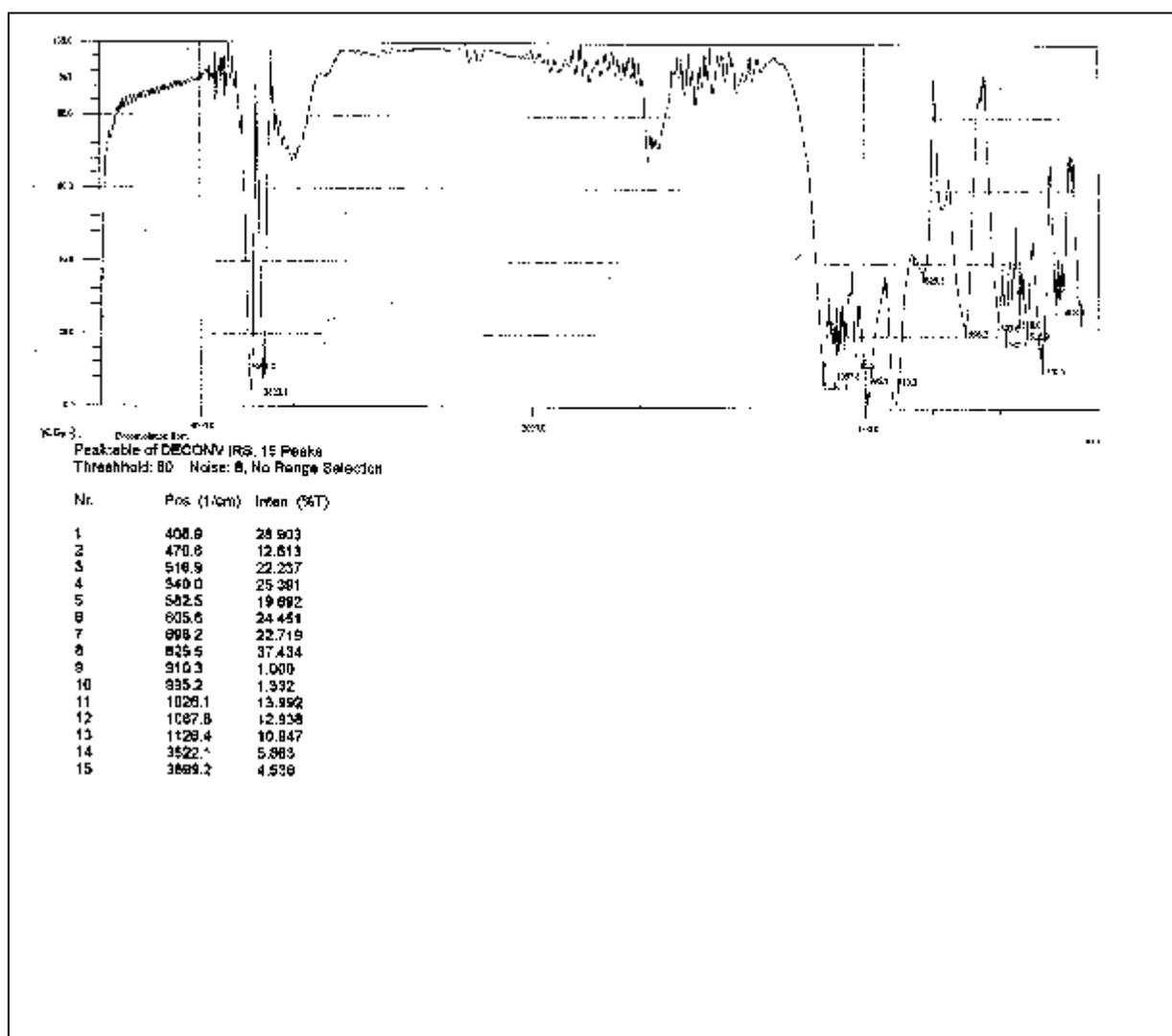


Figure 27 : Spectre infrarouge en FTIR de l'échantillon Ha-Nat purifié.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Assignement de la bande
3699	O-H interfeuillelet [52]
3670	O-H interfeuillelet[53]
3649	O-H interfeuillelet[53]
3622	O-H interne au feuillelet[54]
3457	OH d'hydratation d'eau[55]
1635	Al-OH d'hydratation d'eau[56]
1126	Si-O[51]
1067	Si-O-Si[57]
988	O-H déformation interne au feuillelet[51]
910	O-H déformation interne au feuillelet[58]

Tableau 25 : Attribution des bandes de vibration du spectre IR de l'halloysite .

IV-7-3-Comparaison entre les résultats de spectroscopie infrarouge de deux

échantillons :

L'analyse par spectroscopie infrarouge de l'halloysite présente des bandes d'absorption à des fréquences similaires aux bandes d'absorption des kaolinites. Cependant la principale différence entre les spectres des deux type de minéraux est que les bandes d'absorption de l'halloysite sont plus diffuses que ceux de la kaolinite . Les deux types d'argiles présentent trois à quatre bandes d'absorption de liaison(OH^-) qui sont situées respectivement à 3697 cm^{-1} , à 3649 cm^{-1} et à 3620 cm^{-1} pour l'halloysite et à 3699 ; 3670 ; 3649 et 3622 cm^{-1} pour la kaolinite.

Généralement l'halloysite montre une bande singulière de liaison Al_2OH à 910 cm^{-1} alors que dans la kaolinite cette bande s'écarte à la valeur 935 cm^{-1} .

IV-8-Microscopie électronique à Balayage (MEB) :

La microscopie à balayage est une technique très pointue de visualisation des surfaces des échantillons solides permettant à la fois de voir la forme des grains et leur taille individuelle [59,60]. Cette technique utilise le rayonnement électromagnétique X de désexcitation de la matière après irradiation par un faisceau électronique [61].

L'étude par la microscopie à balayage des échantillons de Djebbel Debbagh , nous a permis de confirmer la nature des particule constituant la phase argileuse a partir de leur morphologie et leur dimension.

IV-8-1-Microscopie électronique à balayage de la kaolinite :

L'observation de notre argile purifiée par microscope électronique à balayage met en évidence des particules de forme hexagonale, caractéristique de structures feuilletées de la kaolinite. Tout les particularités rencontrés au cours de l'observation des échantillons de Djebbel Debbagh sont rassemblées sur les photographies ci-dessous :

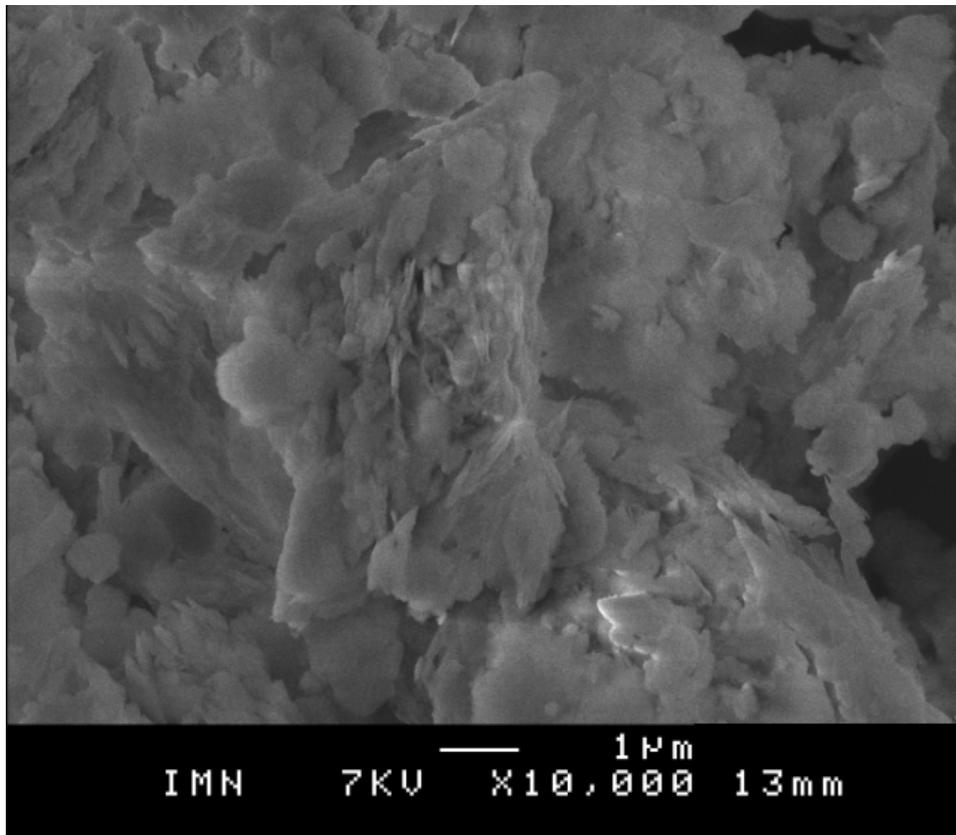


Figure 28 : Images MEB de l'argile purifiée à grandissement de 10000 fois .

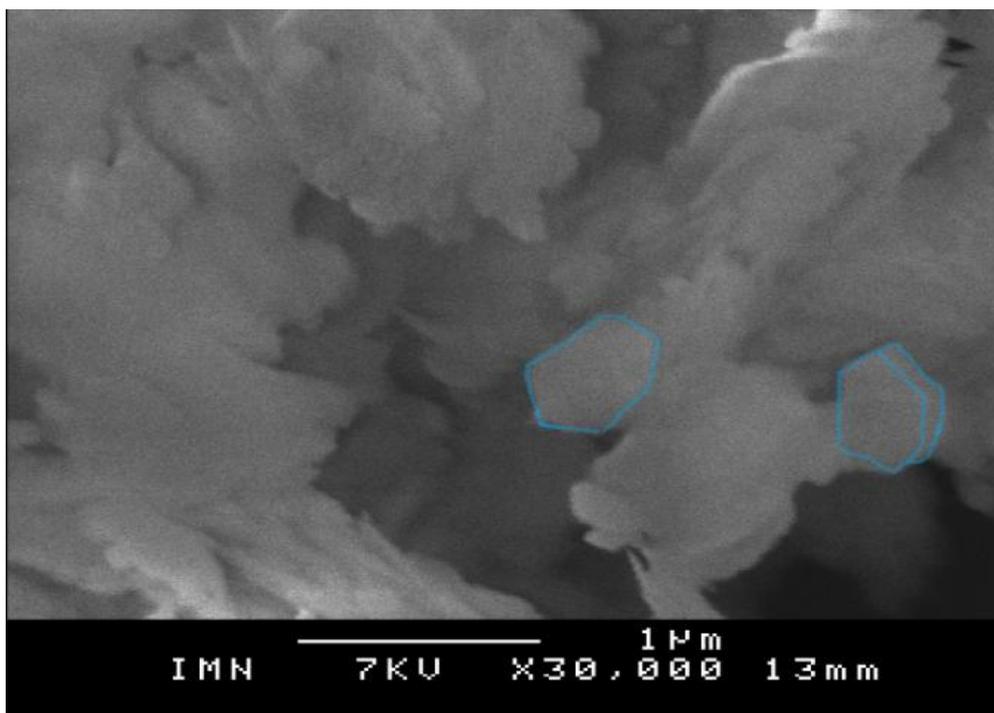


Figure 29 : Images MEB de l'argile purifiée à grandissement de 30000 fois.

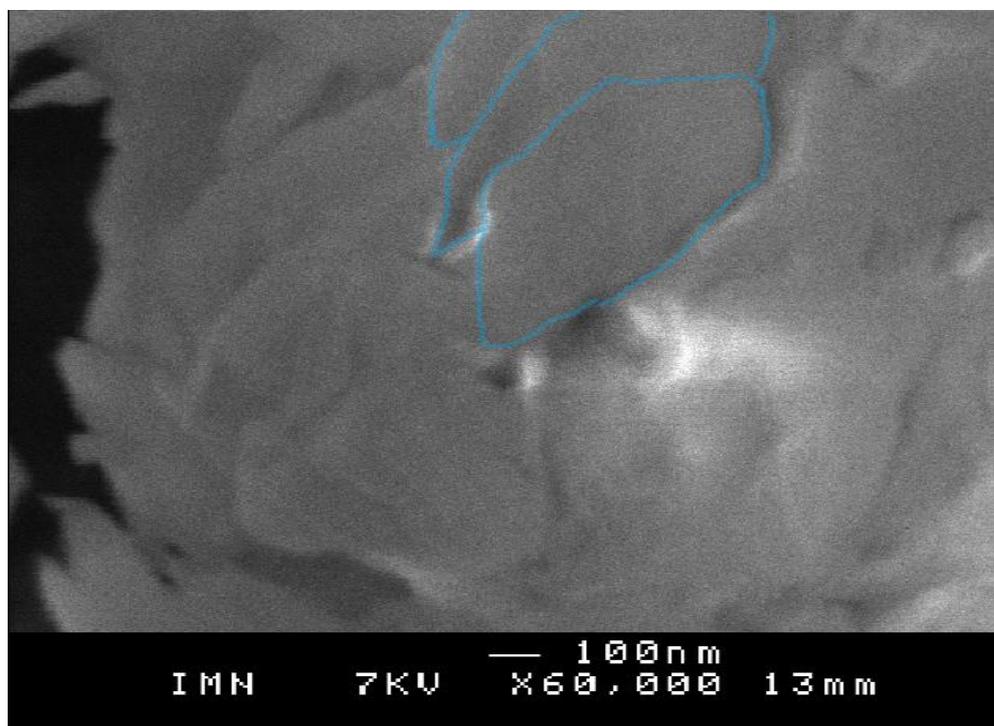


Figure 30 : Images MEB de l'argile purifiée à grandissement de 60000 fois.

IV-8-2-Microscopie électronique à balayage de l'halloysite :

Les images MEB de différents agrandissements du kaolin naturel montre que les particules sont sous formes de bâtonnets (tubes) et de plats avec des diamètres extérieurs de 100 nm environs. Cette observation est importante pour la première fois que la mine de Djebel Debbagh a été identifiée, comme étant un gisement d'halloysite .L'importance de cette découverte est liée à des applications spécifiques développées ces dernières années pour ce kaolin (halloysite).

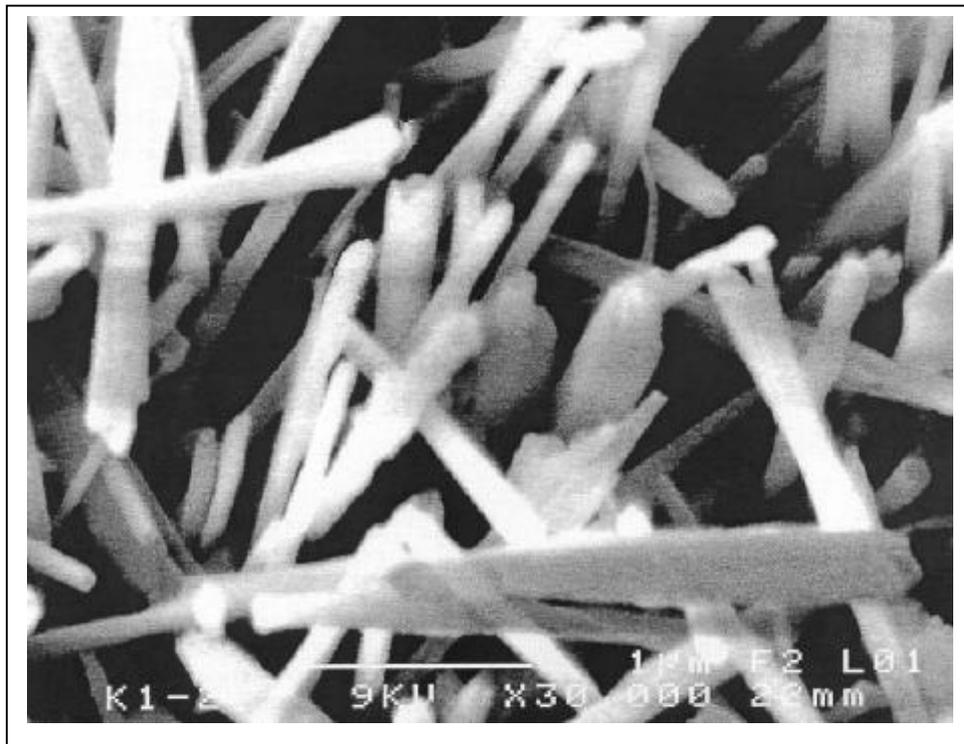


Figure 31 : Image MEB: Ha-Nat (Agrandissement 30.000) .

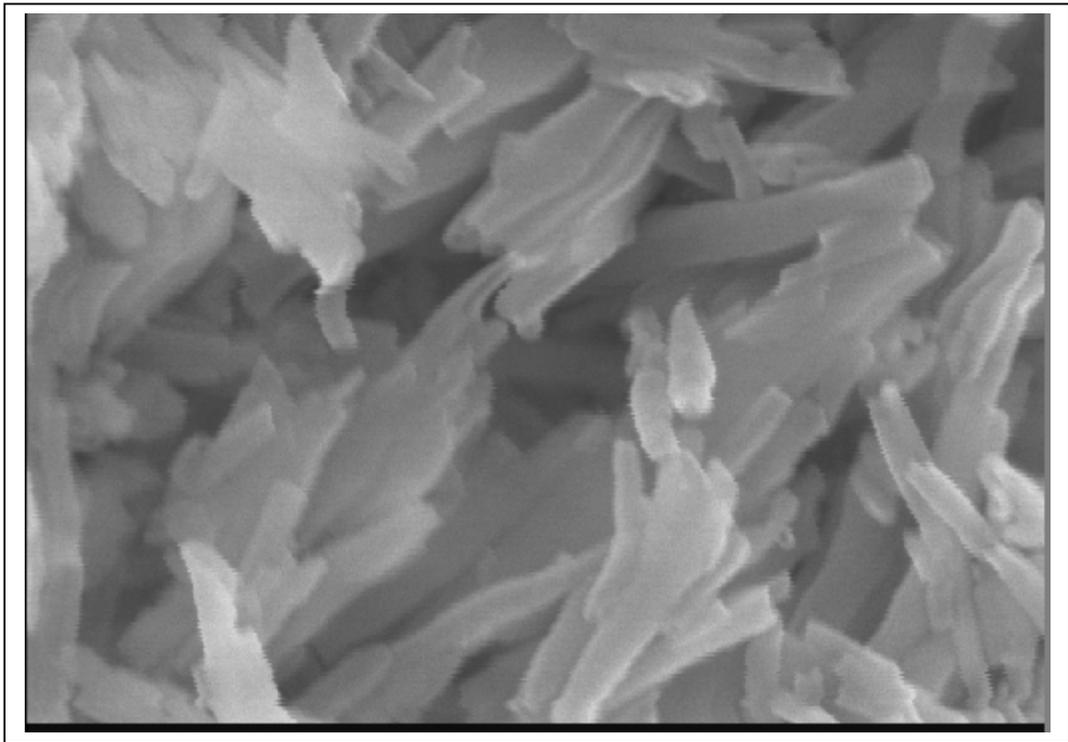


Figure 32 : Image MEB Ha-Nat .

IV-8-3-Comparaison entre les morphologies de deux matériaux :

La première constatation qui fut établie grâce au microscope électronique est une nette distinction entre la morphologie de l'halloysite et celle de la kaolinite. L'halloysite présente une morphologie sphéroïdale et tubulaire en contraste avec la morphologie en plaquette hexagonale des particules de kaolinite [62]. Bates et al attribuèrent la morphologie tubulaire de l'halloysite à la différence entre les dimensions de l'axe b de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique. Ce qui engendre des tensions en sein de la structure qui provoque l'enroulement des couches [63].

Chpitre V

ESSAIS D' ADSORPTION DES PHENOLS

V-1-Adsorption des micropolluants phénoliques sur des échantillons argileux en milieu aqueux:

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces. Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint [22].

Dans ce chapitre, nous intéressons à l'élimination de quelques micropolluants organiques phénoliques à savoir le paranitrophénol (PNP) et le parachlorophénols (PCP), susceptibles polluer les eaux, par deux échantillons argileux la kaolinite(K) et l'halloysite(H).

V-2-Etude d'adsorption du paranitrophénol (PNP) sur la kaolinite et l'halloysite :

V-2-1-Caractéristiques physico-chimiques :

V-2-1-1-Effet du pH sur l'adsorption du PNP :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il permet le contrôle de ce processus et il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Afin d'avoir plus de renseignements sur l'influence de ce paramètre, nous avons procédé au calcul du pouvoir adsorbant de chaque gamme de matrice sélectionnée à différentes valeurs de pH.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption pour une concentration initiale de 8 mg/l de PNP avec 0.5 g de la kaolinite et l'halloysite. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) concentré et des gouttes de la soude (NaOH) concentrée a été utilisée pour avoir des pH basiques ; pour obtenir des échantillons de pH compris entre 3.25 et 10.32 (temps de contact 30 min), après centrifugation et filtration, les filtrats sont dosés par un spectrophotomètre UV de type : Spectrophotomètre JENWAY 6705 UV /vis (tableau 30, Annexe I).

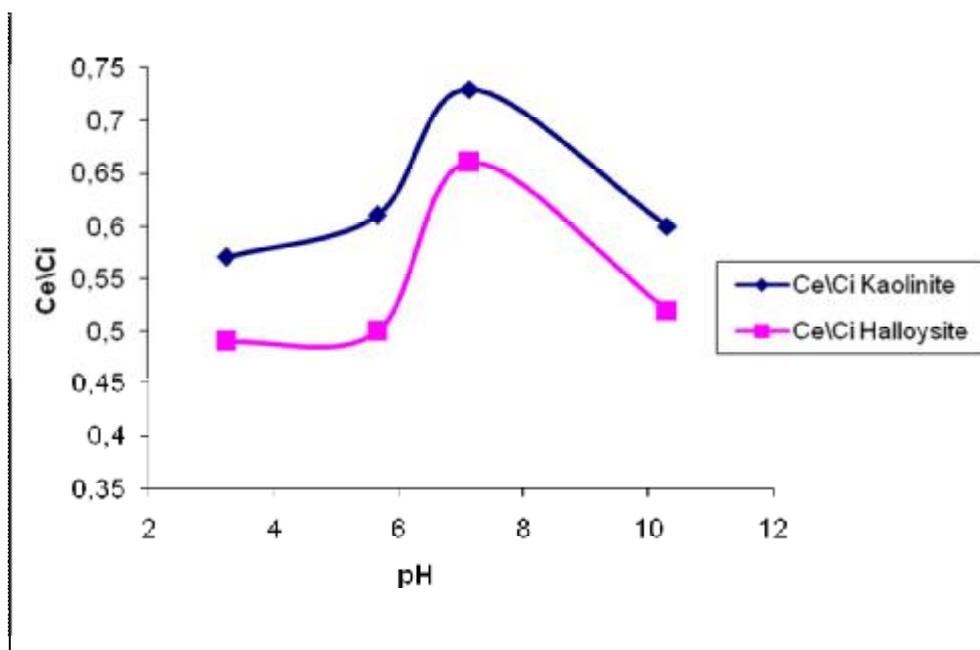


Figure 33 : Influence du pH sur l'adsorption de PNP par les deux échantillons K et H.

La représentation graphique montre que la capacité d'adsorption pour les deux échantillons est au maximum à $\text{pH} = 3.5$ (le milieu acide) et à pH basique elle est supérieure par rapport au pH neutre.

V-2-1-2-Influence de la variation de la température sur l'adsorption du PNP :

Afin d'avoir plus de renseignements sur l'influence de l'augmentation de la température sur l'adsorption de PNP sur nos échantillons, nous avons travaillé successivement à température 25°C , 30°C , 35°C , 40°C . Nous avons procédé au calcul du pouvoir d'adsorption de chaque type d'argile à différentes valeurs de température. Les résultats obtenus sont regroupés dans le (tableau 31, Annexe I) .

D'après la figure 34 qui représente l'influence de la température sur l'adsorption de PNP par la kaolinite et l'halloysite (K et H) ,Nous avons pu constater qu'une augmentation de la température a pour effet de diminuer sensiblement l'adsorption de PNP par les deux matériaux argileux .

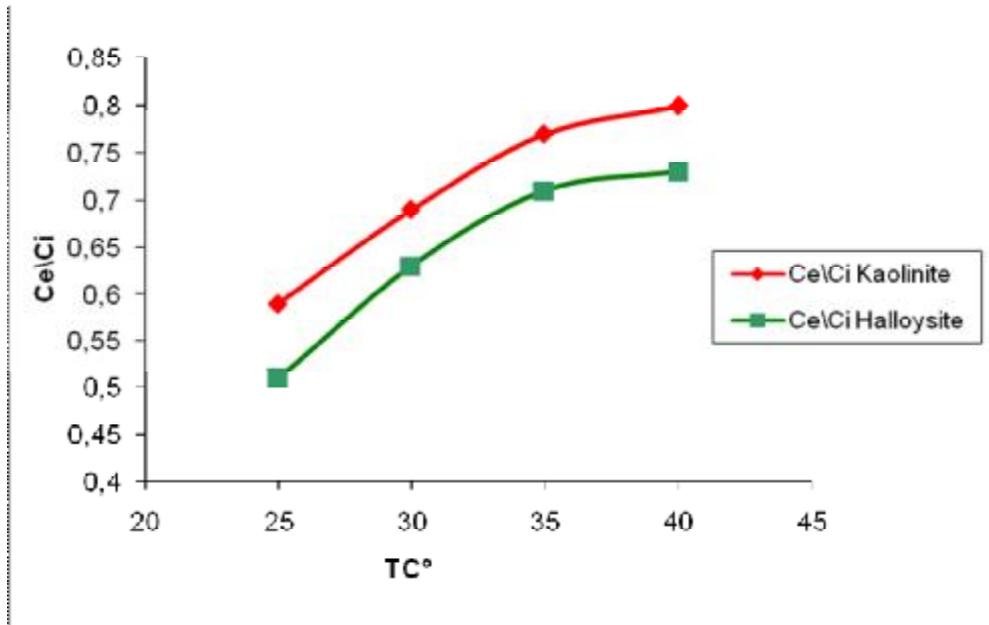


Figure 34 : Influence de la température sur l'adsorption PNP de concentration 8mg/l par la kaolinite et l'halloysite de masses 0.5g.

V-2-1-3-Influence de la variation de la masse des adsorbants (H et K) sur l'adsorption du PNP :

L'expérience a été effectuée en agitant, à la température ambiante 25° C, différentes masses des adsorbants (Halloysite et Kaolinite) avec des solutions de paranitrophénol (8mg/l) et de volume 25 ml pendant 30 min après la centrifugation et la filtration de mélange, les liquides surnageant sont dosés par la méthode spectroscopique. La figure 35 montre l'influence de la variation de la masse de chaque adsorbants sur le pouvoir d'adsorption de PNP.

Les résultats obtenues sont portées dans les tableaux (32 et 33 Annexe I) montre qu'une augmentation de la masse de 1 à 5 g permet d'augmenter l'adsorption de paranitrophénol, mais au delà de cette valeur l'influence de la masse devient quasiment constante.

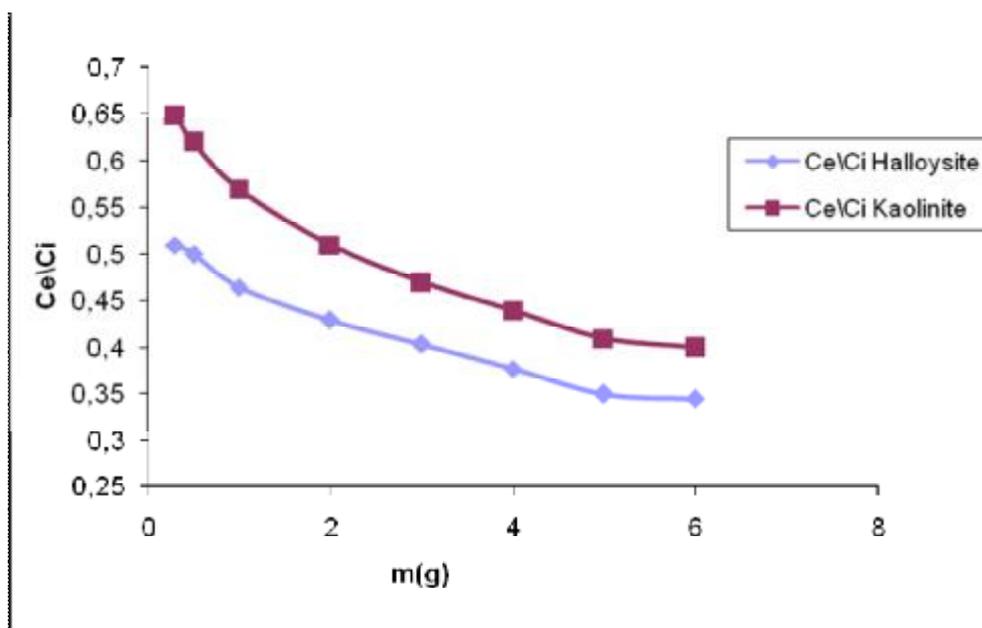


Figure 35 : Influence de la variation de la masse des adsorbants (K et H) sur l'adsorption PNP.

V-2-2-Adsorption du paranitrophénol (PNP) sur les deux échantillons :

V-2-2-1-Préparation de la solution aqueuse mère du (PNP):

La solution aqueuse mère de PNP est préparée dans le but de l'utilisée dans les dilutions successives nécessaires pour établir la courbe d'étalonnage et pour la préparation des solutions synthétiques utilisées dans les essais d'adsorption. La solution mère de PNP est de concentration massique 1g/l elle est préparée en faisant dissoudre 0.1g dans 100 ml de l'eau distillée.

V-2-2-2-Traçage de la courbe d'étalonnage :

A partir de la solution mère de PNP on prépare une série des solutions filles par dilution de la solution étalon mère dans des fioles jaugées 10 ml.

Pour déterminer les densités optiques des solutions filles à $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$, nous avons utilisé le spectrophotomètre UV. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant (tableau 26) :

CHAPITRE V : Essais à l'adsorption des phénols

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fiole									
Ci (mg/l)	1	2	3	3.5	4	5	6	8	9
DO	0.086	0.14	0.195	0.218	0.243	0.293	0.344	0.452	0.510

Tableau 26 : Résultats de la courbe d'étalonnage de PNP.

La courbe d'étalonnage correspondant est représentée dans la figure 36 :

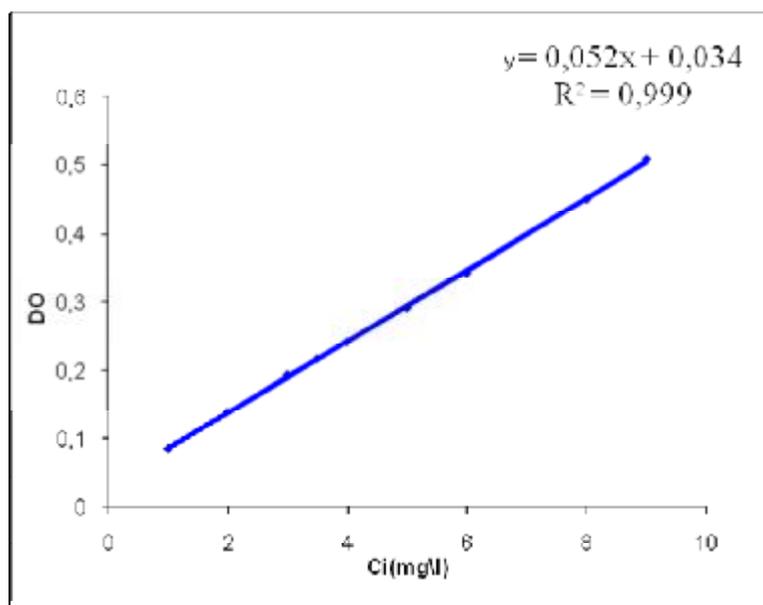


Figure 36 : Courbe d'étalonnage de PNP

V-2-2-3-Cinétique d'adsorption du PNP :

L'étude de ce processus est essentiellement effectuée pour déterminer les conditions optimales au bout duquel instant l'équilibre d'adsorption est atteint.

La réalisation de cette expériences a été faire en agitant avec une vitesse de 6000 tours des masses de 0.5 g des adsorbants H et K avec 25 ml de solution de PNP a une concentration égale 8 mg\ l à la température ambiante .

Les mesures regroupés dans (le tableau 34, Annexe I) sont représentés graphiquement par la figure 37 :

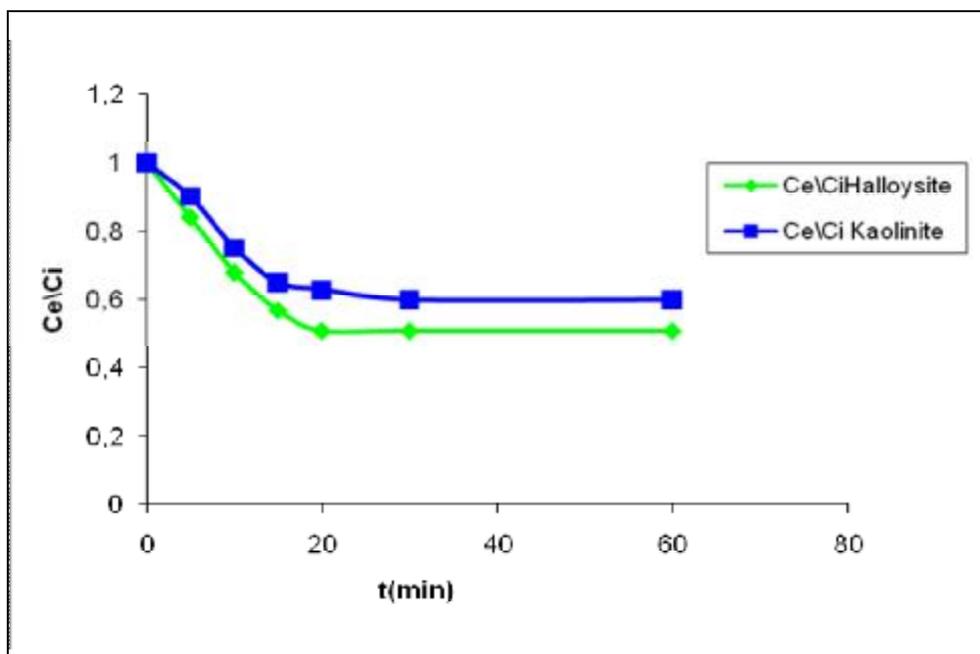


Figure 37 : Cinétique d'adsorption de PNP par la kaolinite et l'halloysite.

Nous remarquons que le temps d'équilibre d'adsorption de paranitrophénol a été atteint au bout de 20 premières minutes pour la kaolinite et 30 min pour l'halloysite .

V-2-2-4-Tracé d'isothermes d'adsorption du PNP:

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer. Cette isotherme peut être obtenue par la représentation graphique $Q = f(C_e)$ et la relation suivante permet de calculer la quantité adsorbée [16].

$$Q = (C_i - C_e) (V/m) \dots \dots \dots (24)$$

Q_e : la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant (mg/g).

C_i : la concentration initiale (mg/l).

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

V : le volume de la solution à traité(l).

m : poids de l'adsorbant (g).

La quantité de PNP adsorbée (Q) est calculée en déterminant la concentration résiduelle d'équilibre (C_e) selon le mode opératoire suivant :

Des masses de 0.5g des échantillons (H) et de (K) sont mises en contact avec 25 ml des solutions de PNP des concentrations initiales (C_i). Les mélanges sont agités avec une vitesse de 6000 tours puis centrifugés par une centrifugeuse .

Les résultats des mesures portés sur (le tableau 35 et 36 Annexe I) sont présentés graphiquement par les figures 38 et 39 :

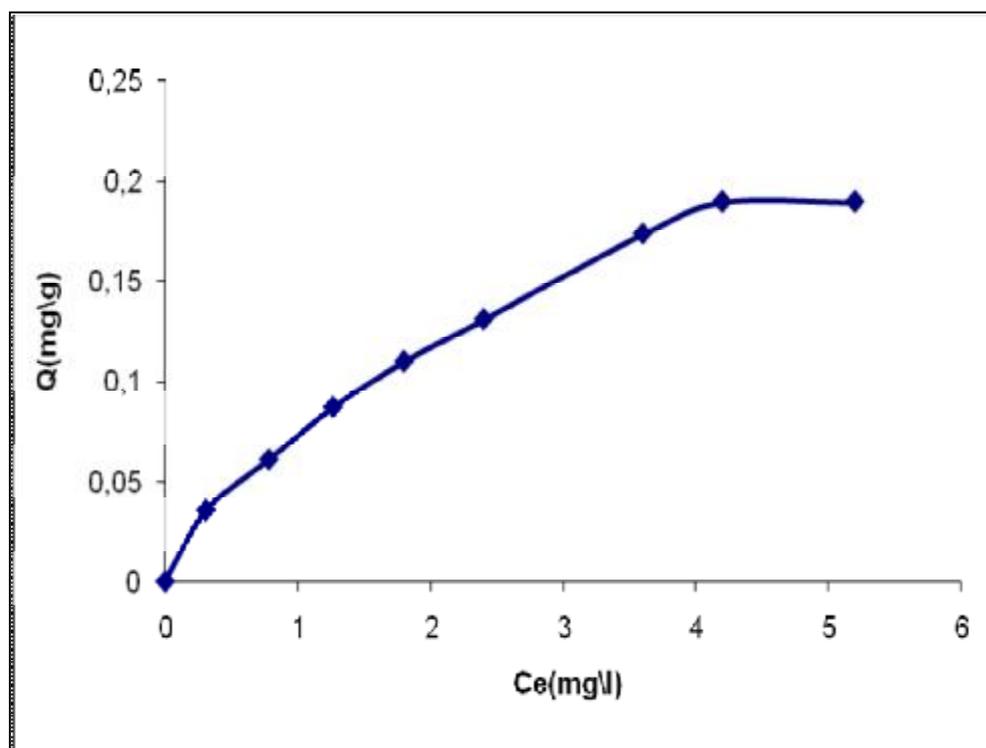


Figure 38 : Isotherme d'adsorption de PNP sur l'halloysite sodique.

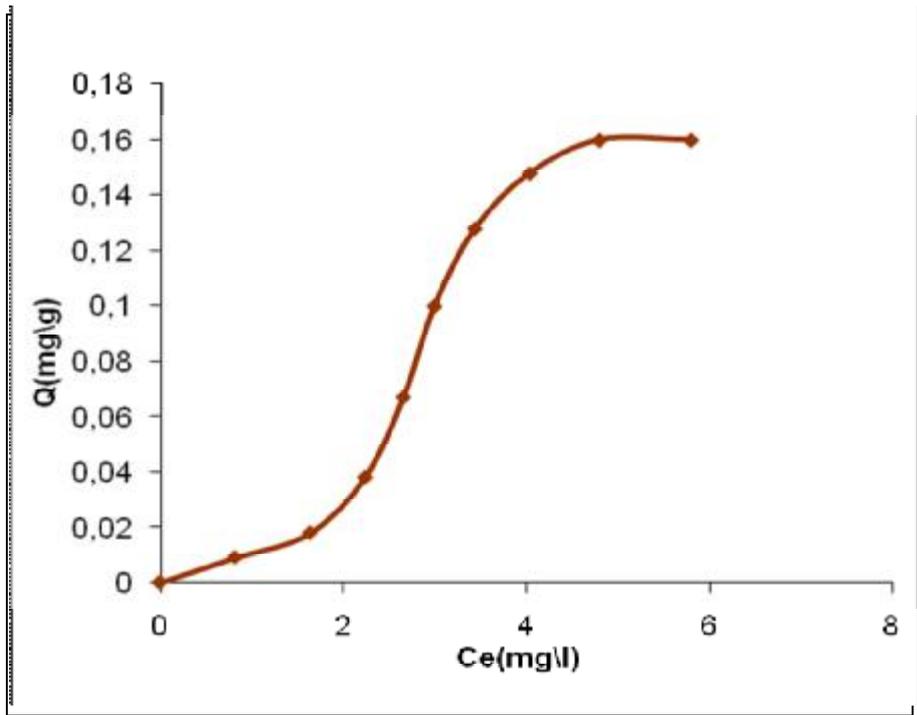


Figure 39 : Isotherme d'adsorption de PNP sur la kaolinite sodique.

Les résultats montrent pour le PNP que les isothermes sont de type I; ces isothermes peuvent être expliquées par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Cependant, nous nous intéresserons seulement au modèle de Langmuir, car il est simple et très répandu.

V-2-2-5-Linéarisation d'adsorption :

La linéarisation des modèles d'adsorption a été réalisée en appliquant le modèle d'adsorption de Langmuir, les courbes obtenues sont des droites de la forme:

$$Y = AX + B \dots\dots\dots(25)$$

tracé par 1/(Q) en fonction de 1/Ce .

Après avoir appliqué le modèle d'adsorption, le calcul de ses constantes relatives se fait à partir de l'équation de Langmuir qui a été exploitée sous la forme linéaire suivant :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{b \cdot Q_0} \frac{1}{Ce} + \frac{1}{Q_0} \dots\dots\dots(26)$$

CHAPITRE V : Essais à l'adsorption des phénols

C_e : Concentration de composé organique à l'équilibre (mg/l).

Q : Quantité d'adsorbée en (mg/g) à l'équilibre.

Q_0 : Capacité maximale d'adsorption (mg/g) à l'équilibre.

b : Paramètre de Langmuir.

Les figures 40 et 41 montrent la variation de $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ de PNP par nos échantillons utilisés. La régression linéaire des points expérimentaux permet la détermination de la capacité d'adsorption maximale à l'aide de l'ordonnée à l'origine, et du coefficient de Langmuir b en combinant pente et ordonnée à l'origine (les valeurs utilisées pour tracer ces droites, correspondants à ce modèle d'adsorption sont portées en annexe I dans les tableaux 37, 38).

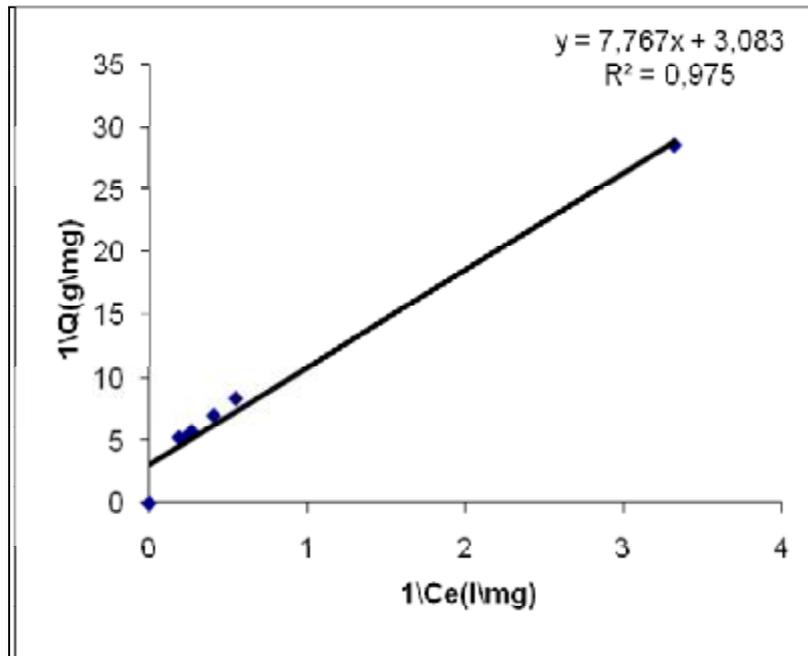


Figure 40 : Modèle de Langmuir d'adsorption de PNP sur l'halloysite .

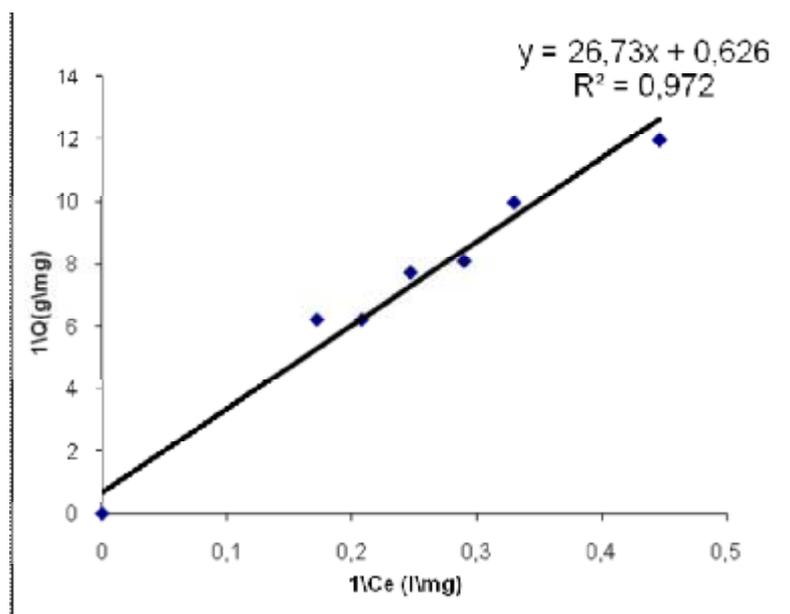


Figure 41: Modèle de Langmuir d'adsorption de PNP sur la kaolinite.

Le tableau (27) regroupe les paramètres de modèle d'adsorption de Langmuir pour l'adsorption de PNP sur les deux échantillons argileux (H et K) :

Argile	Q_0 (mg/g)	b (l/mg)	Equation linéaire et coefficient de Corrélation
Halloysite	0,324	0,396	$(1/Q) = 7,767 (1/C_e) + 3,083$ $R^2 = 0,975$
Kaolinite	1,66	0,022	$(1/Q) = 26,73 (1/C_e) + 0,626$ $R^2 = 0,972$

Tableau 27 : Détermination des paramètres de modèle d'adsorption de PNP par les argiles utilisées.

Certains auteurs utilisent également un paramètre adimensionnel :

$$R1= 1/ (1+bC0) \dots\dots\dots(27)$$

et caractérisant l'aptitude d'un substrat à l'adsorption.

C0 est la concentration initiale du substrat :

- $R > 1$ impliquera une adsorption défavorable
- $0 < R \leq 1$ une adsorption favorable.

Compte tenu des valeurs de R obtenues pour le composé organique étudié, nous pouvons considérer que son adsorption par l'halloysite et la kaolinite est favorable .

V-3-Etude d'adsorption du parachlorophénol (PCP) sur l'halloysite et la kaolinite :

V-3-1-Caractéristiques physico-chimiques :

V-3-1-1-Effet du pH sur l'adsorption du PCP :

Pour savoir aussi la variation de taux de PCP adsorbé de concentration initial 8mg/l par les deux adsorbants : la kaolinite et l'halloysite (la prise d'essai 0.5 g) en fonction de la variation de pH de 3.27 à 10.24 (tableau 39, Annexe I), Nous avons suivi le même mode opératoire président de PNP.

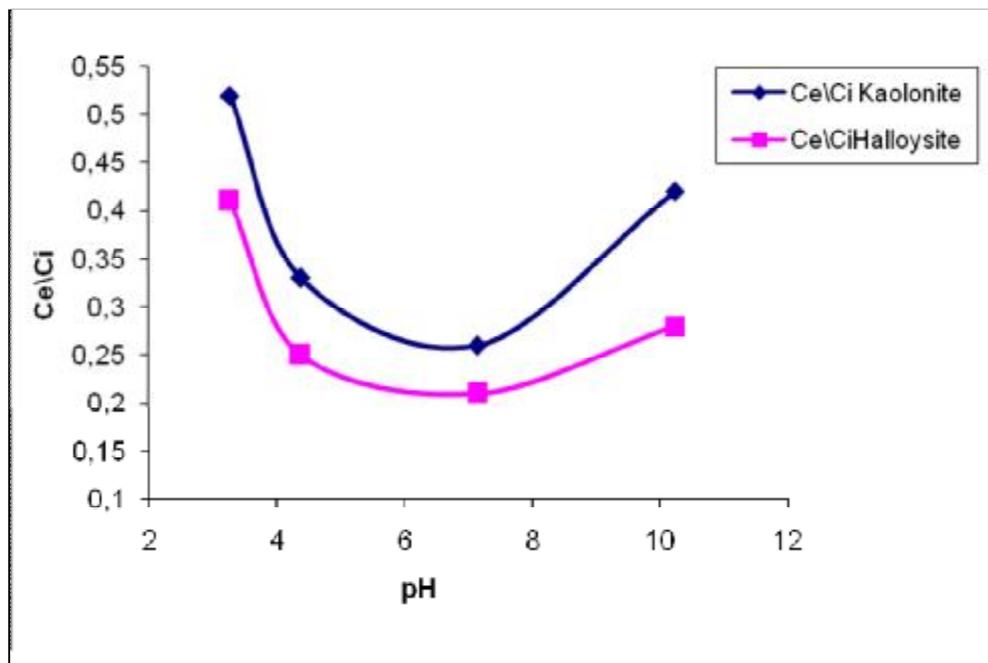


Figure 42 :Influence de pH sur l'adsorption PCP par la kaolinite et l'halloysite.

D'après la figure 42 nous observons que la meilleure adsorbabilité de parachlorophénol est au pH égal à 7.15 (le milieu neutre).

V-3-1-2-Influence de la variation de la température sur l'adsorption de PCP :

D'après la figure 43 qui représente l'influence de la variation de la température sur l'adsorption de PCP. Nous remarquons que l'adsorption de ce micropolluant par les deux matériaux argileux est significative à 25 C °.

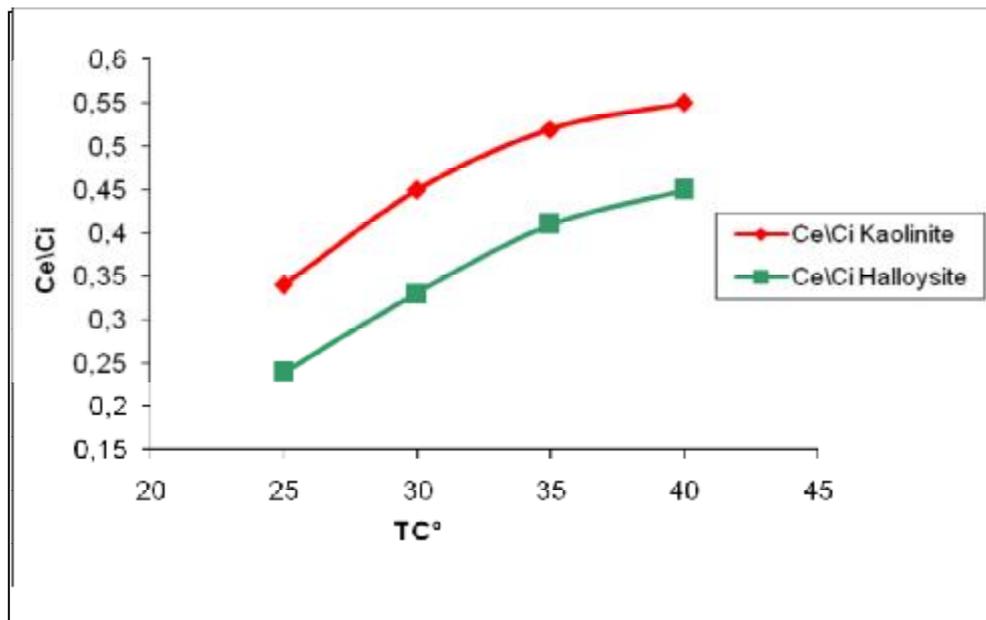


Figure 43 : Influence de la température sur l'adsorption PCP par la kaolinite et l'halloysite.

V-3-1-3-Influence de la variation de la masse des adsorbants sur l'adsorption de PCP :

Comme nous pouvons constater sur la figure 44 que l'augmentation de la masse de l'halloysite et celle de la kaolinite de 1 à 5 g entraîne la diminution de la concentration d'équilibre de PCP. Après cette valeur de la masse, les adsorbants ne peuvent pas adsorbés.

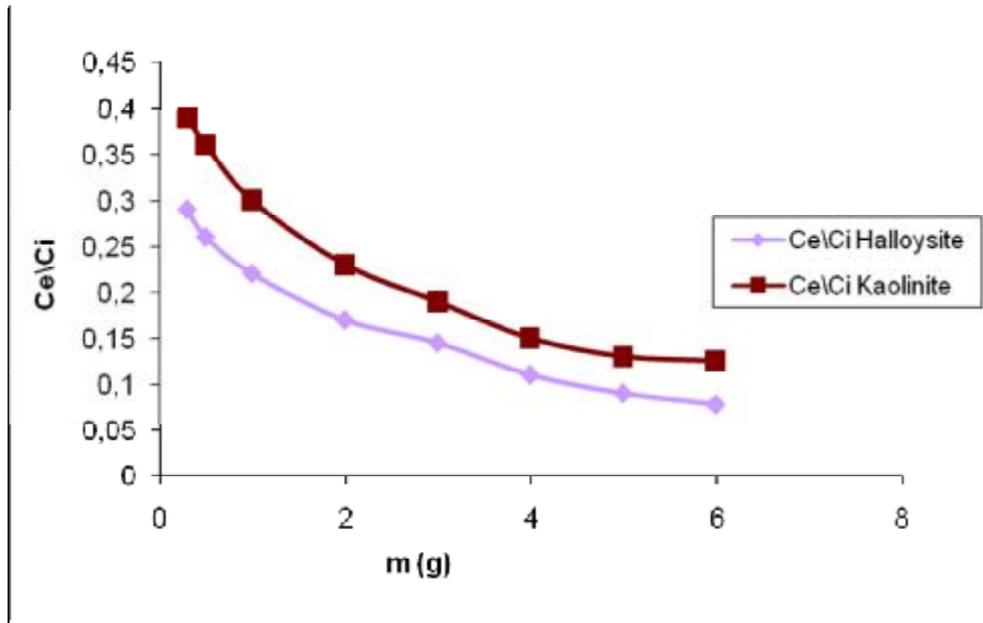


Figure 44 : Influence de la variation de la masse sur l'adsorption PCP.

V-3-2- Adsorption du parachlorophénol sur les deux échantillons H et K:

V-3-2-1-Préparation de la solution aqueuse mère du PCP :

La concentration massique de la solution mère de PCP est égal 1g/l, elle est obtenue en faisant dissoudre 0.1g de PCP dans 100 ml de l'eau distillée.

V-3-2-2-Traçage de la courbe d'étalonnage :

A partir de la solution mère de PCP, on prépare une série de solution filles des concentrations connues. Les résultats de la courbe d'étalonnage obtenus à $\lambda_{max} = 282$ nm sont regroupés dans le tableau 28 et représentés dans la figure 45:

N° de fiols	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ce (mg/l)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
DO	0.045	0.059	0.073	0.086	0.099	0.111	0.125	0.139	0.149

Tableau 28 : Résultats de la courbe d'étalonnage de PCP .

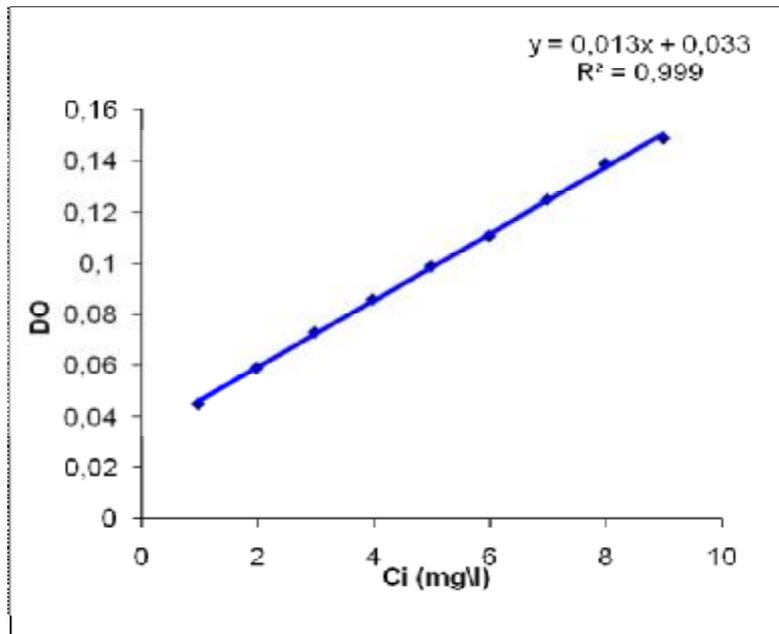


Figure 45 : Courbe d'étalonnage de PCP.

V-3-2-3-Cinétique d'adsorption du PCP :

Les expériences sont effectuées selon le mode opératoire président et les résultats des mesures de la cinétique d'adsorption de PCP sur les deux matériaux argileux : H et K sont regroupés dans le tableau 43, Annexe I et sont représentés graphiquement par la figure 46 :

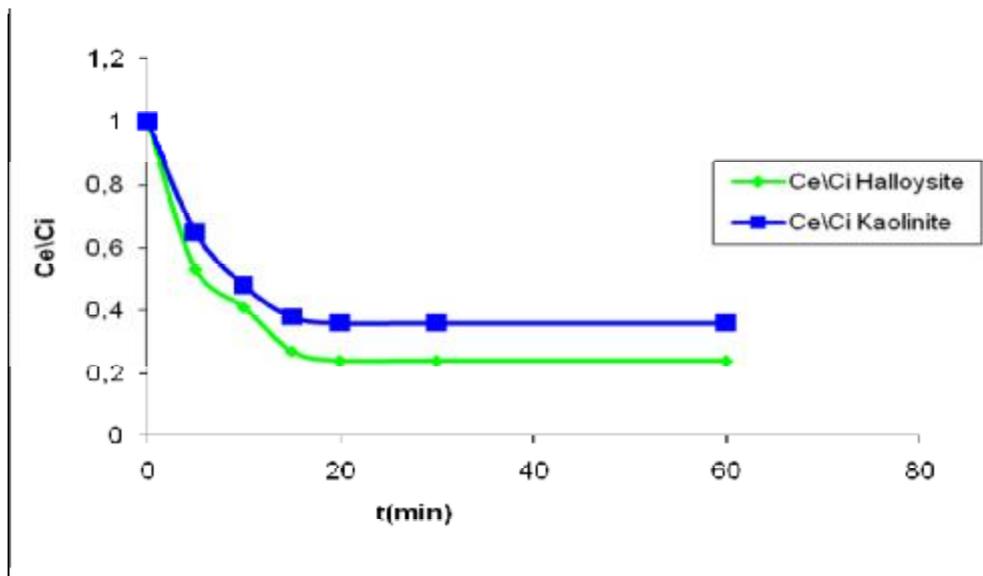


Figure 46 : Cinétique d'adsorption de PCP par la kaolinite et l'halloysite.

CHAPITRE V : Essais à l'adsorption des phénols

Selon les courbes de la cinétique d'adsorption de PCP sur les deux matériaux argileux, nous observons que le temps nécessaire pour obtenir un équilibre d'adsorption a été maintenu égal à 20 min pour les deux types de kaolin.

V-3-2-4-Tracé d'isothermes d'adsorption du PCP :

Les résultats des mesures portés sur le tableau 44 et 45, Annexe I sont présentés graphiquement par les figures 47 et 48 :

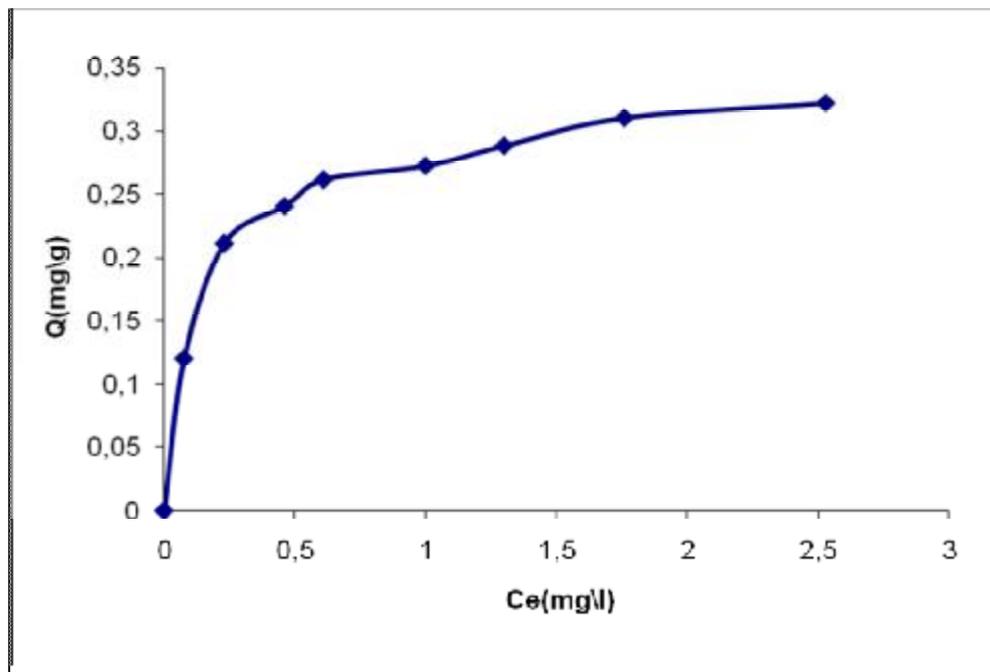


Figure 47 : Isotherme d'adsorption de PCP sur l'halloysite.

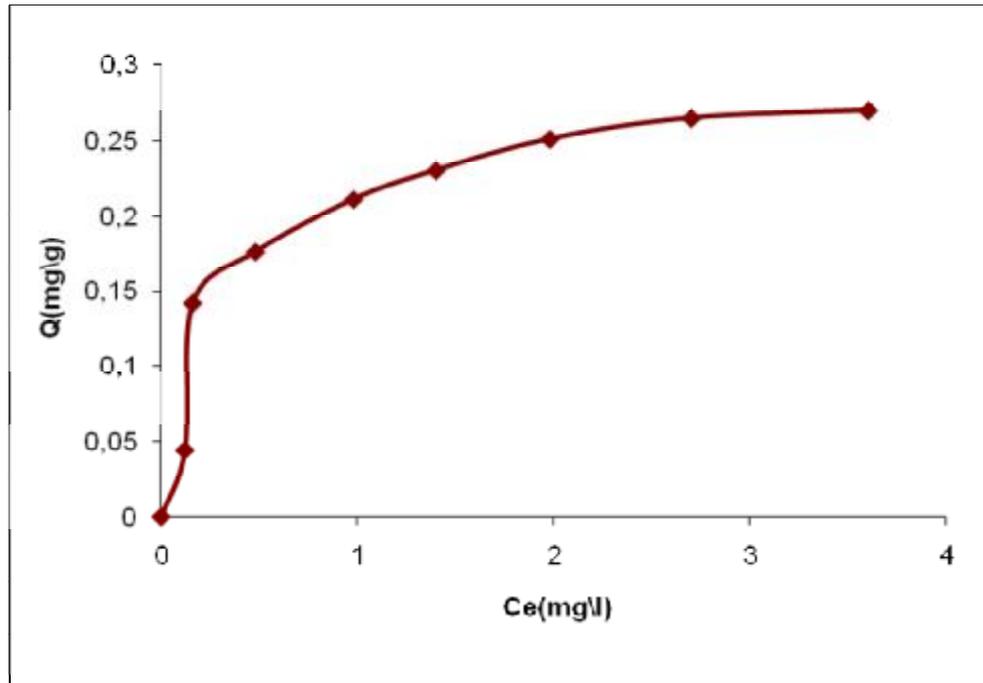


Figure 48 : Isotherme d'adsorption de PCP sur la kaolinite.

V-3-2-5 -Linéarisation d'adsorption du PCP:

La linéarisation de l'adsorption de PCP par les deux types d'argile selon le modèle de Langmuir est représentée par les figures 49 et 50 :

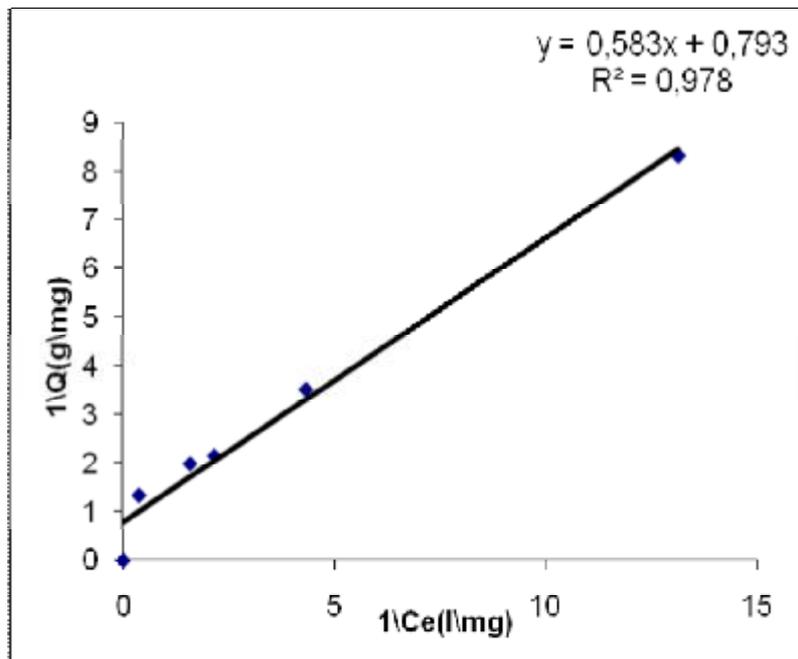


Figure 49 : Modèle de Langmuir d'adsorption de PCP sur l'halloysite.

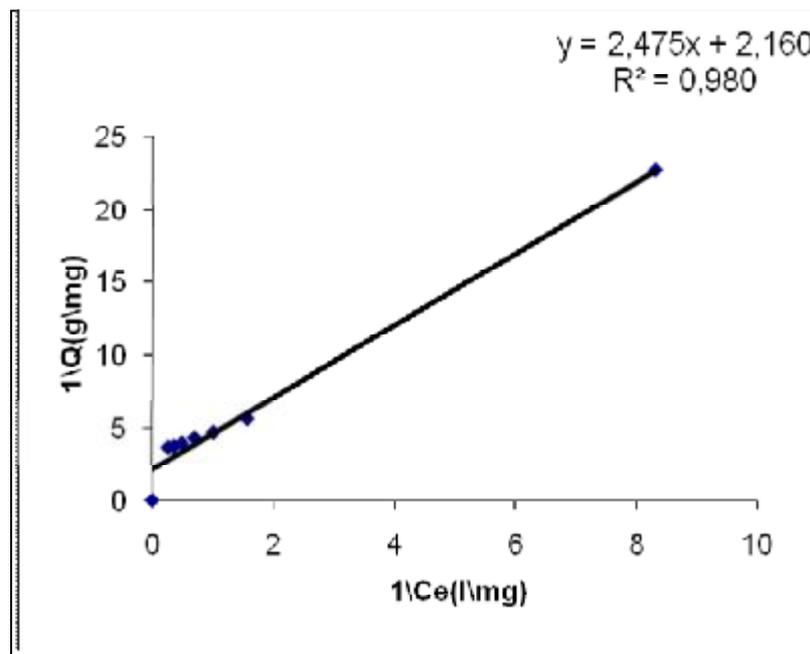


Figure 50 : Modèle de Langmuir d'adsorption de PCP sur la kaolinite.

Le tableau 29 regroupe les paramètres de modèle de Langmuir pour l'adsorption de PCP sur les deux échantillons argileux (halloysite et kaolinite) : D'après les valeurs de R , nous pouvons considérer que l'adsorption de parachlorophénol par

l'halloysite et la kaolinite est favorable.

Argile	Q_0 (mg/g)	b (l/mg)	Equation linéaire et coefficient de Corrélation
Halloysite	1,25	1,373	$(1/Q) = 0,583 (1/C_e) + 0,973$ $R^2 = 0,987$
Kaolinite	0,462	0,873	$(1/Q) = 2,475 (1/C_e) + 2,160$ $R^2 = 0,975$

Tableau 29 : Détermination des paramètres de modèle d'adsorption de PCP

par les argiles utilisées.

V-4- Discussion et étude comparative d'adsorption de deux micropolluant phénoliques :

Ø L'examen de l'influence de pH sur l'adsorption des micropolluants organiques (PNP et PCP) sur les deux matériaux argileux, indique clairement, et d'une manière générale, que le pH joue un rôle important dans l'étude de l'adsorption. On peut constater que l'élévation de pH du milieu provoque une simple diminution de la quantité adsorbée du paranitrophénol qui s'adsorbe mieux par les deux types de kaolin dans la gamme acide. La rétention de paranitrophénol à des pH acides s'expliquerait par une plus faible solubilité dans l'eau et donc une meilleure adsorbabilité de la forme moléculaire neutre par rapport à la forme ionisée, dissociée des composés. Lorsque les pH augmentent et qu'ils se rapprochent des PKa de dissociation de paranitrophénol, des forces électrostatiques répulsives entre la surface chargée négativement de l'halloysite et de kaolinite et les structures dissociées de ce composé s'exerce [22].

Ø Nous avons remarqué que l'adsorption des dérivés phénoliques par les deux matériaux argileux est significative à 25 °C et l'augmentation de la température a pour effet de diminuer sensiblement l'adsorption de PNP et PCP par la kaolinite et l'halloysite. Nous pouvons résumer ce fait de la manière suivante :

Dérivé phénolique (25 °C) > Dérivé phénolique (30 °C) > Dérivé phénolique (35 °C)

L'élévation de la température aurait aussi pour incidence de déstabiliser les forces physiques mises en jeu [64], et la diminution de l'efficacité de l'adsorption a également été expliquée aussi par le fait que plusieurs particules des adsorbants argileux sont détruites à des températures supérieures à 35 °C et la suspension (kaolin + solution) devient homogène à des températures élevées [1].

Le fait que l'adsorption de ces molécules dépend autant de la température laisse supposer que l'interaction entre le soluté et la surface est une interaction physique.

Ø Nous avons constaté que la rétention des composés organiques (paranitrophénol et parachlorophénol) augmente avec le croissement des masses des argiles utilisées et qu'il y a eu l'apparition d'un palier correspondant à un maximum d'efficacité à partir de 5 g de l'halloysite et de la kaolinite pour les deux composés organiques.

CHAPITRE V : Essais à l'adsorption des phénols

- Ø À partir des courbes d'étalonnage de deux micropolluants organiques PNP et PCP, nous observons que les coefficients de détermination ($R^2_{\text{PNP}} = 0.9996$ et $R^2_{\text{PCP}} = 0.9992$) des lignes sont proches de 1.
- Ø Les résultats des cinétiques d'adsorption relèvent que le temps de contact (argiles – dérivé phénolique) nécessaire pour obtenir un équilibre d'adsorption n'a pas dépassé 30 min. des quantités relativement importantes de PNP et de PCP sont adsorbées sur l'halloysite et la kaolinite traités pendant les 20 premières minutes.
- Ø Les isothermes d'adsorption des dérivés phénoliques ont été choisies pour connaître l'influence de la substitution sur l'adsorption de ces composés phénoliques substitués par deux types d'argiles sodiques (l'espace inter-foliaire chargé par un seul cation Na^+ tout identique) appartiennent à la famille de kaolin, Les résultats obtenus au cours de cette étude ont permis de montrer que les possibilités de rétention de ces composés par les argiles utilisées sont non négligeables où la quantité adsorbée de PNP par la kaolinite est nettement supérieure à celle adsorbée par l'halloysite par contre la meilleure adsorbabilité de PCP est représentée par ce dernier .Le tableau ci-dessous contient les valeurs de quantités maximales d'adsorption de deux adsorbats pour une concentration de 8mg/l et une masse de 0.5g d'adsorbant :

Q (mg/l) de Micropolluant	$Q_0(\text{mg/g})$ Kaolinite	$Q_0(\text{mg/g})$ Halloysite
PNP	1,66	0,324
PCP	0.462	1.25

Tableau 48: Valeurs des quantités maximales d'adsorption de deux adsorbats.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour objectif principal l'exploitation de l'argile naturelle de djebbel debbegh de Guelma (Est de l'Algérie) où elle rassemble les résultats que nous avons obtenus lors de la caractérisation des nos échantillons pour la connaissance de la structure, la morphologie et la composition chimique de matériau et son application dans l'adsorption des micropolluants phénoliques et plus particulièrement le parachlorophénol et le paranitrophénol susceptible d'être présent dans les eaux. Elle nous a permis de dégager quelque conclusion sur ces argiles. Au terme de la partie relative à la caractérisation des matériaux (le sol argileux et le kaolin naturel) ,il ressort que :

- Ü D'après les analyses chimiques ,la composition chimique de deux échantillons montre que les constituants prédominants sont : la silice et l'alumine.
- Ü L'analyse par diffraction des rayons X montre que le sol argileux est constitué essentiellement de minéraux associés de quartz et de la kaolinite, ainsi d'autres phases qui ne sont pas à écarter et le kaolin naturel fait apparaitre deux raies principales caractéristique d'une métahalloysite.
- Ü Analyse thermogravimétrique des échantillons présente deux pertes en poids, l'une à basse température .Il s'agit d'eau physiosorbée. L'autre perte en poids plus importante à haute température due à la déshydroxylation des hydroxyles des structures .
- Ü Les spectres de l'analyse infrarouge dans le domaine $400-4000\text{ cm}^{-1}$ montrent que les vibrations caractéristiques des deux échantillons sont séparées en deux groupes : le premier groupe correspond aux bandes de vibration d'élongation des hydroxyles entre 3400 et 3750 cm^{-1} . Le second groupe de vibration correspond aux bandes de vibration du réseau entre 400 et 1300 cm^{-1} .
- Ü l'analyse de MEB des matériaux a montre la disposition des particules sous forme des tubes pour l'halloysite et des plaquettes hexagonales pour la kaolinite .

Conclusion générale

- Ü Tenant compte des informations obtenues, par les différentes méthodes, nous avons essayé d'étudier l'adsorption de certains composés phénoliques par les deux types d'argile . Cette étude ,nous a permis d'identifier des facteurs externes aux matériaux c'est à dire les conditions du milieu favorisant l'adsorption des micropolluants phénoliques ,nous avons pu constater que l'élimination de paranitrophénol (PNP) par les argiles de Djebbel Debbagh de Guelma est meilleure au pH acide et au milieu neutre pour le parachlorophénol (PCP), ainsi que une valeur de température optimale égale à 25°C .Dans tous les cas une durées de 30 minutes était suffisante pour atteindre l'équilibre d'adsorption.
- Ü Les résultats des expériences des isothermes d'adsorption montrent que la kaolinite représente la meilleure capacité de rétention de PNP par rapport à l'halloysite qui représente une meilleure adsorbabilité de PCP.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] BOUZIANE Nouzha. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Université Mentouri de CONSTANTINE. P .3-13-20-24-73, 2007.
- [2] BOUDCHICHA Mohamed Réda. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Université El-Hadj Lakhder –BATNA .P .3-4-5-8-9-10-12-13-14, 2010.
- [3] AMIROUCHE Leila. Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l’effet des irradiations micro-onde. Université de Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU .P.3-5 ,2011.
- [4] HUBERT Fabien. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols climat tempère. Implications minéralogique et pédologique. Université de POITIERS. P.35, 2008.
- [5] GAOMBALET Jérôme. Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage .Ecole polytechnique. P.30, 2004.
- [6] MRAD Mohamad. Modélisation de comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés. Institut national polytechnique de LORRAINE. P .6, 2005.
- [7] ROTENBERG Benjamin. Modélisation multi-échelles du comportement de l’eau et des ions dans l’argile. Université pierre et marie curie PARIS .P .9, 2007.
- [8] MEKKI Lakhdar. Méthodologie d’étude et techniques d’identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m’sila) .Université Mohamed Boudiaf M’SILA. P .6-7-10 ,2006.

- [9] GAUTIER Mathieu. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Université D'ORLÉANS . P .24, 2008.
- [10] LEBRE Cédric. Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels (Revêtements de surface, plastique, peintures, ...) incorporant du talc comme charge minérale. Université de TOULOUSE III .P 23, 2007.
- [11] Charradi Khaled. Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires. Université de GRENOBLE. P .5- 6,2010.
- [12] DROUIN Sylvain. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière Organique pétrologène. Université D'ORLEANS. P .24-25-26, 2007.
- [13] CHICHOUCHE Hamina Makhloufi .Influence de l'ajout pouzzolanique (argile cuite) sur les caractéristiques physico-chimique des ciments. Université de Mohamed Boudiaf de M'SILA. P. 14 -16-17-18, 2006.
- [14] BERREDJEM Yamina. Caractérisation de kaolin hydrothermale et essais à l'adsorption des phénols en milieu aqueux. Université Badji Mokhtar d'ANNABA. P.11-12, 2001.
- [15] NAIDJA Lamri. Elimination du colorant organique II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption .Université Mentori de CONSTANTINE. P.23-24, 2010 .
- [16] EIBAKOURI Hicham. Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et impact sur les eaux par l'utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N) .Université Abdelmalek Essaadi TANGER. P .92-93-94, 2006.

Références bibliographiques

- [17] SLASLI Mohammed Abdel bassat. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Université de NEUCHÂTEL. P. 9-10-11-17-18-20-21-22, 2002.
- [18] DELPHINE Charrière. Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbons. Université de TOULOUSE. P.58 -59, 2009.
- [19] AL MARDINI Fadi. Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux .Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Université de POITIERS. P. 27, 2008.
- [20] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, 1969.
- [21] ETTLILI Nabile. Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde du carbone en postcombustion. L'institut national polytechnique de LORRAINE .P. 49, 2008.
- [22] BOUGDAH Nabile. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Université 20 aout 55 de SKIKDA. P.17- 22 ,2007.
- [23] ARRIS Sihem. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales .Université de Mentouri CONSTANTINE. P. 37-38, 2008.
- [24] NOUMEUR Sara raouia. Biodégradation du 2,4-dichlorophénol par le microbiote tellurique de la région de Hamla (Batna). Université Mentouri CONSTANTINE. P. 10, 2008.
- [25] JOHNSON. A.WILLIAM. Invitation à la chimie organique. 1^{ère} édition, 2003.
- [26] DUPUIS G. Cours de chimie générale et organique ,2001.
- [27] HART Harold, CONIA Jean-Marie. Introduction à la chimie organique, 2002.

- [28] Fiche de données de sécurité, conformément au règlement (CE) No. 1907/2006. P.1-4 . 2011.
- [29] OUAHES C .Chimie organique sciences biomédical et sciences de la nature. ALGER. P. 295-298, 2004.
- [30] Santé de l'environnement et milieu de travail : les chlorophénols .1987.
- [31] MSDS Département/Département de F.S.Fiche signalétique, 2011.
- [32] RIPPEN. Agency for toxic substances and disease registry ,pub healt statement phenol. December 1989.
- [33] Recommandations de biosécurité relatives au traitement et aux méthodes d'inactivation des déchets biologiques contaminés. Section de Biosécurité et Biotechnologie Rue J. Wytsman, 14 B-1050 Bruxelles – Belgique, 2006.
- [34] M.Robert and D.Tessier . Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques Ann.Agrom.25,859-882,1974.
- [35] S.W Bailey, Micas .Rev. Mineral 13, 584. 1982.
- [36] Claude J.M.Cours sur les interactions electro-matière , la microscopie électronique à balayage et la microsonde électronique , Faculté des Sciences,Service Commun Microanalyse .1996.
- [37] Brindley G.W., Nakahira M. The kaolinite-mullite reaction series : I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. III The high temperature phase. Journal of American Ceramic Society, vol. 42, P.311-324, 1959.
- [38] G.W.Brindly and G.Brown: Crystal Structure of Clay Minerals and their Xray identification mineralogical Society ed, London .Kaolinite Science .143,244,246 .
- [39] Brindley G.W, Sharp J.H, Patterson J.H, Narahari A. Kinetics and mecanism of dehydroxylation processes. American Mineralogy, 1967, vol. 52 , P.201-211. 1980.
- [40] Ledoux R et J-L.White. Infrared study of the OH groups in expanded Kaolinite. Science 143,244-246. .1964.
- [41] S.S ,Cailler, Hénin, and M. Rautureau : Minéralogie des argiles, Classification et nomenclature . Bercelone ,Masson ,2^{ème} édition .1982.

Références bibliographiques

- [42] S.Cailler, S.Hénin, and M. Rautureau : Minéralogie des argiles. Masson ,ed 1. 1982.
- [43] Ledoux .R. and White J.L. infrared study of the OH groups in intercalated Kaolinite complexes.13th Nat.Con.on Clays and Clay Minerals. P.289-315. 1965.
- [44] Delineau T. Allard T. Muller J-P. Barres O. Yvon J. Cases J-M . FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in Kaolinite .Clays and Clay Mineral, 42, P. 308-320. 1994.
- [45] Srasra E. F Bergaya . J.J Fripiat . Infrared Spectroscopy Study of Tetrahedral and octahedral substitution in an interstratified illite-smectite clay .Clays and Clay Mineral 42 ,237-241. 1994.
- [46] Farmer V.C. The infrared spectra of minerals. Mineralogical societyed. London. P.331-363. 1974.
- [47] Percival, H.J , J.F. Duncan, P.K.Foster . Interpretation of the Kaolinite –mullite reaction sequence from infrared absorption spectra. J.Am Ceramic Soc. 57, 57-61. 1974.
- [48] Prost .R, A.Damème ,E.Huard,J.Driard. Infrared Study of structural OH in Kaolinite dickite ,and Nacrite at 300 to 5 K. Proceeding of the International Clay Conference Denver ,1985,.P.17-23 .1987.
- [49] Van der Marel, H.W.,H. Bentels pacher. Atlas of Infrared Spectroscopy on Clays Minerals. Elsevier editions . P. 366. 1977.
- [50] Worrall W.E. Clays and Ceramic raw materials. Amsterdam: Elsevier . P.239. 1986.
- [51] M Cruz- Cumplido . S Cheik .J.J.Fripiat .Spectre infrarouge des hydroxyles cristallinité et énergie de cohésion des kaolins .Bull. Minéral.493.1985.
- [52] R. Ledoux. and J.L .White: Infrared studies the hydroxyle groups OH .1964.
- [53] E.F Srasra,Bergaya,J.J Fripiat: Infrared Spectroscopy Study of tetrahedral and octahedral substitutions in an interstatified Illite Smectite Clay , Clay and Clay mineral .P.42 .237,241.1994.
- [54] V.A.Bell,R.V.Citro,G.D.Hoolge.1991.

Références bibliographiques

- [55] Vande Marcel ,H.W.And H. Bentels pacher . Atlas of Infrared Spectroscopy of clay minerals and their admistures . Elsevier.Amsterdam p.369.1976.
- [56] R,Ledoux .J.L White. Infrared Studies of the hydroxyl groups in intercalated kaolinite. P.289,315 .1965.
- [57] H.J Percival ,P . K.Foster : Interpretation of the kaolinite-mullite .J .Am. Ceramic Soc 62.1976.
- [58] R.Prost , A.Daméme ,E,Huard : Infrared study of structural OH in nacrite. Proceeding of the International Clay Conferenc.1987.
- [59] R.R.Stromberg .G.W .Kune .Mod . Plast .P.38 -123.1961.
- [60] R.R.Stromberg.R.I .Patrick .Marcel Dekker Treatise on Adhesion and adhesives Vol.1. chap .3.ed .NewYork.1967.
- [61] Chen, T.J. et al. Determination de capacidade de troca de cations e da aera especifica de algumas argilas e caulng ceramics brasileiros pelo azul de metileno e sua correlacas com algumas propriedades tecnologicos. Ceramica XX, 79, sept. 1974.
- [62] Ambroise J. Maximilien S. Pera J. Advanced cement Based Materials, 1.P. 161-168. 1994.
- [63] Alexender L. T., Faust G. T., Hendricks S. B., Insley H., McMurdie H. F. Am. Min., 28 P. 1-18 .1943.
- [64] ERRIS Emna. Réactivité de surface d' argiles naturelles ,étude de l'adsorption de colorants anioniques. Université de STRASBOURG.P .112.2011.
- [65] ROUSSAC.F et ROUSSAC.A .Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes .Edition Masson .1978.
- [66] Alligner .Chimie organique.
- [67] PINTA mairice. Spectroscopie d'absorption atomique. Vol 2. Edition Masson 1971.
- [68] MALIN GREY Bernard. Technique de l'ingénieur, spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.
- [69] BROWNING .D.R. Méthodes spectroscopiques' Edition Masson & Cie.1974df

ANNEXES

Annexe 1

RESULTATS DE DOSAGE DES PHENOLS :

I-Les résultats d'étude d'adsorption de PNP sur les deux matériaux :

Les tableaux ci –dessous rassemblent les résultats de l'étude de l'adsorption de paranitrophénol par la kaolinite et l'halloysite :

PNP Ci = 8 g \l (par la kaolinite)				
PH	3.25	5.67	7.15	10.32
Ce	4.56	4.84	5.84	4.80
Ce\Ci	0.57	0.61	0.73	0.60
PNP Ci = 8 g \l (par l'halloysite)				
PH	3.25	5.67	7.15	10.32
Ce	3.92	4.32	5.28	4.16
Ce\Ci	0.49	0.50	0.66	0.52

Tableau 30 : Influence de pH sur l'adsorption de PNP par les argiles.

matériau utilisé	25		30		35		40	
	Ce	Ce\Ci	Ce	Ce\Ci	Ce	Ce\Ci	Ce	Ce\Ci
La kaolinite sodique	4.72	0.59	5.52	0.69	6.16	0.77	6.4	0.80
L'halloysite sodique	4.08	0.51	5.04	0.63	5.68	0.71	5.84	0.73

Tableau 31 : Influence de la variation de la température sur l'adsorption de PNP par la kaolinite et l'halloysite.

Masse m(g)	0.3	0.5	1	2	3	4	5	6
Ce(mg/l)	4.14	4.02	3.72	3.48	3.24	3.02	2.86	2.76
Ce/Ci	0.51	0.50	0.465	0.43	0.404	0.377	0.35	0.345

Tableau 32 : Influence de la variation de la masse de l'halloysite sur l'adsorption de PNP .

Masse m(g)	0.3	0.5	1	2	3	4	5	6
Ce(mg/l)	5.2	4.96	4.56	4.08	3.76	3.52	3.28	3.23
Ce/Ci	0.65	0.62	0.57	0.51	0.47	0.44	0.41	0.4

Tableau 33 : Influence de la variation de la masse de la kaolinite sur l'adsorption de PNP.

Temps (min)	Ce\Ci de L'halloysite Ci = 8mg/l	Ce\Ci de la Kaolinite Ci = 8mg/l
0	1	1
5	0.84	0.9
10	0.68	0.75
15	0.57	0.65
20	0.51	0.63
30	0.51	0.60
60	0.51	0.60
1440	0.51	0.60

Tableau 34 : Résultats des cinétiques d'adsorption de PNP par les argiles

Ci (mg/l)	0	1	2	3	4	6	7	8	9
Ce (mg/l)	0	0.3	0.78	1.26	1.8	2.4	3.6	4.2	5.2
Q (mg/l)	0	0.035	0.061	0.087	0.110	0.131	0.174	0.190	0.190

Tableau 35: Résultats de l'isotherme d'adsorption de PNP sur l'halloysite.

Ci (mg/l)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ce (mg/l)	0	0.82	1.64	2.24	2.66	3	3.44	4.04	4.8	5.8
Q (mg/l)	0	0.009	0.018	0.038	0.067	0.100	0.128	0.148	0.160	0.160

Tableau 36 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de PNP sur la kaolinite

Ci (mg/l)	0	1	4	6	7	8	9
$1/C_e$ (mg/l) ⁻¹	0	3,33	0,55	0,41	0,27	0,23	0,19
$1/Q$ (mg/g) ⁻¹	0	28,571	8,39	7,033	5,747	5,263	5,263

Tableau 37 : Résultats de linéarisation de modèle de Langmuir d'adsorption de PNP sur l'halloysite.

Ci (mg/l)	0	3	5	6	7	8	9
$1/C_e$ (mg/l) ⁻¹	0	0.446	0.33	0.29	0.247	0.208	0.172
$1/Q$ (mg/g) ⁻¹	0	11.98	10	8.112	7.75	6.25	6.25

Tableau 38: Résultats de linéarisation de modèle de Langmuir d'adsorption de PNP sur la kaolinite.

II-Résultats d'étude d'adsorption de PCP sur les deux matériaux :

Les tableaux ci-dessous rassemblent les résultats de l'étude de l'adsorption de parachlorophénol par la kaolinite et l'halloysite :

PCP Ci = 8 g \l (par la kaolinite sodique)				
PH	3.27	4.93	7.15	10.24
Ce	4.16	2.64	2.08	3.36
Ce\Ci	0.52	0.33	0.26	0.42
PCP Ci = 8 g \l (par l'halloysite)				
PH	3.27	4.93	7.15	10.24
Ce	3.28	1.76	1.68	2.24
Ce\Ci	0.41	0.22	0.21	0.28

Tableau 39: Influence de pH sur l'adsorption de PCP par les deux matériaux argileux.

Matériau utilisé	25		30		35		40	
	Ce	Ce\Ci	Ce	Ce\Ci	Ce	Ce\Ci	Ce	Ce\Ci
Kaolinite	2.72	0.34	3.6	0.45	4.16	0.52	4.4	0.55
	1.92	0.24	2.64	0.33	3.28	0.41	3.6	0.45
Halloysite								

Tableau 40 : Influence de la variation de la température sur l'adsorption de PCP par la kaolinite et l'halloysite.

Masse m(g)	0.3	0.5	1	2	3	4	5	6
Ce(mg/l)	2.36	2.08	1.76	1.42	1.16	0.89	0.72	0.62
Ce\Ci	0.29	0.26	0.22	0.17	0.145	0.11	0.09	0.078

Tableau 41 : Influence de la variation de la masse de l'halloysite sur l'adsorption de PCP.

Masse m(g)	0.3	0.5	1	2	3	4	5	6
Ce (mg/l)	3.04	2.89	2.46	1.86	1.52	1.26	1.06	1.02
Ce\Ci	0.39	0.36	0.30	0.23	0.19	0.15	0.13	0.125

Tableau 42 : Influence de la variation de la masse la kaolinite sur l'adsorption de PCP.

Temps (min)	Ce\Ci de l'halloysite Ci = 8mg/l	Ce\Ci de kaolinite Ci = 8mg/l
0	1	1
5	0.53	0.65
10	0.41	0.48
15	0.27	0.38
20	0.24	0.36
30	0.24	0.36
60	0.24	0.36
1440	0.24	0.36

Tableau 43 : Résultats des cinétiques d'adsorption de PCP par
les matériaux argileux

Ci (mg/l)	0	1	3	4	5	6	7	8	9
Ce(mg/l)	0	0.076	0.23	0.46	0.61	1	1.3	1.76	2.53
Q(mg/g)	0	0.12	0.211	0.240	0.261	0.272	0.288	0.310	0.322

Tableau 44: Résultats de l'isotherme d'adsorption de PCP sur l'halloysite.

Ci (mg/l)	0	1	3	4	5	6	7	8	9
Ce(mg/l)	0	0.12	0.16	0.48	0.98	1.4	1.98	2.7	3.6
Q(mg/g)	0	0.044	0.142	0.176	0.211	0.230	0.251	0.265	0.270

Tableau 45 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de PCP sur la kaolinite .

Ci (mg/l)	0	1	3	4	5	9
1/Ce (mg/l) ⁻¹	0	13.15	4.34	2.17	1.63	0.39
1/Q (mg/g) ⁻¹	0	8.33	3.539	2.166	2,01	1.35

Tableau 46 : Résultats de linéarisation de Langmuir d'adsorption
de PCP sur l'halloysite.

Ci (mg/l)	0	1	3	4	5	6	7	8	9
1/Ce (mg/l) ⁻¹	0	8.33	6.25	2.08	1.02	0.71	0.50	0.37	0.27
1/Q (mg/g) ⁻¹	0	22.72	7.04	5.68	4.73	4.34	3.98	3.77	3.7

Tableau 47 : Résultats de linéarisation de Langmuir d'adsorption
de PCP sur la kaolinite.

Annexe II

V-1-Spectroscopie d'absorption UV :

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée. Plus rapide et plus performante [65]. 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 .

V-1-1-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.

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{éle}} + \Delta E_{\text{vib}}$$

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou Π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [65,66].

V-1-2-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. En définie :

-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 e solution dans le même solvant[67]

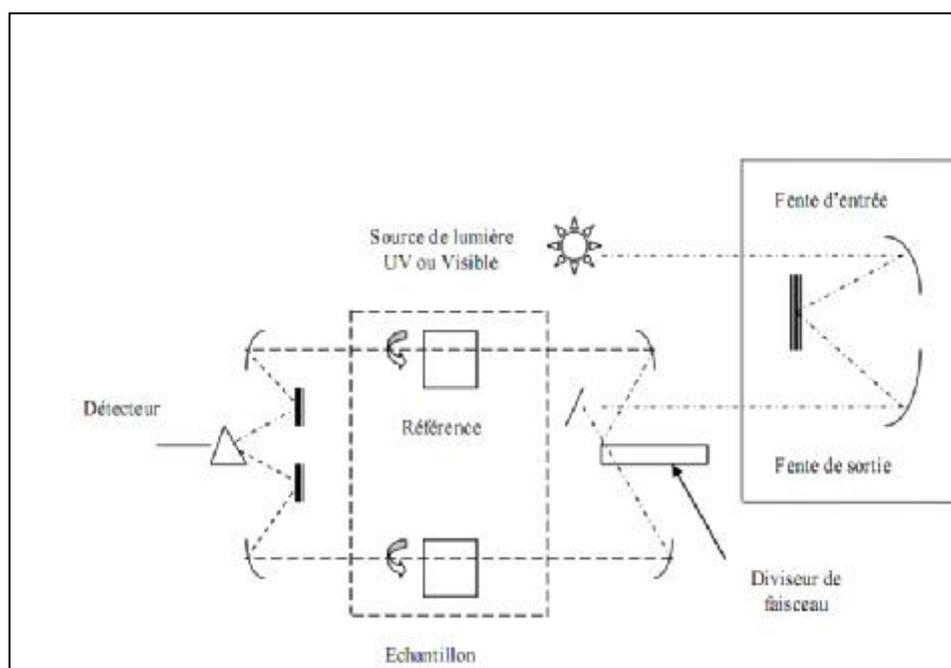


Figure 50 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

V-1-3- Loi de beer-lambert :

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi deBeer-Lambert qui s'exprime sous la forme [68] :

$$A = \lg I_0 / I = k c l$$

Avec:

A : Absorbance

I : Intensité du faisceau émergent

I_0 : Intensité du faisceau incident

k : Coefficient spécifique d'absorption 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)

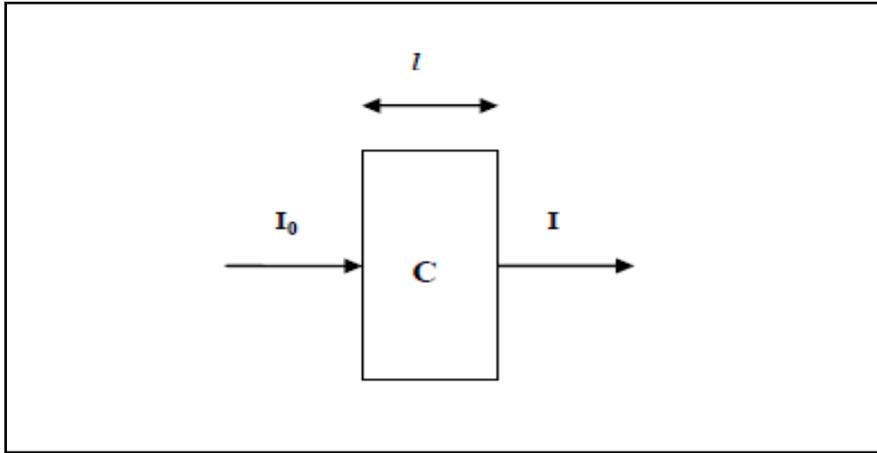


Figure 51 : Principe de la loi d'absorptiomètre .

Bien que les équipements soient construits avec un pouvoir de résolution élevé, on peut observer, d'un équipement à un autre ou sur même équipement en fonction des conditions opératoires choisis, de légères variations du coefficient spécifique d'absorption dues au fait que la loi de Beer-Lambert n'est vraie que si le rayonnement est rigoureusement monochromatique. On détermine alors un coefficient spécifique d'absorption apparent lié au mode opératoire retenu. Dans la pratique, le faisceau optique est très convergent au niveau de l'échantillon et la géométrie du récepteur doit en tenir compte pour ne pas avoir d'effet néfaste lors de l'utilisation de la loi de Beer-Lambert qui ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante [69].