

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



Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras



Faculté Des Sciences et de Technologies

Département de science de la matière

MEMOIRE

En vue de l'obtention du

Diplôme de Magister

Spécialité: Chimie physique et analytique

Option: traitement des eaux et Environnement

Thème

Eliminations des polluants spécifiques par adsorption
sur charbon actif et argile traitée et non traitée

Présenté par : M^{me} Bouacherine Souheila

Devant le jury composé de :

Président :	Mr A. K. Gouasmia	Pr. Université de Tébessa
Rapporteur :	Mr Y. Hamlaoui	M.C.A Université de S/A
Examineur :	Mr R. Rhamnia	Pr. Université d'Annaba
Examineur :	M ^{me} A. Benjeddou	M.C.A Université de S/A

Année universitaire : 2012 - 2013

Remerciements

Je remercie Dieu en premier lieu, qu'il soit loué pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **HAMLAOUI YUCEF** maître de conférence à l'université Chérif Messaidia de Souk-Ahras, mon encadreur. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la préparation du Magister. Professionnellement, j'ai beaucoup appris avec lui tout au long de ces années d'études, où à maintes reprises son expérience et ses conseils m'ont été d'une grande utilité. Je lui serai reconnaissante de la confiance qu'il m'a témoignée.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Gouasmia.A**, professeur au Département de Chimie de Tébessa qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **Rehamnia.R**, professeur au Département de Chimie d'Annaba, et particulièrement à M^{me} **Benjedou.A** maître de Conférences à l'Université de Souk-Ahras d'avoir accepté d'examiner mon travail.

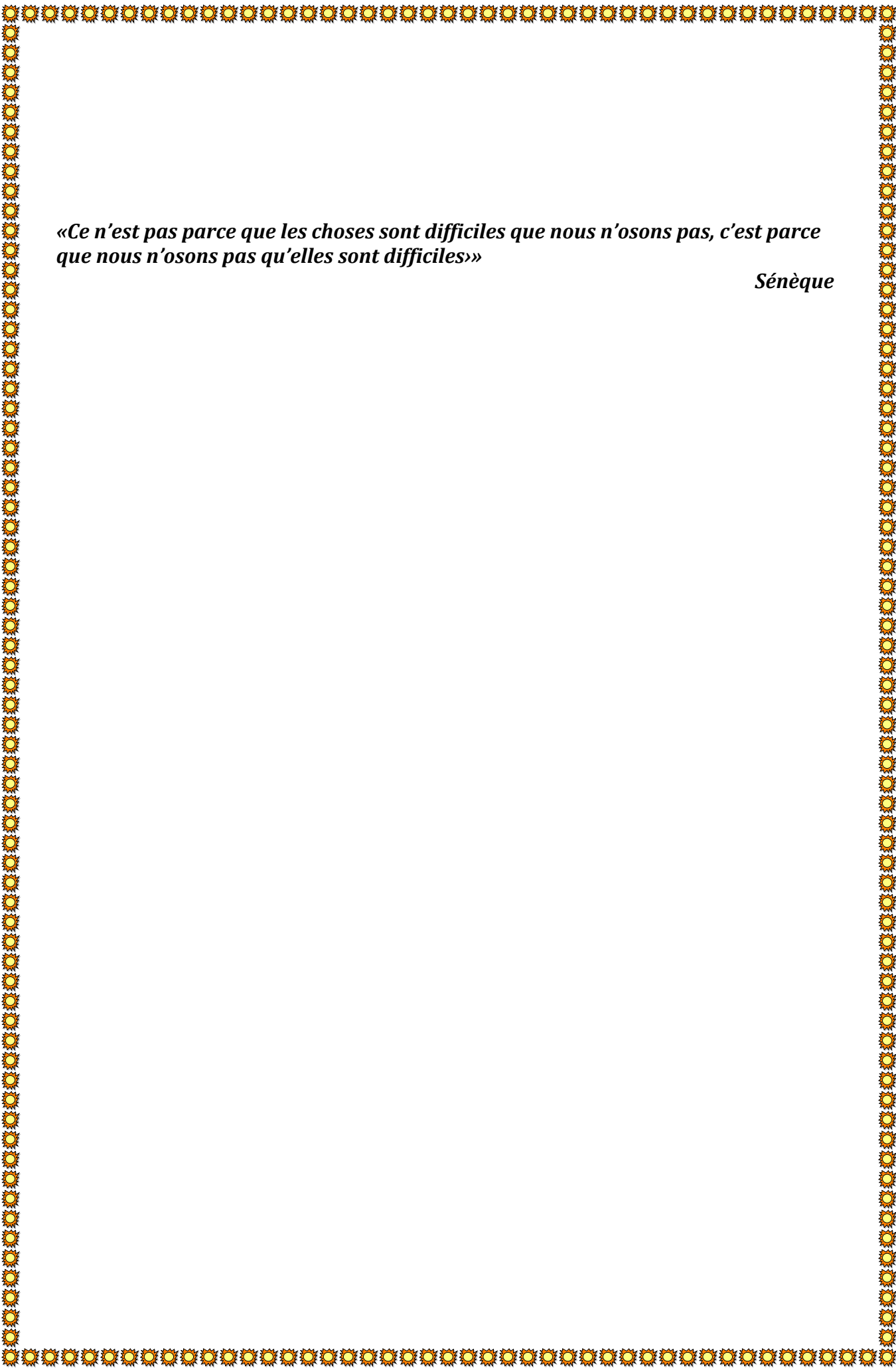
Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous le personnel de département de science et technologie en particulier le chef département M^{me} **Nait merzoug .A** et M^{me} **Khamar.R** sans oublié M^r **Athmani.A** pour leur précieuse aide et leur grande disponibilité.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout les membres du Laboratoire de chimie et de biologie, que j'ai côtoyé et qui m'ont facilité mon intégration au sein du groupe.

A toute ma promotion de magister 2009. Je n'oublie pas tous mes chers amis que j'ai croisés lors de cette aventure et que j'ai partagés avec eux des bons moments, autour d'un café ou d'un repas. Je vous remercie pour votre sympathie et vos encouragements

Je ne saurai également oublié tous ceux qui m'ont aidée à la réalisation de ce mémoire.

Enfin, mes réflexions vont vers moi-même mais comment puis-je m'exprimer? Alors, je dis juste un mot: La thèse? C'est déjà du passé. Et la suite?????????



«Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons pas, c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles»»

Sénèque

Dédicace

Après de longues années ce modeste manuscrit voit enfin le jour. Je le dédie à l'âme de mon père ; et à ma mère et ma grande mère qui m'ont très chers ; qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'encourager et mon autre moitié ; mon mari qui est toujours à mes côtés qui a su enrichir ce qui était en moi et qui a fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de mon moi profond.

*Et je ne pourrai oublier la prunelle de mes yeux, mon adorable fils **Sedik** qui savait toujours m'épanouir avec son petit sourire. Et enfin je le dédie à toute ma famille, mon frère mes deux petites sœurs sans oublié mes beaux parents et que ce manuscrit soit utile pour tous ceux qui en auront besoin.*

Résumé

Les procédés utilisant l'adsorption constituent souvent une technique complémentaire à une filière de potabilisation conventionnelle lorsqu'on veut éliminer les substances organiques, généralement à l'état dissous.

Nous avons étudié l'adsorption de cinq polluants acides à savoir l'acide acétique, acide citrique, acide formique, acide propanoïque et l'acide benzoïque par le charbon actif et le kaolin sous trois formes brut, activé et intercalé en solutions aqueuses. Nous avons été amenés à évaluer l'influence de paramètres réactionnels tels la masse d'adsorbant, temps d'équilibre et la température sur le rendement d'élimination des acides étudiés en solution. Les données cinétiques à l'équilibre montrent que le kaolin activé et intercalé fixe mieux les acides organiques que le charbon actif et le kaolin brut. En effet, l'intercalation du kaolin par le polymère conducteur (polyaniline) entraîne une amélioration de la texture poreuse du matériau, ce qui permet son utilisation dans l'adsorption des composés organiques.

Les isothermes d'adsorption des acides étudiés par le charbon actif et le kaolin sous différents états sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.

Mots clés : Charbon actif, kaolin, adsorption, temps, masse, température, isothermes d'adsorption.

Summary

Processes using adsorption are usually considered as a complementary technique to a conventional purification water process in particular to remove dissolved organic substances.

The aim of work is to study the adsorption of five organic acids pollutants such as acetic, citric, formic, propanoic and benzoic acid by activated coal and kaolin in its natural state, activated one and intercalated in aqueous solutions.

Then, the study was directed to evaluate the influence of reaction parameters such as adsorbent mass, contact time and bath temperature on the removal efficiency of acids by both adsorbent. The kinetic data show that the activated and intercalated Kaolin adsorbed better the organic pollutants than the activated coal. Indeed, the obtained results showed that the intercalation of the clay by polyaniline, synthesized in laboratory, improve the

texture of the material porous, which allows its use in the adsorption of organic components.

Finally, the adsorption isotherms of organic acids obtained on both adsorbent are described satisfactorily by the Langmuir model.

Key Words: activated Coal, Clay and Kaolin, adsorption and isotherm.

ملخص

يعتبر الادمصاص طريقة تكميلية في شعبة تنقية المياه لإزالة المواد العضوية المذابة. قمنا بدراسة ادمصاص خمسة احماض عضوية وهي: حمض الخل و حمض النتريك حمض النمل و حمض البروبانويك وحمض البنزويك عن طريق الفحم المنشط والكاولين على ثلاثة حالات: الخام، المنشط و الذي يحتوي على ركيزة التي تم ادراجها في محاليل حمض مائي.

قمنا بدراسة المتغيرات التالية: الكتلة، ووقت التوازن، درجة الحرارة و تأثيرها على إزالة الأحماض المعطيات الديناميكية عند التوازن تبين ان الكاولين المنشط يثبت الأحماض أكثر من الفحم المنشط والكاولين الخام.

اقحام البوليمير بولي انيلين يؤدي الى تحسين النسيج المسامي للمادة، و الذي يسمح باستعماله في ادمصاص المركبات العضوية.

الادمصاص المتساوي الحرارة للأحماض المدروسة و المثبة عن طريق الفحم المنشط و الكاولين المتواجد بعدة حالات مختلفة قد وصفت بشكل مرض عن طريق نموذج لونغمير.

المفاتيح: الفحم المنشط، كاولين، ادمصاص، الادمصاص المتساوي الحرارة.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	3
Références bibliographiques	9
CHAPITRE I : Généralités sur le phénomène d'adsorption	
I-1 Introduction	11
I-2 Types d'adsorption	12
1-2-1 Adsorption chimique	12
1-2-2 Adsorption physique	12
I-3 Cinétique d'adsorption	13
I-4 Spécificité de l'adsorption	13
1-4-1 Nature du solide	14
1-4-2 Natures du soluté	15
I-5 Description du mécanisme d'adsorption	15
I-6 Facteurs influençant l'adsorption	16
1-6-1 Temperature	17
1-6-2 Natures de l'adsorbant	17
1-6-3 Natures de l'adsorbat	17
1-6-4 Orientation des molécules	17
1-6-5 Surface spécifique	18
I-7 Isothermes d'adsorption	18
1-7-1 Classification des isothermes d'adsorption	19

1-7-2 Types d'isothermes	20
I-8 Les applications de l'adsorption	22
Références bibliographiques	23
CHAPITRE II : LES ADSORBANTS ET LES POLLUANTS	
II-1 Les adsorbants	24
II-1-1 Introduction	24
II-1-2 Principaux adsorbants	24
II-2 La pollution et les polluants organiques	38
II-2-1 La pollution des eaux	38
II-2-2 Les principaux types de polluants	40
II-2-3 Les acides organiques	41
Références bibliographiques	49
CHAPITRE III : Techniques expérimentales	
III-1 Introduction	53
III-2 Loi de Beer-Lambert	53
III-3 Spectroscopie UV-visible	54
III-3-1 Principe	55
III-3-2 Excitation électronique et groupements fonctionnels	56
III-4 La spectroscopie infra rouge (IR)	57
III-4-1 Définition	57
III-4-2 Principe	57
III-4-3 Préparation de l'échantillon	58
III-5 L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)	59

Références bibliographiques	61
CHAPITRE IV : Résultats et discussion	
IV-1 Caractérisation physico-chimique du charbon actif et du kaolin	62
IV-1-1 Composition chimique du kaolin brut	62
IV-1-2 Détermination des fonctions de surface du charbon actif	63
IV-1-3 Détermination de la teneur en eau du CA et du kaolin	63
IV-1-4 Détermination de la densité apparente	64
IV-1-5 Détermination du pH	65
IV-2 Propriétés spectrophotométriques des adsorbats	65
IV-3 Essais d'adsorption des adsorbats sur le charbon actif et le kaolin	68
IV-3-1 Cinétique d'adsorption	68
IV-3-2 Etude de l'influence de quelques paramètres de l'adsorption sur le charbon actif	68
IV-3-3 Etude de l'influence de quelques paramètres de l'adsorption sur le kaolin	73
IV-4 Etude des isothermes d'adsorption	81
IV-4-1 Résultats et discussion	81
IV-5 Caractérisation des adsorbants utilisés par IR	87
IV-5-1 Spectroscopie IR de kaolin brut	87
IV-5-2 Spectroscopie IR du PANI	88
IV-5-3 Spectroscopie IR du kaolin penté	89
IV-6 Analyse thermique par DSC	91
IV-7 Analyse thermogravimétrique ATG	92

Références bibliographiques	94
CONCLUSION GENERALE	96
ANNEXES.	

LISTE DES ABREVIATION

AA _{COOH} :	Acide acétique
AC _{COOH} :	Acide citrique
AF _{COOH} :	Acide formique
AP _{COOH} :	Acide propanoïque
AB _{COOH} :	Acide benzoïque
AO :	Acides organiques
ATG :	Analyse thermogravimétrique
CA :	Charbon actif
C _e :	Concentration à l'équilibre
C _i :	Concentration initiale
COK :	Complexes organo-kaolin
CEC :	Capacité d'échange cationique
CO :	Couche octaédrique
CT :	Couche tétraédrique
DD :	Djébel-Débegh
DJA :	Dose journalière administrative
DSC :	Analyse calorimétrique différentielle
ES :	Émeraude-sel
IR :	Infrarouge
KA :	Kaolin activé
KP :	Kaolin penté
PAF :	Perte au feu.
PANI :	Polyaniline
Q _e :	Quantité adsorbée
UV :	Ultraviolet

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I :

Figure I.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

Figure I.2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

Figure I.3: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al

Figure I.4: Modèle d'adsorption de Langmuir

Figure I.5: Modèle d'adsorption de multicouche

CHAPITRE II:

Figure II.1: Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif

Figure II.2: Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres.

Figure II.3: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 : 1

Figure II.4: Structure d'une montmorillonite

Figure II.5: Modèle structurale l'illite

Figure II.6: Argiles fibreuses : Exemple de la palygorskite

Figure II.7: Modèle structural de kaolinite, a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de la couche de Kaolinite

Figure II.8: Structure d'une plaquette de kaolinite

CHAPITRE III :

Figure III.1: Principe de la loi d'absorptiomètre

Figure III.2: Schéma du dispositif expérimental

Figure III.3: Principe de la spectrophotométrie infrarouge

Figure III.4: Schéma d'une cellule DSC

CHAPITRE IV :

Figure IV.1: Détermination de λ_{\max} de a) Acide acétique b) Acide citrique c) Acide formique d) Acide propanoïque et e) Acide benzoïque.

Figure IV.2: Courbe d'étalonnage de a) Acide acétique b) Acide citrique c) Acide formique d) Acide propanoïque et e) Acide benzoïque.

Figure IV.3: Effet de la masse de charbon actif en poudre sur l'adsorption d'acide acétique.

Figure IV.4: Effet de la température de l'adsorption d'acide acétique sur le charbon actif.

Figure IV.5: Effet du temps de l'adsorption d'acide acétique sur le charbon actif.

Figure IV.6 : Effet de la température de l'adsorption d'acide acétique sur le kaolin activé.

Figure IV.7: Effet du temps sur l'adsorption d'acide acétique par le kaolin activé.

Figure IV.8: Montage de l'intercalation du kaolin par PANI.

Figure IV.9: Effet du temps de l'adsorption d'acide acétique sur le kaolin intercalé.

Figure IV.10: Effet de la température de l'adsorption d'acide acétique par le kaolin intercalé.

Figure IV.11: Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le CA à 25°C.

Figure IV.12: Isotherme de Langmuir d'acide acétique sur le CA à 25°C.

Figure IV.13: Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le KA à 25°C.

Figure IV.14: Isotherme de Langmuir d'acide acétique sur le KA à 25°C.

Figure IV.15: Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le KP à 25°C.

Figure IV.16: Isotherme de Langmuir d'acide acétique sur le KP à 25°C.

Figure IV.17: Le spectre IR du kaolin brut de Djebel-Debagh ($500-4000\text{cm}^{-1}$).

Figure IV.18: Spectre IR de la polyaniline : Eméraldine Sel ($500-2000\text{cm}^{-1}$).

Figure IV.19: Le spectre IR du kaolin penté par la PANI ($600-1500\text{cm}^{-1}$).

Figure IV.20: Le spectre IR du kaolin penté par la PANI ($500-4000\text{cm}^{-1}$).

Figure IV.21: Thermogramme DSC de la PANI-ES

Figure IV.22: Thermogramme DSC de Kaolin ponté.

Figure IV.23: Analyse thermogravimétrique de (a) PANI-ES et (b) Kaolin ponté.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I:

Tableau I.1: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

CHAPITRE II:

Tableau II.1: Principales caractéristiques du charbon activé

Tableau II.2: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces

Tableau II.3: Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.

Tableau II.4: Représentation des paramètres physico-chimiques d'acide acétique

Tableau II.5: Représentation des paramètres physico-chimiques d'acide formique

Tableau II.6: Représentation des paramètres physico-chimiques d'acide citrique

Tableau II.7: Représentation des paramètres physico-chimiques d'acide propanoïque

Tableau II.8: Représentation des paramètres physico-chimiques d'acide benzoïque.

CHAPITRE IV:

Tableau IV.1: Composition chimique du kaolin de Djebel-Debagh brut et activé en % massique

Tableau IV.2: Quantification des groupements oxygénés de surface par la méthode de Boehm

Tableau IV.3: Taux d'humidité de kaolin et du charbon actif

Tableau IV.4: La densité apparente de kaolin et du charbon actif

Tableau IV.5: pH de la solution de kaolin et du charbon actif

Tableau IV.6: Valeurs de λ_{\max} des adsorbats

Tableau IV.7: Effet de la masse du kaolin brut sur l'adsorption d'acide acétique à T=25°C et 24h.

Tableau IV.8: Effet de la température de l'adsorption d'acide acétique sur 0,2g de kaolin brut et 24h d'immersion.

Tableau IV.9: Effet du temps de l'adsorption d'acide acétique sur 0,2g de kaolin brut et T=25°C.

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industriel (hydrocarbures, phénols, colorants, acides organiques...) ou agricole (pesticides, engrais,...) est devenue actuellement un problème crucial et de grande inquiétude, puisque elle constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la coagulation-floculation, l'électrocoagulation entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide-liquide.

Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...), l'alumine activée, certaines résines macromoléculaires mais surtout les argiles en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts.

L'application du charbon actif en poudre ou en grains dans le domaine de traitement des eaux a commencé à se développer après la seconde guerre mondiale. Utilisé initialement durant la première moitié du siècle pour assurer la décoloration des eaux, le charbon actif a ensuite été employé pour ses propriétés adsorbantes dans le but d'éliminer les substances organiques dissoutes.

Actuellement, il est mis en œuvre dans de très nombreuses stations afin d'affiner la qualité des eaux. Associé de plus en plus souvent à d'autres méthodes de traitement, le charbon actif est utilisé à la fois comme matériau adsorbant et comme support bactérien en vue de l'abaissement de la teneur en matière organique et de l'élimination de la matière organique biodégradable.

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique. L'étude de leur réactivité est un enjeu majeur en Sciences de l'Environnement, avec des retombées importantes tant sur le plan fondamental qu'appliqué en particulier dans la gestion et la protection des ressources comme l'eau.

L'objectif de notre travail, est d'étudier l'adsorption sur le charbon actif et le kaolin brut, activé et penté de cinq polluants fréquemment présents dans les effluents industriels et domestique: acide acétique, acide citrique, propanoïque, formique, et benzoïque.

Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale, précédées d'une synthèse des travaux a recherche lié à ce thème.

La première partie est subdivisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre, est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption.
- Le deuxième chapitre sur les matériaux adsorbants et les acides organiques utilisés.
- Le troisième chapitre comporte les différentes méthodes d'analyses employées.

La deuxième partie rassemble les résultats expérimentaux réalisés sur des solutions. L'exploitation des résultats de l'adsorption, à savoir, les cinétiques de réactions et les isothermes d'absorption nous conduisent à déterminer les capacités d'élimination de ces polluants. L'influence d'autres paramètres sur l'adsorption ont été également étudiés tels que: la masse de l'adsorbant, le temps, et la température et la nature de l'adsorbat.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

Synthèse bibliographique

L'environnement, dans un contexte de qualité totale et de développement durable, est le véritable défi du 21^{ème} siècle. Ce défi implique non seulement l'étude et la mise au point de procédés d'assainissement, mais également, la prévention de la pollution de l'environnement. Les rejets polluants restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde. En particulier, la présence des matières organiques d'origine naturelle ou anthropique est la caractéristique des eaux de surface. Les substances organiques (pesticides, médicaments, colorants, solvants..) constituent généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux et à des concentrations supérieures à 1 mg/l [1]. Leur présence doit toujours être prise en considération car elles peuvent détériorer la qualité organoleptique de l'eau et conduisent par chloration à des composés organohalogénés souvent toxiques. L'adsorption des composés organiques sur les carbones activés est la résultante d'interactions complexes entre des forces dites électrostatiques et non électrostatiques. Ces interactions sont liées aux caractéristiques de l'adsorbant (structure poreuse et chimie de surface), du soluté et du milieu aqueux. Les charbons actifs ont largement démontré leurs performances quant à l'élimination des polluants organiques des eaux, que ce soit par la largeur du spectre qu'ils permettent de traiter ou par les très faibles concentrations qu'ils sont capables d'éliminer avec des rendements proches de 100%, ceci sans générer de sous-produits de traitement.

Les adsorbants peuvent se présenter soit sous forme de produits finement pulvérisés utilisables pour traiter l'eau dans un clarificateur ou en amont d'un filtre, sous forme de granulés. En pratique, il reste un adsorbant de choix pour son efficacité. Cependant, il présente l'inconvénient de présenter une performance limitée face aux composés polaires et nécessite une régénération complexe et coûteuse [2].

Dans ce contexte, il a été souvent montré que le charbon actif en poudre (CAP) donne d'excellents résultats pour l'élimination des colorants basiques. Des capacités de rétention élevées ont été obtenues pour les colorants cationiques, le Basic red 2GL et basic Yellow 21. Pour un temps de contact de 14 jours les capacités ont été respectivement de l'ordre de 390 mg/g et 1240 mg/g [3]. D'un autre côté, l'action du rayonnement UV, tant sur les composés organiques qu'inorganiques, a fait l'objet de nombreux travaux [4]. Ceci a permis de déterminer le degré d'efficacité de ce procédé dans leur cours d'élimination. Ainsi, l'application de cette technique a porté sur quelques types de composés tels que les

composés aliphatiques en général chlorés et bromés [5], les composés aromatiques non substitués en l'occurrence le benzène et les substitués tels que les aromatiques halogénés [6], phénols et les Halogénophénols [7] et les triazines [8].

En général, l'adsorption des acides organiques ou des phénols procède par l'intermédiaire de la sorption chimique par formation de carboxylate et de phénolate, respectivement [9,10]. Il faut ajouter que le chimisorption des diacides est très rapide et l'équilibre est atteint généralement après quelques minutes [11]. D'autres diacides sont rapidement adsorbés mais certains sites restent inaccessibles. Les isothermes observées à multi site sont dues au réarrangement complexe de la surface. Dans le cas des phénols, à de basses concentrations, l'isotherme suit l'équation de Langmuir. Cependant, l'augmentation de la concentration mène à une situation complexe et l'adsorption à multicouche doit être appelée comme il a été suggéré par plusieurs auteurs [10]. L'adsorption des composés phénoliques dépend de plusieurs paramètres et les effets inductifs ou mésomériques seuls des substituant, ne peuvent pas expliquer les mécanismes complexes. D'autres paramètres doivent être pris en considération comme la géométrie des molécules adsorbées [12,13].

Compte tenu des inconvénients rencontrés lors de la mise en œuvre du charbon actif, il est apparu intéressant d'étudier la rétention des substances organiques par adsorption sur des composés aluminosilicates souvent appelées les terres blanches (kaolin et bentonite). Ces travaux ont visé à préciser et à quantifier l'affinité des différents types d'argiles pour différentes catégories d'adsorbats dans des conditions de milieu définies. Cependant, la réactivité des argiles ne se limite pas aux composés organiques: la charge négative de ces minéraux favorise également la fixation des colloïdes minéraux électropositifs, principalement des oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, ou des gels mixtes silico-alumineux.

L'adsorption d'anions minéraux et organiques devient considérable: par exemple, les nitrates, sulfates, phosphates et carbonates ainsi que les anions d'acides organiques sont abondamment et fortement retenus. De même, la présence de poly hydroxydes métalliques sur les surfaces argileuses accroît leur affinité pour les colloïdes humiques, par le jeu de l'abaissement du caractère électronégatif de leur surface, et de l'accroissement de la couche d'hydratation. Actuellement il est admis que la bentonite possède des capacités d'adsorption beaucoup plus meilleures que le kaolin [14, 15,16].

Ainsi, il a été montré qu'une quantité optimale pouvait être déterminée pour une teneur donnée en substances organiques notamment pour les substances humiques. De même,

le pH a semblé conditionner fortement l'efficacité de l'adsorption des ces substances par des phénomènes d'ionisation des groupements fonctionnels et/ou celle de la surface de l'argile. Quant à la minéralisation de l'eau, son impact s'est traduit par une nette amélioration du rendement d'élimination des substances organiques, en prenant comme référence les résultats obtenus en eau distillée. L'effet promoteur de cations tels le calcium ou le magnésium pourrait être à l'origine de cette amélioration. L'évaluation des capacités d'adsorption dans le cas des différents milieux de dilution a confirmé ces résultats en l'exploitant grâce aux lois de Freundlich et de Langmuir. La capacité maximale d'adsorption a été observée pour l'eau moins chargée en chlorures et sulfates [17].

Au début des années 90, une nouvelle famille de matériaux est née connue sous le nom «Argile pontée». Ils sont caractérisés par la dispersion des feuillets de matériaux aluminosilicates de l'ordre du nanomètre dans les matrices polymériques. Ceci engendre une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du polymère, pour de faibles fractions en poids de la charge dispersée. Les argiles intercalées, dans lesquels la distance inter foliaire a été augmentée par l'insertion de polymère, mais où les feuillets restent face à face à des distances inférieures à 30 Angströms [18].

La modification des bentonites Algériennes s'est intéressée particulièrement aux pontages par des polycations à base d'Aluminium [19]. Les matériaux obtenus s'avèrent très stables thermiquement et se caractérisent par des grandes distances basales de (19A°) et des surfaces spécifiques très développées comprises entre 250-300 m²/g. D'autre part, Mehdi [20] a choisi de ponter des montmorillonites Algériennes par le polycation hydroxyde de chrome. Les résultats obtenus présentent des espacements basaux de l'ordre de 20 A° ; celle-ci décroît jusqu'à 15,5 A° à 500°C. Dans la deuxième partie de son travail, il a choisi de préparer mixtement de nouveaux matériaux à base de montmorillonites intercalées à la fois par des polycations de chrome et des molécules tensioactives de C.T.A.C qu'il a testé par la suite dans l'adsorption des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique d'Annaba.

A la même période, Dekoun et Fodil [21] se sont intéressés à intercaler ces mêmes types de bentonites purifiées préalablement par des polycations à base de fer qu'elles ont symbolisé par (PCBF). Par la suite, ils ont intercalés ces montmorillonites à la fois par un mélange de deux solutions pontantes PCHF et polyhydroxy-aluminiques (PCBA) et sont arrivés à espacer les feuillets jusqu'à des distances basales supérieures à 26A°. La deuxième partie de leur travail a été consacrée à des essais d'adsorption du pentachlorophénol par les

nouveaux adsorbants bentoniques préparés de types : Montmorillonites-Fe(OH)-CTAB. Dans le même contexte, la possibilité de fixation de l'ion métallique Cr(III) sur une montmorillonite sodique et pontée a été étudiée par Bakhti et al [22], Ils ont établi que le pouvoir de rétention du chrome augmente avec le pH, ce qui rapproche le mécanisme d'adsorption des cations du chrome sur une montmorillonite pontée de l'adsorption sur une surface d'oxyde amphotère (tél que Al_2O_3) plutôt que l'adsorption sur une argile non pontée.

L'adsorption des matières organiques en particulier les substances humiques SH sur les phases minérales (terre kaolinite) dépend du pH, de la concentration et la nature des composés humiques. En effet, la concentration des SH adsorbées sur une phase minérale augmente avec leur concentration dans le milieu. Toutefois, une forte adsorption des acides humiques AH de faible masse moléculaire Mw sur la phase minérale limite les possibilités d'adsorption des AH de Mw importante. D'autre part, des auteurs évoquent des mécanismes de réarrangement des molécules AH pendant lesquels des molécules de faible Mw peuvent être déplacées par des molécules de Mw plus importante [23].

Dans ce contexte, il a été montré que la kaolinite possède une capacité d'adsorption des SH beaucoup plus importante que celle du quartz (de l'ordre du g d'AH. kg^{-1}). Les substances humiques se fixent en surface des minéraux argileux et modifient leurs sites d'adsorption. Le pH du milieu influence aussi l'adsorption des AH sur la kaolinite [24,25]. Par exemple, la capacité d'adsorption maximale des AH sur la kaolinite varie de 1 $g.kg^{-1}$ à pH 9 jusqu'à 12 $g.kg^{-1}$ à pH 3. A pH neutre ou basique, la surface de la kaolinite est négativement chargée, les groupes carboxyliques et phénoliques des molécules AH se présentent sous forme ionisée. Dans ce cas, la répulsion électrostatique entre les deux structures réduit l'adsorption des molécules AH sur la kaolinite [26].

A notre connaissance très peu de travaux (voir nul) ont été consacré à l'adsorption de matières organiques sur une terre kaolinite pontée par insertion de métaux ou de composé organométalliques. Ceci est dû à une incertitude induite par la complexité du processus elle-même induite par la nature du support, la nature des adsorbats organiques, la nature des réactions organique-organique et organique-minéral.

Les travaux les plus importants ont été consacrés au pontage de la bentonite où il a été montré globalement que l'adsorption en mélange de deux solutés pentachlorophénol/AH (PCP/AH) par des argiles pontées organophiles préparée par intercalation avec trois solutions pontantes à base d'Aluminium, de Fer et de Titane [27] que l'adsorption du PCP

est influencée par la présence des AH dont l'hydrophobie et les poids moléculaires sont élevés. Ainsi que les résultats d'adsorption [28] des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fer(III), Al(III) et Cu(III) étaient que l'argile seule l'adsorption des matières organiques(MO) est en monocouche, alors qu'elle est en multicouche sur tous les trois autres systèmes.

Nguemtchouin [29] a utilisé deux argiles naturelles du Cameroun qui ont été utilisées comme adsorbants des composés terpéniques des huiles essentielles de *Xylopi aethiopica* et *Ocimum gratissimum* pour la préparation d'insecticides. Dans le but d'améliorer leur capacité d'adsorption, ces argiles ont été traitées par la soude et l'acide sulfurique. Elles ont également été modifiées par des solutions de polycations d'aluminium ou de fer de rapport molaire varié ainsi que par des cations d'alkyl ammoniums. Il ressort de la caractérisation que l'échantillon de Wak est majoritairement constitué de kaolinite, et celui de Maroua de montmorillonite. Le traitement par l'acide sulfurique et par les polycations métalliques entraînent une augmentation de la surface spécifique des argiles ; tandis que la soude et les cations d'alkyl ammoniums la réduisent fortement. La distance inter réticulaire des kaolinites reste inchangée après toutes les modifications.

La diffusion n'est pas le seul facteur limitant dans le processus d'adsorption des composés terpéniques. Les argiles-alkyl ammoniums présentent les plus grandes capacités d'adsorption des composés terpéniques malgré de plus faibles surfaces spécifiques. Tout ceci nous permet d'affirmer que face aux composés terpéniques, la capacité d'adsorption des argiles ne dépend pas uniquement de la surface spécifique mais également de l'espacement inter-foliaire de l'adsorbant ainsi que de l'affinité des molécules d'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbant.

Abidallah [30] a réalisé un nanocomposite polystyrène-kaolin en passant par une comptabilisation entre le polymère et l'argile. Cette étude a été consacrée à l'organo-fonctionnalisation de l'argile par diméthylsulfoxyde DMSO, puis par l'acétate de potassium. Les spectres IR de ces échantillons montrent en plus des bandes d'absorption du kaolin des bandes spécifiques aux molécules organiques utilisées, les spectres de diffraction des rayons X montrent que l'espacement des feuillets du kaolin augmente de 3.85 Å par rapport à l'argile de départ. Ce résultat qui prouve l'insertion des molécules organiques dans l'espace inter-foliaire du kaolin. Les spectres IR des nanocomposites montrent les bandes d'absorption du polystyrène et celles spécifiques au kaolin sans préciser la nature des interactions entre les deux phases.

La préparation de nouveaux adsorbants capables de lutter contre le dégagement de gaz toxiques du type Composés Organiques Volatils (COV). Ces matériaux ont été intercalés par du bromure de didodécyl diméthyl ammonium [31]. Cette intercalation entraîne une amélioration de la texture poreuse du matériau, ce qui permet son utilisation dans l'adsorption des Composés Organiques Volatils (COV). Les propriétés de rétention de tels matériaux envers les COV, comme le chlorobenzène, ont été évaluées par la détermination des isothermes d'adsorption en utilisant la méthode thermogravimétrique. L'étude des isothermes d'équilibre a montré que l'intercalation du bromure de didodécyl diméthyl ammonium pouvait améliorer l'adsorption du chlorobenzène de manière significative.

Références bibliographiques

- [1]-N. Seghairi, M. Koussa, S. Achour, Lar. J. ISS., 1112-3680, juin 2004.
- [2]-R.F Christman, R.A.Minear, Organics in lakes. In organic compounds in Aquatic Environments, J.P.Fant Ed Marcel Debber, New-York, 1971.
- [3]-G.Mckay and AL-Duri B.A.A., Colourage, 35, 24-28, 1988.
- [4]-M.Spechiar et al, Chem. Eng. Comm., 68, 99-117,1988.
- [5]-J. C.Milano, and J. L.Vernet, Chemos., 17, 71-963,1988.
- [6]-P.Boule, C.Guyon, A. Tissot and J.Lemaire, J. chim. Physi., 82, 16-513,1985.
- [7]-H. I. Joschek and S. I.Miller, J. Am. Chem. Soc., 88, 3273-3281, 1966.
- [8]-B. E. Pape and M. J. Zabik, J. Agri. Food. Chem., 20, 316-320, 1972.
- [9]-S. Tunesi, M. Anderson, J. Phys. Chem., 95, 33-99, 1991.
- [10]-U. Stafford, K.A. Gray, P. V. Kamat, A. Varma, Chem. Phys. Lett., 205, 55, 1993.
- [11]-D. Robert, J. V. Weber, Ann. Arbor. Sci. Publ., 499-528, 2000.
- [12]-J. Cunningham, G. AL-Sayyed, J. Chem. Soc., Faraday Trans, 86, 35-39, 1990.
- [13]-R. P. Hansen, R. P. Graig, J. Phys. Chem., 58, 212, 1954.
- [14]-M. Salman, M. Athar,U .Shafique, J. Eng. Env. Sci., 36, 263–270, Turkish, 2012.
- [15]-C. Theivarasu, and S. Mylsamy, Inter. J.Eng. Sci. Tech., 2, 6284-6292, 2010.
- [16]-B. Benguella, A. Yacouta-Nour, C. R. Chimie , 12, 762-771, 2009.
- [17]-S. Achour, N.Guergazi, Rev. Sci. Eau, 15, 649-668, 2002.
- [18]-A.Samakande, Use of the RAFT technique as an efficient method to synthesis well-defined polymer-clay nanocomposites, Thèse de doctorat, Université de Stellenbosch, 2008.
- [19]-O.Bouras, synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites pontées algériennes, Thèse de magister, Chimie Industrielle U.BLIDA, 1992.
- [20]-Y.Mehdi, Contribution à la préparation des bentonites intercalées avec un polycation hydroxylique de chrome, P.F.E Chimie Industrielle U.BLIDA, 1993.
- [21]-K.Dekoun et D.Fodil, synthèse, caractérisation et application des bentonites pontées à base de fer, P.F.E Chimie Industrielle U.BLIDA, 1993.
- [22]-A.Bakhti, Z.Derriche, A.Iddou, M.Larid , Eur. J. Soil Sci., 52,683-692, 2005.
- [23]-J. Hur and M. A. Schlautman, J.Coll.Int. Sci., 264, 313-321, 2003.
- [24]-J. Hizal, and R. Apak, App. Cla.Sci., 32, 232-244, 2006.
-

- [25]-J.Hur and M. A. Schlautman , J. coll. Inter. Sci., 277, 264-270, 2004.
- [26]-Jin Chul Joo, C. D. Shackelford and K. F. Reardon, J. Coll. Inter. Sci., 317,424–433, 2008.
- [27]-O. Bouras, Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2003.
- [28]-Z.Mecabih, S. Kacimi and B.Bouchikhi, Rev.sci.Eau 19, 23-31,2006.
- [29]-M.G.Nguemtchouin, Formulation d’insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et d’*Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2012.
- [30]-F.Abidallah, préparations et caractérisations de nanocomposites polystyrène/kaolin, mémoire de magistère, Université d’Oran Mohamed Boudiaf, 2008.
- [31]-I.Jarraya, S.Fourmentin, M.Benzina, J. Soc. Chim., 12,139-149, Tunisie 2010.

Chapitre I

Généralités sur le phénomène d'adsorption

I-1 Introduction:

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases: gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals.

Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide **adsorbant**, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé **adsorbat** [1].

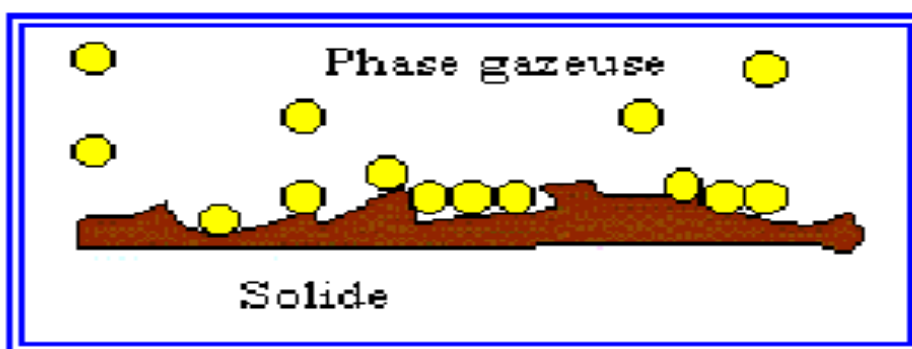


Figure I.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

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. L'eau est alors considérée comme une solution diluée pour laquelle se produira une adsorption préférentielle d'un soluté par rapport aux autres solutés du mélange.

I-2 Types d'adsorption:

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

1-2-1 Adsorption chimique: (ou chimisorption) [2]

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol. D'après WEBER [3], l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon.

1-2-2 Adsorption physique: (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [4,5]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau I.1: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche

I-3 Cinétique d'adsorption :

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

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [6]. Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [7].

I-4 Spécificité de l'adsorption :

L'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté; le solvant peut avoir éventuellement une influence. Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbantes vis à vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées.

La question se pose donc de justifier cette spécificité, d'expliquer pourquoi un solide donné est susceptible d'adsorber certains corps plus que d'autre. Pour répondre à cette question on se base sur deux facteurs la nature du solide et celle du soluté.

1-4-1 Nature du solide:

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possédant des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, Nature des cations liés, saturation de la surface par des molécules organiques...). Ainsi pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible. Par conséquent, seuls les matériaux possédant une surface étendue constitue de bons adsorbants. Ce sont par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de division ou de dispersion élevé).

Parmi les adsorbants utilisés en pratique citons en premier lieu les différentes espèces de charbons adsorbants spécialement préparés (charbon de bois, d'os, etc..). Ils peuvent acquérir une porosité très développée et, par conséquent, une très grande surface des pores. Ainsi, 1g de bon charbon adsorbant (charbon actif ou activé) à une surface poreuse interne de 400 à 900 m².

En plus de la surface totale des pores, la nature de la porosité, c'est à dire la proportion des pores de telles ou telles dimensions, joue un rôle essentiel dans les processus d'adsorption. M. Doubinine et al [8] ont élaboré les méthodes d'études de la structure fine des pores des adsorbants et montré l'importance de cette structure pour leur pouvoir adsorbant dans diverses conditions.

En plus des charbons actifs, on utilise comme adsorbants d'autres substances très poreuses ou fortement dispersées, comme le silicagel, l'alumine, le kaolin et certains aluminosilicates. Leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs, par contre, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible). On peut également mentionner les résines anioniques à forte porosité. Toutefois, ces résines ont une moindre surface spécifique et doivent en partie leur activité vis-à-vis des substances polaires (telles que: acides humiques, détergents anioniques), à leur charge ionique, ce qui les distinguent des autres adsorbants.

Ainsi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonite par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m²/g, En plus des adsorbants naturels déjà mentionnés, de nouveaux adsorbants sont développés.

1-4-2 Natures du soluté:

Puisque les forces de Van Der Waals sont responsables de l'adsorption, on peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, et ceux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés. C'est effectivement le cas avec une oléfine par exemple. Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons.

De même les composés saturés sont faiblement adsorbés. L'ordre habituel d'adsorbabilité sur l'alumine est: acides et bases > alcools et thiols > aldéhydes et cétone > dérivés halogènes et esters > hydrocarbures non saturés > hydrocarbures saturés.

Pour des composés aromatiques, l'ordre d'adsorbabilité sur l'alumine pour les groupements fonctionnels suivant est:

$\text{COOH} > \text{CONH}_2 > \text{OH} > \text{NH}_2 > \text{NH-CO-CH}_3 > \text{CO}_2\text{-CH}_3 > \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 > \text{NO}_2 > \text{OCH}_3 > \text{H}$ [9].

Puisque l'enchaînement par liaison hydrogène avec l'adsorbant joue un rôle important dans l'augmentation des possibilités d'adsorption, on peut supposer qu'un enchaînement interne par liaison hydrogène dans un composé chimique diminue les possibilités d'adsorption.

Aussi, il est différent de la plupart des autres adsorbants et cette différence vient probablement du fait qu'il ne possède pas de groupements polaires ou de groupement pouvant participer à un enchaînement par liaison hydrogène. Seule la polarisabilité du composé est importante puisque les composés aromatiques sont généralement beaucoup plus polarisables que les composés aliphatiques.

En conclusion on peut dire que chaque adsorbant a une aptitude particulière vis-à-vis d'un composé donné.

I-5 Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.2 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.

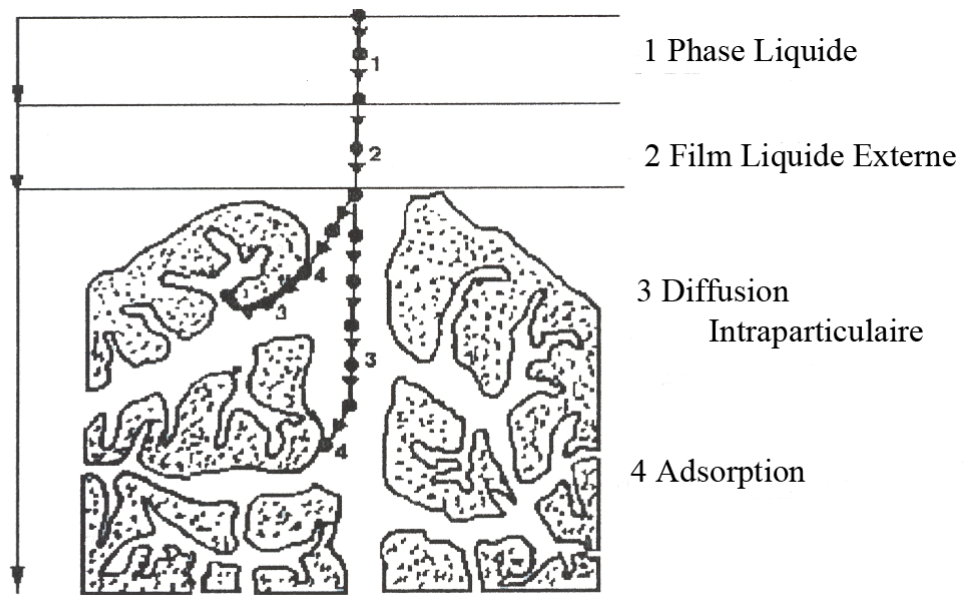


Figure I.2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [10].

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

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

I-6 Facteurs influençant l'adsorption : [11,12]

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

1-6-1 Température :

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

1-6-2 Natures de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

1-6-3 Natures de l'adsorbat :

Pour qu'il y'ait 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 solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

1-6-4 Orientation des molécules:

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H.

1-6-5 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.

I-7 Isothermes d'adsorption:

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

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

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution.

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m \dots \dots \dots (I.1)$$

Où :

C₀: concentration initiale du soluté adsorbant en (mg/l);

C_e: concentration d'acide à l'équilibre dans la solution en (mg/l);

m : masse de l'adsorbant;

Q_e: quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g);

V : volume de la solution (l).

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

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir aux à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour

l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches.

1-7-1 Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.3 présente cette classification.

Types ou groupes principaux ↓	Groupes ⇒				
	1	2	3	4	Max
S					
L					
H					
C				-	-

Figure I.3: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [13].

➤ Type S:

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

➤ Type L:

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

➤ **Type H:**

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

➤ **Type C:**

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

1-7-2 Types d'isothermes :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté ($Q_e = f(C_e)$) dans un solvant à une température donnée, nous citons ci-dessous les deux principaux types :

- **Isotherme de Langmuir : [14]**

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse.

Langmuir postule que la masse du gaz adsorbée par unité de surface tend vers limite, lorsque la pression du gaz devient grande. Dans ces conditions, le solide est recouvert d'une couche monomoléculaire de gaz (Figure I.4).

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$Q / Q_m = K.C_e / 1 + K.C_e \dots \dots \dots (I.2)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/Q = 1/Q_m + 1/K.Q_m \cdot 1/C_e \dots \dots \dots (I.3)$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K.Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

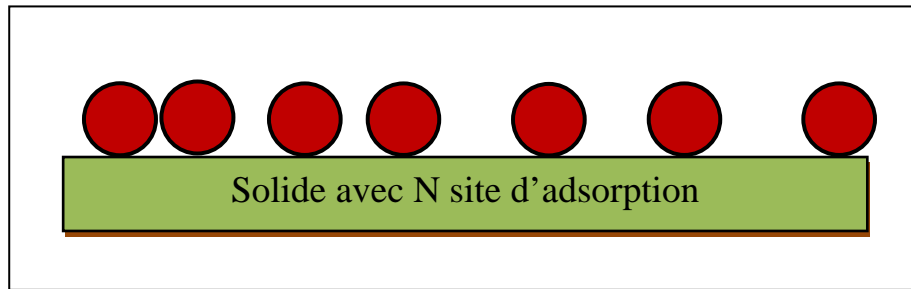


Figure I.4: Modèle d'adsorption de Langmuir

- **Isotherme de Freundlich: [15]**

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme :

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \dots\dots\dots (I.4)$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et **1/n_f** : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e \dots\dots\dots (I-5)$$

En traçant **Ln Q** en fonction de **Ln C_e**, on obtient une droite de pente **1/n_f** et d'ordonnée à l'origine **Ln K_f**

A ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (Figure I.5)

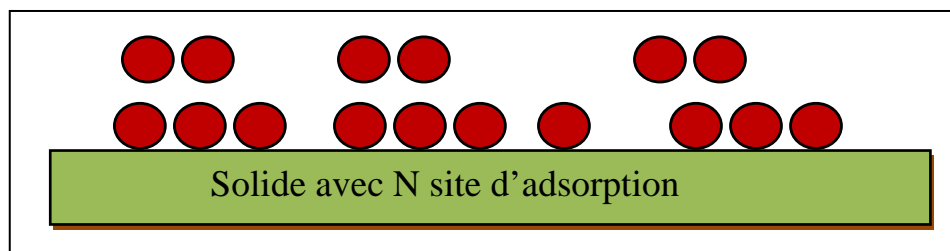


Figure I.5 : Modèle d'adsorption de multicouche

I-8 Les applications de l'adsorption:

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Nous avons déjà rappelé que le phénomène d'adsorption des substances réagissantes par un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés ou souillures. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz [16], qui permet de sauver des milliers de vies humaines. De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution; par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc....), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silicagel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau.

De même on peut récupérer de l'or qui se trouve dans une solution aqueuse sous forme d'un complexe de chlorure d'or III par adsorption sur une alumine, silice, kaolin.

Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface.

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes.

L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.

Références bibliographiques

- [1]-P.W. Atkins, physical chemistry, 5th Edition, Oxford University press, Oxford, 25-30 1994.
- [2]-R.N. Young, R. Galven-Cloutier, P. Wity, Cana. Geot. J., 25, 33-45, 1993.
- [3]-W. J. Weber., B. M. Vanvliet., Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor., 1, 15, 1980.
- [4]-C. D. S. Tomlin, The pesticide manual, a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11^{ème} edition, 68-125, 1997.
- [5]-La Franque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. Phytoma, Phys. Chem., 9, 5-49, 1993.
- [6]-D. Guignard, L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique, Edition Eyrolles, 85-96, Paris, 1992.
- [7]-E.G. Dégréement, Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physico-chimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 1996.
- [8]-M. Dubinin, M.M. Radushkevich, L.V. Chem. Zentr., 3, 24-75, 1955.
- [9]-N. Bougdah, étude de l'adsorption de micropolluants Organiques sur la bentonite, mémoire de magister, Université de Skikda, 2007.
- [10]-W.J. Weber, B.M. Vanvliet, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire, 55, 80-115, 1998.
- [11]-W.W. Echenfelder, technique de documentation, 26-125, Paris, 1982.
- [12]-B. Adams, H.C. Thomas, Am. Chem. Soc., 8, 79-86, 1944.
- [13]-C. H. Giles, T. H. Macewan, D. Smith, J. Chem. Soc., 3973-3993, 1960.
- [14]-I. Langmuir, modelisation of adsorption, Phys. Rev., 6, 1361-1403, 1915.
- [15]-H. Freundlich, An adsorption in solutions, Phys. Chem., 8, 89-146, 1906.
- [16]-V. Kirev, cours de chimie physique, Edition Mir. Moscou URSS, 720, 1975.

Chapitre II

Les adsorbants et les polluants

II-1 Les adsorbants :**II-1-1 Introduction :**

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

Il se fabrique environ 150 000 t.an⁻¹ de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an⁻¹ de charbons actifs, 75 000 t.an⁻¹ d'alumines activées, 400 000 t.an⁻¹ d'argiles et 25 000 t.an⁻¹ de gels de silice.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolithes sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant, sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- Porosité interne;
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac;
- Masse volumique de la particule;
- Masse volumique réelle;
- Surface spécifique des pores;
- Rayon moyen des pores.

II-1-2 Principaux adsorbants :**a) Charbons actifs :**

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique.

Sur le tableau II.1 sont regroupées quelques caractéristiques des charbons activés.

Tableau II.1: Principales caractéristiques du charbon activé [1].

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05mm Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé.

L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques...). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons.

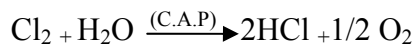
➤ **Principales applications :**

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [2]

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.

- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- l'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :



Ainsi, on effectue la décoloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès. Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par : un faible coût dynamique et une mise en œuvre simple.

➤ **Production et activation du charbon :**

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles.

Nous rappelons de façon très brève les étapes de production de cet adsorbant [3,4]:

- Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc.
- La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 °C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.
- L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 °C environ.

Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O) à des températures élevées. Le produit final possédera un ensemble de paramètres, au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface, essentiels dans le processus d'adsorption).

➤ **Structure du charbon actif :**

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (Figure II.1). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de

carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [5]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [6,7].

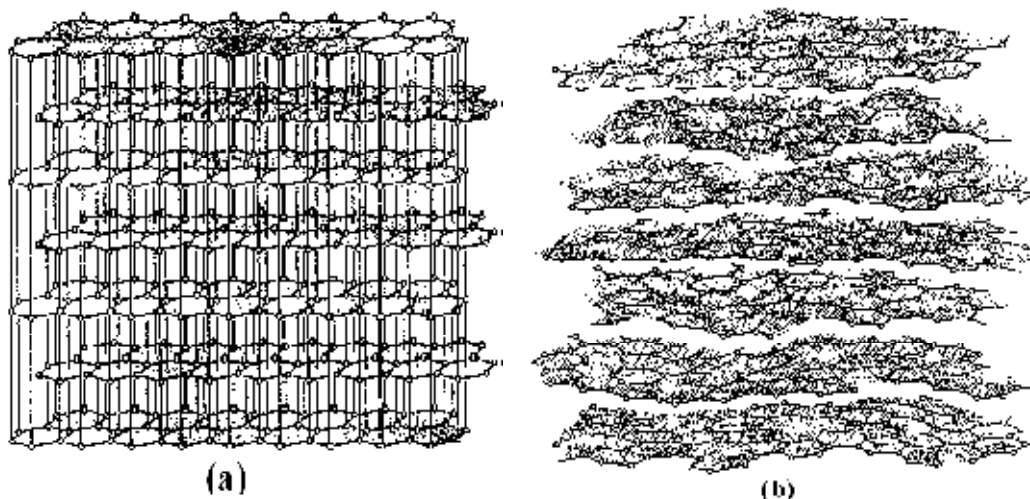


Figure II.1: Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif [3].

➤ **Texture du charbon actif :**

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores [8]. Il s'agit des :

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m²/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m². g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.
- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

➤ **Propriétés superficielles du charbon actif :**

Comme il a été suggéré précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline a engendré la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation [3,6]. Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soient les propriétés acides du charbon (type L), soient les propriétés basiques (type H). Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones .

➤ **Fonctions de surface :**

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres.

Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique.

Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques (interactions π - π ,...) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants.

b) ARGILE :

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres [9]. L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale (Al_2O_3 , XSiO_2 , YH_2O).

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par [10, 11] :

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

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc....) et de certaines impuretés [12, 13].

Les impuretés sont constituées de :

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

➤ Structure de minéraux argileux :

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

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de **Tétraèdres** siliceux SiO_4 et d'une couche d'**octaèdres** alumineux, ferrifères ou magnésiens (2 :1 ou 1 :1) (figure II.2).

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [14]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et

tétraédrique O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet.

L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire (figure II.3).

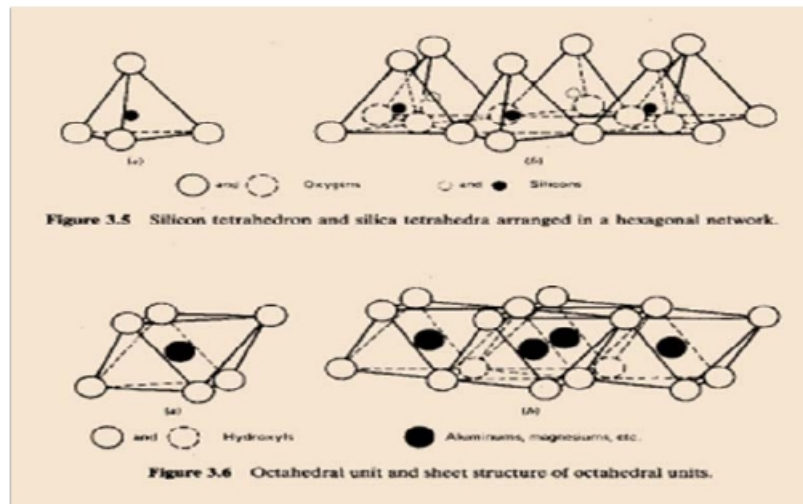


Figure II.2: Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres.

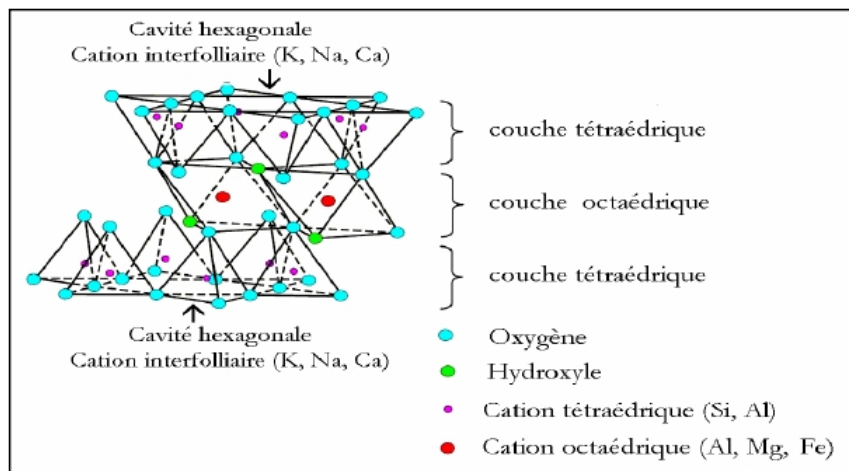


Figure II.3 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :1.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{+3} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure dénommée di octaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle tri octaédrique.

➤ **Classification des argiles :**

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [15].

• **Les montmorillonites (1/1, $d=10\text{\AA}$) :**

Ce sont des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10\AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [16].

L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), des minerais au moins 75% de cette argile porte l'appellation commerciale de bentonite.

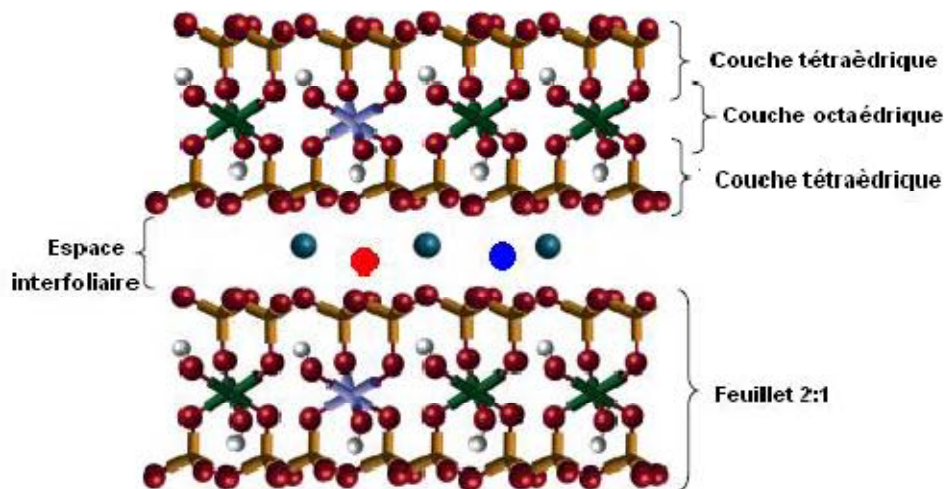


Figure II.4: Structure d'une montmorillonite

• **les illites (2/1, $d=10\text{\AA}$):**

Les illites sont des silicates micacés à 3 couches; au-dessus et en dessous de chaque couche d' $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique se trouve une couche de SiO_4 tétraédrique. Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes. Association d'une CO (alumineuse) et deux CT (siliceuses). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace inter-foliaire afin de compenser le déséquilibre des

charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de K^+).

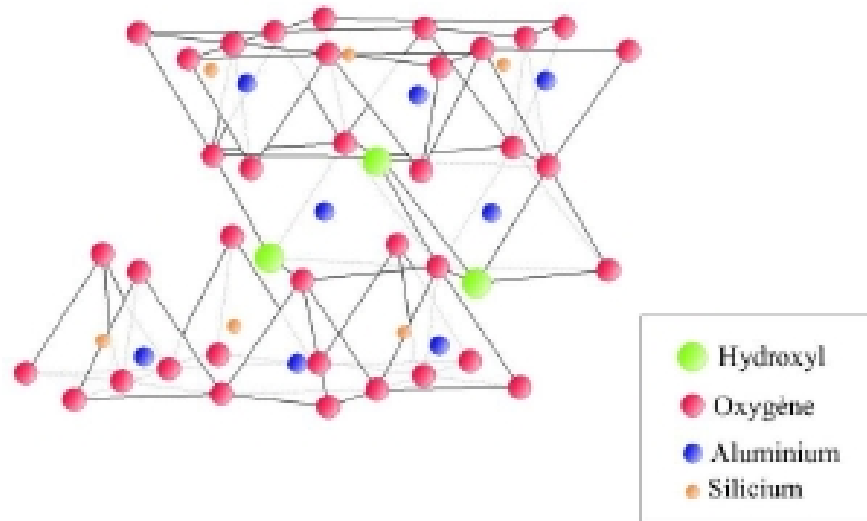


Figure II.5: Modèle structurelle l'illite [17].

- **les argiles fibreuses:**

Sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés (figureII.6); elles sont souvent magnésiennes. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulгите ou paligorskite. On les trouve dans les milieux confinés.

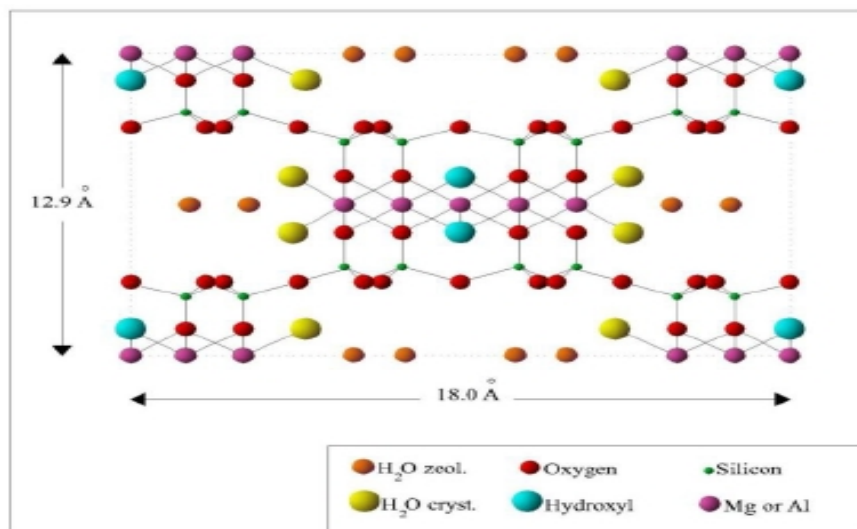


Figure II.6: Argiles fibreuses : Exemple de la palygorskite [18].

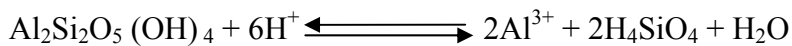
- **La kaolinite (1/1, d=7Å°) :**

De formule de base : $2\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la plus pauvre en silice à deux couches ; dans le feuillet élémentaire, une couche de $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO_4 tétraédrique. Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al_2O_3) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité.

Les feuillets sont à peu près fixes les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles; les possibilités de gonflement, le pouvoir absorbant des bases sont donc réduits.

Les kaolinites sont donc très résistantes à la chaleur. Pas de substitution dans les couches, le feuillet est neutre. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ces cristaux sont souvent grands (jusqu'à 15 μm).

L'équilibre de dissolution de la kaolinite en milieu aqueux acide qui libère de l'aluminium sous forme Al^{3+} est comme suit :



La kaolinite de couleur blanche neigeée grasse au toucher, savonneuse, plastique.

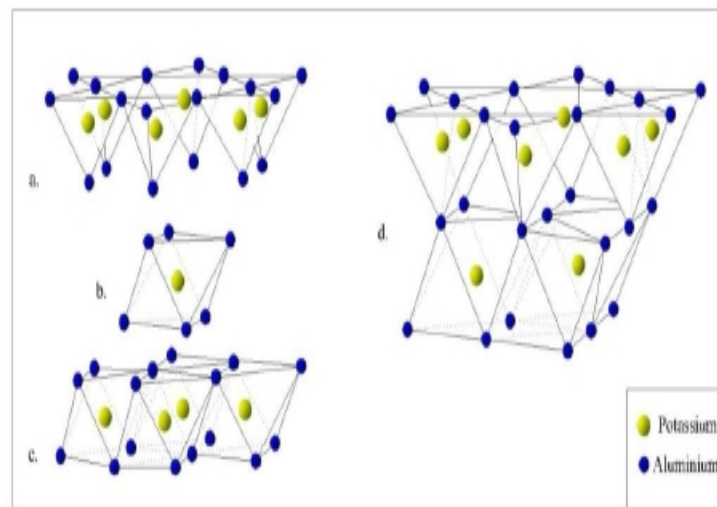


Figure II.7: Modèle structural de kaolinite, a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématisé de la couche de Kaolinite [17].

▪ **Structure du kaolin :**

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

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

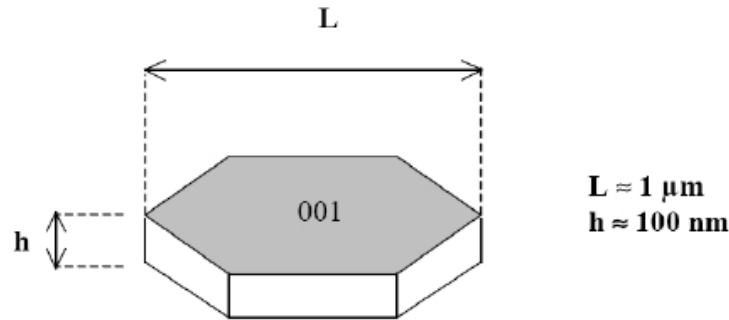


Figure II.8: Structure d'une plaquette de kaolinite [19].

▪ **Domaines d'application des kaolins :**

Les applications industrielles du kaolin sont nombreuses [20, 21] :

Parmi les industries qui utilisent les kaolins sont l'industrie papetière, l'industrie céramique et le domaine pharmaceutique.

▪ **Complexes d'intercalation dans les kaolinites :**

Les kaolinites et d'autres minéraux du sous groupe des argiles TO bien qu'étant non gonflantes, peuvent intercaler certains composés organiques et inorganiques [22].

Les composés pénètrent dans l'espace inter-foliaire des feuillets de kaolinite et l'espace inter-feuillet augmente en passant de 0,72 nm à 1,0 -1,05 nm. Les espèces ayant pénétré qui ont brisé les fortes forces d'interaction électrostatiques et de type Van Der Waals qui retiennent les feuillets TO pourraient former des liaisons H avec les hydroxyles et oxygènes des surfaces internes.

Les hydroxydes basaux sont de pauvres donneurs de protons. Ils ne peuvent former de liaisons hydrogène qu'avec des bases très fortes comme les groupements NH_2 de l'hydrazine, le groupement $\text{C}=\text{O}$ (et dans une certaine mesure aussi les groupements NH_2) de l'urée ou de plusieurs amides, le groupement NO de l'oxyde-N-pyridine, et le

groupement S=O du diméthyle sulfoxyde (DMSO). Le groupement S=O peut se lier aux hydroxyles de la surface interne soit par le S ou par O. Dans tous les cas, la paire d'électrons seuls du groupement fonctionnel accepteur de proton pointe vers les hydroxyles et la liaison H est obtenue.

De forts donneurs de proton comme le groupement NH₂ dans l'urée ou les amides, peuvent former des liaisons H avec des oxygènes localisés sur le plan des oxygènes. Comme le plan des oxygènes est un très pauvre donneur de paire d'électrons, ces liaisons hydrogène sont très faibles.

➤ **Propriétés des minéraux argileux :**

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable [23].

Tableau II.2: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [10].

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

➤ **Charge des surfaces argileuses :**

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

▪ **La charge permanente :**

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

▪ **La charge variable :**

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

▪ **Capacité d'échange cationique :**

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

Tableau II.3: Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.

Echantillons	CEC (meq/100g)
Kaolinite	1-3
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus importantes (dans la gamme de 80-150 meq/100g) parmi tous les minéraux d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique [24].

▪ **Surface spécifique :**

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m² ou cm² par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des feuillets qui n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité [25], lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à fur et mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

➤ **Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement :**

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci [26, 27]:

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl).
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

➤ **Transformations des minéraux argileux :**

Les minéraux néoformés ou hérités peuvent évoluer pour prendre un nouveau statut en équilibre avec le nouveau milieu. On distingue les transformations par dégradation (soustraction d'ions) et par agrégation (par fixation d'ions supplémentaires). Ces transformations ont lieu aussi bien au cours de l'altération que de la diagenèse.

Ex.: Kaolinite -----> Chlorite

Smectites -----> Illite.

➤ **Gonflement :**

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet d'écartier les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement [28].

▪ Gonflement inter foliaire

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono moléculaires.

▪ Gonflement inter particulaire

L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argile. L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés.

Le degré d'hydratation dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contre ions, des énergies d'hydratation, la mise en jeu de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale. Il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs : Ba^{2+} Ca^{2+} Mg^{2+} Cs^+ NH_4^+ Rb^+ K^+ Na^+ Li^+ [29].

II-2 La pollution et les polluants organiques :

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [30].

II-2-1 La pollution des eaux :

Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, etc. Cette diminution de l' O_2 dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.
- La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des

substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels [31].

- Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation [32]. Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie [33].
- Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).
- La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé.

L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement [34].

➤ **La pollution naturelle :**

La teneur en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irrptions volcaniques,

des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions [35].

➤ **La pollution industrielle :**

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [36].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...).
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports).
- des métaux (traitements de surface, métallurgie).
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...).
- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques).
- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir [37].

II-2-2 Les principaux types de polluants :

Les matières organiques fermentescibles (MOF) constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires, en particulier). La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune.

Les acides organiques et leurs dérivés représentent une gamme étendue de substances. Dans l'industrie chimique, on les utilise pour la fabrication de produits chimiques de presque toute nature. Les acides organiques étant de structure variée, leur action toxique revêt des formes diverses. Ce sont en général des irritants primaires, l'intensité de leur action étant déterminée en partie par la dissociation de l'acide et sa solubilité dans l'eau. Certains peuvent causer de graves lésions tissulaires, similaires à celles provoquées par les acides minéraux forts. Ils peuvent avoir également une action sensibilisatrice.

Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques [38], mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de l'eau. Ils posent en effet des problèmes, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (Eutrophisation...), que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable.

Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [39].

La pollution des eaux par les composés organiques de synthèse (produits phytosanitaires) s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les processus de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire [40].

Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités : rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques.

II-2-3 Les acides organiques :

Un acide organique est un composé organique présentant des propriétés acides, c'est-à-dire capable de libérer un cation (ion chargé positivement) H^+ , ou H_3O^+ en milieu aqueux.

a) Acide acétique:

L'**acide acétique** (du latin **acetum**) ou **acide éthanoïque** est un acide carboxylique de formule chimique : $C_2H_4O_2$ ou CH_3COOH .

IL est utilisé depuis fort longtemps sous forme de vinaigre. Il est soluble dans l'eau. Il se présente sous forme liquide, incolore inflammable et hygroscopique. Il est plus efficace sur les levures et éventuellement les bactéries que sur les moisissures [41].

C'est un réactif très utilisé dans l'industrie, notamment comme additif alimentaire, en photographie, dans la fabrication de plastiques tel que le polyéthylène téréphtalate

(PET) ou l'acétate de cellulose, utile à la production d'acétate de vinyle (peintures, adhésifs) et de solvants organiques. L'acide acétique est produit de façon synthétique ou par fermentation bactérienne.

Aujourd'hui, la méthode biologique ne concerne plus que 10% de la production, mais elle demeure importante pour la fabrication de vinaigre car, dans la plupart des pays, la loi dispose que le vinaigre à usage alimentaire doit être d'origine biologique. Environ 75% de l'acide acétique destiné à l'industrie chimique est produit par carbonylation du méthanol. La production totale d'acide acétique est estimée à 5 Mt/an (millions de tonnes par an), dont environ la moitié vient des États-Unis.

➤ **Propriétés physico-chimiques : [42,43]**

Tableau II.4 : Représentation des paramètres physico-chimiques d'acide acétique

Paramètres	Valeurs
Formule brute	$C_2H_4O_2$
Masse molaire	$60,052 \pm 0,0025 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
pka	4,76 à 25 °C
Moment dipolaire	$1,70 \pm 0,03 \text{ D}$
Diamètre moléculaire	0,442 nm
T° fusion	16,64 °C
T° ébullition	117,9 °C
Solubilité	Miscible avec l'eau, l'acétone, l'alcool, le benzène, le glycérol, l'éther, le tétrachlorure de carbone; Pratiquement insoluble dans le disulfure de carbone Totalemiscible à l'hexane, au toluène
Masse volumique	$1,082 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (liquide, 20°C)
T° d'auto inflammation	465 °C
Point d'éclair	39 °C (coupelle fermée)
Limites d'explosivité dans l'air	5,4–16 %vol
viscosité dynamique	$1,22 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 25 °C
Point critique	4,53 MPa à 319,56 °C
Pression de vapeur saturante	1,5 kPa à 20 °C

➤ **Toxicité sur l'homme : [44]**

L'acide acétique et ses vapeurs ou aérosols sont caustiques et peuvent provoquer des brûlures chimiques de la peau, des yeux et des muqueuses respiratoire et digestive.

En milieu professionnel, les principales voies d'exposition sont les voies respiratoire et cutanée.

L'exposition par inhalation à des vapeurs ou des aérosols d'acide acétique provoque immédiatement des signes d'irritation des voies respiratoires. À une concentration de 10 ppm, les vapeurs d'acide acétique sont faiblement irritantes, alors que l'exposition à une concentration atmosphérique de 1 000 ppm n'est pas tolérable plus de 3 minutes.

➤ **Effets cancérogènes : [45]**

Une étude de mortalité rétrospective dans une cohorte de 1 359 salariés d'une usine de production d'acide acétique et d'anhydride acétique retrouve une augmentation du risque de mortalité par cancer de la prostate, sans effet dose réponse en fonction de la durée d'exposition.

b) Acide formique :

L'**acide formique** (appelé aussi **acide méthanoïque**) est le plus simple des acides carboxyliques. Sa formule chimique est CH_2O_2 ou HCOOH . C'est un acide faible qui se présente sous forme de liquide incolore à odeur pénétrante. Dans la nature on le trouve dans les piqûres de plusieurs insectes de l'ordre des hyménoptères, comme les abeilles et les fourmis, mais aussi sur les poils qui composent les feuilles de certaines plantes de la famille des urticacées (orties). Son nom vient du mot latin *formica* qui signifie fourmis, car sa première isolation a été réalisée par distillation de corps de fourmis. Sa dose journalière administrative (DJA) est fixée à 3 mg/kg de poids corporel [46].

➤ **Propriétés physico-chimiques : [47,48]**

Tableau II.5 : Représentation des paramètres physico-chimiques d'acide formique.

Paramètres	Valeurs
Formule brute	CH ₂ O ₂
Masse molaire	46,0254 ± 0,0015 g·mol ⁻¹
pka	3,751 (25 °C)
Moment dipolaire	1,425 ± 0,002 D
Diamètre moléculaire	0,381 nm
T° fusion	8,3 °C
T° ébullition	101 °C
Solubilité	1 000 g·l ⁻¹ (eau, 25 °C); miscible avec l'éthanol, l'acétone et l'éther
Masse volumique	1,22 à 25 °C
T° d'auto inflammation	520 °C
Point d'éclair	69 °C
Limites d'explosivité dans l'air	14–34 %vol
viscosité dynamique	1,57.10 ⁻³ Pa.s à 26 °C
Point critique	306,85 °C
Pression de vapeur saturante	42,6 mmHg (25 °C)
Point triple	281,45 K (8,3 °C) 23,6 mbar

➤ **Toxicité sur l'homme : [49, 50]**

Les expositions à l'acide formique se traduisent par d'importants effets irritants sur la peau et les muqueuses (oculaires et respiratoires).

L'acide formique pur ou en solution concentrée est fortement corrosif. L'ingestion est immédiatement suivie de douleurs buccales, rétro sternales puis abdominales et de vomissements.

Les complications risquant de survenir les jours suivants sont : une hémorragie digestive, une perforation œsophagienne ou gastrique, un choc, une acidose métabolique intense et/ou une coagulation intra vasculaire disséminée, une détresse respiratoire.

L'évolution ultérieure est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives, chez l'adulte, des intoxications sévères sont observées pour des prises supérieures ou égales à 30 grammes.

Les projections cutanées d'acide formique pur sont responsables de lésions caustiques locales sévères si une décontamination n'est pas rapidement réalisée. De même, les projections oculaires peuvent produire des opacités cornéennes définitives.

c) Acide citrique :

L'**acide citrique** est un acide alpha hydroxylé de formule $C_6H_8O_7$. Il est un produit naturel se trouvant dans les agrumes comme les citrons ou les oranges et dans de nombreux autres fruits. Il se forme aussi constamment comme produit intermédiaire dans le métabolisme du corps humain. En tant que conservateur et exhausteur de goût. Celui-ci est toujours utilisé comme additif lorsque le goût doit être frais et fruité, mais également, lorsque les produits doivent être conservés plus longtemps. Il est agressif et aussi utilisé comme détartrant pour les cafetières ou comme produit de nettoyage de toilettes. C'est pourquoi la loi prescrit les avertissements, irritant pour la peau et les yeux ou bien ne pas laisser à la portée des enfants sur les emballages [51].

➤ **Propriétés physico-chimiques:** [52]

Tableau II.6 : Représentation des paramètres physico-chimiques d'acide citrique.

Paramètres	Valeurs
Formule brute	$C_6H_8O_7$
Masse molaire	$192,1235 \pm 0,0075 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
pka	3,13 4,76 6,40
T° fusion	426 K (153 °C)
T° ébullition	Se décompose au-dessous du point d'ébullition à 175 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau $592 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ à 20 °C. Soluble dans l'éther, l'acétate d'éthyle; insoluble dans le benzène, le chloroforme. Soluble dans l'éthanol ($383 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ à 25 °C).
Masse volumique	$1,665 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (20 °C)
T d'auto inflammation	1 010 °C
Point d'éclair	100 °C
Limites d'explosivité dans l'air	0,28–2,29 %vol

➤ **Toxicité sur l'homme :** [53]

Dangereux en cas de contact avec les yeux (irritant) d'inhalation (irritant pour les poumons). Légèrement dangereux en cas de contact cutanée (irritant, sensibilisant), d'ingestion.

La quantité de tissus endommagée dépend de la durée de contact .Le contact avec les yeux peut entraîner la cornée dommages ou la cécité. Contact avec la peau peut causer une inflammation et la formation d'ampoules. Une sévère surexposition peut entraîner des troubles pulmonaires, étouffement, l'inconscience ou la mort.

L'acide citrique peut attaquer les dents et peut provoquer une dissolution de la floraison dentaire. Il favorise aussi l'absorption de métaux comme le plomb ou l'aluminium dans le sang. Cela peut porter atteinte à l'activité du cerveau, conduire à des troubles de mémoire et d'apprentissage mais également jouer un rôle dans les maladies neurodégénératives comme la maladie d'Alzheimer ou la maladie de Parkinson en détruisant des cellules du cerveau. Des maladies de reins et de foie peuvent également en être la conséquence. Les dommages dentaires causés par l'acide citrique sont certainement les plus fréquents puisque l'acide se trouve dans beaucoup de thés pour enfants, dans les thés glacés, dans les limonades et dans d'autres boissons tels que les jus de fruits. A une étape avancée, les dents sont devenues petites, abîmées et colorées.

d) Acide propanoïque :

L'**acide propanoïque** ou **acide propénoïque** (venant du grec "pion" voulant dire "gras") est un acide carboxylique saturé à 3 atomes de carbone. Les propionates se trouvent naturellement dans les aliments fermentés. Commercialement, ils peuvent être dérivés de l'éthylène et de monoxyde de carbone ou du propionaldéhyde, de gaz naturel ou de pâte de bois fermentée. Cet acide se présente sous la forme d'un liquide incolore Soluble dans l'eau, corrosif et à l'odeur désagréable [54].

➤ **Propriétés physico-chimiques : [55,56]**

Tableau II.7 : Représentation des paramètres physico-chimiques d'acide propanoïque

Paramètres	Valeurs
Formule brute	$C_3H_6O_2$
Masse molaire	$74,0785 \pm 0,0034 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
pka	4,87
T° fusion	-21 °C
T° ébullition	141 °C
Diamètre moléculaire	0,518 nm
Solubilité	Dans l'eau ; très bonne
Masse volumique	$0,99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
T° d'auto inflammation	485°C
Point d'éclair	54 °C (coupelle fermée); 57 °C (coupelle ouverte)
Limites d'explosivité dans l'air	2,1–12 %vol
Pression de vapeur saturante	495,5 Pa à 25 °C
Viscosité dynamique	$1.10^{-3} \text{ pa}\cdot\text{s}$
Point critique	54,0 bars, 338,85 °C

➤ **Toxicité sur l'homme :**

Selon des études récentes [57], une trop grande quantité d'acide propénoïque dans l'organisme pourrait être la cause de certains cas d'autisme régressifs.

Très dangereux en cas de contact cutané, et de contact avec les yeux (irritant), d'ingestion, d'inhalation. Liquide ou le brouillard de pulvérisation peuvent endommager les tissus, les yeux, la bouche et les voies respiratoires. Contact avec la peau peut provoquer des brûlures. L'inhalation du brouillard peut produire une grave irritation des voies respiratoires, caractérisée par une toux, la suffocation ou un essoufflement. L'inflammation des yeux est caractérisée par des rougeurs, des larmoiements et des démangeaisons. Inflammation de la peau est caractérisée par des démangeaisons, une rougeur, ou, occasionnellement d'ampoules.

e) Acide benzoïque :

L'**acide benzoïque**, de formule chimique **C₆H₅COOH** (ou C₇H₆O₂) est un acide carboxylique aromatique dérivé du benzène, il est peu soluble dans l'eau, Acide benzoïque est un blanc, cristallin (ressemblant à du sable), faible odeur agréable.

L'acide benzoïque et ses dérivés présentent des problèmes de toxicité et la DJA est fixée à 5 mg/ kg de poids corporel et par jour.

On trouve de l'acide benzoïque dans les plantes alimentaires en quantité notable dans la canneberge d'Amérique, dans une moindre mesure dans la poudre de cacao (Theobroma cacao) 0,06 mg·100ml⁻¹.

Parmi les principaux composés qui dérivent de l'acide benzoïque, on peut citer l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique plus connu sous le nom d'aspirine [58].

➤ **Propriétés physico-chimiques : [59, 60]**

Tableau II.8 : Représentation des paramètres physico-chimiques d'acide benzoïque.

Paramètres	Valeurs
Formule brute	C ₇ H ₆ O ₂
Masse molaire	122,1213 ± 0,0066 g·mol ⁻¹
p _{ka}	4,2
T ^o fusion	122,35 °C
T ^o ébullition	249 °C
Solubilité	dans l'eau à 20 °C : 2,9 g·l ⁻¹ , Bonne dans le chloroforme, l'éthanol et l'acétone
Masse volumique	1,3 g·cm ⁻³
T ^o d'auto inflammation	570 °C
Point d'éclair	121 °C (coupelle fermée)
Point critique	45,6 bars, 478,85 °C
Pression de vapeur saturante	à 25 °C : 0,1 Pa

➤ **Toxicité sur l'homme : [61]**

Le contact peut irriter les yeux avec de dommages oculaires, peut irriter la peau et provoquer une éruption cutanée, des rougeurs et sensation de brûlure au contact. L'inhalation de l'acide benzoïque peut irriter le nez, la gorge et les poumons. La substance pure est nocive par ingestion (douleurs abdominales, vomissements, etc.).

Références bibliographiques

- [1]-L. D Benefield, J.F. Judkins, B. L. Weand, Prendice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J) 07632, 510, 1982.
- [2]-J. Rodier, Mémento, technique de l'eau. 9ème Edition, 520, 1989.
- [3]-J. De Laet, Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation, Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université de Poitiers, 1988.
- [4]-M. Smisek, S. Cerney, J. Chem. Soc., 45, 89-246, Amsterdam, 1970.
- [5]-J. T. Cookson, Adsorption Mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, Edited by Chrisinsonoff P. N. and Ellerbush. F ; Ann Arbor science, USA, 210-238, 1978.
- [6]-J. S Matson and H. B. Mark, Activated carbon, Surface chemistry and adsorption from solution, Marcel Dekker, New York, 123-140, 1971.
- [7]-V. L. Snoyink and Weber W. J., J. Environ Sci. Tech., 1, 228-234, 1967.
- [8]-P. W. Atkins, adsorption at surfaces, in Physical chemistry Edited by Oxford University press, 8, 123-254, Oxford, 1978.
- [9]-S. Koulouchi, Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie, 2007.
- [10]-F. Pedro, Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol, Edition Masson, 522, 1994.
- [11]-M. Michel, Annuaire des minéraux du Canada, 123, 2003.
- [12]-G. Millot, Géologie des argiles, Edition Masson, 56-90, Paris. 1964.
- [13]-J. Fabries et A. Weisbord, Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre, 45, 289, 1991.
- [14]-S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tome 1 et 2, 184, 1982.
- [15]-N. Jozja, étude de matériaux argileux albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne, Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 2003.
- [16]-N. Zabbat, Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des alumino-silicates naturelles traitées, Thèse de magister, Annaba, 2000.

- [17]-G.Celso , J. Velho et C. Ramirez,Minerais industriels. Geologia, proprieolades, tratamentos, aplicações, especificações, produções mercados. Ed. Univ. De Aveiro, 591, 1998.
- [18]-H.Chambley,Clay Sedimentology, Springer- Verlan, Berlin, 623,1989.
- [19]-W.M.Carty,The colloidal nature of kaolinite, American Ceramic Society Bulletin, 77, 72-76, 2000.
- [20]-A. Decarreau, Matériaux argileux : Structures, propriétés et applications. La société française de minéralogie et de cristallographie, 99, 695-962, Paris, 1990.
- [21]-C.Y. Chen, G.S. Lan W.H. Tuan, J. Euro. Ceram. Soc., 9, 26-46, 2000.
- [22]-B.K.G. Theng,The chemistry of clay-organic reactions, London, Adam Hilger,88, 65-98,1974.
- [23]-G. Besson,A. Decarreau , A. Manceau , J. Sanz and H. Suquet ,Organisation interne du feuillet, Société française de minéralogie et de cristallographie,26,235, Paris,1990.
- [24]-J. M. Adams and S. Evans, Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales, U.K. 24 April 1978.
- [25]-K.S. Sing and J. Gregg, Adsorption: surface area and porosity, Edition Academy Press, New York, 23, 698, 1982.
- [26]-G. Didier,Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France.1972.
- [27]-A. Besq, Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles, Caractérisation aréométriques - Ecoulements en conduites axisymétriques, Applications aux activités du Génie Civil, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers France. 2000.
- [28]-B.Frédéric, Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris ,2001.
- [29]-S.Swartzen , Chem. Rev., 74 , 385-400, 1974.
- [30]-W.Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, lavoisier Paris, 120, Edition 1982.
- [31]-T. Robert , Station d'épuration eaux potables, eaux usées, Précis théorique et technologique, Tec et Doc Paris,1235, Edition lavoisier 1981.
- [32]-J. Rodier, Dégrèvement/Mémento technique de l'eau, Paris 1978.
- [33]-F. Berne, J. Cordonnier, Industrial water treatment, Edition Technologie, 23, Paris 1995.

- [34]-V.Springer Verla, Technologie des eaux résiduaires, 12, 234, Paris 1990.
- [35]-MG. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé-rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 26-56, France, 2001.
- [36]-Gérard Gros Claude, L'eau usage et polluants, tome II INRA, 123, 1999.
- [37]-R. Colas, La pollution des eaux, P U F, Paris 4^{ème} édition, 45-456,1977.
- [38]-J. Mayet, La pratique de l'eau, Paris 2eme édition ,78-123,1994.
- [39]-F. Edeline, Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5^{ème} édition cededoc, 52-1302, Liège 1993.
- [40]-VCH Verlags « Water », in Ull man's Encyclopedia of Industrial chemistry, 8, 1230-1560, 1995.
- [41]-[http://Fr.Wikipidia.org/wiki/Acide_acétique % C₃](http://Fr.Wikipidia.org/wiki/Acide_acétique_%20C3).Consultée le 16 juillet 2012.
- [42]-R. David R. Lide, Handbook of chemistry and physics, CRC, 89^e edition, 9-50, 16 juin 2008.
- [43]-M.Yitzhak , The Properties of Solvents, 4, England, John Wiley & Sons Ltd , 239, 1999.
- [44]-S.Kivity,E.Fireman,Y.Lerman, Late asthmatic response to inhaled glacial acetic.Thorax, 49,727-728 , 1994.
- [45]-MD.Whorton, J Amsel, J Mandel,Cohrt mortality study of prostate cancer among chemical workers. Am. J. Ind. Med., 33, 293-296. 1998.
- [46]-[https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_formique %25C3%25](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_formique_%20C3%25).Consultée le 8 février 2012.
- [47]-H.Robert . Perry et W. Donald . Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, USA, McGraw-Hill, 7^e éd., 2400 ,1997.
- [48]-Cragg ST - Aliphatic carboxylic acids, saturated: Formic acid in Bingham E, Cohrssen B, Powell CH (Eds) - Patty's toxicology. 5th ed., New York: John Wiley and Sons,57,693-699, 2001.
- [49]-Van Oettingen WF,The aliphatic acids and their esters: Toxicity and potential dangers,The saturated monobasic aliphatic acids and their esters, Arch. Ind.Health, 20, 517-531,1959.
- [50]-E. Bingham, B. Cohrssen, Powell CH (Eds), Patty's toxicology.5th ed., New York, John Wiley and Sons, 699-704, 2001.
- [51]-fr.wikipedia.org/wiki/Acide_citrique.Consultée le 9 mai 2012.
- [52]-www.reciprocalnet.org. Consultée le 12 décembre 2012.
- [53]-WM.Grant,JS chuman ,Toxicology of the eye. 3th edition.Springfieldd (ILL), Charles C Thomas, 1083, 1986.

[54]-J.Maryadele J. O'Neil, Ann Smith,E. Patricia . Heckerman et Susan Budavari, The Merck Index, An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biological, 13th edition, United States, merck & co. inc., 2564, 2350, 2001.

[55]-https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_propano%25C3%25AF. Consultée le 9 mai 2012.

[56]-[www.Properties of Various Gases](http://www.PropertiesofVariousGases.com) sur flexwareinc.com. Consultée le 12 avril 2010.

[57]-J.Stevenso, in The Lancet, Etude relatée dans le Monde, Université de Southampton, 7 septembre 2007.

[58]-www.rtlinfo/reporter.be RTL-TVI. Consultée le vendredi 5 février 2010.

[59]-https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_benzo%25C3%25AF. Consultée le 9 mai 2012.

[60]-www.substitution-cmr.fr/index.php%3Fid%3D111%26tx_klees. Consultée le 9 mai 2012.

[61]-www.les-additifs-alimentaires.com/E210.php. Consultée le 9 décembre 2012.

Chapitre III

Techniques expérimentales

III-1 Introduction :

Dans ce chapitre sont décrites les différentes méthodes d'analyses utilisées au cours de cette étude et qui peuvent être classées en deux groupes :

D'une part, celles qui permettent de caractériser les propriétés physicochimiques de la phase solide (les argiles) pouvant être étudiées à différentes échelles avec des méthodes appropriées. L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par spectroscopie infrarouge (IR) et la caractérisation des dépôts par une analyse quantitative des transitions en terme énergétique (DSC).

D'autre part, les méthodes permettant de connaître les propriétés de la phase liquide (les cinq types d'acides organiques) par l'analyse spectrophotométrie UV-Visible.

III-2 Loi de Beer-Lambert

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

$$A = \log I_0 / I = k c L \dots\dots\dots (III.1)$$

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 ($l.cm^{-1}.g^{-1}$)

C : Concentration massique du composé dosé (g/l)

L : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

On peut écrire : [1]

$$A = \epsilon C L \dots\dots\dots (III.2)$$

Avec :

$\epsilon = M k$: coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm),

Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux [1 ,2].

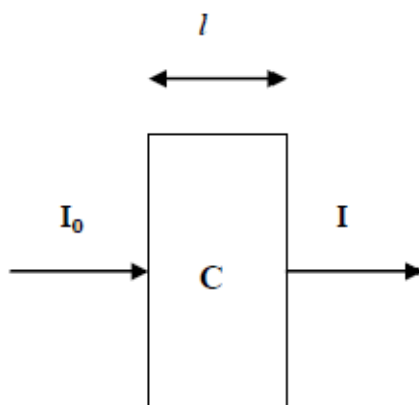


Figure III.1: Principe de la loi d'absorptiomètre

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

Dans la pratique, le faisceau optique est très convergent au niveau de l'échantillon et la géométrie du récepteur doit en tenir compte pour ne pas avoir d'effet néfaste lors de l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

La loi de Beer-Lambert ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante [3].

III-3 Spectroscopie UV-VISIBLE :

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement, d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer- Lambert.

Plusieurs techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction ente la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le visible à toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mètre en évidence sa présence (analyse qualitative) et en connaître la concentration (analyse quantitative).

Pour accroître les possibilités d'utilisation et dans certains cas la sensibilité, le domaine a été assez rapidement étendu à l'ultraviolet mais la construction de l'équipement s'en est trouvée être un peu plus complexe. Cette spectrométrie d'absorption est couramment appliquée en analyse minérale, et en milieu organique. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, par contre son exploitation pour l'analyse quantitative est intense, par application de la loi de Beer Lambert [1,4].

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.

Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation. Elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative [1].

L'absorbance, grandeur la plus utilisée, est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage $A = f(C)$.

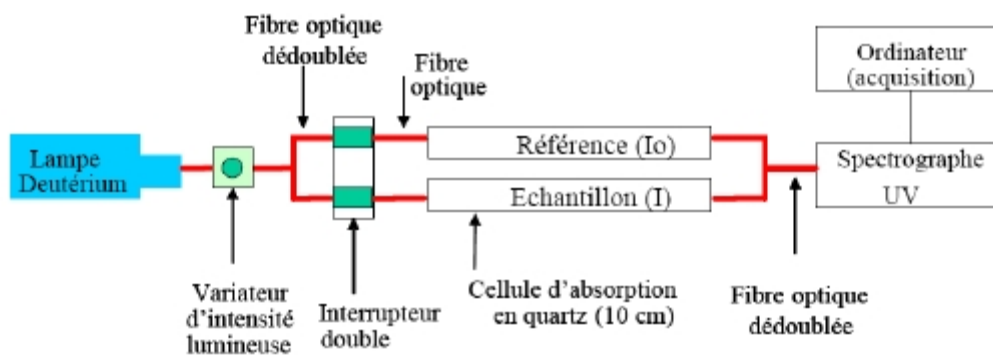


Figure III.2: Schéma du dispositif expérimental (vu de dessus) [5].

III-3-1 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 [4,1].

Pour tracer le spectre d'un produit en solution, on utilise généralement une cuve de verre, en quartz ou en silice, suivant le domaine considéré, l'épaisseur usuelle est de 1 cm mais, pour des solutions diluées, des cuves de 5 cm ou 10 cm sont couramment employées.

Les formes des cuves sont nombreuses, rectangulaires ou circulaires, toujours démontables pour des épaisseurs inférieures ou égales à 0.1 mm afin d'en permettre un nettoyage plus aisé.

Le plus souvent, l'échantillon est étudié en solution dans une cuve à faces parallèles. La concentration est donc le principal paramètre et, comme les coefficients spécifiques d'absorbance molaire sont en général très grands la solution est assez diluée (concentration de 10^{-2} à 10^{-6} g/l). Le choix des solvants est vaste, en particulier en ce qui concerne les hydrocarbures saturés. L'eau distillée est le solvant le plus utilisé si l'on doit travailler à des longueurs d'ondes inférieures à 230 nm.

III-3-2 Excitation électronique et groupements fonctionnels :

Lorsqu'un composé est exposé à des radiations lumineuses dans la région ultraviolette ou visible, il peut absorber une quantité spécifique d'énergie lumineuse. On dit que la molécule subit une excitation électronique, parce que certains électrons de la molécule sont projetés de leur orbitale normale (état fondamental) à une orbitale de niveau supérieur (état excité).

Pour un composé donné, l'énergie nécessaire à une excitation électronique doit correspondre à la différence d'énergie entre l'énergie de l'état fondamental et celle de l'état excité :

L'équation de Planck montre qu'un composé spécifique ne peut être excité qu'à une fréquence ou à une longueur d'onde bien précise.

Les électrons les plus facilement excitables dans un composé sont les électrons π des doubles liaisons et les électrons n, c'est-à-dire les doublets d'électrons libres sur la couche

périphérique des hétéroatomes (N, O, S). Ce sont donc les groupements fonctionnels dans un composé qui sont responsables de l'absorption d'énergie lumineuse par le composé.

- Les composés qui ne contiennent que des groupements fonctionnels simples absorbent la lumière ultraviolette. C'est le cas de la majorité des composés organiques **incolorés**.

Ex. : Acide acétique $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ $\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ nm}$

- Les composés qui contiennent plusieurs groupements fonctionnels conjugués absorbent la lumière visible. Ces composés sont évidemment **colorés**.

Ex. : Amaranthe (rouge) $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$

III-4 La spectroscopie Infra rouge (IR) :

III-4-1 Définition :

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

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

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

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [6] :

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

III-4-2 Principe :

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique.

Comme c'est souvent le cas, l'échelle de la transmittance, en ordonnée, est linéaire.

Le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} est porté en abscisse selon une échelle, elle aussi, linéaire.

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

L'apparition de spectromètre à transformé de fourrier relativement peu coûteux au cours de la dernière décennie a étendu le champ d'application de l'infrarouge moyen. Ce développement accru est la conséquence logique de l'amélioration du rapport signal/bruit et des limites de détections qui sont l'apanage des appareils interférométriques. Avant l'apparition de ce type d'appareil, le domaine de l'infrarouge moyen était réservé à l'analyse qualitative organique et à la détermination de structure, toutes deux basées sur les spectres d'absorption.

Actuellement, l'infrarouge moyen commence à être exploité dans l'analyse quantitative d'échantillons complexes, à la fois par spectrométrie d'absorption et d'émission [7].

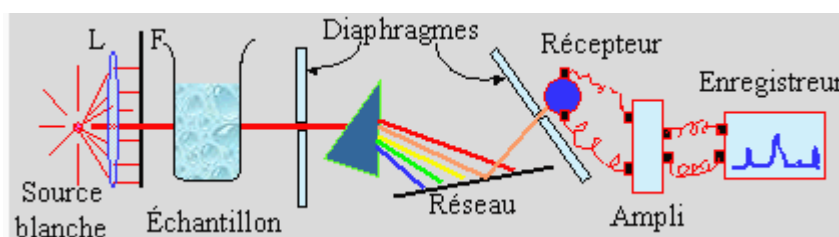


Figure III.3 : Principe de la spectrophotométrie infrarouge [8].

III-4-3 Préparation de l'échantillon :

Il est possible de faire des spectres de solides, de liquides ou de gaz. Suivant l'état de l'échantillon, on utilise soit des pastilles à base de KBr, soit des cuves, soit on dépose une goutte de liquide entre deux lames de KBr.

a)- Cas des solides

Pour les solides cristallisés, si on ne les dissout pas, on peut les mettre en suspension dans un liquide visqueux, dont les bandes sont aussi peu gênantes que possible, comme l'huile de vaseline. Un autre moyen d'étude, consiste à évaporer une goutte de solution concentrée sur une lame d'halogénure optiquement plane.

Mais le plus habituellement, on utilise la technique de pastillage. Une petite quantité de substance est triturée avec du bromure de potassium (ou chlorure alcalin) pur et sec. Le mélange homogène est ensuite comprimé sous une forte pression et sous vide, pour former une lame) face parallèles [9]. Cette lame ou pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

b)- Cas des liquides

Soit le liquide peu visqueux et volatil est introduit dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée, soit le liquide visqueux et peu volatil est déposé entre deux lames de KBr.

c)- Cas des gaz

Les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides .

III-5 L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

L'analyse DSC (*Differential Scanning Calometry*) est une technique calorimétrique différentielle, dont le principe repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin [10]. La DSC reste la technique la plus répandue pour la caractérisation des dépôts du fait qu'elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. En effet, l'appareil mesure le flux de chaleur (ou encore la puissance électrique) que l'échantillon doit recevoir en plus (ou en moins) par rapport à la référence (inerte) pour suivre le même programme de température, malgré les phénomènes dont il est le siège. Cette mesure s'effectue soit dans des conditions isothermes, soit en imposant une montée en température. La Figure III-4 représente le schéma de la cellule DSC. Cette technique nous permet d'obtenir des informations sur les transitions ou les transformations de phase et les chaleurs de réactions.

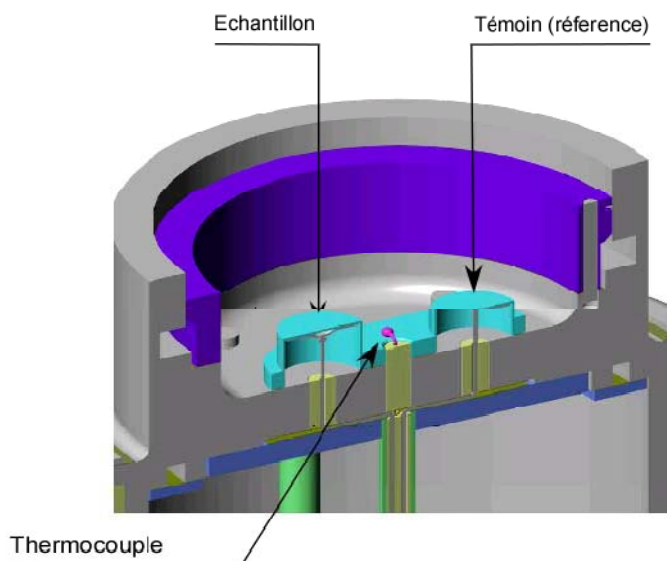


Figure III-4 : Schéma d'une cellule DSC.

L'appareil utilisé pour l'analyse est un Q100 de TA Instrument qui permet une analyse DSC conventionnelle ainsi qu'une DSC modulée plus performante pour détecter les faibles transitions. Cet appareil est doté d'un thermocouple qui contrôle la température du four et un système de refroidissement à l'azote permettant un refroidissement rapide et des lignes de base stables. Le balayage thermique (cycle de chauffage et refroidissement) est réalisé à 10°C par minute entre 30 et 550°C (température limite de l'appareil) sous atmosphère azotée.

Références bibliographiques

- [1]-F.Roussac et A.Roussac, Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes Edition Masson, 8, 253, 1981.
- [2]-Bernard Malin Grey technique de l'ingénieur, spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, 56.
- [3]-D.R.Browning, Méthodes spectroscopiques, Edition Masson et Cie, 132-256, 1974.
- [4]-Norman. Alligner, Chimie organique, 668-987 ,1992.
- [5]-E. Reyes Perez, Chimie multiphasique des pesticides dans l'air, distribution et photo réactivité, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 123, 2009.
- [6]-A.Lecloux, Catalysis science and technology, Edition Springer-Verlag, Berlin, 235, 1981.
- [7]-N.B. Colthup, L.H. Daly et S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3e éd. New York,Academic Press, 147-230,1990.
- [8]-S.H.Maron, et C. F. Prutton, Principles of Physical Chemistry, 4ème edition, The MacMillan Company, New York, 65-98, 1965.
- [9]-Practical Sampling, Techniques for Infrared analysis, P.B.Coleman, Ed. Boca Raton, FL: CRC Press., 89-123, 1993.
- [10]-L. Elegant, J. Rouquerol, Application des microcalorimètres aux mesures thermiques, Techniques de l'ingénieur, 1996.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV-1 Caractérisation physico-chimique du charbon Actif et du Kaolin :

Deux adsorbants différents ont été utilisés : le charbon actif en poudre, et l'argile brute ; activée et pentée. Avant leur utilisation, ces supports ont été simplement séchés à 105 °C pendant 24 h dans une étuve puis conservés dans un dessiccateur.

Après une présentation des principales caractéristiques des supports étudiés, nous exposerons les résultats obtenus lors de l'élimination des acides organiques cités au paravent par adsorption sur le charbon actif et de l'argile (kaolin).

En adsorption, plusieurs paramètres gouvernent la cinétique de rétention. Dans cette vision, nous avons examiné l'influence de quelques paramètres sur la rétention des acides organiques par les supports utilisés.

IV-1-1 Composition chimique du kaolin brut :

Le kaolin de la mine de Djebel- Debagh " DD " (Guelma) est un gisement d'origine hydrothermale. Il est issu de la précipitation des ions tels que Si, Al, K.... [1] etc. Il est utilisé dans plusieurs secteurs industriels [2].

Sa composition chimique a été réalisée à la cimenterie MALABIED (Tébessa) qui nous permet d'identifier les principaux minéraux dans l'échantillon, les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Composition chimique du kaolin de Djebel-Debagh brut et activé en % massique

% massique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl	PAF
Brut	35.57	29.00	3.47	0.02	2.86	0.07	1.52	0.10	0.027	2.05
Activé	33.96	35.06	1.99	0.01	1.58	0.03	1.10	0.09	0.027	7.75

PAF : perte au feu à 900°C

D'après l'analyse élémentaire, il ressort que l'échantillon est majoritairement constitué de silice et alumine. Le rapport SiO₂ / Al₂O₃ est inférieure à 2 ce qui nous indique que l'argile étudiée est de la famille kaolinite.

IV-1-2 Détermination des fonctions de surface du charbon actif :

Le charbon actif utilisé dans ce travail est une poudre pure de type Riedel de Haen AG. D30926 Seelze-Germany.

- **Méthode de Boehm :**

L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un CA ont été réalisées par la méthode de Boehm dont le principe est décrit dans l'annexe (III)

-Mode opératoire :

Un volume de 50 ml de chaque solution NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH et HCl (0.1N) est introduit dans des bécher et mélangé avec une masse de 5g de CA. L'agitation est maintenue pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur magnétique, à une température de 25°C . Après un temps d'agitation, le contenu de ces béchers est filtré à l'aide d'un papier filtre d'un diamètre de pores de $0,45\mu\text{m}$. Pour la détermination des fonctions acides, les solutions de NaHCO_3 , Na_2CO_3 et NaOH (0.1N) en excès sont titrées par dosage en retour, par une solution HCl (0.1N). Pour le dosage des fonctions basiques, la solution d' HCl en excès est titrée en retour par une solution de NaOH (0.1N).

- **Résultats :**

Le Tableau IV.2 montre le résultat de la quantification des fonctions de surface acides et basiques de CA étudié.

Tableau IV.2 : Quantification des groupements oxygénés de surface par la méthode de Boehm

CA	Carboxyliques (meq g^{-1})	Phénoliques (meq g^{-1})	Lactoniques (meq g^{-1})	Total Acide (meq g^{-1})	Total Basique (meq g^{-1})	Caractère
Valeur	0,81	0,30	0,46	1,57	0,18	Acide

Le résultat du tableau montre que le CA présente une surface de groupement fonctionnel à caractère acide (total acide = $1,57 \text{ meq.g}^{-1}$).

IV-1-3 Détermination de la teneur en eau du CA et du kaolin:

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

-Mode opératoire :

On met 2 g de chaque adsorbant dans un creuset, on pèse, puis on met l'échantillon dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures. Ensuite, on le laisse refroidir dans un dessiccateur pendant 30 minutes. Après, on le repèse.

La relation ci-dessous permet d'obtenir le taux d'humidité relatif pour les deux adsorbants.

$$H \% = [(P_1 - P_2) / P_1] 100 \dots \dots \dots (IV.1)$$

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

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

Tableau IV.3 : Taux d'humidité de kaolin et du charbon actif

Adsorbants	Kaolin	Charbon actif
P ₁ (g)	2	2
P ₂ (g)	1,68	1,72
H%	0,32	0,28

IV-1-4 Détermination de la densité apparente :

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

-Mode opératoire :

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

$$D = (P_1 - P_0) / 100 \dots \dots \dots (IV.2)$$

P₁: Le poids de l'éprouvette remplie. P₀: Le poids de l'éprouvette vide.

Tableau IV.4 : La densité apparente de kaolin et du charbon actif

Adsorbants	Kaolin	Charbon actif
P ₀ (g)	111,367	111,367
P ₁ (g)	198 ,667	156 ,732
D (g/ml)	0,87	0,45

IV-1-5 Détermination du pH :

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

-Mode opératoire :

On introduit différentes quantités de chaque adsorbant (1, 3 et 5g), dans 50 ml d'eau distillée, dont le pH est de 6.26, de façon à le mouiller totalement. On agite le mélange, puis, on le laisse au repos pendant 24 heures. Ensuite, on mesure le pH de la solution (surnageant) à l'aide d'un pH-mètre model HANNA à une température ambiante. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.5 : pH de la solution de kaolin et du charbon actif

Quantités(g)	pH de la solution du kaolin	pH de la solution du charbon actif
1	6,85	6,10
3	6,41	6,39
5	6,54	6,48

Dans le cas du kaolin, caractérisé par un pH acide, la variation de ce paramètre en fonction de la masse introduite est presque constante, ce qui montre que la surface du kaolin est constituée de groupements acides. Cependant, Le charbon actif avait aussi un caractère ²acide, Ce qui lui confère le type L [3].Cependant cette acidité diminue au fur à mesure que la masse du charbon s'accroît.

- **Conclusion :**

L'étude et la détermination de quelques caractéristiques du kaolin et du charbon actif en poudre ont pu montrés que chacun des deux adsorbants présentent respectivement une teneur en humidité de 0,32% et 0,28%, une densité de 0,87 et 0,45, un pH de 6,54 et 6,48.

IV-2 Propriétés spectrophotométriques des adsorbats :

La méthode d'analyse utilisée dans ce travail est la spectrophotométrie UV- visible sur un spectrophotomètre de type JANWAY 6307. La première étape est la détermination de la longueur d'onde maximale (λ max).La figure IV.1 regroupe toute les courbes relatives aux acides organiques.

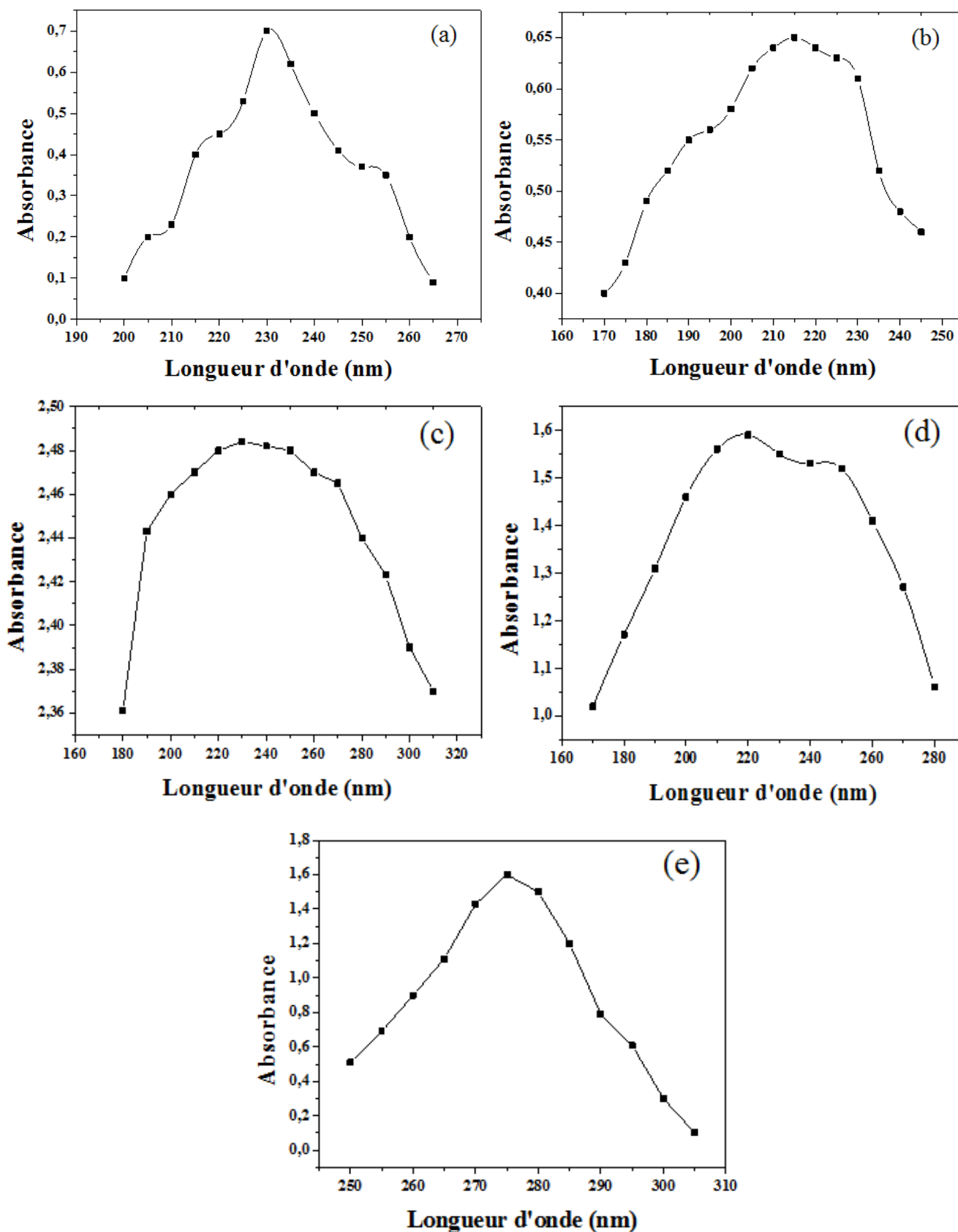


Figure IV.1 : Détermination de λ_{\max} de a) Acide acétique
 b) Acide citrique c) Acide formique d) Acide propanoïque et e) Acide benzoïque.

Le tableau IV.6 récapitule les valeurs de λ_{\max} des adsorbats utilisés.

Tableau IV.6: Valeurs de λ_{\max} des adsorbats

Adsorbats	Acétique	citrique	Propanoïque	Formique	Benzoïque
λ_{\max} (nm)	230	215	220	230	275

La deuxième étape est la vérification de la loi de Beer-Lambert, pour cela, nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour les cinq adsorbats utilisés (figure IV.2) afin de déterminer les domaines de concentration pour les quels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite)

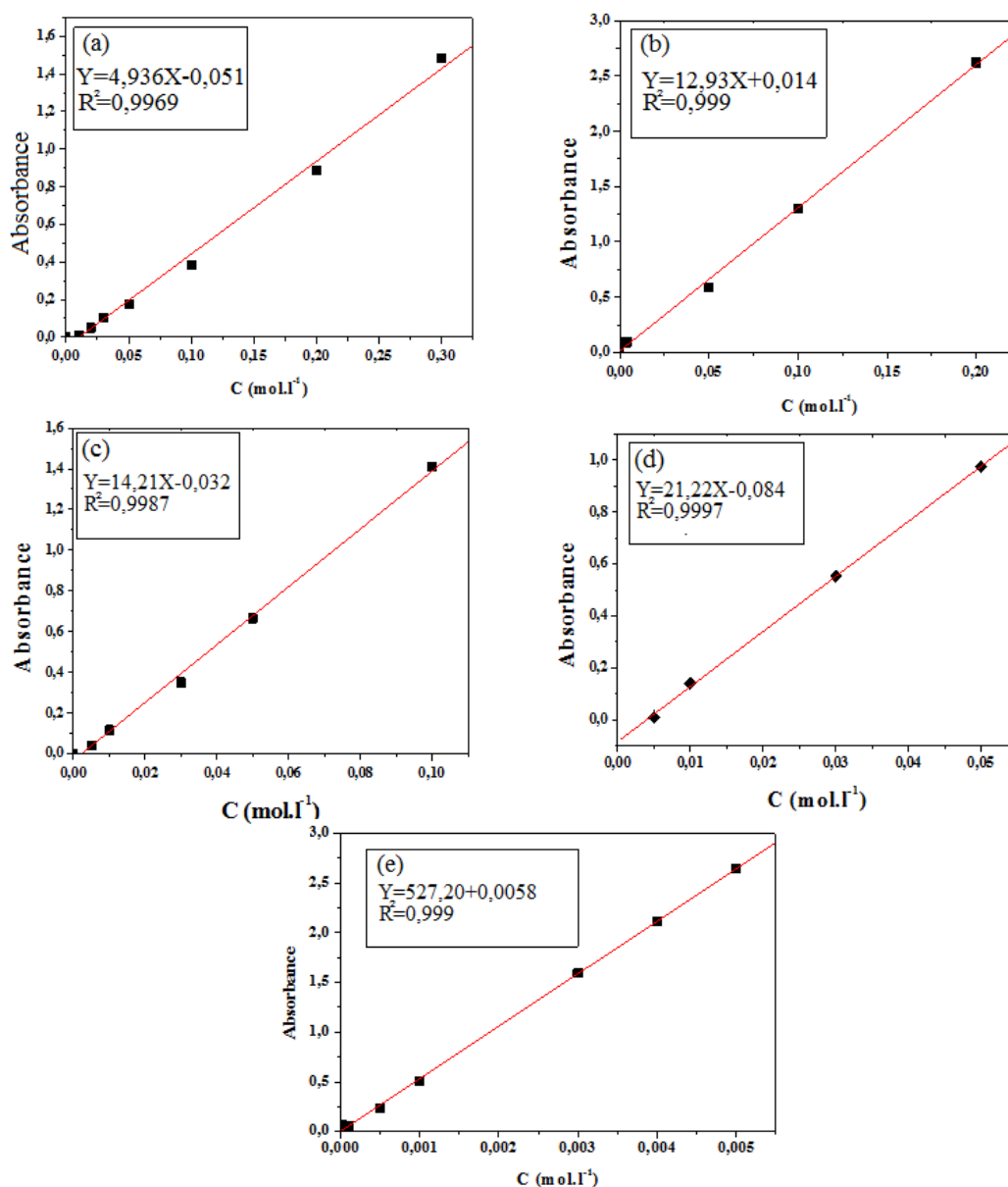


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de a) Acide acétique b) Acide citrique c) Acide formique d) Acide propanoïque et e) Acide benzoïque.

IV-3 Essais d'adsorption des adsorbats sur le charbon actif et le kaolin :

IV-3-1 Cinétique d'adsorption :

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant un même protocole expérimental. Dans des fioles jaugées de 100 ml, on introduit un volume de solution des acides organiques à étudier, à une concentration connue et on les jauge par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Après on prélève 10 ml de chaque solution puis on ajoute la dose optimale du charbon actif ou du kaolin.

Le pH de la solution est suivi en continu à l'aide d'un pH-mètre modèle HANNA.

Les échantillons sont centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse (modèle Sigma) pendant 30 minutes à 6000 tr/min puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde (λ max) déjà déterminée.

IV-3-2 Etude de l'influence de Quelques paramètres de l'adsorption sur le charbon actif :

a) -Effet de la masse du charbon actif :

• *Protocol experimental :*

Dans des tubes, on place des masses de charbon entre (0,1 et 0,6 g), 10 ml de solution d'acide acétique de concentration connue $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Ces tubes sont ensuite fermés, placés dans un bain thermostaté pendant 24h réglé à une température ambiante 25°C et agités de façon régulière pendant trente minutes.

Le mélange est centrifugé pendant 30 minutes à 6000 tr/min. puis le surnageant est immédiatement dosé .

La quantité X de soluté adsorbé par litre de solution est déterminée par différence entre la concentration initiale C_i et la concentration à l'équilibre C_e . La capacité d'adsorption ou la quantité adsorbée du solide exprimée en (mol.g^{-1}) est donnée par la méthode du reste.

Les résultats obtenus à l'équilibre apparaissent sur la figure IV.3 et figure (I.1) à l'annexe (I).

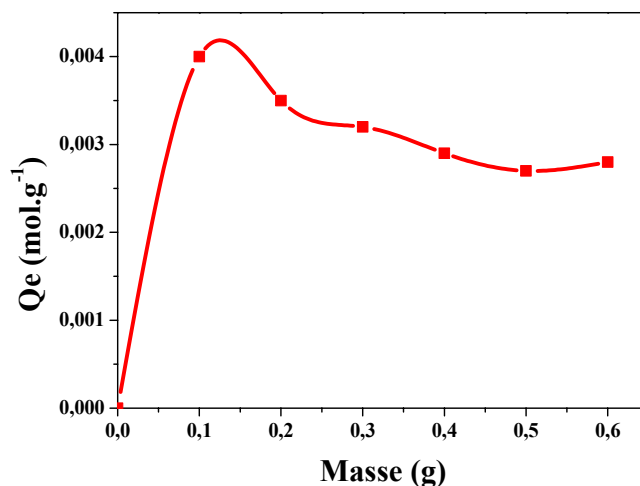


Figure IV.3 : Effet de la masse de charbon actif en poudre sur l'adsorption d'acide acétique.

Nous observons ainsi une augmentation de l'efficacité lorsque la masse d'adsorbant introduite augmente. Pour une masse de 0,1g du charbon actif, la quantité adsorbée atteint $4 \cdot 10^{-3}$ mol/g. Cette amélioration d'adsorbabilité peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse.

La figure IV.3 montre aussi que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée des acides. Autrement dit, une diminution de la masse du support entraîne une amélioration dans le rendement de fixation.

b)-Effet de la température :

- **Protocole expérimental :**

Des essais d'adsorption à différentes températures 25°C, 30°C, 40°C, 50°C et 60°C ont été réalisés selon le protocole suivant :

On met 0,1 g de l'adsorbant CA en contact avec 10 ml de chaque solution des acides étudiés ont une concentration connue. Ces solutions sont ensuite fermées, placés dans un bain thermostaté pendant 24h réglé à des températures cité au dessus et agités de façon régulière pendant trente minutes. Le mélange est centrifugé pendant 30 minutes à 6000 tr/min. puis le surnageant est immédiatement dosé.

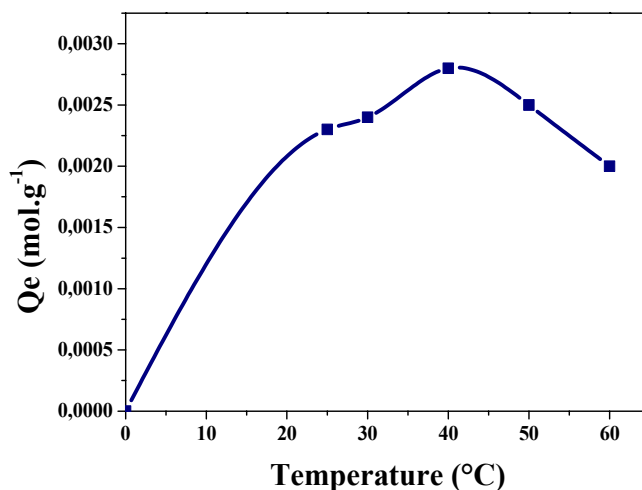


Figure IV.4 : Effet de la température de l'adsorption d'acide acétique sur le charbon actif.

La figure IV.4 représente l'influence de la température sur l'adsorption d'acide acétique. Le résultat expérimental obtenu prouve que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Ainsi il est intéressant de noter que l'apport du chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention des acides organiques, indépendamment de leur affinité pour ce support. Les résultats obtenus peuvent être divisés en deux grandes parties :

Dans la première partie, correspondant à des températures comprises entre 25°C et 40 °C, où une élévation de température conduit à une amélioration modérée de la capacité d'adsorption. L'augmentation de température peut produire un effet de gonflement dans la structure interne des charbons, permettant ainsi une diffusion plus importante des molécules de l'acide acétique dans les pores de CA. Ces résultats concordent avec ceux présentés par Singh [4].

La deuxième partie, correspondant à des températures supérieures à 40°C, est caractérisée par la diminution des courbes. La variation de température ne semble avoir aucun effet sur le processus de rétention.

c)-Effet du temps :**• Protocole expérimental :**

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

L'étude consiste à la mise en contact, dans des tubes un volume de 10 ml de chaque acide et 0,1 g de notre support. L'ensemble est mis dans un bain marie pendant (10min, 30min, 1h, 2h, 4h, 6h). Puis le mélange est centrifugé et mesuré par la spectroscopie UV-Visible.

Le résultat obtenu pour notre polluant organique étudié, qui est l'acide acétique est représenté sur la figure suivante :

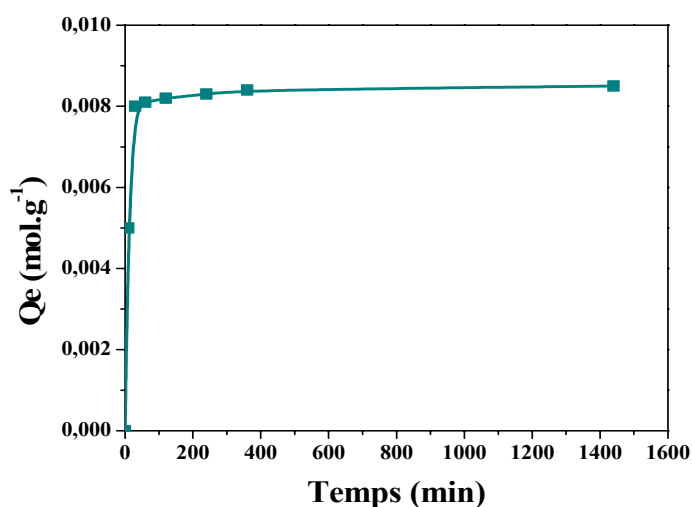


Figure IV.5: Effet du temps de l'adsorption d'acide acétique sur le charbon actif.

D'après la figure représentée ci-dessus on remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 30 minutes avec une capacité de rétention $Q_e = 8 \cdot 10^{-3}$ (mol/g). Les résultats obtenus montrent l'existence de deux phases ; la première est rapide et correspond au transfert de masse externe et la deuxième est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne).

Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres du support au début de l'expérience et qui devient faible au fur à mesure qu'on avance dans le temps.

d)-Effet de la nature de l'adsorbat :

La Figure (I.3) représentée dans l'annexe (I) représente l'évolution de la capacité d'adsorption pour chaque composé en fonction du temps à 25°C. Les résultats montrent que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre varie en fonction du composé organique. Ainsi, l'équilibre est atteint à partir d'environ 10 min pour l'acide formique, à partir de 30 min pour l'acide acétique, à partir de 60 min pour l'acide propanoïque et pour l'acide benzoïque et citrique à partir de 2h (120min). La cinétique d'adsorption semble influencée par la masse molaire du composé adsorbé : le temps d'équilibre est plus long lorsque la masse molaire est plus élevée. Ainsi, la capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la solubilité des composés dans l'eau est faible. Ceci peut s'expliquer par le caractère hydrophobique du charbon actif. Le CA a donc plus d'affinité pour les molécules de faible solubilité dans l'eau.

Selon HO et al [5], l'adsorption est de type chimisorption, avec formation de liaison de valence entre les fonctions de surface du charbon et les différents acides organiques.

D'après les figures représentées dans l'annexe (I) figure (I.1), qui montrent l'évolution de la quantité adsorbée de l'adsorbat en fonction de la quantité de l'adsorbant on remarque l'existence de deux intervalles d'évolution ; le premier compris entre [0.1g, 0.3g] montre une augmentation du taux de rétention avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant introduite [6]; par contre le deuxième [0.4g, 0.6g] nous indique que la rétention diminue quand la quantité du support augmente. Donc il y a une valeur optimale qui est de 0.1g. Ceci est confirmé par d'autres auteurs [7].

Pour l'effet de la température, On observe qu'une meilleure rétention des polluants par le CA est atteinte à 40°C pour l'acide acétique, citrique, propanoïque ou les quantités adsorbées sont respectivement $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol/g ; $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/g ; $4 \cdot 10^{-3}$ mol/g et 25°C pour l'acide formique et benzoïque dont les quantités adsorbées sont respectivement $6 \cdot 10^{-3}$ mol/g ; $3 \cdot 10^{-4}$ mol/g (figure I.2) (annexe I). Les résultats expérimentaux ainsi obtenus prouvent qu'une augmentation de tant qu'elle reste inférieure à 40 °C affecte positivement le processus de rétention par une contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Ceci suggère que le processus d'adsorption soit endothermique.

IV-3-3 Etude de l'influence de Quelques paramètres de l'adsorption sur le kaolin:

A)-Cinétique d'adsorption des acides organiques sur le kaolin brut :

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant un même protocole expérimental cité dans le cas du charbon actif.

A-1 Effet de la masse, de température et du temps:

Comme le kaolin brut n'a pas donné un bon résultat pour la rétention des acides organiques ; donc nous avons préféré de présenter les résultats sous forme des tableaux.

L'étude de l'influence d'un paramètre se fait toujours par la variation de ce dernier toute en fixant les autres paramètres.

Les tableaux (IV.7, IV.8 et IV.9) montrent l'effet des paramètres de l'adsorption d'acide acétique sur le kaolin brut et pour les autres acides sont représentés à l'annexe (II).

Tableau IV.7: Effet de la masse du kaolin brut sur l'adsorption d'acide acétique à T=25°C et 24h.

Masse(g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Qe (mol.g ⁻¹)	0	9,5.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁴	4.10 ⁻⁴	3,6.10 ⁻⁴	10 ⁻⁴

Tableau IV.8: Effet de la température de l'adsorption d'acide acétique sur 0,2g de kaolin brut et 24h d'immersion.

Température (°C)	25	30	40	50	60
Qe (mol.g ⁻¹)	9,5.10 ⁻⁴	0	0	0	0

Tableau IV.9 : Effet du temps de l'adsorption d'acide acétique sur 0,2g de kaolin brut et T=25°C.

Temps (min)	10	30	60	120	240	360	1440
Qe (mol.g ⁻¹)	4.10 ⁻⁴	0	0	0	0	2.10 ⁻³	9,5.10 ⁻⁴

B)- Le kaolin activé :**B-1 Détermination des conditions optimales d'activation du kaolin brut "DD" :**

Pour chacun des paramètres d'activation étudiés (concentration, température et temps de l'activation), nous avons déterminé le point où le taux des acides adsorbés est maximal. Pour ce faire, nous avons adopté pour les trois concentrations 0,1 ; 0,25 et 0,5 mol.l⁻¹ d'acide sulfurique à 96 %, les temps d'activation de 4, 6 et 8 heures et les températures 25, 40 et 60°C.

• Mode opératoire :

Dans un bécher de 500 cm³, on introduit le kaolin brut, puis la solution d'acide sulfurique. Le mélange est alors chauffé au moyen d'un bain- marie.

L'attaque est en outre maintenue sous agitation constante. Le kaolin activé est par la suite filtré, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide. Le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus la réaction des sulfates avec le chlorure de baryum. Le kaolin, débarrassée des ions sulfates est alors séché entre 105 et 110 °C, puis broyé et tamisé.

• Résultats :

Les résultats obtenus (annexe VI) montrent que la capacité d'adsorption des acides change avec la concentration de l'acide sulfurique, la température et le temps d'activation. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une concentration de 0,25 mol.l⁻¹ à une température de 40°C et un temps d'activation de 8 heures.

B-2 Etude de l'influence de quelques paramètres de l'adsorption sur le kaolin activé :**a)-Effet de la température :****• Protocole expérimental :**

Pour étudier l'influence de la température sur les cinétiques d'adsorption des acides par le kaolin activé, une quantité de 0,2 g de kaolin est mis en contact avec 10 ml d'une solution d'acide acétique. Les expériences ont été réalisées dans un bain marie à un interval de température allant de 25°C à 60°C.

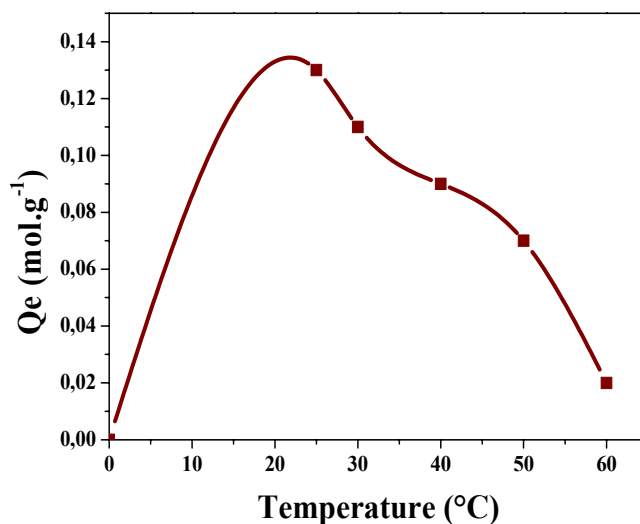


Figure IV.6 : Effet de la température de l'adsorption d'acide acétique sur le kaolin activé.

L'étude de l'influence de ce paramètre, nous a permis de tracer les courbes présentées dans (annexe I, figure I.5) bien que l'influence de la température sur l'adsorption ait été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, ces études [8,9] ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée.

Lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue quand la température augmente. Au contraire, quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique.

Par ailleurs, avec le kaolin activé la capacité de rétention d'acide acétique passe par un maximum $0,13 \text{ mol.g}^{-1}$ qui correspond à 25 °C (figure IV.6), avant de régresser légèrement à des températures supérieures à 30 °C .

Les résultats montrent également une diminution devenant de plus en plus importante avec l'élévation de la température suite à une désorption d'acide acétique et une dissolution de plus en plus meilleure dans le milieu aqueux. Ce qui signifie que le processus d'adsorption des adsorbats sur les argiles est exothermique.

b)- Effet du temps :

Notons que le même protocole expérimental cité au charbon actif à être suivi.

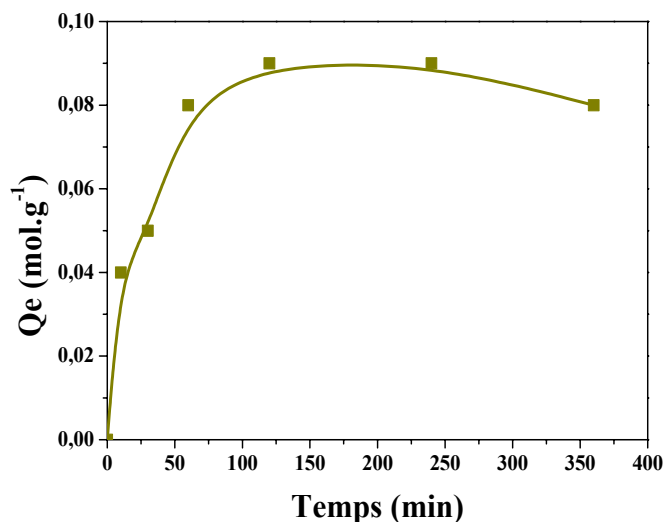


Figure IV.7 : Effet du temps sur l'adsorption d'acide acétique par le kaolin activé.

Le résultat obtenu à l'issue de cette expérience, représenté sur la figure IV.7 montre que l'évolution des courbes d'élimination des adsorbats par les argiles peut être décomposée en trois phases: une première très rapide, suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, pour atteindre le palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption des acides organiques sur des sites facilement accessibles, suivie d'une diffusion moléculaire de celui-ci vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. La fixation rapide s'explique par la grande affinité du support à la rétention des acides [10, 11].

On note, une légère diminution de la quantité adsorbée au cours du temps (0,08 mol.g⁻¹), signe d'une légère désorption d'acide acétique dans la solution.

c)-Effet de la nature de l'adsorbat :

Pour l'effet de la température, On observe qu'une meilleure rétention des polluants par le kaolin activé est atteinte à 25°C pour l'acide acétique, benzoïque, propanoïque ou les quantités adsorbées sont respectivement 0,13mol.g⁻¹ ; 0,014 mol.g⁻¹; 0,19 mol.g⁻¹ et

30°C pour l'acide formique et citrique dont les quantités adsorbées sont respectivement 0,42 mol.g⁻¹; 0,21 mol.g⁻¹ (annexe I, figure I.5).

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.

La diminution de l'efficacité de l'adsorption à des températures élevées a également été expliquée par le fait que plusieurs particules des adsorbants argileux sont détruites à des températures supérieures à 25 °C et la suspension (kaolin + solution) devient homogène à des températures élevées [12].

En ce qui concerne l'effet du temps sur la rétention des acides organiques par le kaolin activé, d'après les figures représentées dans l'annexe (I) figure (I.4), le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées qui varie entre 30 et 240 minutes.

Pour l'acide formique, le temps d'équilibre est de 30 minutes et correspond à une élimination quasi totale d'adsorbat, soit 0,30 mol.g⁻¹, ce qui démontre donc la forte affinité (ou fortes interactions des forces de Van Der Waal) d'adsorbat pour ce support.

C)- Le kaolin intercalé par la polyaniline :

C-1 Introduction :

Tout au long de cette étude, nous reviendrons sur un certain nombre d'expression relative au kaolin modifié, intercalé ou ponté. Ces termes désigneront toujours de kaolin mise en contact avec la solution pontante (la polyaniline) ces complexes sont appelés complexes organo-kaolin (COK).

Le but de cette partie de notre travail est de préparer de nouvelle matrice adsorbante à la fois hydrophobes et organophiles. Et encore d'étudier la capacité d'adsorption de ce matériau modifié envers les acides organiques étudiés.

On commencera tout d'abord par la synthèse de notre solution pontante ou la polyaniline (PANI) (annexe V) dopée par l'acide chloridrique (PANI HCl) et après on fait la caractérisation de ce polymère par la spectroscopie IR et la DSC.

C-2 Modification du kaolin par intercalation :

- ***Protocole expérimentale :***

Le kaolin est mis en suspension dans une solution aqueuse de HCL 1M pendant 1h sous agitation magnétique, afin d'assurer sa dispersion (figure IV.8). L'aniline est ensuite

ajoutée à la suspension colloïdale à la température ambiante pendant 24 heures sous agitation magnétique, pour intercaler le monomère dans l'espace interfoliaire de l'argile. Le mélange est ramené à 5°C dans un bain de glace. Lorsque cette température est atteinte, le persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) dissout dans 100 ml de solution aqueuse de HCL 1M (rapport molaire aniline/oxydant égale à 4) est ajouté goutte à goutte à la solution précédente contenant le monomère et le kaolin. La réaction est arrêtée au bout de 8 heures. Le nanocomposite final est récupéré par filtration, lavé à l'eau puis au méthanol et enfin séché.

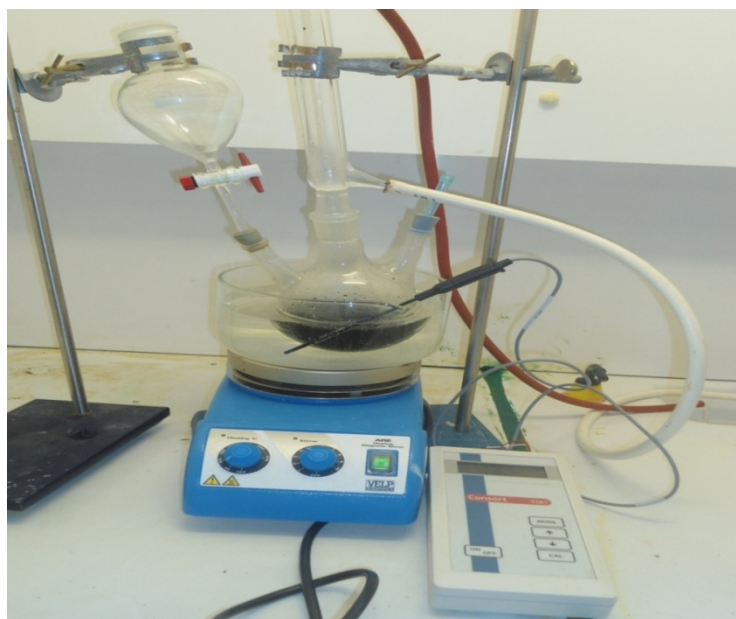


Figure IV.8 : Montage de l'intercalation du kaolin par PANI.

C-3 Etude de l'influence de quelques paramètres de l'adsorption sur le kaolin intercalé:

Nous nous sommes intéressés à l'adsorption des acides organiques étudiés par le kaolin modifié organiquement par la polyaniline (PANI).

Le caractère hydrophobe et organophile de ce kaolin modifié nous permettra de favoriser l'adsorption des acides étudiés sur la surface du kaolin.

a)-Effet du temps :

La cinétique d'adsorption des acides par le kaolin modifié est la même que par le KA, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre ne change pas.

Ainsi l'adsorption par le kaolin modifié est réalisée dans les mêmes conditions du temps, de masse et de température que par le KA.

Le résultat de la cinétique d'adsorption sur le kaolin intercalé sera donné uniquement pour l'acide acétique.

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes $Q_e = f(t)$ (Figure IV.9) et dans l'annexe (I) figure (I.6) montrent que l'équilibre est rapidement atteint au bout de 1 à 2 heures de contact.

L'allure de cette courbe (Figure IV.9) permet de mettre en évidence deux zones: la première partie de 0 à 30 min environ révèle une adsorption rapide d'AA avec un taux d'adsorption qui varie entre $2,20 \cdot 10^{-1}$ et $2,23 \cdot 10^{-1} \text{ mol.g}^{-1}$; comme il varie d'un composé à un autre respectivement (0,24 ; 0,21 ; 0,45 ; 0.013 mol.g^{-1}) pour l'AC, AP, AF et AB. La deuxième partie se présente sous forme d'un plateau correspondant au maximum. A ce niveau, il y aurait un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption ou une saturation des sites d'adsorption.

Pour tous les essais d'adsorption suivants, un temps de contact de 24 heures est choisi comme temps pour lequel le pseudo-équilibre est supposé déjà atteint.

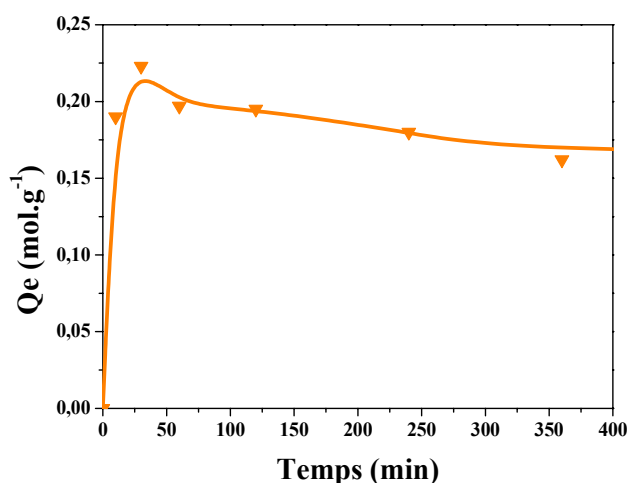


Figure IV.9: Effet du temps de l'adsorption d'acide acétique sur le kaolin intercalé.

b)-Effet de température :

La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption [13]. La courbe de la figure IV.10 et celles représentées à l'annexe (I) figure (I.7) traduisent l'effet de la température sur les quantités adsorbées d'AA ; AC ; AF ; AP et AB. Les courbes indiquent que l'augmentation de la température favorise la rétention d'acide citrique, formique et propanoïque. En revanche, la quantité adsorbée d'acide acétique et benzoïque diminue avec l'augmentation de la température. Cette différence peut être due à la nature des interactions entre chaque polluant et les particules du kaolin penté.

L'augmentation de l'adsorption d'AC, AF et AP avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est endothermique. L'augmentation de la température favoriserait la mobilité des ions des acides et produirait un effet de gonflement de la structure interne du kaolin penté. Elle permettra aussi aux molécules des acides de pénétrer plus loin [14,15].

Par conséquent, la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie de l'interaction chimique entre les groupes fonctionnels sur la surface adsorbante et les molécules adsorbées (qui devrait augmenter avec l'augmentation de la température). Cela peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat dans les pores.

À températures élevées, l'adsorbant contribuerait à l'adsorption d'AC, AF et AP, puisque la diffusion est un processus endothermique.

La diminution de la capacité d'adsorption d'AA et AB avec la température est due au relevé de l'étape de désorption dans le mécanisme de l'adsorption indiquant que le processus est exothermique. Il est connu que, la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est principalement due à l'affaiblissement des forces adsorptives entre les sites actifs sur le kaolin et les molécules des acides; composés anioniques, et aussi entre les molécules des acides adjacentes sur la phase adsorbée [16].

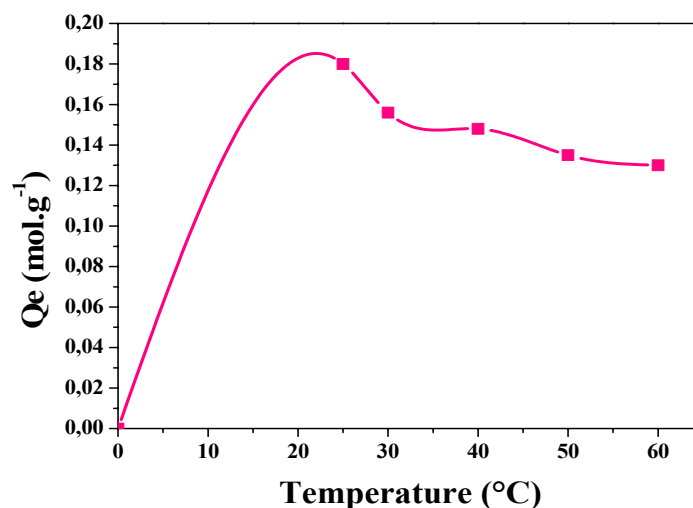


Figure IV.10 : Effet de la température de l'adsorption d'acide acétique par le kaolin intercalé.

IV-4 Etude des isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour chacun des supports utilisés.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans cette partie, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$; Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre.

IV-4-1 Résultats et discussion :

A)- Charbon actif :

A-1 Type d'adsorption :

La Figure IV.11 présente l'isotherme d'adsorption d'acide acétique à une température ambiante 25°C et les autres acides sont représentés dans l'annexe (VII) figure (VII.1).

D'après la classification de Giles, les isothermes sont de type L (classe de Langmuir) dans le sous-groupe 3 sans le plateau de saturation. Cette forme d'isotherme indique que l'adsorption de ces composés s'effectue selon un processus de "mouillage" du système microporeux (rayon des pores $< 20\text{Å}$) et de la surface externe.

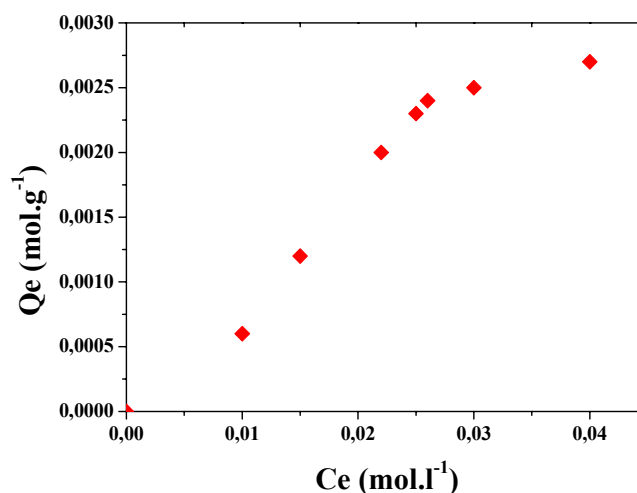


Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le CA à 25°C.

Ce résultat indique que l'adsorption de ce composé est de type chimisorption et se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées.

L'adsorption, dans ce cas, semble être favorisée par la présence des groupements carboxyliques des molécules. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'adsorption des acides organiques est gouvernée par les interactions entre le plan basal du charbon actif et le groupement carboxylique du soluté. Dans ce mécanisme « donneur-accepteur » par interactions entre la surface du charbon actif et le groupement carboxylique de la molécule, l'adsorbant joue le rôle de donneur d'électrons et l'adsorbat le rôle d'accepteur. Dans le cas des molécules étudiées, le groupement carboxylique peut jouer le rôle d'attracteur d'électrons ce qui accentue le caractère « Accepteur d'électrons » de ce dernier et facilite l'adsorption (contrairement au groupement hydroxyle qui augmente la densité électronique de la molécule).

A-2 Modélisation des isothermes :

Les courbes $1/Q_e=f(1/c_e)$ (figure IV.12) et celles représentées dans l'annexe (VII) figure (VII.2) selon le modèle de Langmuir sont des droites: l'adsorption obéit seulement au modèle de Langmuir mais pas au modèle de Freundlich.

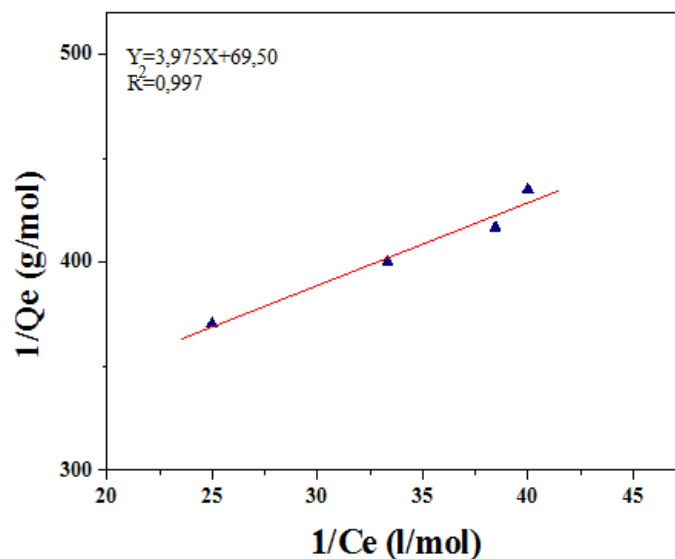


Figure IV.12 : Isotherme de Langmuir d'acide acétique sur le CA à 25°C.

- **Conclusion :**

L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est adapté pour les isothermes expérimentales, confirmant le phénomène d'adsorption par chimisorption.

L'adsorption des acides organiques étudiés est influencée par la présence de groupements carboxyliques sur les molécules et par la faible solubilité des molécules dans le solvant.

B- Kaolin activé :

B-1 Type d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption des composés AC et (AF.AP et AB) par le kaolin activé à 25°C, sont représentées dans l'annexe (VII) figure (VII.3) et la figure IV.13 représente l'isotherme d'adsorption d'AA (acide acétique).

D'après ces figures, nous observons que les isothermes d'adsorption de nos polluants étudiés sur le kaolin activé, ont la même allure : la quantité d'acide adsorbée augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations en solution, ce qui traduisant une adsorption en monocouche.

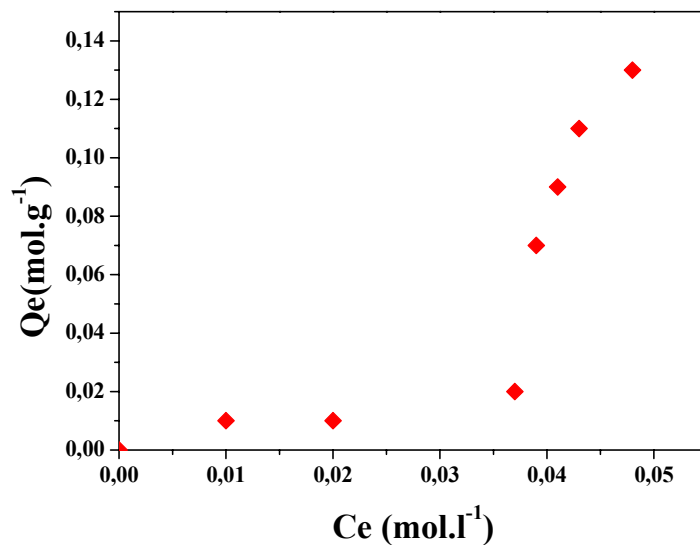


Figure IV.13 : Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le KA à 25°C.

B-2 Modélisation des isothermes :

La modélisation des isothermes d'adsorption des acides sur le KA (kaolin activé) par le modèle de Langmuir et de Freundlich, a été réalisée avec la forme linéaire.

D'après la Figure IV.14 et à l'annexe (VII) figure (VII.4), nous remarquons que la linéarisation des isothermes d'adsorption des acides étudiés par le KA est satisfaisante. Nous pouvons dire que le modèle de Langmuir, est adéquat pour une bonne description de ces isothermes d'adsorption.

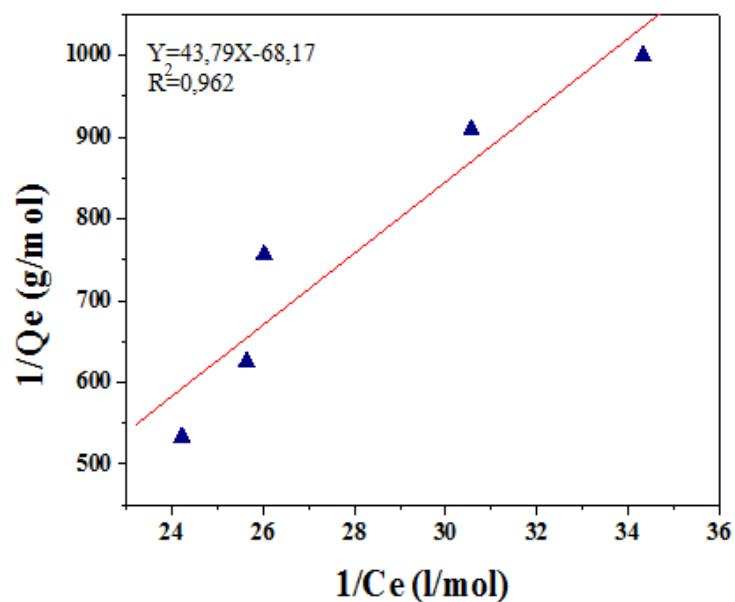


Figure IV.14 : Isotherme de Langmuir d'acide acétique sur le KA à 25°C.

- **Conclusion :**

Les isothermes d'adsorption des acides organiques par le KA sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir, mais pas pour le modèle de Freundlich.

C)- Kaolin intercalé :

C-1 Type d'adsorption :

La Figure IV.15 représente l'isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le kaolin penté par la PANI préparée.

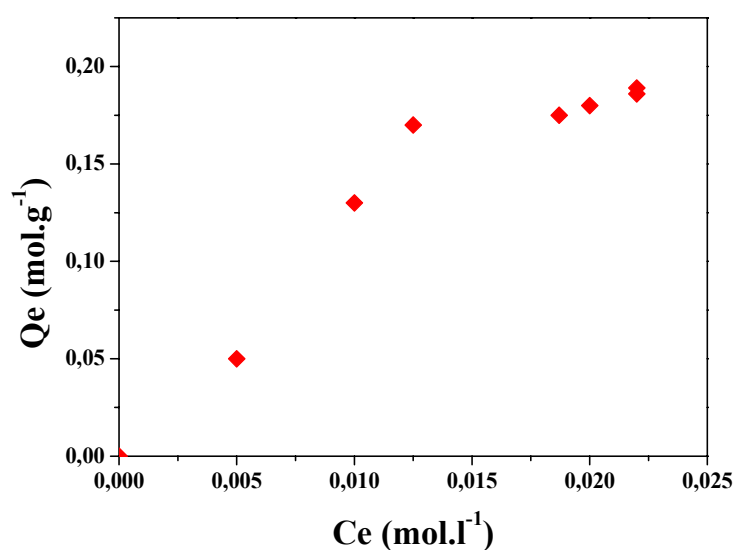


Figure IV.15 : Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le KP à 25°C.

A travers les isothermes obtenues (annexe VII) figure (VII.5), le kaolin intercalé ou penté par PANI manifeste une grande adsorption envers ces molécules et s'avèrent très hydrophobes. Ces résultats sont très intéressants dans la mesure où ils confirment nos résultats précédents et montrent, encore une fois, le rôle joué par la molécule PANI insérée sur cette argile.

La comparaison des efficacités de rétention de ces molécules sur cet adsorbant montre de façon générale une bonne adsorbabilité des AO (acide organique) par le KP (kaolin penté).

Dans le détail, il est important de souligner que les AO présentent une structure plus riche en composés insaturés, noyaux aromatiques donc très hydrophobes.

Il est également important de préciser que les caractéristiques des solutés, en termes de taille moléculaire ou de polarité, influent sur l'adsorption. Il est apparu, en effet, dans tous les cas, que l'adsorption des molécules étudiées est fonction non seulement des caractéristiques propres de KP mais aussi et surtout de la nature même de la molécule organique (taille, structure, ...).

De plus, la solubilité des composés en phase aqueuse a une influence directe sur son adsorbabilité : plus le caractère hydrophobe du soluté est important et plus l'adsorbabilité est élevée.

Les molécules organiques portant plusieurs substituants non polaires ou bien encore des substituants à longues chaînes ont tendance à être bien adsorbées sur les matrices, du fait de l'augmentation de leurs poids moléculaires et par conséquent de la diminution de leur caractère hydrophile. Des études antérieures effectuées sur les familles des chlorophénols et nitrophénols confirment cette observation [17,18].

L'échange des espèces dans les couches inter-foliaires par les cations du PANI provoque un très fort espacement inter-feuillets, crée de nouveaux sites d'adsorption sur les surfaces externes des couches de kaolin et transforme complètement le caractère initialement hydrophile à un caractère hydrophobe et organophile.

La cause principale de cette amélioration dans les capacités d'adsorption est l'importance de l'espacement des inter-feuillets entre les couches de kaolin modifié, cela permet un passage plus facile et une adsorption meilleure des molécules des acides sur les surfaces de kaolin.

C-2 Modélisation des isothermes :

Les résultats de l'essai de modélisation des isothermes d'adsorption des cinq polluants par le KP, selon le modèle de Langmuir, sont représentés à l'annexe (VII) figure (VII.6) et figure IV.16.

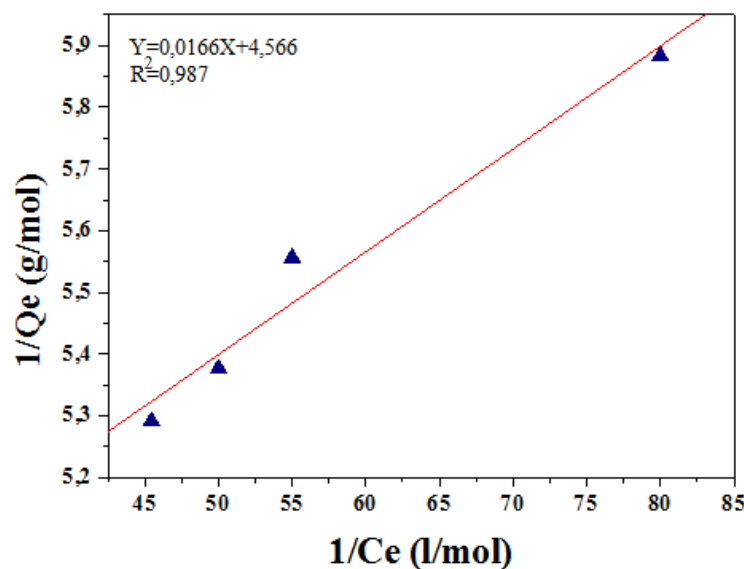


Figure IV.16: Isotherme de Langmuir d'acide acétique sur le KP à 25°C.

D'après ces résultats nous pouvons déduire que l'application de ces isothermes montre que l'adsorption est compatible avec le modèle de Langmuir seulement.

- **Conclusion :**

Le kaolin s'est avéré être un matériau promoteur pour l'adsorption des acides organiques présents dans les solutions aqueuses.

La linéarité des isothermes selon les modèles de Langmuir pour l'adsorption d'AA-AC-AF-AP et AB sur le kaolin penté est satisfaisante avec des bonnes valeurs de (Q_e). Cela confirme l'affinité d'adsorption des acides sur cette matrice.

Par rapport au kaolin activé, l'amélioration importante des capacités d'adsorption des acides sur le kaolin modifié par la polyaniline (ES) est due à l'écartement des feuillets du kaolin, le volume microporeux et la surface spécifique importante et l'acidité de la surface de kaolin modifié.

IV-5 Caractérisation des adsorbants utilisés par IR :

IV-5-1 Spectroscopie IR de kaolin brut :

Les spectres IR des minéraux phylliteux ont été étudiés par de nombreux auteurs, Farmer (1974) [19], Gérard et Herbillon (1983) [20] et bien d'autres [21].

Ces travaux nous ont permis d'identifier les bandes d'absorption correspondant aux groupements fonctionnels et aux liaisons dans le kaolin utilisé.

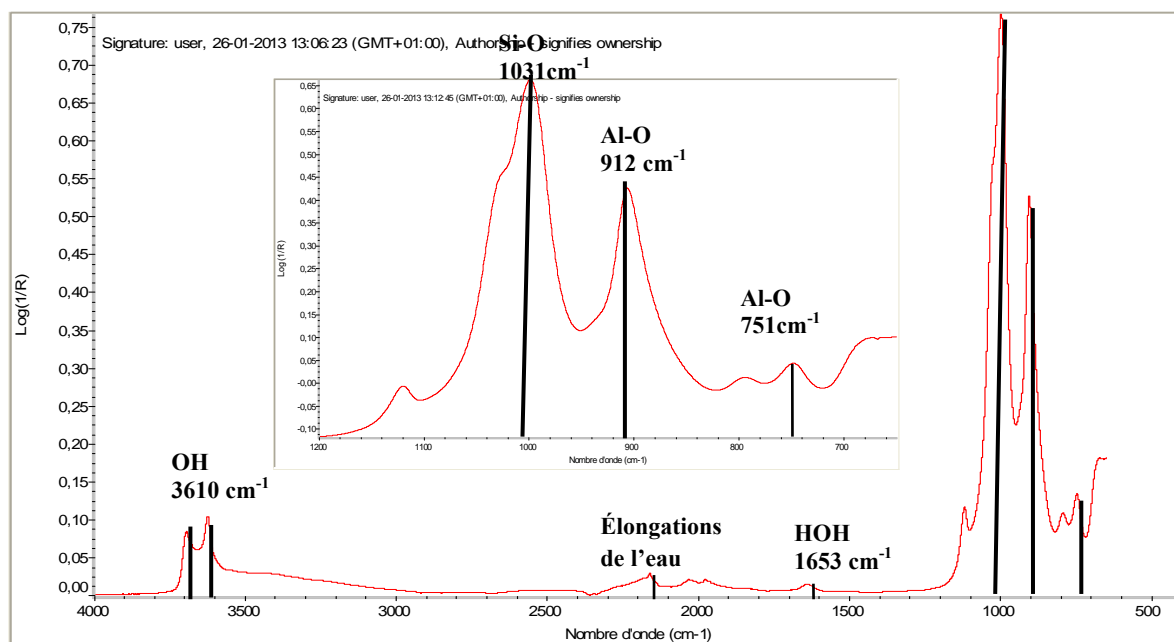


Figure IV.17: Le spectre IR du kaolin brut de Djebel-Debagh (500-4000 cm^{-1}).

La Figure IV.17 représente le spectre IR du kaolin brut "DD" qui montre une bande d'absorption dédoublée située vers 3610 cm^{-1} attribuée aux OH de constitution. La bande située à 2180 cm^{-1} correspond aux élongations de l'eau moléculaire adsorbée par le minéral ou par le KBr support des pastilles. Le pic de déformation correspondant à ces liaisons HOH se situe à 1653 cm^{-1} . Les élongations de la liaison Si-O se manifestent par un pic intense à 1031 cm^{-1} . Nous notons également une fréquence caractéristique des déformations des Al-OH à 912 cm^{-1} . Le pic situé à 751 cm^{-1} correspond aux vibrations des Al-O.

IV-5-2 Spectroscopie IR du PANI :

Le spectre IR (figure IV.18) présente les bandes caractéristiques de la PANI émeraldine sel données par la littérature; nous remarquons : Deux bandes intenses à 1590 et 1480 cm^{-1} associées respectivement aux vibrations de valence des liaisons C=N des cycles quinoïdes et C-N du cycle benzoïde [22, 23], ces deux bandes sont très importantes, elles permettent d'obtenir des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline

[24]. Les bandes situées à 1230 cm^{-1} et 1310 cm^{-1} correspondent aux élongations C-N du polymère [25, 23]. On note également une bande d'absorption à 1049 cm^{-1} , due à la déformation C-H aromatique [26]. Cette bande est aussi associée à la vibration ($-\text{NH}^+=$), qui indique le haut degré de délocalisation des électrons sur la structure de la polyaniline, et confirme donc la protonation de l'éméraldine [27].

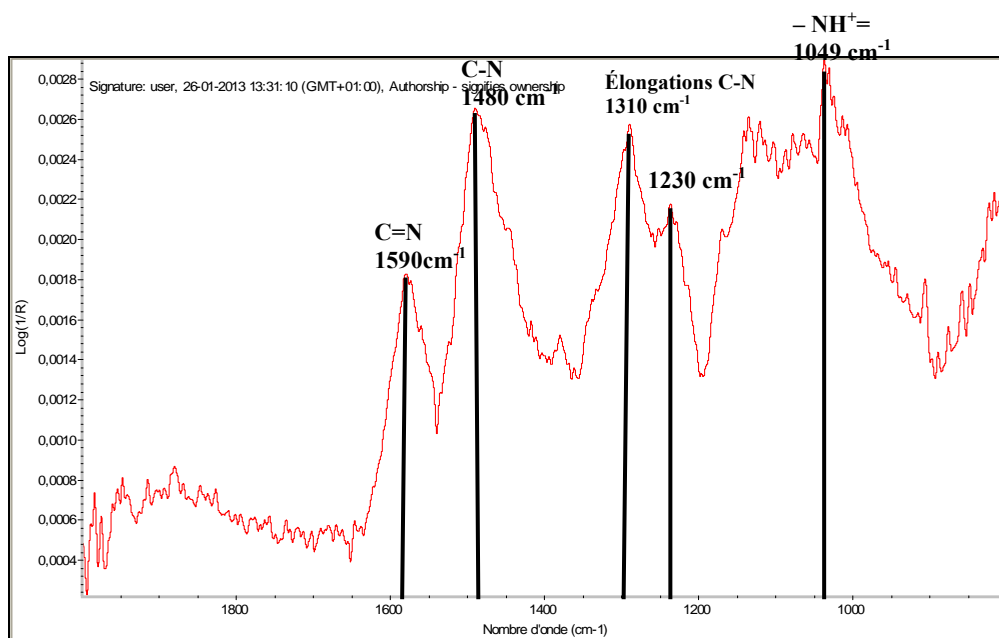


Figure IV.18: Spectre IR de la polyaniline : Eméraldine Sel ($500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$).

IV-5-3 Spectroscopie IR du kaolin penté :

L'examen de spectre IR du nanocomposite kaolin-PANI (ES) (Figures IV.19 et IV.20) font apparaître les bandes caractéristiques du polymère associées à celle du kaolin brut indiquant la coexistence des deux phases.

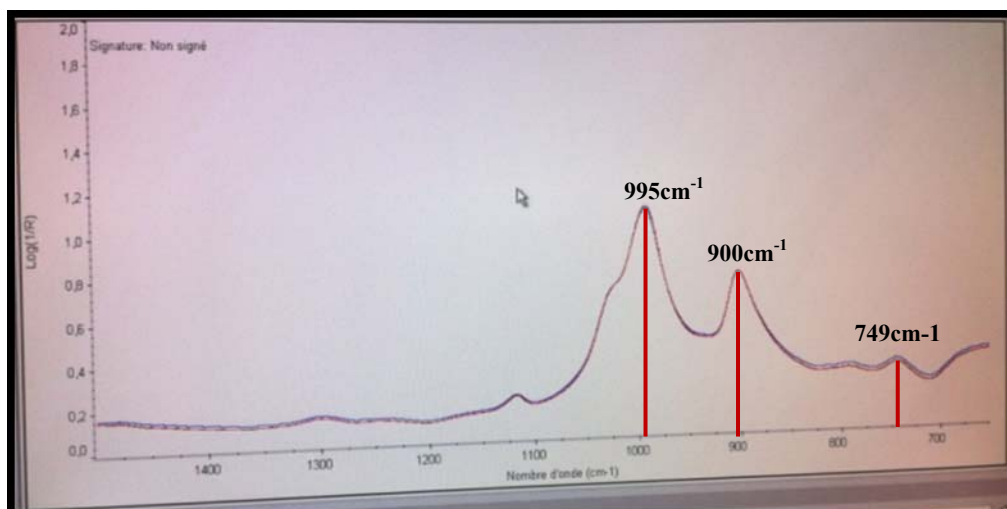


Figure IV.19 : Le spectre IR du kaolin penté par la PANI ($600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$).

Apparition d'une nouvelle bande aux alentours de 1500 cm^{-1} associée aux vibrations de valence des liaisons (C=N) de groupement aniline [28].

La polymérisation ne se fait pas seulement au niveau de la surface du kaolin mais il peut y'avoir croissance des chaînes polymères au sein des feuillets du renfort argileux [29, 30, 31].

Pour voir s'il ya eue intercalation de l'aniline entre les feuillets du kaolin brut nous avons essayé de comparer le spectre IR de kaolin brut à celui de kaolin penté.

On observe une bande d'absorption dédoublée située vers 3600 cm^{-1} attribuée aux OH de constitution. Les élongations de la liaison Si-O se manifestent par un pic intense à 995 cm^{-1} . Nous notons également une fréquence caractéristique des déformations des Al-OH à 900 cm^{-1} . Le pic situé à 749 cm^{-1} correspond aux vibrations des Al-O.

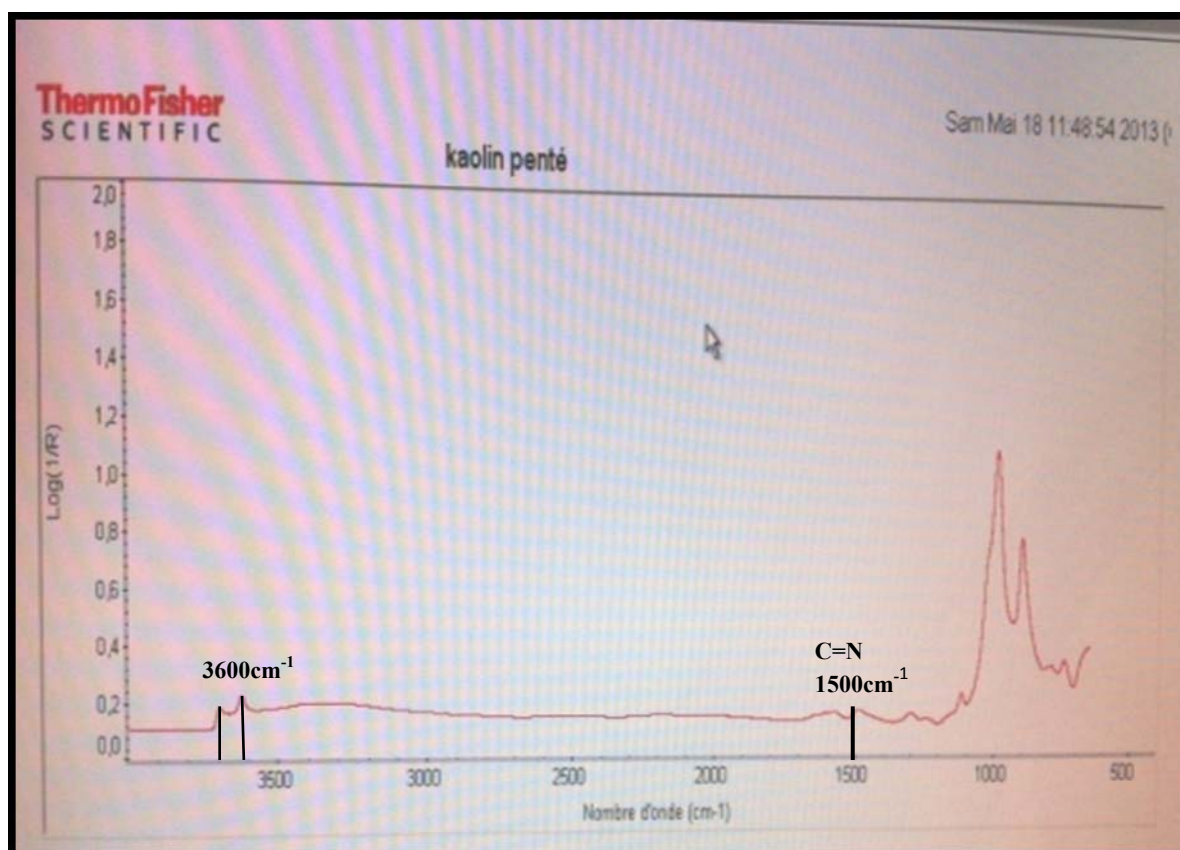


Figure IV.20 : Le spectre IR du kaolin penté par la PANI ($500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).

D'après ces résultats on peut déduire qu'il ya un déplacement de pic par rapport au pic du spectre de kaolin brut donc on résulte qu'il ya une insertion inter-foliaire du polymère.

IV-6 Analyse thermique par DSC :

Nous observons sur le thermogramme de PANI-ES (figure IV.21) la présence d'un accident endothermique entre 80 et 150°C attribué à l'évaporation de l'eau adsorbée par le polymère. Ce pic est suivi d'un deuxième pic endothermique moins prononcé situé à 265°C lié au réarrangement, plus précisément à la relaxation des chaînes sous l'effet de la température. Après une inflexion observée à 296,5 °C commence un phénomène exothermique qui culmine vers 330°C, il est lié à la réticulation des chaînes polymériques. A partir de 400°C, la courbe exhibe une descente correspondant au début de la décomposition de la PANI.

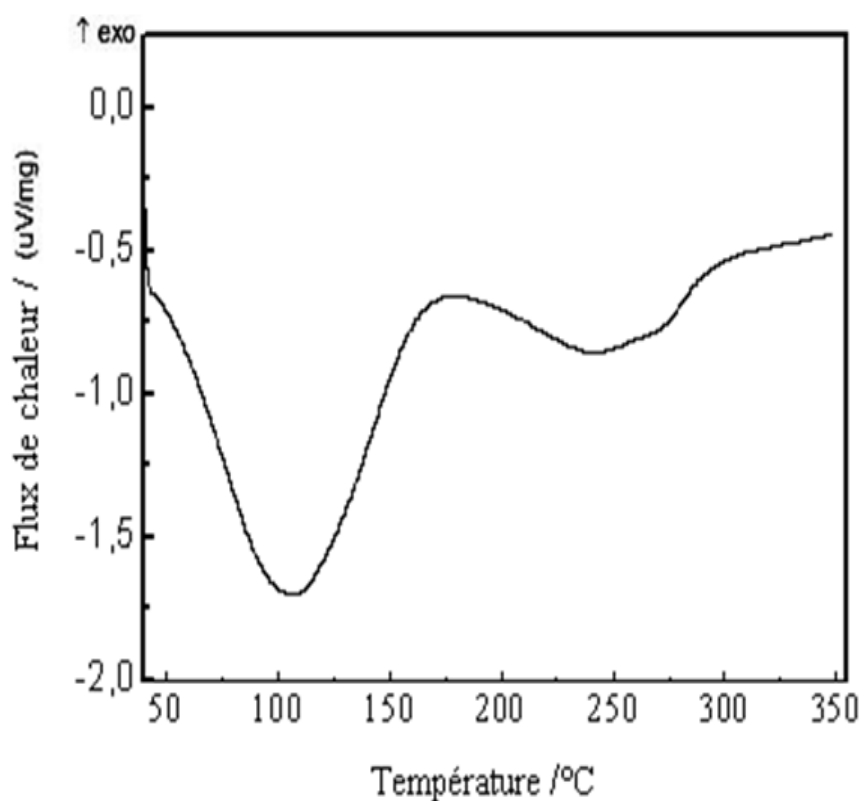


Figure IV.21 : Thermogramme DSC de la PANI-ES

La figure IV.22 représente le thermogramme DSC du kaolin penté. Le premier pic endothermique à 124,5 °C est associé au départ de l'eau physisorbée. La présence de l'endotherme à 262 °C est liée au correspondant à la dèshydroxylation du kaolin. La réticulation des chaînes de la PANI dans le matériau vers 410 °C est retardée par rapport au même phénomène dans la matrice vierge en raison de la présence d'argile qui stabilise thermiquement le matériau. Le dernier phénomène visible sur le thermogramme est attribué à la décomposition de la polyaniline, il commence vers 450 °C.

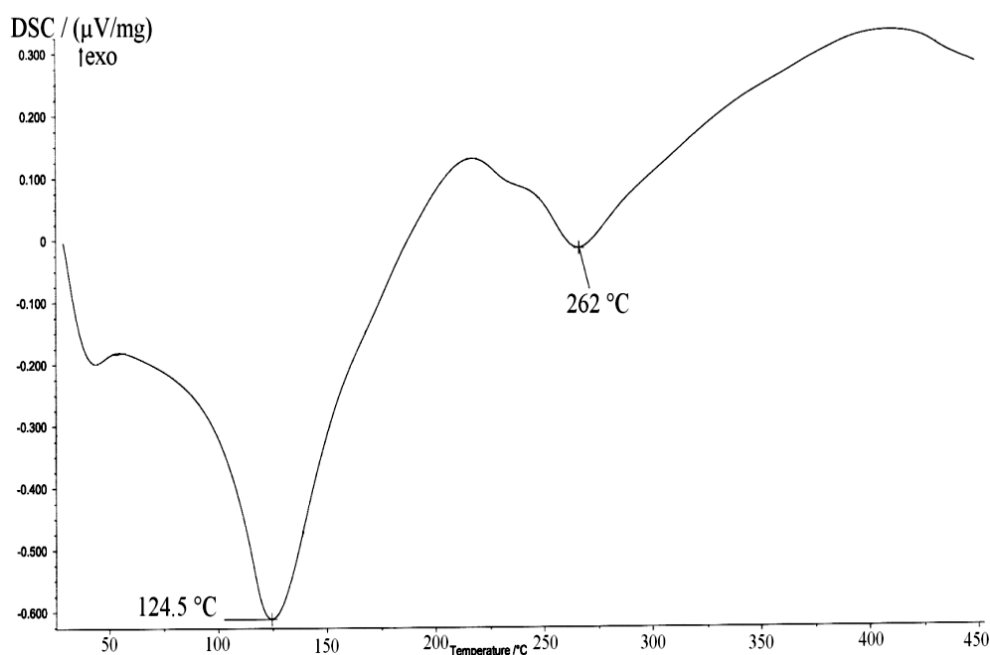


Figure IV.22 : Thermogramme DSC de Kaolin penté.

IV-7 Analyse thermogravimétrique ATG :

Le thermogramme de la PANI pure (figure IV.23 –a) présente un profil en escalier. Nous observons d’abord, une faible perte de masse graduelle, de moins de 18 %, entre 70 et 180 $^{\circ}\text{C}$ résultant du départ de l’eau physisorbée. Une deuxième perte de masse est enregistrée dans l’intervalle de températures qui s’étant de 224 à 311 $^{\circ}\text{C}$ et représente une perte de poids de 11 %, elle est attribuée à l’élimination de l’acide HCl [32, 33]. Les ions H^+ , dopants, partent en premier et se combinent avec les contre ions (Cl^-) pour former, de nouveau, l’acide chlorhydrique. Le troisième accident thermique est plus important, il correspond à une perte de poids d’environ 38 %. Il est dû à la décomposition des molécules de PANI, il s’étale entre 417 $^{\circ}\text{C}$ et 575 $^{\circ}\text{C}$. En effet, à partir de 400 $^{\circ}\text{C}$, il y a rupture de liaisons au sein du matériau, ce qui entraîne la dégradation du polymère [34]. Bien qu’il contienne des liaisons N-H et C-N relativement peu stables thermiquement, la polyaniline est principalement constituée de liaisons C-C, C=C et C=N, qui sont très stables aux températures modérées. De plus, les cycles aromatiques qui forment la polyaniline augmentent la résistance de ce matériau à la chaleur. La réticulation des chaînes qui commencent au-delà de 300 $^{\circ}\text{C}$ stabilisent davantage le polymère.

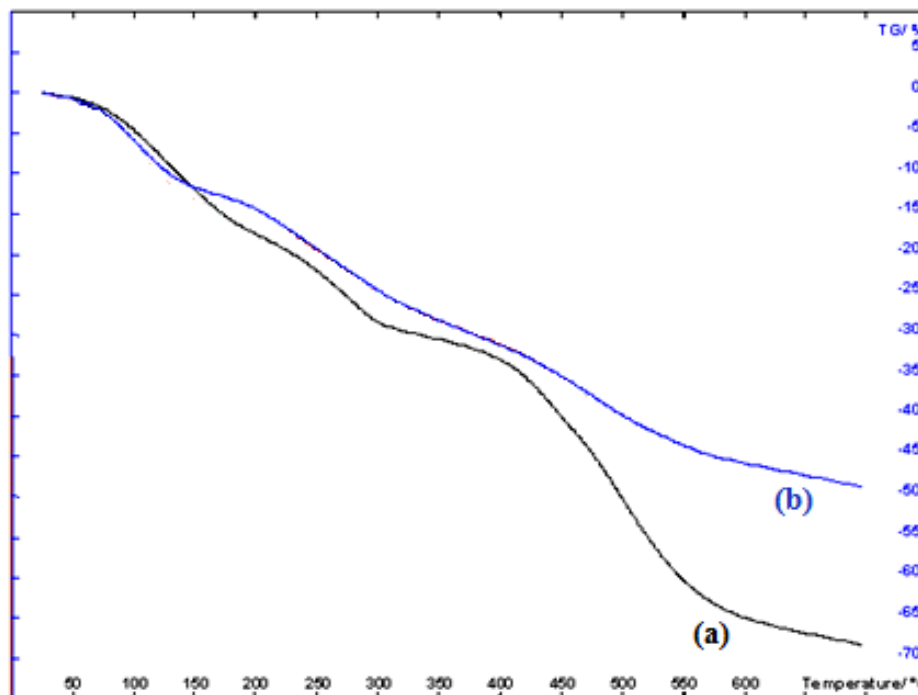


Figure IV.23 : Analyse thermogravimétrique de (a) PANI-ES et (b) Kaolin penté.

Pour le kaolin penté (thermogramme b), une première perte de masse est observée dans l'échantillon vers 140°C, elle est due au départ de l'eau hygroscopique, elle représente 12% environ du poids initial du produit. La perte de masse observée entre 200 à 337 °C est associée à l'élimination du HCl. La perte de masse enregistrée est égale à 16%. On remarque que le départ du dopant est retardé dans l'échantillon (b) par rapport à l'échantillon vierge. Ceci peut être dû à une insertion dans l'espace inter-foliaire des molécules PANI rendant cette matrice plus stable.

Les principales pertes de masse dans le matériau dopé commencent essentiellement à 440°C pour atteindre à la fin du balayage thermique une perte de 50 %, alors que dans le cas de la PANI seule était de l'ordre de 70%. De plus, cette température est nettement supérieure à celle de la polyaniline pure dont la décomposition commence vers 417°C. Ainsi, on peut conclure que cette matrice est donc plus stable thermiquement que la PANI vierge.

Références bibliographiques

- [1]-M. Cole, C.R.A.Paris, 272D, 1216-1218 ,1971.
- [2]-A.Allami, propriétés interfaciales de tensioactifs zwiterioniques, thèse de doctorat, Montpellier II, 1989.
- [3]-J.DeLaat, Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation, Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université de Poitiers ,1988.
- [4]-K. P. Singh, D. Mohan, G.S.Tondan, D. Gosh, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1965–1976, 2003.
- [5]-Y.Ho, G. Mc Kay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Research 34, 735, 2000.
- [6]-O.Ahmet, A.rnek, O.Mahmut, B.Zacar, I.Ayhan, S.engil , J. Bioch. Eng. ,37, 192–200, 2007.
- [7]-Y.Saadet, O.Vesile,A zbudak ,B. Ana Dias , B.Ana Lopes, J. Haz. Mat., B121, 135–139, 2005.
- [8]-N.Jozja, N. Baillif, P. Touray, J.S. Pons, C.H. Muller, F. Burgevin, Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg, Ca) –Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite, Comptes Rendus Géoscience, 335, 729–736, 2003.
- [9]-F. Perche, Adsorption de poly carboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciment, Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Suisse ,2004.
- [10]-I. M. Monarrez, Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques, Thèse doctorat, Institut agronomique Paris – Grignon ,2004.
- [11]-S.Bouziane, Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Thèse de magister d'état, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2011.
- [12]-A.Mellah, S.Chegrouche, J. Water Researches, 8, 621-629, 1985.
- [13]-S.Larson, A. Widegren, J.A Falconer, J.L. Catal. J.Chem. Sci, 25, 157-611, 1995.
- [14]-D. Goswani, Y. Trivedi, D.M. Block, Sol. Energy Eng, 23, 119, 1997.
- [15]-C.Guillard,H.Lachheb, A.Houas, M.Ksibi, E.Elaloui, J-M. Herrmann, J. Photochem. Photobio. A, Chem., 158, 27-36, 2003.
- [16]-C. Shifu, C. Xueli, T. Yaowu, Z. Mengyue, J. Chem. Tech. Biotech., 73, 264, 1998.

- [17]-J.Q.Jiang, C.Cooper, S.Ouki, Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part I, preparation, characterization and phenol adsorption.Chemosphere, 47, 711-716, 2002.
- [18]-E.Shaaya, M. Kostjukovski, J. Eilberg et C. Sukprakarn, J. Sto. Pro. Res., 33, 7-15, 1997.
- [19]-V.C. Farmer, Differing effects of particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolinite, Clay Minerals, 33, 601-604, 1974.
- [20]-G.Gerard , J. Herbillon, Infrared studies of Ni-bearing clay minerals of the kerolite-pimeliteseries, Clays et Clay Miner,31, 143-15, 1983.
- [21]-A.Bendjama, Etude des bentonites Algériennes : Application à la décoloration des huiles, Thèse de magister, E.N.Polyt. ALGER, 1981.
- [22]-M. Ghoshc, A. K. Meikapb, S. K. Chattopadhyayb, S. Chatterjeea, J. Physics et Chem. Sol., 62 ,475-484,2001.
- [23]-H. Yan, N. Toshima, Synth. Met., 69, 151, 1995.
- [24]-E. T. Kang, K. G. Neoh, T. C. Tan, S. H. Khor, Macromolecules, 23, 29-18, 1990.
- [25]-T. K. Rout et al, Surface and Coating Technology, 167, 16-24, 2003.
- [26]-E. Ruckenstein, S. Yang, Synth. Met., 53, 283, 1993.
- [27]-J. Stejskal, I. Sapurina, J. Prokes, J. Zemek, Synth. Met., 105, 195-202,1999.
- [28]-V.Luca, S.Thomson , J.Mater.Chem.10, 2121-2126 , 2000.
- [29]-R.Morel, Les sols cultivés, Ed Technique et documentation Lavoisier, 234-240, Paris 1989.
- [30]-I.Iskender, F.Veliuz, S.George .C. Austin, I. Eren, 56, 29-32, 2010.
- [31]-N. Bektaş, B. Akman Ağım , S. Kara , Eng. Chem. Res., 112,115-122 ,2004.
- [32]-Y.Weï, KF. Hsueh , J Polym Sci, Part A, Polym. Chem., 27, 43-51, 1989.
- [33]-K.Pielichowski, Solid State Ionics, 104, 123, 1997.
- [34]-Y.Weï, J.Guang-Way, F.Hsueh, E.M.Scheer, A.G.MacDiarmid, J. Eps.Polymer. , 33, 314, 1992.

CONCLUSION GENERALE

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

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de ces supports dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants organiques.

La caractérisation physico-chimique de nos supports a montré quelques différences caractéristiques concernant la composition chimique.

Pour quantifier les fonctions de surface du charbon actif, la méthode de Boehm a été utilisée, et les résultats obtenus ont démontré que les fonctions prédominantes sont de type acide.

Les résultats obtenus par la spectroscopie Infrarouge nous a permis de montrer les bandes d'adsorption caractéristiques du kaolin (brut, activé et ponté) ainsi que la solution pontante (polyaniline)

Les cinétiques d'adsorption des polluants sur charbon actif et le kaolin montrent que ces supports sont de bons adsorbants des polluants en solution aqueuse. Ces cinétiques sont influencées par les paramètres étudiés : le temps, la masse, la température et la nature de l'adsorbat.

L'étude de l'adsorption des acides organiques sur le charbon actif en poudre montre que l'équilibre est atteint à partir d'environ 10 min pour l'acide formique, 30 min pour l'acide acétique et 60 min pour l'acide propanoïque et pour l'acide benzoïque et citrique à partir de 2h (120min).

Pour l'évolution de la quantité adsorbée des adsorbats en fonction de la quantité de l'adsorbant, on a trouvé que 0.1g de CA est la valeur optimale pour tous les acides organiques étudiés dans ce travail.

Pour l'effet de la température, On observe qu'une meilleure rétention des polluants par le CA est atteinte à 40°C pour l'acide acétique, citrique, propanoïque ou les quantités adsorbées sont respectivement $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol/g ; $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/g; $4 \cdot 10^{-3}$ mol/g et 25°C pour l'acide formique et benzoïque dont les quantités adsorbés sont respectivement $6 \cdot 10^{-3}$ mol/g ; $3 \cdot 10^{-4}$ mol/g. ces résultats prouvent qu'une augmentation de tant qu'elle reste inférieure à 40 °C affecte positivement le processus de rétention. Ceci suggère que le processus d'adsorption soit endothermique.

L'étude de l'optimisation de la masse de l'argile nous a permis de conclure que 0,2g d'argile suffit à fixer une quantité des acides étudiés.

En général, si on compare l'effet de la température et le temps sur le kaolin brut et activé, nous constatons que la capacité d'adsorption des acides sur le kaolin brut est presque nulle pour les deux paramètres ; par contre pour le kaolin activé on observe une meilleure rétention des polluants est atteinte à 25°C pour l'acide acétique, benzoïque, propanoïque ou les quantités adsorbées sont respectivement 0,13 mol.g⁻¹ ; 0,014 mol.g⁻¹ ; 0,19 mol.g⁻¹ et 30°C pour l'acide formique et citrique dont les quantités adsorbées sont respectivement 0,42 mol.g⁻¹ ; 0,21 mol.g⁻¹ . Alors que le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées qui varie entre 30 et 240 minutes.

Les complexes organo-kaolinites peuvent être préparés suivant un certain nombre de voies. Le traitement organique convertit typiquement la surface de kaolin inorganique et hydrophile en surface organique et hydrophobe, permettant à la molécule et à la surface modifiée de kaolin d'interagir à l'interface pour former un complexe organo-kaolinite (COK) d'où résulte une bonne rétention des acides étudiés.

Les résultats de la spectroscopie IR et DSC, confirment, l'insertion inter-foliaire des molécules du PANI-ES dans cette matrice, et que cette dernière est très hydrophobe et organophile vis-à-vis des différents micropolluants utilisés, ce qui nous donne un bon rendement de la rétention des acides organiques étudiés.

Les isothermes obtenues dans un cas comme l'autre sont de type Langmuir, ce qui correspond à une monocouche ordonnée des acides organiques.

Enfin, cette étude se voulait une source importante d'informations sur les argiles pontées. Plusieurs données de caractérisation et d'application ont été générées mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite des travaux.

ANNEXE I

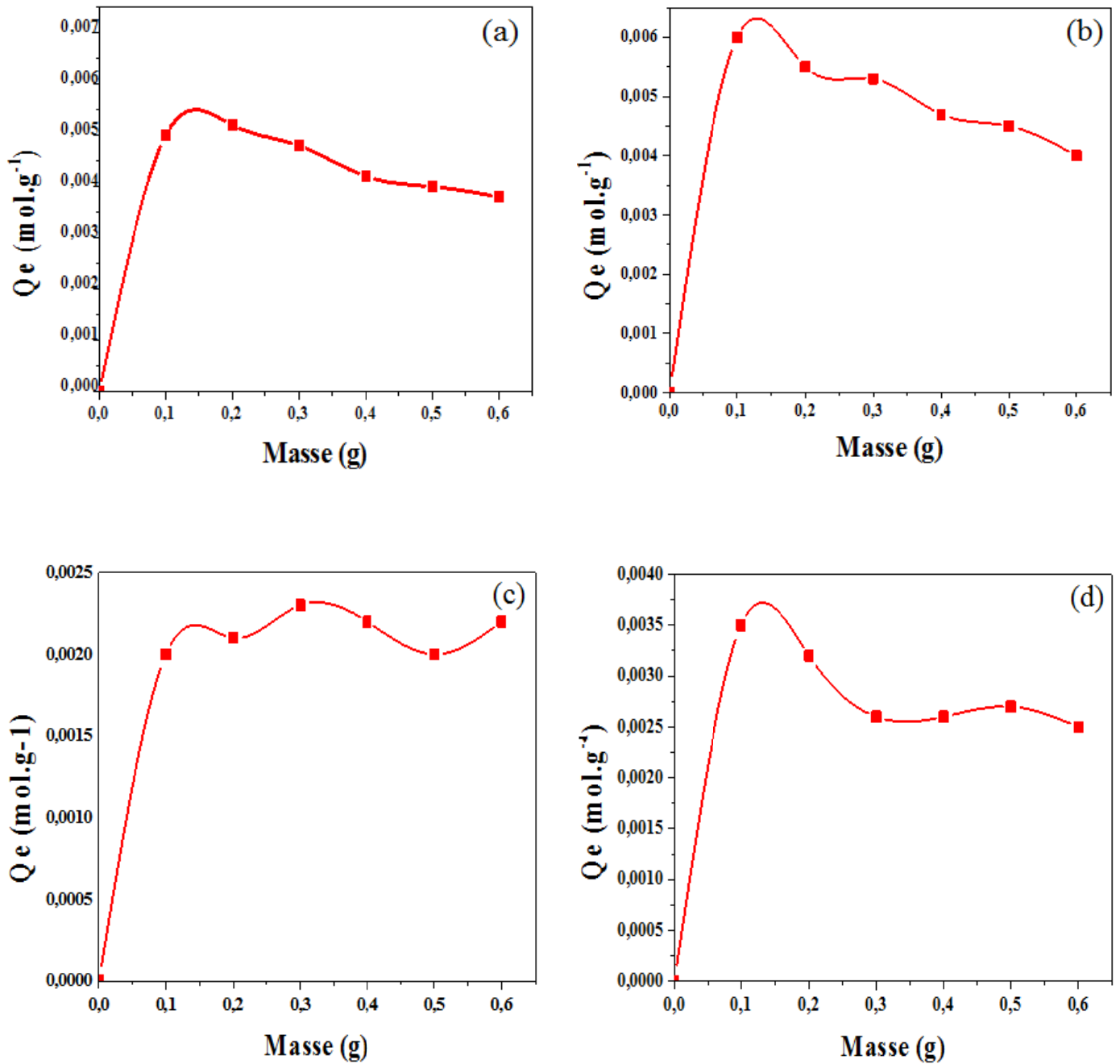


Figure I.1 : Effet de la masse de charbon actif en poudre sur l'adsorption a) Acide citrique b) Acide formique c) Acide propanoïque d) Acide benzoïque

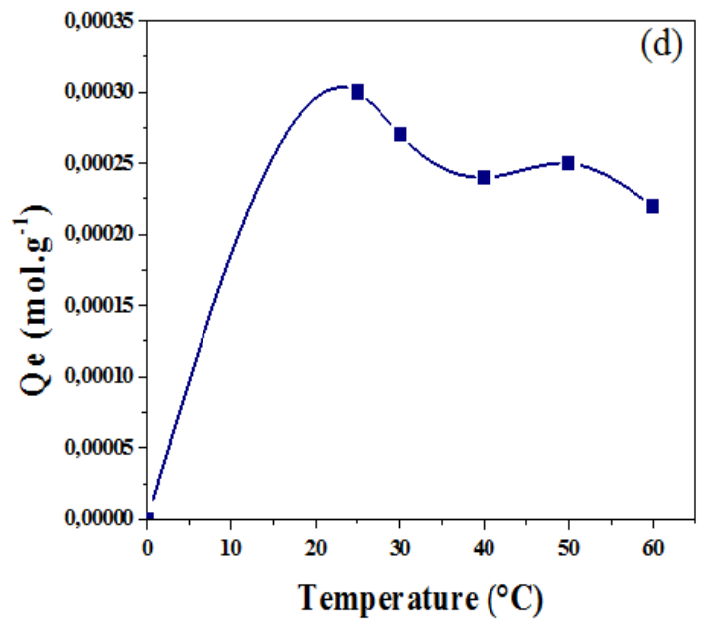
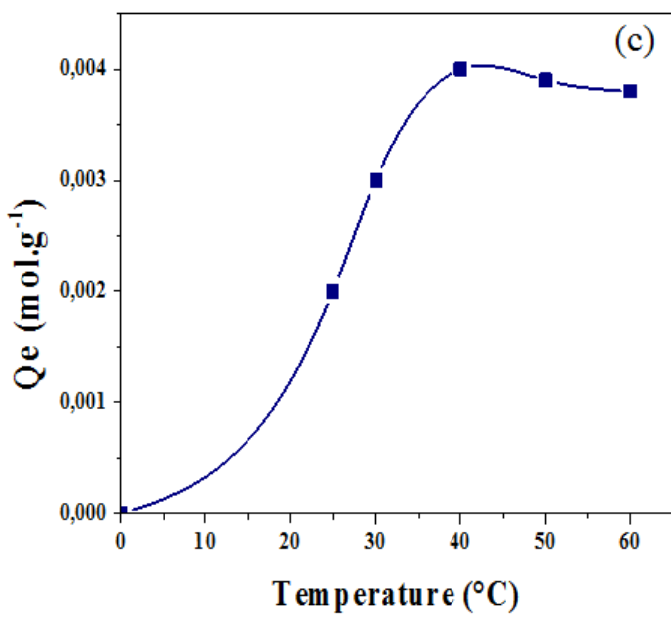
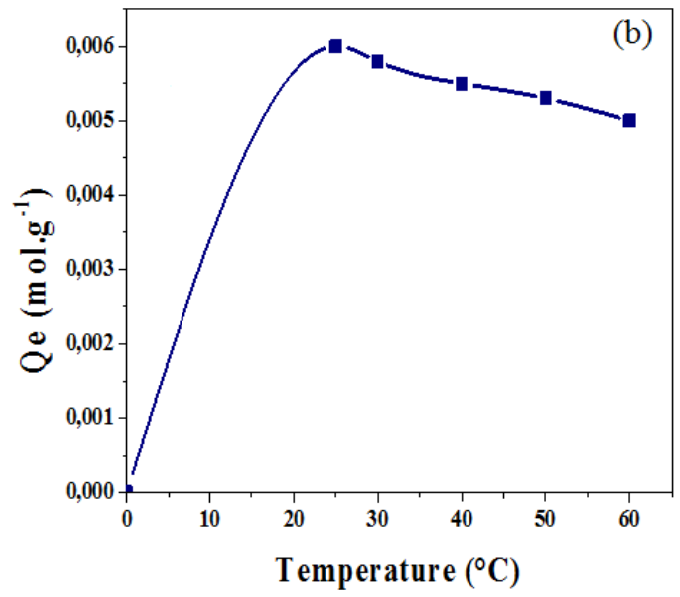
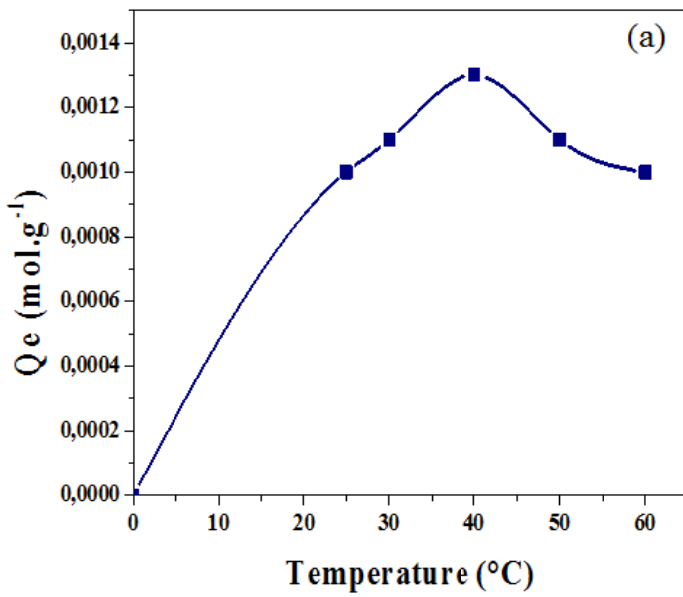


Figure I.2 : Effet de la température de l'adsorption a) Acide citrique b) Acide formique
c) Acide propanoïque d) Acide benzoïque sur le CA.

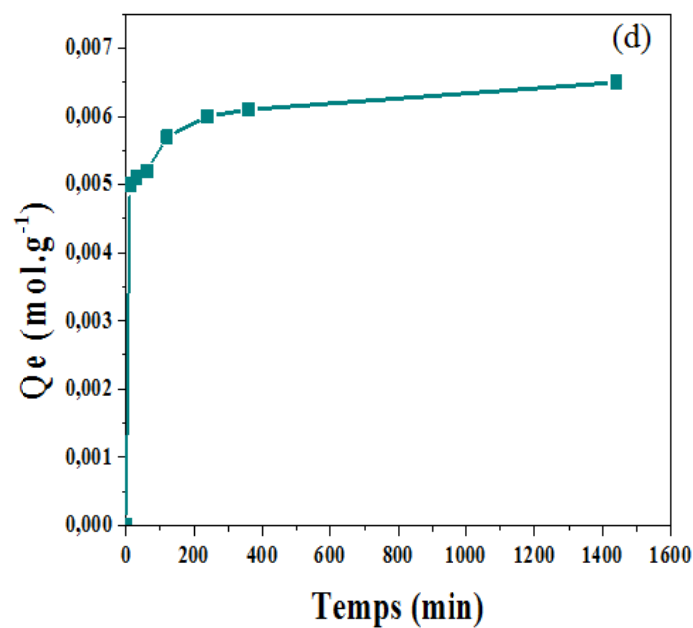
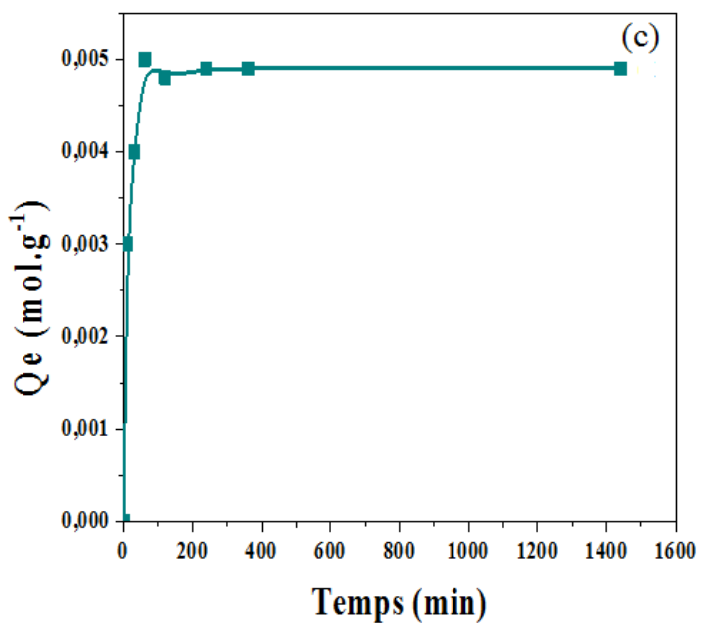
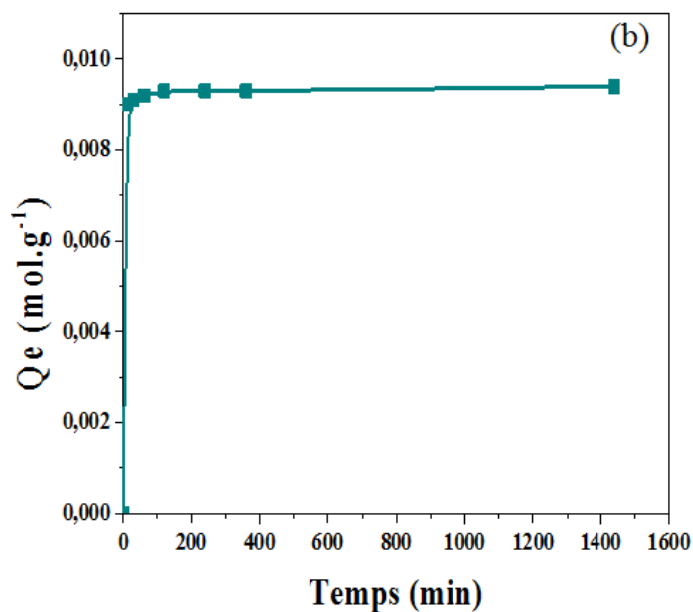
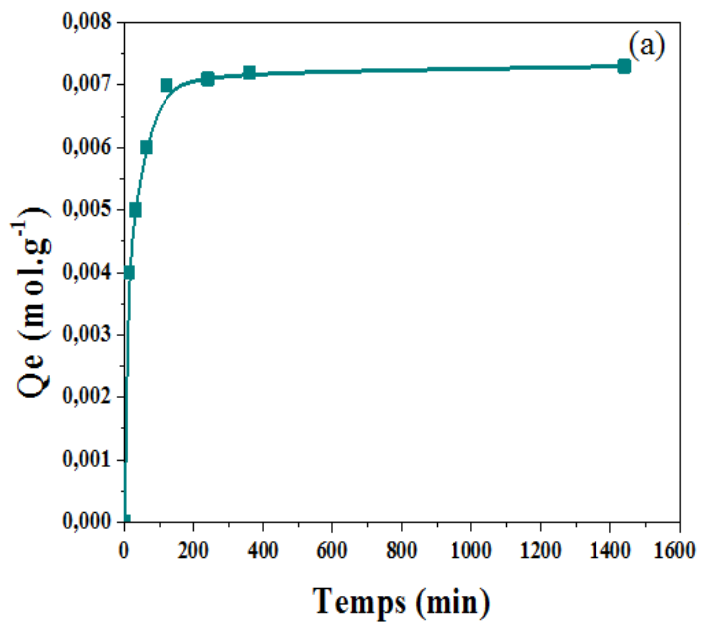


Figure I.3 : Effet du temps de l'adsorption a) Acide citrique b) Acide formique
c) Acide propanoïque d) Acide benzoïque sur le CA.

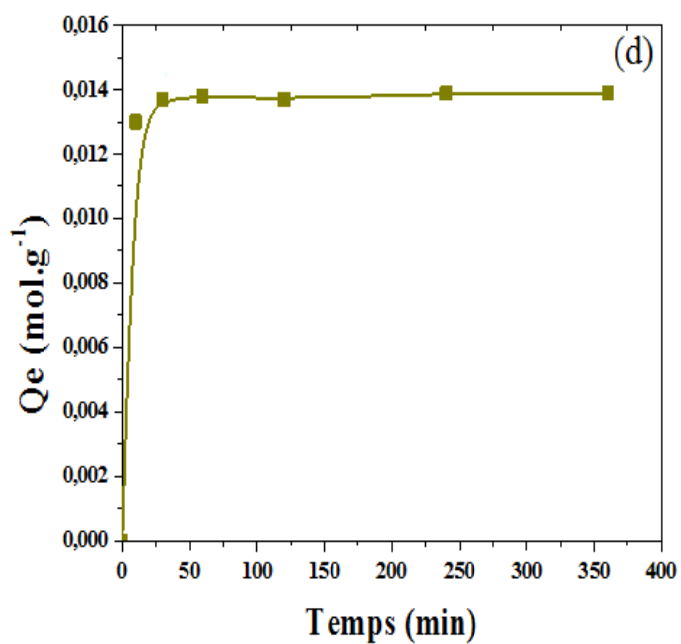
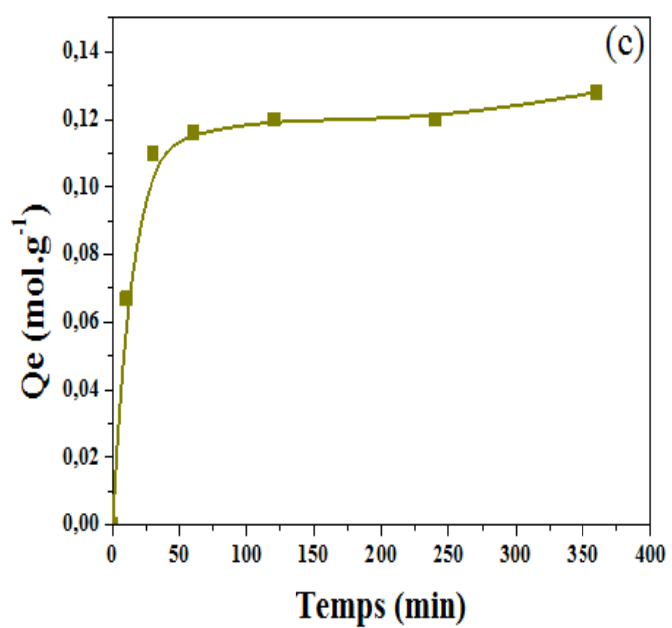
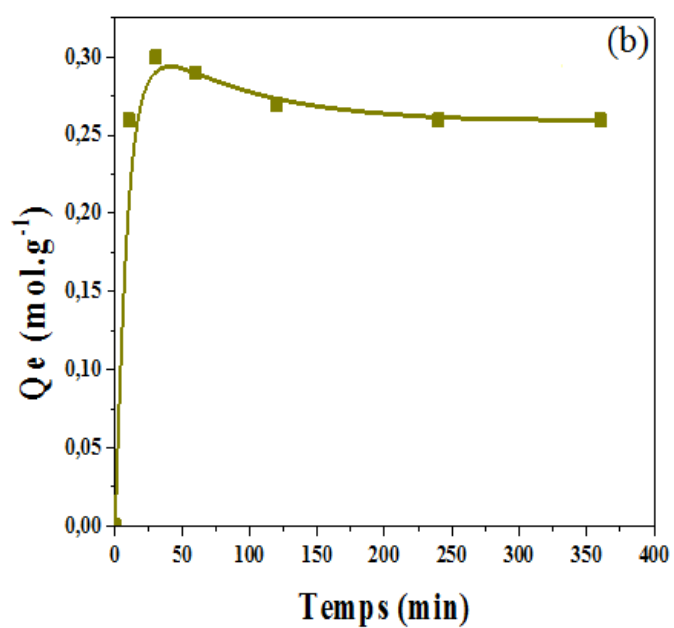
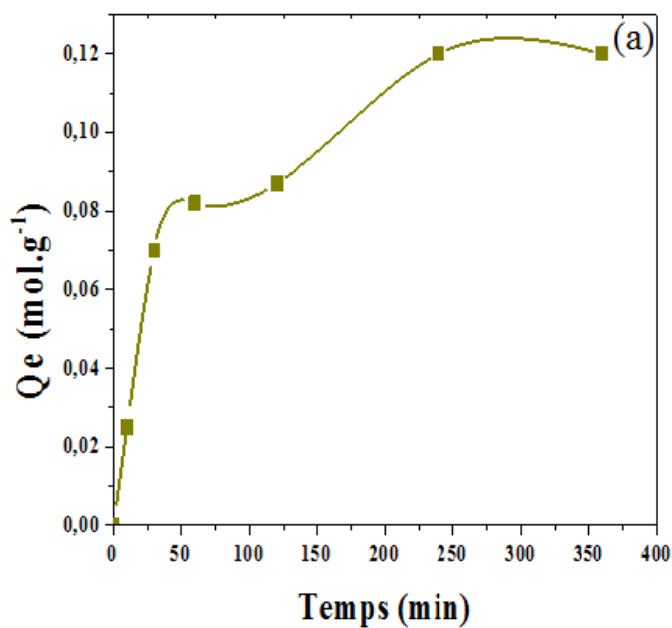


Figure I.4 : Effet du temps de l'adsorption a) Acide citrique b) Acide formique
c) Acide propanoïque d) Acide benzoïque sur le KA.

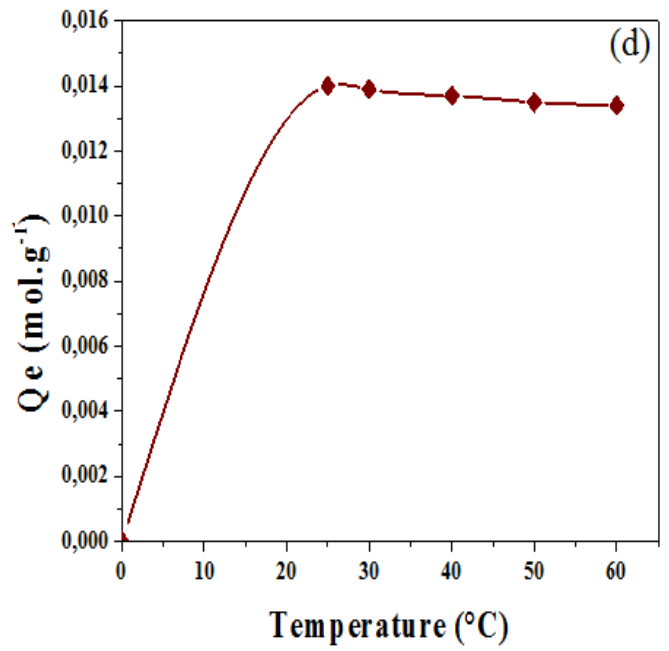
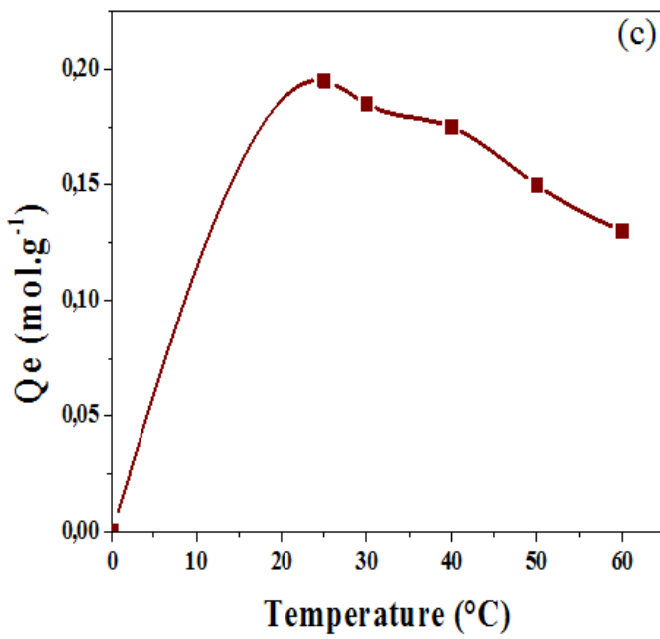
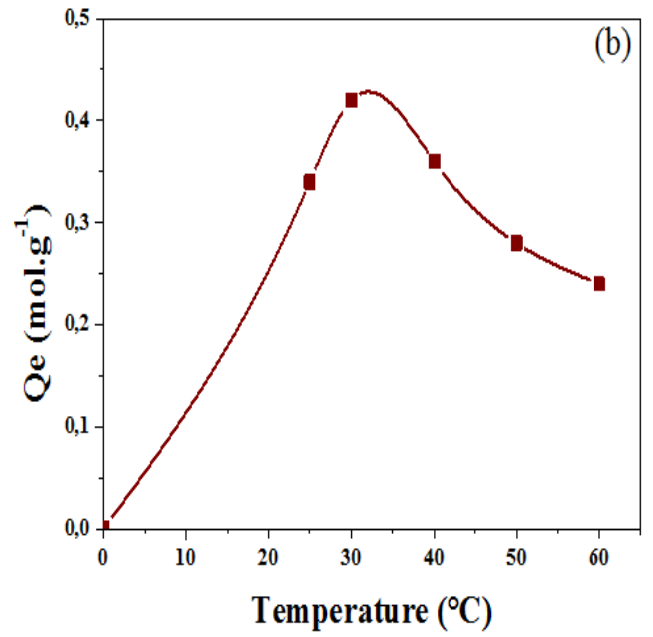
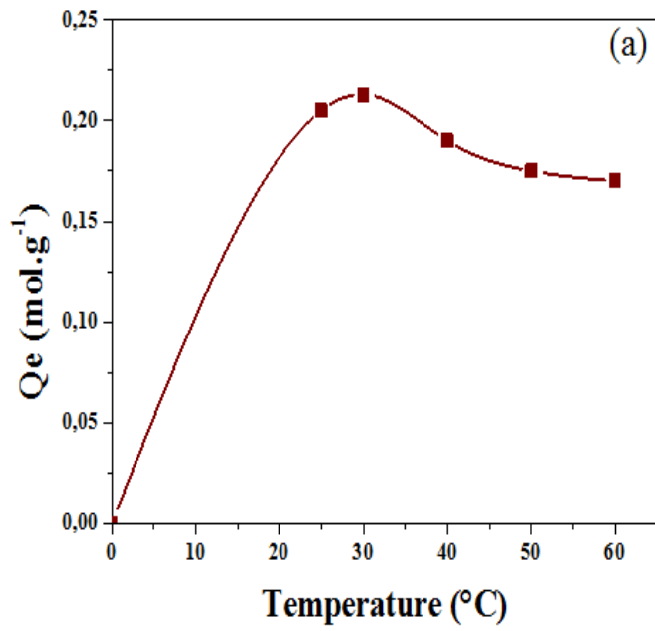


Figure I.5 : Effet de la température de l'adsorption a) Acide citrique b) Acide formique
c) Acide propanoïque d) Acide benzoïque sur le KA.

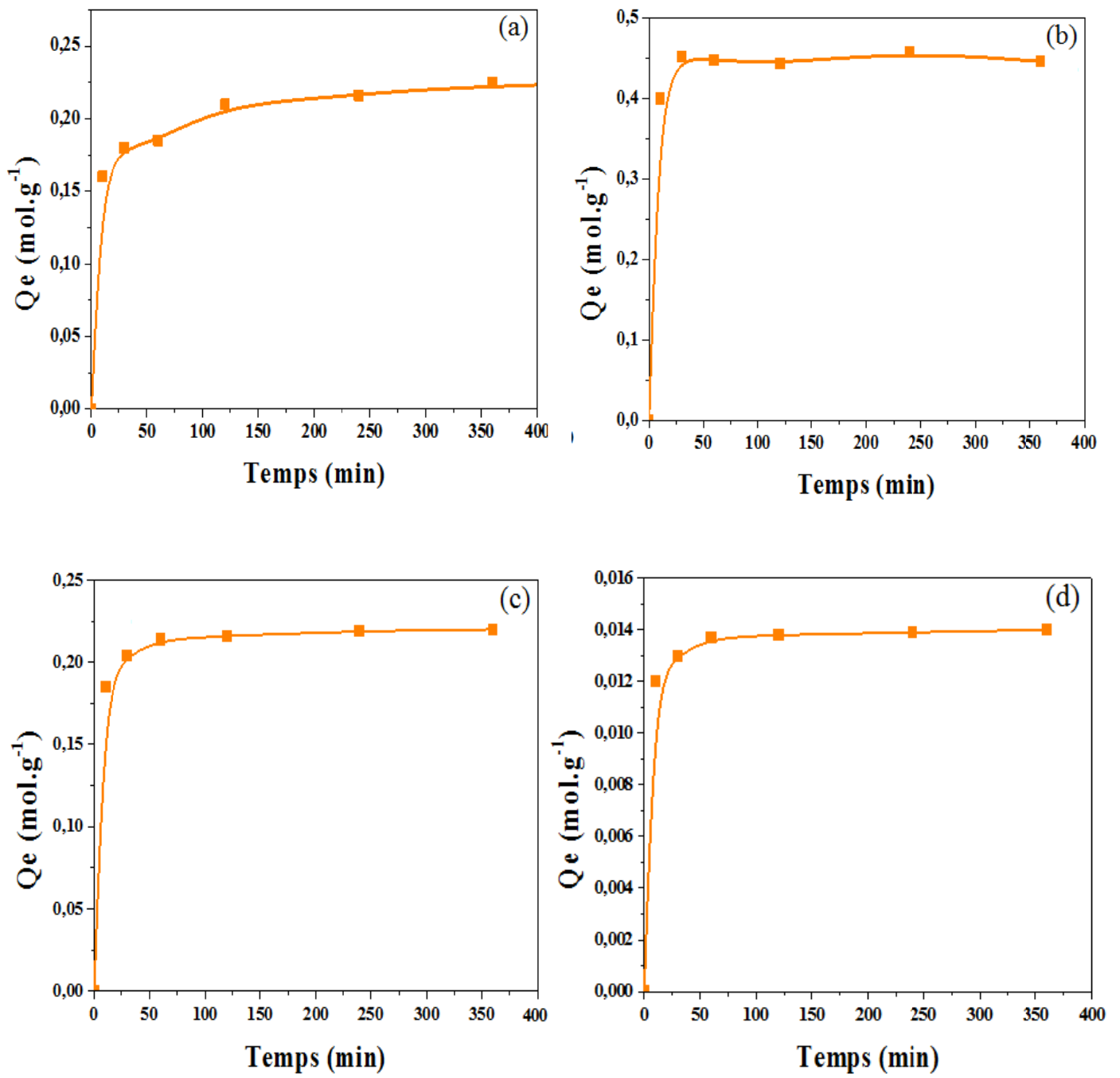


Figure I.6 : Effet du temps de l'adsorption a) Acide citrique b) Acide formique c) Acide propanoïque d) Acide benzoïque sur le KP.

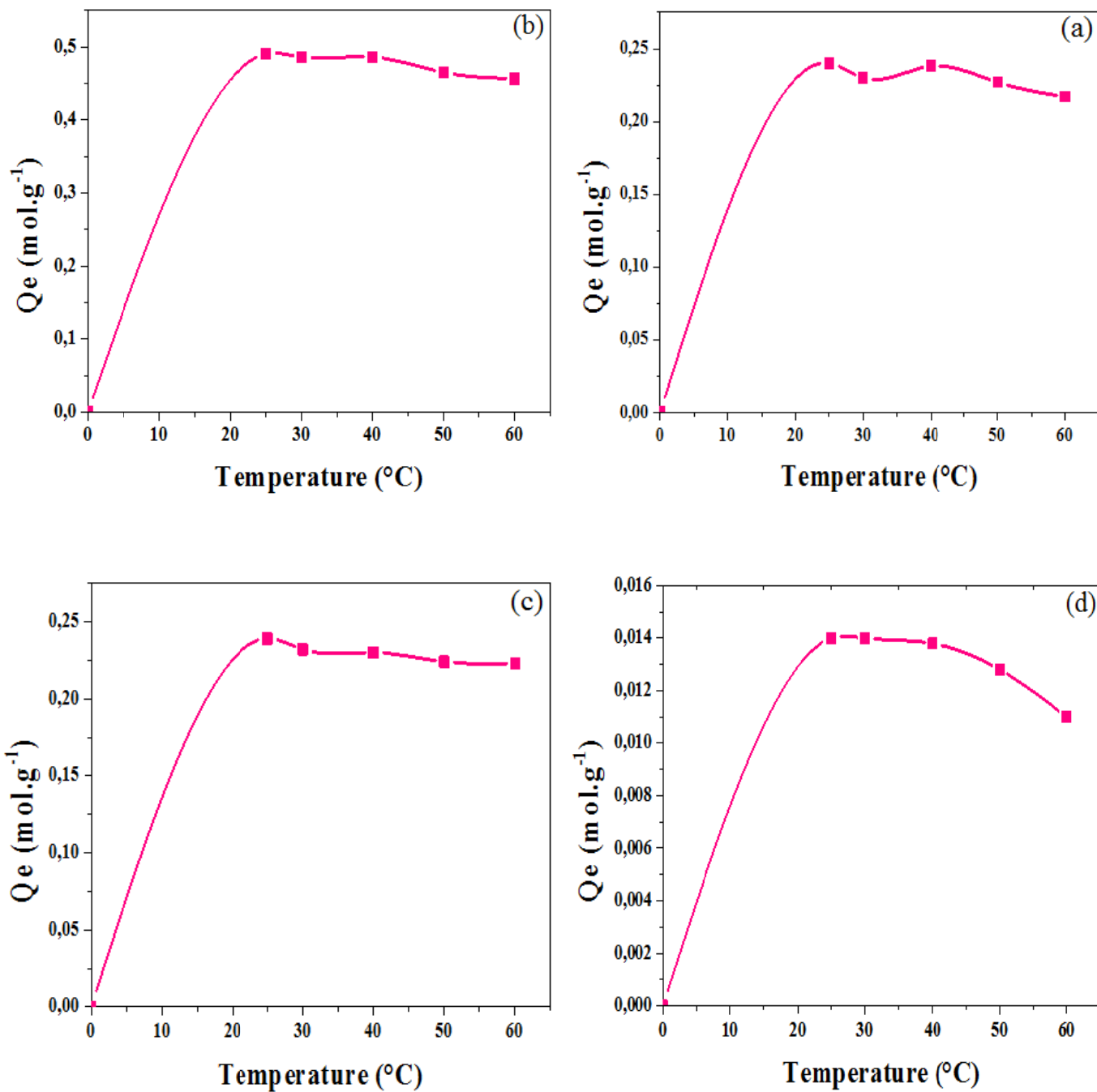


Figure I.7 : Effet de la température de l'adsorption a) Acide citrique b) Acide formique
c) Acide propanoïque d) Acide benzoïque sur le KP.

ANNEXE II

Tableau II.1 : Effet de la masse du kaolin brut sur l'adsorption de l'acide citrique à T=25°C et 24h.

Masse(g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Qe (mol.g⁻¹)	0	6.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻⁴	0	1,6.10 ⁻⁴

Tableau II.2: Effet de la température de l'adsorption de l'acide citrique sur 0,2g de kaolin brut et 24h d'immersion.

Température (°C)	25	30	40	50	60
Qe (mol.g⁻¹)	6.10 ⁻⁴	0	5.10 ⁻⁴	0	0

Tableau II.3: Effet du temps de l'adsorption de l'acide citrique sur 0,2g de kaolin brut et T=25°C

Temps (min)	10	30	60	120	240	360	1440
Qe (mol.g⁻¹)	10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	7,1.10 ⁻⁴	0	10 ⁻³	6.10 ⁻⁴

Tableau II.4: Effet de la masse du kaolin brut sur l'adsorption de l'acide propanoïque à T=25°C et 24h.

Masse(g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Qe (mol.g⁻¹)	7.10 ⁻⁴	8,7.10 ⁻⁴	0	0	0	0

Tableau II.5: Effet de la température de l'adsorption de l'acide propanoïque sur 0,2g de kaolin brut et 24h d'immersion.

Température (°C)	25	30	40	50	60
Qe (mol.g⁻¹)	8,7.10 ⁻⁴	0	0	0	0

Tableau II.6 : Effet du temps de l'adsorption de l'acide propanoïque sur 0,2g de kaolin brut et T=25°C.

Temps (min)	10	30	60	120	240	360	1440
Qe (mol.g⁻¹)	0	0	0	4.10 ⁻⁴	0	0	8,7.10 ⁻⁴

Tableau II.7 : Effet de la masse du kaolin brut sur l'adsorption de l'acide formique à T=25°C et 24h.

Masse(g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Qe (mol.g⁻¹)	1,2.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁴	0	0	0	0

Tableau II.8: Effet de la température de l'adsorption de l'acide formique sur 0,2g de kaolin brut et 24h d'immersion.

Température (°C)	25	30	40	50	60
Qe (mol.g⁻¹)	3.10 ⁻⁴	0	0	0	0

Tableau II.9 : Effet du temps de l'adsorption de l'acide formique sur 0,2g de kaolin brut et T=25°C.

Temps (min)	10	30	60	120	240	360	1440
Qe (mol.g⁻¹)	6,410 ⁻³	0	0	0	0	0	3.10 ⁻⁴

Tableau II.10: Effet de la masse du kaolin brut sur l'adsorption de l'acide benzoïque à T=25°C et 24h.

Masse(g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Qe (mol.g ⁻¹)	2,9.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴	9,5.10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁵	5,7.10 ⁻⁵	4,7.10 ⁻⁵

Tableau II.11 : Effet de la température de l'adsorption de l'acide benzoïque sur 0,2g de kaolin brut et 24h d'immersion.

Température (°C)	25	30	40	50	60
Qe (mol.g ⁻¹)	1,4.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻⁵	0	1,3.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻⁴

Tableau II.12 : Effet du temps de l'adsorption de l'acide benzoïque sur 0,2g de kaolin brut et T=25°C.

Temps (min)	10	30	60	120	240	360	1440
Qe (mol.g ⁻¹)	2,61.10 ⁻⁴	2,6.10 ⁻⁵	2,6.10 ⁻⁴	2,7.10 ⁻⁵	2,5.10 ⁻⁴	2,6.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴

ANNEXE III

La méthode de Boehm

Principe :

La méthode consiste à doser les fonctions oxydes en utilisant des bases de force croissante telles que l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3), le carbonate de sodium (Na_2CO_3), la soude (NaOH) et l'éthanoate de sodium (NaOC_2H_5). Ces bases de concentration 0.1 mol/l sont mises au contact de l'échantillon et agitées pendant au moins 16 heures. Les constantes de dissolution des acides correspondants sont respectivement : $\text{pka}_1 = 6.4$; $\text{pka}_2 = 10.3$; $\text{pka}_3 = 15.7$; $\text{pka}_4 = 20.6$.

Les teneurs des groupes acides sont obtenues comme suit :

1. La quantité de l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) consommée correspond à la réaction de salification des groupements d'acides carboxyliques forts (2-COOH voisins).
2. La différence de salification entre Na_2CO_3 et NaHCO_3 correspond à la concentration de la fonction lactone.
3. La différence de salification entre NaOH et Na_2CO_3 correspond à la concentration de la fonction phénol.
4. La concentration de la fonction quinone est donnée par la différence de salification entre NaOH et NaOC_2H_5 .

Le dosage de l'excès de base est réalisé par un acide fort (HCl 0.1 mol/l).

Pour les fonctions superficielles basiques chromene et pyrone, l'échantillon est agité avec l'acide chlorhydrique HCl 0.1 mol/l et l'excès d'acide est dosé par NaOH 0.1 mol/l.

ANNEXE IV

Préparation de la solution mère et solutions filles des acides

organiques étudiés :

A partir d'une solution mère des acides étudiés de concentration 3mol/l, qui a été préparée d'après l'équation suivante :

$$X = C_{\text{désirée}} \cdot V \cdot M / 1000$$

D'où : X : la masse (g) ou le volume (ml) prélevé du polluant (ex ; acide acétique)

V : volume de solvant (eau distillée) (ml)

M : la masse molaire de polluant (g/mol)

C : c'est la concentration désirée de polluant étudié (mol/l)

Nous préparons les solutions filles de concentration C_0 (mol/l) selon la relation suivante :

$$V = C_0 \cdot V_0 / C_{\text{solution mère}}$$

D'où : V : le volume prélevé (ml)

V_0 : le volume total de la solution mère (ex ; acide acétique + solvant)

ANNEXE V

La polyaniline

a- Historique

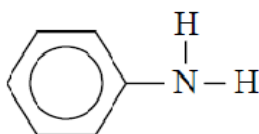
La synthèse de la polyaniline (PANi) remonte assez loin en arrière. En effet, c'est en 1862 que Lethby l'obtient pour la première fois, par une synthèse électrochimique. Il décrit ce produit comme un précipité vert foncé, déposé sur l'électrode. Ce n'est qu'au début du siècle dernier (1910) que Green et Woodhead reprirent la synthèse de la PANi, par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium.

Plus tard, dans les années soixante, Adams étudia plus en détail la PANi. Néanmoins, c'est en 1986 que MacDiarmid décrivit la PANi comme un nouveau polymère conducteur. MacDiarmid a eu le prix Nobel de Chimie 2000, pour ces travaux.

b- Formule chimique du monomère

La formule de monomère aniline est C_6H_7N .

Masse molaire : 93.13 g.mol^{-1} .



c- Structure du polymère

Pour la polyaniline, on écrira $-(C_6H_5N)_n-$, si l'on a n motifs monomères

La structure générale de la PANi est la suivante :

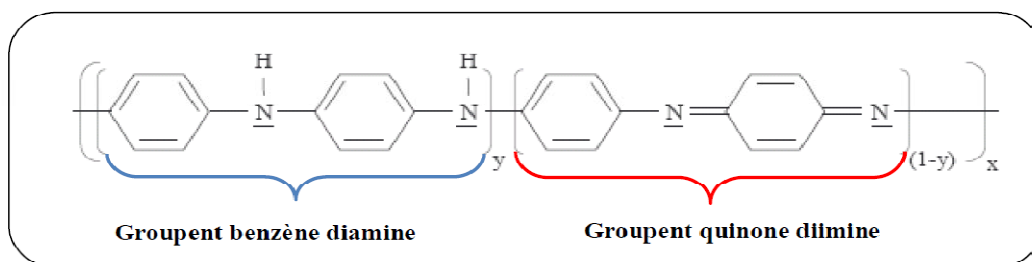
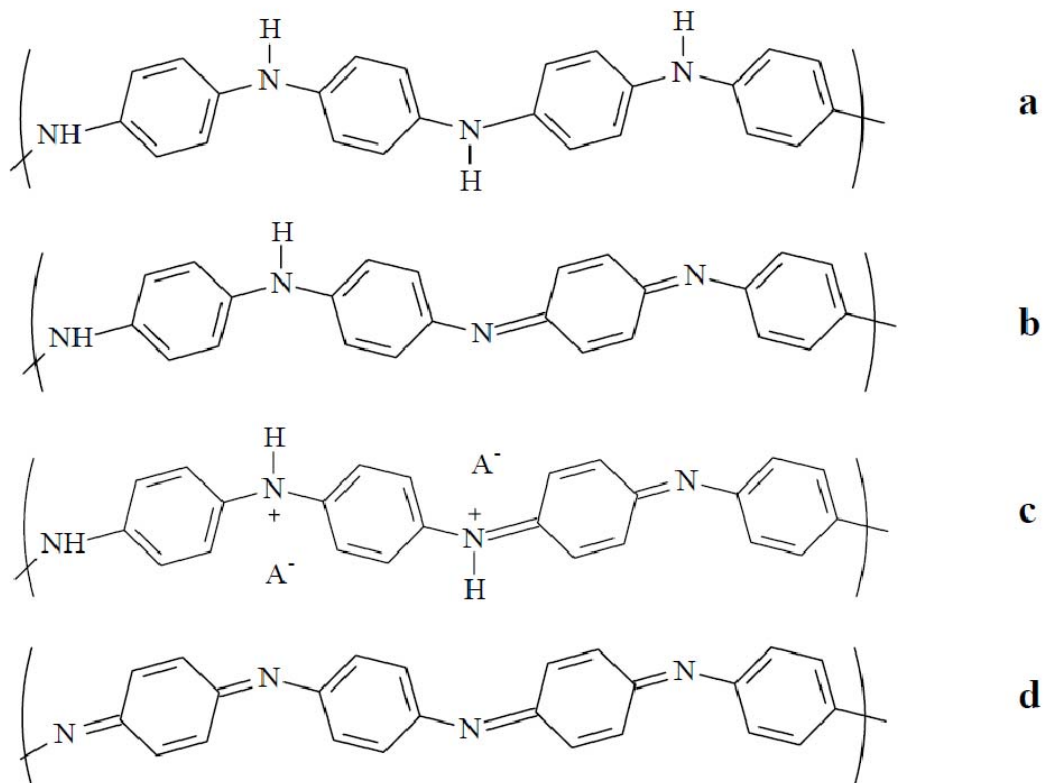


Figure V.1 : Structure générale de la polyaniline

Ceci dit, cette structure n'est pas figée. Le degré d'oxydation de la chaîne de polymère peut varier, pour donner les formes leucoéméraldine (a), éméraldine base (b), éméraldine sel (conducteur électronique, c) et pernigraniline (d) suivantes:



Parmi toutes ces formes de polyaniline, c'est l'éméraldine qui présente le plus grand intérêt technologique en raison de sa stabilité à température ambiante et de sa [conductivité électrique] sous forme d'éméraldine sel par dopage avec un acide, tandis que la leucoéméraldine et la pernigraniline sont de mauvais conducteurs, même après dopage. Il en résulte que la conductivité électrique et la couleur de la polyaniline sont deux indicateurs variant fortement avec l'état d'oxydation du matériau et son niveau de dopage, ce qui peut être mis à profit pour réaliser des appareils de mesure.

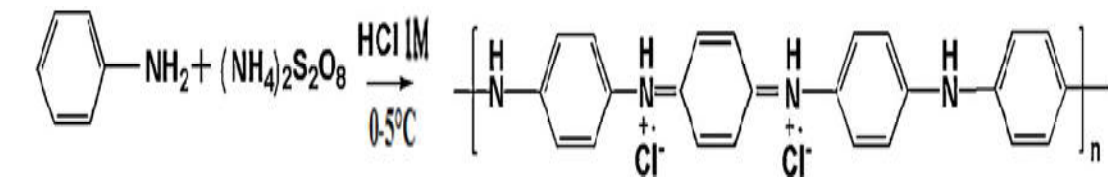
d-synthèse :

La polyaniline est généralement, obtenue par oxydation directe de l'aniline ou par oxydation électrochimique dans des conditions acide. La méthode de synthèse est en fonction de l'application visée.

La synthèse par voie chimique oxydante développée par Mac Diamid et *al.* en 1984 s'est imposée comme la procédure standard pour l'obtention de la PANI. Le protocole réactionnel met en présence un oxydant tel que le peroxodisulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈), le bichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) ou le trichlorure ferrique (FeCl₃).

Cependant, la synthèse la plus usuelle est réalisée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 mol/L (pH entre 0 et 2) et le persulfate d'ammonium comme oxydant, pour un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1,15. Afin de limiter les réactions

secondaires, la température de synthèse est comprise entre (0 et 5 C°). La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures.



Figuré V.2 : Schéma réactionnel de synthèse de la PANI-ES.

ANNEXE VI

Détermination des conditions optimales d'activation de kaolin de Djebel-Debagh(Guelma)

Tableau VI.1 : Optimisation des paramètres d'activation du kaolin brut "DD"

Qe (mol/g)	C _{H2SO4} (mol/l)			T° (°C)			Temps (heure)		
	0.1	0.25	0.5	25	40	60	4	6	8
AA	0.13	0.18	0.16	0.18	0.20	0.13	0.20	0.22	0.25
AB	0.010	0.014	0.013	0.014	0.016	0.010	0.016	0.018	0.020

Remarque : pour optimiser les paramètres d'activation du kaolin brut "DD" par l'acide sulfurique nous avons pris comme exemple AA et AB et ensuite on a appliqués les résultats obtenus pour les autres acides étudiés AC -AF- AP.

ANNEXE VII

Les isothermes d'adsorption

✓ Charbon actif :

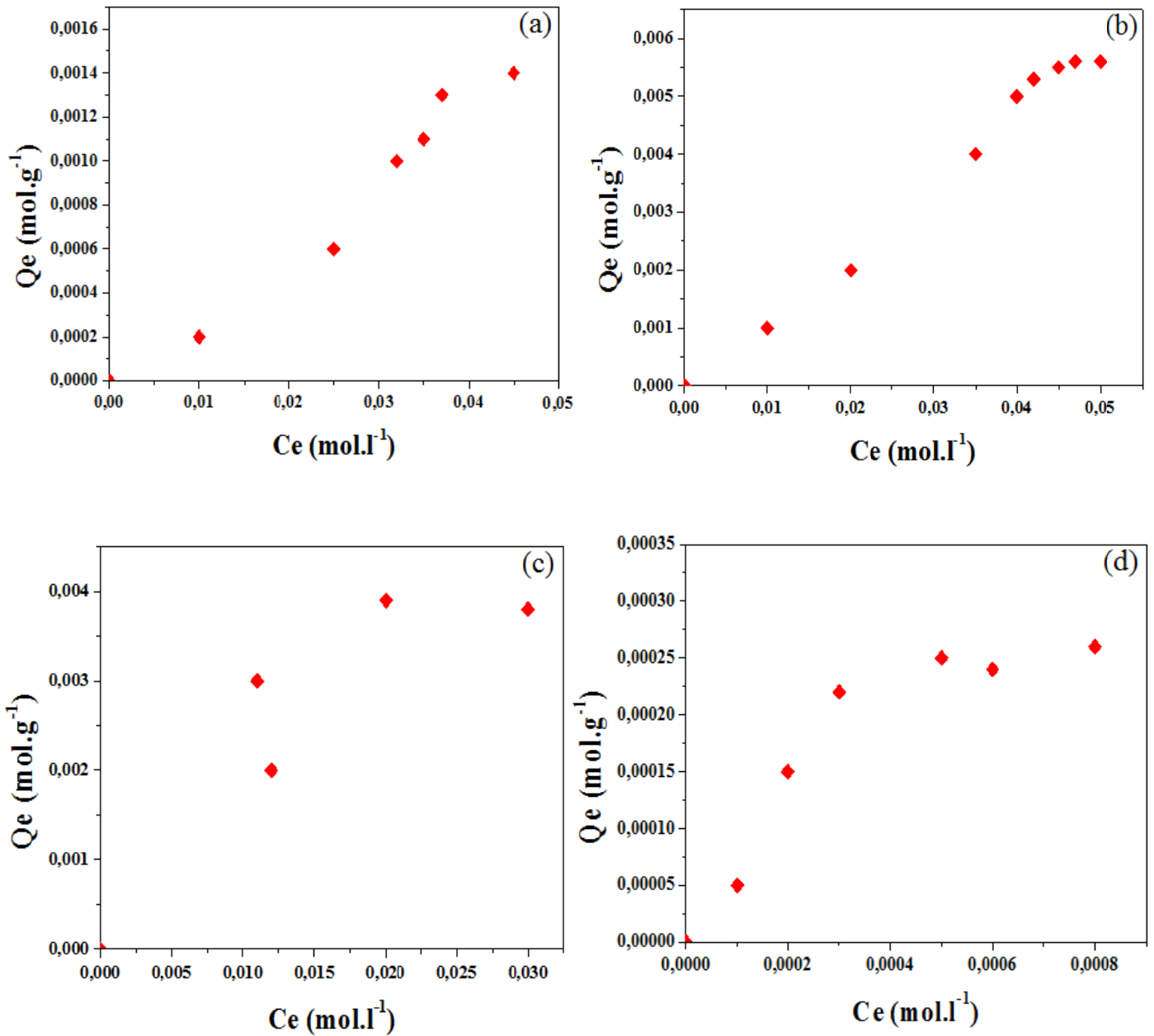


Figure VII.1 : Isotherme d'adsorption a) Acide citrique b) Acide formique c) Acide propanoïque d) Acide benzoïque sur le CA à 25°C.

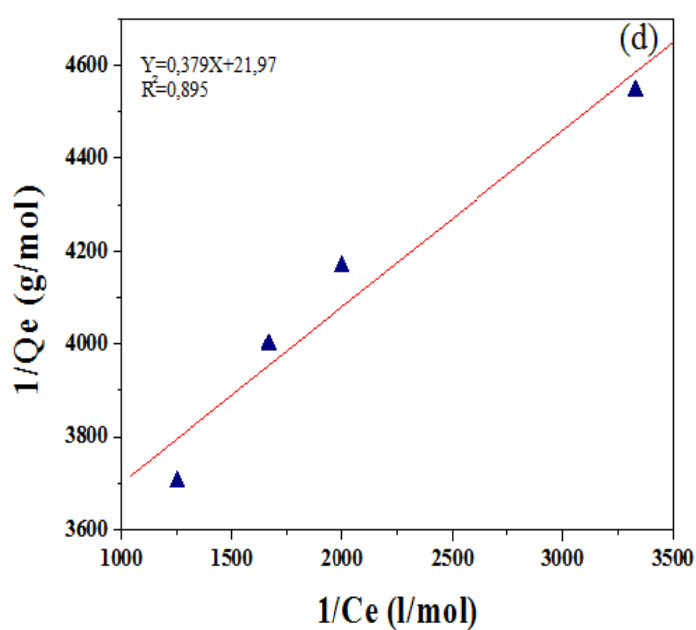
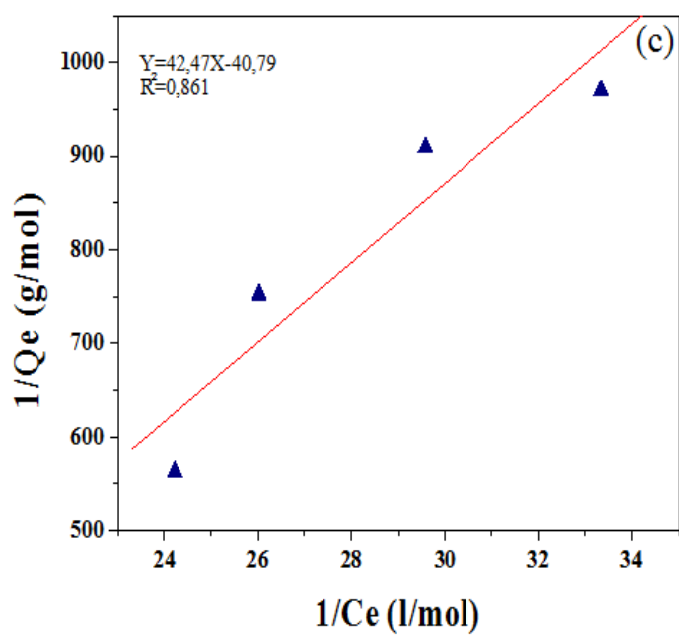
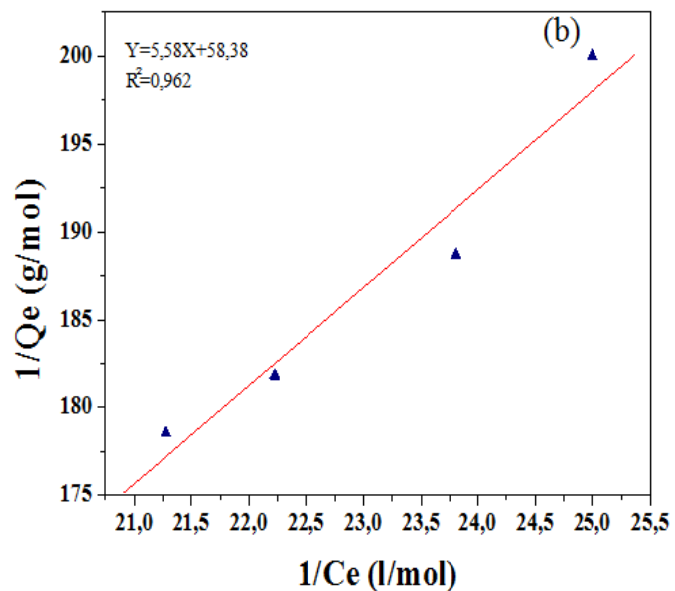
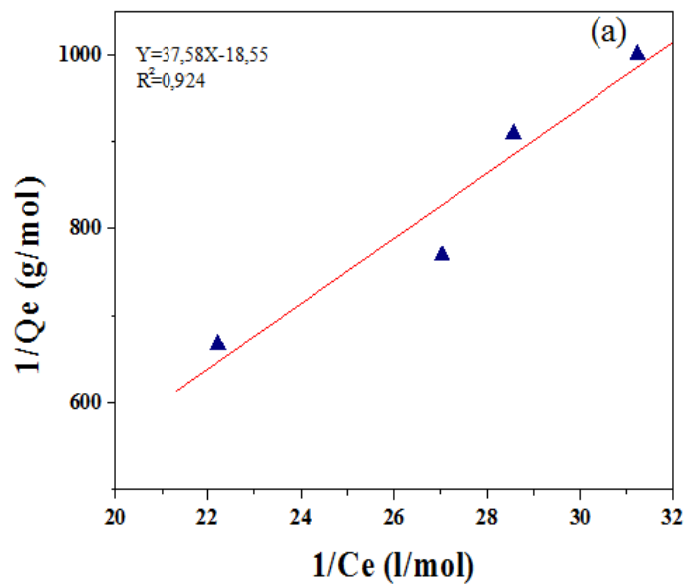


Figure VII.2 : Isotherme de Langmuir a) Acide citrique b) Acide formique c) Acide propanoïque d) Acide benzoïque sur le CA à 25°C.

✓ Le kaolin activé :

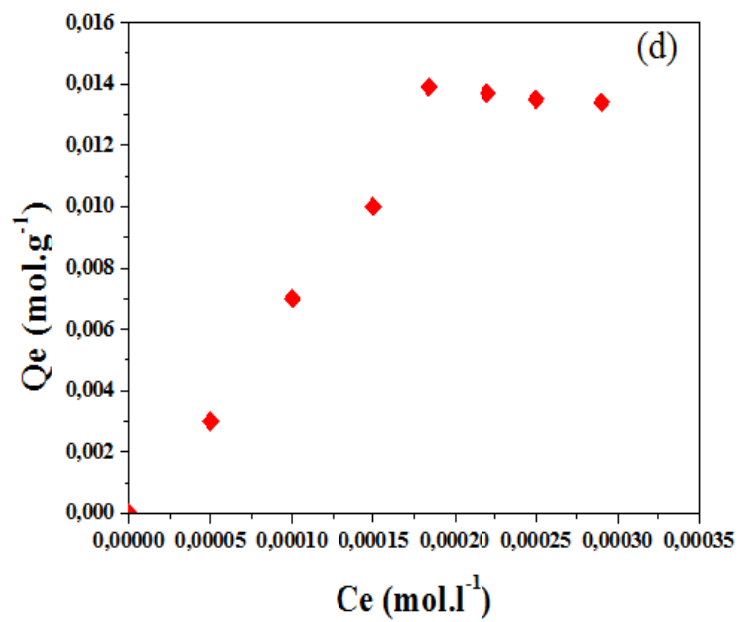
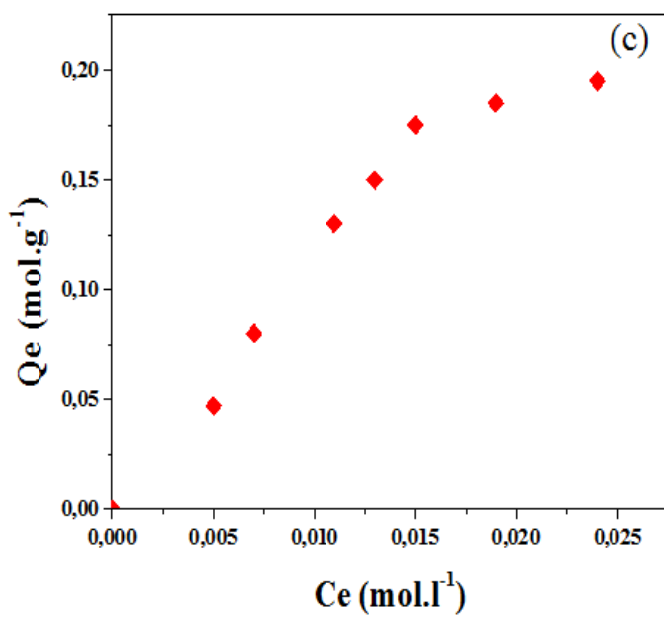
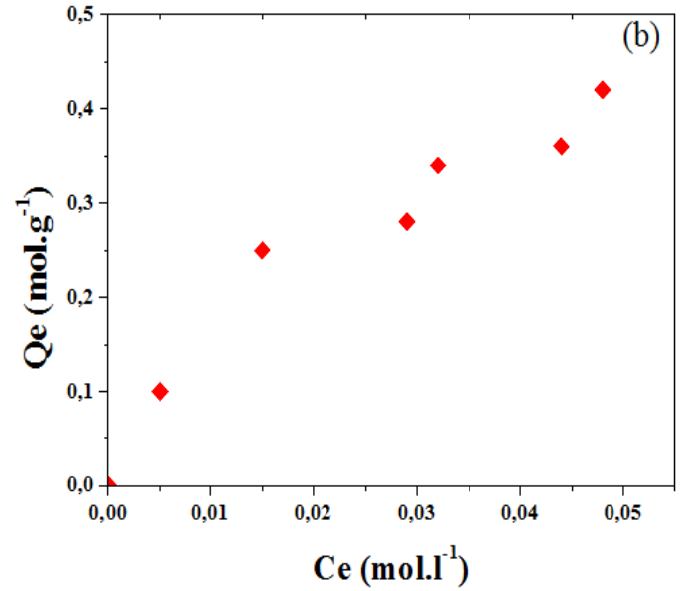
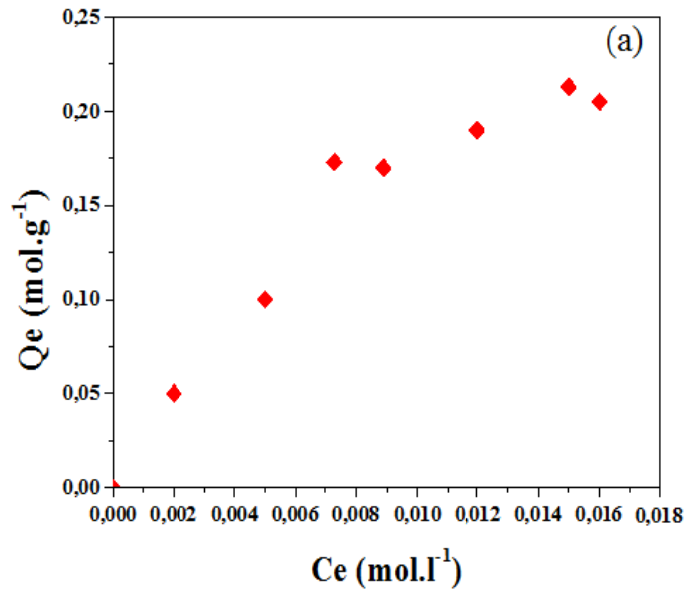


Figure VII.3 : Isotherme d'adsorption a) Acide citrique b) Acide formique c) Acide propanoïque d) Acide benzoïque sur le KA à 25°C.

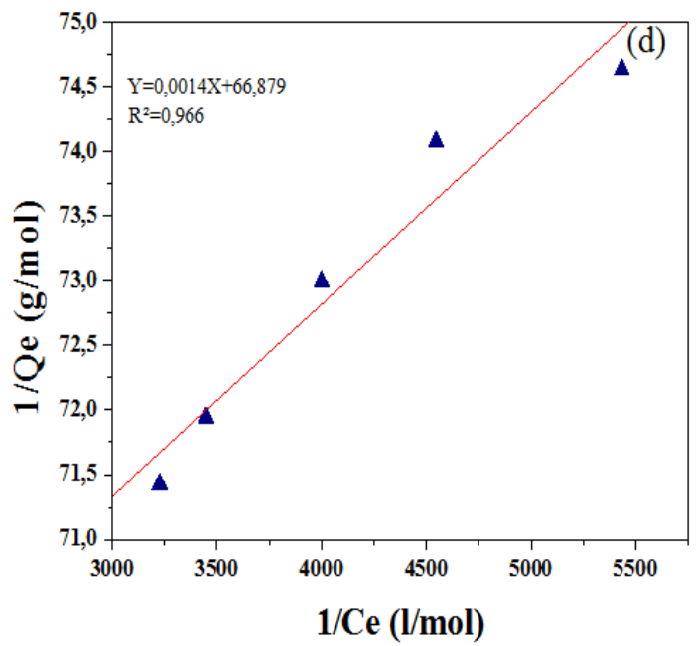
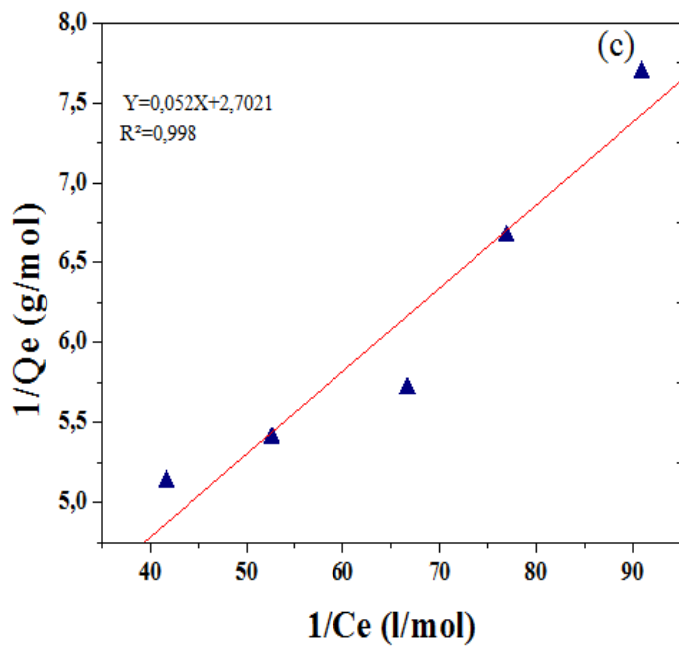
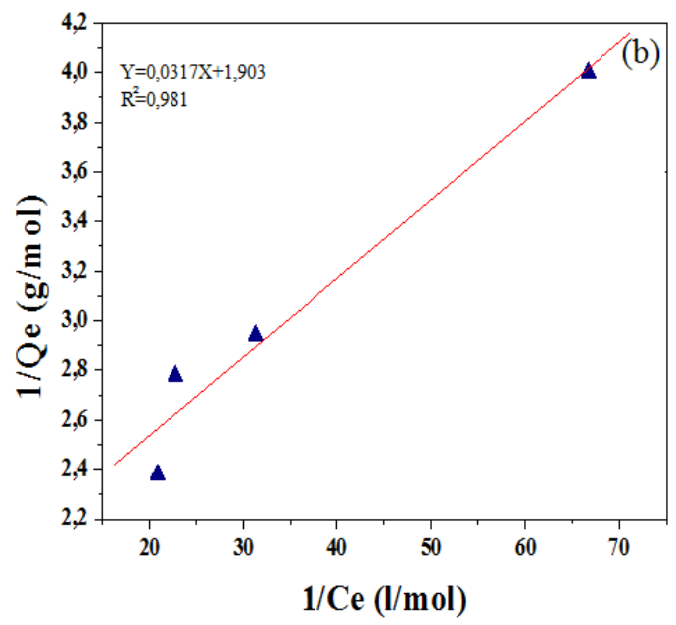
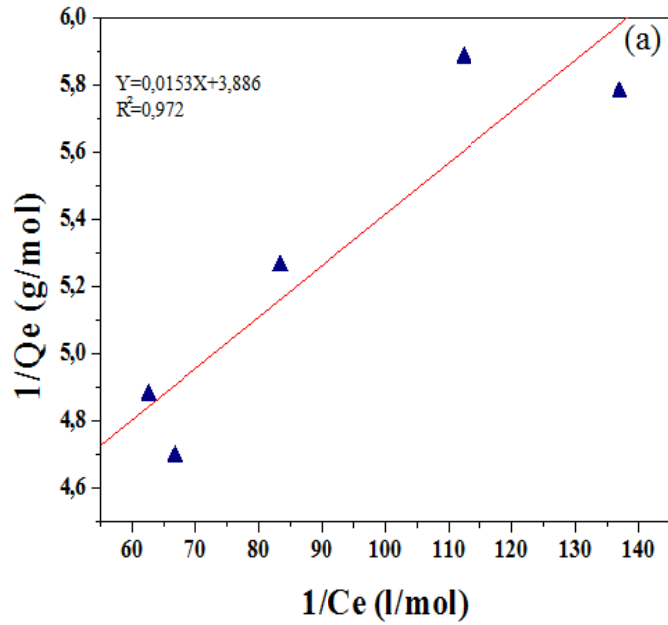


Figure VII.4 : Isotherme de Langmuir a) Acide citrique b) Acide formique c) Acide propanoïque d) Acide benzoïque sur le KA à 25°C.

✓ Le kaolin penté ou intercalé :

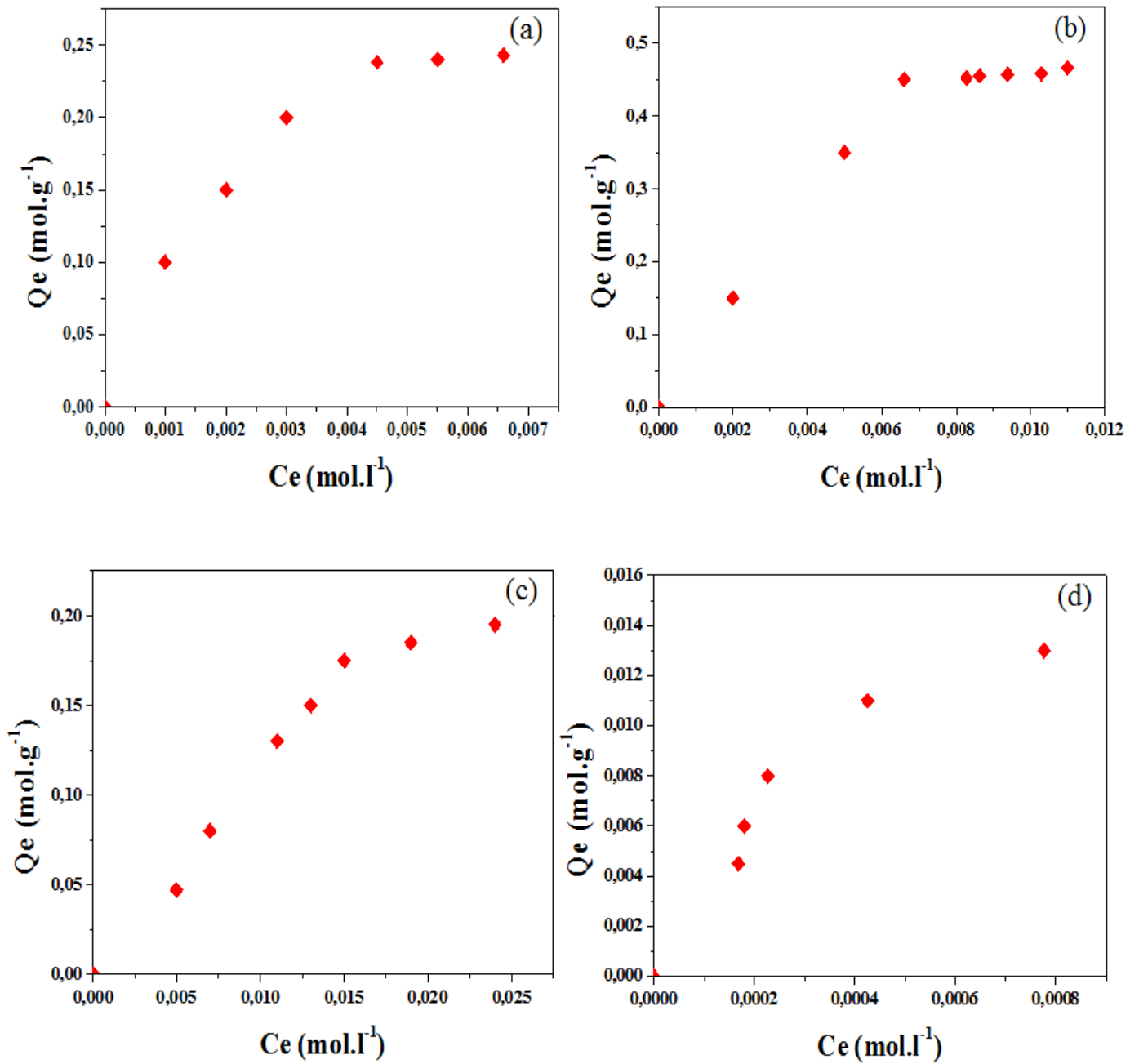


Figure VII.5 : Isotherme d'adsorption a) Acide citrique b) Acide formique c) Acide propanoïque d) Acide benzoïque sur le KP à 25°C.

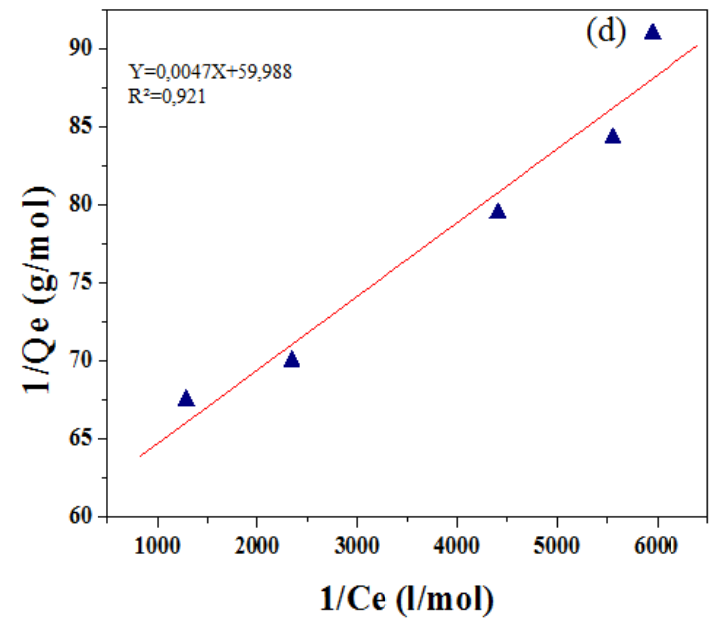
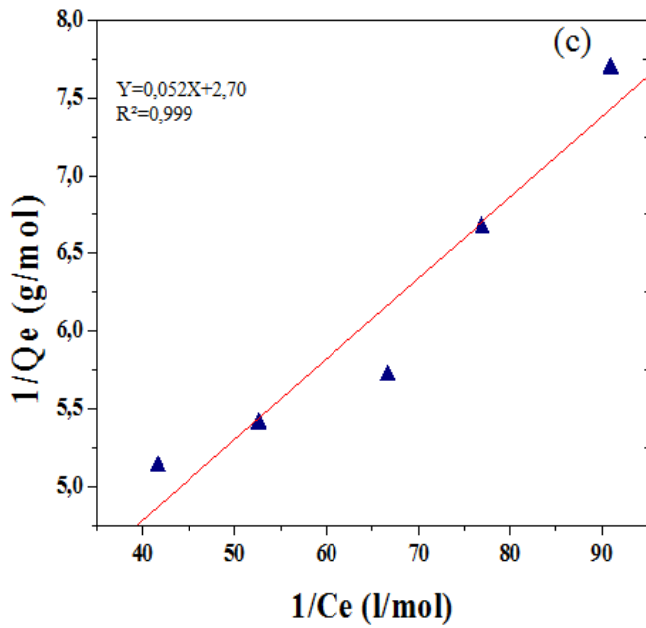
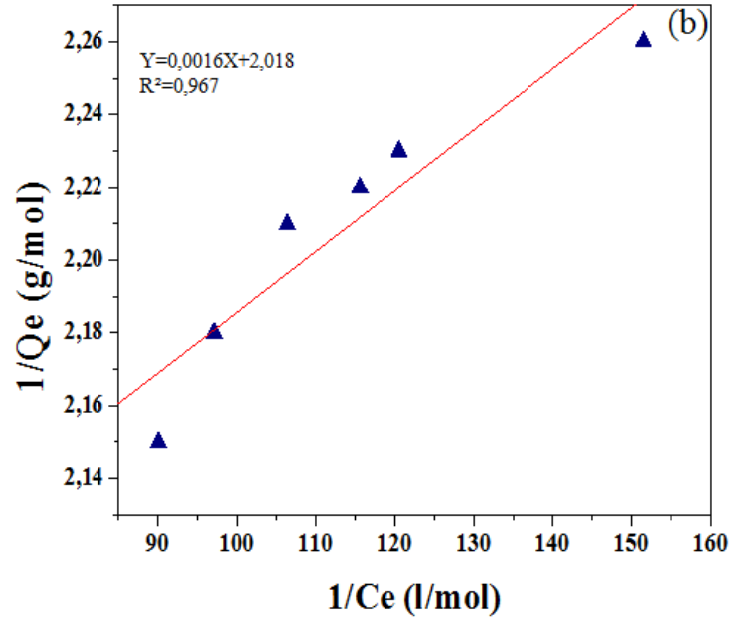
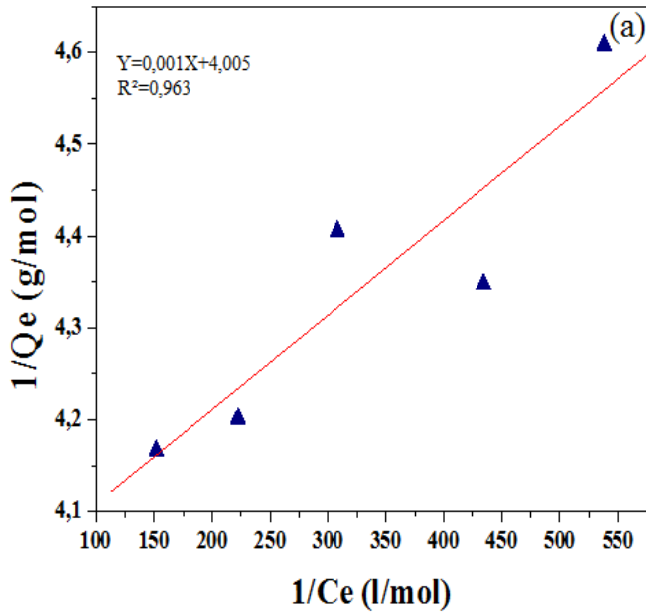


Figure VII.6 : Isotherme de Langmuir a) Acide citrique b) Acide formique c) Acide propanoïque d) Acide benzoïque sur le KP à 25°C.