

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de chimie
Filière : chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en chimie
Option : chimie appliquée

THEME :

**Préparation et caractérisation de la bentonite modifiée
par une solution de chlorure d'ammonium .**

Etudiantes: - *M^{elle}* **Bechikh Soulef**

- *M^{elle}* **Hemarid Hafida**

Encadrant :Mr Kadi AEK

Année Universitaire 2018-2019

Remerciements

Ce mémoire a pu être réalisé par la grâce de Dieu puissant et sa volonté.

Tout d'abord nos remerciements avant tout, Dieu le tout puissant qui nous a donné le courage et la volonté pour atteindre notre objectif, et tous les enseignants du Département de **chimie** qui ont contribué à notre

formation durant tous les cycles.

Un grand merci à nos parents pour l'éducation qu'ils nous ont offerte et leur appui inconditionnel tout le long de notre vie.

Nous tenons à remercier dignement, profondément et sincèrement notre encadreur **Mr. Kadi AEK** pour son aide, sa patience, sa compétence et ses précieux conseils et grâce à son appui on a achevé ce travail.

Non remerciements tous les gens qui ont contribué de près ou de loin dans ce modeste travail.

Enfin toute notre gratitude aux membres du jury qui nous font l'honneur de jury ce travail.

Merci

DÉDICACE

À la mémoire de ma très chère Mère qui ma soutenu dans tous les domaines de la vie, particulièrement mes études à toi maman je te dis mille fois merci.

À mon père.

À mes chères sœurs : Nabila, Melek et Bouchra

À mon chère frère : Mohammed el Amine.

Soulef

Dédicace

JE DÉDIE CE TRAVAIL :

À MES PARENTS QUI M'ONT SOUTENU TOUT AU LONG DE MES
ÉTUDES.

À MON FRÈRE.

À MES SŒURS.

À TOUS MES AMIS.

À MES NEVEUX **SABRI ET RAYEN.**

À TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

H.HAFIDA

Liste Des Tableaux

Tableau	page
---------	------

CHAPITRE I : Etude sur l'adsorption.

Tableau 1 : la différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. 5

CHAPITRE II : Généralité sur les argiles.

Tableau 2 : classification des principaux groupes des minéraux argileux. 22

CHAPITRE III : Généralité sur le phénol.

Tableau 3 : les propriétés chimiques de phénol. 30

Tableau 4 : les propriétés physiques de phénol. 31

CHAPITRE IV : Etude expérimentale.

Tableau 5 : tableau des matériels et appareillages. 34

Tableau 6 : caractéristiques physico-chimiques de la bentonite. 37

Tableau 7 : composition chimique de la bentonite. 37

Tableau 8 : Tableau représentatif de la porosité de roches poreuses. 41

Tableau 9 : les conditions opératoires du processus d'adsorption. 43

Tableau 10 : résultats de l'analyse spectrophotométrique des solutions de phénol. 45

Tableau 11 : résultats de l'analyse spectrométrique des filtrats. 46

Tableau 12 : caractéristiques de la bentonite active. 47

Tableau 13 : effet du temps de contact sur l'adsorption de phénol. 48

Tableau 14 : les résultats de modèle cinétique du premier ordre. 49

Tableau 15 : les résultats de modèle cinétique du second ordre. 50

Tableau 16 : paramètres cinétiques d'adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia. 51

Tableau 17 : effet de la masse de la bentonite active sur l'adsorption du phénol.	53
Tableau 18 : isotherme d'adsorption.	54
Tableau 19 : les paramètres équationnels du modèle de Langmuir	56
Tableau 20 : constantes relatives aux modèle de Langmuir.	56
Tableau 21 : les paramètres équationnels du modèle de Freundlich.	57
Tableau 22 : constantes relatives aux modèle de Freundlich.	58
Tableau 23 : tableau présentatif des paramètres des modèles (Langmuir+Freundlich).	58

Liste Des Figures

Figure	page
--------	------

Chapitre I : Etude sur l'adsorption.

Figure 1 : schéma représentatif de phénomène d'adsorption.	3
Figure 2 : différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un microporeux .	8
Figure 3 : typologie des isothermes.	12
Figure 4 : isotherme de Langmuir.	14
Figure 5 : isotherme de Freundlich.	15

Chapitre II : Généralité sur les argiles.

Figure 6 : la structure des minéraux argileux.	17
Figure 7 : la structure de Kaolinite.	19
Figure 8 : la structure d'une argile de type TOTO.	20
Figure 9 : schéma représentatif des couches et des épaisseurs d'argile.	22
Figure 10 : organisation multi-échelle de la montmorillonite.	23
Figure 11 : la structure de la montmorillonite.	24

Chapitre III : Généralité sur le phénol.

Figure 12 : la structure de phénol.	30
--	----

Chapitre IV : Etude expérimentale.

Figure13 : centrifugeuse de type APOGEE.	34
Figure 14 : spectrophotomètre UV visible type spectro –Scan 80.	35
Figure 15 : la bentonite de Maghnia .	37

Figure 16 : la décantation à l'air libre.	38
Figure 17 : le broyage de la bentonite.	39
Figure 18 : schéma représentatif de phénomène de la porosité	40
Figure 19 : schéma représentatif de technique de mesure de la porosité.	41
Figure 20 : spectre UV visible d'une solution de phénol.	44
Figure 21 : la courbe d'étalonnage.	45
Figure 22 : la courbe de taux d'activation.	46
Figure 23 : effet du temps de contact sur l'adsorption de phénol	48
Figure 24 : représentation graphique du modèle cinétique du premier ordre.	49
Figure 25 : représentation graphique du modèle cinétique du second ordre.	51
Figure 26 : effet de la masse de la bentonite active sur l'adsorption du phénol.	53
Figure 27 : isotherme d'adsorption du phénol sur la bentonite active.	55
Figure 28 : représentation graphique de l'isotherme de Langmuir.	56
Figure 29 : représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.	57

Listes des abréviations et symboles utilisées

symboles	Significations	unité
q_e	Quantité d'adsorbat adsorbé par unité de masse d'adsorbant.	(mg/g)
q_m	Capacité maximale d'adsorbant appelée aussi capacité (ultime).	(mg/g)
q_t	Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant a un temps t	(mg/g)
x	Masse de l'adsorbat adsorbé.	(mg)
c_o	Concentration initiale du soluté.	(mg/l)
c_e	Concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption.	(mg/l)
V	Volume de solution.	(l)
m	Masse d'adsorbant utilisé.	(g)
b	Constante de Langmuir.	(l/mg)
n / K_f	Constantes de Freundlich	-
K_{ad}	Constante de vitesse	-
P	Densité apparente.	g/cm ³

ε	La porosité.	%
ε	Coefficient d'extinction molaire.	(l/mg.cm)ou(l/mol.cm)
T	Température.	(°C)
t	Temps.	Min
E	Energie de liaison	Kj .mol-1

SOMMAIRE

Titre	Page
INTRODUCTION GENERALE.....	1
1. LA PARTIE THEORIQUE.	
 Chapitre I : Etude sur l'adsorption	
I. Généralité sur l'adsorption.....	3
I.1. Les types d'adsorption.....	3
I.1.1. L'adsorption physique.....	4
I.1.2. L'adsorption chimique.....	4
I.2. Mécanisme d'adsorption.....	5
I.2.1. Adsorption par liaison ionique.....	5
I.2.2. Adsorption par liaison hydrogène.....	6
I.2.3. Adsorption par les forces de Van Der Waals.....	6
I.2.4. Rétention hydrophobe.....	6
I.3. Cinétique d'adsorption.....	7
I.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	9
I.4.1. Caractéristiques de la molécule.....	9
I.4.2. Structure de l'adsorbant.....	10
I.5. Equilibre d'adsorption.....	11
I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	11
I.5.2. Les modèles d'adsorption.....	13
I.5.2.1. Le modèle de Langmuir.....	13
I.5.2.2. Le modèle de Freundlich.....	14
 Chapitre II : Généralité sur les argiles	
II. Généralité sur les argiles et la bentonite.....	16
II.1. Structure des minéraux argileux.....	16

II.1.1. La couche tétraédrique.....	16
II.1.2. La couche octaédrique.....	16
II.2. Classification des minéraux argileux.....	18
II.2.1. Minéraux de type 1 :1(TO).....	18
II.2.2. Minéraux de type 2 :1 :(TOTO).....	19
II.2.3. Les minéraux de type 2 :1(TOT).....	20
II.3. Définition et origine de la bentonite.....	22
II.4. Structure de la montmorillonite.....	23
II.5. Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	24
II.5.1. La capacité d'échange cationique.....	25
II.5.2. La surface spécifique.....	25
II.5.3. Le gonflement.....	25
II.6. Types de bentonites.....	26
II.6.1. Bentonites naturelles.....	26
II.6.2. Bentonites activées.....	27
II.7. Domaine d'utilisation de la bentonite.....	27

Chapitre III : Généralité sur le Phénol

III. Le Phénol.....	29
III.1. Définition.....	29
III.2. Propriétés chimiques et physiques.....	30
III.2.1. Propriétés chimiques.....	30
III.2.2. Propriétés physiques.....	30
III.3. Toxicité de Phénol.....	31
III.3.1. Pour l'homme.....	31
III.3.2. Pour l'animal.....	31
III.4. Utilisation.....	32

2. LA PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV : Etude expérimentale

IV. Matériels et méthodes.....	33
IV.1. Verreries et appareillages.....	33
IV.2. Réactifs utilisés.....	35
IV.3. Méthodologie de travail.....	35
IV.3.1. Choix de la bentonite.....	35
IV.3.2. Purification de la bentonite.....	36
IV.3.3. Activation de bentonite.....	38
IV.3.3. Caractérisation de la bentonite active.....	39
IV.3.3.1. Mesure de la densité apparente.....	39
IV.3.3.2. Mesure de la porosité.....	39
IV.3.4. Optimisation des conditions d'adsorption du Phénol.....	42
IV.4. Résultats et discussion.....	43
IV.4.1. Traçage de la courbe d'étalonnage du Phénol.....	43
IV.4.2. Choix de bentonite active.....	45
IV.5. Caractérisation de bentonite.....	46
IV.6. Etude fondamentale de l'adsorption du Phénol sur la bentonite active.....	46
IV.6.1. Effet du temps de contact.....	46
IV.6.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	48
IV.6.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	49
IV.6.2. Effet de la masse de la bentonite active.....	51
IV.6.3. Etablissement des isothermes d'adsorption.....	53
IV.6.4. Modélisation des résultats expérimentaux.....	54
IV.6.4.1. Le modèle de Langmuir.....	54
IV.6.4.2. Le modèle de Freundlich.....	56
CONCLUSION.....	59

INTRODUCTION GENERALE

L'intérêt porté à l'environnement s'est considérablement développé, et la protection de l'environnement est à présent inscrite dans l'action continue des administrations et des industriels [1]. La prise de conscience de la gravité des problèmes posés par les déchets (solides, liquides) sur l'environnement en général et sur les ressources en eau en particulier est une réalité [2].

L'eau est la base de vie sur terre. Cette ressource non renouvelable est menacée par les sources de pollution qui croît sans limites. Les polluants les plus dangereux pour l'homme et l'environnement sont ceux non biodégradables et toxiques. Afin de réduire l'impact de ces polluants, de nombreuses techniques de dépollution ont été développées. Cependant l'adsorption est la méthode de choix pour l'élimination de ce genre de pollution dissoute [3-4].

Les polluants qui altèrent la qualité des eaux sont divers et diversifiés notamment le phénol largement employé dans plusieurs domaines. Sa toxicité remarquablement élevée à inciter les services chargés de la protection de l'environnement à normaliser sa concentration dans l'eau afin de réduire ses impacts sur l'homme et l'environnement [5].

De nombreuses méthodes ont été développées pour le traitement des eaux polluées par le phénol. Toutefois, l'adsorption s'avère la technique de choix pour l'élimination de ce polluant.

L'adsorption sur des supports en argiles à montrer une efficacité comparable à celle obtenue lors de l'emploi des charbons actifs [6].

L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes, ils sont constitués de smectites interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...).

Dans le but de valoriser les matériaux naturels et d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, les bentonites peuvent aussi acquérir d'autres propriétés par différentes modifications qui peuvent être par voie chimique, physique et/ou thermique. [3]

C'est dans ce contexte générale que se s'inscrit cette étude ayant pour objectif principal l'étude de la possibilité d'employer la bentonite de de Hammam Boughara situé à Maghnia activée comme adsorbant pour analyser l'adsorption de cet dernier avec le phénol.

Ce manuscrit est composé en deux parties (théorique et expérimental).

Dans la première partie théorique on déclare trois chapitres principaux sont

➤ **Chapitre I :** étude sur l'adsorption.

On a fait une étude sur l'adsorption ,les types ,et la cinétique de cette processus.

➤ **Chapitre II:** généralité sur les argiles et la bentonite

Dans ce chapitre en s'intéresse à l'étude des argiles , leurs classes et notamment tout ce qui concernant la bentonite.

➤ **Chapitre III :** généralité sur le Phénol.

Etude général sur le Phénol (adsorbat) y compris les paramètres physico-chimique , toxicité et finalement son utilisation.

Dans la deuxième partie expérimentale

Dans cette partie nous somme amenés à l'étude de l'effet de certains paramètres (temps de contact et la masse) sur la bentonite modifiée par NH_4Cl ;en présentant le matériels employés ;la méthode adopté ; ainsi les résultats obtenus.

La conclusion générale résume les principaux résultats de ce travail et bien entendu les recommandations nécessaires dans le cas d'une éventuelle poursuite de cette recherche.

I-Généralité sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement **adsorbant**, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé **adsorbat** [7].

L'adsorption est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant, La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de ces sites par unité de surface. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées, l'exothermicité d'un système est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir de l'isotherme de l'adsorption à différentes températures. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [8].

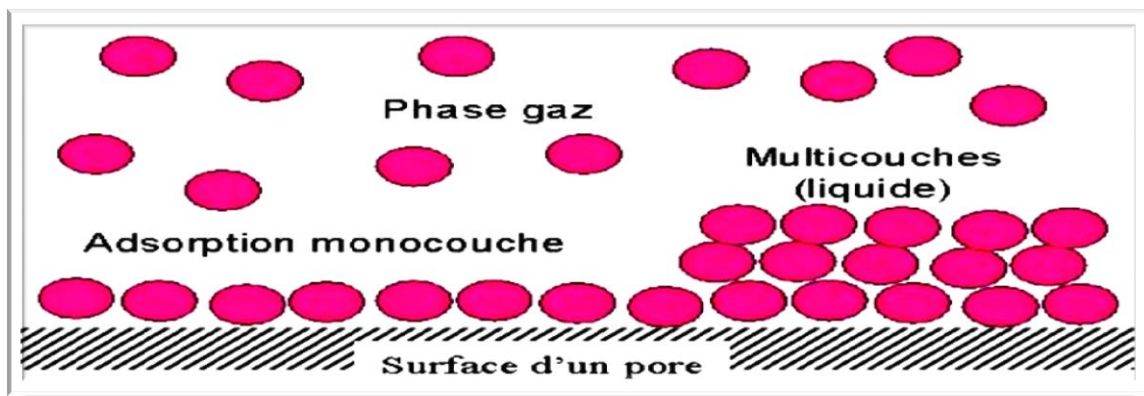


Figure N°1 : schéma représentatif de phénomène d'adsorption

I.1- Types d'adsorption

I.1.1- L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption [9].

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées, ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol[10].

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et non spécifique, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat [10-11].

Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire.

I.1.2- L'adsorption chimique

L'autre catégorie est l'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation[12].

L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 KJ/mol. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes[13].

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

Tableau N°1 : les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	Chimique

Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaites	Difficile

I.2-Mécanisme d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- liaisons de fortes énergies ($E > 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- liaisons de faibles énergies ($E < 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués :

I.2.1 - Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

I.2.2-Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbant, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

I.2.3- Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important [14].

I.2.4- Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées :

- Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.
- D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition ; Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau [14-15].

I.3-Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure N°2, fait intervenir les étapes suivantes :

❖ 1 ère étape (la diffusion externe) :

Le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

❖ 2 ème étape (la diffusion interne) :

Le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).

❖ 3 ème étape (la diffusion de surface) :

La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de

diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_S).

❖ 4^{ème} étape :

Le calcul de la constante d'adsorption (K_{ad}) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple, celui de Lagergren [8-9]:

$$\frac{dQ}{dt} = K_{ad}(Q_e - Q_t)^\alpha \quad \text{équation N°I-1}$$

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

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

K_{ad} : Constante de vitesse d'adsorption du substrat. α : Ordre de la réaction.

α : Ordre de la réaction.

Dans le cas où de la constante K_{ad} à condition que les valeurs expérimentales soient vérifiées. Après intégration l'équation N°1 devient :

$$\frac{dQ_e}{Q_e - Q_t} = K_{ad} * dt \Rightarrow \ln(Q_e - Q_t) = -K_{ad} * t + \ln Q_e \quad \text{équation N°I-2}$$

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

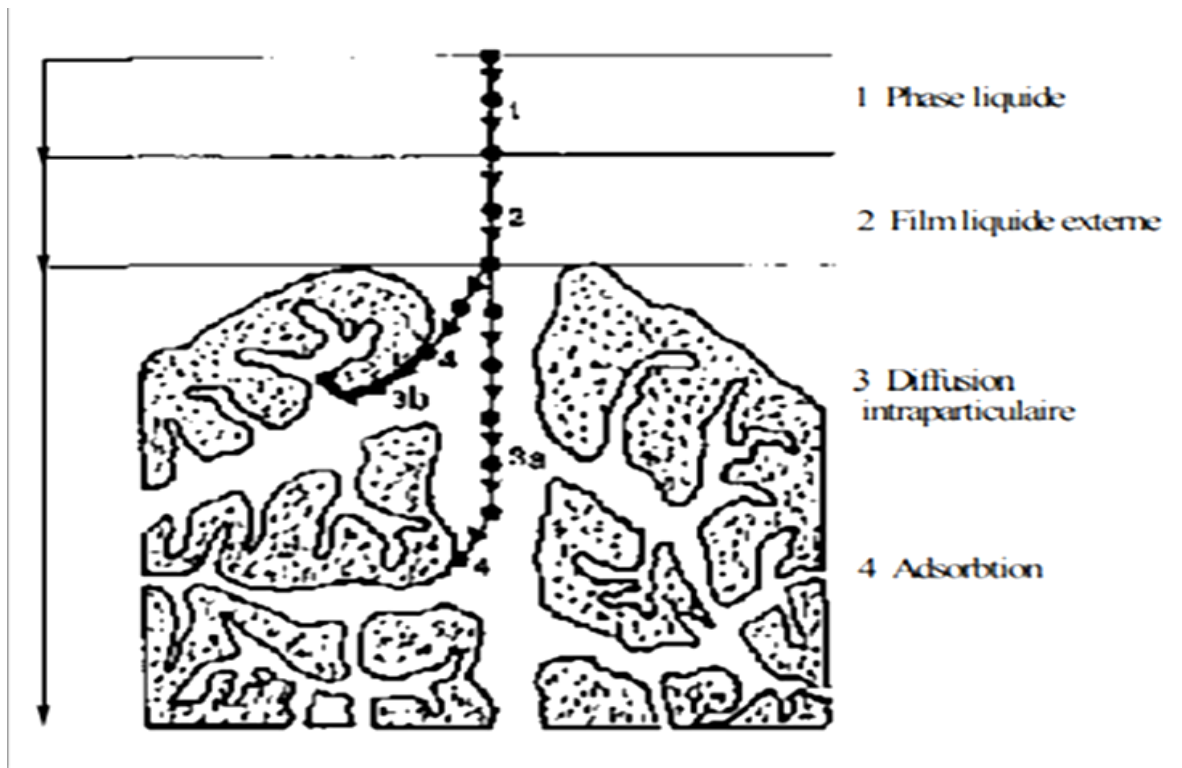


Figure N°2 : différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux

I.4-Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

I.4.1- Caractéristiques de la molécule :

a) Taille des molécules adsorbés :

la disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat . En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

b) Solubilité :

plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

c) pKa :

un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa . Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques . Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

d) Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée :

l'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) . La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption [16].

I.4.2-Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). 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⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel [Bois et coll., 2003][10-11]. Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m² .g⁻¹) caractéristiques d'une très forte microporosité [Houas et coll., 1996]. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques

formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH . Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption [11] .

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement:

- **La nature de la liaison adsorbat-adsorbant :**

C'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.

- **La capacité d'échange cationique (CEC) :**

Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur.

D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption. Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé [17].

I.5-Equilibre d'adsorption

I.5.1-Classification des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante [15-16]:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{équation N°2}$$

Où

V : volume de la solution (l).

C₀: concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/l).

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

m : masse de l'adsorbant (g).

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et coll en quatre types principaux (Figure N°3) :

- ❖ Les isothermes de Types S s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- ❖ Les isothermes de type L (dites de Langmuir) se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- ❖ Les isothermes de type H (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- ❖ Les isothermes de type C s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [18].

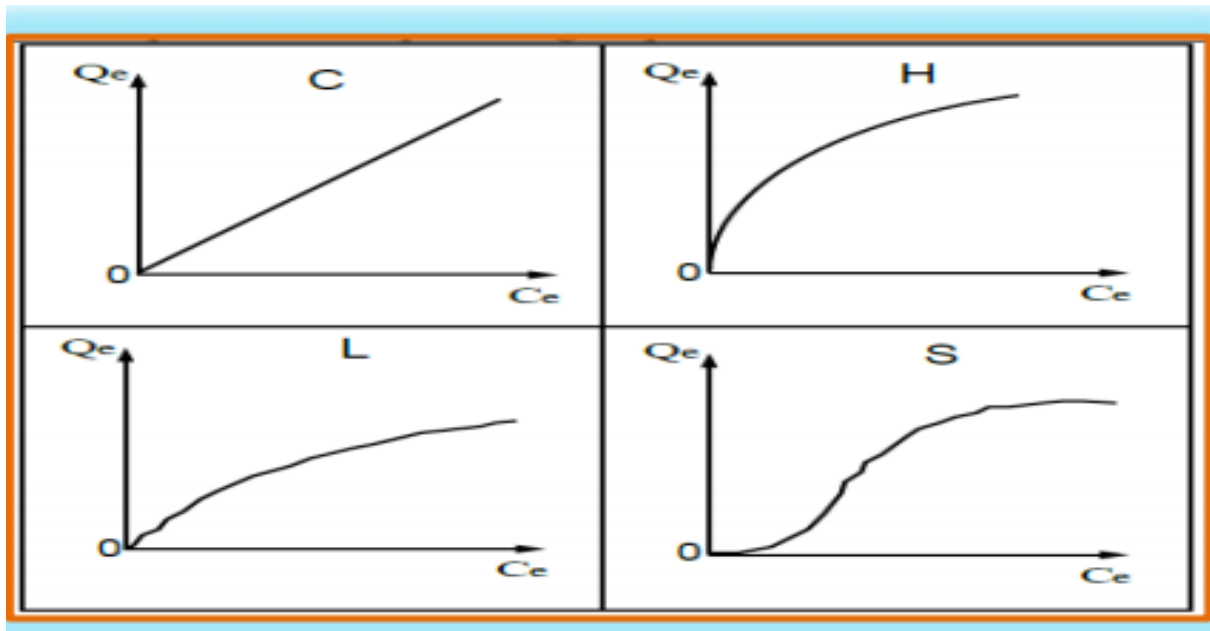


Figure N°3 : typologie des isothermes

I.5.2-Les modèles d'adsorption

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés sont :

I.5.2.1- Le modèle de Langmuir

Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes :

- La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.
- L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules). L'équation de Langmuir s'écrit comme suit [18] :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m b c_e}{(1 + b c_e)} \quad \text{équation N°3}$$

Où

q_e : quantité de l'adsorbant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

X : masse de l'adsorbant adsorbés (mg).

m : masse de l'adsorbant (g).

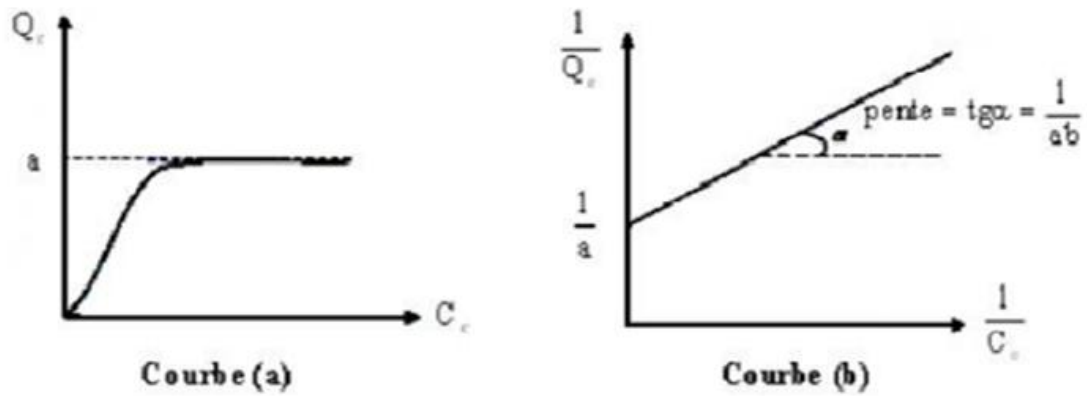
q_m : capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime (mg/g).

b: constante de Langmuir (l/mg).

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

La linéarisation de cette équation donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \quad \text{équation N°(3-1)}$$



a) Courbe expérimentale, b) Modélisation

Figure N°4 : isotherme de Langmuir

I.5.2.2- Le modèle de Freundlich :

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption

solution dilués. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable [18].

L'équation de Freundlich s'écrit comme suit:

$$Q_e = \frac{X}{m} = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{équation N°4}$$

K_f et n sont des constantes de Freundlich qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température et sont uniques pour un composé donné. K_f caractérise le pouvoir adsorbant du support et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\log Q_e = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{équation N°(4-1)}$$

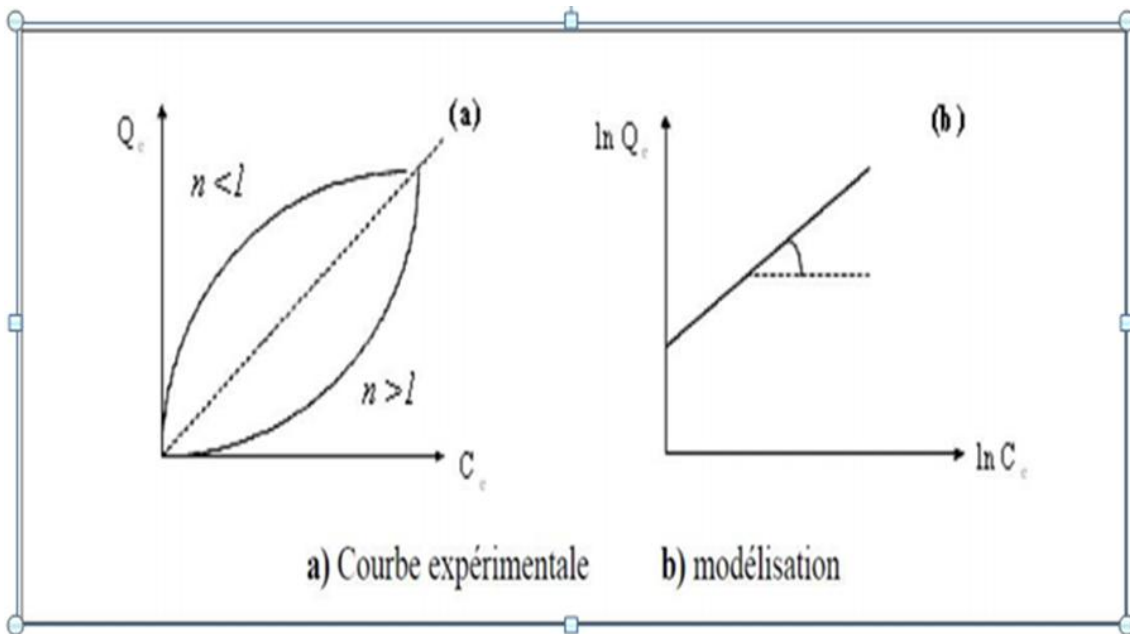


Figure N°5: isotherme de Freundlich .

Pour réaliser ce travail il faut étudier les deux supports : adsorbant /adsorbat

II-Généralité sur les argiles et la bentonite

Les argiles ne constituent pas une matière définie et unique mais ils sont composées des associations complexes des minéraux, ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qui l'an appelés phyllosilicates. Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques (T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets.

Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physicochimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface [19].

Les minéraux argileux se caractérisent par les propriétés principales suivantes : leur forme, leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques [20].

Les argiles ont une origine géologique secondaire, elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) due à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques [21].

La nature des produits argileux formés dépendra de la nature du roche mère, les conditions climatiques et du drainage. Les roches silico-alumineuses contenant du potassium et du magnésium en quantité suffisante, s'altéreront pour donner des **illites** et de **la montmorillonite**, si les ions potassium et magnésium ne sont pas évacués pendant la transformation (cas des climats arides et des milieux mal drainés). Si les ions potassium et magnésium sont entraînés, il se formera de **la kaolinite** (climat tropical et milieu bien drainé) [20-21].

La bentonite qui fait l'objet de notre travail désigne généralement un minéral argileux constitué essentiellement de **montmorillonite** .

II.1-Structure des argiles

Les argiles se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plus part des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates.

Ces feuillets sont constitués de deux types de couche :

octaédrique et tétraédrique, dont les sommets sont occupés par les ions O_2^- et OH^- . Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure. La représentation structurale des

minéraux argileux peut être schématisée comme une unité qui associe un feuillet et un espace interfoliaire.

Généralement le feuillet est formé par deux types de couches :

II.1.1. La couche tétraédrique

formée par un atome centrale A, en principe le silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène. Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles.

L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale.

L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å.

II.1.2. La couche octaédrique

est formée par un atome centrale A, souvent l'aluminium, entouré par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles. Chaque octaédrique est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arrêts entre eux.

L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å [22].

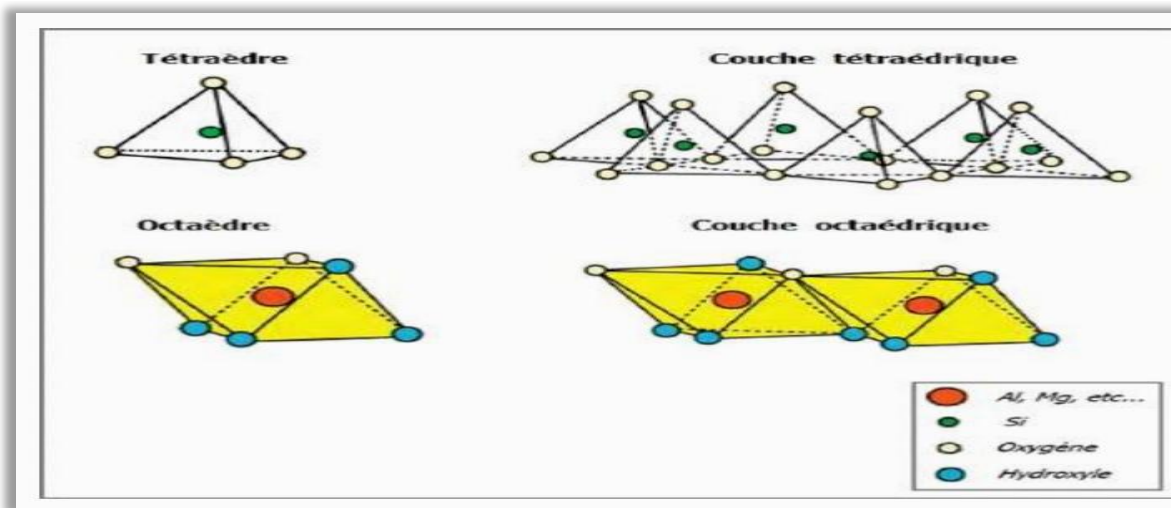


Figure N°6 :la structure des argiles.

II.2- Classification des argiles

La classification des argiles est généralement basée sur les deux critères suivants :

- Type de feuillet.
- Charge globale du feuillet.

- Selon l'épaisseur du feuillet ou sa constitution, on distingue trois familles principales des argiles :

II.2.1. Minéraux à 7Å ou de type 1 :1 (TO)

Le feuillet élémentaire de ces phyllosilicates est formé par la combinaison d'une couche tétraédrique (T) et une couche octaédrique (O), son épaisseur est d'environ 7Å .

A ce type correspond **la kaolinite** qui est l'un des minéraux argileux le plus courant.

Les argiles riches en ce type de minéraux sont souvent valorisés en céramique notamment dans la fabrication de la porcelaine.

Le feuillet de la kaolinite est souvent neutre dioctaédrique et alumineux de composition $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$.

La distance entre les feuillets est faible vue la forte attraction due aux liaisons hydrogènes établies entre les hydrogènes des groupements hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique, outre les liaisons de Van der Waals, ce qui rend les feuillets difficilement séparables[23].

La kaolinite est répertoriée parmi les argiles non gonflantes. Les substitutions isomorphiques sont faibles d'où l'absence de déficit de charge. La capacité d'échange cationique CEC est donc faible vue qu'elle provient seulement du caractère amphotère des groupements de surface.

La kaolinite est parmi les rares argiles qui peuvent développer une capacité d'échange anionique appréciable selon le pH. Elle possède un point isoélectrique généralement situé entre pH 2 et 3.

Cette famille d'argile est caractérisée par les réflexions suivantes :

d001 aux environs de 7,14 Å et d002 aux environs de 3,57 Å, et leurs raies dérivées. La première correspond à la distance interlamellaire.

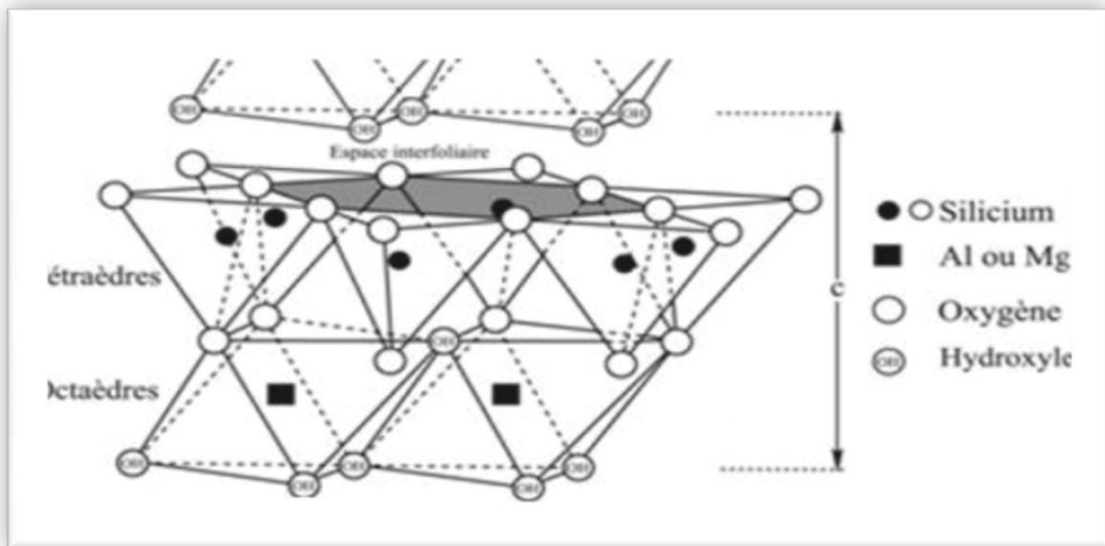


Figure N°7 : la structure de Kaolinite

II.2.2. Minéraux à 14 Å ou de type 2 :1 :1 (TOTO)

Le feuillet de type 2 :1 :1 est constitué de l'alternance de feuillet T-O-T et d'une couche octaédrique interfoliaire. L'équidistance caractéristique est d'environ 14 Å. A ce type de minéraux appartient la famille du chlorite.

Les chlorites se subdivisent en deux feuillets :

1- un feuillet hydroxyde qui forme un octaèdre [(Mg, Fe)(OH)₆]

2- un feuillet TOT : Le déficit de charges du feuillet TOT est compensé par des cations qui se logent dans les cavités hexagonales sous le feuillet hydroxyde ce qui provoque la pénétration des molécules d'eau entre ces deux types de feuillets et par conséquent l'accroissement de l'équidistance fondamentale.

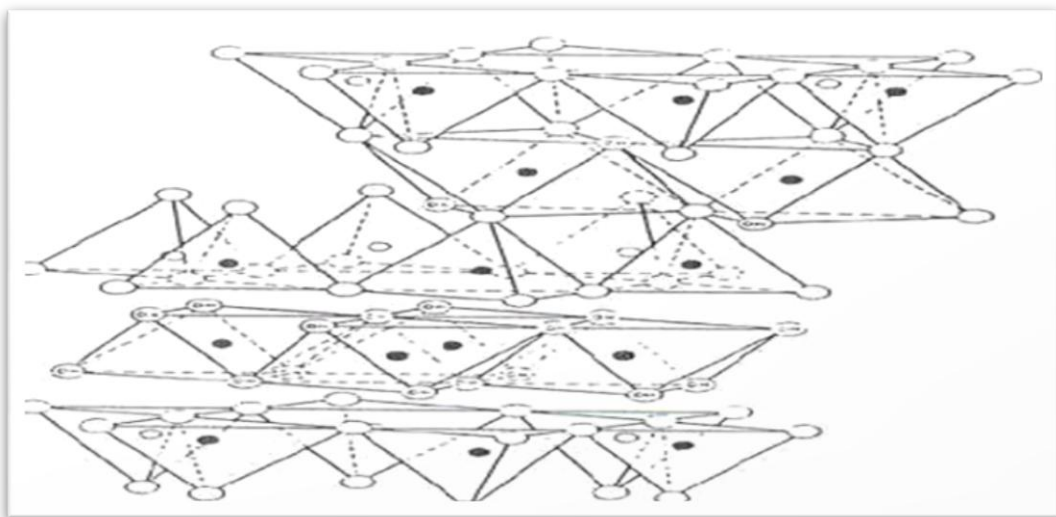


Figure N°8 : la structure d'une argile de type TOTO

II.2.3. Minéraux a 10 Å ou de type 2:1 (TOT) :

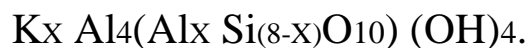
Ce type de minéraux est constitué d'une couche octaédrique située entre deux couches tétraédriques. L'épaisseur de base du feuillet est de 10Å.

Cette épaisseur varie en générale selon la nature du cation interfoliaire et sa sphère d'hydratation. On distingue deux grandes familles pour ce type de minéraux à savoir **l'illite** et **les smectites** [22-23].

a) L'illite :

L'aluminium de la couche octaédrique de l'illite est partiellement substitué par les ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Le déficit, souvent important, de charge crée par cette substitution est compensé par les ions K^+ . La présence du potassium, cation anhydre, dans l'espace interfoliaire assure une rigidité de la liaison entre les feuillets ce qui empêche le gonflement de ces minéraux en présence de l'eau. Ces ions potassium sont difficilement échangeables ce qui est à l'origine d'une faible CEC.

Parmi les formules chimiques proposées, on admet la suivante :



Les trois premières réflexions caractéristiques de ce minéral sont :

- **La réflexion d001** : aux environs de 10 Å .

Elle correspond à l'épaisseur du feuillet.

- **La réflexion d002** : aux environs de 5 Å.
- **La réflexion d003** : aux environs de 3,33 Å.

Cette réflexion est souvent confondue avec celle du quartz qui est omniprésent dans la pluparts des échantillons argileux [24].

b) Les smectites

Ce type de minéraux est caractérisé par une capacité d'échange cationique très élevée due à des substitutions isomorphiques. Cette charge négative est compensée par des cations qui vont se placer dans l'espace interfoliaire. L'attraction électrostatique entre les feuillets est faible ce qui permet à ce type d'argile d'incorporer les molécules d'eau dans leur espace interfoliaire.

Les smectites sont donc des argiles gonflantes. L'épaisseur est donc tributaire du taux d'hydratation des cations compensateurs.

Les minéraux les plus importants de cette famille sont : la montmorillonite et la stevensite.

Type	Groupe	Sous- groupe	Espèces	Formules
1 : 1	Kaolinite	Kaolinite	Dichite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
		Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
2 : 1	Smectite	Smectite dioctaédrique	Montmorillonite	$(Al_{1,6}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
		Smectite tricotaédrique	Saponite	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})_4O_{10}(OH)_2$
	Micas	Micas dioctaédrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		Micas trioctaédrique	Phologopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
2 : 1 : 1	Chlorite	Chlorite trioctaédrique	Chlorite	$(Mg,Fe \dots)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

Tableau N°2 : classification des principaux groupes de minéraux argileux

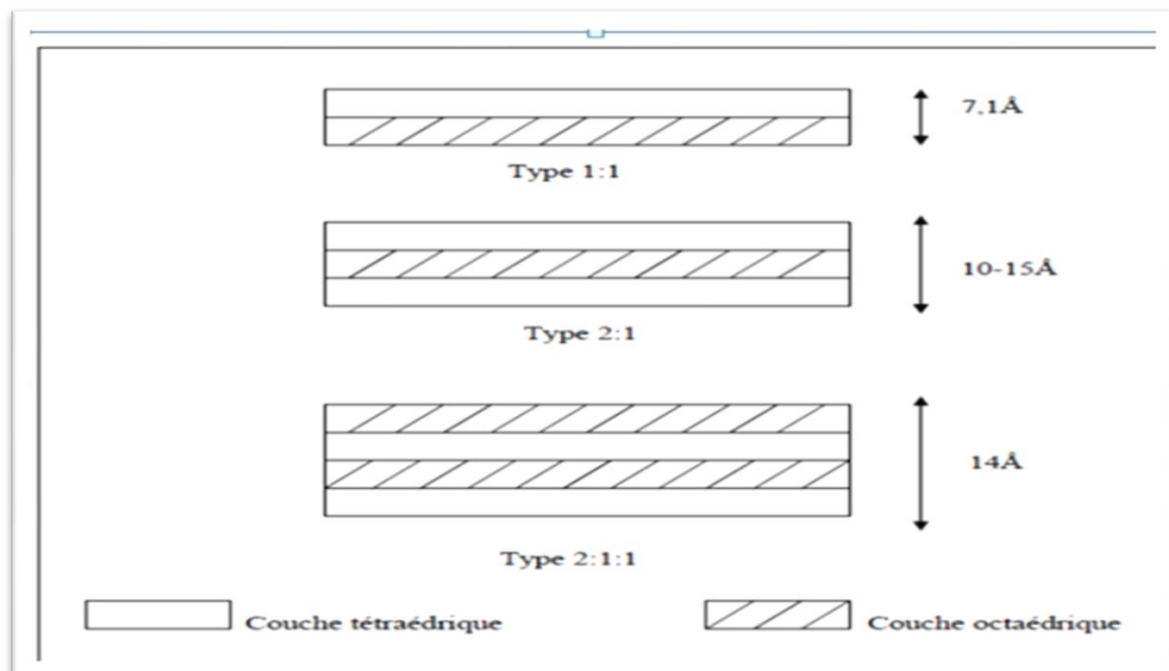


Figure N°9 : schéma représentatif des couches et des épaisseurs d'argile

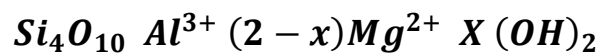
- ✓ L'argile qui fait notre travail est sous le nom de la bentonite (la montmorillonite)

II.3-Définition et origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). Sous sa forme brute naturelle, l'extrême finesse des particules se traduit par une surface spécifique extrêmement élevée (80 m² /g pour la montmorillonite). Ainsi, il existe des bentonites qui sont riches en sodium, d'autres en calcium, potassium ou magnésium. La bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes] [25].

La montmorillonite c'est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2 : 1, appartenant à la famille des smectites.

Sa composition chimique, :



La montmorillonite est constituée d'empilement régulier de feuillets cristallins, dont la distance de séparation est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques. De manière imagée, chaque feuillet peut être considéré comme composé d'une couche de composition voisine de l'alumine prise en sandwich entre deux couches de composition proche de la silice. L'épaisseur de chaque feuillet est de l'ordre de 1 nm, et les dimensions latérales peuvent varier de 300 Å à plusieurs microns.

II.4- Structure de la montmorillonite

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle :

en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou agrégats, comme schématisé dans la figure

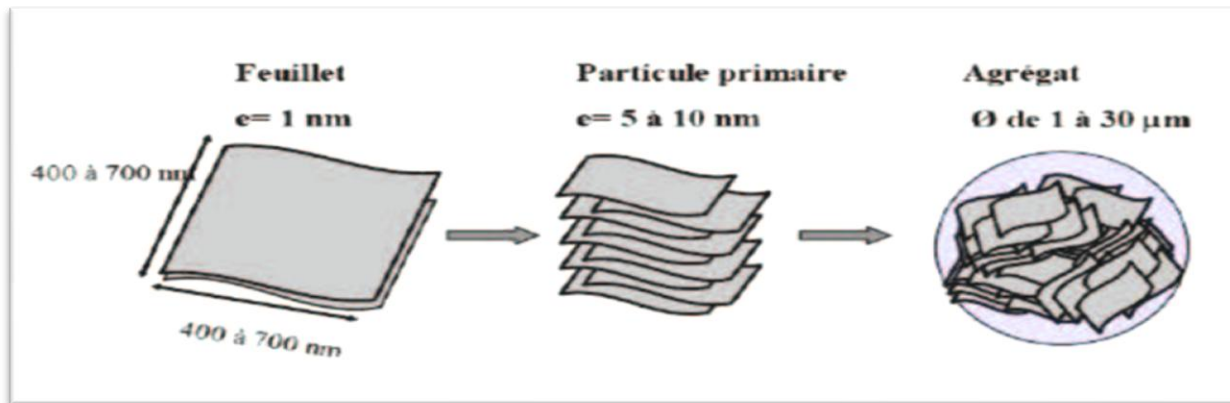


Figure N°10 :organisation multi-échelle de la montmorillonite

La structure élémentaire des feuillets de phyllosilicates 2 :1 est représentée dans la Figure 10 . Chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm. De plus, une des spécificités de la montmorillonite est qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu, par exemple Al^{+3} sera remplacé par Mg^{+2} . Ce phénomène, encore appelé substitution isomorphe, va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations, généralement des ions calcium ou sodium, dans l'espace interfolaire. Aussi, la présence de ces cations dans l'espace interfolaire, va conférer à la montmorillonite naturelle un comportement hydrophile, ce qui peut rendre par la suite sa dispersion dans une matrice organique difficile. L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire . La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuillet, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic, d_{001} , qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires. Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm), encore appelés agrégats [26-27].

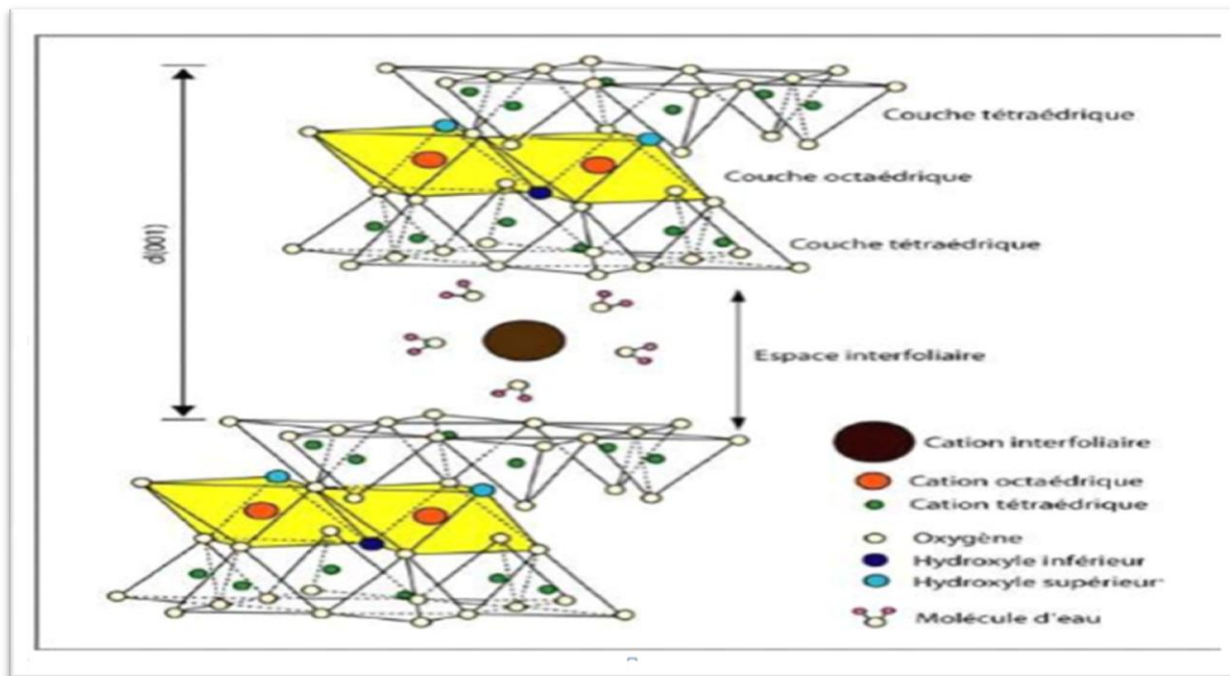


Figure N°11 : la structure de la montmorillonite (la bentonite).

II.5- Caractéristiques physiques des montmorillonites

II.5.1- La capacité d'échange cationique

La CEC d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. La contribution des cations interfoliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations interfoliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses : sodium, potassium, calcium interfoliaires sont inéchangeables dans les micas, ou présence de modes d'empilement des feuillets qui rendent certains cations inaccessibles à l'échange.

II.5.2- La surface spécifique

Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

II.5.3- Le gonflement

Interactions MMT- eau Les particules de la montmorillonite présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue.

Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets va contribuer à accentuer les interactions montmorillonite- eau. Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å.

Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la bentonite.

En effet, deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux :

- Le gonflement interfoliaire .
- Le gonflement interparticulaire.
- ❖ gonflement interfoliaire et interparticulaire :

L'analyse minéralogique montre que certaines argiles, pour lesquelles les liaisons interfeuillets sont très faibles, ont la propriété de fixer les molécules d'eau entre deux feuillets voisins (c'est le cas de smectites telles que la montmorillonite, et de certaines chlorites). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires, il s'agit alors d'un gonflement interfoliaire. Il intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse mais peut présenter une ampleur très importante.

En dehors de ce cas particulier, qui définit les argiles dites gonflantes, le gonflement est interparticulaire, qui contrairement au gonflement interfoliaire, a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles.

II.6- Types de bentonite

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

- ✓ Bentonite sodique naturelle
- ✓ Bentonite calcique naturelle
- ✓ Bentonite activée

II.6.1- Bentonites naturelles

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

- **Les bentonites sodiques** : où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.

- **Les bentonites calciques :** où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elle ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyées avant leur commercialisation.

II.6.2-Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium.

Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [26-27-28].

Dans notre travail on utilise la bentonite activée.

II.7-Domaine d'utilisation de la bentonite

Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés physico-chimiques intéressantes, la bentonite est utilisée dans beaucoup de domaines d'industries :

1-Forage

Une autre utilisation conventionnelle de bentonite est comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole. Ses rôles sont principalement de sceller les murs de forage.

2-Fonderie

La bentonite est employée comme matériel de liaison dans la préparation du sable de batti pour la production du batti de fer, en acier et non ferreux.

3- Pelletisation

La bentonite est employée comme liant dans la production des granules de minerai de fer. Par ce processus, des fines de minerai de fer sont converties en granules sphériques, appropriés comme matériel d'alimentation dans des fourneaux pour la production de fonte.

4-Construction et génie civil

La bentonite, dans des applications de génie civil, est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs, dans le perçage d'un tunnel.

5- Marchés environnementaux

Les propriétés d'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants. La bentonite est la couche protectrice active de recouvrements.

6- Décoloration des huiles/marchés de nourriture

La bentonite est utilisée dans le déplacement des impuretés en huiles où ses propriétés adsorptions sont cruciales dans le traitement d'huiles de table et de graisses, la bentonite est employée comme agent de clarification.

7- Agriculture

La bentonite est employée comme un supplément d'alimentation des animaux, en tant qu'aide de pelletisation dans la production des granules d'alimentation des animaux, comme une aide de fluidité. Elle est employée comme échangeur ionique pour l'amélioration et le traitement du sol.

8- Pharmaceutiques, produits de beauté et marchés médicaux

La bentonite est employée comme remplisseur en pharmaceutiques, et en raison de la propriété absorption/adsorption, il permet la formation de pâte. De telles applications incluent protecteur industriel écrème, peroxyde de zinc, mouille des compresses.

9- Médecine

La bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement par les métaux lourds. Les produits personnels de soin, tels que les paquets de boue, la peinture de coup de soleil, écrèment peuvent contenir la bentonite [29].

III-Le Phénol

III.1-Définition

Le phénol (C_6H_5OH) est le dérivé mono hydroxylé du benzène. Famille de composés chimiques alcools aromatiques. Les phénols sont utilisés pour la fabrication de produits tels que résines synthétiques, colorants, produits pharmaceutiques, pesticides, matières tannantes, parfums, lubrifiants, huiles essentielles et solvants.

Les phénols sont plus lourds que l'eau et tendent à se déposer. Ils se dissolvent lentement et, même dilués, continuent de former des solutions toxiques. En raison de leur forte toxicité dans l'eau, les phénols figurent dans la catégorie de risque de pollution de l'eau.

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Ils s'oxydent à l'air, processus accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique.

La biodégradation des phénols naturels est en général très bonne, et une accumulation dans la flore ou la faune est peu probable. La dégradation par des bactéries est intégrale jusqu'à formation de dioxyde de carbone. Dans le sol, une condensation avec formation d'acide humique peut se produire. En revanche, la dégradabilité des phénols synthétiques est plus faible, car nombre d'entre eux ont une action bactéricide. Plus les phénols contiennent d'atomes de chlore ou d'azote, plus leur toxicité est forte.

Les phénols doivent être manipulés avec prudence pour éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits.

Le contact ou l'ingestion avec du phénol peuvent causer de graves brûlures. L'inhalation cause une grave irritation des voies respiratoires [33].

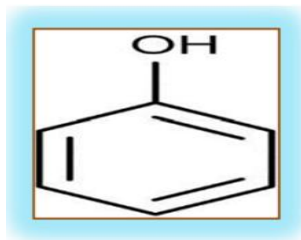


Figure N°12 : la structure de Phénol

III.2-Propriétés chimiques et physiques

III.2.1-Propriétés chimiques

Tableau N°3 : les propriétés chimiques de Phénol

Propriétés chimiques	
Formule brute	C_6H_6O
Masse molaire	94.1112 \pm 0.0055 g/mol C: 76.57% H :46.43% O :17 %
PKa	10
Moment dipolaire	1.22 \pm 0.008 D
Diamètre moléculaire	0.55 nm

III.2.2.Propriétés physiques

Tableau N°4 : propriétés physiques de Phénol

Propriétés physiques

<i>T°fusion</i>	43°C
<i>T°ébullition</i>	182°C
<i>Solubilité à 20°C</i>	97g/l
<i>Masse volumique</i>	1.073g/cm³
<i>T° d'auto-inflammation</i>	715°C
<i>Point d'éclaire</i>	79°C
<i>Limites d'explosivité dans l'aire</i>	1.36-10% Vol
<i>Pression de vapeur saturante à 20°C</i>	47Pa
<i>Point critique</i>	61.3bar,421.05°C
<i>Temps de demi-vie dans l'air</i>	env.20h
<i>Temps de demi-vie dans l'eau</i>	env.55h

III.3-Toxicité de phénol

Est un produit dangereux pour tous les organismes vivants :

III.3.1- Pour l'homme

Le phénol est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition. Le foie, les poumons et la muqueuse gastro-intestinale sont les principaux sites de métabolisation du phénol.

Ce polluant est essentiellement éliminé par voie urinaire. La gravité de l'intoxication cutanée dépend du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration du phénol et de la successibilité individuelle du sujet.

Les symptômes apparaissant très rapidement à savoir : maux de tête, faiblesse musculaire, troubles de la vision, respiration rapide et irrégulière.

Les effets locaux rapportés sont des érythèmes ou des dépigmentations cutanées et, dans les cas les plus sévères, des lésions ou corrosions pouvant même atteindre le stade de nécrose. En plus de l'effet toxique sur le tube digestif, des troubles neurologiques, cardio-vasculaires et une cytolysse hépatique sont observés. Plusieurs études réalisées en milieu professionnel rapportent des cas d'intoxication chronique qui se caractérisent par des troubles digestifs (vomissements, ptyalisme, diarrhées), des troubles nerveux (vertiges, maux de tête) et des troubles cutanés (érythèmes, eczémas).

Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Dans le cas sévère, on note une atteinte hépatique et rénale [32-33].

III.3.2- Pour l'animal

Le phénol réduit l'activité enzymatique, des concentrations variant de 5 à 25 mg sont mortelles pour les poissons.

Parmi les effets sensibles observés chez les animaux de laboratoire, des transformations histopathologiques du foie et du thymus, la réduction du nombre de certaines cellules du sang, la suppression de la réaction immunitaire et des effets sur le système nerveux [32-33].

III.4- Utilisations

Le phénol est un produit largement employé dans l'industrie, on le rencontre dans [34]:

- ❖ L'industrie des matières plastiques.
- ❖ L'industrie des fibres synthétiques.

- ❖ L'industrie pétrolière.
- ❖ L'industrie pharmaceutique.
- ❖ L'industrie des détergents.
- ❖ L'industrie des pesticides.
- ❖ L'industrie des colorants et des additifs pour huiles.

IV. Matériels et Méthodes

IV.1 .Matériels et appareillages

Tableau N°5 : tableau des matériels et appareillages

Matériels	Appareillage
------------------	---------------------

-Bécher –Erlenmeyer	-Une balance analytique type (OHAUS)
-Eprouvette graduée-Fiole jaugée	-Une étuve
-Pissette –Pipette graduée	-Un spectrophotomètre UV visible type spectroscan 80.
-Verre de montre -Mortier	-Une centrifugeuse de type (APOGEE Swing-3000) horizontal centrifuge.
-Entonnoir -Papier filtre	-des tamis de (2 à 0.2 mm).
- Büchner -Thermomètre	-Agitateur magnétique+barreau magnétique.



Figure N°13 : centrifugeuse de type APOGEE (Swing-3000) horizontal centrifuge.

- Un spectrophotomètre UV visible

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché comme le montre la loi de Beer – Lambert :

$$DO = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon \times l \times c$$

équation N°5

- ❖ **DO** : densité optique.
- ❖ **I et I₀** : intensité du faisceau de lumière de longueur d'onde λ à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence.
- ❖ **l** : l'épaisseur de la cellule de référence (cm).
- ❖ **C** : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mol/l).
- ❖ **ϵ** : coefficient d'extinction molaire (l/mg cm) ou (l/mol cm).



Figure N°14: spectrophotomètre UV visible type Spectro-Scan 80.

IV.2 .Réactifs utilisés

Les réactifs employés dans cette étude sont présentés dans le tableau suivant :

Operations analytiques	Réactifs
-Purification de la bentonite	-Solution de HCl (0.05M) -Solution de NaCl (0.1M) -nitrate d'Argent AgNO ₃

-modification de la bentonite

-Solution de NH_4Cl (1.5% massique)

-Dosage de Phénol

- Solution de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$:

(10-20-30-40-50-60-70)(mg/l)

IV.3 -Méthodologie de travail

IV.3.1 -Choix de la bentonite

La bentonite employée dans ce travail (Figure N°15) provient du gisement de Hammam Boughara situé à Maghnia. Elle est caractérisée par une surface spécifique moyennement importante de l'ordre de $80 \text{ m}^2/\text{g}$ et un pH légèrement acide (Tableau N°06).

Sa composition en oxydes métallique est diversifiée (Tableau N°07).



Figure N°15: la bentonite de Maghnia

Tableau N°06 : Caractéristiques physico-chimique de la bentonite de Maghnia

Surface spécifique (m^2/g)	Cations échangeables (meq/100g)				PH
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	
80	30.6	12.8	36.2	9.5	6.2

Tableau N°07: Composition chimique de la bentonite de Maghnia.

Constituants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MO ₂	As
%	69.4	14.7	1.2	0.3	1.1	0.5	0.8	0.2	0.05

IV.3.2-Purification de la bentonite

Après séchage à 80 °C pendant une nuit, la bentonite brute est broyée puis tamisée à deux reprises sur tamis de 2 et 0,2 mm.

Le tamisât est dispersé dans une solution diluée de (HCl 0,05 M) (200 g de bentonite par litre de solution).

La suspension est laissée se décanter à l'air libre, puis lavée à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Elle est redispersée, dans (Na Cl 0.1M), sous agitation pendant 12 heures environ.

Après décantation la bentonite est redispersée dans l'eau distillé et la fraction argileuse est séparée .



Figure N°16 : la décantation à l'air libre.

Les suspensions récupérées sont centrifugées pendant 15 min à **2500 tours/min**, sodées une deuxième fois, puis lavées à l'eau distillée pour éliminer l'excédent de sel.

L'argile débarrassée de chlorure est séchée à 80 °C pendant deux jours puis finement broyée.

Elle est alors prête pour une activation par le chlorure d'ammonium (NH_4Cl).



Figure N°17: le broyage de la bentonite.

IV.3.3 - Activation de bentonite

La bentonite de Maghnia est activée avec chlorure d'ammonium à des taux d'activations différents, soit :

10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
------	------	------	------	------	------	------

Après 1h 30 min de contact entre les deux réactifs, la bentonite est lavée abondamment avec de l'eau distillé jusqu'à l'obtention d'un pH neutre, filtrée puis séchée à l'étuve à 80 °C pendant 24 heures.

IV.3.4-Caractérisation de la bentonite active

La bentonite ayant donnée un maximum d'adsorption du phénol est caractérisé au moyen des deux expériences suivantes :

IV.3.4.1-Mesure de la densité apparente

Dans une éprouvette graduée, une masse de bentonite **m** occupera un volume **Va**.

La densité apparente peut être calculée au moyen de l'équation suivante:

$$\rho = \frac{m}{Va} \quad \left(\frac{g}{cm^3} \right)$$

IV.3.4.2-Mesure de la porosité

1^{ère} Méthode pour calculer la porosité

La porosité totale (pt) se définit de la façon suivante :

$$\text{Pt (\%)} = [\text{Volume des vides} / \text{volume total de la roche}] \times 100$$

Cette porosité totale peut se décomposer en :

- **pe (porosité efficace)** : c'est la quantité d'eau de gravité contenue dans une roche, ou quantité d'eau mobile.
- **cr (capacité de rétention)** : c'est la quantité d'eau liée aux particules et/ou capillaire.

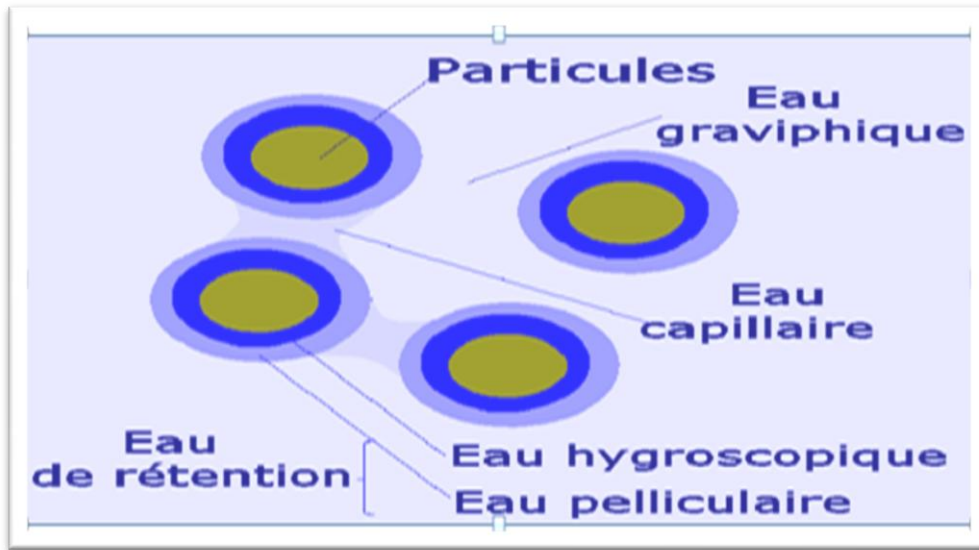


Figure N°18 :schéma représentatif de la porosité

La porosité totale est la somme de ces deux composantes ; T

$$pt = pe \text{ (porosité efficace) } + cr \text{ (capacité de rétention).}$$

Tableau N°8 : tableau représentatif de la porosité de roches poreuses

Roches poreuses	Pt (%)	Pe (%)
Sable et gravier	25 à 40	15 à 25
Sable fin	30 à 35	10 à 15
Argile	40 à 50	1 à 2
Craie	10 à 40	1 à 5
Calcaire (fissuré)	1 à 10	10 à 50

- Mesurer la porosité d'une roche : $Pt (\%) = \text{Volume des vides} / \text{volume total de la roche} \times 100$

Il est possible de déterminer le volume d'eau contenu dans une roche en pesant la roche avant et après un séjour prolongé dans l'eau. La différence mesurée en gramme est convertie en volume $1\text{ g} = 1\text{ cm}^3$, ce volume représente les volumes des vides.

Il est possible de mesurer le volume total de la roche en mesurant la quantité d'eau déplacée lors de son immersion.

Autre méthode :

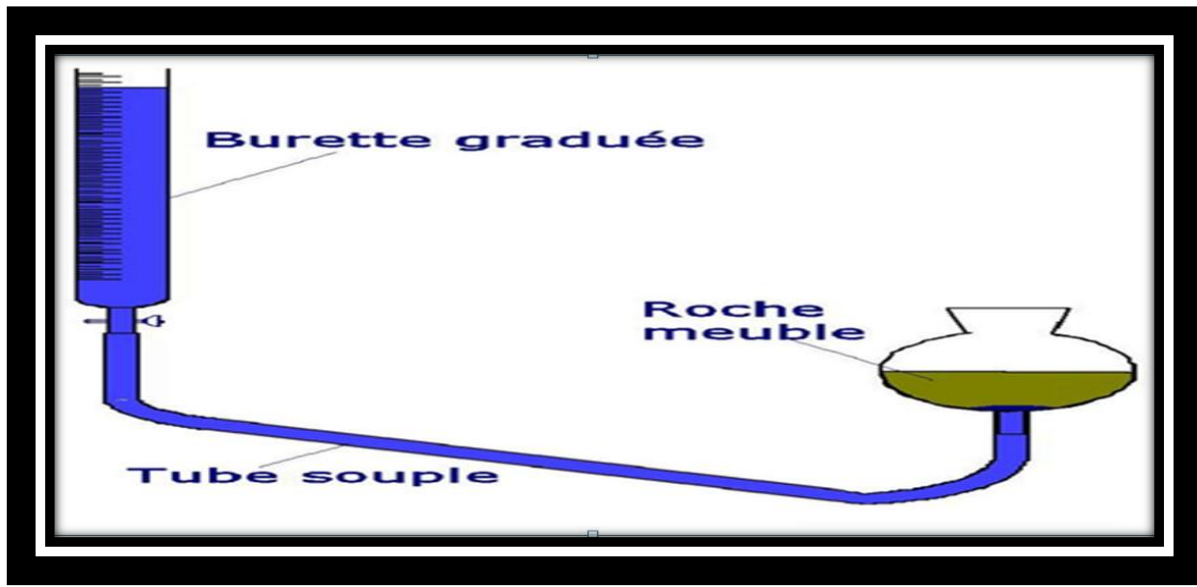


Figure N°19 : schéma représentatif de la mesure de la porosité.

Réaliser le montage ci-dessus. Ouvrir le robinet. L'eau va ainsi, par gravité, monter dans la roche meuble. Quand l'eau arrive au sommet du sol, fermer le robinet et lire le volume d'eau écoulee et qui a servi à remplir tous les espaces vides du sol. Si vous connaissez le volume de la roche meuble, vous pouvez déterminer la porosité totale.

2^{ème} méthode pour calculer la porosité

Pour mesurer cette grandeur, il suffit de mettre dans une éprouvette de 10 ml, une masse de bentonite m_1 équivalente à un volume de V_1 de 1ml en suite d'ajouter du méthanol jusqu'a atteindre, un volume V_2 de 2 ml correspondant à une masse totale. La porosité est calculée au moyen de la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{\frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{méthanol}}} - V_2}{V_1} \qquad \text{Equation N° 6}$$

IV.3.5-Optimisation des conditions d'adsorption du phénol

Dans le but d'optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption du phénol sur la bentonite active précédemment caractérisée, nous avons étudié, l'effet de trois paramètres sur le processus d'adsorption du phénol à savoir :

a)-le taux d'activation.

b)- le temps de contact.

c)- la masse de la bentonite active.

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau N°09 : les conditions opératoires du processus d'adsorption

Paramètres	Conditions opératoires
-Taux d'activation	- m (bentonite) = 2g -Taux d'activation(%) = (10-20-30-40-50-60-70) -V (Phénol) =50 ml -C(Phénol) = 30 mg/l -T= 25° C
-Temps de contact	-m (bentonite) = 2g -taux d'activation =30% -V(Phénol) = 50ml -C(Phénol) = 30 mg/l -Temps =(1-2-3-4-5-6-7)h -T= 25 °C

-Masse de bentonite active

-m(bentonite)=

(0.3-0.6-0.9-1.2-1.5-1.8-2.1-2.4-2.7) g

-Co = 30 (mg/l)

-V =50 (ml)

-t(h) = 24h

T(°C)=25°C

La quantité de phénol adsorbée par unité de masse de bentonite est calculée par la formule suivante:

$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \quad \text{Equation N°7}$$

Les résultats obtenus sont présentés par deux modèles thermodynamiques afin de déterminer lequel d'entre eux est le plus adéquat pour la présentation des résultats expérimentaux de cette étude.

IV.4-Résultats et discussions**IV.4.1-Traçage de la courbe d'étalonnage du phénol**

Le spectre d'absorption d'une solution de phénol (Figure N°20) obtenu par un balayage spectral entre 200 et 400 nm montre que le maximum d'absorption de ce polluant se situe à une longueur d'onde de 269 nm.

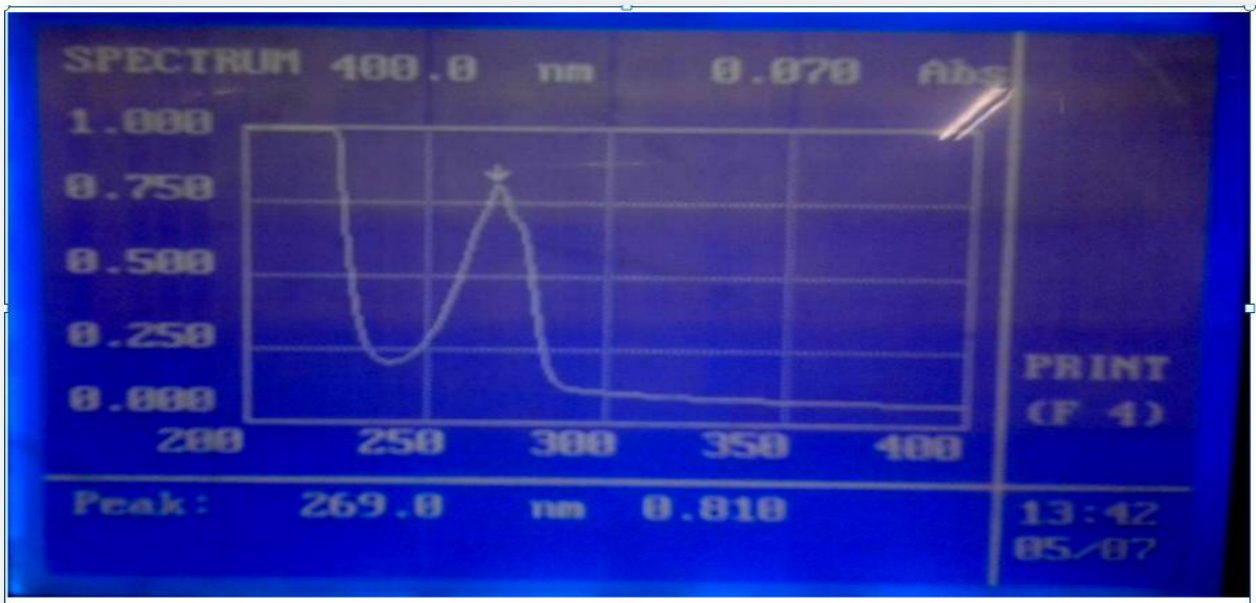


Figure N°20 : spectre UV-visible d'une solution de phénol.

Ainsi, les absorbances des solutions de phénol précédemment préparées sont mesurées à 269 nm.

Le tableau N°10 illustre les résultats de cette mesure qui permet de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure N°21.

Tableau N°10: résultats d'analyse spectrophotométrique des solutions de phénol

Concentration(mg/l)	Absorbance
10	0.161
20	0.325
30	0.443
40	0.597
50	0.733
60	0.854

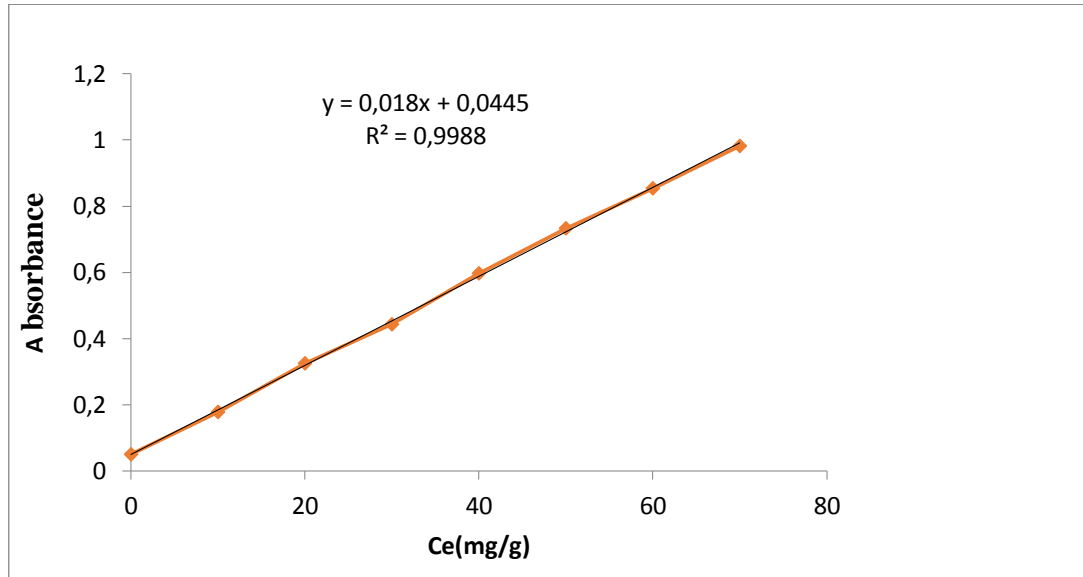


Figure N°21 : la courbe d'étalonnage.

IV.4.2-Choix de bentonite active

Afin de choisir la bentonite active la plus performante, (02 g) de chacune des **bentonites activées** est rajoutées à (50 ml) d'une solution de **phénol de (30 mg/l)** de concentration, après 24 h, les filtrats sont analysés par le spectrophotomètre UV visible. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessus :

Tableau N°11 : résultats de l'analyse spectrophotométrique des filtrats.

Taux d'activation (%)	10	20	30	40	50	60	70
Absorbance	0.772	0.532	0.417	0.499	0.648	0.783	0.802

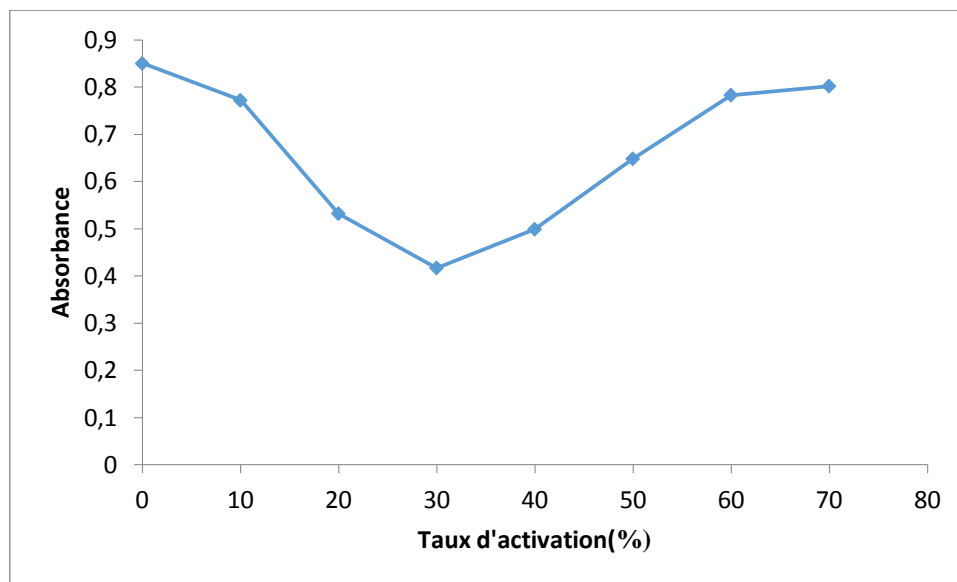


Figure N°22 : la courbe représentative des résultats de taux d'activation.

- ✚ A partir du tableau N°11 et la courbe N°22 on obtient que **La meilleure bentonite** correspondant bien entendu à la **plus faible absorbance(0.417)**, soit la **bentonite activée** avec un taux d'activation de **(30 %)**.

IV.5- Caractérisation de bentonite

Les principales caractéristiques de la bentonite active sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau N°12: Caractéristiques de la bentonite active.

Paramètres	Bentonite
Masse volumique (mg/cm^3)	0.482
Porosité (%)	38

- ✚ A travers le tableau ci-dessus, il ressort que la bentonite active est caractérisée par une densité de 0.482 et une porosité de 38 %.

IV.6- Etude fondamentale d'adsorption du phénol sur la bentonite active

IV.6.1-Effet du temps de contact

Le tableau N°13 et la figure N°23 représentent l'effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol .

Tableau N°13 : effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol

Temps (h)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
1	16.68	0.333
2	15.24	0.369
3	13.96	0.408
4	12.04	0.449
5	10.92	0.477
6	10.92	0.477
7	10.92	0.477

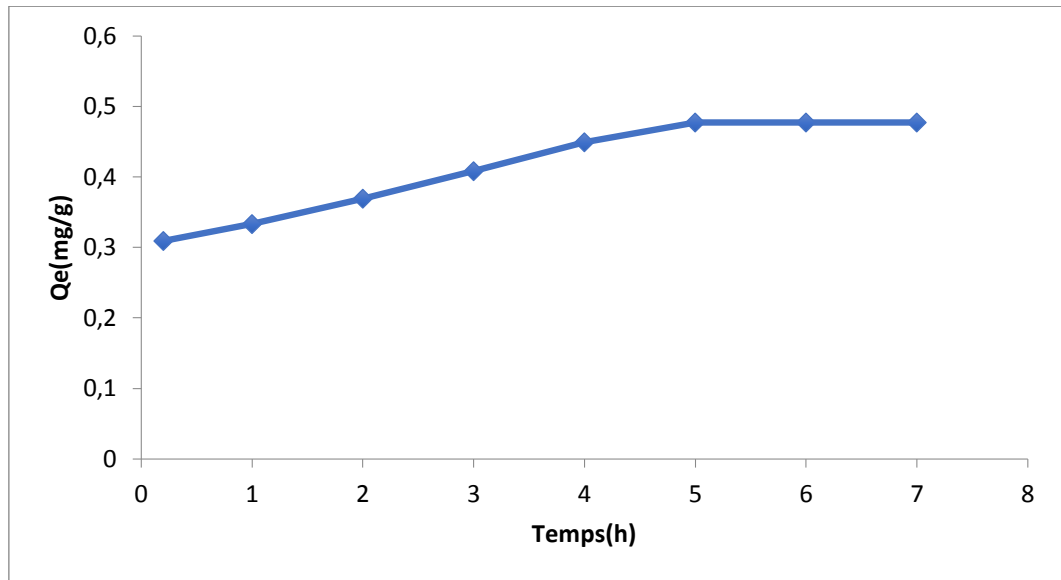


Figure N°23 : effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol

- ✚ L'adsorption du phénol atteint un maximum de 0.477 (mg/g) au bout de 5(h).
- ✚ On peut supposer qu'il s'agit d'une augmentation faible de la quantité de matière donc il s'agit d'une chimisorption.

IV.6.1.1-Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Les résultats obtenus à partir du graphe N°24 nous permettent de conclure si la cinétique de l'adsorption de bentonite activée à 30 % avec le Phénol (30 mg/l) est du premier ordre.

Le tracé de $\log(q_e - q_t) = f(t)$ en utilisant l'équation $\log(q_e - q_t) = -\frac{k_1}{2.303} * t + \log q_e$ donne une droite linéaire de

- Pente = $-k_1$
- L'ordonnée à l'origine = $\log(q_e)$

Ces paramètres nous permettent de calculer :

- La constante de vitesse k_1
- La capacité de sorption à l'équilibre q_e

Tableau N °14: les résultats de modèle cinétique du premier ordre

Temps(min)	60	120	180	240
log(qe-qt)	-0.842	-0.967	-1.161	-1.553

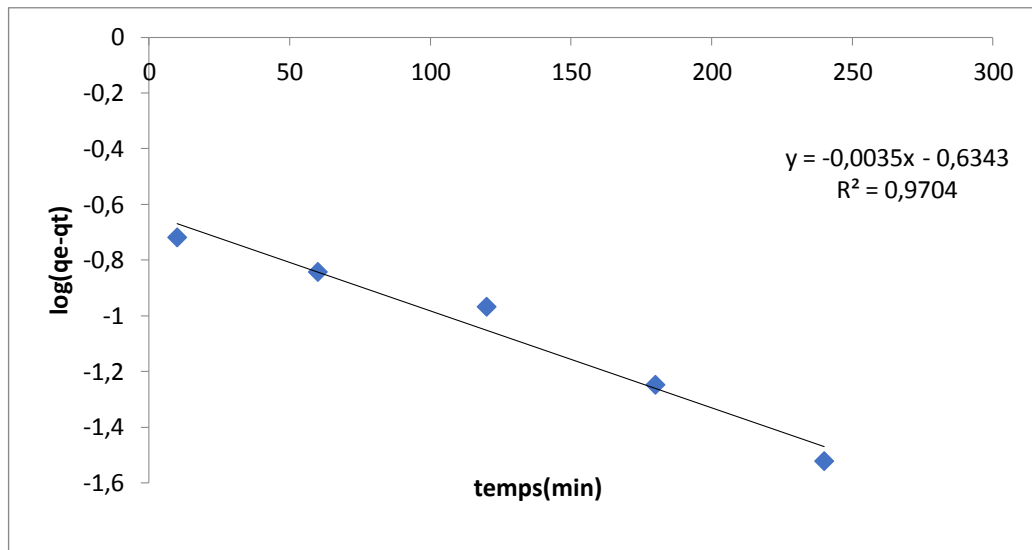


Figure N°24 : représentation graphique du modèle cinétique du premier ordre

IV.6.1.2-Modèle cinétique du pseudo second ordre

Les résultats obtenus à partir du graphe N°25 nous permettent de conclure si la cinétique de l'adsorption de bentonite activée à 30 % avec le Phénol (30 mg/l) est du second ordre.

Le tracé de $t/q_t = f(t)$ en utilisant l'équation $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} * t + \frac{1}{(k_2(qe)^2)}$ donne une droite linéaire de :

➤ Pente = $\frac{1}{q_e}$

➤ L'ordonnée à l'origine = $\frac{1}{(k_2(qe)^2)}$

Ces paramètres nous permettent de calculer

- La constante de vitesse K₂
- La capacité de sorption à l'équilibre q_e

Tableau N°15 : les résultats de modèle cinétique du second ordre

Temps(min)	60	120	180	240	300
t/qt	180.18	325.203	441.176	534.521	628.931

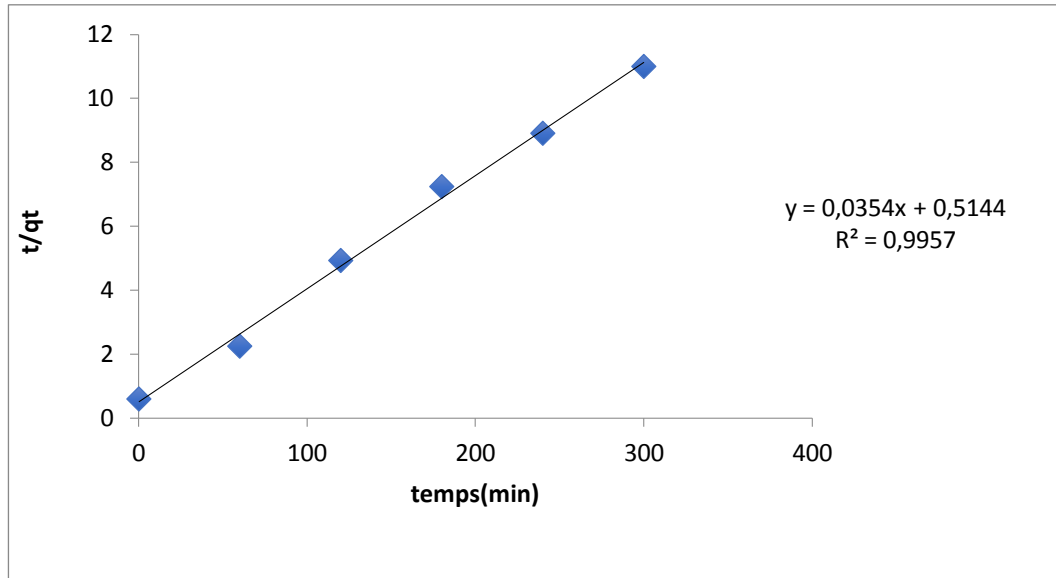


Figure N°25 : représentation graphique du modèle cinétique du second ordre.

Adsorbant	Adsorbat	Cinétique de premier ordre			Cinétique de deuxième ordre		
		$k_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$q_e(\text{mg/g})$	$k_2(\text{g/mg/min})$	R^2
La bentonite	Le phénol)		
		$6.909 \cdot 10^{-3}$	2.323	0.97	0.487	0.134	0.996

Tableau N°16 : paramètres cinétiques d'adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia.

Interprétation des résultats

L'étude de l'effet de temps de l'adsorption du phénol sur la bentonite, nous a permis d'étudier les modèles cinétiques. Selon les résultats de la linéarisation des 02 modèles, et qui sont représentés dans les figures 24 et 25, on observe que Le model de 2^{ème} ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption que le model de 1^{er} ordre, à cause de :

- ❖ Sa fine et forte linéarisation.
- ❖ Et en comparant les constantes de corrélation on remarque que celui de 2^{ème} ordre est plus proche à 1 par rapport au 1^{er} ordre.
- ❖ en outre il y a une faible différence entre les quantités de l'adsorbat à l'équilibre et calculés pour le model de 2^{ème} ordre par rapport au 1^{er} ordre.

IV.6.2-Effet de la masse de la bentonite active

Méthode de travail

- On prend une série des béchers ; dans chaque bécher il y'a une masse de **(0.3 , 0.6 ,0.9 , 1.2 ,1.5 ,1.8 , 2.1 ,2.4 ,2.7) (g)** de bentonite activée à (30%).
- On les rajoute **(50 ml)** d'une solution de phénol **(30mg/l)**.
- On les met sous agitation pendant **(20 min)** environ.
- Après agitation on filtre nos mélanges et on les centrifuge.
- Finalement on fait l'analyse de l'UV-visible.

Tableau N°17 : effet de la masse de la bentonite active sur l'adsorption du phénol.

M(g)	Qe (mg/g)
0.3	1.408
0.6	0.848
0.9	0.647
1.2	0.531
1.5	0.459
1.8	0.448
2.1	0.441
2.4	0.441
2.7	0.441

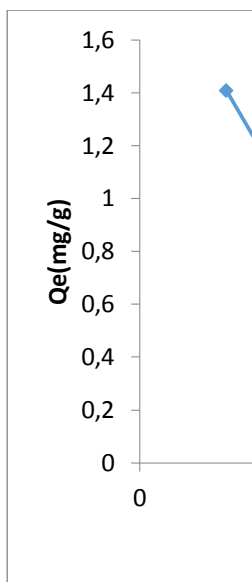


Figure N°26 : effet de la masse de la bentonite active sur l'adsorption du phénol.

✚ Une augmentation de la masse de l'adsorbant de **0,3 à 2.7(g)**, permet de réduire la quantité de phénol adsorbée de **1.408 à 0.441(mg/ g)**.

IV.6. 3- Etablissement des isothermes d'adsorption:

L'isotherme d'adsorption du phénol sur la bentonite active est présentée dans le tableau N°18 et la figure N°27.

Tableau N°18: isotherme d'adsorption

Ce(mg/l)

Qe (mg/g)

8.944	0.026
18.056	0.049
24.611	0.135
33.167	0.171
40.722	0.232
47.722	0.314
54.556	0.386

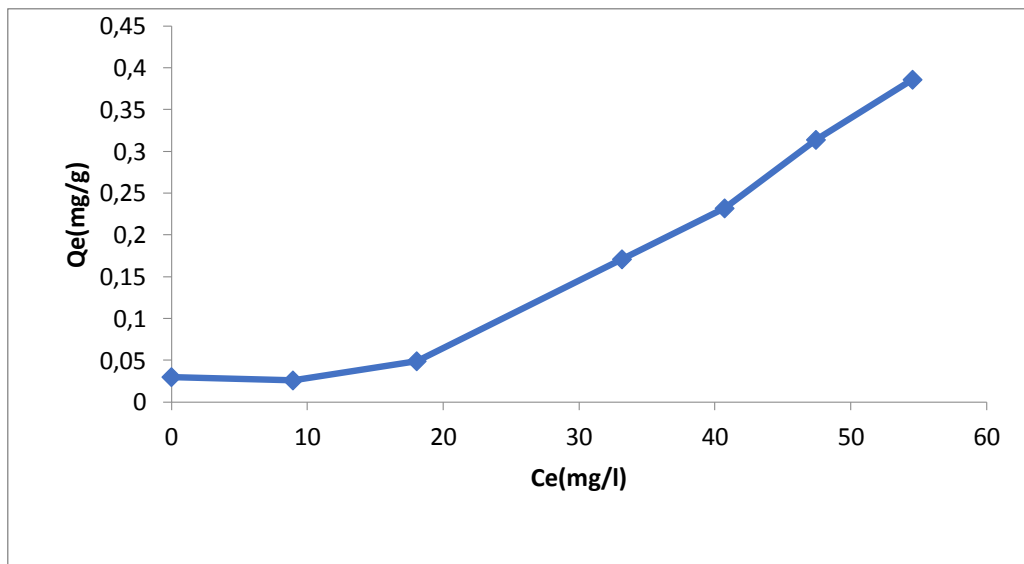


Figure N°27: isotherme d'adsorption du phénol sur la bentonite active.

✚ La figure N°27 montre que l'isotherme d'adsorption du phénol (30mg/l) sur la bentonite active (30%) qui est du type S.

IV.6. 4-Modélisation des résultats expérimentaux

IV.6. 4.1-Le modèle de Langmuir

Les paramètres opérationnels ainsi que les isothermes représentatifs des modèles choisis pour la présentation des résultats expérimentaux sont illustrés dans les tableaux et les figures suivantes :

Tableau N°19: les paramètres équationnels du modèle de Langmuir.

Ce (mg/l)	Ce/Qe (g/l)
8.944	368.489
8.056	344
24.611	193.959
33.167	182.304
40.722	175.526
47.444	151.096
54.556	141.337

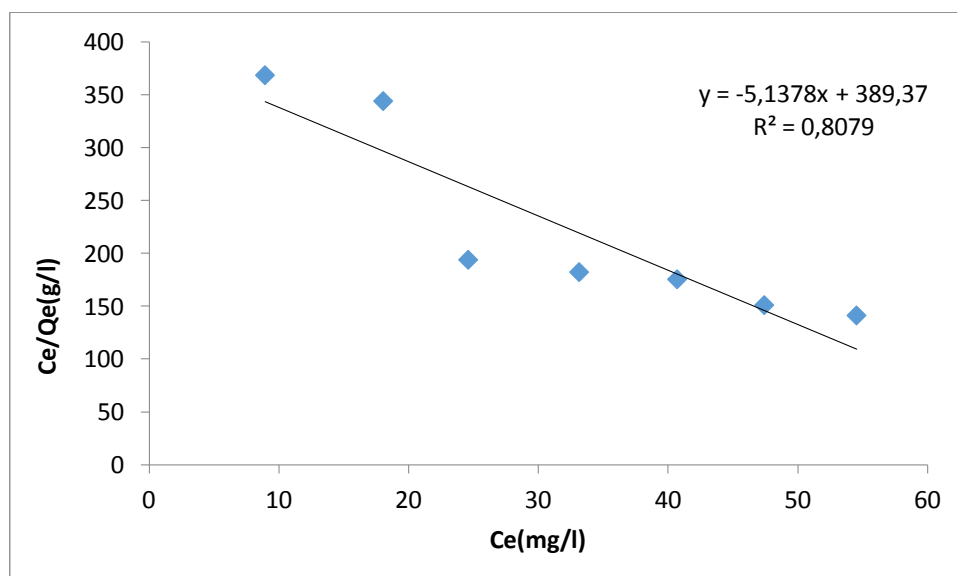


Figure N°28: isotherme de Langmuir

K	B	R^2
-0.195	-0.013	0.807

Tableau N°20: constantes relatives aux modèles de Langmuir

IV.6. 4.2-Le modèle de Freundlich

Tableau N°21: les paramètres équationnels du modèle de Freundlich.

Log(Ce)	Log(Qe)
0.952	-1.585
1.257	-1.309
1.391	-0.869
1.521	-0.767
1.609	-0.635
1.676	-0.503
1.737	-0.413

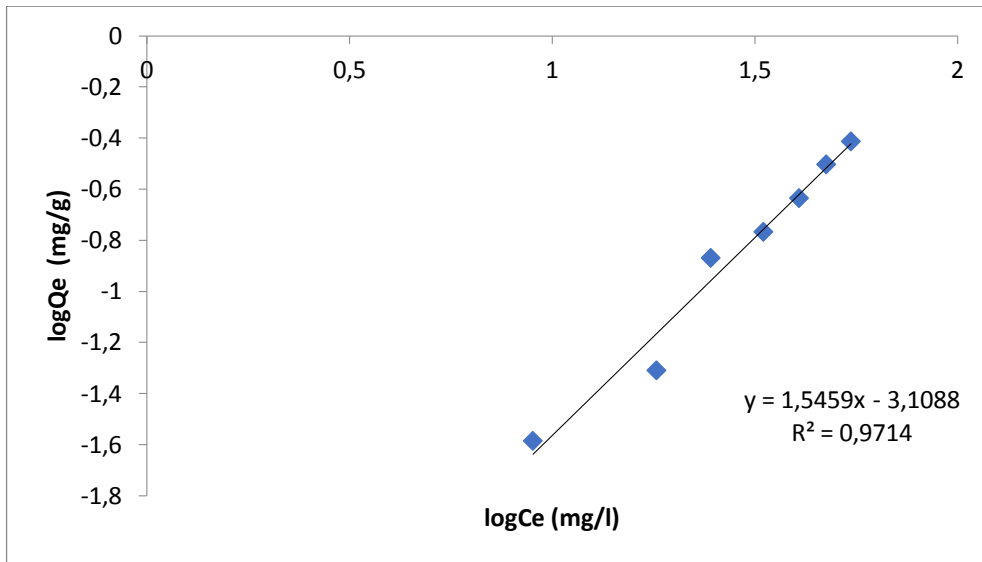


Figure N°29: isotherme de Freundlich.

K	N	R ²
7.798*10⁻³	0.647	0.971

Tableau N°22: constantes relatives aux modèle de Freundlich

Tableau N°23 : tableau présentatif des paramètres des modèles (Langmuir et Freundlich)

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
K	b	R ²	k _f	n	R ²

-0.195	-0.013	0.807	$7.798 \cdot 10^{-3}$	0.647	0.971
--------	--------	-------	-----------------------	-------	-------

✚ Les résultats obtenus montrent que les données expérimentales de cette recherche s'adaptent avec le modèle de Freundlich car ces paramètres sont compatibles .

CONCLUSION GENERALE

L'adsorption est une technique économique et facile à mettre en œuvre. Elle est largement employée dans l'élimination des polluants à partir des solutions aqueuses.

Dans le but de préserver l'environnement, la bentonite de Maghnia activée avec le chlorure d'ammonium a été employée en vue de tester son efficacité dans la réduction du taux de Phénol.

L'objectif de cette étude était de rechercher les conditions optimales d'utilisation de la bentonite pour la rétention de phénol. Nos essais expérimentaux ont eu pour but de tester d'une part le pouvoir adsorbant de la bentonite activée en améliorant les performances de cette argile, après traitement à l'acide chlorure d'ammonium (NH_4Cl). Différentes conditions d'activation ont été appliquées.

Le temps de contact et la masse de l'argile sont des paramètres qui influent sur le processus d'adsorption développé.

Le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich ont été choisis pour la représentation des résultats expérimentaux.

Les meilleurs résultats concernant l'élimination de phénol ont été obtenus pour une bentonite activée à 30%, et un temps d'activation de 24h, sont :

- L'adsorption du phénol atteint un maximum de 0.477 (mg/g) au bout de 300 min. Cette cinétique plus au moins lente montre qu'il s'agit d'une adsorption chimique.
 - L'augmentation de la masse de la bentonite active de (0.3 à 2.1) diminuera le taux d'adsorption de 1.408 à 0.419 (mg/g) ce qui témoigne de l'affinité et la capacité de l'adsorbant à fixer ce polluant.
 - Le meilleur modèle qui représente les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption est le modèle du pseudo-second-ordre.
 - L'isotherme d'adsorption correspond cette étude est de type S.
-
- Les résultats expérimentaux de cette étude sont compatibles avec le modèle de Freundlich pour une masse d'adsorbant de (2g) et un temps de contact près de (5h).
 - L'efficacité de cette activation et l'accroissement de la capacité d'adsorption de la bentonite sont clairement apparus grâce à l'exploitation des isothermes de Freundlich et de Langmuir.

- L'étude des cinétiques a toutefois montré que les processus de fixation de phénol pouvaient notablement varier par le fait de l'activation de la bentonite. En particulier, des phénomènes d'échange ioniques en surface pourraient ainsi se prolonger compétitivement à la phase de diffusion (transfert de masse interne).

Références Bibliographiques

- [1] **Bouziane Nouzha. 2007.** Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimie et par adsorption sur bentonite et charbon actif en poudre. **Université Mentouri de CONSTANTINE P .3-13-20-24-73.**
- [2] **AMARA NACERA - BAALOUCHA AMEL, 1997 .,** Adsorption du cadmium par des argiles activées P.F.E **Ingénieur I. C. I Mostaganem.**
- [3] **BOUDCHICHA Mohamed Réda .**Etude de cristallisation et des propriétés mécanique et diélectrique de céramiques préparés à partir de Kaolin-dolomite.
- [4] **N.BOUGDAH. 2007 .**Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite **mémoire de magisters Université 20 Aout 55, Skikda, pp 30-32.**
- [5] **O.BOURAS, 2003. ,** Propriétés des adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. **Thèse de Doctorat en Chimie et Microgiologie de l'Eau. Université de Limoges.**
- [6] **F. BOUAZZA, 2012. ,**Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées **mémoire de magister université Abou BekrBelkaid Tlemcen, pp 9-11.**
- [7] **L.NAIDJA,** Elimination du colorant oronge en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, **mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, 2010, p 23.**
- [8] **I. BOUNOUR,** Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, **mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, 2009, p 3.**
- [9] **S. ARRIS, CHEBIRA,** Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, **thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2008 p 26.**

[10] **A.REFFAS**, Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, **thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2010, p 48.**

[11] **S.HADDOUM, S.SELATNIA**, Biosrption du plomb sur une biomasse (pleuratus Mutilus), **mémoire de magistère, école nationale supérieure polytechnique, 2005, p 28.**

[12] **A.BOUCIF, ALLAM**, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, **mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, 2008, pp 13-14.**

[13] **N.BOUGDAH**, Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite, **mémoire de magisters Université 20 Août 55, Skikda 2007, pp 30-32.**

[14] **Jain CK, Sharma MK**: Adsorption of cadmium on bed sediments of river hindon: **Adsorption models and kinetics. Water, Air, and Soil Pollution 2002; 137:1-19.**

[15] **Basibuyuk M, Forster CF**: An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) on to live activated sludge system. **Process Biochemistry 2003; 38:1311-1316.**

[16] **Freundlich H**: Ueber die adsorption in loesungen. **Engelmann, Leipzig, 1906.**

[17] **Lagergren S**: Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens 1898; Handlingar 24 1-39.**

[18] **Weber WJ, Morris JC**: Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division 1963;89:31-60.**

[19] **Errais E**: **Réactivité de surface d'argiles naturelles**: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, **Strasbourg, 2011.**

[20] **Dzombak DA, Luthy RG**: Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils. **Soil Science 1984; 137:292-308.**

[21] Rafatullah M, Suleiman O, and Hashim R, Ahmad A: Adsorption of *ethylene blue* on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials** 2010; 177:70-80.

[22] Hitz HR, Huber W, Reed RH: Publication sponsored by etad the adsorption of dyes on activated sludge. **Journal of the Society of Dyers and Colourists** 1978;94:71-76.

[23] Guivarch E, Oturan MA: Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques: Comment les détruire? Application du procédé électro-fenton. **L'Actualité chimique** 2004:65-69.

[24] Manning BA, Goldberg S : Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. **Clays and Clay minerals** 1996;44:609-623.

[25] Thèse de doctorat de l'université de Nice-Sophia *Antipolis* (caractérisation *physico-chimique* des argiles marocaines :Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse).

[26] Magister en *chimie* (Elimination du 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif poudre).

[27] Activation d'une bentonite par un sel d'ammonium. (Evolution de la capacité d'échange et de la surface spécifique). Article in **Annales de chimie. Science des matériaux**-November 2000.

[28] Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme master en *chimie* (étude de l'adsorption du cuivre II sur les argiles de Maghnia et de Saida).

[29] Université FERHAT.ABBAS-Setif-1 Magister en *chimie* (Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : *Application* à l'adsorption des colorants cationiques).

[30] **Université Mentouri Constantine-Thèse de doctorat d'état en Génie Civil-**
N°série : *03/G.C/2007*

[31] **Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme licence** (Etude de l'élimination du rouge neutre en milieu par adsorption sur la bentonite).

[32] **Université Dr. Moulay TAHAR-SAIDA. Diplôme de Magister** (Modification de la bentonite par L'Hexadecyl Triméthyl Ammonium). Application à l'adsorption de l'indigo Carmine.

[33] **Master académique** domaine science et technique. filière : génie des procédés. Spécialité : génie chimique. (Adsorption du Phénol sur la bentonite de Maghnia).

[34] **I. BOUNOUR**, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, **mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, 2009, p 3.**

Résumé

La pollution et notamment celle des eaux par certains produits chimiques d'origine industrielle constitue une source de dégradation de l'environnement. Le présent travail a pour but de valoriser une bentonite modifiée en vue d'augmenter ses capacités de rétention des polluants. Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des montmorillonites de formule brute. L'objectif de

cette étude est de déterminer les conditions optimales d'activation de la bentonite , au cours de l'élimination d'un composé organique tel que le phénol. Nous avons traité la bentonite par le chlorure d'ammonium pour différents taux d'activation puis l'étude de l'effet de certains paramètres sur la capacité afin d'observer les effets d'un tel traitement sur les capacités d'adsorption de la bentonite.

Abstract

Pollution and especially that of water by some industrial chemicals is a source of environmental degradation. The present work aims to upgrade a modified bentonite to increase its pollutant retention capabilities.

The bentonites are hydrated alumina silicates belonging to the group of montmorillonites of gross formula. The objective of this study is to determine the optimal conditions of activation of the bentonite of , during the removal of an organic compound. such as phenol. We treated the bentonite with ammonium chloride for different activation rates and then the study of the effect of some parameters on the capacity to observe the effects of such a treatment on the adsorption capacities of the bentonite.

ملخص

يعد تلوث البيئة وخاصة المواد الكيميائية الناتجة عن المياه مصدرًا للتدهور البيئي ، ويهدف العمل الحالي إلى تحديث مادة البنتونيت المعدلة لزيادة قدراتها على الاحتفاظ بالملوثات

البنتونيت عبارة عن سيليكات ألومينا رطبة تابعة لمجموعة المونتموريللايت ذات الصيغة الإجمالية ، والهدف من هذه الدراسة هو تحديد الظروف المثلى لتفعيل البنتونيت ، أثناء إزالة مركب عضوي. مثل الفينول. تعاملنا مع البنتونيت بكلوريد الأمونيوم لمعدلات تنشيط العلاج على قدرات الامتزاز في البنتونيت. مختلفة ثم دراسة تأثير بعض المعلمات على القدرة على مراقبة آثار مثل هذا