



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique  
Centre Universitaire El-wancharissi de Tissemsilt



Institut de Sciences et de la Technologie  
Département de Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
de Master académique en

Filière : **Industries pétrochimiques**

Spécialité : **Génie de raffinage**

Présentée par : **SAI OUALDIH ChafikaChaimaa**

**KENNAIKheira**

**Thème**

---

**La retention du phénol sur un sol argileux de  
la région (NAIMA-TIARET-ALGERIE)**

---

Soutenu le,02/11/2020

**Devant le Jury :**

Mr.ChakerYacine	Président	M.C.B	CU-Tissemsilt
Mr.Taibi Mohamed	Encadreur	M.C.A.	CU-Tissemsilt
Mme.ZebbarSouhila	Examinatrice	M.A.A.	CU-Tissemsilt
Mme.Kerai Leila	Examinatrice	M.A.A.	CU-Tissemsilt

**Année universitaire : 2019-2020**



# *Remerciements*

**Nous remercions tout d'abord notre Dieu**

**Qui nous a donné la force et la puissance pour terminer ce modeste travail.**

**Tous nos remerciements à notre Encadreur Mr. TAIBI MOHEMED**

**maitre de conférences à l'université**

**Pour son grand soutien et ses conseils considérables.**

**Nous remercions très sincèrement, les membres de jury d'avoir bien accepté de  
juger ce travail.**

**Nous n'oublierons pas de remercier nos enseignants du département de science  
et technologie**

**Nous remercions également toute l'équipe pédagogique de l'université de de AHMED YHY EL  
WANCHARISSI TISSEMSILT**

**Enfin, je remercie tous mes Ami(e)s que j'aime tant,**

**Nous profitant de l'occasion pour remercier tous ceux qui ont collaboré de près  
ou de loin**

**À la réalisation de ce mémoire.**

**Kennaikheira /Saioualdihchaimachafika**

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*La mémoire de mon père*

*Ma très chère mère*

*Mon grand père*

*Ma grande mère*

*Toute ma famille*

*A tous mes amis*

*« Pour leur amour et leur soutien dans les moments les plus  
durs. »*

*A tous les enseignants et les enseignantes qui ont contribué à  
ma formation tout au long de ma vie*

*chaima*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail À :*  
*Mes chers parents que dieu les garde,*  
*Le Saint Père « Ami Mansour » qu'Allah ait pitié*  
*de son âme*  
*Mon cher frère « Mohamed Elamine abdassâh »*  
*Mes chères sœurs « Fatima, farah et radjaa »*  
*Tous ceux qui croient à la beauté de leurs rêves.*

*Zheira*



**Liste des  
Tableaux**

## ***Chapitre 01***

Tableau 1- 1: Occurrence des minéraux argileux dans les sols en fonction du climat. ....	5
Tableau 1- 2: synthétise et compare les caractéristiques de ces trois argiles . ....	12
Tableau 1- 3: Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux.....	17

## ***Chapitre 02***

Tableau 2- 1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. ....	23
Tableau 2- 2: les familles des adsorbants industriels . ....	33
Tableau 2- 3: Quelques propriétés physico-chimiques du phénol. ....	35

## ***Chapitre 03***

Tableau 3- 1: dénomination des classe granulométriques agronomiques et limites ....	44
Tableau 3- 2: bilan ionique d'argile utilisée .....	46
Tableau 3- 3: quantité de BM en fonction de la concentration résiduelle.....	48
Tableau 3- 4: Test de l'humidité résiduelle.....	56
Tableau 3- 5: Teneur en matière organique dans le sol.....	56
Tableau 3- 6: analyse granulométrique d'argile .....	57
Tableau 3- 7: résultats d'analyse chimique.....	60

## ***Chapitre 04***

Tableau 4- 1: Les caractéristiques physico-chimiques de l'argile G1 .....	66
Tableau 4- 2: Les valeurs d'étalonnage pour le Phénol .....	73
Tableau 4- 3: Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption .....	80



**Liste des  
Figures**



## **Chapitre 01**

Figure 1-1 : Structure des minéraux argileux.....	4
Figure 1-2: Représentation des couches octaédriques et tétraédriques.....	6
Figure 1-3: Représentation des couches octaédriques et tétraédriques.....	7
Figure 1-4: Structure des smectites et micas.....	8
Figure 1-5: Structure de la Kaolinite.....	9
Figure 1-6: Structure de Illite/Mica.....	10
Figure 1-7: Illite Brute.....	11
Figure 1-8: Structure de Montmorillonite.....	12
Figure 1-9: Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	15

## **Chapitre 02**

Figure 2- 1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	21
Figure 2- 2: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	24
Figure 2- 3: Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	27
Figure 2- 4: Les étapes de la cinétique d'adsorption.....	32
Figure 2- 5: structure du phénol.....	35

## **Chapitre 03**

Figure 3- 1 : Présentation du site de prélèvement.....	39
Figure 3- 2: Dépôt superficiel d'argiles dans les périodes de crue du siteG(1).....	41
Figure 3- 3: Les horizons d'après l'ouverture d'une carrière d'exploitation.....	41
Figure 3- 4: L'appareil à pipette.....	45
Figure 3- 5: Test ponctuel du point final et le volume total de MB ajouté.....	50
Figure 3- 6: schéma de principe de la diffraction de rayons X.....	52
Figure 3- 7: Spectroscopie IR.....	53
Figure 3- 8: Principe de la spectrophotométrie infrarouge.....	54
Figure 3- 9: Spectroscopie IRTF pour l'argile G1.....	58
Figure 3- 10: Spectroscopie IRTF pour l'argile naturelle.....	59
Figure 3- 11: Diffractogrammes de poudre de l'échantillon G1.....	60
Figure 3- 12:vue sur MEB des argiles brute.....	62
Figure 3- 13: vue sur MEB d'argile sodé.....	62

## **Chapitre 04**

Figure 4- 1: Traitement préliminaire d'argile.....	64
--	----

Figure 4- 2 les étape de traitement d'argile .....	65
Figure 4- 3: Effet de traitement par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (site de prélèvement G1) .....	67
Figure 4- 4: Effet de traitement par HCl (site de prélèvement G1).....	68
Figure 4- 5: Effet de traitement par NaCl (site de prélèvement G1) .....	68
Figure 4- 6: Test de gonflement (site de prélèvement G1) .....	69
Figure 4- 7: Traitement thermique (site de prélèvement G1).....	69
Figure 4- 8: Traitement thermique (site de prélèvement G1).....	71
Figure 4- 9: L'argile de la région de NAIMA .....	72
Figure 4- 10: Détermination de $\lambda_{max}$ du Phénol .....	72
Figure 4- 11: Courbe d'étalonnage du phénol.....	73
Figure 4- 12: Cinétique d'adsorption de phénol sur l'argile brut.....	74
Figure 4- 13: agitateur pour différents concentration.....	75
Figure 4- 14: Effet de la concentration sur l'adsorption de phénol .....	75
Figure 4- 15: Cinétiques de pseudo premier ordre .....	76
Figure 4- 16: Cinétiques de pseudo deuxième ordre.....	77
Figure 4- 17: Isothermes d'adsorption du phénol sur l'argile brute .....	78
Figure 4- 18: modèle de Langmuir .....	79
Figure 4- 19: modèle de Freundlich .....	79



**Liste des  
Abréviations**

## Nomenclature

---

- PF: perte de feu
- CEC : capacité d'échange cationique
- IR: la spectroscopie infrarouge
- DRX : diffraction des rayons X
- FX: la spectrométrie fluorescence
- UV VISIBLE: ultraviolet visible
- KF : coefficient de Freundlich
- $1/n$  : paramètre de Freundlich
- R2 : coefficient de corrélation
- Qmax : quantité maximale
- Qe: quantité adsorbé à l'équilibre
- Ce: la concentration à l'équilibre
- RL:Le paramètre de Hall



# Sommaire

# Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des Figures	
Liste des abréviations	
Sommaire	
Résumé	
Résumé 1	
Introduction.....	1
Générale1	
Chapitre 01: .....	2
Les Sols Argileux.....	2
1.1 Introduction :.....	3
1.2 Sol Argileux :.....	3
1.3 Les Minéraux argileux :.....	3
1.3.1 ORIGINE DES ARGILES :.....	5
1.4 Les minéraux argileux:.....	6
1.4.1 Structure des minéraux argileux :.....	6
1.5 Classification des argiles :.....	7
1.6 Principaux types d'argile :.....	9
1.7 Propriétés des argiles :.....	15
1.8 Les argiles organophiles : .....	17
Chapitre: 02L'adsorption .....	19
2.1 Introduction.....	20
2.2 Définition de l'adsorption:.....	20
2.3 Type d'adsorption:.....	21
2.4 Mécanismes d'adsorption : .....	23
2.5 Paramètres influençant l'adsorption :.....	24
2.6 Isotherme d'adsorption :.....	24
2.7 Classification des isothermes d'adsorption : .....	25
2.8 Etude thermodynamique : .....	30
2.9 La Cinétique d'adsorption : .....	31
2.10 Les adsorbant : .....	32
Chapitre : 03Caractérisation d'argile .....	38
4 Les minéraux argileux de la région de Naima .....	39
4.1 Les matières premières argileuses de la région de NAIMA.....	39
4.2 Origine et contexte géologique.....	39

3.2.1 Origine des matériaux :	39
3.2.2 Esquisses géologiques et description des couches :	39
4.3 Caractérisation de matière première	42
4.4 Les analyses physico-chimiques	43
4.4.1 Détermination de l'humidité résiduelle des échantillons de sols :	43
4.4.2 Analyse granulométrique	44
4.4.3 Analyse granulométrique méthode a la pipete de robinson	44
4.5 Détermination du pH dans l'eau et le KCl 1M.	45
4.6 Bilan ionique dans l'argile utilisée	46
4.7 Principe de la détermination des paramètres physico-chimiques	46
4.8 Détermination de la méthode CEC au bleu de méthylène	47
3.8.1 Adsorption au bleu de méthylène :	48
3.8.1.1 Calcul de MBA et de C.E.C	48
3.8.1.2 Equipements et réactifs utilisés pendant le test	49
3.8.1.3 Préparation de solutions de bleu de méthylène et de roches broyées	49
3.8.1.3 Calcul de MBA et de C.E.C	50
3.8.1.4 La spectrométrie infrarouge (IR)	52
3.8.1.5 Microscopie électronique à balayage MEB	54
3.9 Résultat et discussion	54
3.9.1 Caractérisation générale du sol	54
3.9.2 Détermination de l'humidité	56
3.9.3 Détermination de PEF	56
3.9.4 Analyse granulométrique	57
3.9.5 Les paramètres physico-chimiques	58
3.9.5.1 Spectroscopie IR	58
3.9.5.2 Interprétation générale des spectres DRX	59
3.9.5.3 Composition chimique élémentaire	60
3.9.6 Observation microscopique par MEB	61
Chapitre 04 :	63
Application a	63
l'adsorption	63
du phénole	63
4. TRAITEMENT D'ARGILE	64
4.1 Traitement préliminaire	64
4.2 Adsorption par lots	64
4 Caractérisation de l'argile utilisée dans l'adsorption, argile G1	65
4.1.1 Choix d'une argile modèle	65
4.1.2 Effet de traitement	66

5	Propriétés spectrophotométriques d'adsorbat.....	72
6	Cinétique d'adsorption du phénol sur argile brute et traité .....	73
6.1.1	Préparation de la solution mère du phénol.....	73
6.1.2	Cinétique d'adsorption en fonction du temps de contact: .....	74
7	L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption .....	75
8	Les modèles de Cinétique d'adsorption.....	76
9	L'isotherme d'adsorption .....	77
10	Modélisation des résultats .....	78
	Conclusion .....	97
	Références.....	84
	Bibliographiques.....	84





# Résumé

## Résumé

L'objectif de ce travail est de faire l'étude pour bute d'éliminer un polluant organique par son adsorption sur différentes type d'argile (brute et modifier), l'influence de plusieurs facteur (temps de contact, concentration du polluant): le polluant utilisé est le phénol et l'argile proviennent de sites situés dans la région de NAIMA, Wilaya de TIARET. L'adsorption de phénol a suivre les isothermes de Freundlich, Aussi, le taux d'adsorption de polluant est proportionnel à sa concentration initiale.

## Abstract

The objective of this work is to do the study to eliminate an organic pollutant by its adsorption on different types of clay (raw and modify), the influence of several factors (contact time, concentration of the pollutant) the pollutant used is phenol and clay come from sites located in the region of NAIMA, Wilaya of TIARET. The adsorption of phenol follows Freundlich isotherms. Also, the rate of pollutant adsorption is proportional to its initial concentration

## ملخص

هدف من هذا العمل هو القيام بدراسة للتخلص من الملوثات العضوية من خلال امتصاصه على أنواع مختلفة من الطين (الخام والمعالج)، وتأثير عدة عوامل (وقت التلامس، وتركيز الملوثات). الملوث المستخدم هو الفينول والطين يأتي من مواقع تقع في منطقة نيما بولاية تيارت. يتبع امتزاز الفينول متساوي الحرارة Freundlich، كما أن معدل امتصاص الملوثات يتناسب مع تركيزه الأولي.



**Introduction  
Générale**

## Introduction Générale

---

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. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif est aisément réalisable, mais les argiles ont montré également une capacité d'adsorption, dégraissant et décolorant des eaux polluées par des rejets industriels.

L'objectif de notre travail, est d'étudier les possibilités d'élimination d'un composé organique : le phénol, par l'adsorption sur l'argile naturelle et modifiée. Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale.

La première partie est subdivisée en deux chapitres :

Le premier chapitre traite Les différentes caractéristiques des argiles connues sont présentées telles que : la structure, le type, la surface spécifique, la bentonite etc....

Le deuxième chapitre :est consacré au phénomène de l'adsorption ; une étude détaillée est présentée en définissant tous les types d'adsorption et les mécanismes d'adsorption.

La deuxième partie est subdivisée en deux chapitres :

Le troisième chapitre : on parle sur les différents caractérisation de notre argile et nous décrirons les protocoles expérimentales utilisés pour étudier l'adsorption de phénol sur de l'argile naturelle telle que: l'effet de concentration du polluant, l'effet de pH,... etc. avec les matériels utilisées .

Le quatrième chapitre : comprendra les cinétiques d'adsorption de phénol sur l'argile avec les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Enfin nous achèverons ce mémoire par une conclusion générale.



**Chapitre 01:**  
**Les Sols Argileux**

**1.1 Introduction :**

Le sol est la Couche superficielle de la croûte terrestre qui peut être modelée et sur laquelle les végétaux poussent.

Sans le sol, la vie telle qu'on la connaît sur Terre ne serait pas possible. Le sol rend possible l'agriculture, retient les eaux de pluie et constitue un habitat pour de nombreuses espèces animales. De plus, il sert de support pour permettre aux êtres vivants de se déplacer et de se nourrir ainsi que pour assurer les fondations des bâtiments et des routes. Puisque chaque type de sol peut servir à un usage particulier, il est important de définir ses caractéristiques et son évolution. [1]

**1.2 Sol Argileux :**

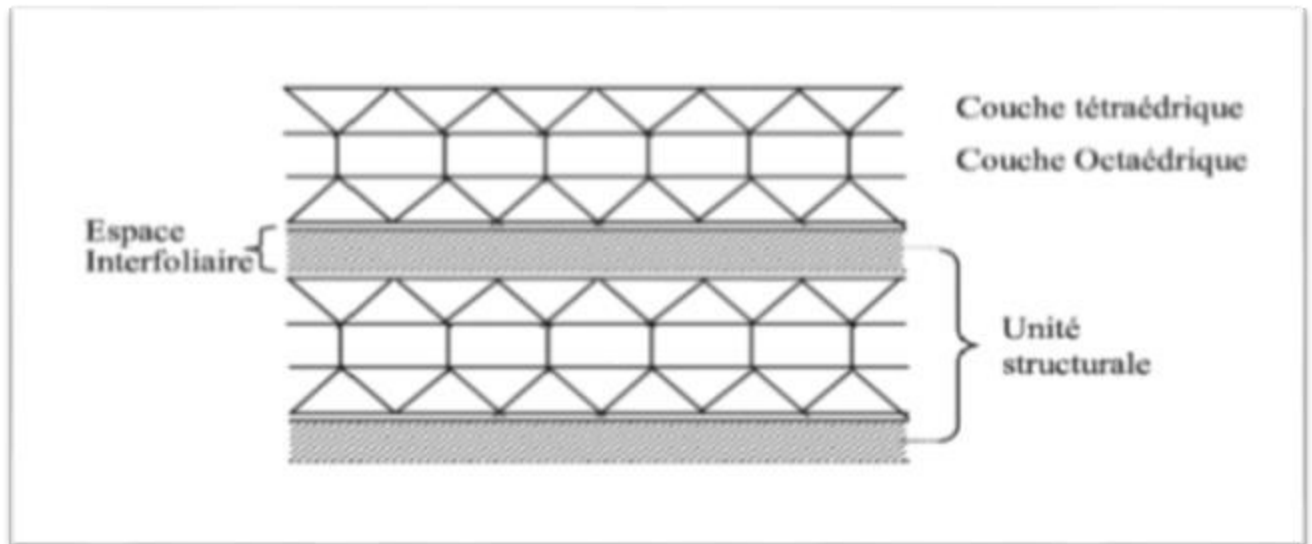
L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc. Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates.[2]

**1.3 Les Minéraux argileux :**

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium, mais parfois de silicates de magnésium), dont la structure feuilletée les classe dans la famille des phyllosilicates. Pour cette famille de minéral argileux considérée, les particules les plus fines peuvent être constituées d'un feuillet ou d'un assemblage de quelques feuillets, et leur taille est très faible, de l'ordre de 2 à 5  $\mu\text{m}$  ; ces dimensions ne caractérisent que les particules argileuses

Pour revenir à l'étymologie du mot « argile », elle provient de l'ancienne appellation grecque « ARGILLOS » il faut noter toutefois que son sens diffère d'un domaine à l'autre, en mécanique des roches ou en physique du sol, il n'est pas ce qu'il est en poterie par exemple.

Aussi le terme désigne à la fois les minéraux argileux eux-mêmes, et les sols et roches contenant une assez grande quantité de particules argileuses. En mécanique des sols, on définit la fraction argileuse d'un sol comme étant la teneur en particules de moins de 2 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre.



**Figure 1-1 : Structure des minéraux argileux. [3]**

Le matériau est lui-même qualifié d'argile s'il contient plus de 50% de minéraux argileux (et une faible quantité de matières organiques).

On trouve plusieurs types d'argiles, entre autre :

- a. **Les argiles tendres** : de consistance lâche
- b. **Les argiles raides** : aux caractéristiques mécaniques sont très élevées. [3]

L'analyse chimique montre que l'argile est composé essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et des quantités négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de sodium (Na) et de potassium (K)

Le caractère argileux est lié à quatre types de critère : [4]

**-Division**: les minéraux doivent se présenter à l'état de très petites tailles inférieures à 2  $\mu\text{m}$ .

**-Faciès** : Leur particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère la plasticité. Cette forme favorise également le piégeage de molécules liquides en particulier de l'eau.

**-Dispersion**: ces espèces doivent pouvoir constituer la suspension colloïdale plus ou moins stable avec l'eau, les propriétés inter-faciales doivent donc jouer un grand rôle.

**-Constitution chimique**: Les argiles sont généralement des silicates, ils sont toujours accompagnés d'impuretés, elles sont en conséquence constituées par des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que:

-Les oxydes et les hydroxydes de silicium

-Minéraux ferrifères [5]

### 1.3.1 ORIGINE DES ARGILES :

#### 1. Formation des minéraux argileux :

Les sols argileux se forment par un processus lent d'altération sous l'action du climat, suivi de phénomènes d'érosion, de transport et de sédimentation. 90 % des minéraux argileux sont d'origine détritique. L'altération peut être physique (désagrégation des minéraux primaires) ou chimique (par transformation des minéraux). Certains minéraux argileux précipitent à partir d'une solution (minéraux néoformés).

#### 1. Contexte de formation des sols argileux :

La sédimentation océanique argileuse est directement liée au type d'altération régnant sur les continents voisins et dépend donc de la latitude et de la nature de la roche mère, mais aussi de l'éloignement des sources ainsi que des conditions physico-chimiques régnant dans la zone de sédimentation.

**Tableau 1- 1: Occurrence des minéraux argileux dans les sols en fonction du climat. [6]**

CLIMAT	ORIGINE DES ARGILES	MINERAUX FREQUENTS
Glaciaire	Héritage	Illite, chlorite, ...
Boréal tempéré	Héritage, transformation	Vermiculite, interstratifiés, illite, chlorite, smectites, ...
Méditerranéen Subtropical	Héritage, transformation, néoformation	Smectites, ...
Désertique	Héritage	Illite, chlorite, ...
Equatorial	Néoformation	Gibbsite, kaolinite, ...

La nature minéralogique des argiles dépend aussi de la roche mère : La kaolinite provient de l'altération des roches magmatiques grenues et acide.



## 1.4 Les minéraux argileux:

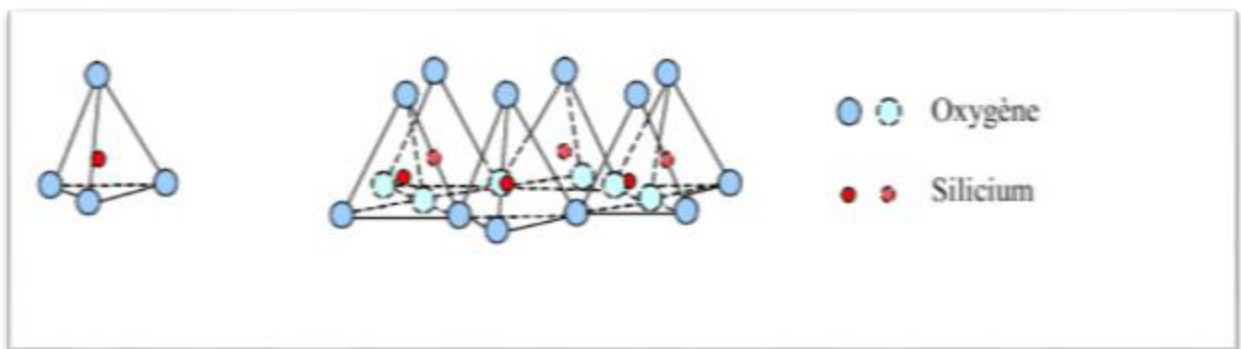
### 1.4.1 Structure des minéraux argileux :

Les cristallites d'argile sont formées par empilements de feuillets bidimensionnels silicatés tétraédriques condensés avec des octaèdres d'oxyde métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Ainsi, les différents groupes de minéraux argileux sont distingués par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques.

#### - Couche tétraédrique :

Cette couche est formée par l'enchaînement de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'Oxygène et le centre par un atome de Silicium, comme il peut être

aussi occupé par un atome trivalent  $Al^{+3}$ .



**Figure 1-2: Représentation des couches octaédriques et tétraédriques. [7]**

#### - Couche Octaédrique :

Elle est constituée par un enchaînement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles, conférant ainsi, une structure hexagonale compacte. Les centres peuvent être occupés par des atomes variés de valence trois (Al, Fe) ou deux (Fe, Mg).

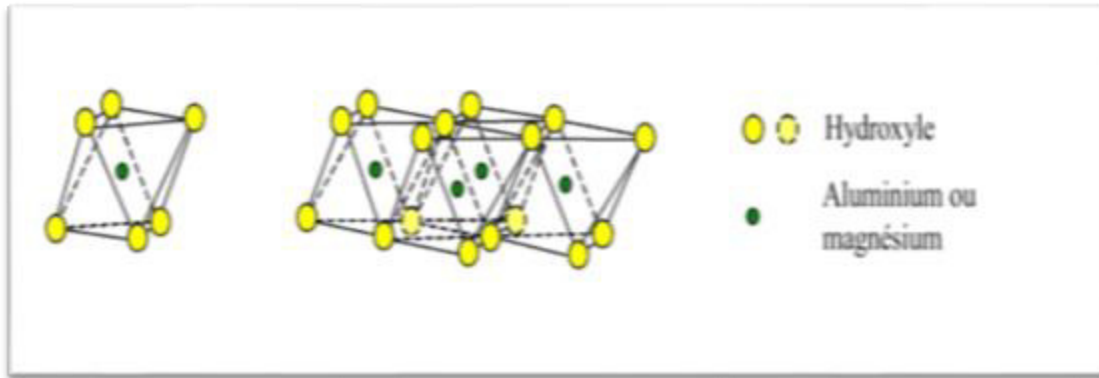


Figure 1-3: Représentation des couches octaédriques et tétraédriques.[7]

### 1.5 Classification des argiles :

Selon **Dion. (1998)**, il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Elles sont classées en quatre groupes

#### - Famille du Kaolin ou série 1.1 (T.O) minéraux à 7 Å :

De formule de base :  $2\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  c'est la plus pauvre en silice à deux couches ;

dans le feuillet élémentaire, une couche de  $\text{Al}(\text{OH})_6$  octaédrique est disposée au-dessus de chaque couche de  $\text{SiO}_4$  tétraédrique. Les minéraux de type 1:1 (ou T-O) possèdent une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. Ce type correspond le groupe de la kaolinite-serpentine. L'espace inter foliaire de cette classe de minéraux argileux est vide, par conséquent leur cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène entravant l'insertion de toute espèce chimique dans ce groupe.

#### - Famille des Smectites et des Micas ou série 2.1 (T.O.T) : minéraux à 10 Å

Ce sont des phyllosilicates de formule de base :  $4\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , plus riche en silice que la kaolinite. La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur est de 10 Å avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où  $\text{Al}^{3+}$  est remplacé par  $\text{Mg}^{2+}$ . On peut distinguer deux types de ce matériau : les dioctaédriques et les trioctaédriques [8].

- **Caractère dioctaédrique**: deux sites octaédriques adjacents sur trois sont occupés par des cations trivalents trois sites sur trois sont occupés par des cations divalents. Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals et éventuellement par des ponts hydrogène qui s'établissent entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent [9].

L'espace inter feuillet est occupé par des molécules d'eau et les cations de compensations du au défaut de charge du feuillet.

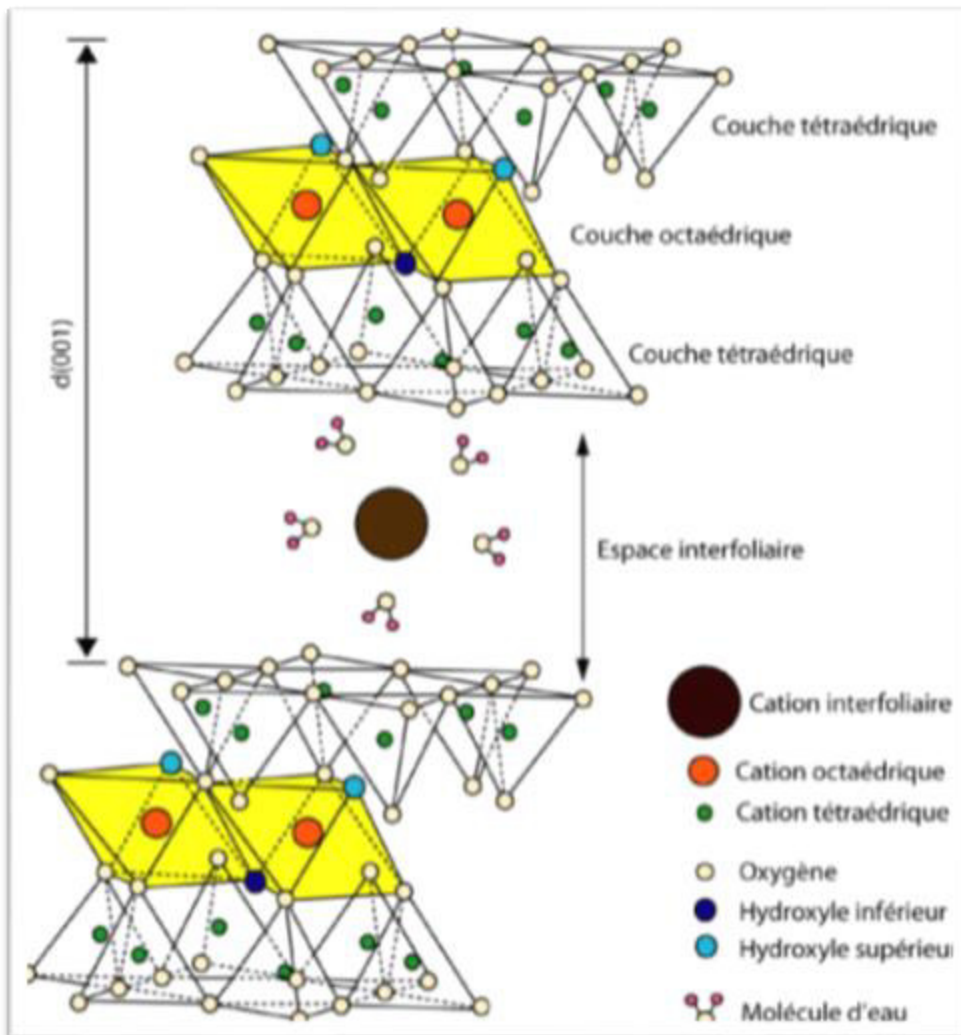


Figure 1-4: Structure des smectites et micas. [8]

- **Famille des Chlorites ou série 2.1.1 (T.O.T.O) : minéraux à 14 Å**

Elle comprend en plus de la composition du feuillet de la série 2.1, une couche octaédrique de type brucite qui s'insère dans l'espace interfoliaire (On a présence d'un quatrième feuillet de type octaédrique à base d'aluminium, de magnésium ou de fer). La distance entre deux feuillets consécutifs est de 14 Å. [10]

**Argiles inter stratifiées**

L'empilement de feuillets de même type n'est pas le seul mode d'empilement rencontré dans les formations naturelles : les minéraux argileux identifiés dans la nature résultent souvent de la superposition de feuillets de types différents [11]. Trois types sont à distinguer:

- les minéraux à inter-stratification régulière où les feuillets, A et B alternent suivant une

séquence régulière.

- les minéraux à inter-stratification irrégulière où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets ;
- les minéraux à inter-stratification avec ségrégation de paquets, pouvant eux-mêmes alterner avec des feuillets inter-stratifiés.

### 1.6 Principaux types d'argile :

Parmi les deux cents types d'argile on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique essentiellement les argiles monominérales suivantes : la kaolinite, l'illite et la montmorillonite. [12]

#### a. Kaolinite

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique, les charges disponibles pour la fixation de cations hydratés ne se trouvent qu'en bordure des feuillets élémentaires. Le diamètre de la particule est de l'ordre de  $1\mu\text{m}$

Le feuillet élémentaire est 1/1, la particule élémentaire comporte quelques dizaines de feuillets (Figure 1-5)

N'ayant pas de substitution isomorphique les liaisons entre feuillets sont très stables.

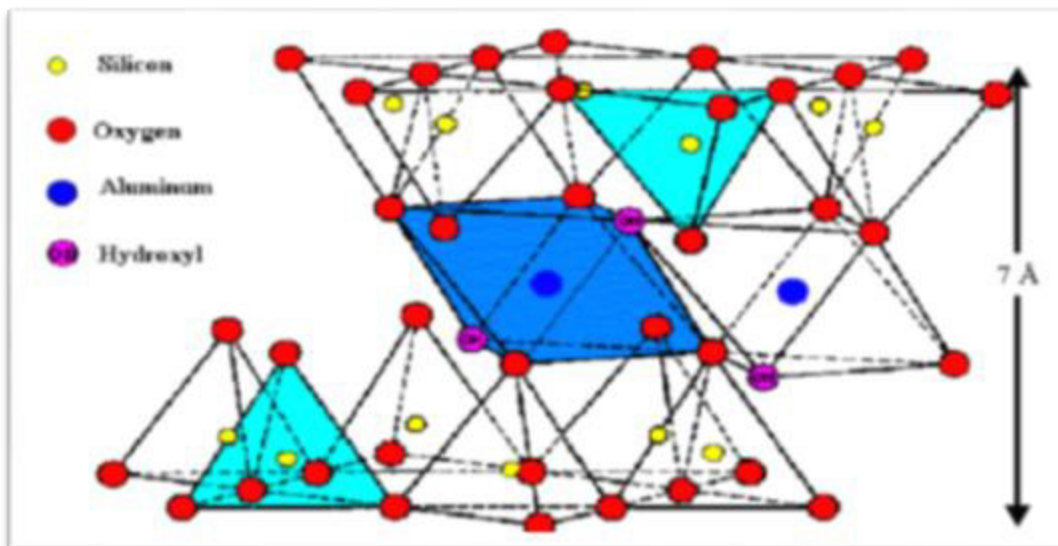


Figure 1-5: Structure de la Kaolinite. [8]

### b. Illite

Le feuillet élémentaire est 2/1.

Dans les couches tétraédriques un cation  $\text{Si}^{4+}$  sur quatre est remplacé par un cation  $\text{Al}^{3+}$ . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums  $\text{K}^+$  anhydres situés entre les feuillets.

Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire (Figure.1-6).

La particule primaire d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de  $0,3 \mu\text{m}$  et une épaisseur de 10 nm.

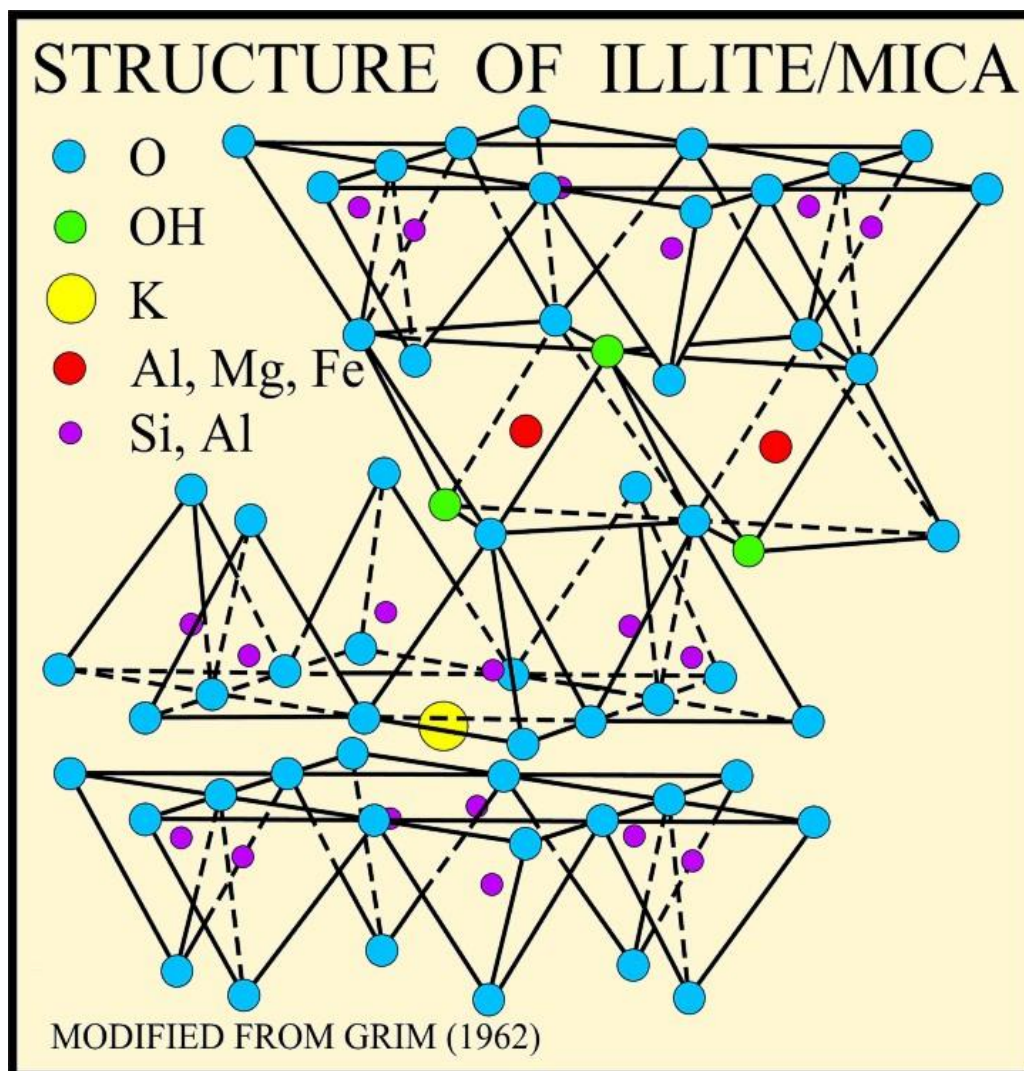


Figure 1-6: Structure de Illite/Mica. [13]



**Figure 1-7: Illite Brute. [14]**

**c. Montmorillonite**

Le feuillet élémentaire est 2/1. Pour la montmorillonite, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations  $Al^{+3}$  en couche octaédrique par des cations  $Mg^{+2}$ . Ce déficit des charges qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets. L'épaisseur des feuillets dépendra de l'état d'hydratation.

Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un assemblage bord à bord de particules primaires qui constituent des rubans plus ou moins chiffonnés. Le mécanisme de l'hydratation est dominé dans les montmorillonites par la porosité inter agrégats et la porosité interarticulaire (Figure 1-8)

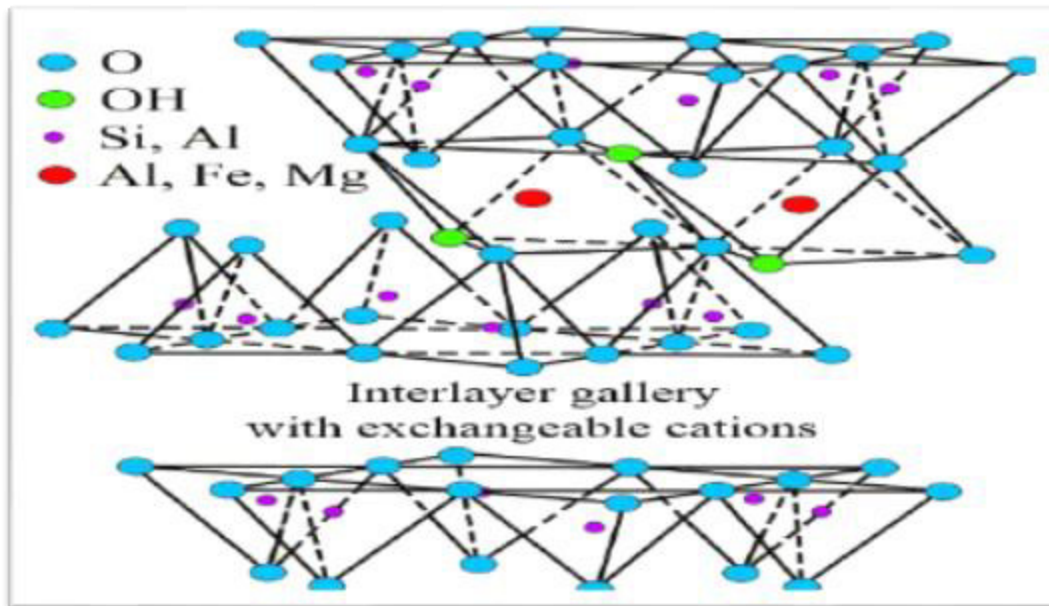


Figure 1-8: Structure de Montmorillonite. [13]

Tableau 1- 2: synthétise et compare les caractéristiques de ces trois argiles[15].

Type d'argile	Feuillets Elémentaires	Nombre de feuillets par particule	Dimensions d'une particule	
			largueur en $\mu\text{m}$	épaisseur en $\mu\text{m}$
<i>Kaolinite</i>		100-150	1	0,1
<i>Illite</i>		10	0,3	0,01
<i>Montmorillonite (Na)</i>		1	0,1	0,001

#### d. Les bentonites

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :

$\text{Si}_4 (\text{Al} (2-x) \text{Rx}) (\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O}) (\text{Cex}, n\text{H}_2\text{O})$  ou  $\text{Si}_4 (\text{Al} (2-x) \text{Rx}) (\text{H}_2\text{O})_n$  avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest algérien. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam

Boughrara) 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 [16].

#### 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). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite. [17]

#### - Structure et composition

Sous sa forme brute naturelle, 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 plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc.



### - L'utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles sont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc.).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable demoulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

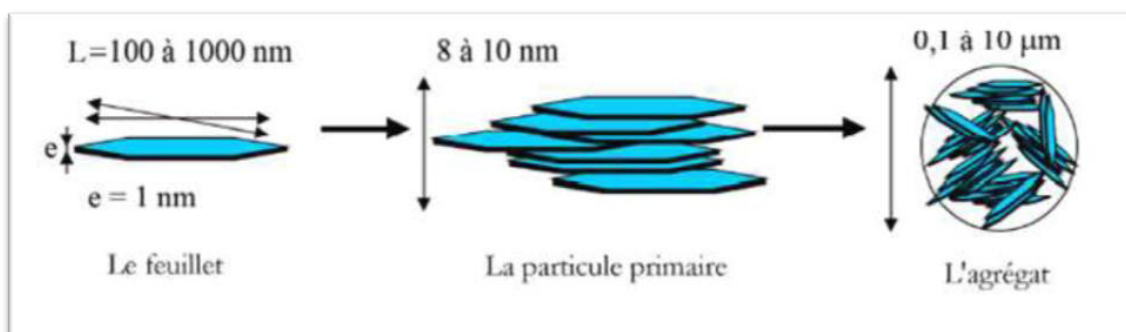
Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante. [18]

**La montmorillonite :** est une argile blanche, généralement sa densité est égale à

2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est sa capacité

d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui est (pour la montmorillonite de Maghnia) de 90 m<sup>2</sup>/g.

· Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur **La Figure 1-9** la présentation des trois différents niveaux d'organisation caractéristiques de cette structure multi-échelle de la montmorillonite [19].



**Figure 1-9: Structure multi-échelle de la montmorillonite.[19]**

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. La structure de la montmorillonite a été définitivement établie à partir des travaux de Hofmann, Endel et Wilm. Marchal, le feuillet est constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre lesquelles se trouvent une couche octaédrique centrée sur l'aluminium. Deux couches sont séparées par l'espace interfoliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de  $14\text{\AA}$ , épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau ( $9.8\text{\AA}$  pour une montmorillonite séchée à  $10^{\circ}\text{C}$ ). [17]

### 1.7 Propriétés des argiles :

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules (Tableau 2). Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait. [18]

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes:

**Hydratation interne ou gonflement:**

Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

**Cations échangeables et adsorption:**

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ .

Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions  $\text{Al}^{3+}$  par des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , en couche octaédrique, et des ions  $\text{Si}^{4+}$  par des ions  $\text{Al}^{3+}$  en couche tétraédrique.

Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations.

Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces

inter foliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites. Le dosage des cations permet donc de déterminer la nature de l'argile: sodique, calcique ou magnésienne. [20]. Classent les bentonites en tenant compte des deux cations échangeables. Pour le Na et le Ca, ils obtiennent ainsi 4 catégories: Na, Na-Ca, Ca-Na, Ca.

**La capacité d'échange cationique :**

La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents ou divalents ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ou

$\text{Mg}^{2+}$ ) qu'ont la possibilité d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (mEq/100g)[21].

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. Il existe différentes méthodes pour mesurer la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la

solution. Cette méthode se fait généralement avec  $NH_4$  ou  $Ba^{+2}$ , le dosage est précis à l'aide de microanalyse élémentaire. Les cations qui restent dans la montmorillonite définissent la capacité d'échange cationique qui dépend de l'argile étudiée. [22]

Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

**La surface spécifique :**

La taille fine des particules d'argiles leur donne une surface importante par rapport à leur volume. La surface spécifique augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire Selon Elsinger et al. [23]

**Tableau 1- 3: Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux. [24]**

Mineral	Surface interne (m <sup>2</sup> /g)	Surface externe (m <sup>2</sup> /g)	Surface locale (m <sup>2</sup> /g)	C.E.C (mEq/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectite	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Montmorillonite	750-800	80	880	50-150
Chlorite		100-175	100-175	10-40

**1.8 Les argiles organophiles :**

Les minéraux argileux de nature hydrophile peuvent être rendus organophiles en échangeant leurs cations interfoliaires avec des surfactants cationiques tels que des ammoniums, des phosphoniums. Ces surfactants (molécules tensioactives) possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans

l'espace interfoliaire rend ainsi l'argile organophile. La nature de la tête polaire est variable, elles incluent des cations ammoniums ou des cations phosphoniums. Ces argiles modifiées sont couramment appelées organosilicates. La présence de ces molécules tensioactives dans ces argiles augmente la distance inter-foliaire. Cette distance de la montmorillonite organophile dépend de la nature de la molécule tensioactive et augmente avec la taille de cette molécule. Cette modification permet l'obtention de matériau qui a la possibilité d'être utilisé dans différentes applications telles que l'adsorption de polluants organiques, le développement de nanocomposites polymères. Les sels d'alkylammoniums sont les plus utilisés pour la préparation des argiles organophiles. [25]



**Chapitre:  
02L'adsorption**

## **2.1 Introduction**

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. On peut citer comme exemple la floculation, la filtration, la flottation et l'adsorption. Ces techniques de séparation ne modifient pas la nature des espèces et sont dites non destructives.

L'adsorption est un procédé de séparation simple et très efficace. La technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules organiques de la phase liquide. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle le composé organique a tendance à se lier en raison d'interactions préférentielles. L'élimination des polluants organiques dans les solutions aqueuses par adsorption a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [26-27].

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. [28]

## **2.2 Définition de l'adsorption:**

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;
- L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [29].

- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [30].
- De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases. [31]

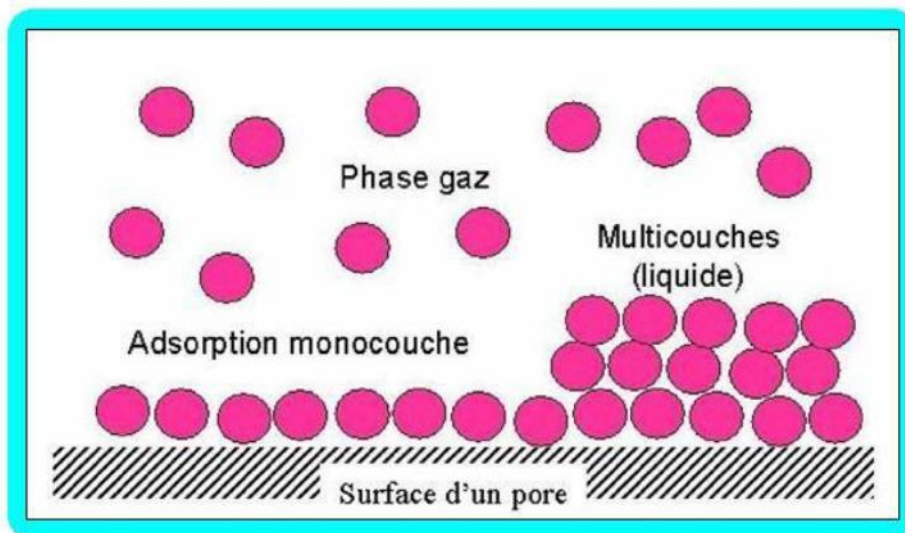


Figure 2- 1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption. [31]

### 2.3 Type d'adsorption:

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique:

1. **Physisorption** : C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [32].



- valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [33]

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [34].

2. **Chimisorption** : C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats. Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [32]

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [33].

Tableau 2- 1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [34]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

## 2.4 Mécanismes d'adsorption :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : C-à-d ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (figure 2-2) [35]. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules

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

2- Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [34].

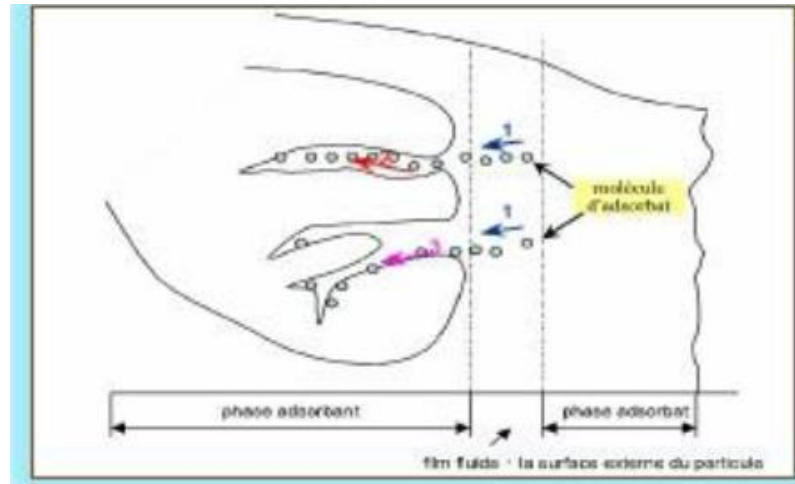


Figure 2- 2: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.[35]

### 2.5 Paramètres influençant l'adsorption :

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

- La température qui définit la nature de l'adsorption,
- La structure de l'adsorbant qui 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 donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux,
- La taille des molécules de l'adsorbant qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en 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).

### 2.6 Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbé par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase

---

fluide après équilibre d'adsorption. L'isotherme d'adsorption permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non...

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la concentration du polluant dans la phase solide (en mg/g d'adsorbant) à l'équilibre en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre (en mg/l) dans la solution.

La quantité fixée à l'équilibre est déterminée par la relation

$$q_e = (C_i - C_e)V/m$$

Où:

**m** : est la masse d'adsorbant,

**C<sub>i</sub>** et **C<sub>e</sub>** les concentrations initiales et à l'équilibre du

### **2.7 Classification des isothermes d'adsorption :**

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbé et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou poly moléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbé – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et coll. [36]

#### **. Isotherme de type I**

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 °Å. [37]

### .Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500Å.

### .Isotherme de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbât est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

### .Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée

### . Isotherme de type V

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores [38]. De présents cinq types d'isothermes dans (figure 2-3).

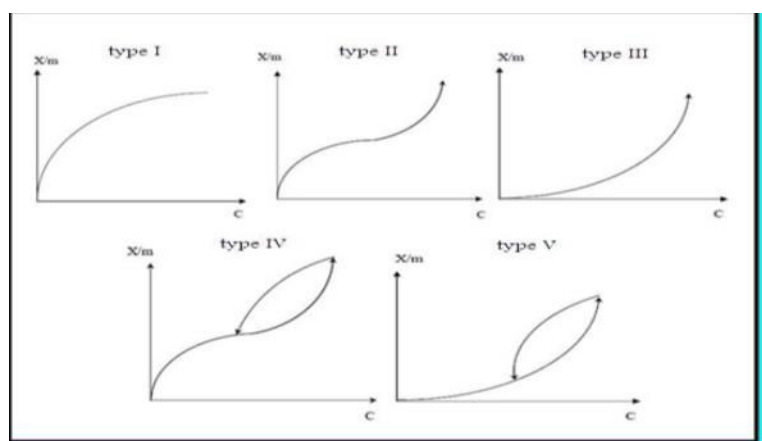


Figure 2- 3: Les différents types d'isothermes d'adsorption.[29]

**Modèle de Langmuir**

Langmuir [38] propose le modèle suivant :

$$q_c = q_m \frac{bce}{1 + bce}$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard [39] donne :

$$\frac{ce}{q_e} = \frac{1}{q_e} ce + \frac{1}{qmb}$$

Où:

**b** : la constante de Langmuir.

**q<sub>m</sub>** : La capacité maximale d'adsorption.

$$\frac{ce}{q_e}$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant en fonction de Ce, une droite de pente

$$\frac{1}{qmb}$$

et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{qmb}$

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir q<sub>m</sub> et KL; et déterminé aussi le facteur de séparation RL défini par :

$$RL = \frac{1}{1 + COKL}$$

Où

**RL** : facteur de séparation (adimensionnel)

**.KL** : constante de Langmuir (L/mg)

Selon les valeurs de obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si RL > 1

Linéaire : si RL=1

Favorable : si 0 > RL > 1

Irréversible : si  $RL=0$

### Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [40]. Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = k c_e^{\frac{1}{n}}$$

Où :

$q_e$ : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

$C_e$  : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

$K$  et  $1/n$  : 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 :

$$\ln q_e = \ln k + \left(\frac{1}{n}\right) \ln c_e$$

En traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln c_e$ , on obtient une droite de pente et d'ordonnée

### .Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin utilisé par **Hayward et Trapnell 1964** possède l'avantage de pouvoir représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues et permet d'accéder à la variation de l'énergie d'adsorption [41]. La principale hypothèse est que le terme d'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption sur la surface du matériau. Cette baisse de l'affinité est liée aux interactions entre molécules si la surface de l'adsorbant est uniforme, dans le cas d'une surface non uniforme, ces interactions entre molécules peuvent se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante:

$$q_e = B \ln(A C_e)$$

Linéarisée sous la forme :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e$$

$$B + R/bT$$

**B** : constante de Temkin liée a la chaleur d'adsorption (J/mol),

**A** : constante de l'isotherme de Temkin (L/g)

**R** : constante des gaz parfaits (J/mol K)

**T** : température (K)

**C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre (mg/L)

**bT** : fonction de la chaleur d'adsorption

### . Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration  $C_s$  de saturation.

L'isotherme de **BET** est représentée par l'équation suivante [38]:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_B \frac{C}{C_0}}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) + \left[1 + (K_B - 1) \frac{C}{C_0}\right]}$$

Où:

**C** : concentration au temps t (mg/L).

**C<sub>0</sub>**: Concentration initiale (mg/L).



**q:** Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

**qm:** Capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

**KB:** Constante de B.E.T.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I-10) en  $C/qe(C_0-C)$  en fonction de  $C/C_0$  permettent de déterminer le **KB** et **qm**

$$\frac{C}{q_0(c_0 - c)} = \frac{1}{qm.KB} + \frac{KB - 1}{qm.KB} \left(\frac{C}{C_0}\right)$$

### **Isotherme d'Elovich**

L'équation définissant le modèle d'Elovich) est de nature cinétique.

La relation d'Elovich diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption:

Le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches qui est représenté comme suit:

$$\frac{qe}{qm} = \theta = KE.Ce \exp - \frac{qe}{qm}$$

**Où:**

**KE :** constante d'Elovich exprimée en l.gm<sup>-1</sup>

Le tracé de  $\left( \ln\left(\frac{qe}{Ce}\right) \right)$  en fonction de (qe) permet d'atteindre les valeurs de qm et KE

$$\ln\left(\frac{qe}{Ce}\right) = \ln(KE.qm) - \frac{qe}{qm}$$

### **2.8 Etude thermodynamique :**

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) et l'énergie standard libre ( $\Delta G^\circ$ ) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface solide- liquide.

$\Delta G$  : Enthalpie libre de l'état final – enthalpie libre de l'état initial

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface à la température T, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique ( $\Delta H$ ) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ( $\Delta S$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ )

La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La relation thermodynamique  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  associée à la relation

$\Delta G = -RT \ln K$ , nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Où:

**K** : constante de distribution de sorption

**R** : constante des gaz parfaits

**T** : température °K

La variation d'entropie ( $\Delta S$ ) est une mesure du désordre. [42]

## 2.9 La 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 (3-4), fait intervenir les étapes suivantes [42]:

**1ère étape** : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.

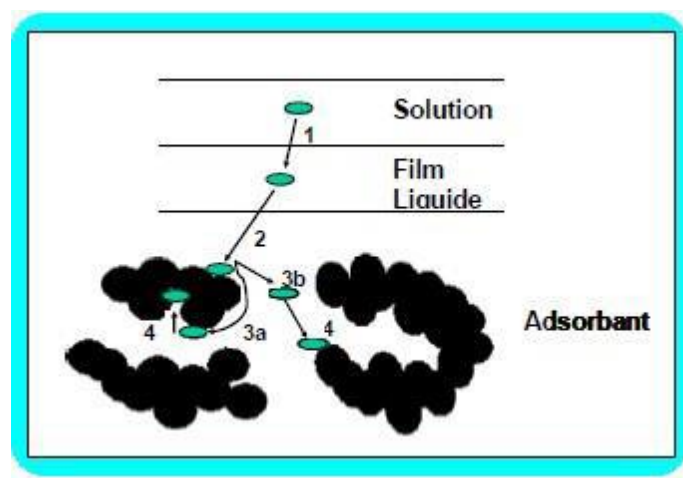
**2ème étape :** Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.

**3ème étape :** Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente

**3a :** Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

**3b :** A l'état libre, par diffusion de pore.

**4ème étape :** adsorption dans un micropore. Etape très rapide.



**Figure 2- 4: Les étapes de la cinétique d'adsorption. [43]**

Le transfert, lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de pesticides et de matière organique.

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physico-chimiques du charbon, de l'adsorbat et des conditions extérieures.

Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés [43]

### **2.10 Les adsorbant :**

Un adsorbant est un matériau qui a été optimisé pour un certain type d'adsorption. Il n'existe donc pas une unique liste de caractéristiques permettant de définir un adsorbant,

mais plutôt un très grand nombre de types de matériaux pouvant avoir des propriétés très différentes. Les propriétés que l'on peut définir sont:

- la capacité d'adsorption qui peut être liée à la surface spécifique ou au volume poreux ;
- l'énergie d'interaction qui conditionne le caractère plus ou moins réversible de l'adsorption, une énergie trop importante peut défavoriser une régénération de l'adsorbant par désorption ;
- la cinétique d'adsorption peut être un paramètre essentiel dans certains procédés tels que la séparation de gaz par inversion de pression ;
- la tenue à la pression, à la température, la résistance à l'attrition peuvent être des facteurs essentiels pour la durée de vie de l'adsorbant ;
- la morphologie de l'adsorbant est un point essentiel si on utilise un lit d'adsorbant solide traversé par un fluide ;
- le coût financier et environnemental, la disponibilité locale de l'adsorbant doivent être pris en compte.

À l'heure actuelle, on trouve deux grandes classes de matériaux à grande surface utilisés comme adsorbant à grande échelle : les carbones activés (aussi nommés charbons actifs) et les oxydes tels que les zéolithes. Il existe de nombreux autres adsorbants basés sur des matériaux carbonés, sur des oxydes ou sur des polymères.

Les adsorbants sont généralement utilisés sous forme de granulés sphériques ou de tiges. Ils doivent avoir une bonne résistance à l'abrasion et à la température et avoir des pores de faibles diamètres, ce qui résulte en une surface spécifique élevée. Les adsorbants industriels les plus connus peuvent être classés en trois familles :

**Tableau 2- 2: les familles des adsorbants industriels. [44]**

Classe	Exemples	Propriétés
Adsorbants carbonés	Charbon actif et graphite	Hydrophobes et apolaires
Adsorbants oxygénés	Alumine activée, gel de silice et zéolithes	Hydrophiles et polaires

Adsorbants polymères	Souvent des polymères styréniqes réticulés	Fonctions polaires et apolaires dans une matrice polymère
----------------------	--	---

### 2.11. Les Phénols

Les phénols sont des composés organiques aromatiques de grand intérêt environnemental, leur détermination a augmenté au cours des dernières années en raison de leur toxicité. Les composés phénoliques sont souvent issus de divers procédés de fabrication tels que les produits pharmaceutiques, les raffineries de pétrole, usines de coke, et les plantes de résine phénolique. [45-46-47] . Ils émettent une odeur et un goût désagréables à une concentration de  $5\mu\text{g.L}^{-1}$  et sont toxiques pour la vie aquatique, les plantes et les humains [48].L'ingestion des phénols dont la concentration varie entre 10 et 240 mg L<sup>-1</sup> pendant de longues périodes provoque une irritation de la bouche, troubles de la vision, et la diarrhée [49].Ils sont considérés comme l'un des polluants prioritaires par l'agence américaine de protection de l'environnement [50].

En conséquence, diverses études ont été effectuées pour l'élimination des composés phénoliques avant d'être rejetées au milieu récepteur. [51-52-53]

Les méthodes classiques pour l'élimination des polluants phénoliques des solutions aqueuses peuvent être divisées en trois grandes catégories: physique, chimique et biologique.[54]Les techniques les plus souvent utilisées sont : l'extraction par solvant, l'adsorption, la filtration, la précipitation, la coagulation, échange d'ions, des techniques destructrices telles que l'ozonation et de l'oxydation chimique. [55-56-57]

L'adsorption est l'une des techniques largement utilisées pour l'élimination des polluants à partir des phases gazeuses et liquides en utilisant charbon actif. les adsorbants utilisés peuvent varier en raison de la variation des conditions d'adsorption en fonction de type et de nombre de polluants, et des propriétés qui affectent l'efficacité d'un adsorbant telles que la surface spécifique, la taille et l'homogénéité des pores, les propriétés structurales, la capacité d'adsorption sélective et la facilité de la régénération. [58]

Parmi les matériaux naturels inorganiques les plus utilisés pour l'élimination ou la dégradation des polluants organiques on trouve l'argile. [59-60]

, c'est une matière première abondante qui a une étonnante variété d'utilisations et des propriétés qui dépendent en grande partie de leur structure minérale et de leur composition.

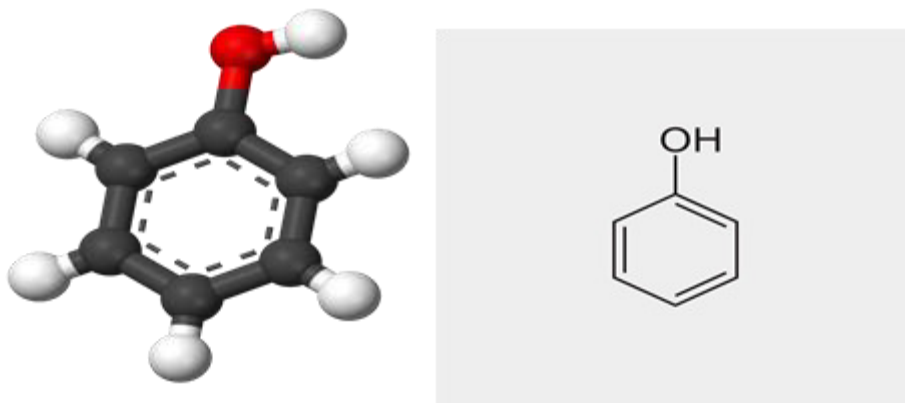


Figure 2- 5: structure du phénol. [59-60]

### 2.11.1 Propriétés physique et chimique de phénol:

Les produits phénolique constituent un ensemble de composés hydrolysés du benzène. On peut séparer du goudron de houille d'importantes quantités de phénol. Les procédés les plus employés consistent à sulfoner ou chlorer le benzène, puis introduire le groupement hydroxyle par substitution nucléophile au moyen d'une base forte. [61]

Le phénol pur est un solide à 20C qui se présente sous forme d'une masse cristalline. En présence d'impuretés ou sous l'influence de l'humidité, de la lumière, de l'air et de certains catalyseurs comme le cuivre et le fer, ce produit peut se teinter en jaune ou en rouge. [62]

La solubilité du phénol dans l'eau est de 90g/l à20C. il est également très soluble dans le nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol, l'éther et l'oxyde de diméthyle [61]

Quelques propriétés physico-chimiques du phénol sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau 2- 3: Quelques propriétés physico-chimiques du phénol. [63]

Propriétés chimiques	
Formule brute	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O [Isomères]
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	94,1112

PKa	(pKa PhOH <sub>2</sub> <sup>+</sup> /PhO <sup>-</sup> ) 6.4 H (pKa <sub>PhOH/Ph<sup>-</sup></sub> ) 9.95 O
Polarité	Polaire
<b>Propriétés physiques</b>	
Température de fusion (°C)	43
Température d'ébullition (°C)	182
Solubilité	9,8 g/100 ml d'eau à 25°C
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	1.06
Température d'auto-inflammation (°C)	715
Point d'éclair	79 °C (c.f.)
Pression de vapeur saturante	à 20 °C : 47 Pa
Dimension (nm <sup>2</sup> )	0.437

Le but de ce travail est d'étudier la capacité d'adsorption d'une argile de type illite/montmorillonite à l'état brut et traité vis-à-vis du phénol en milieu aqueux et d'étudier les effets des paramètres physicochimiques sur le phénomène d'adsorption.



**Partie**

**Expérimentale**



A decorative, ornate frame with intricate floral and scrollwork patterns, centered on the page. The frame is composed of a double-line circular border with elaborate flourishes extending outwards.

**Chapitre :**  
**03 Caractérisation**  
**d'argile**

## 4 Les minéraux argileux de la région de Naima

### 4.1 Les matières premières argileuses de la région de NAIMA

Les terres argileuses qui font l'objet de présente étude proviennent de sites situés dans la région de NAIMA, Wilaya de TIARET.

Les sites étudiés sont exploités par les populations locales, essentiellement pour la confection de poteries diverses. Les caractéristiques géologiques de ces gisements sont décrites et chaque argile est étudiée en utilisant plusieurs techniques complémentaires.

### 4.2 Origine et contexte géologique

#### 3.2.1 Origine des matériaux :

La (figure 4-1) donne l'emplacement de site d'exploitation. Nous avons effectué un prélèvement de terre argileuse par site, à divers endroits et à différents niveaux de façon à assurer la représentativité de nos échantillons

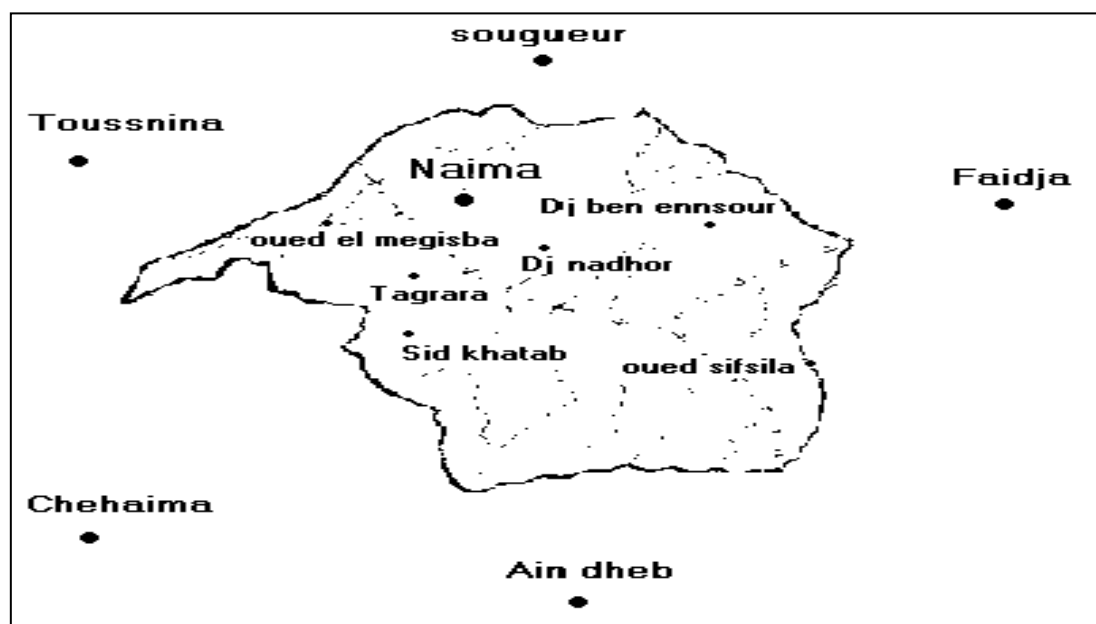


Figure 3- 1: Présentation du site de prélèvement.

#### 3.2.2 Esquisses géologiques et description des couches :

Il existe des gisements d'origine primaire, formé par altération hydrothermale. Il s'agit de gisement de petite taille par rapport aux gisements secondaires.

Les roches magmatiques de compositions intermédiaires ou basiques sont les parents potentiels de la sédimentation, la majorité du sol argileux ont une origine sédimentaire.

Le dépôt sédimentaire est alimenté par la roche mère dans le cas de gisement secondaire Le dépôt se former, suite à l'altération d'un granite au niveau des joints et des fractures.

Le gisement primaire, est formé par altération chimique impliquent de fluides météoriques à basse température (<40° C).

Les migmatites et les granites indifférenciés couvrent la région de NAIMA. Ils donnent une plaine à petits affleurements inégalement répartis de migmatites hétérogènes et de granites calco - alcalin.

Les sites de prélèvement des échantillons G(1), G(2), sont des plaines alluviales ou l'on distingue plusieurs horizons.

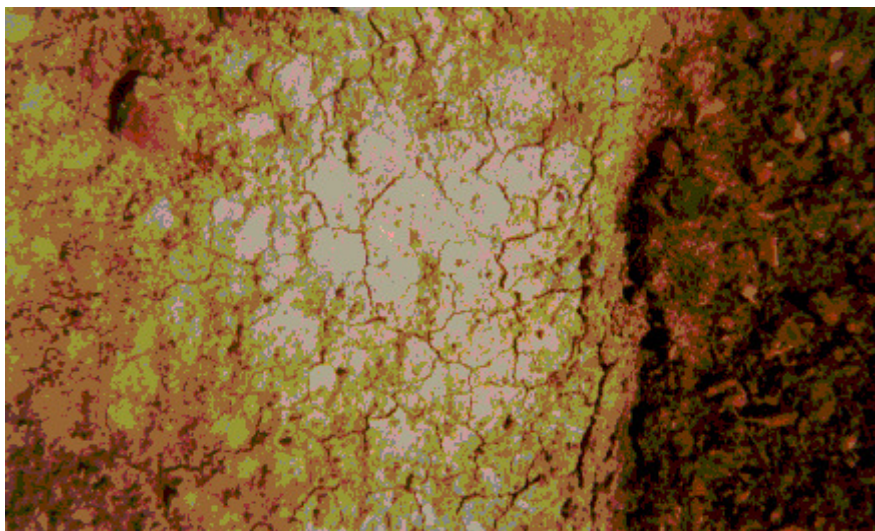
Le site de prélèvement G(3) est une altération situ ou l'on distingue un ensemble d'horizons faiblement altérés.

Le site de prélèvement de l'échantillon G(4), est de loin de plus important, il s'agit d'une pénéplaine interrompue par quelques éminences granitiques en forme de dos de baleine.

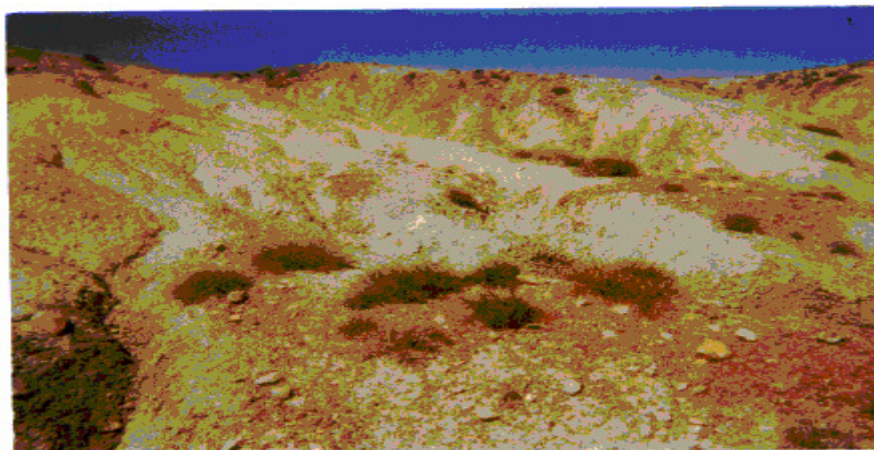
Le réseau hydrographique est de type dendritiques et certaines rivières sont, par alluvionnement argilo sableux, en voie de comblement.

On rencontre essentiellement des granitoïdes calco -alcalins à biotite plus ou moins tectonisés et anatectiques, traversés par de petits massifs circonscrits de granodiorite porphyroïde.

La présence de quelques espèces végétales résiduelles, est le témoin d'un milieu jadis très humide, le site se localise dans le lit d'un cours d'eau en voie de comblement. Les argiles d'origine alluvionnaire, couvrent une superficie importante dans ce lit et sont exploitées par des potières.



**Figure 3- 2: Dépôt superficiel d'argiles dans les périodes de crue du site G(1).**



**Figure 3- 3: Les horizons d'après l'ouverture d'une carrière d'exploitation.**

Note un assèchement accompagné de fente de dessiccations développées en réseau. L'ouverture d'une carrière d'exploitation (Figure.4-3) permet d'observer trois horizons, montrant une évolution pédologique nuancée du sommet à la base du profil :

-horizon 1 : puissance de 20 cm environ. Ce niveau argileux de couleur gris foncée est probablement enrichi en matières organique ;

-horizon 2 : puissance de 30 cm environ, couleur gris verdâtre, riche en résidus de racines de graminées ;

-horizon 3 : puissance supérieur à 2 m, ce niveau argileux de couleur gris claire, est tacheté de nodules ou de concrétions de couleur vert foncé. C'est ce niveau qui fournit l'essentiel de la matière première pour la poterie (figure 4-2).

Le site G(1) est exploité depuis des décennies par plus des potières dont la renommée est régionale.

Au NAIMA, les poteries en terre cuite sont diversement et couramment utilisées par plus de 20% de la population. En milieu urbain, la terre cuite est utilisée par la quasi-totalité des ménages pour la décoration et/ou la conservation de l'eau de boisson. En milieu rural, les terres cuites sont utilisées pour la cuisson et la conservation des aliments, la collecte et la conservation de l'eau de boisson.

### **4.3 Caractérisation de matière première**

- **Préparation des échantillons**

L'échantillon pour laboratoire est soumis aux différents traitements suivants :

-identification

- séchage à l'air, puis broyage

-réduction des mottes tamisage (avec pesée du refus si nécessaire)

-division (le cas échéant)

-mise en boîte et identification.

- **Séchage à l'air:**

La totalité de l'échantillon pour laboratoire est étalée sur un plateau et placée sous rampe de séchage pendant une nuit, ou plus si nécessaire.

- **Tamisage à 2mm :**

L'échantillon est désagrégé mécaniquement et passé au travers du tamis de 2 Lorsque les échantillons contiennent de grosses pierres ou de grosses mottes, passent d'abord dans un tamis de 10mm, puis de 5mm avant de terminer sur un Tam de 2mm. Le tamisât, recueilli dans le plateau constitue l'échantillon pour essai appelé "terre fine". Le refus qui est pesé est constitué par la somme des fractions recueillies dans les tamis de 2,5 et 10mm.

- **Division de l'échantillon:**

Si la quantité de "terre fine" excède les besoins analytiques une aliquote (10 grammes maximum) est prélevée par DIVISION sur l'échantillonneur- diviseur.

- **Préparation de la "terre rebroyée:**

Une quantité aliquote de terre fine (20 à 100g) est prélevée puis broyée à l'état poudre homogène.

---

---

## 4.4 Les analyses physico-chimiques

### 4.4.1 Détermination de l'humidité résiduelle des échantillons de sols :

La détermination de l'humidité des échantillons de sols s'applique à tous types d'échantillons de sols, à savoir:

- échantillons bruts pour essais : échantillons dont l'humidité est celle de leur lieu de prélèvement
- échantillons pour essais : terre fine après séchage à l'air.

- **Principe**

Les échantillons sont séchés à l'étuve à 105°C 5°C jusqu'à masse constante. Une nuit, soit environ 15 heures, suffit généralement. La différence entre le poids avant et après séchage exprime la teneur en eau de l'échantillon initial.

- **Perte au feu :**

Cette méthode de dosage permet de déterminer la matière organique totale dans les amendements organiques et les supports de culture. Appliquée aux sols, elle inclut également l'eau de constitution des argiles.

- **Principe:**

L'échantillon est broyé à 2 mm et calciné à 480°C. La perte de masse par combustion correspond à la combustion de la matière organique.

- **Mesure de l'humidité en fonction du pF :**

Il s'agit de caractériser l'état du système terre /eau en mesurant la force avec laquelle la phase solide retient la phase liquide.

La technique utilisée consiste à appliquer une pression de gaz inerte à un échantillon de terre humide afin d'extraire toute la phase liquide retenue. L'utilisation la plus fréquente du concept d'eau non libre est liée au flétrissement des végétaux qui ne semblent plus extraire l'eau du sol lorsque celle-ci est retenue par des forces supérieures à 16 atmosphères, ce qui correspond à un pF de 4.2. pF représente le cologarithme de la pression exprimée en cm de hauteur d'eau. Ainsi, pF 4.2 correspond à une pression d'une colonne d'eau de 16000 cm de hauteur.

#### 4.4.2 Analyse granulométrique

Une agriculture durable dans le maintien de la qualité du sol et c'est un facteur important. Bien connaître les propriétés de ce dernier. L'impression des plus importantes est la texture qui dépend de la distribution en taille des particules qui composent le sol. À la base de leur diamètre, les fractions inférieures à 2 mm de diamètre sont subdivisées dans les classes suivantes: Sable grossier (**SG**), Sable fin (**SF**), Limon grossier (**LG**), Limon fin (**LF**), Argile (**Arg**)

**Tableau 3- 1: dénomination des classe granulométriques agronomiques et limites**

DENOMINATION S EN 5 CLASSES	ARGILE	LIMONS FINS	LIMONS GROSSIERS*	SABLES FINS	SABLES GROSSIERS
LIMITES DE TAILLE EN $\mu\text{m}$	< 2	2 à 20	20 à 50	50 à 200	200 à 2000

#### 4.4.3 Analyse granulométrique méthode a la pipete de robinson

La distribution granulométrique est un des plus importants paramètres physiques d'un sol. La division du sol (classification) est en premier lieu basée sur la distribution granulométrique. Quand on détermine précisément la taille des particules dans les échantillons, en plus de la détermination avec tamis, d'autres méthodes devront être appliquées. Une méthode simple pour la détermination de la taille des particules est la méthode "ROBINSON".

##### a. Avantages

L'appareil à pipette est conforme aux normes NEN5357 et ISO/DIS 11277.

Hauteur de travail ergonomique.

Le tout est sans vibration car le réservoir en verre, le chauffage et l'agitation sont indépendants.

Le chariot et le porte-pipette sont munis de roues dentées en plastique résistant à l'usure.

L'appareil à une large course d'implantation de 340 mm

### b. Principe de la méthode robinson

Après suppression des carbonates, des substances organiques et des possibles oxydes de fer (à cause de leur fonction liante) la méthode ROBINSON est utilisée pour déterminer la fraction des particules plus petites que 38 micromètres. La méthode est basée sur la différence de vitesse de sédimentation entre les particules légères et les plus grosses. La sédimentation des particules résulte des deux forces opposées: gravité et friction entraînant un mouvement dans un milieu fluide. Dans la méthode "ROBINSON", un échantillon est pipeté à différentes périodes et à différentes profondeurs de la suspension du prélèvement dans une éprouvette. Durée et profondeur sont déterminées à l'aide de la loi de stokes. La suspension pipetée est condensée et séchée et la pesée détermine le ratio de masse de la fraction pipetée. Eijkelkamp, en coopération avec des instituts de recherche, a développé 2 modèles d'appareil à pipette conformément aux normes.

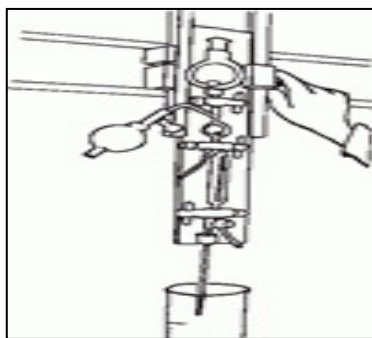


Figure 4- 4: L'appareil à pipette.

### 4.5 Détermination du pH dans l'eau et le KCl 1M.

Cette méthode instrumentale de mesure en routine du pH est appliquée à tous les types de sols séchés à l'air. La mesure s'effectue à l'aide d'une électrode de verre combinée trempant dans une suspension de sol dans un rapport (M/V) de 1/2.5:

- dans l'eau : pH H<sub>2</sub>O
- dans le KCl 1 mol/L: pH KCl

#### • Principe:

On réalise une mise en équilibre ionique entre la phase solide et la phase liquide. La mesure est effectuée dans des conditions déterminées (rapport sol/solution 1/2,5) de la



différence de potentiel existant entre une électrode de mesure et une électrode de référence plongées dans une solution aqueuse en équilibre avec l'échantillon de sol.

#### 4.6 Bilan ionique dans l'argile utilisée

On assimile les sels solubles du sol à un ensemble d'éléments majeurs comprenant les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ , les mesures sont effectués à l'aide d'un spectrophotométrie à flamme pour le  $\text{K}^+$  et le  $\text{Na}^+$ .

**Tableau 3- 2: bilan ionique d'argile utilisée.**

Espèces/donnée		Extrait sol/solution	
		1/5	1/10
G1	$\text{Na}^+$ mg/l	2,82	3,84
	$\text{K}^+$ mg/l	2,74	3,79
G2	$\text{Na}^+$ mg/l	2,42	3,64
	$\text{K}^+$ mg/l	2,04	3,89
G3	$\text{Na}^+$ mg/l	2,72	3,14
	$\text{K}^+$ mg/l	2,34	3,49

#### 4.7 Principe de la détermination des paramètres physico-chimiques

Plusieurs techniques ont été utilisées pour déterminer les propriétés physico-chimiques d'argiles à:

- ✓ La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la minéralogie des argiles,
- ✓ la spectrométrie de fluorescence X (FX) pour estimer leur composition chimique,
- ✓ la spectroscopie infrarouge (IR) pour détecter les carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ) et les groupements structuraux présents,
- ✓ l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour suivre le comportement thermique des argiles,
- ✓ la capacité d'échange cationique (CEC) pour estimer le pouvoir théorique de fixation des cations

- ✓ Le microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) a été utilisé d'une part pour [64]

l'observation morphologique de surface des argiles et des pesticides,

la détermination qualitative de la composition en éléments chimiques

#### 4.8 Détermination de la méthode CEC au bleu de méthylène

Dans une série de flacons Erlenmeyer, nous introduisons un volume constant d'une concentration en suspension d'argile égale à 1 g / l et des quantités variables de bleu de méthylène, les différents mélanges sont agités pendant une heure à température ambiante. La balance après centrifugation des suspensions et les solutions de bleu de méthylène ont été mesurées par spectrophotométrie UV-Visible résiduelle à une longueur d'onde de 665 nm. L'isotherme est obtenu en traçant la quantité de bleu de méthylène définie en fonction de la concentration résiduelle

#### Préparation d'une solution de concentration en suspension d'argile égale à 1,25 g / l :

On pèse 1,25 d'une poudre d'un sol argileux < 0,5 mm et on l'a dispersé dans 1 L d'eau distillée ,nous introduisons un volume constant de 40 ml d'une concentration en suspension d'argile égale à 1,25 g / l pour chaque mélange .

**Mélange :** (40 ml SA + V BleuM (1 g/L) + eau distillée)

#### Calcul :

40 ml de suspension d'argile = 50 mg

SA : suspension d'argile

40 ml SA + V BleuM (1 g/L) + eau distillée = 50 ml

BleuM : bleu de méthylène

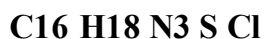
Tableau 3- 3: quantité de BM en fonction de la concentration résiduelle

Solution mère bleu méthylène 1 g/L	Concentration $C_0$ (mg/l)
Volume BleuM ml	Pour un volume de 50 ml
1	20
2	40
4	80
6	120
8	160
10	200

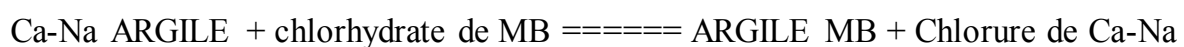
### 3.8.1 Adsorption au bleu de méthylène :

#### 3.8.1.1 Calcul de MBA et de C.E.C

Le chlorhydrate de méthylène bleu consiste en une base organique associée à un acide (Taylor, 1985). Le bleu de méthylène hydrochlorure (anhydre) a la formule suivante:



La molécule de méthylène bleu contient un ion chargé négativement (c'est un grand composé chargé positivement).ion (Verhoef, 1992). Le bleu de méthylène remplace les cations naturels de l'argile de manière irréversible, comme indiqué ci-dessous (Taylor, 1985):



Quand une solution de bleu de méthylène est ajoutée à un mélange d'argile aqueuse, l'ion positif de l'ion bleu de méthylène éloigne les ions positifs à la surface externe de l'argile. Le processus continue jusqu'à ce que tous les autres ions positifs ont été expulsés. Jusque-là tout le bleu de méthylène se fixe à l'argile surfaces minérales. Ensuite, les ions bleu de méthylène remplacent les ions positifs des couches intermédiaires. À partir de là les ions bleus de méthylène restants restent en solution. L'adsorption maximale correspond à la C.E.C.

**3.8.1.2 Equipements et réactifs utilisés pendant le test**

- une burette (capacité = 100 cc ou 50 cc)
- filtre en papier (Whitman 40, diamètre 12,5 cm)
- tige d'agitation en verre (longueur = 100 mm, diamètre = 8 mm)
- Agitateur magnétique (vitesse de 400 à 700 tr / min)
- en verre (capacité = 500 ou 1000 cm<sup>3</sup>, diamètre = 100 mm)
- une balance (sensibilité = 0,01 g.)
- un chronomètre bleu de méthylène de qualité médicale (MERK Art.6040 a été utilisé dans cette étude)
- eau distillée sol sec ou un échantillon de roche broyée (tamisé au tamis n ° 40, c'est-à-dire passant 425 microns)

**3.8.1.3 Préparation de solutions de bleu de méthylène et de roches broyées****a. Solution de bleu de méthylène:**

La normalité du colorant bleu de méthylène est déterminée si elle doit être utilisée directement pour l'essai car elle est hygroscopique ou séché au four est utilisé pour chasser l'eau. 10 g. bleu de méthylène de normalité connue est placée dans un récipient en verre, on ajoute 1 l d'eau distillée, et on les mélange très bien en utilisant un agitateur magnétique.

La normalité du colorant bleu de méthylène (MB) peut être calculée à l'aide de la formule suivante:

$$N_{MB} = \frac{\text{weight of MB in gram}}{320} * \frac{100 - X}{100}$$

où X est la teneur en humidité du colorant bleu de méthylène.

**b. Solution de roche au sol:**

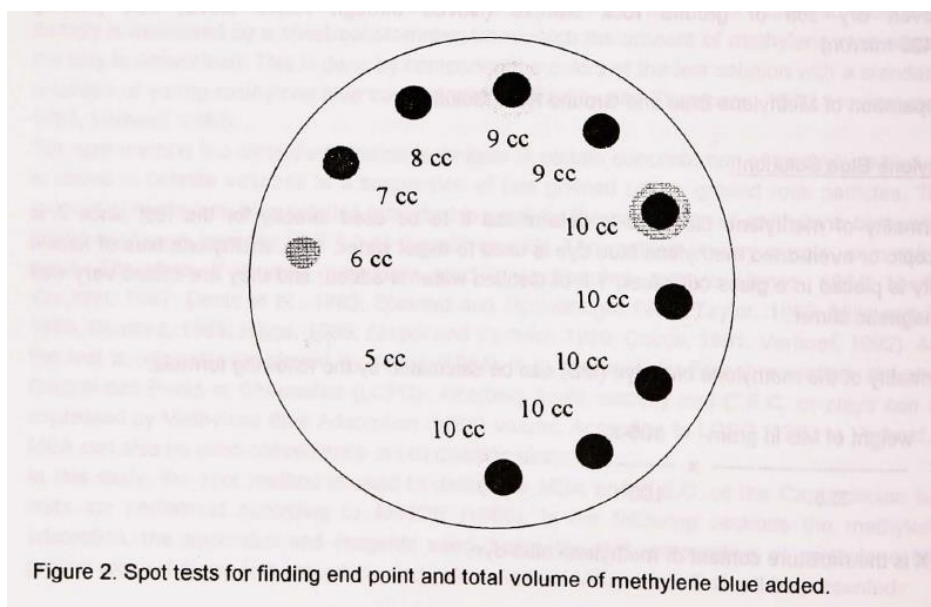
30 g. (ou 7,5 g) d'échantillon de roche broyée laissant passer 425 microns est placé dans un récipient en verre. 200 cc (ou 50 cc dans le cas de 7,5 g. échantillon de roche) de l'eau distillée est ajoutée et ils sont mélangés au moyen d'agitateur magnétique à une vitesse d'environ 700 tours par minute.

### c. Procédure de test

La solution de bleu de méthylène déjà préparée est placée dans une burette et 5 cm<sup>3</sup> de cette solution sont ajoutés à la solution de roche broyée qui est constamment agitée. Pour effectuer le titrage, volumes successifs de bleu de méthylène (2 cm<sup>3</sup> ou 1 cm<sup>3</sup>) sont ajoutés à la solution de roche broyée. Après chaque addition, le mélange et la solution est agitée pendant 1 minute et une goutte de la dispersion est éliminée avec une tige de verre. C'est tamponnez soigneusement sur une feuille de papier filtre. Initialement, il se forme un cercle de poussière coloré en noir bleu et a un bord distinct, et est entouré par un anneau d'eau claire.

Lorsque le bord du cercle de poussière apparaît flou et / ou est entouré d'un étroit halo bleu clair, un autre test sur place est effectué après 1 minute. Si le halo est disparu, plus de bleu est ajouté. S'il y a encore un halo, le test est répété 4 fois de plus à intervalles de 1 minute. Si le halo bleu clair existe toujours au début

À la fin du cinquième test ponctuel, il indique le point final et le volume total du colorant bleu de méthylène. Ajouté est enregistré (Figure 4-5).



**Figure 3- 5: Test ponctuel du point final et le volume total de MB ajouté.**

#### 3.8.1.3 Calcul de MBA et de C.E.C

La valeur d'adsorption au bleu de méthylène (MBA) est normalement exprimée en grammes de bleu de méthylène.

---

Adsorbé par 100 grammes de matériau échantillon, exprimé principalement en g / 100 g. Le MBA d'un échantillon est calculé par la formule suivante:

$$\text{MBA} = \text{Vcc} / \text{f}'$$

où **Vcc** = volume de la solution de bleu de méthylène injectée dans la roche de fond solution(cm<sup>3</sup>)

**f'** = poids sec de l'échantillon utilisé (g.)

La normalité de la solution de bleu de méthylène étant connue, la capacité nette d'échange de cations(**C.E.C.**) peut être calculé à partir de la formule suivante:

$$\text{C.E.C.} = (100 / \text{f}') \times \text{Vcc} \times \text{Normalité}(\text{enmeq} / 100 \text{ g})$$

### **La diffraction des rayons X: DRX**

Les techniques de spectroscopie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure.

Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [65]. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Toutes les mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre de poudre XRD Rigakuultima IV, avec une radiation monochromatique  $K \lambda 1$  du cuivre ( $1.54056 \text{ \AA}$ ) à 40KV/30milliampère menu d'un goniomètre à angle ( $2\theta$ ) variant de 2 à 40° avec une vitesse de balayage de 2°/min et une pas de 0.02°. Le principe de la DRX est basé sur la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Où

n: Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé ( $\text{\AA}$ ).

d: distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller (h, k, l) ( $\text{\AA}$ ).

$\theta$ : Angle de diffraction (°)

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [66] :

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

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

-lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000\text{ mm}$  (ou  $\nu = 10$  à  $400\text{cm}^{-1}$  ). Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra rouge de type MatisonGenes, au Laboratoire de Chimie Organique et Substances Naturelles et Analyses –COSNA- sur des pastilles de bromure de potassium KBr contenant les argiles. Le spectre obtenu a été enregistré entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$

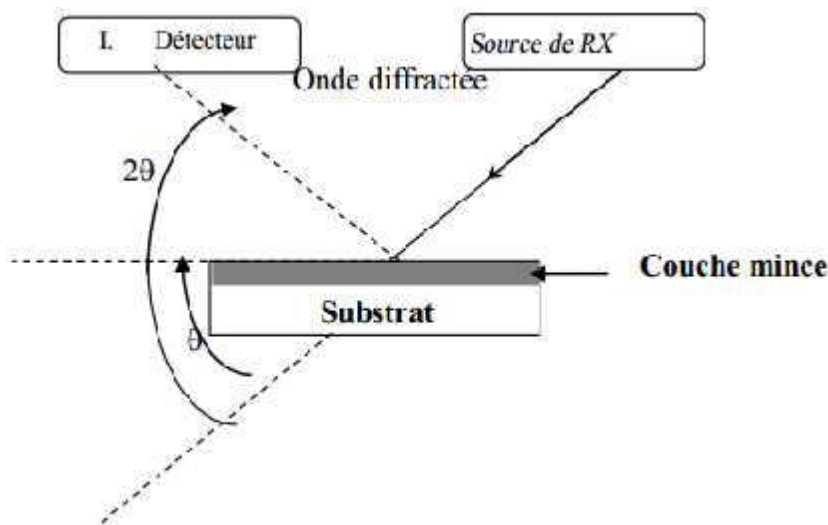


Figure 3-6: schéma de principe de la diffraction de rayons X. [66]

### 3.8.1.4 La spectrométrie infrarouge (IR)

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 proche infrarouge :  $\lambda = 0.8$  à

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



**Figure 3-7: Spectroscopie IR.**

**a. 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 transmission, en ordonnée, est linéaire. Le nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  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 transmission en fonction de la longueur d'onde ou encore l'absorbance en fonction du nombre d'onde. L'apparition de spectromètre à transformé de fourier 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

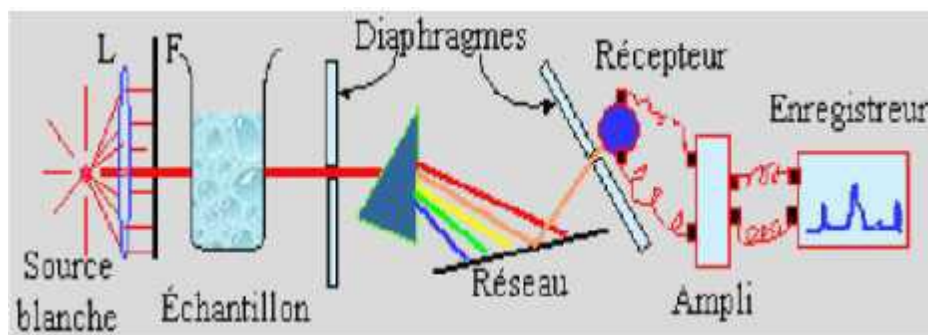


Figure 3- 8: Principe de la spectrophotométrie infrarouge [66].

### 3.8.1.5 Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie qui fournit des informations sur la nature physique de la surface du solide basée sur le principe des interactions électrons matière. La microscopie électronique en transmission (MET) permet de visualiser les feuillettes d'argiles à l'échelle nanométrique. Des clichés du microscope ont été enregistrés pour la montmorillonite avant et après échange cationique avec BM

La microscopie électronique à balayage (SEM) a été réalisée sur des échantillons en utilisant un Microscope numérique DSM 940 Zeiss (Allemagne). L'échantillon a été revêtu d'une mince couche d'or (environ 20 nm) par métallisation en utilisant le système de revêtement Bio-Rad ES100.

## 3.9 Résultat et discussion

### 3.9.1 Caractérisation générale du sol

Les différentes techniques utilisées pour caractériser le sol nous montrent, par le test de l'humidité résiduelle. La structure hydratée des argiles existantes dans notre sol. Le (PF) confirme la présence de quelques matières organique environ de 8 à 9%.

Les analyses granulométriques, mettent en évidence l'absence de fraction de diamètre supérieur à 2 mm Le pourcentage des particules dont le diamètres est inférieur à 80  $\mu\text{m}$  varie de 90 à 93 %/o. et la fraction argileuse pure ( $<2\mu\text{m}$ ) varie de 34 à 42 %/o..les essais des différentes sites de prélèvement montrent la représentativité maximale, des particules argileuses dans le site de prélèvement G1.

Le sol de NAIMA est basique ( $7,5 < \text{pH} < 8,5$ ) entièrement dépourvu en calcaire, plus ou moins riche en élément (potassium, sodium), et en matière organique.

La mesure de pH, de redox, conductivité électrique dans la solution du sol, pour les extraits (1/5, 1/10) montrent que certains des éléments peuvent se trouvent dans cette solution, c'est le cas de K, Na, celui qui donne au sol sa propriété échangeable et s'insolubiliser en se fixant entre les feuillets d'argile, selon les conditions physico-chimiques du milieu, il est en partie immobilisé sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde.

En tenant compte de ces considérations, les éléments susceptibles d'être rencontrés dans les solutions de ces sols : Ca, Mg, Na, K, Fe.

Les sols étudiés présentent un taux K (malgré, ses faibles teneurs) inférieur, à celui de Na, dans les bases échangeables, ceci serait du non seulement au facteur de lessivage favorable, mais aussi à l'abondance des minéraux fournisseurs de K tels que micas, illite, et surtout microcline, bien que ce dernier s'altère très peu.

Dans le sol de prélèvement G1 on obtient pourtant peu de Na dans les bases échangeables, ce fait pourrait s'expliquer par les conditions favorables de drainage, la porosité et la perméabilité latérale, qui, en profondeur, faciliterait un lessivage latéral ou oblique des éléments solubilisés en particulier du Na plus mobil, l'abondance des minéraux altérables dans ce sol et la réaction faiblement acide seraient un indice de sa jeunesse et pourrait expliquer sa moyenne fertilité chimique.

Pour l'ensemble des cations échangeables ou susceptibles d'être échangés, si on néglige l'influence de certains phénomènes pédologiques (lessivage, drainage, ou exportation hors du profil...etc.), il semble bien que la composition minéralogique du sol influe sur le complexe absorbant.

**3.9.2 Détermination de l'humidité**

La détermination de l'humidité des échantillons de sol argileuse, à savoir :

- échantillon bruts pour essais : échantillons dont l'humidité est celle de leur lieu de prélèvement
- échantillons pour essais : terre fine après séchage à l'air.

Les échantillons sont séchés à l'étuve à 105°C ± 5°C jusqu'à masse constante. environ 15 heures

**Tableau 4- 4: Test de l'humidité résiduelle.**

Espèces/donnée	Echantillons					
	Brut			Séché à l'air		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3
Poids avant séchage	20 g	20 g	20 g	20 g	20 g	20 g
Poids après séchage	19,32 g	18,97 g	18,62	19,52 g	19,3 g	19,13
La teneur en eau %	3,4	5,15	6,9	2,4	3,5	4,35

**3.9.3 Détermination de PEF**

L'échantillon est broyé à 2mm et calciné à 550 °C. la perte de masse correspond à la combustion de la matière organique

**Tableau 4- 5: Teneur en matière organique dans le sol.**

Espèces/donné e	Echantillons					
	Brut			Séché à l'air		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3
Poids Avant combustion	20 g	20 g	20 g	20 g	20 g	20 g
Poids après combustion	18,21 g	18,17 g	18,25 g	18,38 g	18,41 g	18,37 g
La masse de la matière organique %	8,95	9,15	8,75	8,1	7,95	8,15

### 3.9.4 Analyse granulométrique

Analyse granulométrique: (méthode à la pipette de Robinson)

L'échelle utilisée est celle d'ATTERBERG qui donne 5 classes de particules :

- argiles : 0 à 2  $\mu\text{m}$
- limons fins : 2 à 20  $\mu\text{m}$
- limons grossiers : 20 à 50  $\mu\text{m}$
- sables fins : 50 à 200  $\mu\text{m}$
- sable grossières : 200  $\mu\text{m}$

La séparation des différentes classes s'effectue par sédimentation gravitaire pour les fractions fines ( $< 50 \mu\text{m}$ ) et par tamisage pour les fractions supérieures

**Tableau 3-6: analyse granulométrique d'argile.**

Espèces/donnée		Particules ( % )				
		argiles	limons fins	limons grossiers	sables fins	sable grossières
G1	Minimum	38,66	28,14	9,45	13,41	8,09
	Maximum	42,5	31,19	8,12	10,53	6,87
	Moyenne	40,15	30,12	9,13	11,25	7,85
G2	Minimum	37,13	25,65	13,25	11,51	11,02
	Maximum	40,52	29,12	7,10	12,53	8,37
	Moyenne	39,92	28,93	6,95	12,45	8,25
G3	Minimum	34,19	24,63	7,05	14,41	15,42
	Maximum	41,50	24,72	7,97	15,59	10,37
	Moyenne	41,32	24,26	7,12	15,14	9,13

### 3.9.5 Les paramètres physico-chimiques

#### 3.9.5.1 Spectroscopie IR

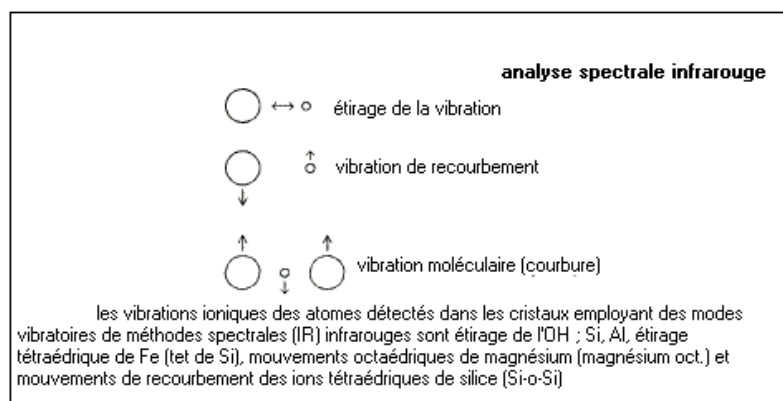
L'analyse des spectres infrarouges des échantillons étudiés révèle l'existence de bandes caractéristiques de plusieurs minéraux argileux. La présence des carbonates a été mise en évidence par les bandes situées à  $1436\text{ cm}^{-1}$ . Le profil de ces bandes et leur glissement vers les basses fréquences d'un échantillon à l'autre a été expliqué par la présence de plusieurs structures de carbonates notamment la Calcite et la Dolomite.

Les bandes situées entre  $3700$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques d'une Kaolinite mal cristallisée.

La présence de Smectite, confirmée par la variation de la bande située vers  $3450\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température, appuie la tendance très notable au gonflement de la formation vis-à-vis de l'eau.

L'analyse des diagrammes (DRX) confirme les observations faites par infrarouge en ce qui concerne les carbonates. En outre, on relève la présence de quartz en forte quantité

L'énergie absorbée dans des argiles pures est rapporté en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est octaédrique des liaisons atomiques. Par exemple pour le groupement OH, la position de la bande d'adsorption va dépendre du type de feuillet (di- tri- octaédrique), de la nature des cations dans le site octaédrique et du taux d'occupation.



**Figure 3-9: Spectroscopie IRTF pour l'argile G1**

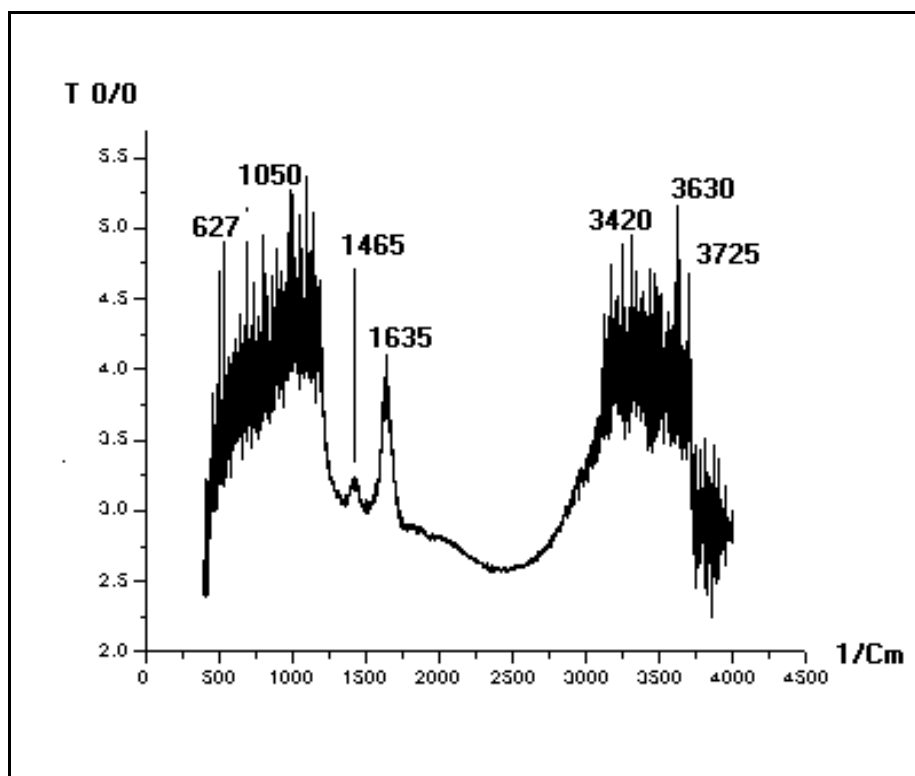


Figure 3-10: Spectroscopie IRTF pour l'argile naturelle

### 3.9.5.2 Interprétation générale des spectres DRX

Les diffractogrammes indiquent que les matériaux argileux utilisés dans la région de NAIMA sont essentiellement montmorillonitiques et/ou illitiques, avec une interstratification (illite-montmorillonite) abondante dans la plus part des sites de prélèvement telle que confirme les spectres DRX (pic intense vers les petits angles  $2\theta = 6,5$ ).

Les argiles G1 et G2 sont des interstratifications illite-montmorillonite, comme minéraux associés on a systématiquement le quartz et la kaolinite et par fois le chlorite. L'échantillon G1 contient en plus, de la muscovite (dérivé de groupe micas). L'échantillon G2 comporte une phase de chlorite.

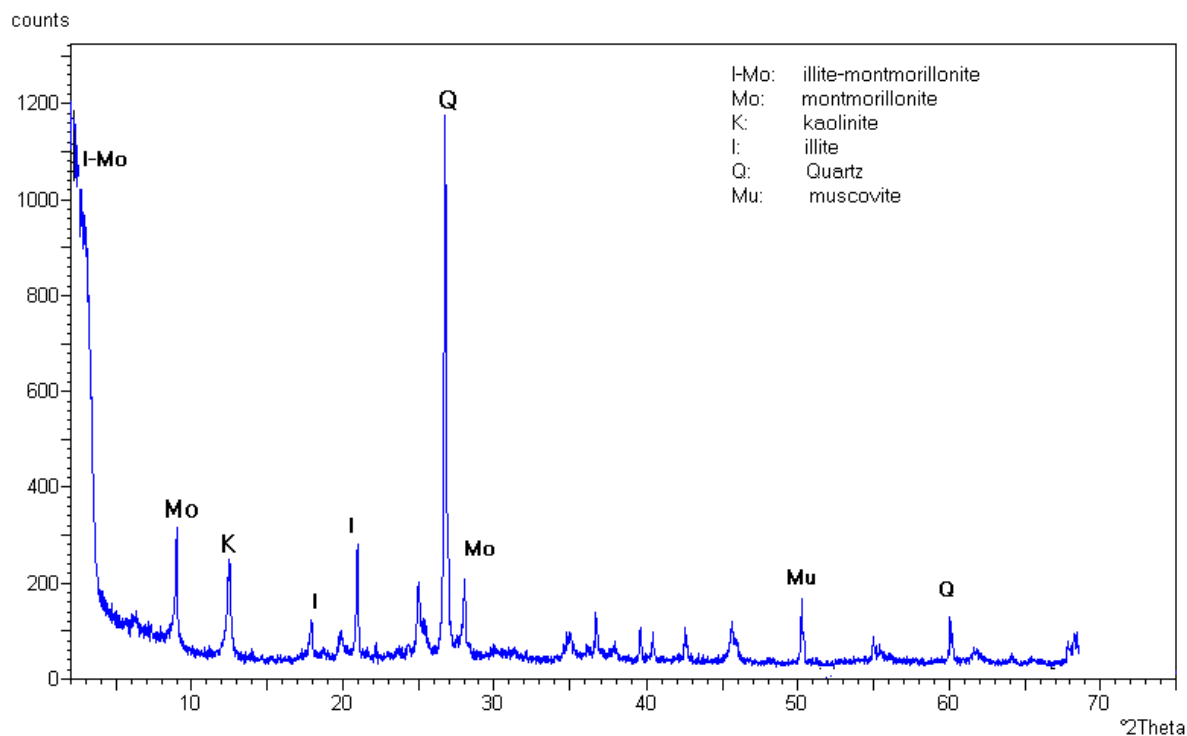


Figure 3-11: Diffractogrammes de poudre de l'échantillon G1

### 3.9.5.3 Composition chimique élémentaire

C'est une méthode essentielle pour déterminer la teneur des éléments chimiques de l'argile, cette analyse peut être effectuée par dosage chimique classique ou par des techniques physiques, comme la fluorescence des rayons X. Cette méthode peut également servir à caractériser globalement une famille d'argile en utilisant le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'analyse chimique de notre échantillon d'argile naturelle a été effectuée par fluorescence X. Une quantité précise d'argile séchée à  $110^\circ\text{C}$  a été prélevée pour en faire une perle. Celle-ci est chauffée à  $1000^\circ\text{C}$  pour transformer les constituants de l'argile en oxyde dont les teneurs sont évaluées en pourcentages massiques.

Tableau 3-7: résultats d'analyse chimique

élément	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	PF	TOTAL	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
% argile brute	65.2	17.5	2.1	4.25	1.07	1.77	0.72	10.33	<b>93.05</b>	3.72
Argile sodée	54.90	27.71	2.82	1.85	0.08	3.14	0.08	9.40	<b>92.56</b>	1.98

Les résultats de l'analyse chimique donnés au tableau 4.7 montrent :

-Des rapports de silice/alumine égaux à 3,72 caractéristiques de la montmorillonite. Valeur

comprise dans le domaine (2.5, 5).

-Une teneur importante en magnésium et en fer.

-Une teneur globale en alcalins relativement faible.

-La phase argileuse se compose essentiellement de la montmorillonite avec de faible quantité d'illite et de kaolinite

.La diminution de la teneur en CaO et MgO est due aux cations Ca et Mg échangés par les cations sodium. Une diminution de la perte à feu (PAF) de l'argile (montmorillonite) purifié et sodée par rapport à l'argile (montmorillonite) brute. Ceci est dû essentiellement à l'élimination de la matière organique lors de la purification. En parallèle au cours du traitement de l'argile purifiée par le chlorure de sodium (NaCl) pendant les trois opérations de lavage, on note une augmentation de la concentration en Na<sub>2</sub>O. Cette augmentation est due à l'échange ionique entre les ions de l'argile et l'ion sodium issu du sel (NaCl).

### 3.9.6 Observation microscopique par MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été un outil important pour la caractérisation de la morphologie et les propriétés de la surface des matériaux. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la texture de l'argile avant et après adsorption (Figure 3.12) (figure 3.13).

Il apparaît clairement une différence d'aspect et de rugosité de l'argile avant et après adsorption : en effet les grains de l'argile B-Na sont clairement visibles ainsi que les espaces inter agrégats dans l'échantillon avant traitement. En revanche après adsorption de phosphoniums, la rugosité est masquée par un film recouvrant l'échantillon ; il y a une uniformisation de la texture avec absence apparente de porosité.

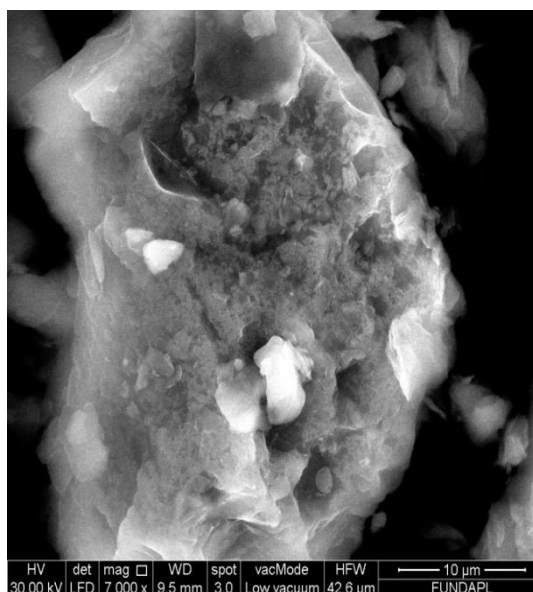
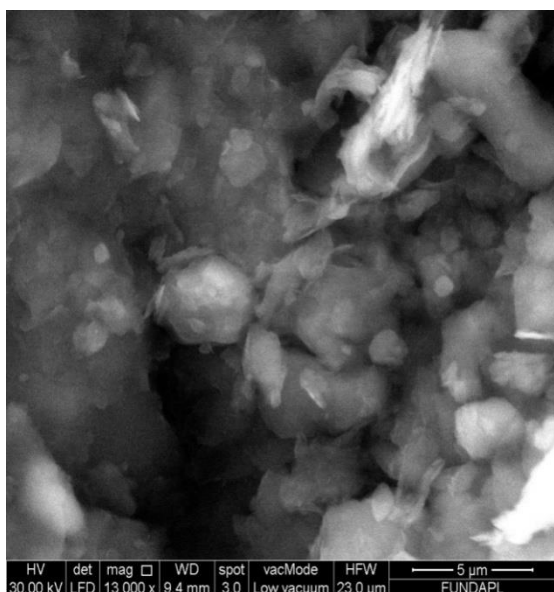




Figure 3-12:vue sur MEB des argiles brute.

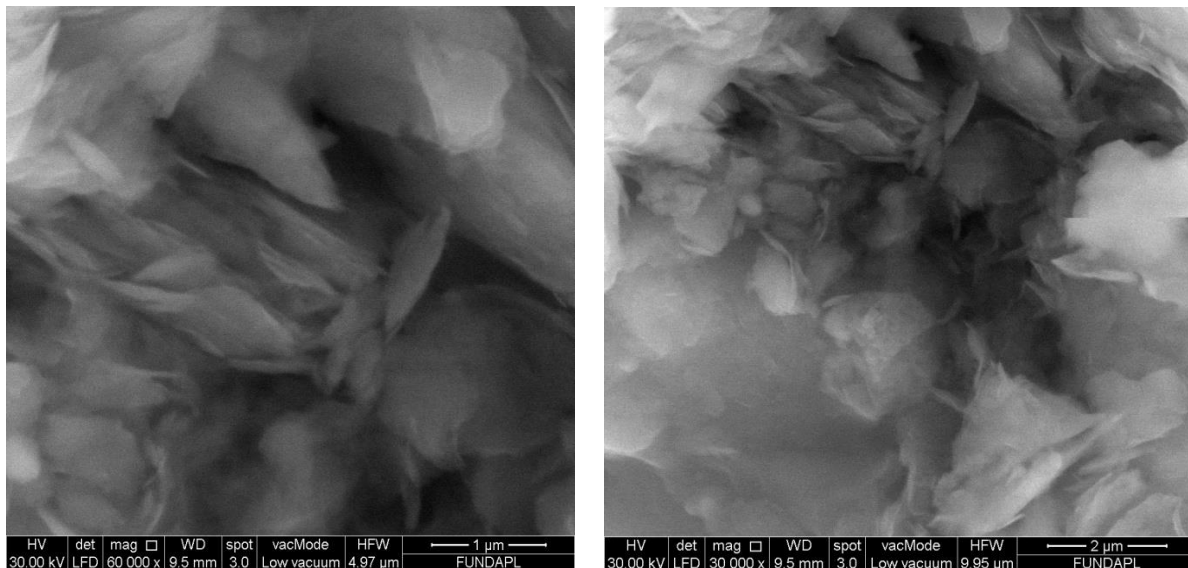


Figure 3-13: vue sur MEB d'argile sodé

A decorative, ornate frame with intricate floral and scrollwork patterns, surrounding the central text. The frame is composed of a double-line oval border with elaborate flourishes extending outwards.

**Chapitre 04 :**  
**Application a**  
**l'adsorption**  
**du phénole**

## 4. TRAITEMENT D'ARGILE

### 4.1 Traitement préliminaire

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon de l'argile naturelle brute dans un certain volume d'eau distillée, que nous soumettons à une bonne agitation pendant 2 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de suspension.

Les échantillons de l'argile sont rendus homoioniques sodiques grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

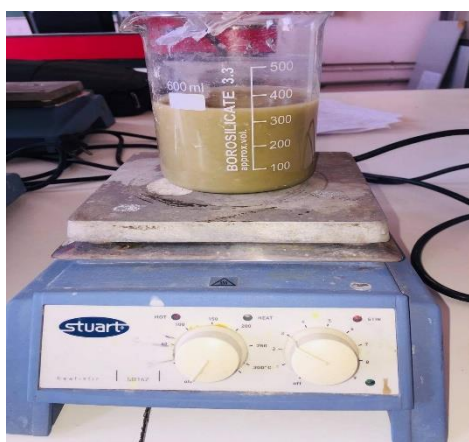


Figure 4- 1: Traitement préliminaire d'argile.

### 4.2 Adsorption par lots

L'adsorption par lots est une technique simple couramment utilisée pour évaluer les capacités d'adsorption des sorbants naturels et synthétiques. A côté de sa manipulation facile, il permet de faire ressortir des informations importantes à propos de l'efficacité d'un sorbant donné pour enlever le sorbant étudié soluté dans des conditions statiques. Ainsi, l'adsorption par lots est largement utilisée à des fins environnementales, en particulier pour le traitement des eaux usées. L'adsorption des ions métalliques sélectionnés a été réalisée à différents concentrations initiales de 10-100 mg / L, pH 6 et agitation vitesse de 200 tr / min dans le temps d'équilibre de 60 min. 100 mg de chaque adsorbant brut et traité était placé dans un tube à centrifuger en polypropylène contenant des ions métalliques solution de concentration et de pH connus. Le pH de la solution de métal a été ajusté avant le mélange avec l'adsorbant avec 0,1 M, HCl et NaOH 0,1 M. Les tubes ont été agités à 200 tr / min pendant 60 min pour atteindre l'équilibre. La suspension a ensuite été centrifugée et 10 mL de surnageant ont été filtrés avec un filtre entraîné par une seringue de 0,45 µm Enfin, les échantillons les solutions ont été stockées à 4 °C jusqu'à la mesure de la Concentration en métal (Pb (II), Cd (II), Cu (II) et Zn (II)) en utilisant ICP-OES la quantité de métal lourd

enlevé a été calculée à partir de la différence entre la concentration initiale et finale. Toutes les expériences ont été exécutées en trois exemplaires

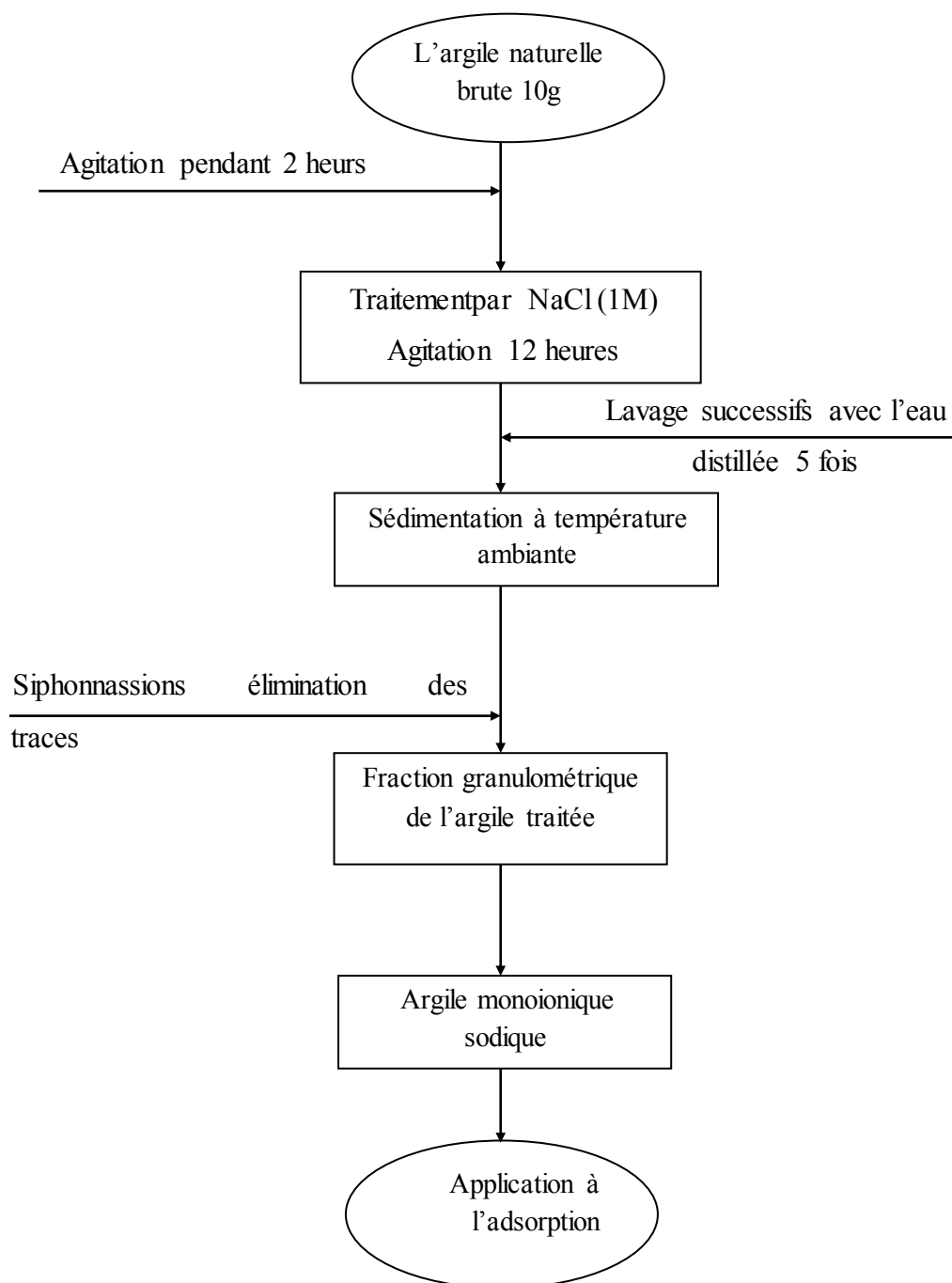


Figure 4-2 les étapes de traitement d'argile.

## 4 Caractérisation de l'argile utilisée dans l'adsorption, argile G1

### 4.1.1 Choix d'une argile modèle

Comme on a pu le voir, les matières argileuses de la région de NAIMA, diffèrent sensiblement de par leur composition minéralogique, et aussi de par leur comportement vis-à-vis de certains traitements (attaque acide, traitement thermique, saturation cationique).

Dans cette étude, nous souhaitons choisir une argile ayant un comportement représentatif lors de son utilisation ultérieure dans l'adsorption. Pour cette raison nous présentons une discussion visant à orienter notre choix.

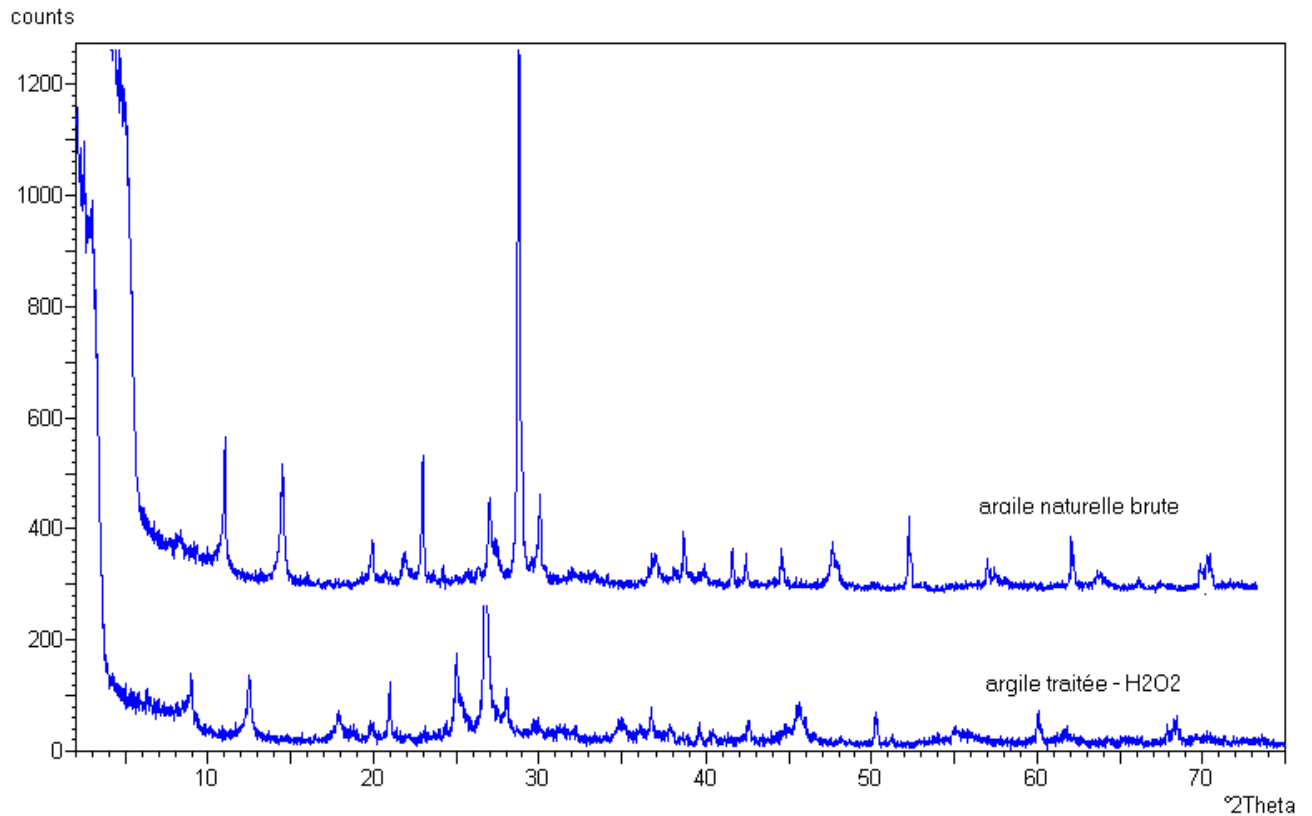
**Tableau 4- 1: Les caractéristiques physico-chimiques de l'argile G1.**

structure	Système cristallin	a b c	$\alpha$ $\beta$ $\gamma$	h k l	$2\theta$	Type d'argile Ou minéral
$\text{Na}_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	hexagonale	5,165 - 15,54	- - -	0 0 3	17,17	Montmorillonite hydratée
$\text{KAl}_4(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	- - -	- - -	- - -	3,42	Illite- montmorillonite régulier
$\text{K}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	monoclinique	5,18 9,02 20,04	- 95,50 -	0 0 2	8,871	Illite
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	anorthic	5,14 8,93 7,37	91,13 105,0 90,0	0 0 1	12,283	Kaolinite
$\text{SiO}_2$	hexagonale	4,90 - -	- - -	0 1 1	26,715	Quartz

#### 4.1.2 Effet de traitement

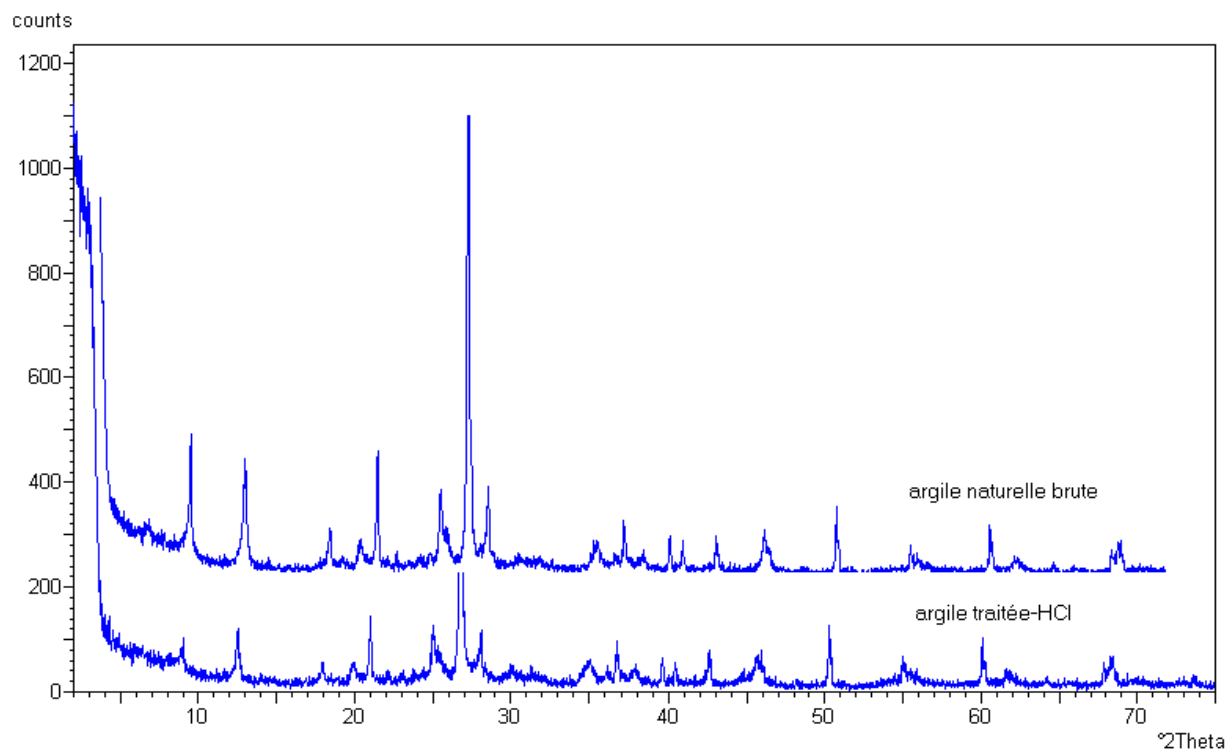
On remarque bien certain déplacement de quelques pics, et la disparition des autres pics. D'après les différents traitements (attaque par l'acide HCl, traitement par NaCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, traitement thermique), ces traitements sont des données importantes pour mieux comprendre la nature de cette argile étudiée. Mais il faut signaler que ces traitements perdent leurs utilités lorsque on a une argile interstratifiée, c'est le cas de notre argile locale de NAIMA.

L'interstratification entre l'illite et la montmorillonite est étudiée théoriquement mais cette étude n'est cependant pas à l'abri de toutes critiques.

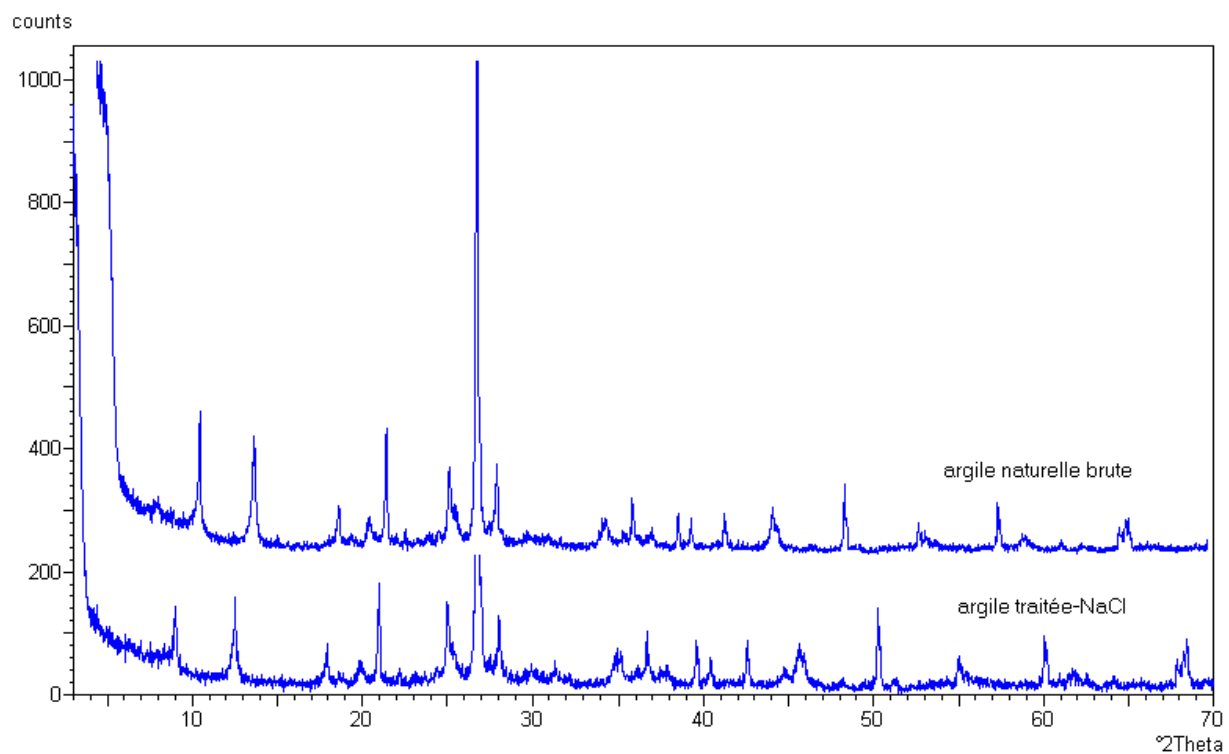


**Figure 4-3: Effet de traitement par H2O2 (site de prélèvement G1).**

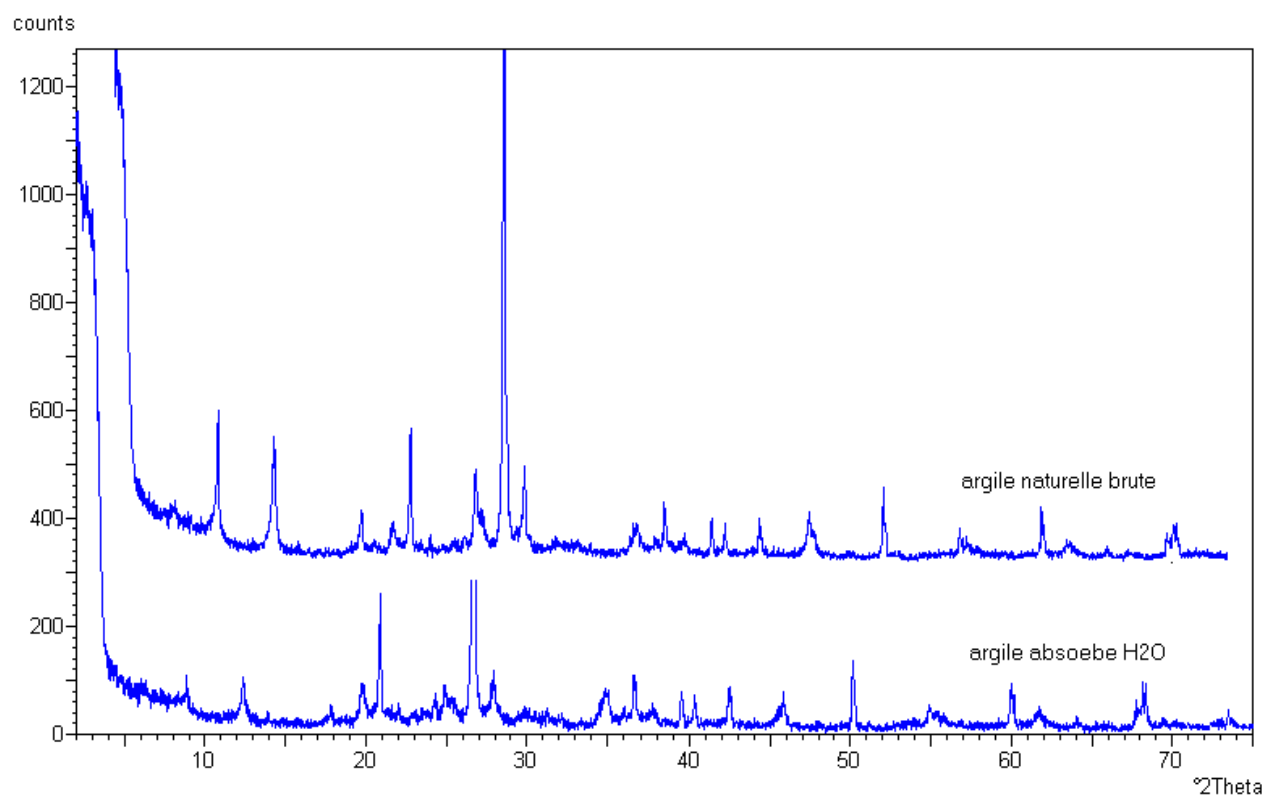
Malgré ça on peut avoir une idée sur le pourcentage des feuillets illitiques qui rencontre d'une façon alternative, avec les feuillets de la montmorillonite (peut être ABAA si le cas d'une interstratification irrégulière), c'est pour cela les minéraux intersstratifiés irréguliers produisent des réflexions larges, non intégrales et asymétrique. Le pourcentage des feuillets illitiques influe sur l'intégralité de la montmorillonite. (Figure 4.3)



**Figure 4-4: Effet de traitement par HCl (site de prélèvement G1).**

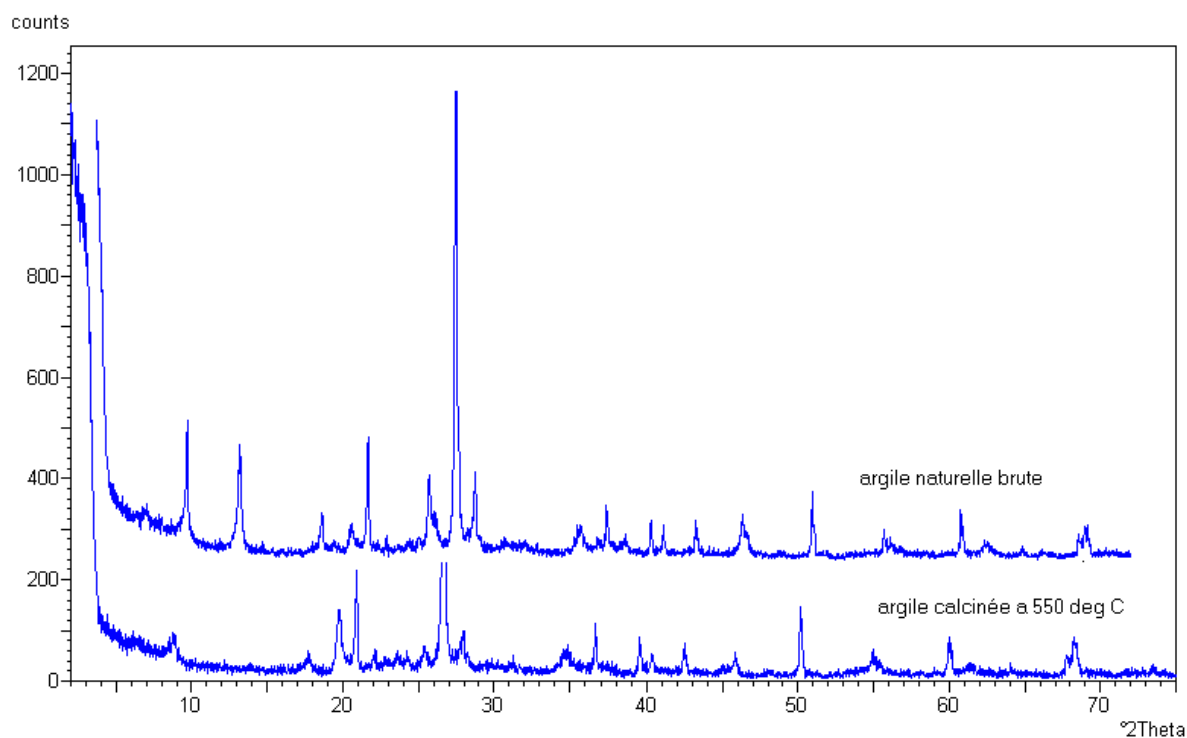


**Figure 4-5: Effet de traitement par NaCl (site de prélèvement G1).**



**Figure 4.6: Test de gonflement (site de prélèvement G1).**

Normalement lors du chauffage à 550° C. le minéral produit n'apparaît plus comme un interstratifié, mais il a un comportement d'illite, donc ce n'est pas réalisable à travers ce traitement thermique. (Figure.4.6)



**Figure 4.7: Traitement thermique (site de prélèvement G1).**



La distance basale du pic intense illite-montmorillonite dans le spectre G1 ne correspondant à aucune famille d'argile on peut dire que le minéral illite-montmorillonite se rapproche de plus en plus de la réflexion de l'illite.

On peut dire que le pic du minéral inter stratifié illite-montmorillonite, de l'argile G1 du a une réflexion supplémentaire ou une sur-structure correspondante à la somme des réflexions basales de l'illite et de la montmorillonite

L'intensité, la hauteur et la forme des pics de diffraction nous renseignent sur la nature et de la quantité de défauts cette dernière est fortement la cause des propriétés physico-chimiques de l'argile étudiée.

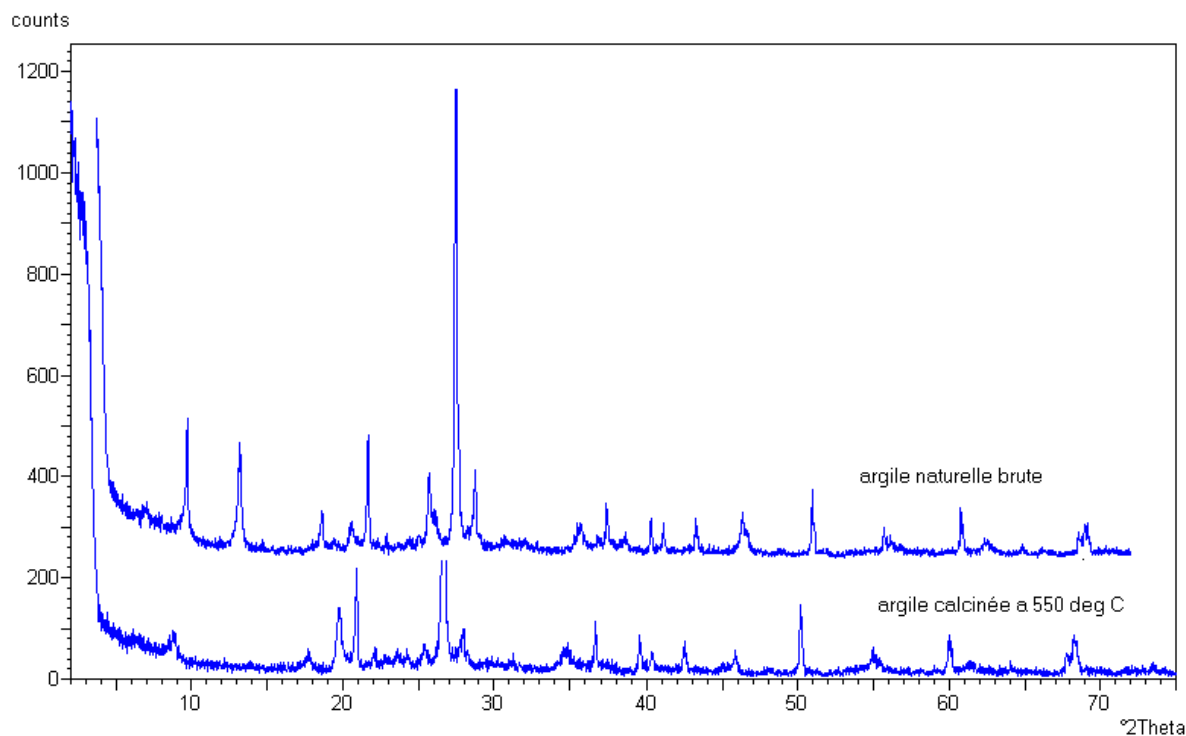
Les raies intenses et fines sont des indications précises du désordre structural et des défauts d'empilement des feuillets de cette argile.

Les pics décalés vers les petits angles indiquent que le nombre de défauts structuraux présent au sein du minéral est grand, et pour cette raison, la distance basale de cette argile augmente donc avec le nombre de défauts d'empilement.

Les raies deviennent moins fines lorsque le désordre augmente. Il est donc possible d'utiliser le critère de la largeur des raies pour estimer le degré de cristallinité de cette argile dès lors que les pics concernés sont suffisamment isolés sur les diffractogrammes.

La forme des pics est un critère des défauts d'empilement, la largeur à mi-hauteur des raies est liée au nombre de feuillets par domaine cohérent.

Normalement lors du chauffage à 550° C. le minéral produit n'apparaît plus comme un inter stratifié, mais il a un comportement d'illite, donc ce n'est pas réalisable à travers ce traitement thermique.



**Figure 4.8: Traitement thermique (site de prélèvement G1).**

La distance basale du pic intense illite-montmorillonite dans le spectre G1 ne correspondant à aucune famille d'argile on peut dire que le minéral illite-montmorillonite se rapproche de plus en plus de la réflexion de l'illite. On peut dire que le pic du minéral inter stratifié illite-montmorillonite, de l'argile G1 du a une réflexion supplémentaire ou une sur-structure correspondante à la somme des réflexions basales de l'illite et de la montmorillonite

L'intensité, la hauteur et la forme des pics de diffraction nous renseignent sur la nature et de la quantité de défauts cette dernière est fortement la cause des propriétés physico-chimiques de l'argile étudiée.

Les raies intenses et fines sont des indications précises du désordre structural et des défauts d'empilement des feuillets de cette argile.

Les pics décalés vers les petits angles indiquent que le nombre de défauts structuraux présent au sein du minéral est grand, et pour cette raison, la distance basale de cette argile augmente donc avec le nombre de défauts d'empilement.

Les raies deviennent moins fines lorsque le désordre augmente. Il est donc possible d'utiliser le critère de la largeur des raies pour estimer le degré de cristallinité de cette argile dès lors que les pics concernés sont suffisamment isolés sur les diffractogrammes.

La forme des pics est un critère des défauts d'empilement, la largeur à mi-hauteur des raies est liée au nombre de feuillets par domaine cohérent.

Dans notre travail nous intéressons à l'élimination du phénol susceptible pollué les eaux, par : l'argile de NAIMA.



Figure 4.9: L'argile de la région de NAIMA.

## 5 Propriétés spectrophotométriques d'adsorbat

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible. Premièrement on vas déterminer la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max}$ ), à l'intervalle de 200 à 700 nm.

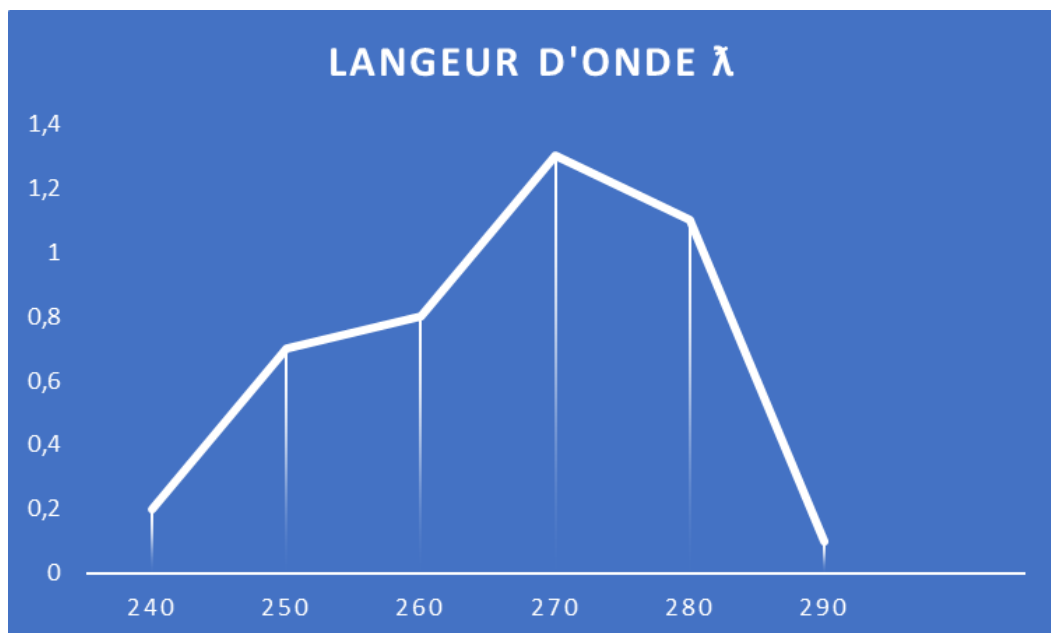


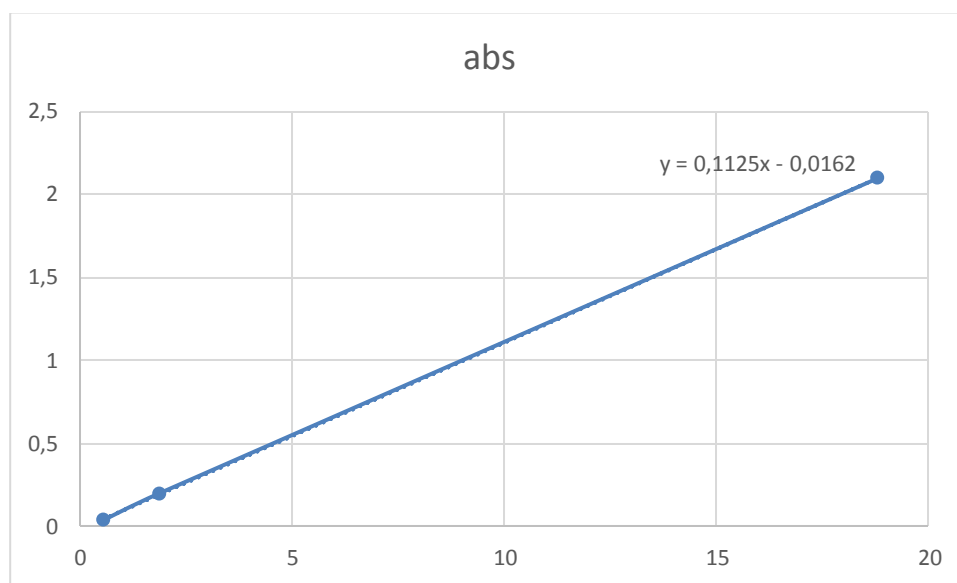
Figure 4.10: Détermination de  $\lambda_{max}$  du Phénol.

On remarque que  $\lambda_{max}$  de phénol c'est : 270 nm

La deuxième étape est la vérification de la loi de Beer-Lambert, alors, nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour l'adsorbat utilisé (Phénol) afin de déterminer les domaines de concentration (obtention d'une droite)

**Tableau 4-2: Les valeurs d'étalonnage pour le Phénol.**

c(mg/L)	0,54	1,86	18,82
Abs	0,038	0,2	2,1



**Figure 4-11: Courbe d'étalonnage du phénol.**

## 6 Cinétique d'adsorption du phénol sur argile brute et traité

### 6.1.1 Préparation de la solution mère du phénol

La solution mère de phénol est préparée à des concentrations inférieures à sa solubilité dans l'eau. Étant donné que le phénol peut s'évaporer même s'il est dissout complètement dans l'eau, dans le but de l'utiliser dans les dilutions successives nécessaires (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg/l) pour établir la courbe d'étalonnage et pour la préparation des solutions synthétiques utilisées dans les essais d'adsorption. La solution mère de phénol est de concentration massique 30 mg/l, elle est préparée en faisant dissoudre 30 mg dans 1000 ml de l'eau distillée.

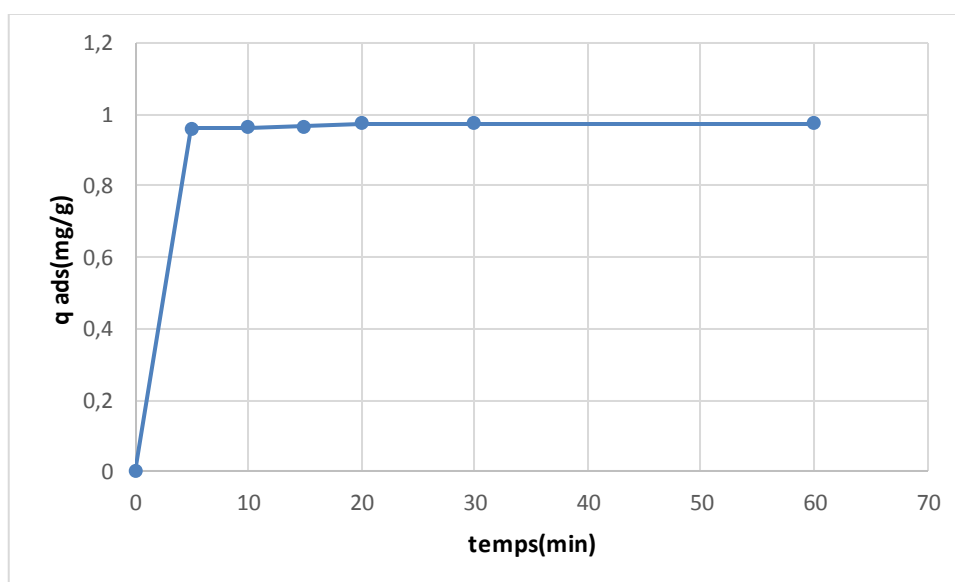
### 6.1.2 Cinétique d'adsorption en fonction du temps de contact:

Les cinétique de transfert du phénol sur le « argile naturelle » sont suivies et les paramètres déterminants sont déduits .L'étude de ce processus est essentiellement effectuée pour déterminer les conditions optimales au bout du quel instant l'équilibre d'adsorption est atteint.

C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, la variation de la quantité adsorbée en phénol avec le temps de contact a été étudiée conformément au protocole opératoire suivant :

Dans une série des Erlenmeyer de 50 ml, on met une masse de 0.1 g d'adsorbant, 50 ml de phénol de concentration égale à 30 mg/L, les essais ont été effectués à la température ambiante, sous une agitation de vitesse 400 tr/min.

Des échantillons de 2 ml sont prélevés des Erlenmeyer à intervalles de temps bien définis d'une minute jusqu'à l'obtention de l'équilibre, puis cette échantillons sont clarifiés par centrifugation, la densité optique de la concentration du phénol résiduel a été déterminée par spectrométrie UV-Visible à  $\lambda = 270$  nm, sa valeur a été trouvéea partir des courbes d'étalonnage.



**Figure 4-12: Cinétique d'adsorption de phénol sur l'argile brut.**

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 en première étape par l'existence des sites

D'adsorptions facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

### 7 L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption

Dans ce cas on travaille avec des concentrations initiales différentes. on préparé des solutions de concentration donnée en mg/L ( 5 , 10 , 15 , 20 , 25 , 30 ), la masse utilisée est de 50 mg , la température est fixée à 25 °C , on prend un volume de solution de 50 ml , le mélange est agité à 400 tr / min. Le temps de contact est 2 heures, chaque suspension est analysée à UV-Visible.

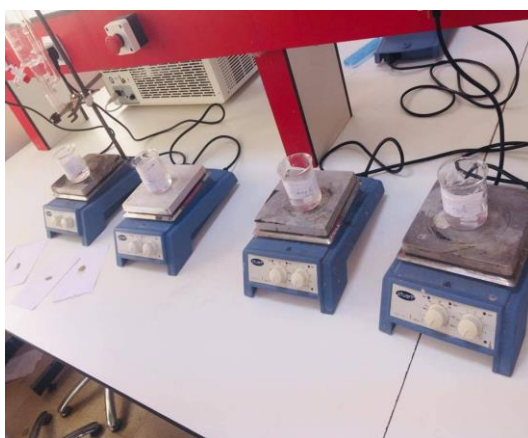


Figure 4-13: agitateur pour différents concentration.

Nous avons représenté sur la figure (5-14) l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration du phénol pour l'adsorbant.

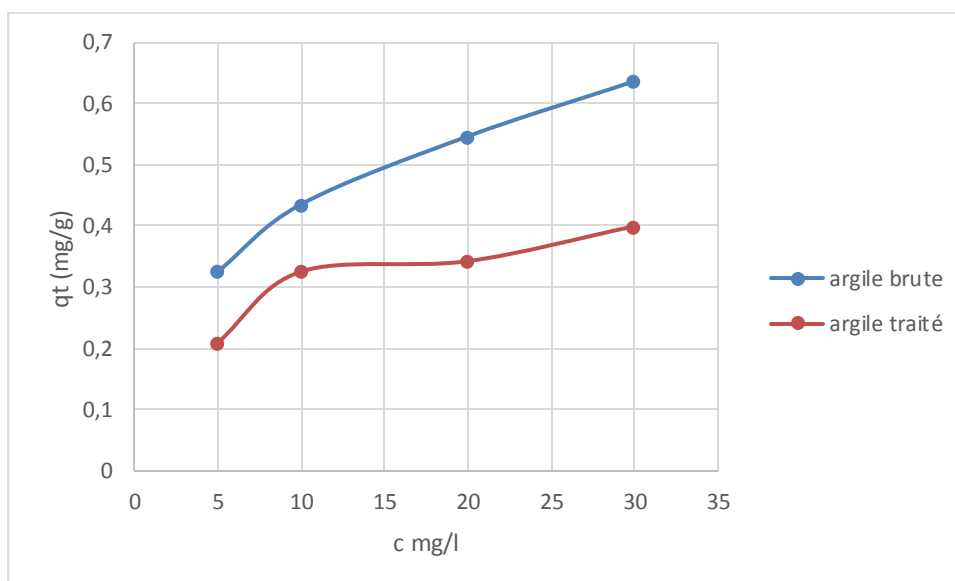


Figure 4- 14: Effet de la concentration sur l'adsorption de phénol.

Pendant la figure (4.14) notez que l'augmentation de la concentration est compensée par la l'augmentation de la quantité adsorbée. L'augmentation de la concentration provoque l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion moléculaire du phénol en solution dans la surface de l'adsorbant [68] meilleure quantité adsorbée pour l'argile naturelle et pour l'argile purifiée sodique pour une concentration du phénol optimale égale 30 mg/L

## 8 Les modèles de Cinétique d'adsorption

Cette étude a pour objectif de déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption, les modèles les plus utilisés sont le modèle de pseudo premier ordre et le modèle de pseudo deuxième ordre.

**Le modèle de pseudo premier ordre:** est plus compatible avec des faibles concentrations de soluté. Ce modèle est représenté par la relation suivante [69]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$$

Avec  $Q_t$  est la capacité d'adsorption au temps  $t$  (mg.g<sup>-1</sup>) et  $K_1$  est la constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>). Si cette équation est vérifiée, en traçant  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction de  $t$  (figure 5-11), nous devons obtenir une droite de pente  $-K_1$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln(Q_e)$ .

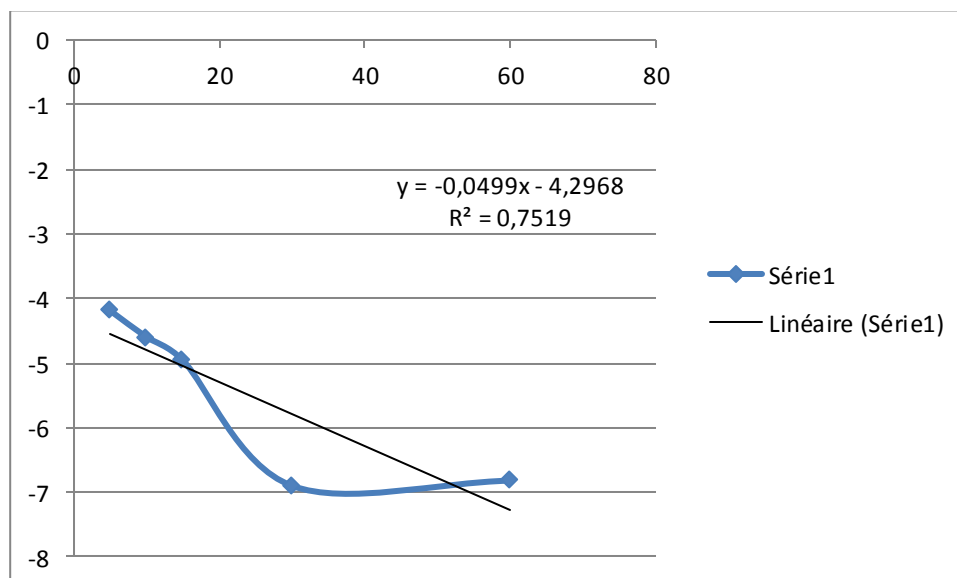


Figure 4-15: Cinétiques de pseudo premier ordre.

**Le modèle de pseudo-deuxième-ordre:** peut être représenté sous la forme suivante [70] :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Avec  $K_2$  est la vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ). Les paramètres du modèle pseudo-deuxième ordre et les coefficients de corrélation sont résumés dans le tableau (4-3)

Les coefficients de corrélation calculés sont plus près de l'unité pour le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre que pour le modèle cinétique de pseudo premier ordre et même chose pour les capacités d'adsorption théoriques qui sont plus proches à celles obtenues expérimentalement. Cela indique que les résultats expérimentaux de l'adsorption du phénol sur les deux adsorbants sont bien décrits par le modèle cinétique du deuxième-ordre.

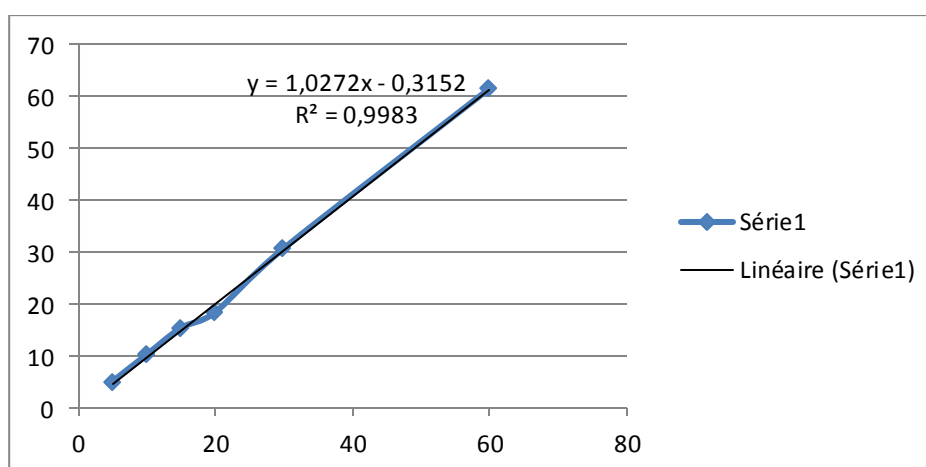


Figure 4-16: Cinétiques de pseudo deuxième ordre.

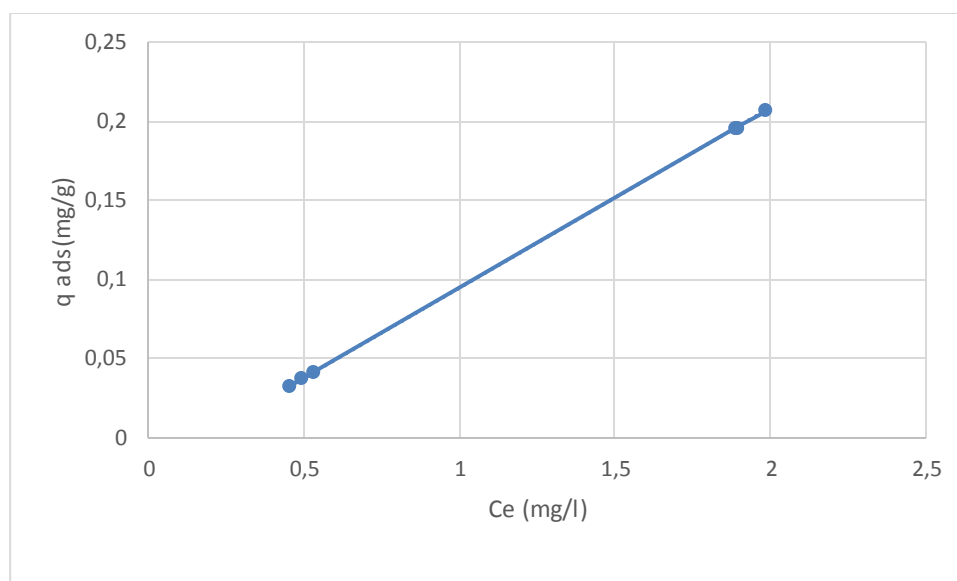
## 9 L'isotherme d'adsorption

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. [70]

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.





**Figure 4-17: Isothermes d'adsorption du phénol sur l'argile brute.**

Conditions : V=50ml ; PH=5 ; m=100mg ; C= 30mg/L

Nous avons établi l'isotherme simple d'adsorption pour le phénol illustrée sur la Figure (4-17). Les résultats montrent pour le phénol que l'isotherme est de type I selon la classification de Gilles [71].

. Comme il a été expliqué dans le chapitre (02), les isothermes de type I peuvent être expliquées par les modèles de Langmuir et de Freundlich c'est pourquoi nous allons appliquer ces modèles à nos expériences d'adsorption.

On remarque que, ce courbe montre que à faible concentration en solution, une courbure tournée vers le bas qui explique une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Cette observation laissé penser que le phénomène d'adsorption du phénol sur l'argile est progressive, la quantité du phénol fixée augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ).

### 10 Modélisation des résultats

Pour modéliser les isothermes obtenues, nous avons choisi le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, dont les équations expliquant ces modèles ainsi que leurs Transformées linéaires sont représentés précédemment dans le chapitre 02

#### ✓ Mode d'adsorption de Langmuir

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

Cette linéarisation est donnée par l'équation:

$$\frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)_0} + \frac{1}{[b \cdot \left(\frac{x}{m}\right)]_0} \cdot \frac{1}{C_e}$$

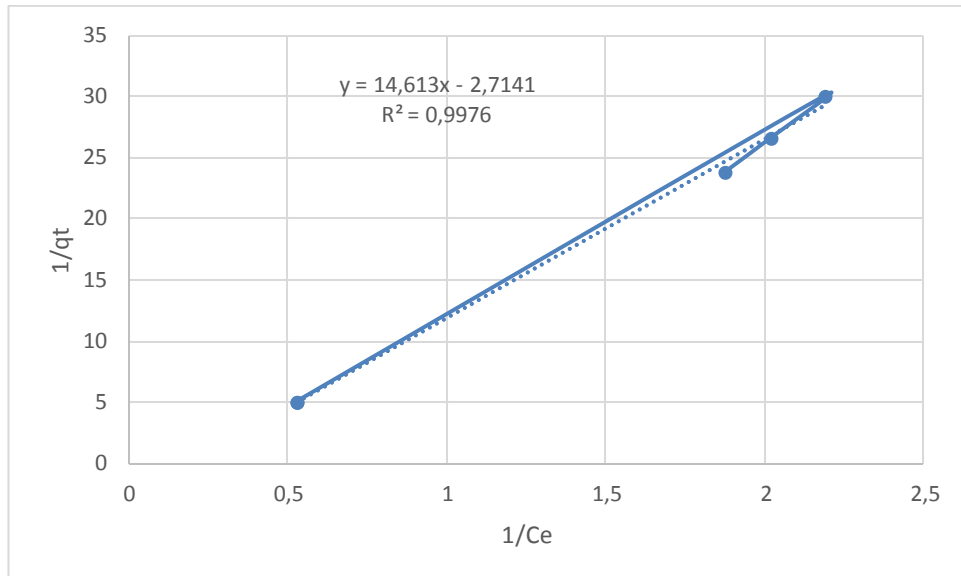


Figure 4-18: modèle de Langmuir.

✓ **Modèle de Freundlich:**

La linéarisation du modèle de Langmuir permet de tracer la droite  $\ln(x/m)$  en fonction de  $\ln C_e$ . Cette linéarisation est donnée par l'équation

$$\ln\left(\frac{x}{m}\right) = \ln k + \frac{1}{n} \ln c_e$$

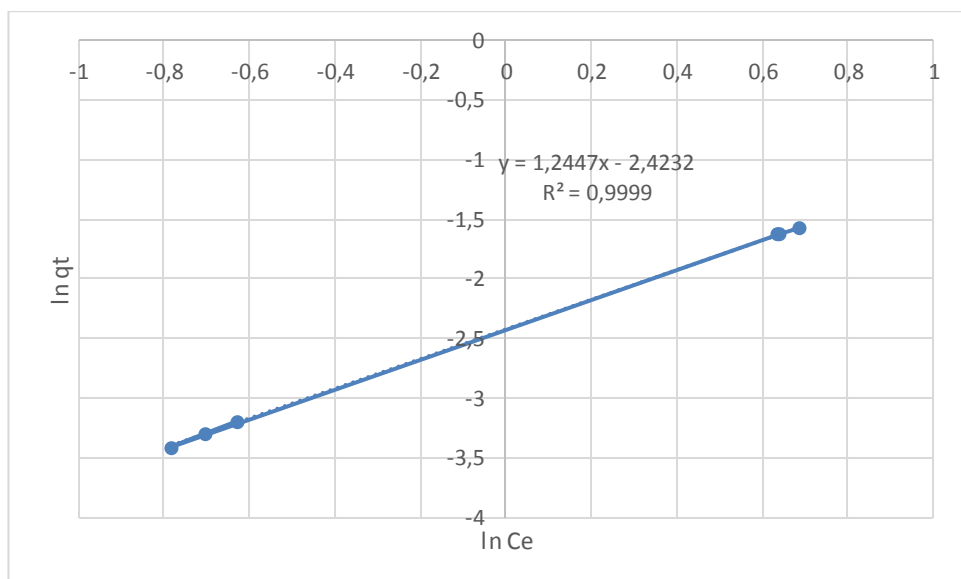


Figure 4-19: modèle de Freundlich.

Tableau 4-3: Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption.

<b>Modèle de Langmuir</b>	<b>b</b> (L/mg)	0.1857
	<b>q<sub>max</sub></b> (mg/g)	0.368
	R <sup>2</sup>	0.997
<b>Modèle de Freundlich</b>	<b>K<sub>F</sub></b> (mg/g)	0.0886
	<b>1/n<sub>F</sub></b>	1.2447
	<b>n<sub>F</sub></b>	0.8034
	R <sup>2</sup>	0.9999

L'application Linéarisée des formes des lois des (Langmuir, Freundlich) a permis de vérifier que ces deux modèles étaient adéquats et que les rendements d'élimination du phénol varient dans le même sens avec les deux modèles, nous avons comparé les coefficients de corrélation (Tableau 4-3) des droites obtenues à partir des équations linéaires correspondantes. Le coefficient le plus proche de 1 indique que la droite passe par un plus grand nombre de points expérimentaux et par conséquent l'adsorption est supposée convenir au mode étudié. On trouve que le coefficient de corrélation de Freundlich est le meilleur d'adsorption de l'argile naturelle qui peuvent décrire parfaitement les isothermes. Les valeurs K<sub>F</sub> et n<sub>F</sub> sont des coefficients caractéristiques du couple adsorbé-adsorbant, les valeurs de K<sub>F</sub> représentant les quantités maximales adsorbées sont inférieures à celles calculées par le modèle de Langmuir et à celles trouvées par l'isotherme d'adsorption pour l'adsorbant.

Il est généralement affirmé que pour les valeurs de n<sub>F</sub> inférieur à 1, l'adsorption est faible et si les valeurs de n<sub>F</sub> appartiennent à l'intervalle 1 à 2, l'adsorption est modérément difficile. Les valeurs de paramètre n<sub>F</sub> obtenus montrent que l'adsorption est faible selon le modèle de Freundlich.

Le paramètre de Hill (**R<sub>L</sub>**) de modèle Langmuir qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot c_0}$$

Pour  $0 < RL < 1$  l'isotherme est favorable et pour  $RL > 1$  l'isotherme est défavorable [72]. Et nous trouvons ces valeurs inférieure à 1 ( 0. 152 pour l'argile naturelle) , on peut dire que les valeurs de RL montrent la validité du modèle de Langmuir, qui indique l'adsorption chimique en monocouche sur une surface homogène , composée de micropores qui une fois remplie d'adsorbat (phénol) a peu de surface externe pour une adsorption supplémentaire.

A decorative, ornate frame with intricate floral and scrollwork patterns, surrounding the central text. The frame is composed of a double-line circular border with elaborate scrollwork and floral motifs extending outwards from the top, bottom, and sides.

# **Conclusion**

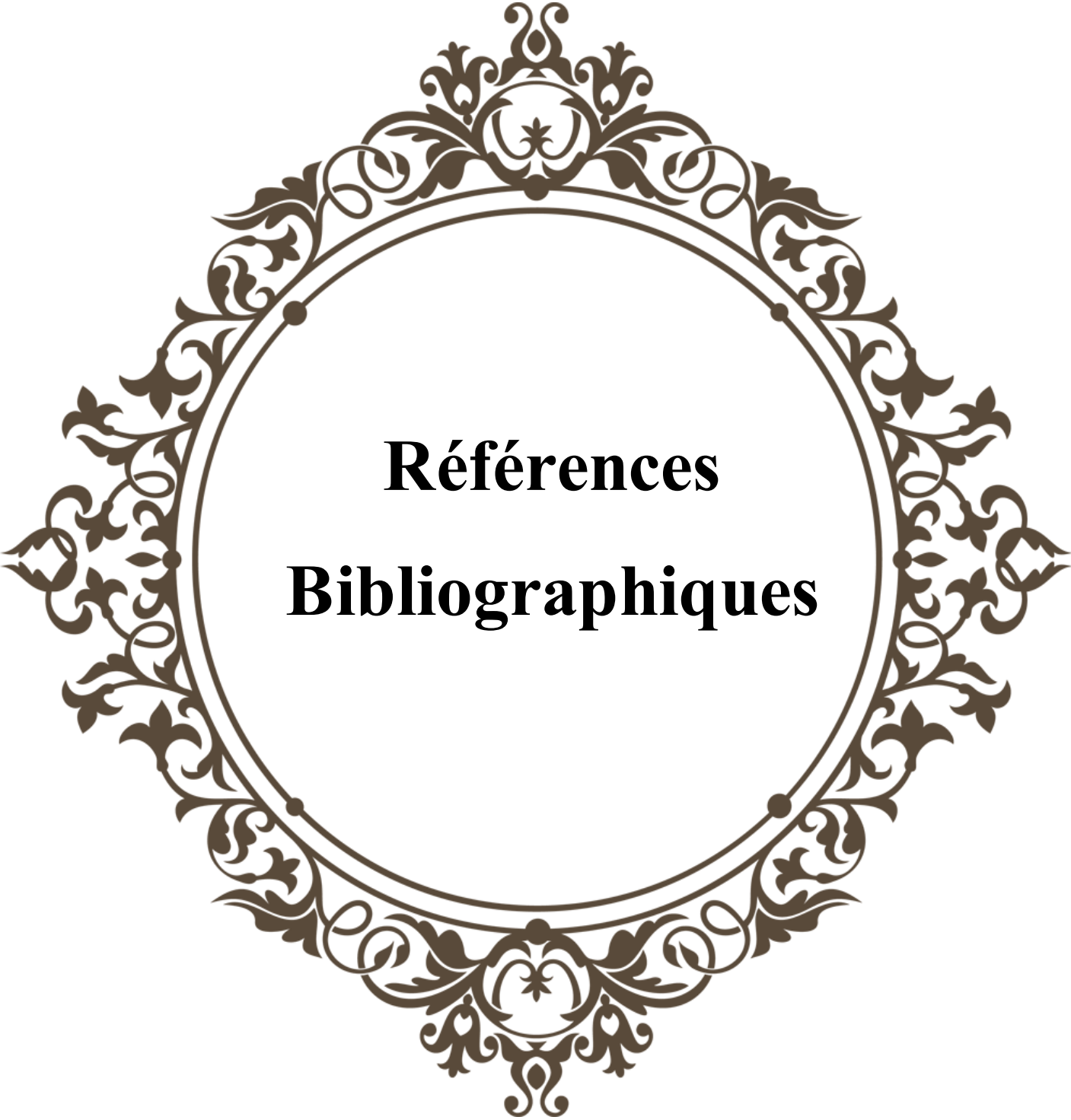
## Conclusion

---

Ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : Chimie des matériaux (l'utilisation des argiles), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux).

- ✓ La composition chimique par la fluorescence X (XRF) montre que l'argile brute utilisée est constituée essentiellement de silice, d'alumine environ 17.5%, d'oxyde de fer 2.1 % Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.72\%$  révèle son caractère montmorillonite.
- ✓ Le spectre de rayons X (DRX) montre que l'argile brute de la région de NAIMA est bien un montmorillonite ou illite montmorillonite.
- ✓ Les spectres IR ont aussi montré que l'argile brute et purifiée sodique en effet les bandes intenses à 3600, 3400  $\text{cm}^{-1}$  et la bande 997  $\text{cm}^{-1}$  caractérisent les minéraux argileux de la famille de la montmorillonite. De plus, comme il a été observé en diffraction des rayons X.
- ✓ L'argile brute ont caractérisé respectivement par La masse de la matière organique 8.95 % , et de conductivité électrique de 270  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , le taux d'humidité 3.4%, pH de la suspension de 6.5.
- ✓ La cinétique d'adsorption de phénol sur l'argile montre que ce support est un bon adsorbant de polluant en solution aqueuse. Ces cinétiques sont influencées par les paramètres étudiés : le temps, la concentration
- ✓ La modélisation par le modèle de Langmuir et Freundlich où le modèle de Langmuir est plus descriptif pour l'adsorption étudiée sur l'argile de la région de NAIMA.
- ✓ Les faibles valeurs de la chaleur d'adsorption confirment bien que l'interaction argile avec le phénol, sont de nature physique en solution aqueuse et donc c'est une adsorption physique.

Après cette étude, nous pouvons juger que l'argile locale de la région NAIMA « TIARET » est un bon adsorbant à faible coûts et qui possède une grande capacité pour éliminer du phénol à partir des solutions aqueuses.

A decorative, ornate frame with intricate floral and scrollwork patterns, surrounding the central text. The frame is composed of a double-line circular border with elaborate flourishes extending outwards.

**Références**  
**Bibliographiques**

## Références Bibliographiques

---

- [1] :T.Windal ,Étude en laboratoire du gonflement des sols : mise au point d'un œdomètre flexible et étude du gonflement tridimensionnel. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologie, Lille,128 p, 2001 .
- [2] : CAILLERE , HENIN, Minéralogie des argiles,Massonet Cite 1963 .
- [3] : A.HACHICHI, S.A.BOUROKBA, A.BENAISSA, J.M FLEUREAU, M. HATTAB, S. TAIBI , Etude des phénomènes retrait- gonflement et stabilisation des sols gonflants de la région d'Oran . 9ème Congrès Français de Mécanique Marseille, 24-28 août 2009 .
- [4] :Bilge, E. Safa,Adnan, Preparation of HDTMA-bentonite: Characterization studies and its adsorption behavior toward dibenzofuran .Surface and Interface Analysis. (2010). 42. 1351-1356.
- [5] :W, Shen. H, He. J, Zhu. P, Yuan. Y, Ma. X, Liang. Chin Sci Bull, 54. 265,2009 .
- [6] :TUCKER M.E, sedimentary petrology, An introduction, Blackwell, 1981 .
- [7] : Cuisinier,2002 ;adsorption de polluant organiques sur une échangeuse aux phosphonium,2015, Melle bouzidsoumia,Universite des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.
- [8] : Decarreau. A. Matériaux argileux structure propriétés et application édition Masson 1990 .
- [9] :Taracevitch.Y.I ;Otcharenko.F.D, Adsorption on clay Minerals Naukova Dumka Kiev .329(1975) .
- [10] : S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature, Tome2, Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris ». 1982 .
- [11] : Brindley. G.W;Brown,Gcrystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineral.soc.monogr.5 (1980).
- [12] : C. PLUMELLE, B6 Chapitre1 (version 8/10/02) CNAM Paris –GEOTECHIQUE,



## Références Bibliographiques

---

2002 .

[13] : Grim R.E. ,Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill, New York, 2<sup>nd</sup> Edition, 596p, 1968.

[14]:[http://speclab.cr.usgs.gov/spectral.lib06/ds231/DESCRIPT/M/illite\\_gds4.html](http://speclab.cr.usgs.gov/spectral.lib06/ds231/DESCRIPT/M/illite_gds4.html).

[15]:Morel.R(1996) les sols cultivésLavoisier,paris.

[16] : C.Abdelouahab, H.Ait Amar, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int. Sci de l'Eau, 1987, vol 3, 33-40. 1988 .

[17] : B.Nabile., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, 2007 .

[18] : DERAFA Garmia , Synthèse et caractérisation de montmorillonite

modifiée : Application à l'adsorption des colorants

cationiques , 2014 .

[19] : B.Nouzha, Elimination du 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, 2007 .

[20] : R.Marchal, J .Barret,A.Maujean, Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin, 29,1, 1995 .

[21] : B. Ehsan, Habib, T. Allah, S. Ali, Adsorption of acid blue on synthesized polymeric nanocomposites, PPy/MCM-41 and PAni/MCM-41: Isotherm, thermodynamic and kinetic studies.Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 55.296 279, 2018.

[22] : A. Mahir, C. Sermet, D. Özkan , D.Mehmet, Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite, Dyes Pig.). 65-251-259, 2005 .

[23] :Atar, N .Olgun, A. Removal of acidblue 062 on aqueous solution using calcinatedcolemanite ore waste, Journal of Hazardous Materials.(2007). 149. 171-179].

[24] :E.Amel, B. Mémia, A. Malika, S. Sébastien, Morphology, Structure, Thermal Stability, XR-Diffraction, and Infrared Study of Hexadecyltrimethylammonium Bromide–Modified Smectite.International Journal of Chemistry, 5, 2013.

## Références Bibliographiques

---

- [25] :Ma, J. Zhu, L. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorganoorganobentonite from water, J. Hazard. Mater, B136. 982, 2006 .
- [26]:G. M. Walker, Weatherley L. R. Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds, Water Research , 31, 2093–2101, 1997 .
- [27] : S.A. Snyder, S. Adham, A.M. Redding, F.S. Cannon, J. De Carolis, J. Oppenheimer, E.C. Wert, Y. Yoon, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, Desalination, 202,156- 181, 2007 .
- [28] : M.ElAzzouzi , Persistance mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état , 1999 .
- [29] : Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi,el-harrach -Alger, juin, 2007 .
- [30] : Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013 .
- [31] : Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012 .
- [32] : Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008 .
- [33] : Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyau de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.

## Références Bibliographiques

---

- [34]: Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus*, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009 .
- [35]: Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2012/2013.
- [36]: Cherraye R. Préparation par voie chimique café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 16/06/2012 .
- [37]: Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara- Boumerdès, 2009-2010.
- [38]: CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.
- [39]: Lamri N. Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 02/12/2010 .
- [40]: Aksas, H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'uamed Boufara, Boumerdes, 2012 /2012.
- [41]: Oubegha N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques, mémoire de magistère, université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou , 15/11/2011.
- [42]: Ferrandon.O, Bouarane.H, Mazet.M, contribution à l'étude de la validité des différents modèles utilisés lors de l'adsorption des solutés sur charbon actif. revue des sciences de l'eau 8 183—200 ,1993 .

## Références Bibliographiques

---

- [43] : Bouziane N. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine, 30/05/2007 .
- [44] : Schrotter J.-C., Daines C., Bozkaya B. Elimination de la matière organique dans les concentrats membranaires, Anjou Recherche Chemin de la Digue-BP76, 2008 .
- [45] : Uddin M. T., Islam M. S., Abedin M. Z., *J. Eng. Appl. Sci.* 2(2) (2007) 11-1.
- [46] : Ahmaruzzaman M., *Colloid Interface Sci.* 143 (2008) 48-67.
- [47] : Yamasaki H., Makihata Y., Fukunaga K., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 991-997.
- [48] : Okasha A. Y., Ibrahim G. H., *EJEAF Che.* 9 (4) (2010) 796-807.
- [49] : Kumar S. D., Subbaiah V. M., Reddy A. S., Krishnaiah A., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 972-981.
- [50] : Yan J., Jianping W., Jing B., Daoquan W., Zongding H., *Biochem. Eng. J.* 29 (2006) 227-234.
- [51] : Li Z., Burt T., Bowman R.S., *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3756-3760.
- [52] : Yapar S., Klahre P., Klumpp E., *Turkish. J. Eng. Env. Sci.* 28 (2004) 4-48.
- [53] : Akcay M., *J. Colloid Interf. Sci.* 280 (2004) 299-304.
- [54] : Hao O. J., Kim H., Chiang P. C., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30 (2000) 449-505.
- [55] : M. Idrissi., Y. Miyah., M. Chaouch., A. El Ouali Lalami., S. Lairini., V. Nenov., F. Zerrouq., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2309-231.
- [56] : Roostaei N., Tezel H., *J. Environ. Manage.* 70 (2) (2004) 157-164.
- [57] : Hameed B. H., Rahman A. A., *J. Hazard Mater.* 160 (2008) 576-581.
- [58] : Ihsan Habib Dakhil., *Int. J. Eng. Sci.* 3 (1) (2013) 25-31.

## Références Bibliographiques

---

- [59] :Sadki H., Ziat K., Saidi M., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2060-2065
- [60] :Idrissi M., Lamonier J.-F., Chlala D., Giraudon J.-M., Chaouch M., Miyah Y., Zerrouq F., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2303-2308.
- [61] :Marjorie. C, *Chimie organique moderne*. Editions Inter, Paris,1977.
- [62] : Bourrelier,P-H ,Berthelin,J,Contamination des sols par les eliments en traces :les risques et leur gestion .Academie des sciences ,rapport n 42.Ed.Technique et documentation,1998 .
- [63] :[http://www.technique\\_ingenieur.fr/fiche-produit-phenol-j6490niv10002html](http://www.technique_ingenieur.fr/fiche-produit-phenol-j6490niv10002html).
- [64] : Le microscope électronique à balayage. Prospectus présenté par Taulemesse J.M. Ecole des Mines d'Alès
- [65] :Horn A. (1998). *Spectroscopy for surface science*. Edition John Wiley, New York.
- [66] :Lecloux A. (1981). *Catalysis science and technology*. Edition Springer-Verlag, Berlin.
- [67] :A.Ramdani « reduction de la salinite des eaux saumates sahariennes par retention d'ionsfluorures sur des materiaux naturels actives : comparaison avec les procedes membranaires »,thèse de doctorat.
- [68] :Hasnain Isa M, Lee Siewlang, Faridha A. H., Asaari, Hamidi. A. Aziz., Aza Ramli N., Jaya Paul A. Dhas., *Dyes. pigments.* 74 (2) ,2007 ,446-453.
- [69] :MiyahY., Idrissi M., Zerrouq F., *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (3) (2015) 699-712.
- [70] : Mme BouacherineS,«Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée»MEMOIRE En vue de l'obtention du Diplôme de Magister Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras 2012.
- [71] :REFFAS A ,« étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café) »Université

## Références Bibliographiques

---

Mentouri Constantine, 2010.

[72] : A. El Gaidoumi, A. Chaoune Benabdallah, A. Lahrichi, A. Kherbeche.,  
«Adsorption du Phénol en Milieu Aqueux par une Pyrophyllite Marocaine Brute et  
Traitée (Adsorption of Phenol in Aqueous Medium by a  
Raw and Treated Moroccan Pyrophyllite)». Maroc , 2015 , article page 2257.