

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**



**Département Génie Chimique**

**Projet de Fin d'Etudes pour l'Obtention du Diplôme  
D'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique**

Spécialité : Génie Chimique

**Thème**

**Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle**

**Proposé et dirigé par :**

Dr F. Mohellebi

Dr F. Kies

**Etudié par :**

Melle Amira Tadjer

Soutenu le 21 Juin 2014, devant le jury composé de :

Mme F.MEZIANI	MAA (ENP)	Présidente
Mme Y.TCHOULAK,	MAA, (ENP)	Examinatrice
Mme S. HADDOUM	MAA, (ENP)	Examinatrice
Mme F. MOHELLEBI	MCA (ENP)	Promotrice
Melle F. KIES	MCB (ENP)	Promotrice

Promotion 2014

## ملخص

يهدف هذا العمل لاختبار فاعلية لينتونيت الطبيعية لازالة الملوث السام الفينول في عملنا قمنا باجراء اختبارات الادمصاص على الوضع الثابت للفينول على البنتونيت وبالتالي قمنا بدراسة مختلف العوامل المؤثرة على قدرة الادمصاص مثل وقت الاتصال كتلة البنتونيت تركيز مياه الصرف وسرعة الخلط وجاء التفسير النظري للنتائج على أساس تحديد حركية امتزاز والنمذجة من الأيسوثرم امتزاز الفينول على البنتونيت. وقد تم اختيار نموذج انجيمور ونموذج فروندليش لتمثيل النتائج التجريبية

الكلمات المفتاحية: البنتونيت, الادمصاص, الفينول, الوضع الثابت

## Résumé

L'objectif de ce travail est de tester l'efficacité de la bentonite naturelle comme adsorbant afin d'éliminer un polluant toxique qu'est le phénol.

Dans notre travail, nous avons effectué des essais d'adsorption, en mode statique, de phénol sur la bentonite. Ainsi, nous avons étudié les effets de divers paramètres tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de l'effluent, l'agitation, qui influent sur la capacité sorptionnelle de la bentonite. L'interprétation théorique des résultats obtenus s'est faite sur la base de la détermination de la cinétique d'adsorption et sur la modélisation des isothermes d'adsorption de phénol sur la bentonite. Le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich ont été choisis pour la représentation des résultats expérimentaux.

**Mot clé :** adsorption, bentonite, phénol, mode statique.

## Abstract

The objective of this work is to test the efficiency of a natural bentonite as an adsorbent to remove a toxic pollutant which is phenol.

In our work, we performed adsorption tests phenol on bentonite in static mode. Thus, we studied the effects of various parameters such as contact time, the mass of the adsorbent, the initial effluent concentration, agitation, which affect sorptionnelle capacity of bentonite. The theoretical interpretation of the results was made on the basis of the determination of the adsorption kinetics and modeling of adsorption isotherms of phenol on bentonite. The Langmuir model and the model Freundlich were chosen for the representation of experimental results.

**Keyword:** Adsorption, bentonite, phenol, static mode.

## **Remerciements**

En préambule à ce mémoire, je souhaiterai adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Mes profonds remerciements vont à mes encadreurs, Mme F.Mohellebi et Melle F.Kies, pour leur grande disponibilité, leur patience et pour m'avoir permis de préparer ce mémoire dans les meilleures conditions. Je les remercie également pour m'avoir transmis leur éternel enthousiasme. Elles ont suivi ce travail avec un grand intérêt.

J'adresse également mes remerciements à Mme F.MEZIANI pour avoir accepté de présider le jury, Mme S.HADDOUM et Mme Y.TCHOULAK pour avoir accepté de corriger et juger ce travail.

Que Mr M. OULDHAMOU, chef de Département Mines, et les techniciens de ce même Département soient également remerciés pour m'avoir permis de réaliser mes expériences au sein de leur laboratoire.

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes amis et spécialement à Soraya qui m'a soutenue et encouragée.

Enfin, une pensée particulière est adressée aux étudiants et aux professeurs du Département Génie Chimique.

À toutes ces personnes, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

## Dédicaces

Je dédie ce modeste mémoire de fin d'études, du plus profond de mon cœur, à la mémoire de mon père sans qui je ne serais ce que je suis aujourd'hui et qui m'a tant encouragée à choisir cette école pour ma formation.

Je dédie ce modeste travail aussi,

A ma tendre et très chère mère qui m'a toujours encouragée pour aller le plus loin possible dans mes études.

A ma très cher sœur Nour El Houda que j'aime le plus au monde,

A mes très chers oncles Abdellah et Salim pour leurs encouragements et leur conseils. Aucun remerciement ne serait exprimer leurs apports,

A ma Binôme du cursus scolaire, Soraya,

A mes amis Achour, Brahim, Maryam , Nassim et Rokaya.

A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.

AMIRA

## Liste de la nomenclature

Symboles	Signification	Unité
<i>b</i>	Constante de Langmuir	(L.mg <sup>-1</sup> )
<i>C</i>	Concentration du soluté en solution au temps <i>t</i>	(mg.L <sup>-1</sup> )
<i>C<sub>e</sub></i>	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	(mgL <sup>-1</sup> )
<i>C<sub>0</sub></i>	Concentration initiale de soluté (Phénol)	(mg.L <sup>-1</sup> )
<i>dp</i>	diamètre de la sphère équivalente	(μm)
<i>d<sub>s</sub></i>	diamètre moyen des particules d'adsorbant	
<i>E</i>	taux d'élimination	(%)
<i>exp</i>	expérimentale	-
<i>K</i>	constante de Freundlich	-
<i>k<sub>1</sub></i>	constante de vitesse d'adsorption de Pseudo premier-ordre	(min <sup>-1</sup> )
<i>k<sub>2</sub></i>	constante de vitesse d'adsorption de Pseudo deuxième-ordre	(g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
<i>m</i>	masse de l'adsorbant	(g)
<i>n</i>	constantes de Freundlich	-
<i>q<sub>e</sub></i>	quantité de soluté adsorbé à l'équilibre	(mg.g <sup>-1</sup> )
<i>q<sub>e,calculée</sub></i>	quantité d'adsorption calculée à l'équilibre	(mg.g <sup>-1</sup> )
<i>q<sub>e,exp</sub></i>	quantité d'adsorption expérimentale	(mg.g <sup>-1</sup> )
<i>q<sub>m</sub></i>	quantité d'adsorption maximale	(mg.g <sup>-1</sup> )
<i>q<sub>t</sub></i>	quantité de soluté adsorbé à un instant <i>t</i>	(mg.g <sup>-1</sup> )
<i>t</i>	temps	(min)
<i>T</i>	température	(°C ; °K)
<i>W</i>	vitesse d'agitation	(tr.min <sup>-1</sup> )
1er ordre	pseudo premier-ordre	-
2ème ordre	pseudo deuxième-ordre	-

# Table de matière

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Généralité sur la bentonite</b>	
I.1 Introduction	3
I.2 Définition	3
I.3 Origine	4
I.4 Type de bentonite	5
I.4.1 Bentonite naturelle	5
I.4.2 Bentonite activée	6
I.5 Propriété de la bentonite	6
I.6 Utilisation	7
<b>Chapitre II : Caractérisation de la bentonite</b>	
II.1 Introduction	9
II.2 Caractérisation physico-chimique et structurale de la bentonite à l'état naturel	9
II.2.1 Capacité d'échange total et des cations échangeables	9
a .Principe de la méthode	10
b .Résultats expérimentaux	11
II.2.2 Composition chimique	11
II.2.3 Analyse granulométrique	12
II.2.4 La surface spécifique	15
a .Choix de la méthode	15
b .Principe de la méthode	15
c .Résultats expérimentaux	16
II.2.5 Analyse infrarouge	18
<b>Chapitre III : adsorption du phénol sur la bentonite</b>	
III.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption du phénol	20
III.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage	21
III.3 Adsorption du phénol sur l'argile	22
III.3.1 Effet du temps de contact	22
a) Détermination de l'ordre de la réaction	24
a.1) Modèle de pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	24
a.2) Modèle pseudo-deuxième ordre	26
b) Modélisation de la cinétique d'adsorption	28
III.3.2 Effet de la masse d'adsorbant	30
III.3.3. Détermination de l'isotherme d'adsorption	31
a) Modélisation de l'isotherme d'adsorption	32
a.1) Modèle de Langmuir	32

a.2) Modèle de Freundlich	33
III.3.4 Effet de l'agitation	35
<b>Conclusion générale</b>	<b>38</b>
Bibliographie	39

## Liste des figures

Figure I.1 Structure de la Montmorillonites,	4
Figure II.1 : Colonne de percolation,	10
Figure II.2 : Pipette de ROBINSON,	12
Figure II.3 : Composition granulométrique de l'échantillon d'argile,	14
Figure II.4. : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite,	17
Figure II.5 : Transformée de BET,	17
Figure II.6. : Spectre Infrarouge de la bentonite naturelle,	18
Figure III.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale du phénol,	21
Figure III.2. : Courbe d'étalonnage du phénol,	21
Figure III.3. : Cinétique d'adsorption du phénol sur la bentonite naturelle à différentes concentrations ( $m= 0,1g$ , $w=500tr/min$ , $V=50mL$ , $T=22^{\circ}C$ ),	23
Figure III.4 : Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre ( $C=10, 20, 30 mg.L^{-1}$ ),	25
Figure III.5 : Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre ( $C=50, 100mg.L^{-1}$ ),	25
Figure III.6 : Application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre ( $C=10, 20, 30 mg.L^{-1}$ ),	26
Figure III.7 : Application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre ( $C=50, 100 mg.L^{-1}$ ),	27
Figure III.8 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ( $C=10mg.L^{-1}$ ).	28
Figure III.9 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ( $C=20mg.L^{-1}$ ),	28

Figure III.10 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ( $C=30\text{mg.L}^{-1}$ ),	29
Figure III.11 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ( $C=50\text{mg.L}^{-1}$ ),	29
Figure III.12 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ( $C=100\text{mg.L}^{-1}$ ),	30
Figure III.13 : Variation du taux d'élimination du phénol en fonction de la masse d'adsorbant ( $w=500\text{tr/min}$ , $T=22^\circ\text{C}$ , $V=50\text{mL}$ ),	31
Figure III.14 : Isotherme d'adsorption du phénol sur la bentonite ( $t=120\text{min}$ , $W=500\text{tr/min}$ , $T=22^\circ\text{C}$ , $m=0,5\text{g}$ ),	32
Figure III.15 : Transformée linéaire du modèle de Langmuir,	33
Figure III.16 : Transformée linéaire du modèle de Freundlich,	34
Figure III.17: Simulation des résultats expérimentaux par les modèles théoriques,	35
Figure III.18 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de phénol ( $C=10\text{mg/L}$ , $T=22^\circ\text{C}$ , $V=50\text{ml}$ , $m=0,5\text{g}$ ),	36
Figure III.19: Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de phénol ( $C=50\text{mg/L}$ , $T=22^\circ\text{C}$ , $V=50\text{ml}$ , $m=0,5\text{g}$ ).	36

## Liste des tableaux

Tableau I .1. Exemples d'applications de la bentonite naturelle en adsorption,	6
Tableau II.1. Capacité d'échange total et des cations échangeables de l'échantillon de bentonite,	11
Tableau II.2. Composition chimique (%) de l'argile à l'état naturel,	12
Tableau II.3 : Composition granulométrique de l'échantillon d'argile,	13
Tableau III.1 : Paramètres des deux modèles cinétiques,	27
Tableau III.2 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.	34

# Introduction générale

---

Les problèmes liés à l'environnement, en particulier ceux liés à la pollution chimique et biologique de l'eau, sont devenus une préoccupation majeure pour l'ensemble de la population et une priorité pour les pouvoirs publics. Au préalable, deux constats s'imposent : l'eau est indispensable à la vie sur terre et le développement industriel et/ou agricole se construit toujours en fonction de la disponibilité de l'eau. Ces deux affirmations sont à prendre en compte quelle que soit l'époque considérée [Crini et al., 2007]. L'homme a toujours eu comme souci d'augmenter ses ressources en eau. Or, utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer. Toute activité, qu'elle soit domestique, industrielle ou encore agricole, engendre des rejets polluants indésirables, plus ou moins toxiques. Les sociétés humaines ont donc cherché à protéger cette ressource.

Les règlements en matière de rejets d'eaux industrielles usées (nature, normes,...) sont maintenant sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. Par exemple, les nouvelles directives européennes sont de plus en plus draconiennes : on parle de rejet zéro d'ici 2020 (directives 2455/2001/CE et 2000/60/CE). Les eaux usées industrielles chargées en produits organiques sont une source importante de toxicité pour les écosystèmes aquatiques [NiKlinsKa et al., 2006] ce qui engendre également beaucoup d'inquiétude parmi la population [Hsu et al., 2006]. Comme la majorité des polluants, les composés phénoliques sont nocifs, et ils se trouvent dans les effluents de nombreuses industries, telles que les industries chimiques et pétrochimiques, celles des résines et des cokeries, des pesticides, du textile, du papier et même dans l'industrie pharmaceutique.

La réutilisation des eaux usées traitées est un autre aspect qui commence à être de plus en plus pris en compte par les industriels dans le cadre du développement durable (protection de l'environnement, concept de chimie verte, utilisation des ressources renouvelables), de gestion améliorée de l'eau (économiser l'eau, recyclage) et des problèmes sur les risques sanitaires (problèmes de santé). Ainsi, pour le monde industriel, le traitement des effluents est devenu une priorité.

La mise au point de méthodes efficaces a fait et fait encore l'objet d'un nombre considérable de recherches. Il existe, dans la littérature, une multitude de procédés de dépollution des eaux contaminées par le phénol. Les techniques employées vont des procédés physicochimiques (Floculation, précipitation, oxydation, etc.) aux traitements biologiques. Il est possible à l'aide de procédés adaptés de traiter les contaminations industrielles qui ont la particularité d'être à la fois variées et variables dans le temps.

# Introduction générale

---

Actuellement, les méthodes utilisant les résines synthétiques, l'extraction liquide-liquide, l'adsorption sur charbon actif, la précipitation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, ...etc. sont toujours utilisées. L'efficacité et la sélectivité de ces méthodes sont remarquables mais cependant, beaucoup ne sont pas exploitables à l'échelle industrielle pour des raisons technologiques mais surtout économiques.

Ces dernières années, un privilège est accordé à l'utilisation de produits d'origine naturelle. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer les argiles qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption, la coagulation/floculation, etc.

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une surface spécifique intéressante vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique.

Plusieurs recherches ont montré que la bentonite par exemple, est un adsorbant très efficace pour les métaux lourds mais aussi pour adsorber les phénols [Viraraghvan et al., 1989 ; Al-Asheh, et al., 2003].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressées à l'étude des propriétés adsorbantes d'une bentonite algérienne (bentonite de Maghnia) vis-à-vis du phénol et ce, sous diverses conditions opératoires. Le choix de cette argile nous a été dicté d'une part, par sa disponibilité en Algérie et d'autre part, par sa grande capacité sorptionnelle

Le document regroupe diverses parties:

-le premier Chapitre se propose de décrire de manière synthétique, sans pour autant avoir la prétention d'être exhaustif, les matériaux argileux particulièrement la bentonite,

- le deuxième chapitre est consacré à la caractérisation de la bentonite tant sur le plan physico-chimique que sur les plans chimique et structural (granulométrie, CEC, BET, etc.)

Dans le troisième chapitre, nous avons abordé l'étude de l'adsorption du phénol sur l'argile naturelle. Pour ce faire, nous avons tenté de voir l'impact de différents paramètres (temps de contact, concentration initiale, quantité de solide et vitesse d'agitation) sur la capacité sorptionnelle de l'argile en notre possession. Les résultats obtenus ont, alors, été utilisés pour la détermination de l'ordre de la réaction et de la constante de vitesse. La modélisation de l'adsorption s'est faite par l'application des équations décrivant les isothermes de type Langmuir et Freundlich.

Enfin, une conclusion rassemble les résultats les plus pertinents de cette étude avec quelques propositions de poursuite de cette recherche.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur la bentonite**

# Chapitre I : Généralités sur la bentonite

---

## I.1. Introduction

Argile provient du latin grec « Argilla » emprunt au grec « argos » qui veut dire blanc. Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (2µm). Elles représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [Chauvel et al., 1967].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

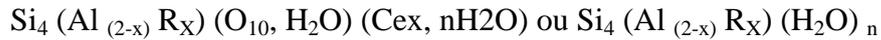
L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis)[Bouazza, 2012 ; Youcef, 2004].

## I.2. Définition

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [Bouras, 2003 ; Bougdah, 2007 ; Bouazza, 2012].

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites (figure I.1) de formule brute :

# Chapitre I : Généralités sur la bentonite



avec :

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

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

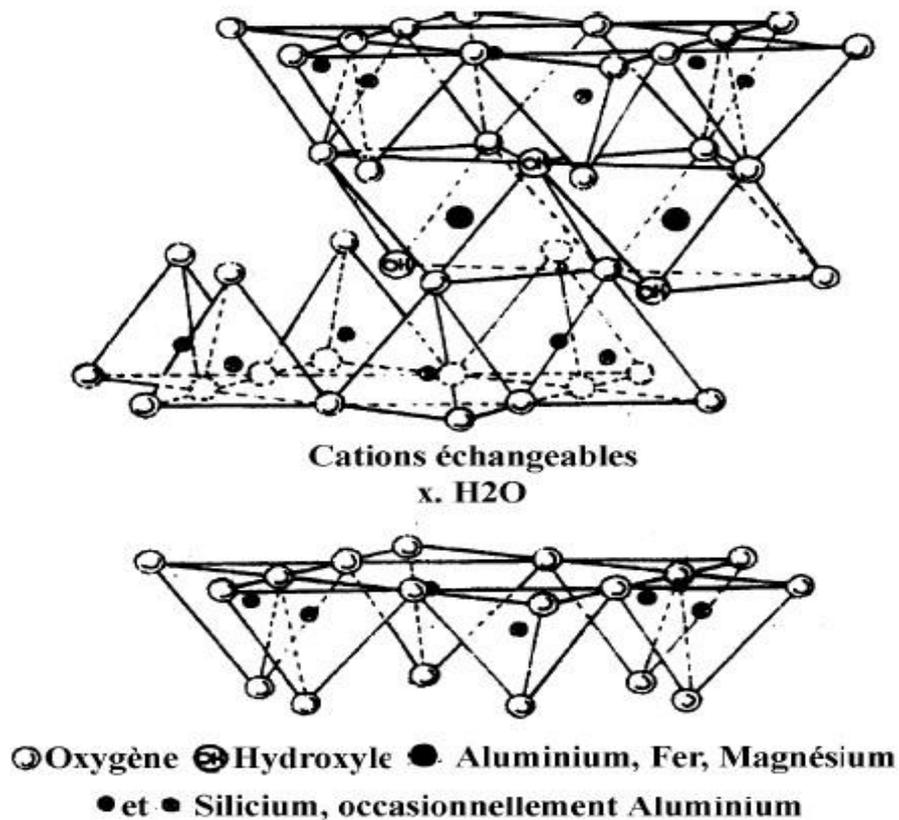


Figure I.1 Structure de la Montmorillonites [Caillère et al., 1963]

## I.3. Origine

La bentonite est une argile colloïdale dont le nom vient de Fort Benton dans le Wyoming aux États-Unis [Knight et al., 1898]. Connue aussi sous le terme de *terre à foulon*, elle peut être considérée comme une smectite, étant essentiellement constituée de montmorillonite  $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  (80 %) et d'argile ce qui explique sa capacité de rétention d'eau. On trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite. Les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale.

# Chapitre I : Généralités sur la bentonite

---

Elle possède diverses propriétés. Notamment, elle absorbe les protéines, réduit l'activité des enzymes. Les boues bentonitiques (recelant une fraction de bentonite) sont utilisées dans les travaux de terrassement, de parois moulées, du fait de leur capacité à laisser la place rapidement et facilement aux bétons coulés à leur place. Elles peuvent être ajoutées au compost.

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 Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaghanem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [Abdelouhab, 1987].

## **I.4. Types de bentonites**

On distingue 2 types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

### **I.4.1. Bentonites naturelles**

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

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

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyées avant leur commercialisation [Bougdah, 2007].

Le tableau I.1 présente quelques exemples d'applications de la bentonite naturelle à l'élimination des polluants organiques et/ou inorganiques.

# Chapitre I : Généralités sur la bentonite

**Tableau I .1. Exemples d'applications de la bentonite naturelle en adsorption**

Adsorbant	Adsorbat	Capacité maximum d'adsorption (mg.g <sup>-1</sup> )	Références
Bentonite naturelle	- Phénol	- 1,7	- Banatet al.,(2000)
	- Chlorophénol	- 10,6	- Koumanova et al.,(2002)
	- Cr <sup>3+</sup>	- 61,4	- Ghorbel-Abid et al.,(2009)
	- Cu <sup>2+</sup> et Ni <sup>2+</sup>	- 17,8 et 13,9	- Liu et al.,(2010)

De nombreux auteurs ont proposé l'utilisation d'argiles pour l'adsorption de composés organiques phénolés, de macromolécules organiques, de métaux. Les capacités d'adsorption des éléments métalliques sont très importantes et comparables à celles des adsorbants classiques (charbon actif, zéolithe, alumine, et gel de silice).

## I.4.2. Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [Bougdah, 2007].

## I.5. Propriétés de la bentonite

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

# Chapitre I : Généralités sur la bentonite

---

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 :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ .

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 interfoliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites [Bougdah, 2007].

## I.6. Utilisations

On peut citer son emploi comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le génie civil et comme catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière.

Elle est aussi utilisée dans l'industrie du papier, du textile, et du cuir comme sorbant adéquat dans l'épuration des eaux résiduaires contaminées par les métaux lourds mais et dans les produits cosmétiques [El Dib et al., 1978].

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse.

Parmi celle-ci, nous pouvons citer [Gadelle et al., 2001 ; Missana et al., 2004] :

# Chapitre I : Généralités sur la bentonite

---

- le rôle des argiles, dans les sols contaminés, dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (rétention du  $^{137}\text{Cs}$  après l'accident de Tchernobyl),
- leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols,
- le rôle de barrières d'étanchéité dans les décharges.

D'autres utilisations reposant sur les facultés d'adsorption [Andrianarisoa, 1979] :

- comme adjuvant pour nourriture animale,
- comme dégraissant et décolorant,
- pour les boues de forages,
- pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injection de ciment,
- pour la fabrication des moules de fonderie.

# **Chapitre II**

## **Caractérisation de la bentonite**

# Chapitre II : Caractérisation de la bentonite

---

## II.1. Introduction

La première phase du travail expérimental a consisté en la caractérisation de l'échantillon d'argile en notre possession. La bentonite choisie provient de la région de maghnia à l'ouest de l'Algérie. Cette argile se présente sous la forme d'une poudre douce au toucher et de coloration blanche.

Le choix de cette argile nous a été fixé essentiellement par sa disponibilité en Algérie, par son pouvoir sorptionnel remarquable et par son faible coût de revient.

**LA caractérisation a été faite à l'école nationale polytechnique.**

## II.2. Caractérisation physico-chimique et structurale de la bentonite à l'état naturel

### II.2.1 Capacité d'échange total et des cations échangeables

Les argiles présentent, comme de nombreuses autres substances (résines, gels colloïdaux, ... etc.), des propriétés d'échange. Ces propriétés de sorption sont directement liées à la structure des composés, en particulier à l'existence de lacunes ou d'espaces vides conduisant à une surface spécifique élevée.

Les argiles peuvent fixer tous les cations. Cependant, il existe un certain ordre d'affinité lié à la fois à la taille et à la charge des ions.

L'argile est caractérisée par deux grandeurs essentielles :

- la capacité d'échange total (T),
- la teneur en cations échangeables (S).

(T) est la quantité maximale de cations que peut fixer l'argile. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 g de produit,

(S) est la quantité totale des cations effectivement retenus. Elle s'exprime aussi en milliéquivalents pour 100 g de produit. Nous avons toujours  $T \geq S$ .

La connaissance de tels facteurs est très importante:

**En géologie :** l'état de saturation d'une argile renseigne sur ses origines et sur les conditions de sa formation.

**En agronomie :** la fertilisation des sols est basée sur la fixation par la fraction argileuse de certains ions facilement assimilables par les plantes ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ , ...etc.).

**En céramique :** la nature du cation échangeable d'une argile influe sur sa plasticité.

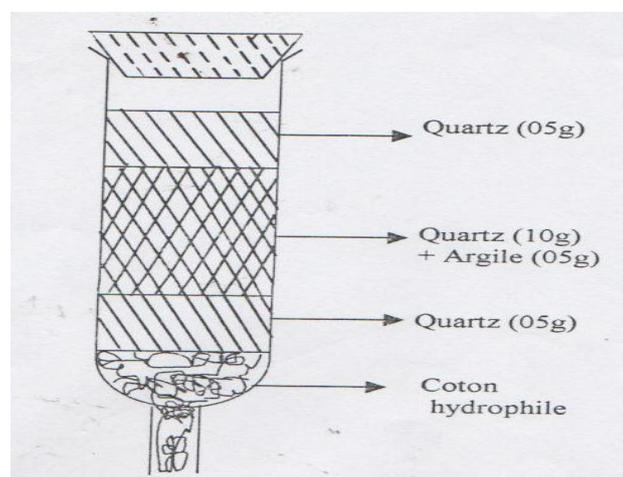
## Chapitre II : Caractérisation de la bentonite

### a. Principe de la méthode

La détermination de la capacité d'échange total et des cations échangeables nécessite une extraction des cations sorbés sur l'argile. L'échantillon est soumis à une percolation à l'aide d'une solution normale tamponnée d'un sel neutre. Ce sel va se fixer sur l'échantillon et déplacer les cations sorbés qu'il suffira de recueillir et de doser.

Après élimination de l'excès de ce sel, l'opération est suivie d'une seconde percolation à l'aide d'un second sel qui déplacera le précédent et qui sera dosé pour la connaissance de la capacité d'échange totale.

La méthode utilisée est celle de SCHOLLEN BERGER dans [Pelloux, 1971]. Cette méthode consiste à déplacer tous les cations par une solution normale d'acétate d'ammonium (pH = 7) dont l'excès est éliminé par une solution d'alcool éthylique à 95%. Dans la seconde percolation, le sel utilisé est le chlorure de potassium 1N. La colonne de percolation est schématisée par la figure II.1.



**Figure II.1 : Colonne de percolation [Pelloux, 1971]**

Les éléments décelés lors de la première percolation sur l'échantillon de bentonite sont:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ . Ces éléments ont été dosés par absorption atomique. L'ammonium recueilli, au cours de la seconde percolation, est distillé dans

## Chapitre II : Caractérisation de la bentonite

---

un appareil de BUCKIE et recueilli dans une solution d'acide borique. Le borate d'ammonium formé est titré par l'acide sulfurique.

### b. Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1. : Capacité d'échange total et des cations échangeables de l'échantillon de bentonite**

Elément	Quantité (meq/100g de produit sec)
Na <sup>+</sup>	36,35
Mg <sup>++</sup>	28,26
Ca <sup>++</sup>	72,58
K <sup>+</sup>	5,09
S (teneur en cations échangeables)	142,28
T (Capacité d'échange total)	144,10

La détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange total a mis en évidence les éléments échangeables. Le calcium est l'élément échangeable prépondérant (72,58 meq/100g de produit sec) (tableau II.1). Cette quantité est 2,6 fois plus grande que celle du magnésium (28,26 meq/100g de produit sec). Pour les cations monovalents, nous constatons que Na<sup>+</sup> est en quantité 7,14 fois plus importante que K<sup>+</sup>. Le calcium et le sodium sont donc les éléments échangeables prépondérants dans cette argile.

### II.2.2.Composition chimique

Les résultats de l'analyse chimique effectuée (tableau II.2) montrent que l'échantillon argileux est un silicate à tendance alumino-calcique. La valeur du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de l'argile est élevée (4,64). Cela peut s'expliquer par la forte teneur en SiO<sub>2</sub>. Ce rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est l'indice caractéristique de présence de montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5.

## Chapitre II : Caractérisation de la bentonite

Tableau II.2. Composition chimique (% massique ) de l'argile à l'état naturel

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	PAF
66,00	14,20	3,86	3,00	2,42	1,42	1,30	0,34	0,03	0,07	<0,1	7,01

### II.2.3. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique de notre échantillon s'est faite par sédimentométrie qui est une méthode dynamique permettant la séparation des fractions de diamètre inférieur à 50 $\mu$ m. Son principe est basé sur la dispersion puis sur la précipitation des particules argileuses au sein d'un fluide. La méthode utilisée est la méthode de la pipette dite de ROBINSON (figure II.2). Cette dernière entraîne par aspiration les particules se trouvant au voisinage du plan des orifices. Elle permet de prélever un volume quelconque de suspension à la profondeur désirée sans mettre en mouvement les tranches situées à d'autres profondeurs et qui auraient pu être entraînées par turbulence dans le cas d'une pipette normale.

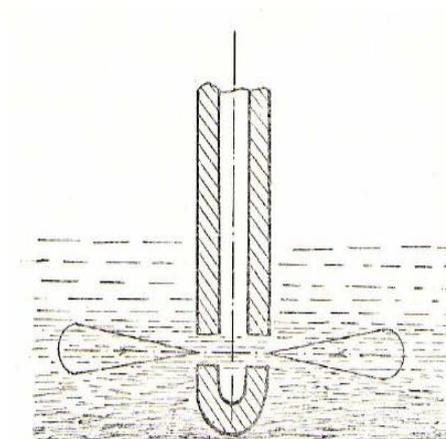


Figure II.2 : Pipette de ROBINSON [Pelloux, 1971].

## Chapitre II : Caractérisation de la bentonite

L'analyse commence par la dispersion par agitation de 10 g d'argile tamisée à 1mm dans 150 ml d'eau distillée et 11 ml d'un défloculant qui est le pyrophosphate de sodium à 4%. La suspension obtenue est alors portée à ébullition. Après refroidissement, les fractions granulométriques sont alors prélevées à des intervalles de temps connus et des profondeurs bien définies.

Il est à noter que ces deux facteurs (temps et profondeur) dépendent des dimensions des particules de la fraction. Signalons qu'il existe des tableaux indiquant les hauteurs de prélèvement ainsi que les temps correspondants [Charlot, 1966].

Après séchage à 105-110°C des différentes tranches prélevées, nous calculons, pour chacune d'elles, la teneur en % à l'aide de la formule suivante :

$$X(\%) = \frac{(m - 0.0066).V_0.100}{M.V} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

M : Masse de l'échantillon (g),

m : Masse de la fraction après séchage (g),

V : Volume prélevé (ml),

0,0066 : Masse du défloculant utilisé (g),

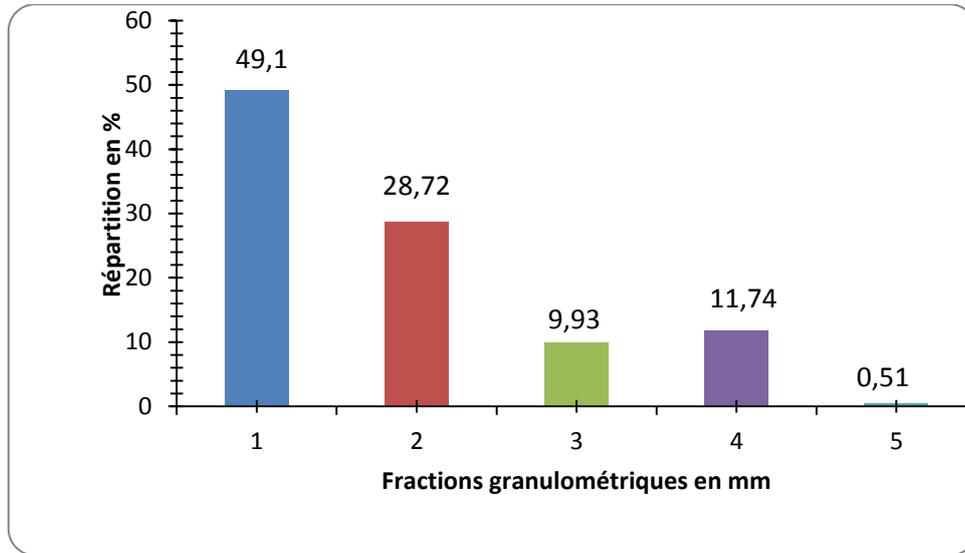
V<sub>0</sub> : Volume de la suspension dans le cylindre (ml).

Le tableau II.3 et la figure II.3 mettent en évidence les résultats obtenus.

**Tableau II.3 : Composition granulométrique de l'échantillon d'argile.**

Echantillon d'argile	Répartition des particules argileuses en % en fonction de leurs dimensions en mm				
	<10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup> - 5.10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup> - 6.10 <sup>-2</sup>	6.10 <sup>-2</sup>
<b>Répartition en %</b>	49,10	28,72	9,93	11,74	0,51
<b>Fractions</b>	1	2	3	4	5

## Chapitre II : Caractérisation de la bentonite



**Figure II.3 : Composition granulométrique de l'échantillon d'argile.**

A travers ces résultats, nous voyons que la fraction inférieure à 0,001 mm prédomine (49,10%). Nous pouvons expliquer cela par la structure phylliteuse de l'argile. Les liaisons entre les couches ou groupes de couches peuvent être facilement détruites par certains facteurs comme l'adsorption d'eau, par exemple. Un tel phénomène conduit alors à l'obtention de particules plus fines qui s'hydratent mieux. La suspension obtenue est alors plus stable.

Les bentonites de ROUSSEL et DAR-EMBAREK donnent, quant à elles, une fraction inférieure à 0,001 mm de 56,44 et 49,80% respectivement. Notre bentonite n'est pas éloignée de celles-ci en termes de granulométrie.

Le diamètre de la sphère équivalente «  $d_p$  », ayant la même surface que la particule argileuse, est défini par formule ci-dessous :

$$d_p = \frac{\sum X_i}{\sum \frac{X_i}{d_i}} \quad (\text{II.2})$$

## Chapitre II : Caractérisation de la bentonite

---

Avec :

$X_i$ , la fraction massique de produit recueilli entre deux tamis consécutifs,

$d_i$ , le diamètre égal à la moyenne arithmétique de deux diamètres  $d_a$  consécutifs,

Le résultat obtenu est :  $dp=1,47\mu m$

### II.2. 4. La surface spécifique

#### a. Choix de la méthode

La détermination de la surface spécifique de l'échantillon utilisé a été réalisée par la méthode B.E.T (Brunauer-Emmet-Teller) à l'aide d'un appareil, l'analyseur microméritics, modèle TRISTAR 3000.

#### b. Principe de la méthode

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Brunauer, Emmet et Teller (BET) ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote. Les surfaces mesurées par adsorption d'azote correspondent aux surfaces externes car l'azote n'a pas accès aux espaces interfoliaires. La surface accessible à l'azote va dépendre de la texture et de la taille des particules des matériaux. Cette technique consiste à injecter un volume  $V_1$  d'azote gazeux, jusqu'à une pression  $P_0$ , dans une enceinte maintenue à  $-196^\circ\text{C}$  et contenant l'échantillon de poudre à étudier.

Comme la température du milieu est proche de la température de condensation de l'azote, ce dernier va s'adsorber sous forme liquide à la surface de la poudre. La pression d'azote dans l'enceinte va alors diminuer jusqu'à une pression d'équilibre  $P_1$ .

## Chapitre II : Caractérisation de la bentonite

### c. Résultats expérimentaux

Une quantité d'échantillon a été dégazée à 200°C pendant 24 heures sous un vide poussé. Une isotherme a été alors obtenue à la température de l'azote liquide (77,3K) (figure II.4). La surface spécifique a été calculée en utilisant la méthode BET, dans le domaine  $0,02 \leq P/P_0 \leq 0,35$ .

Ce calcul de la surface spécifique s'est basé sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement (figure II.4) ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé (dans notre cas de l'azote) en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

La surface spécifique est calculée d'après l'équation BET ci-dessous [Chitour, 2004] :

$$\frac{1}{Q \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{Q_m \cdot C} + \frac{C-1}{Q_m \cdot C} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

Avec :

$Q$  : la quantité adsorbée (mmol/g),

$Q_m$  : la quantité d'une monocouche (mmol/g),

$C$  : la constante caractéristique du couple adsorbat-adsorbant, liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction de l'adsorbat,

$P_0$  : la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience (mmHg),

Le tracé de la droite  $\frac{1}{Q \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)}$  en en fonction de  $\left( \frac{P}{P_0} \right)$  de pente  $\frac{C-1}{Q_m \cdot C}$

et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot C$ , conduit à la détermination de  $Q_m$  et de  $C$  (figure II.5).

La surface spécifique  $S_{BET}$  est alors calculée à partir de  $Q_m$  par l'équation suivante :

$$S_{BET} = Q_m N_a \delta \quad (II.4)$$

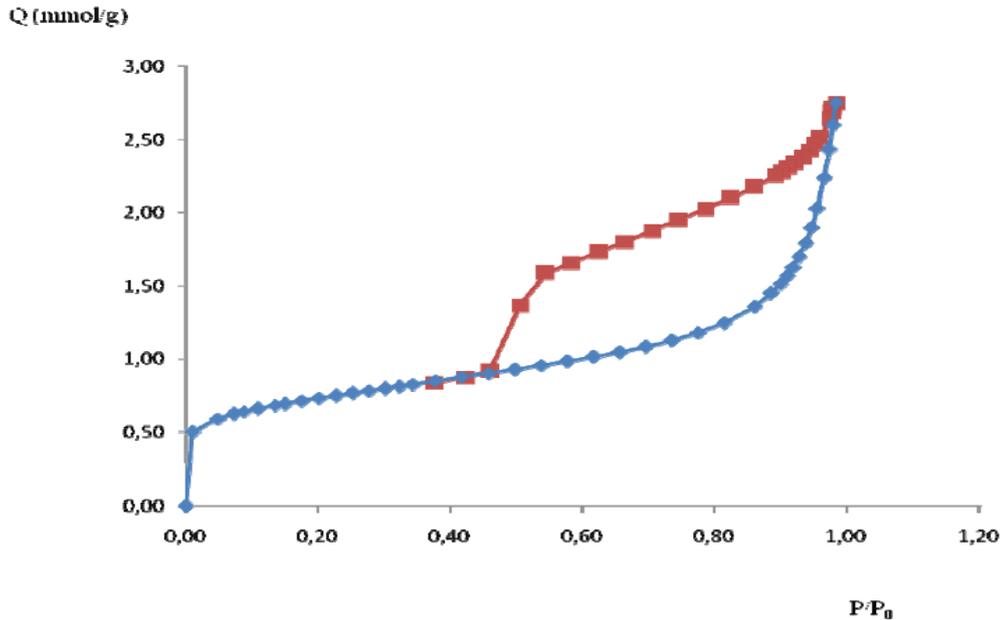
Avec :

$Q_m$  : la quantité d'une monocouche (mmol/g),

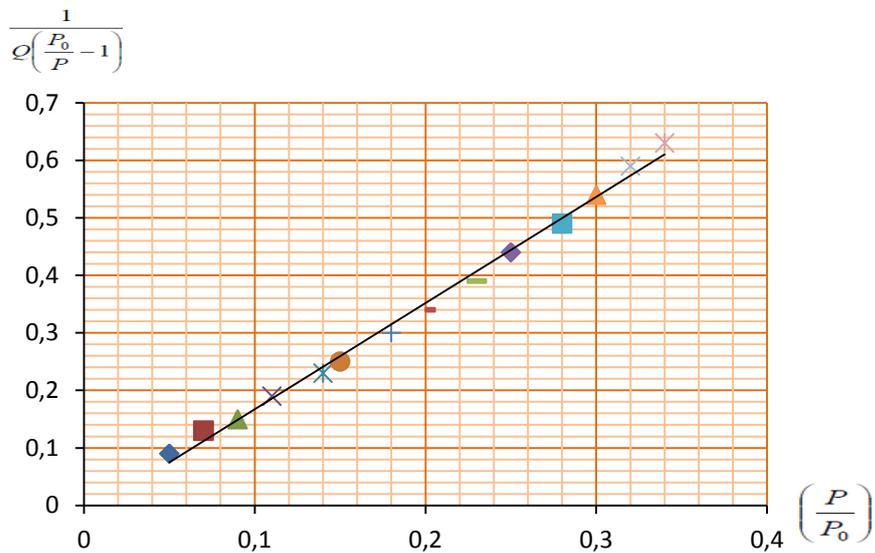
$N_a$  : Nombre d'Avogadro  $6,022 \cdot 10^{23}$  (molécules/mol),

# Chapitre II : Caractérisation de la bentonite

$\delta$  : L'aire de la section transversale occupée par chaque molécule de gaz adsorbé (azote). La molécule d'azote est caractérisée par une surface de  $16,2 \text{ \AA}^2$ .



**Figure II.4. : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite.**



**Figure II.5 : Transformée de BET.**

L'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot C$  nous donne une valeur de -0.017. La détermination de la pente de cette droite donne une valeur  $(C-1)/Q_m \cdot C$  égale à 1,845. Nous obtenons alors  $C = -107,53$  et  $Q_m = 0.547 \text{ mmol/g}$ .

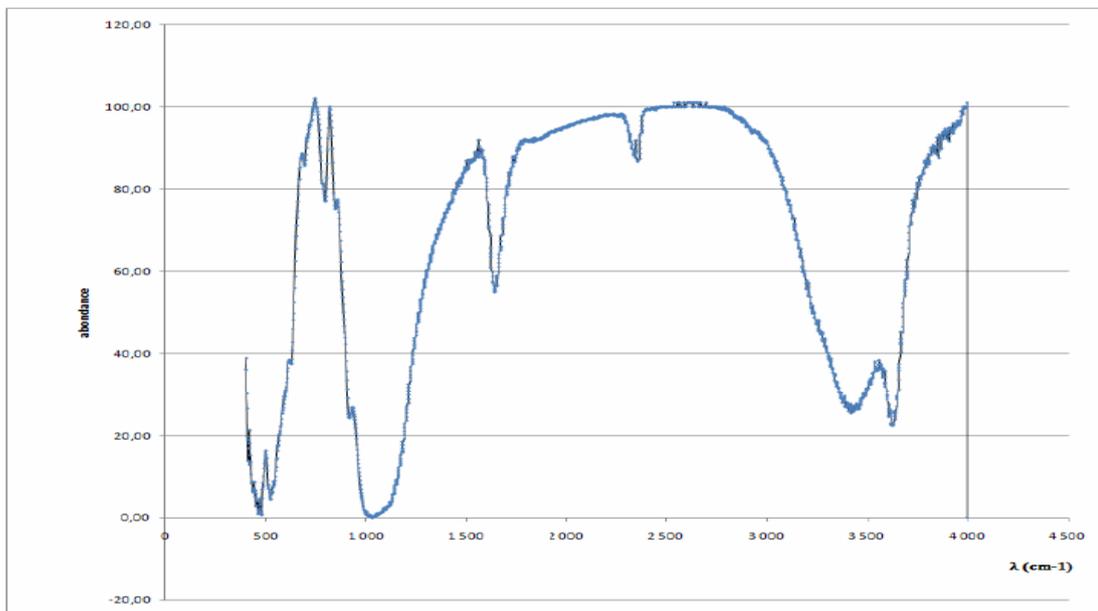
La surface spécifique, calculée par l'équation II.4, est égale à :

# Chapitre II : Caractérisation de la bentonite

$$S_{BET} = 53,36 \text{ m}^2/\text{g}$$

## II.2.5. Analyse infrarouge

L'étude par spectroscopie Infrarouge de l'argile, effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 577, entre 4000 et 200  $\text{cm}^{-1}$  peut fournir des renseignements très précieux sur les substitutions susceptibles d'exister dans l'échantillon (figure II.6).



**Figure II.6. : Spectre Infrarouge de la bentonite naturelle.**

Cette analyse nous a permis de mettre en évidence la présence d'impuretés comme la calcite, le quartz. La calcite se manifeste sur notre spectre par des épaulements entre 730 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ . La silice libre cristallisée associée à des silicates sera difficile à mettre en évidence par IR. En effet, la bande d'absorption principale des liaisons Si-O de l'échantillon d'argile se situant aux environs de 1000  $\text{cm}^{-1}$  est beaucoup plus large dans les silicates en feuillets que dans la silice libre. Elle masque donc celle qui correspond à  $\text{SiO}_2$ . Le spectre montre deux bandes d'absorption situées entre 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$ . La première bande large est attribuée aux vibrations de valence des liaisons OH. La deuxième correspond à la déformation H-O-H des molécules d'eau adsorbées. Le spectre de notre échantillon fait apparaître un épaulement à 3600  $\text{cm}^{-1}$ .

## Chapitre II : Caractérisation de la bentonite

---

Dans les montmorillonites, les vibrations Al (VI)-OH se manifestent à  $915\text{ cm}^{-1}$ . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'à environ de  $875\text{ cm}^{-1}$ . Sur le spectre enregistré, le déplacement de ce pic jusqu'à  $900\text{ cm}^{-1}$  pourrait être attribué à la teneur non négligeable en aluminium de notre échantillon. La bande de la région Si-O-M<sup>VI</sup> (La notation M (VI) désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique) apparaît vers  $540\text{ cm}^{-1}$  sous forme d'épaulement. La bande de vibration de la liaison Si-O-Al<sup>VI</sup> n'apparaît que peu dans notre échantillon, ce qui semble confirmer une faible substitution du silicium en site tétraédrique.

**Chapitre III**

**Adsorption du phénol  
sur la bentonite  
naturelle**

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

---

Dans cette partie du travail, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres (le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration initial de l'adsorbat, l'agitation et la température) sur le processus d'adsorption du phénol sur la bentonite naturelle de Maghnia.

La détermination de la concentration résiduelle en phénol a été déterminée par spectrophotométrie UV/visible (spectrophotomètre Jenway 67séries).

Cette méthode est basée sur la capacité des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Son principe repose sur la loi de Beer-Lambert (équation III.1) qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration [Meyer et al., 1996]. En effet, si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu.

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon . I . C \quad (\text{III.1})$$

Avec :

A : Absorbance (%),

I<sub>0</sub>: intensité du faisceau incident,

I: intensité du faisceau émergent de la solution,

ε: Coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm),

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

C: concentration de la solution à analyser.

La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire d'établir au préalable une courbe d'étalonnage  $A = f(C)$ .

### III.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption du phénol

Nous avons effectué un balayage d'une solution de phénol entre deux longueurs d'onde (250 et 300nm), le maximum d'absorbance a été trouvé pour une longueur d'onde de 270 nm (figure III.1).

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

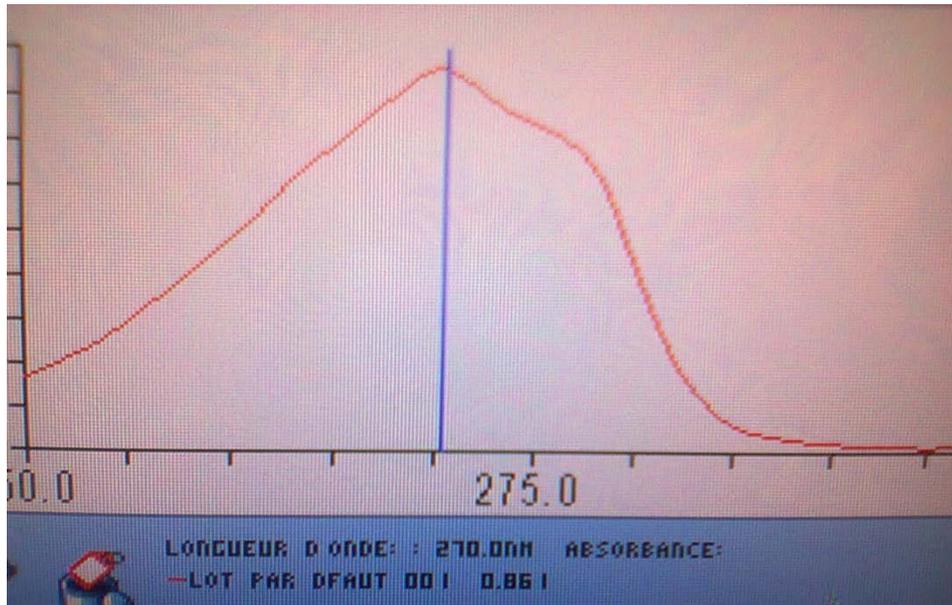


Figure III.1 : Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale du phénol.

### III.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir d'une solution mère de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , nous avons préparé par dilution des solutions phénoliques de différentes concentrations (10, 20, 30, 40, 50 et  $60 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Les résultats obtenus par spectrométrie UV/Visible sont schématisés par la courbe de la figure III.2.

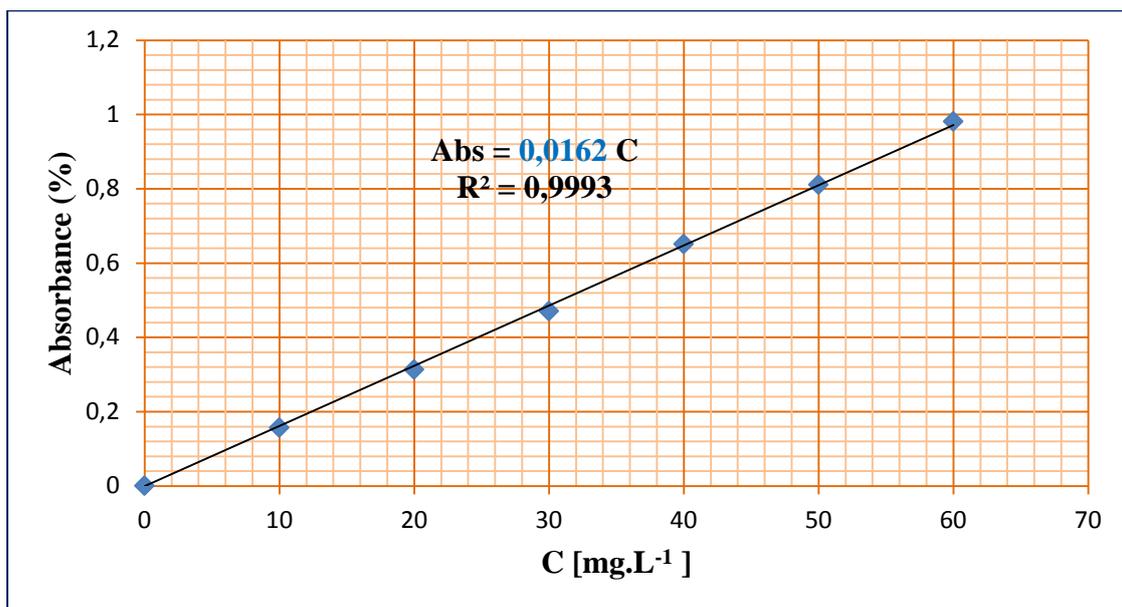


Figure III.2. : Courbe d'étalonnage du phénol.

# Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

---

Cette courbe nous servira à déterminer les concentrations résiduelles de phénol après contact avec la bentonite.

## III.3 Adsorption du phénol sur l'argile

Afin de définir la capacité sorptionnelle de l'argile vis-à-vis du phénol, différents paramètres pouvant influencer le contact solide-liquide ont été étudiés.

Les conditions opératoires ont été choisies par rapport à d'autres travaux antérieurs. Avant de l'analyse par UV/visible, les échantillons ont été centrifugés à une vitesse maximale de 4000tr/min et filtrés par la suite.

### III.3.1 Effet du temps de contact

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre, différents temps de contact ont été choisis entre 5 et 180 min, et ce pour plusieurs concentrations en phénol (10, 20, 30, 50, 100 mg.L<sup>-1</sup>).

L'argile utilisée de coloration blanche a été réduite à une granulométrie de 100µm après séchage. Avant d'être mise en contact avec les différentes solutions, l'argile a été de nouveau séchée sous une température de 105°C afin d'éliminer l'eau de mouillage.

Les conditions opératoires choisies sont les suivantes :

- Volume de la solution phénolique : V = 50 mL,
- Masse de l'adsorbant : m = 0,1 g,
- Température : T = ±22°C,
- Vitesse d'agitation : w = 500 tr.min<sup>-1</sup>,
- Temps de contact : 5 à 180 min.

La capacité d'adsorption de l'argile a été calculée sur la base de l'équation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} * V \quad (\text{III.2})$$

Avec :

q : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg.g<sup>-1</sup>),

C<sub>0</sub> : concentration initiale du soluté (mg.L<sup>-1</sup>),

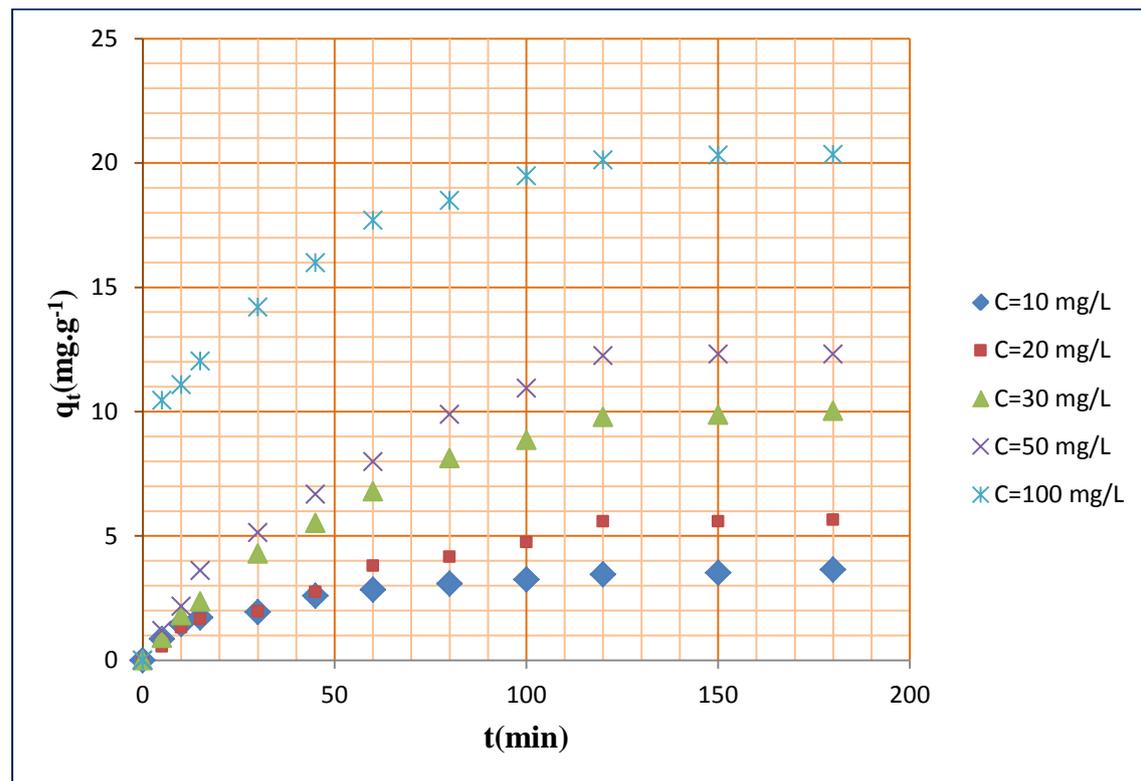
## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

$C$  : concentration résiduelle du soluté à l'instant  $t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$V$  : volume de la solution de l'adsorbât (L),

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

Les résultats obtenus sont mis en évidence par les courbes de la figure III.3.



**Figure III.3. : Cinétique d'adsorption du phénol sur la bentonite naturelle à différentes concentrations ( $m=0,1\text{g}$ ,  $w=500\text{tr/min}$ ,  $V=50\text{mL}$ ,  $T=\pm 22^\circ\text{C}$ ).**

Les courbes obtenues pour les différentes concentrations ont la même allure. Nous distinguons trois zones d'adsorption.

A titre d'exemple, pour une concentration initiale de  $100\text{mg.L}^{-1}$ , entre 0 et 5 min, près de 21% de phénol ont été éliminés. Entre 5 et 100 min, près de 24% de phénol ont été adsorbés. Nous remarquons que pour un laps de temps plus long la bentonite a tendance à moins bien retenir le phénol, le phénomène d'adsorption est en phase de ralentissement. Entre 100 et 180 min, moins de 3% de phénol sont retenus, le phénomène d'adsorption a atteint son équilibre.

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

---

En outre, nous remarquons que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol.

Pour les différentes concentrations, le temps d'équilibre est atteint au bout de 120 minutes.

### a) Détermination de l'ordre de la réaction

Pour déterminer l'ordre de la réaction, deux modèles cinétiques ont été appliqués.

#### a.1) Modèle de pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren, [1898] propose un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes.

L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité adsorbée  $q_t$ , soit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{III.3})$$

Où

- $k_1$  : constante cinétique de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),
- $q_t$  : capacité d'adsorption au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$  d'adsorbant sec),
- $q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$  d'adsorbant sec),
- $t$  : temps (min).

L'intégration de l'équation (III.3) aux conditions limites ( $q_t = 0$  quand  $t = 0$  et à  $t=t_e$ ,  $q_t=q_e$ ) donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} * t \quad (\text{III.4})$$

Avec

- $k_1$  : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),
- $q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),
- $q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

L'application de ce modèle aux données expérimentales aboutit aux graphes suivants (figures III.4 et III.5) :

# Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

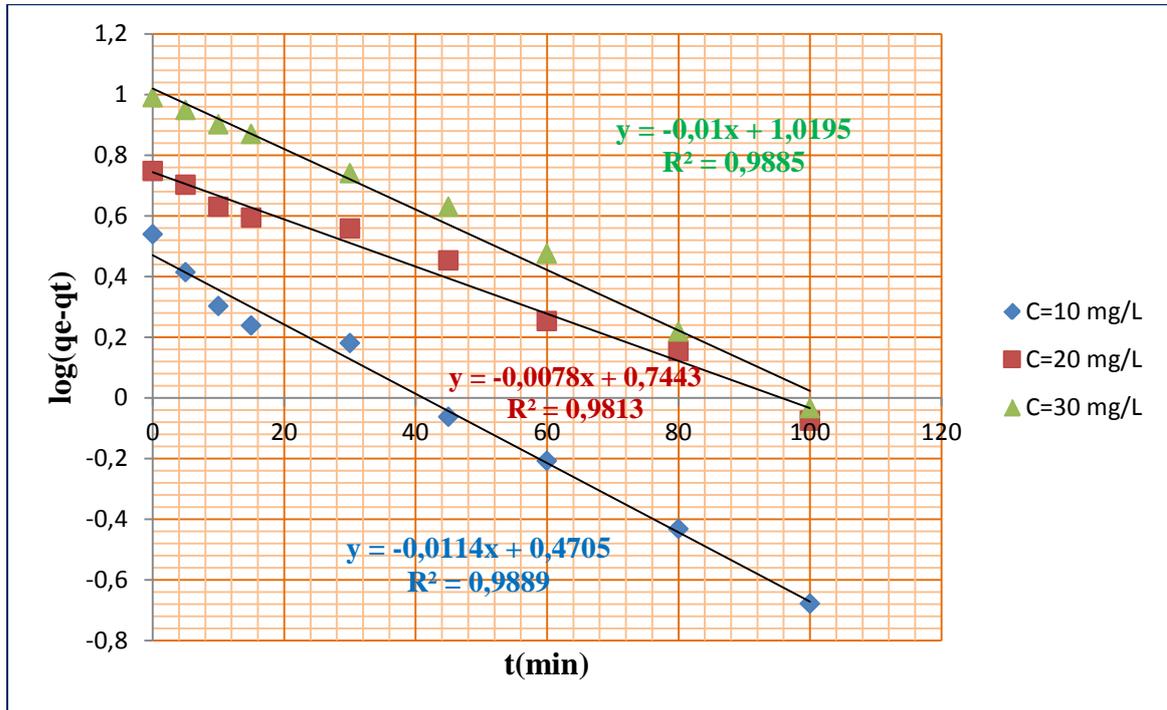


Figure III.4 : Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre ( $C=10, 20, 30$  mg.L<sup>-1</sup>).

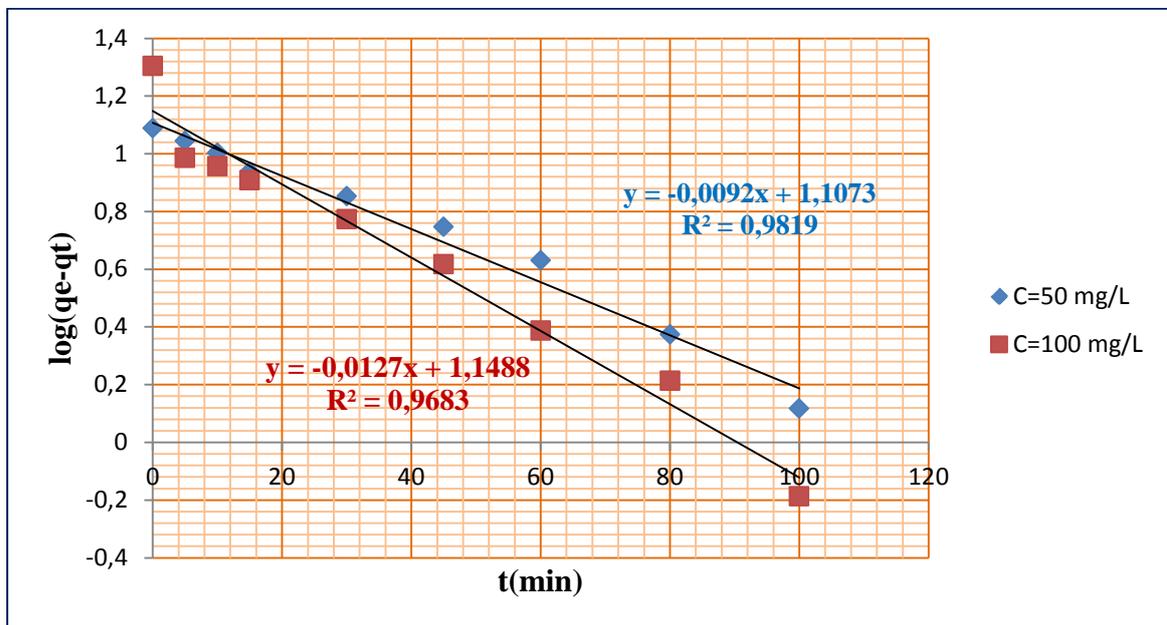


Figure III.5 : Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre ( $C=50, 100$ mg.L<sup>-1</sup>).

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

### a.2) Modèle pseudo–deuxième ordre

L'équation du second ordre est souvent utilisé avec succès pour décrire la cinétique de la réaction fixation des polluants sur l'adsorbant [Ho et Mckay, 1998]. Ce modèle de second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (III.5)$$

L'intégration de l'équation (III.5) donne la relation :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (III.6)$$

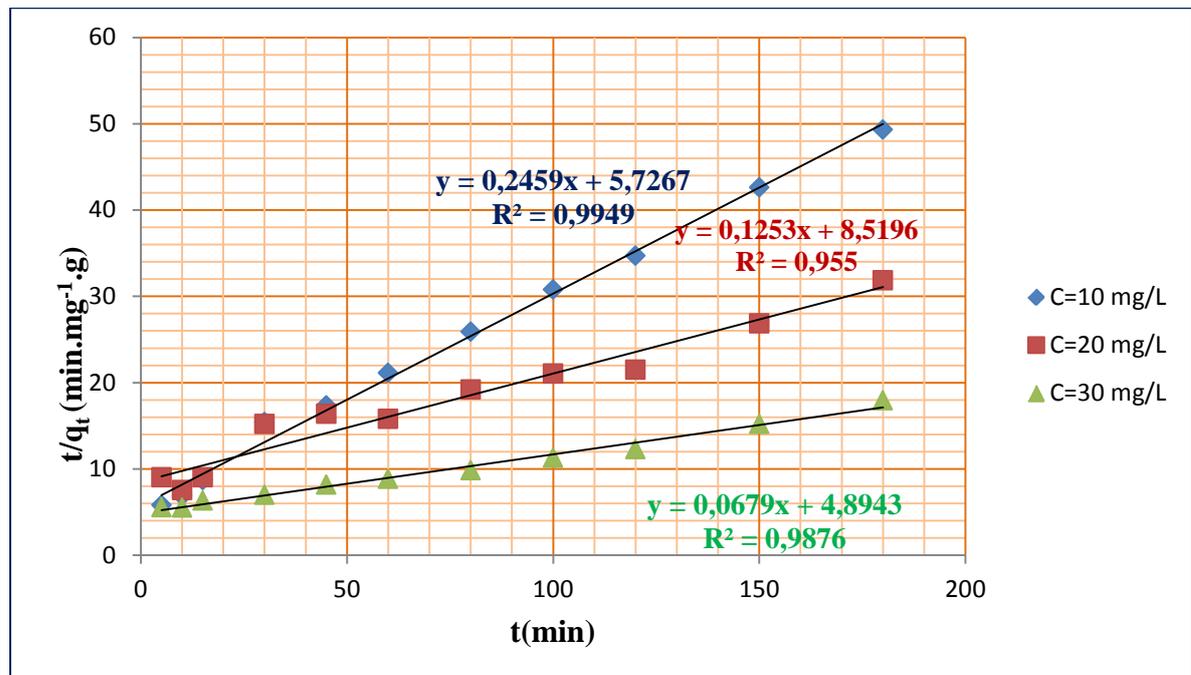
Avec

$k_2$  : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),

$q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  d'adsorbant sec),

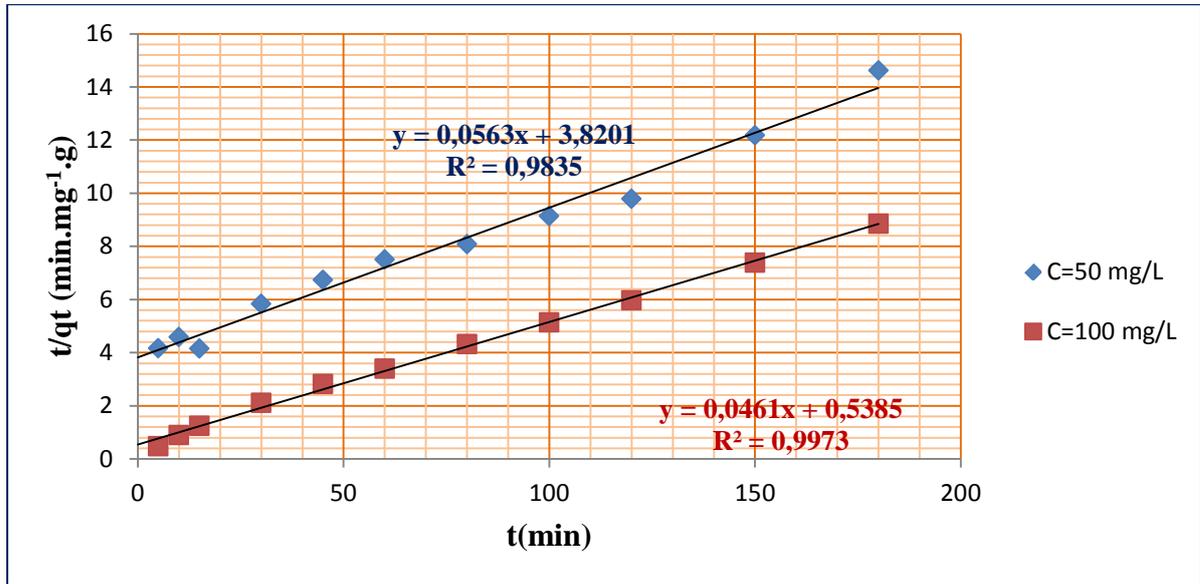
$q_e$  : quantité d'adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  d'adsorbant sec).

L'application de ce modèle aux données expérimentales aboutit aux graphes suivants (figures III.6 et III.7) :



**Figure III.6 : Application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre ( $C=10, 20, 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).**

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle



**Figure III.7 : Application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre (C=50, 100 mg.L<sup>-1</sup>).**

Le tableau III.1 présente les différents paramètres des deux modèles cinétiques et ce pour les diverses concentrations utilisées.

**Tableau III.1 : Paramètres des deux modèles cinétiques.**

C (mg.L <sup>-1</sup> )	Pseudo premier ordre	Pseudo deuxième ordre
10	K <sub>1</sub> =0,026 R <sup>2</sup> =0,9889 q <sub>e,calculée</sub> = 2,95 q <sub>e,exp</sub> = 3,46	K <sub>2</sub> =0,0105 R <sup>2</sup> =0,9949 q <sub>e,calculée</sub> =4,07 q <sub>e,exp</sub> = 3,46
20	K <sub>1</sub> = 0,018 R <sup>2</sup> =0,9813 q <sub>e,calculée</sub> =5,55 q <sub>e,exp</sub> = 5,59	K <sub>2</sub> = 0,0018 R <sup>2</sup> =0,955 q <sub>e,calculée</sub> =7,98 q <sub>e,exp</sub> = 5,59
30	K <sub>1</sub> =0,023 R <sup>2</sup> =0,9885 q <sub>e,calculée</sub> =10,46 q <sub>e,exp</sub> =9,785	K <sub>2</sub> =0,009 R <sup>2</sup> =0,9876 q <sub>e,calculée</sub> =14,73 q <sub>e,exp</sub> =9,785
50	K <sub>1</sub> =0,021 R <sup>2</sup> =0,9819 q <sub>e,calculée</sub> =12,80 q <sub>e,exp</sub> = 12,255	K <sub>2</sub> =0,008 R <sup>2</sup> =0,9835 q <sub>e,calculée</sub> =17,76 q <sub>e,exp</sub> = 12,255
100	K <sub>1</sub> =0,029 R <sup>2</sup> =0,9683 q <sub>e,calculée</sub> =14,09 q <sub>e,exp</sub> = 20,125	K <sub>2</sub> =0,004 R <sup>2</sup> =0,9973 q <sub>e,calculée</sub> = 21,69 q <sub>e,exp</sub> =20,125

# Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

## b) Modélisation de la cinétique d'adsorption

Sur la base des différents paramètres intervenant dans les équations cinétiques utilisées, nous avons tenté de modéliser la courbe expérimentale, afin de définir le modèle cinétique qui correspond au mieux à l'adsorption du phénol sur la bentonite naturelle aux conditions opératoires choisies. Les résultats de cette modélisation sont présentés sur la forme des courbes des figures de III.8 à III.12.

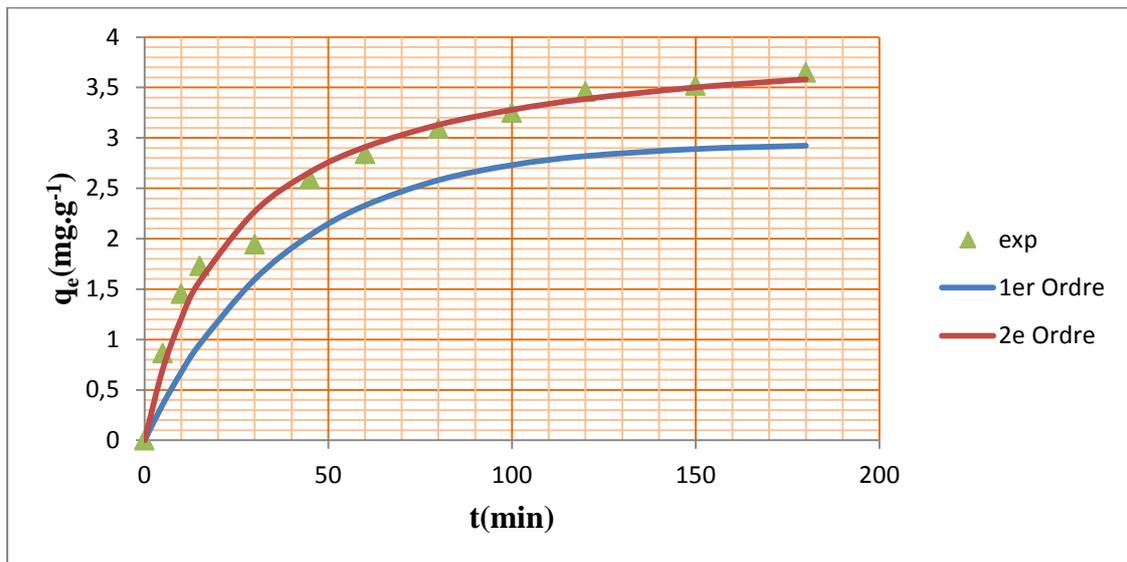


Figure III.8 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques (C=10mg.L<sup>-1</sup>).

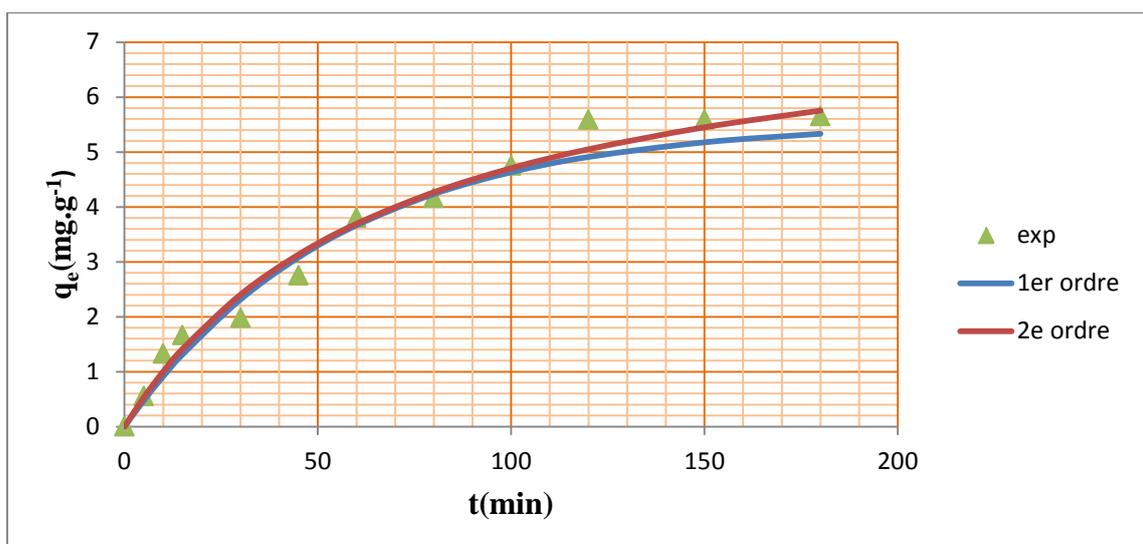


Figure III.9 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques (C=20mg.L<sup>-1</sup>).

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

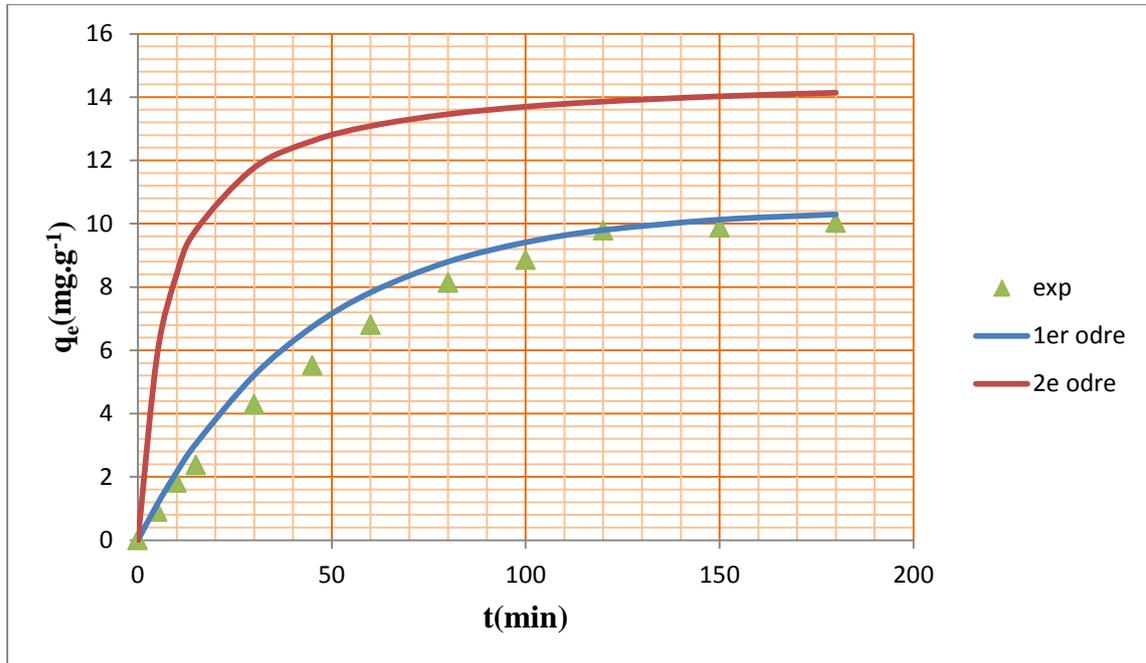


Figure III.10 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ( $C=30\text{mg.L}^{-1}$ ).

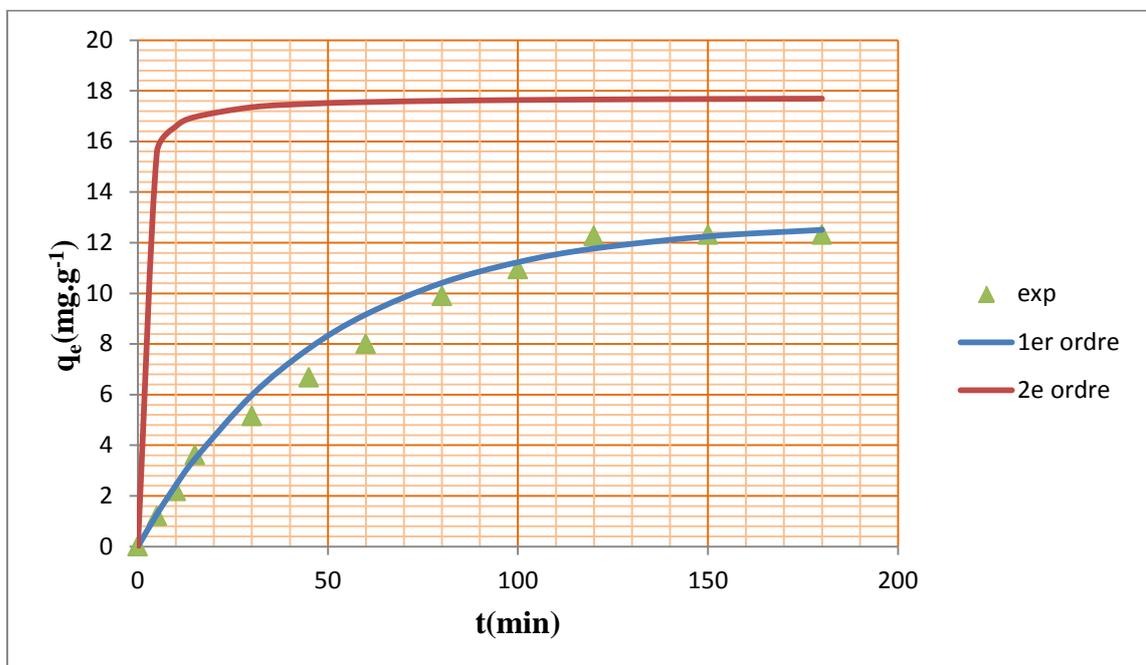
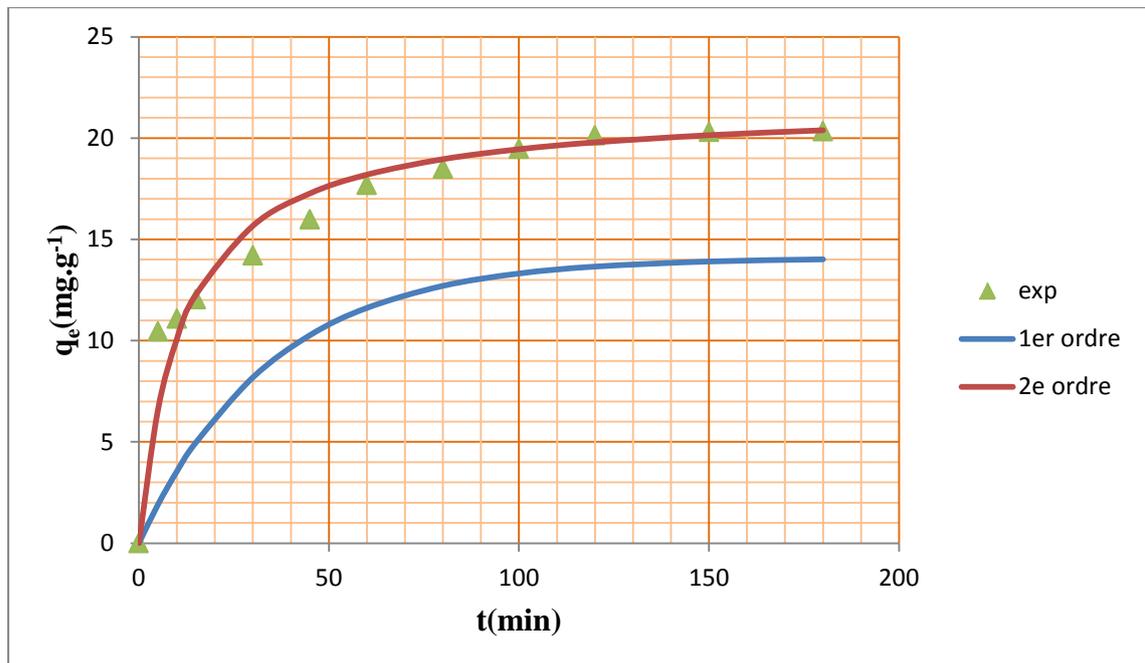


Figure III.11 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ( $C=50\text{mg.L}^{-1}$ ).

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle



**Figure III.12 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques (C=100mg.L<sup>-1</sup>).**

Sur les cinq concentrations en phénol utilisées, il semblerait que les deux modèles soient applicables : le pseudo second ordre pour les concentrations de 10,20 et 100mg.L<sup>-1</sup> et le pseudo premier ordre pour 30et 50 mg .L<sup>-1</sup>.

### III.3.2 Effet de la masse d'adsorbant

Pour déterminer l'influence de la masse de l'adsorbant sur le pouvoir de rétention de la bentonite, nous avons fait varier la quantité d'argile entre 0,1 et 2g. Les conditions opératoires suivantes ont été choisies :

- Volume de la solution phénolique : V = 50 mL,
- Concentration de l'adsorbât : C= 10, 20, 30,50 ,100 mg.L<sup>-1</sup>,
- Masse de l'adsorbant : m= 0,1, 0,2, 0,5 ,1 ,2 g,
- Température : T = ±22°C,
- Vitesse d'agitation : w = 500 tr.min<sup>-1</sup>,
- Temps de contact : 120 min.

# Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

Pour différentes masses d'adsorbant utilisées, l'efficacité d'adsorption a été calculée selon la formule suivante:

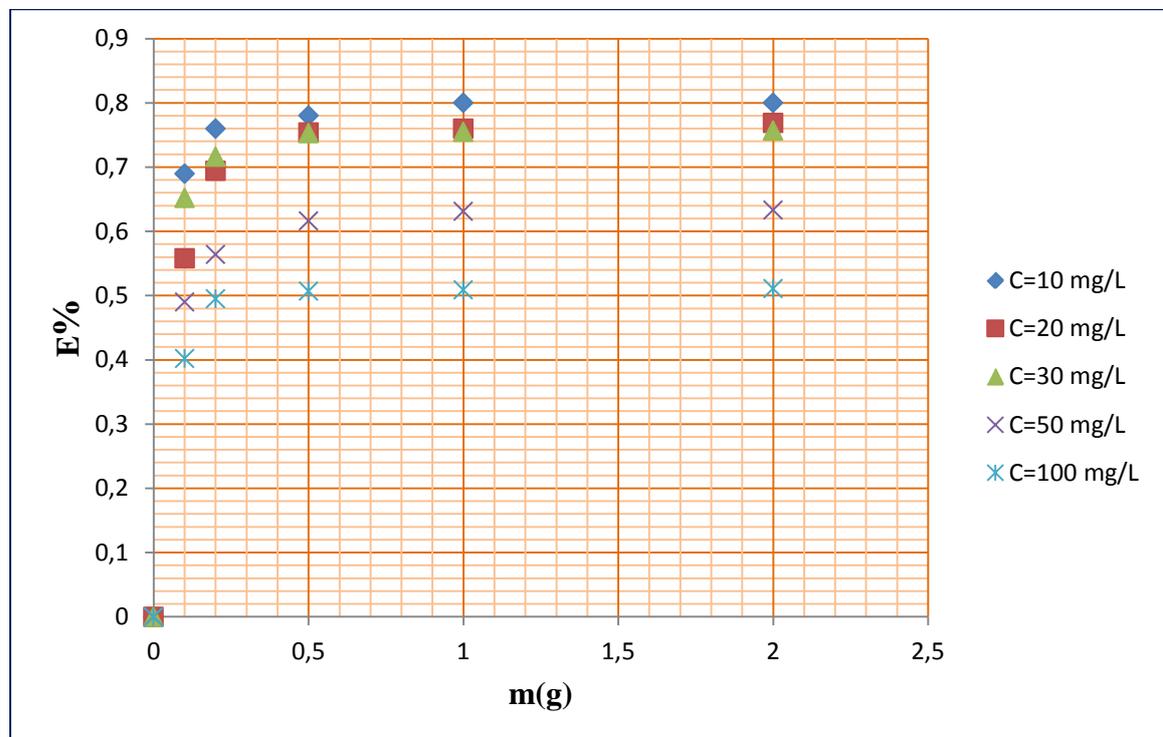
$$E\% = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \quad (III.7)$$

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbât ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$C_{eq}$  : concentration de l'adsorbât à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

E : efficacité de l'adsorption (%).

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.13



**Figure III.13 : Variation du taux d'élimination du phénol en fonction de la masse d'adsorbant ( $w=500\text{tr/min}$ ,  $T=\pm 22^\circ\text{C}$ ,  $V=50\text{mL}$ ).**

Nous remarquons que la capacité soptionnelle augmente avec la masse d'adsorbant jusqu'à une valeur de 0,5g. Au-delà, la masse n'a plus d'influence sur la quantité de phénol adsorbée.

### III.3.3. Détermination de l'isotherme d'adsorption

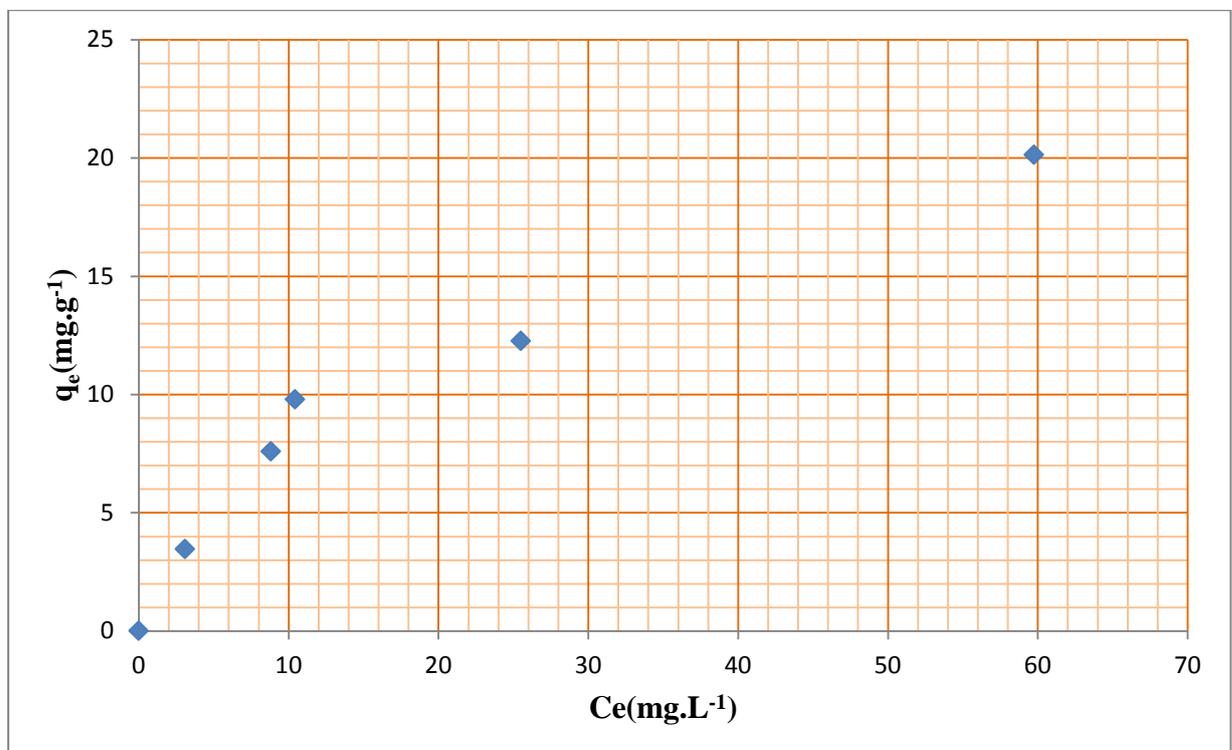
La détermination de l'isotherme d'adsorption du phénol sur l'argile s'est faite sur la base des conditions opératoires suivantes :

– Volume de la solution phénolique :  $V = 50 \text{ mL}$ ,

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

- Masse de l'adsorbant :  $m = 0,5 \text{ g}$ ,
- Concentration initiale de l'adsorbât :  $C_0 = 10, 20, 30, 50, 100. \text{ mg.L}^{-1}$ ,
- Température:  $T = \pm 22^\circ\text{C}$ ,
- Vitesse d'agitation :  $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$ ,
- Temps de contact : 120 min.

La représentation graphique de la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre ( $C_e$ ) aboutit au graphe de la figure III.14.



**Figure III.14 : Isotherme d'adsorption du phénol sur la bentonite**  
( $t=120\text{min}, W=500\text{tr/min}, T=\pm 22^\circ\text{C}, m=0,5\text{g}$ ).

L'isotherme obtenue est de type I.

### a) Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La modélisation a porté sur l'application de deux modèles : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

#### a.1) Modèle de Langmuir

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

Pour vérifier la validité du modèle de Langmuir, la courbe représentée sur la figure III.15, relative à la forme linéarisée du modèle de Langmuir, exprimée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m * b * C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{III.8})$$

Avec

$q_e$  : quantité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$q_m$  : capacité d'adsorption maximale ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$C_e$  : concentration d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$b$  : constante relative à l'énergie d'adsorption ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

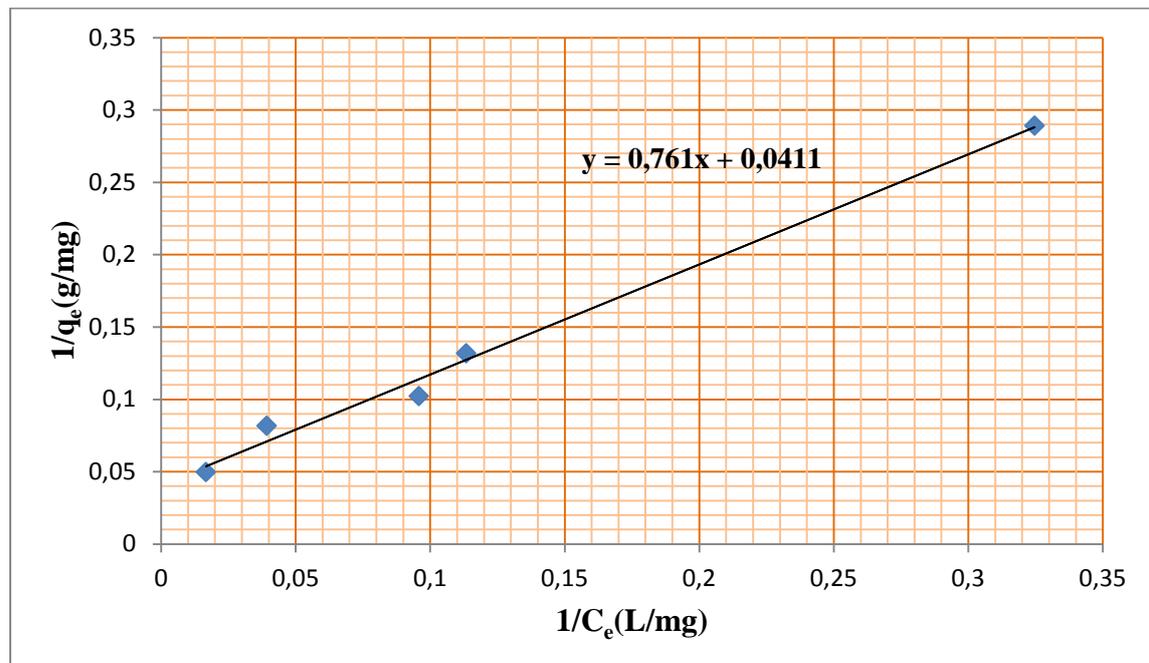


Figure III.15 : Transformée linéaire du modèle de Langmuir.

### a.2) Modèle de Freundlich

Pour vérifier la validité du modèle de Freundlich, nous avons tracé la courbe (figure III.16), relative à la forme linéarisée du modèle de Freundlich, exprimée par la relation suivante :

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (\text{III.9})$$

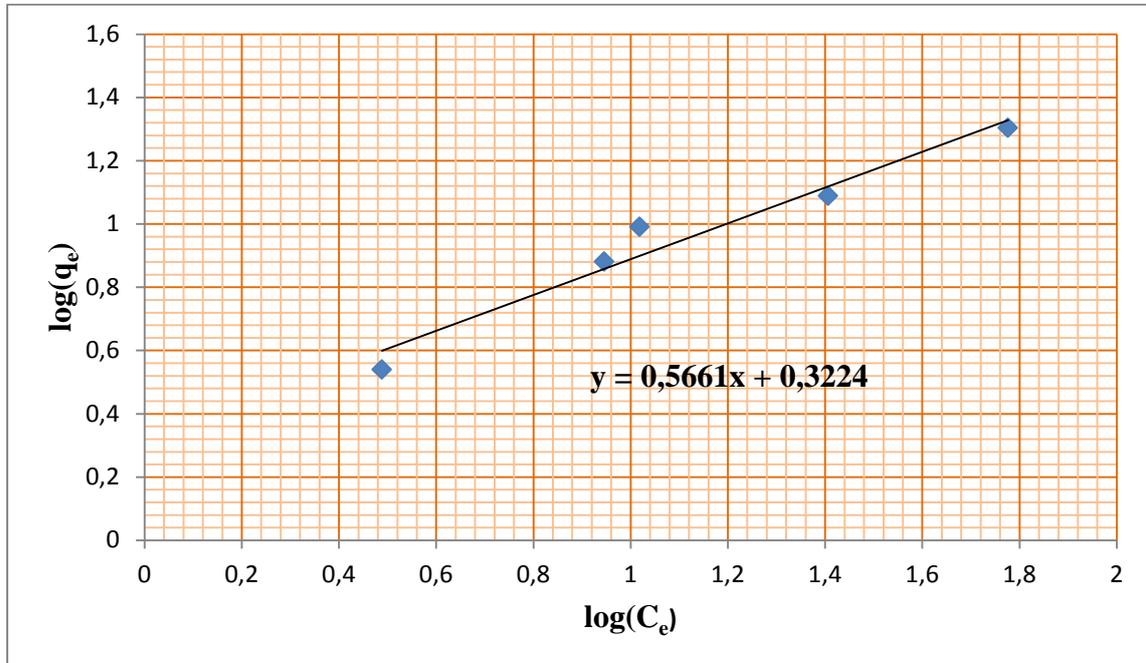
Avec

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

$C_e$  : concentration d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$K, n$  : constantes de Freundlich qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant.



**Figure III.16 : Transformée linéaire du modèle de Freundlich.**

Le tableau III.2 présente les différents paramètres déduits des deux modèles.

**Tableau III.2 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.**

Modèle	Caractéristiques	valeurs
Langmuir	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	24,33
	$b$ ( $\text{L.mg}^{-1}$ )	0,05
Freundlich	$K$	1,38
	$n$	1,76

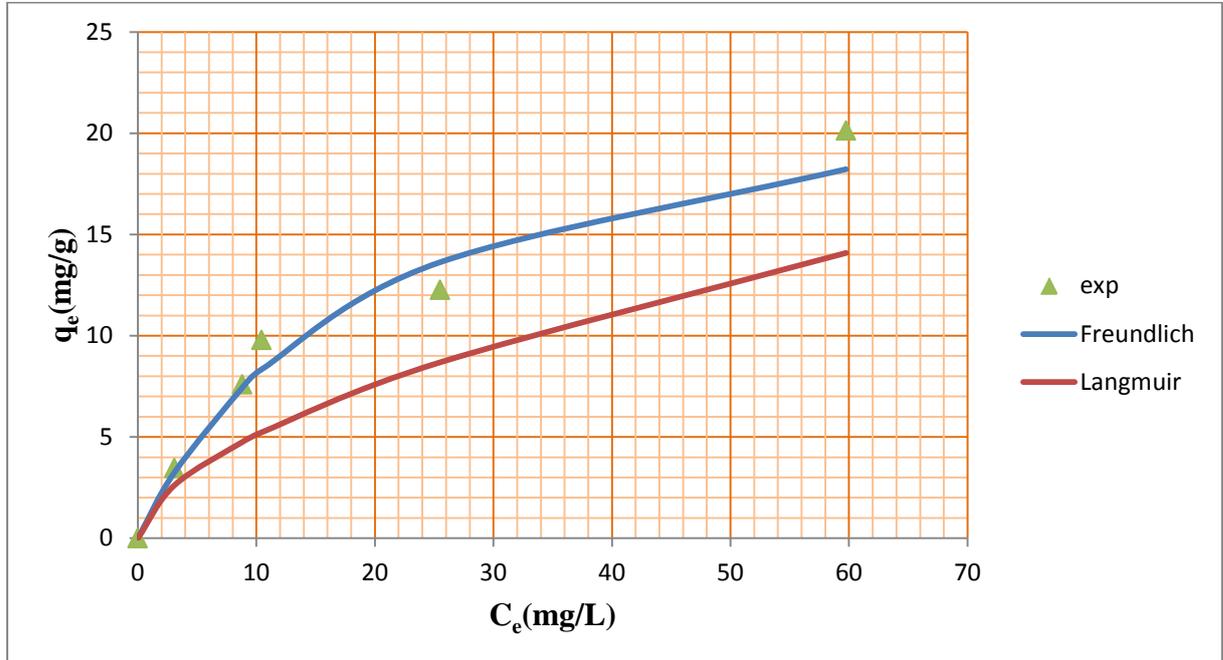
Sur la base de ces paramètres les équations théoriques des deux modèles peuvent être écrites comme suit :

$$\text{Langmuir} \quad q_e = 1,216 \frac{C_e}{1+0,05 \cdot C_e} \quad (\text{III.10})$$

$$\text{Freundlich} \quad q_e = 1,38 * C_e^{0,568} \quad (\text{III.11})$$

La comparaison entre ces modèles mathématiques et les données expérimentales conduit à la figure III.17.

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle



**Figure III.17: Simulation des résultats expérimentaux par les modèles théoriques.**

Le modèle de Freundlich serait celui qui décrit le mieux l'adsorption du phénol sur la bentonite utilisée.

### III.3.4 Effet de l'agitation

L'impact de ce paramètre sur la capacité sorptionnelle de la bentonite a été étudié sous les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution phénolique :  $V = 50$  mL,
- Masse de l'adsorbant :  $m = 0,5$  g,
- Concentration initiale de l'adsorbât :  $C_0 = 10$  et  $50$  mg.L<sup>-1</sup>,
- Température :  $T = \pm 22^\circ\text{C}$ .
- Vitesse d'agitation :  $w = 0, 100, 200, 300, 500$  tr.min<sup>-1</sup>,
- Temps de contact : 120 min.

Les résultats des essais effectués sont présentés par les figures III.18 et III.19.

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

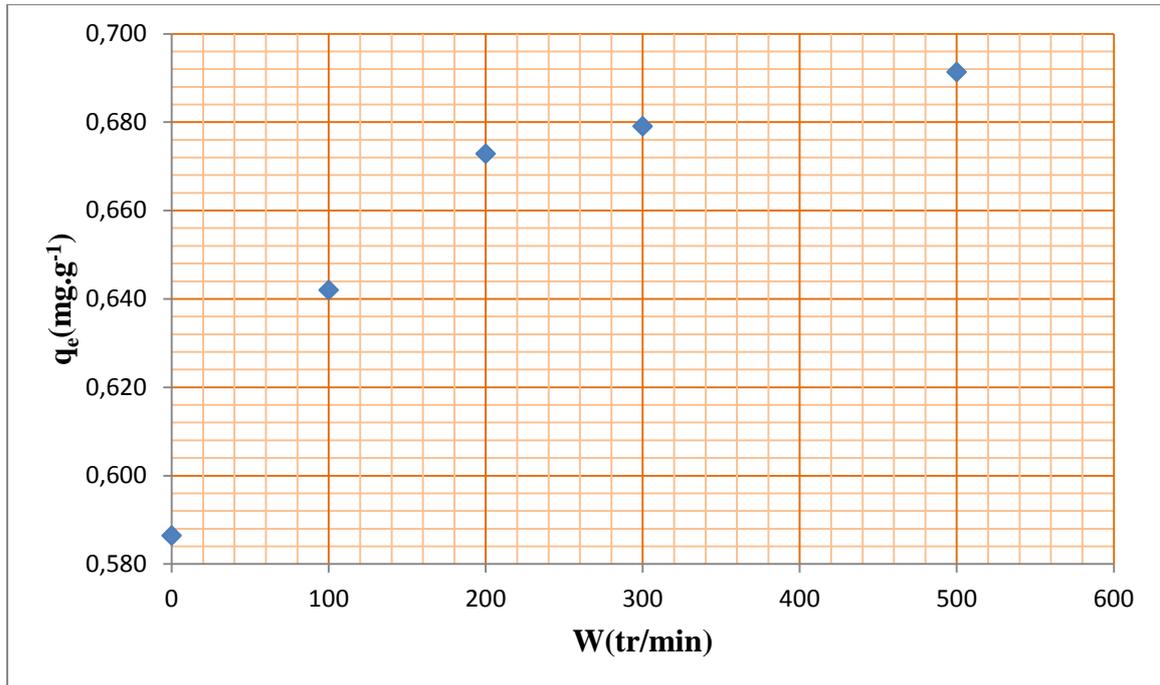


Figure III.18 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de phénol ( $C=10\text{mg/L}$ ,  $T=\pm 22^\circ\text{C}$ ,  $V=50\text{ml}$ ,  $m=0,5\text{g}$ ).

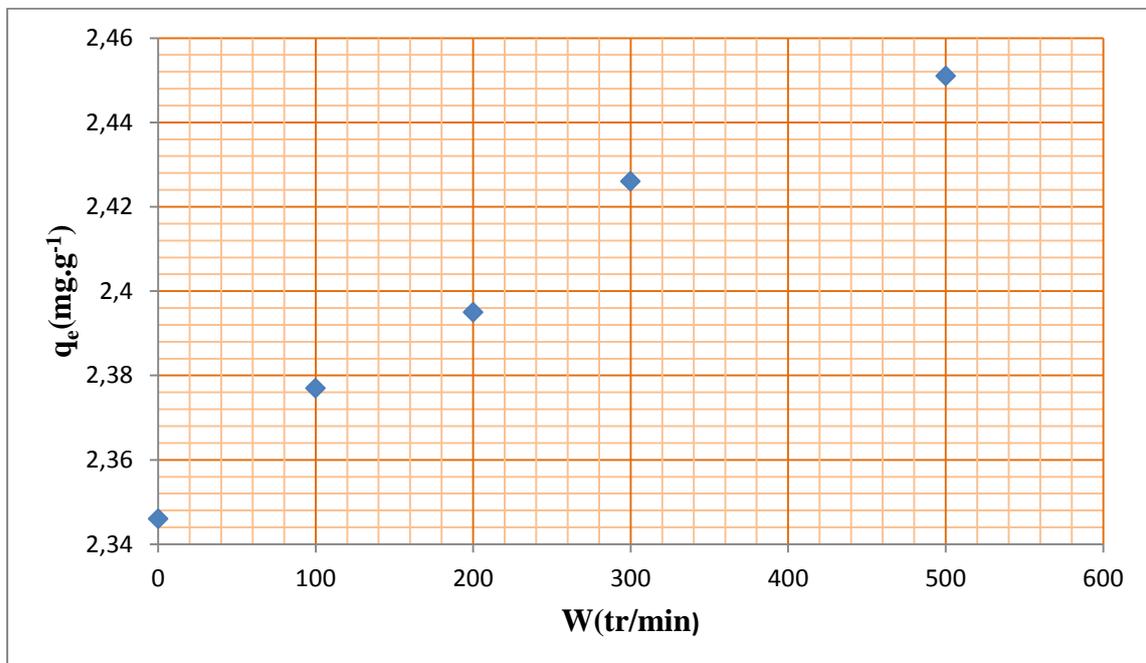


Figure III.19: Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de phénol ( $C=50\text{mg/L}$ ,  $T=\pm 22^\circ\text{C}$ ,  $V=50\text{ml}$ ,  $m=0,5\text{g}$ ).

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle

---

Pour nos conditions opératoires choisies, il semblerait que la vitesse influe positivement sur la rétention du phénol par la bentonite. L'adsorption serait éventuellement maximale pour une vitesse de 500tr/min. Cependant, des essais complémentaires au-delà de 500tr/min seraient nécessaires pour confirmer cette tendance.

# Conclusion générale

---

La présence du phénol dans les milieux aquatiques nécessite le recours à des procédés très performants, comme l'adsorption qui est la technique de choix dans notre étude.

Dans ce travail, nous avons utilisé comme adsorbant une bentonite Algérienne issue d'un gisement situé à l'ouest de l'Algérie : Maghnia

Les essais d'adsorption, effectués en mode batch, ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au polluant et à l'adsorbant. Il s'agit notamment du temps de contact, de la masse de l'adsorbant, de la concentration initiale du phénol et de la vitesse d'agitation.

Les résultats obtenus, lors des essais d'adsorption, ont montré que :

- L'adsorption du phénol atteint un maximum au bout de **120 minutes**,
- L'élimination du polluant croît avec l'accroissement de la concentration initiale en phénol,
- Le modèle du pseudo second ordre est applicable pour les concentrations de 10, 20 et 100 mg.L<sup>-1</sup>. Le modèle du pseudo premier quant à lui s'adapte aux concentrations de 30 et 50 mg .L<sup>-1</sup>,
- Nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente avec la masse d'adsorbant jusqu'à une valeur de **0,5 g**. Au-delà, la masse n'a plus d'influence sur la quantité de phénol adsorbée,
- L'isotherme d'adsorption est de type I et est modélisée, au mieux, par l'isotherme de Freundlich,
- La quantité adsorbée augmente avec la vitesse d'agitation, jusqu'à **500 tr.min<sup>-1</sup>**.

Il serait souhaitable de continuer cette étude en axant nos efforts, cette fois-ci, sur la granulométrie de l'argile, le pH, sur la température de contact solide liquide, le rapport solide-liquide, l'activation de la bentonite mais aussi sur le mode de contact solide liquide et ce, afin de passer à une échelle semi pilote.

## Bibliographie

- Abdelouhab.C, Elimination sur quelques argiles bentonitiques algériennes de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd (II) et Zn (II). Thèse de Magister, U.S.T.H.B, Alger, Algérie (1987).
- Al-Asheh, F. Banat, L .Abu-Aitah, Adsorption of phenol using different types of activated bentonite, (2003).
- Andrianarisoa.R , l'argile montrillonitique d'ampasimpotsy (1979).
- Banat, Makkar, and Cameotra.Potential Commercial ,applications of microbial surfactants. Appl. Microbiol. Biotechnol(2000).
- Biosorption from aqueous solutions by eggshell membranes and *Rhizopus oryzae*: Equilibrium and kinetic studies. J. Chem. Technol. Biotechnol, (2002).
- BOUAZZA.F, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, mémoire de magistère, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2012,pp 9-11.
- Bougdah.N, Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite, mémoire de magisters Université 20 Août 55, Skikda (2007), pp 30-32.
- BOURAS.O, propriétés adsorbants d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, université de Limoger, (2003), pp 23- 24.
- Caillère, S, S. Hénin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson,(1963).
- charlot chimie analytique, vol I , Edition Masson (1966).
- Chauvel .A, G.Monnier, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux ,série D,1969-1972 (1967).

- CHITOUR Chems Eddine, physico-chimie des surfaces d'adsorption gaz-sol et liq-sol 2<sup>ème</sup> tome , 2ème édition( 2004).
- Crini.G et P.M., Badot, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique » Presses universitaires de Franche Comté, Université de Franche Comté, (2007), 356p.
- EL DIB, Removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking water , pp1131-1137(1978).
- Gadelle.F, et coll. Removal of Uranium (VI) from contaminated sediments by surfactants . J.Enviro.Qual.VOL.30March\_April (2001).
- Ghorbel-Abid, K. Galai, M. Trabelsi-Ayadi, Retention of chromium(III) and cadmium(II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent Desalination,pp 190–195,(2010).
- Ho, Y. S, McKay G. "A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents." Process Safety and Environmental Protection, (1998).
- Hsu.J, K. Selvaraj et G. Agoramoorthy, Environmental Pollution, (2006).
- Knight.W.C, Engin, (1898).
- Koumanova, B., P. Peeva, S.J. Allen, K.A. Gallagher and M.G. Healy.
- Liu, Z., Chen, Y., Wang, D., Wang, S., Zhang, Y.Q. Distinct Presynaptic and Postsynaptic Dismantling Processes of Drosophila Neuromuscular Junctions during Metamorphosis, (2010).
- Meyer R. et Denier C , Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet, pp895-908,(1996).

- Missana.T et coll, Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption on bentonite colloids in a deep granitic environment, pp137-150, (2004).
- NiKlinsKa, M., ChodaK, et R., LasKowsKi, « Applied Soil Ecology » ,pp265-272,(2006),
- PELLOUX .P , Méthodes de détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange dans les sols, Paris. (1971).
- Viraraghvan.T, F. M., Alfaro, Adsorption of phenol from waste water by peat, fly ash and bentonite, (1989).
- YOUCEF.L, S.ACHOUR, Etude de l'élimination des fluorures des eaux de boisson par adsorption sur bentonite, Université de Biskra, (2004).