

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

## PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET: ADSORPTION PRÉFÉRENTIELLE  
DE MÉLANGES LIQUIDES BINAIRES  
ORGANIQUES SUR LA BENTONITE-ALGÉRIENNE

Promoteur

M<sup>r</sup> SANDLE N.K  
Dr es. sciences

Etudiant

AÏT-SALAH  
M.

ANNEE 80/81



///) EDICACES

A Mon Père

A Ma Mère

A Mes Frères et Soeurs

Et à tout ceux qui me sont Chers.

\_\_\_\_\_o\$0o\_\_\_\_\_

## REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma très grande gratitude à Mr. SANDLE de m'avoir guidé tout au long de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les Professeurs et Assistants qui ont contribué à ma formation ainsi que tous ceux qui ont voulu examiner ce modeste travail.

MEMBRES DU JURY

President :

Mr. BELABBES

Professeur à l'ENPA  
vice-recteur à l'USTA

EXAMINATEURS :

Mr. SANDLE N.K.

Professeur à l'ENPA

Mr. OBRETENOV

Professeur à l'ENPA

Mr. TCHIKOWSKI

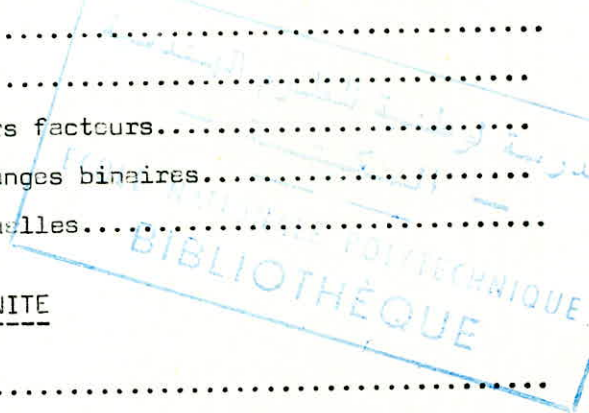
Professeur à l'ENPA

# T A B L E   D E S   T I T R E S



PAGES

INTRODUCTION ET BUT DU TRAVAIL .....	1
<u>PARTIE THEORIQUE</u>	
<u>CHAPITRE I.</u> <u>ADSORPTION</u> .....	2
1 Définition de l'adsorption.....	2
2 Thermodynamique.....	4
3 Cinétique.....	5
4 Influence des divers facteurs.....	7
5 Adsorption des mélanges binaires.....	10
6 Isothermes individuelles.....	10
<u>CHAPITRE II.</u> <u>LA BENTONITE</u>	
1 Introduction.....	15
2 Formule générale.....	16
3 Composition.....	17
4 Structure.....	18
5 Utilisation des bentonites.....	23
6 Modes d'activation.....	26
<u>CHAPITRE III.</u> <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
1 Nature de la bentonite utilisée.....	31
2 Elaboration des échantillons.....	31
3 Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite.....	33
4 Etude expérimentale de l'adsorption.....	43
5 Analyse des résultats.....	46
6 Résultats expérimentaux.....	47
7 Détermination des isothermes individuelles à partir des isothermes mixtes d'adsorption.....	66
8 Discussion des résultats.....	72
CONCLUSION .....	77



- INTRODUCTION -

La séparation de mélanges liquides organiques, et leur purification font appel à plusieurs techniques : telles que : la distillation, l'absorption, etc... Pour mener à bien la séparation de ces produits le choix des conditions optimales de travail est nécessaire. C'est ainsi que l'industrie chimique pourra utiliser le plus économiquement possible, certains procédés ne demandant pas une grande technologie.

Dans le domaine pétrochimique, le remplacement de certains catalyseurs métalliques a été tenté par l'emploi de certaines argiles bentonitiques, l'emploi de ces argiles tend de plus en plus à s'étendre en vue de combattre des coûts élevés de fabrication. L'Algérie pays producteur de bentonite (Maghnia - Mostaganem...) pourra utiliser, cette argile pour la séparation de mélanges organiques dont certains sont toxiques.

Notre travail a consisté à étudier les possibilités d'utilisation de cette argile dans le but d'extraire, certains produits indésirables à partir de certains mélanges.

La technique utilisée est l'adsorption sur solution.

Nous avons procédé à l'étude de l'adsorption sélective de mélanges organiques sur la bentonite à laquelle on a fait subir, des activations thermique et chimique

## I - ADSORPTION

### Introduction : (1)

L'adsorption fait partie des opérations de séparation des mélanges. Elle se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide. Par une différence de concentration entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide et la phase fluide.

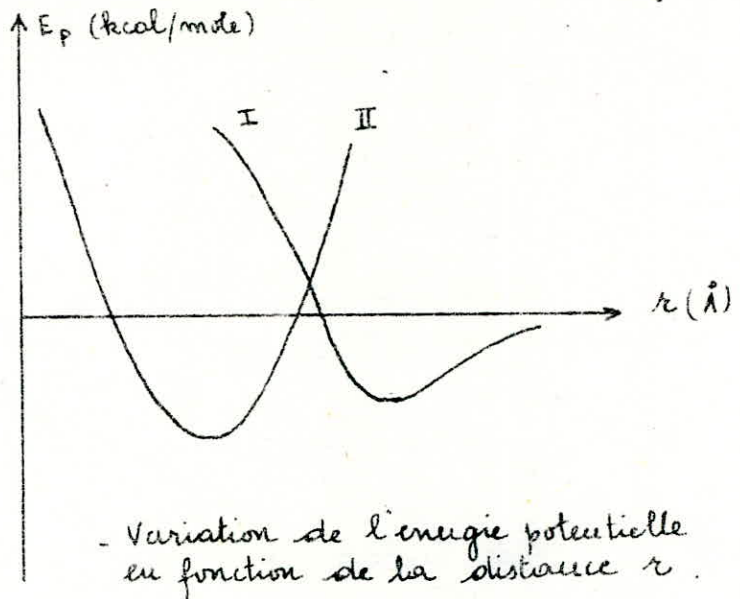
### I-1 Définition de l'adsorption :

Les atomes (molécules ou ions) superficiels d'un solide étant soumis contrairement aux autres atomes (molécules ou ions) à des forces non équilibrées, s'associent avec les molécules (atomes ou ions) du fluide en contact pour réduire la tension superficielle du solide. Les forces naissant de cette union peuvent être de nature différente. Elles peuvent être de nature électrostatique, c'est le cas des forces de VAN DER WAALS, des forces de polarisation électrostatique. On parle dans ce cas "d'adsorption physique".

Mais si les forces responsables de l'adsorption sont de nature d'échange (ioniques ou covalentes) on a affaire à "l'adsorption chimique". Du point de vue énergétique l'adsorption physique est caractérisée par une énergie d'adsorption plus faible (2 à 10 kcal/mole), alors que pour l'adsorption chimique, cette énergie est supérieure à 10 kcal/mole. La différence entre ces deux types est très nette lorsqu'on considère la variation d'énergie potentielle du système en fonction de la distance  $r$



- entre la surface d'adsorption et la particule adsorbée.



les courbes I et II représentent respectivement la variation d'énergie potentielle lors d'une adsorption physique et une adsorption chimique. Les creux des courbes représentent les valeurs des chaleurs dégagées pendant la formation d'une liaison de VANDER WAALS (I) et d'une liaison chimique. En conclusion, une adsorption se produit avec une chaleur d'adsorption plus faible et une distance plus grande que dans le cas d'une adsorption chimique. (3)

### I-2 : Thermodynamique de l'adsorption :

Le phénomène d'adsorption physique ou chimique s'effectue toujours d'une manière spontanée, c'est à dire que l'énergie libre superficielle diminue. Du fait de la diminution du nombre de degrés de liberté des molécules à l'adsorption, elles passent d'un espace tridimensionnel à un espace bidimensionnel ce qui conduit à une augmentation d'ordre, il se produit alors une diminution d'entropie.

D'après la relation :

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

on a  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta S < 0$  donc  $\Delta H < 0$

L'adsorption est donc un phénomène exothermique.

### I-3. Cinétique de l'adsorption :

L'adsorption est parfois considérée comme un phénomène instantané mais dans certains cas, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout d'un temps assez long. Ainsi pour les adsorbants poreux l'adsorption se produit seulement après que l'adsorbat ait le temps de se répandre à travers les pores.

L'étude cinétique en phase liquide montre que différents processus physiques sont mis en jeu pour aboutir à la sorption définitive de certaines molécules.

- Diffusion externe du soluté dans la phase liq.
- Diffusion interne dans les pores.
- Cinétique des processus d'adsorption proprement dit

Ce processus d'adsorption dépend des conditions hydrodynamiques dans lesquelles s'effectue le contact, d'où l'importance de la granulométrie des particules utilisées.

## I-4 Influence des facteurs sur l'adsorption :

La théorie de l'adsorption d'un liquide sur un solide est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs. Ceci est dû à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficiles à interpréter avec certitude que l'adsorption en phase gazeuse. Des connaissances acquises on peut toutefois dégager quelques données qui mettent en évidence l'influence des facteurs divers sur l'évolution de l'adsorption. (2)

### I-4-1 Nature des adsorbants

En règle générale on peut diviser les adsorbants en deux groupes :

- Les adsorbants polaires : tels que le silicogel, l'alumine... adsorbent préférentiellement des corps polaires. Le choix de l'adsorbant est très important pour l'efficacité de l'adsorption d'une substance sur un solide. Par ailleurs ce choix dépend surtout de l'affinité de l'adsorbant sur l'adsorbant mis en jeu.

### I-4-2 Nature des adsorbats

L'affinité de l'adsorbant avec l'adsorbant joue un rôle très important dans l'évolution de l'adsorption.

En effet l'adsorbant possédant soit des groupements apolaires ou polaires se fixe sur le solide selon son affinité pour ce dernier.

- En accord avec la règle de TRAUBE : l'activité de surface des membres d'une série homologue s'accroît régulièrement avec chaque addition d'un groupe méthyle dans la chaîne. L'adsorption de substances organiques en solution s'accroît fortement et régulièrement lorsqu'on s'élève dans une série homologue. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire.

#### I-4-3 Nature du solvant :

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide - solide importante, l'influence de la nature du solvant sur l'adsorption devient très marquée.

Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension superficielle du solvant dans l'air qui est utilisé le plus souvent car il y a peu de données sur la tension superficielle entre liquides et solides.

L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en milieu organique.

## I-5 Adsorption en phase liquide.

### I-5.1 Adsorption sélective de mélanges liquides binaires.

#### Introduction :

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide (y compris le solvant) manifeste une tendance d'adsorption sur la surface sur la surface solide. Il y a donc concurrence entre les divers constituants pour le substrat.

La quantité de chaque composé adsorbé <sup>dépend</sup> de sa nature, de sa concentration et de la température.

#### I-5.2 Mesure de l'adsorption :

Dans le cas d'une solution binaire l'isotherme d'adsorption s'obtient en mettant une masse de solide en contact avec une solution de titre connu à température constante.

Quand l'équilibre est atteint, on sépare les deux phases et on analyse la solution (4).

Si  $x$  représente la quantité de soluté adsorbé par une masse  $m$  de solide, les résultats peuvent être représentés en portant  $\frac{x}{m}$  en fonction de la concentration à l'équilibre de la solution exprimée en unités convenables.

Il est important de souligner que la quantité  $\frac{x}{m}$  ne représente pas réellement la quantité de soluté adsorbé car il faut tenir compte de l'influence du solvant qui est susceptible lui aussi d'être adsorbé.

### I-5-3 Adsorption apparente

Pour mettre en évidence l'adsorption apparente, il s'agit d'étudier le comportement du mélange A+B, A et B étant des constituants que nous supposons miscibles en toutes proportions à la température de l'expérience en présence du solide adsorbant. Il est possible de mettre une quantité quelconque d'adsorbant puisqu'on cherche à mettre en évidence lequel des 2 composés est le plus préférentiellement adsorbé, cependant il est bon de considérer les variations quantitatives de la composition de ce mélange quand on en met une quantité constante en contact avec une masse donnée de solide.

Soit  $X_A^0$  : la fraction molaire initiale de A dans le mélange

$X_A$  : fraction molaire après contact avec le solide

$n_0$  : nombre de moles du mélange initialement

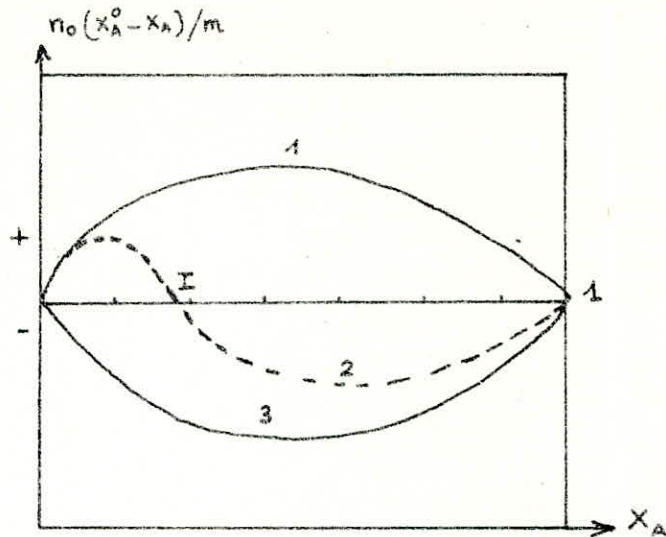
$m$  : masse de l'adsorbant.

En portant la quantité  $\frac{n_0(X_A^0 - X_A)}{m}$  en fonction de  $X_A$  on obtient une isotherme "d'adsorption apparente."

ou isotherme mixte d'adsorption : (5)

Nous donnons à titre d'exemple les isothermes 1, 2, 3

établies pour le gel de silice avec quelques liquides organiques



- Types d'isothermes d'adsorption apparente sur gel de silice.

- Courbe 1 : n. heptane - benzène
- "  2 : éthanol - benzène
- "  3 : Méthanol - benzène

L'isotherme 1 montre une adsorption préférentielle de A (benzène) dans tout le domaine de concentration, tandis que l'isotherme 3 indique au contraire une adsorption préférentielle de B (méthanol) pour toutes les concentrations; dans le cas de l'isotherme 1 le fait que A apparaisse préférentiellement adsorbé n'implique pas que seules les molécules de A soient adsorbées sur la surface du solide. En fait les molécules de B participent aussi à l'adsorption mais toujours dans des conditions qui amènent un appauvrissement du mélange liquide en A.

Entre les deux extrêmes (isotherme 2) on peut observer l'isotherme en S (éthanol - benzène) qui coupe l'axe des  $x_A$  au point I que nous appelons "azéotrope d'adsorption" c'est à dire que les 2 composés s'adsorbent en quantités égales l'adsorption apparente est dans ce cas nulle.

Le point I sépare un domaine de concentration où le composé A est préférentiellement adsorbé d'un domaine où c'est l'inverse qui a lieu.

### I-6 Calcul des isothermes individuelles.

Pour obtenir l'isotherme individuelle de chaque composé du mélange binaire on fait un calcul basé sur l'adsorption apparente.

Soient  $n_1^0$  et  $n_2^0$  les nombres de moles des 2 composés A et B initialement présents dans le mélange.

Le nombre total de moles présent est  $n_0 = n_1^0 + n_2^0$

$x_1^0, x_2^0$  : les fractions molaires de A et B avant l'adsorption.

$x_1, x_2$  : les fractions molaires " " après l'adsorption

$m_1, m_2$  : les quantités de A et B dans le mélange final

$m_1^s, m_2^s$  : quantités de A et B adsorbées par gramme d'adsorbant.

Pour simplifier on prendra la masse  $m$  égale à un gramme.

Maintenant le nombre de moles de chaque composé adsorbé doit être égal au nombre de moles initialement présent dans le mélange moins le nombre de moles se trouvant dans le mélange au moment de l'équilibre.

$$m_1^s = n_1^0 - m_1 \quad (a)$$

$$m_2^s = n_2^0 - m_2 \quad (b)$$

Comme  $\frac{m_2}{m_1} = \frac{x_2}{x_1}$  ; l'équation (b) s'écrit :

$$m_2^s = n_2^0 - m_1 \frac{x_2}{x_1} \quad (c) \quad (6)$$

$$\text{ou } m_2^s x_1 = n_2^0 x_1 - m_1 x_2 \quad (d)$$

En multipliant l'équation (a) par  $x_2$  nous obtenons :

$$m_1^s x_2 = n_1^0 x_2 - m_1 x_2 \quad (e)$$

Par soustraction de l'équation (e) de (d) on tire :

$$m_1^s x_2 - m_2^s x_1 = n_1^0 x_2 - n_2^0 x_2$$



- or  $x_1 + x_2 = 1$  et  $m_2^o = m_o - m_1^o$

$$m_1^s x_2 - m_2^s x_1 = m_1^o (1 - x_1) - (m_o - m_1^o) x_1$$

$$m_1^s x_2 - m_2^s x_1 = m_1^o - m^o x_1 = m_o x_1^o - m_o x_1$$

$$m_1^s x_2 - m_2^s x_1 = m_o (x_1^o - x_1)$$

soit  $\boxed{m_o \Delta X_1 = m_1^s x_2 - m_2^s x_1}$  (f)

L'isotherme individuelle d'adsorption du constituant 1 est obtenue en traçant sur un graphique les variations de  $m_1^s$  en fonction de  $x_1$ . Nous pouvons bien évidemment établir l'expression de l'isotherme individuelle pour le composé 2.

$$m_o \Delta X_2 = m_2^s x_1 - m_1^s x_2 \quad (f')$$

L'équation établie contient deux inconnues  $m_1^s$  et  $m_2^s$  et la résolution de cette équation n'est possible qu'après avoir fait une hypothèse sur la nature de la couche adsorbée. On suppose que lorsque un solide est en contact avec un liquide quelconque, l'adsorption conduit toujours à un recouvrement total de la surface.

$$m_1^s / m_1^m + m_2^s / m_2^m = 1 \quad (g)$$

où  $m_1^m$ ,  $m_2^m$  sont les quantités molaires de A et B nécessaires pour couvrir totalement d'une couche monomoléculaire un gramme de solide.

L'obtention de ces deux valeurs n'est possible que si l'on suppose que l'adsorption en phase liquide est un phénomène comparable à l'adsorption d'une vapeur saturée et que dans chaque cas on obtienne une couche monomoléculaire.

-  $n_1^m, n_2^m$  s'obtiennent expérimentalement en exposant le solide respectivement à la vapeur saturée de chaque constituant et en mesurant l'adsorption maximale.

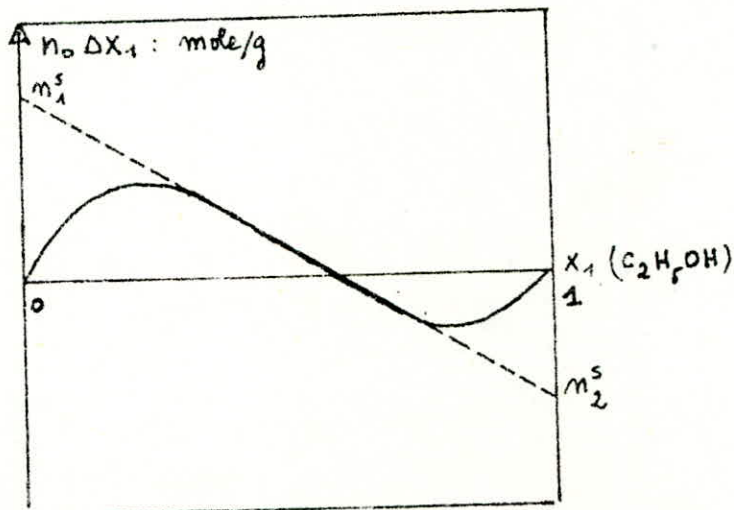
Connaissant  $n_1^m, n_2^m$  on peut évaluer  $n_1^s$  et  $n_2^s$  pour chaque valeur de  $x_1$  et  $x_2$  d'après les équations (1) et (2) ce qui nous permet d'obtenir les variations de  $n_1^s$  en fonction de  $x_1$  ou de  $n_2^s$  en fonction de  $x_2$ .

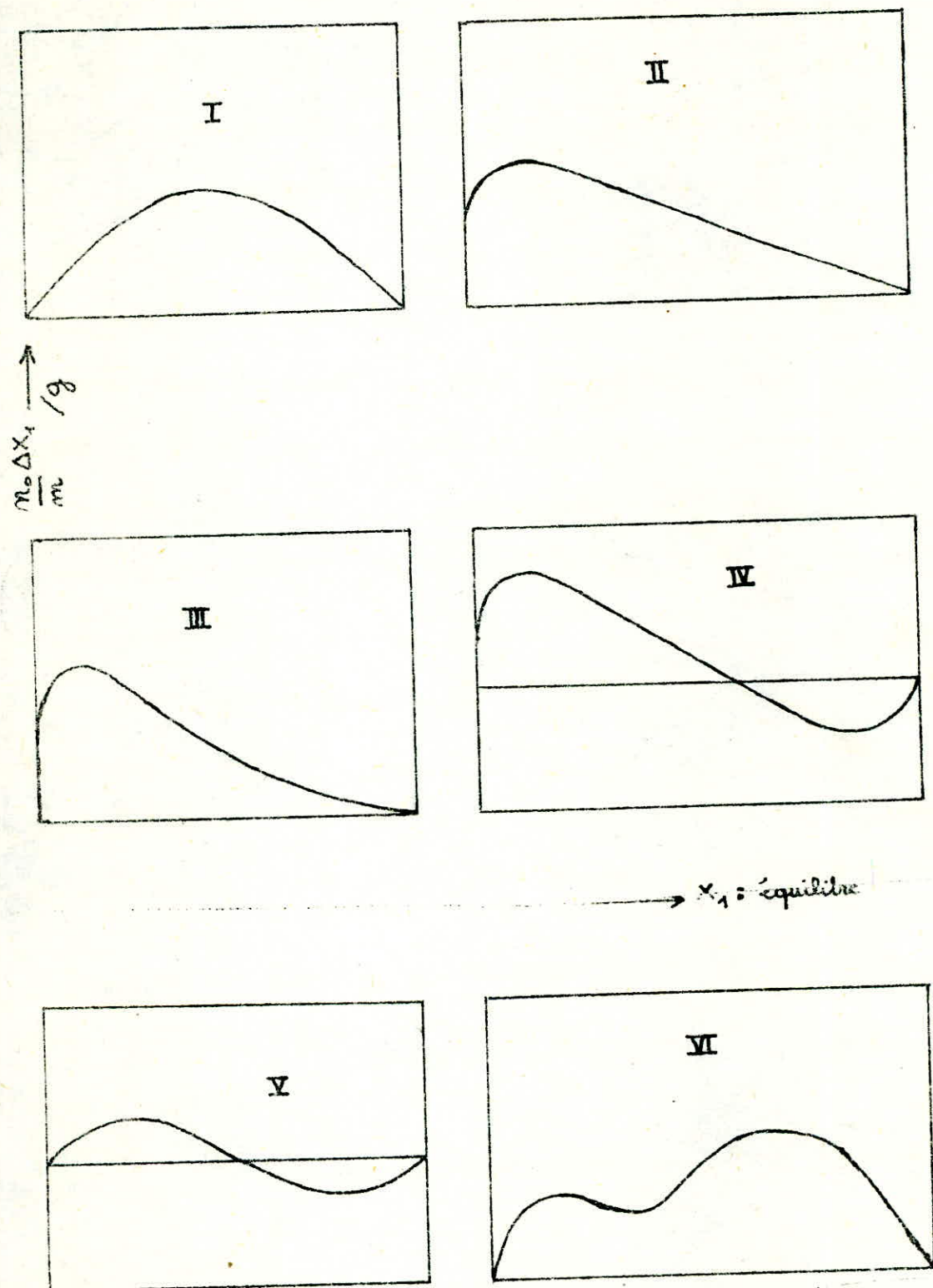
Cependant il arrive suivant des cas que l'isotherme d'adsorption apparente présente une partie linéaire en admettant que dans ce domaine de concentrations les valeurs de  $n_1^s$  et  $n_2^s$  restent constantes, on peut alors obtenir ces valeurs par une méthode d'extrapolation à l'intersection de la droite :

$$n_0 \Delta x_1 = m_1^s - (m_1^s + m_2^s) x_1$$

avec  $x_1 = 0$  donne  $m_1^s$  et celle avec  $x_1 = 1$  donne  $-m_2^s$

comme l'illustre la figure ci-dessous relative à l'adsorption du mélange : benzène - alcool éthylique sur le charbon à 20°C :





-TYPES D'ISOTHERMES MIXTES D'ADSORPTION-

### I.6.1 Cas des solutions diluées

Dans le cas particulier où l'un des constituants est très peu soluble dans l'autre, la fraction molaire de ce constituant dans la solution est toujours très petite, si  $x_1$  est cette fraction molaire il devient possible de négliger dans l'équation

$$n_0 \Delta x_1 = n_1^s (1-x_1) - n_2^s x_1$$

le terme  $n_2^s x_1$  devant  $n_1^s (1-x_1)$ , de même  $x_1 \ll 1$

Par suite  $n_0 \Delta x_1 \approx n_1^s$

Autrement dit, dans une solution diluée, l'adsorption apparente, appelée parfois adsorption mixte, se confond avec l'adsorption vraie du soluté, même si l'adsorption du solvant est très marquée. L'isotherme d'adsorption du soluté pour une solution diluée suit la loi de FREUNDLICH et de LANGMUIR comme pour le cas des gaz où - la pression  $P$  a été remplacée par la concentration  $c$  à l'équilibre

$$\frac{x}{m} = k C^n \quad : \text{FREUNDLICH}$$

$$\frac{x}{m} = \frac{a C}{1+bC} \quad : \text{LANGMUIR}$$

$a, b, k$  sont des constantes.

$$\frac{x}{m} : (\text{moles/g})$$

$$C : (\text{moles/l})$$

## II - LA BENTONITE

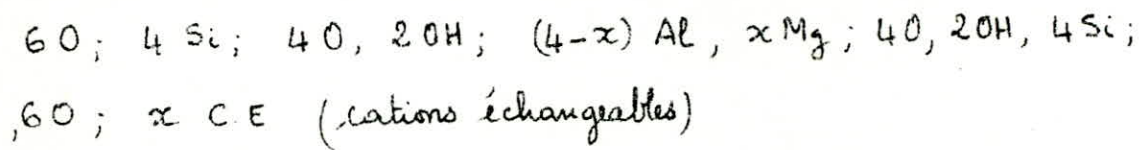
### II-1 Introduction :

Le terme "Bentonite" fut utilisée pour la première fois par Knight Pour désigner une argile particulièrement découverte vers la fin du 19<sup>e</sup> siècle près de FORT BENTON (Wyoming) Le composant minéralogique principal de la bentonite (7) est la montmorillonite. Elle est onctueuse au toucher et présente des teintes qui varient du blanc au jaune verdâtre L'importance économique de ce matériau réside principalement dans le fait qu'il est susceptible d'augmenter considérablement de volume quand il est plongé dans l'eau. Il forme alors des gels tixotropes ainsi appelés car ils ~~détruisent~~ deviennent liquides sous l'effet d'une simple agitation ou vibration (ultrasons) et se coagulent lorsque l'action mécanique est suspendue. Les types de gisements peuvent être variés. Cette roche provient soit de l'altération in situ de roches effusives acides ou de tufs (roches poreuses légères) volcaniques sous l'action des phénomènes hydrothermaux liés aux gaz résiduels du processus magmatique soit des gisements sédimentaires. Il est alors très difficile de savoir si la montmorillonite s'est formée avant, après ou pendant la formation du dépôt de sédiments.

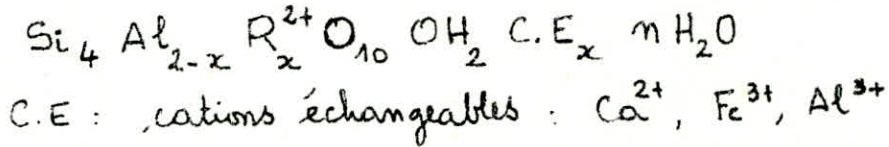
## II-2 Formule générale :

La montmorillonite appartient au groupe des minéraux à  $a \approx 10 \text{ \AA}$ . Ce dernier est caractérisé par un feuillet qui comporte une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques.

CAILLERE et HENIN proposent la distribution des constituants dans les feuillets dioctaédriques suivante :



ce qui correspond à la formule générale :



$\text{R}^{2+}$  est constitué par le magnésium dans les montmorillonites types (localité de Montmorillon). Il peut être remplacé par différents cations divalents (Fe ou Mn). Dans cet exemple, la substitution se fait dans la couche octaédrique entre les éléments divalents. Il en résulte un déficit de charge compensé par des C.E.

II-3 Composition :

La montmorillonite est le principal constituant de la bentonite ; mais d'autres argiles minérales telles l'illite et la kaolinite peuvent également être présentes. Bien que certaines bentonites soient relativement pures le contenu en minéraux non argileux est rarement inférieur à 10%. Il faut également noter que la composition en montmorillonite est elle-même variable d'une bentonite à une autre. Par conséquent les caractéristiques des bentonites peuvent changer d'une variété à l'autre. Les différentes analyses de bentonites de diverses origines consignées dans le tableau suivant le confirment :

Composés	Echantillons ; composition en %.				
	Wyoming (USA)	Ponza (Italie)	Msila (ALG)	Maghnia (ALG)	Maharitra (MADAGASC.)
SiO <sub>2</sub>	55.44	67.42	62.40	51.52	50.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.14	15.83	19.50	19.03	25.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.67	0.88	1.40	1.98	0.50
FeO	0.30	-	-	-	-
MgO	2.49	1.29	4.12	3.08	4.90
CaO	0.50	2.64	0.90	0.16	7.20
K <sub>2</sub> O	0.60	-	-	0.36	-
Na <sub>2</sub> O	2.75	-	-	1.17	-
TiO <sub>2</sub>	0.10	-	0.06	-	-
H <sub>2</sub> O(110°)	-	-	-	14.55	-
H <sub>2</sub> O(900°)	14.70	10.83	8.78	8.21	1.17
total	100.69	99.98	94.96	100.06	99.46

## II-4 structure

Les cristaux de montmorillonite sont des particules (exclusivement) extrêmement petites, et ne donnent pas de diffraction des rayons X lorsqu'ils sont pris individuellement. Plusieurs chercheurs ont fait des suppositions pour expliquer la structure des montmorillonites. Ainsi, selon Hofmann<sup>(8)</sup>, Endell et Hendricks<sup>(9)</sup>, une unité structurale de montmorillonite est constituée de feuillets dont l'arrangement fondamental est le suivant : une couche centrale d'octaèdres d'aluminium est disposée entre deux couches de tétraèdres de silicium. Les sommets de ces derniers sont orientés vers la couche d'octaèdres, les couches de tétraèdres et d'octaèdres sont combinées de manière à ce que les sommets de chaque couche forment une des surfaces de base des couches d'octaèdres dans laquelle se trouvent des groupes hydroxyles (OH). Il existe des atomes d'oxygène qui sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ces atomes occupent une partie des places des groupes OH. Ces couches ou feuillets sont continus dans les directions a et b ; et superposés dans la direction c. Il existe des couches composées uniquement d'atomes d'oxygène, ce qui explique la présence dans un plan de liaisons fortes, et dans l'autre de liaisons faibles. Cette particularité importante de la structure de la montmorillonite explique la possibilité pour certaines molécules (eau, molécules organiques polaires) de pénétrer entre les couches et de les écarter. Il faut également noter que les dimensions du réseau de montmorillonite dans la direction c, ne sont pas fixées et peuvent ainsi varier de 9,6 Å en l'absence de molécules polaires entre les couches, jusqu'à une séparation complète de ces dernières dans d'autres cas.



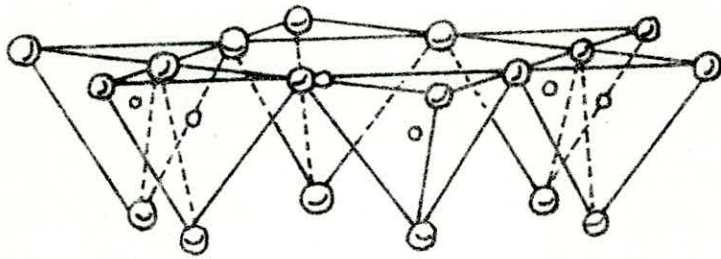
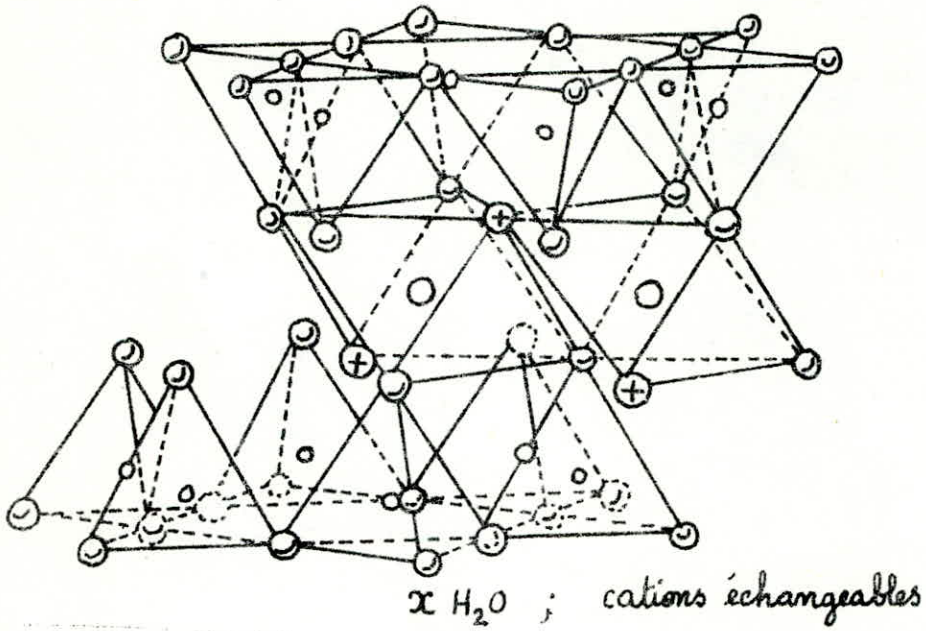
Conformément à toutes ces suggestions, les auteurs précédemment cités ont proposé divers schémas pour expliquer la structure de la bentonite. EDELMAN et FAVEJEE ont quant à eux proposé un autre schéma structural où les tétraèdres de silicium dans les deux couches sont dirigés dans des directions opposées.

Dans certains tétraèdres de silicium, nous avons des groupes (OH) à la place des atomes d'oxygène, nous avons des groupes (OH)

En réalité, la montmorillonite possède toujours des substitutions dans son réseau. La fig. 3 représente la structure de la montmorillonite sans aucune substitution dans le réseau. Ce type de structure correspond à la formule théorique  $(OH)_4 Si_8 Al_4 O_{20} \cdot x H_2O$ .

Le magnésium, le zinc, le nickel, le fer, le lithium peuvent se substituer à l'aluminium dans les octaèdres.

Il y a également d'autres propositions structurales de la montmorillonite. Mc Conald suppose qu'il y a des groupes (OH) à la place des atomes d'oxygène; une petite quantité d'atomes d'aluminium est remplacée par des atomes de magnésium ou de fer.



⊙ : oxygène    ⊕ : hydroxyle    ○ : Al, Fe, Mg.  
○ et ○ : Si , occasionnellement Al.

fig 1 :- Structure de la montmorillonite -

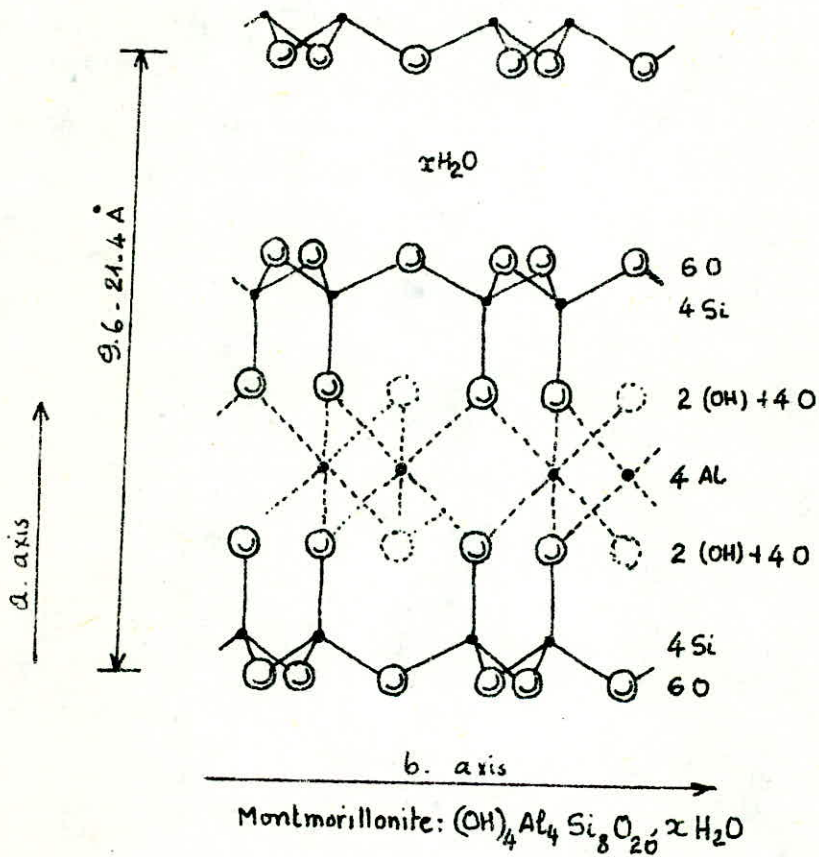
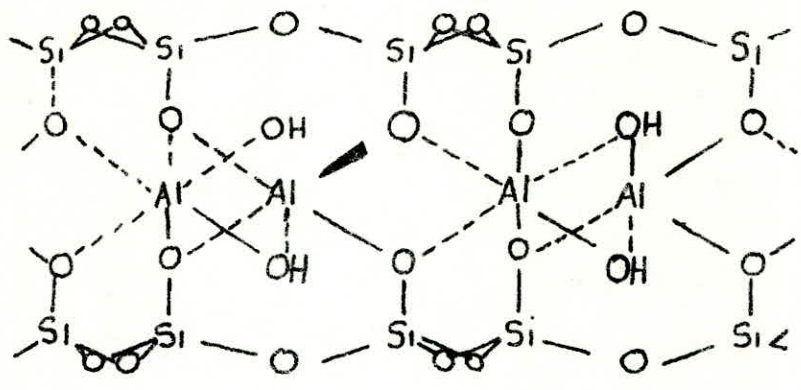
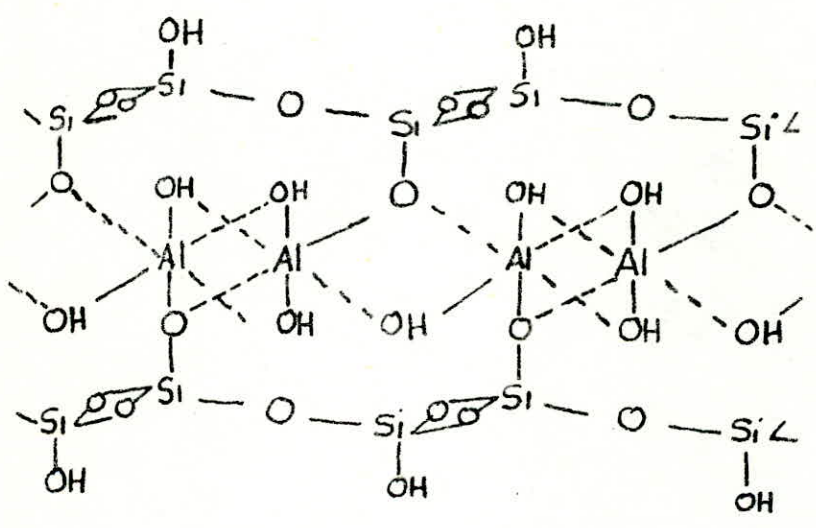


fig2: Schéma Structural de la  
Montmorillonite



-A- fig 3



-B- fig: 4

A: schéma structural d'après HOFMANN ET H.  
B: D'après EDELMAN et FAVEJEE

## II-5 utilisations des bentonites

La bentonite est une argile très importante dont l'emploi s'étend (1) au fil des années. Elle est utilisée, comme liant des sables pour la préparation des moules pour la fonte des matériaux, ou tout que catalyseur dans les procédés de cracking de substances organiques, comme décolorant des huiles et des graisses. Elle est également utilisée dans les forages pour la recherche du méthane et du pétrole, dans l'industrie du papier, dans la fabrication des savons, pour l'amendement des sols, agriculture, dans l'industrie des cosmétiques et des produits pharmaceutiques, pour la purification de l'eau.

### a) Terres décolorantes activées :

Le pouvoir de décoloration des bentonites peut être augmenté par activation. L'argile est mélangée avec de l'eau pour former une suspension à laquelle on ajoute un acide minéral (chlorhydrique ou sulfurique). Le mélange est chauffé à  $\sim 100^{\circ}\text{C}$  pendant plusieurs heures puis il est dilué avec de l'eau froide et lavé sur un filtre-pressé ou par dépôt dans un épaisseur jusqu'à l'élimination complète de l'excès d'acide.

Le gâteau de terre activée est séché jusqu'à une humidité convenable et ensuite pulvérisé.

La quantité d'acide utilisé, sa concentration, le temps et la température de traitement ainsi que les degrés de lavage et de séchage sont déterminants pour la quantité du produit final. Le traitement acide de la montmorillonite élimine le calcium et les alcalins, réduit la teneur en  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ , ...

b) Utilisation en génie-civil :

des propriétés requises sont : la plasticité, faible granulométrie, imperméabilité, stabilité chimique et tixotropie

Les utilisations de la bentonite sont :

Adjuvants et mortiers : l'addition de bentonite au ciment permet la diminution considérable des fuites. Une fuite est en défaut caractérisé par la séparation de l'eau de mélange.

Agent d'agglomération des graviers : l'addition de petites quantités de l'ordre 0,5 % permet d'obtenir de meilleurs résultats qu'une agglomération mécanique :

Imperméabilisation : Une suspension de bentonite pénètre dans les pores du corps perméable et dépose un gel qui édifie un écran étanche.

c) Bentonites organophiles :

Sous la marque "Bentone" la National Lead Co a commercialisé des produits nouveaux dérivés des bentonites. Leur découverte est le résultat des travaux du professeur HAUSSER

et de ses collaborateurs. Il réussit par une réaction d'échange à préparer des bentonites organophiles. Ces complexes hydrophobes sont capables de se disperser et de former des gels dans les

liquides organiques. Les études poursuivies en même temps par le docteur JORDAN aboutirent à la mise au point des bentones 18 et 34.

d) boues de forage :

des bentonites étaient d'abord utilisées comme des boues de forage en Californie en 1928 et ont permis à l'industrie pétrolière de développer des méthodes efficaces de forage.

Leur utilisation qui débuta aux U.S.A., s'est étendue au monde entier. Le rapport API définit les méthodes de test pour les produits utilisés dans les forages des fluides. Les argiles sont très étudiées pour déterminer leurs: teneur en sable, en eau, pH, rendement en boue, perte au feu, etc..

Le rendement d'une argile est défini, comme étant le nombre de barils de boue de viscosité donnée (15 cP généralement) obtenue à partir d'une tonne dispersée dans l'eau.

La bentonite typique pour la boue de forage est celle de Wyoming dont la majeure proportion d'ions échangeables concerne le sodium et le calcium. Son rendement en boue à 15 cP est 100-125 barils/tonne.

La demande croissante de l'industrie du pétrole a contribué au développement de nombreux gisements de bentonite.

e) Catalyse - cracking catalytique :

Les argiles de catalyse, aussi bien que les catalyseurs synthétiques ont une grande importance dans le cracking catalytique des fractions lourdes de pétrole.

Les argiles de catalyse ont connu un développement considérable ces trente dernières années. Certaines bentonites peuvent être ajoutées aux kaolinites et halloysites pour leur préparation.

## II-6 Divers modes d'activation de la bentonite :

### Activation thermique :

Le chauffage à  $110^{\circ}\text{C}$  à l'étuve permet l'élimination de l'eau fixée entre les feuillets de montmorillonite.

L'élevation de la température conduit à la destruction des impuretés telles que le carbonate de calcium (vers  $900^{\circ}\text{C}$ ) qui se décompose en chaux et en gaz carbonique.

Cette décomposition transforme les pores, les particules - des matériaux fondent et se contractent, d'où une variation de la surface et par conséquent de la capacité d'adsorption.

### Activation acide :

L'activation des argiles par attaque acide a fait l'objet de nombreuses études traitant d'une part du mécanisme d'attaque d'autre part de l'effet sur les caractéristiques recherchées pour ses multiples emplois.

On a démontré qu'au début de la réaction, il y a - dissolution uniforme du réseau, c'est à dire qu'il faut un atome de silicium pour un atome d'aluminium lorsque la solution est saturée en silicium, l'Al continue à se dissoudre et disparaît du réseau lequel s'effondrait alors. (12)

D'une manière générale, l'acide sulfurique provoque une activation des argiles qui se manifeste par une croissance du volume des micropores et du volume limité dont les maxima sont spécifiques à chaque argile.



- Pour la bentonite, l'attaque acide provoque une activation régulière et une croissance du volume monomoléculaire interne passant par un maximum pour une concentration en  $H_2SO_4 = 5N$   
(13)

Bentonite	Naturelle	0.1N	0.5N	N	2N	5N	10N	unités
$V_m BET_{\infty}$	2.7	11.7	21.4	24.1	27.7	29.7	22.5	cm <sup>3</sup> /g
$V_{mi}$		10.6	19.7	22.7	25.7	29.6	16.9	cm <sup>3</sup> /g
n		1.4	1.4	2	1.3	4.4	2.8	
$C_{aff}$		273.4	39.9	75.6	13.6	251	18.3	cm <sup>3</sup> /g
$V_{mi aff}$		10.6	20.2	22.9	27.3	29.1	18.3	cm <sup>3</sup> /g
$V_{me}$		1.1	1.7	1.3	2.0	0.6	5.5	cm <sup>3</sup> /g
$V_{mi}/V_m$		90.	92.	94.	92.	98.	95	%
$V_s$		15.4	27.2	45.8	33.9	128	48.3	cm <sup>3</sup> /g
$P_s$		0.55	0.54	0.76	0.56	0.95	0.64	tonne

Puis ce volume décroît tout en conservant une valeur très supérieure à la valeur initiale de la bentonite naturelle (tableau ci-dessus)

Pour interpréter le processus d'activation à l'échelle structurale nous avons représenté la répartition des pores entre 10 et 300 Å comme étant égale à 100% et nous avons ainsi pu déterminer le pourcentage des trois catégories de pores.

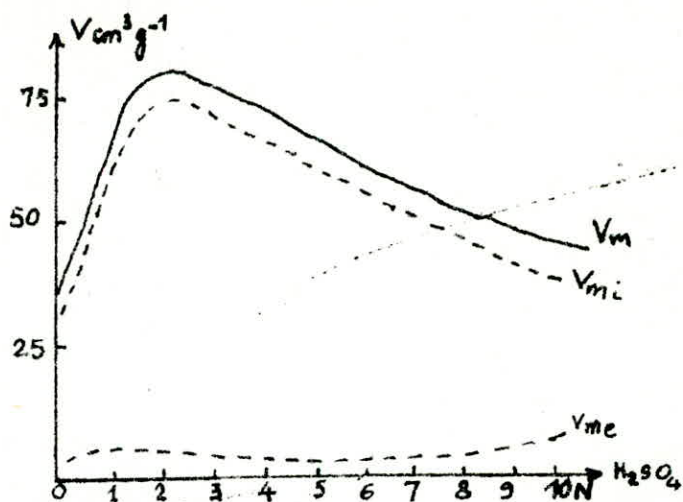
- diamètre de 10 à 30 Å : micropores
- " de 30 à 100 Å : pores de transition
- " 100 à 300 Å : macropores.

### Notation utilisée :

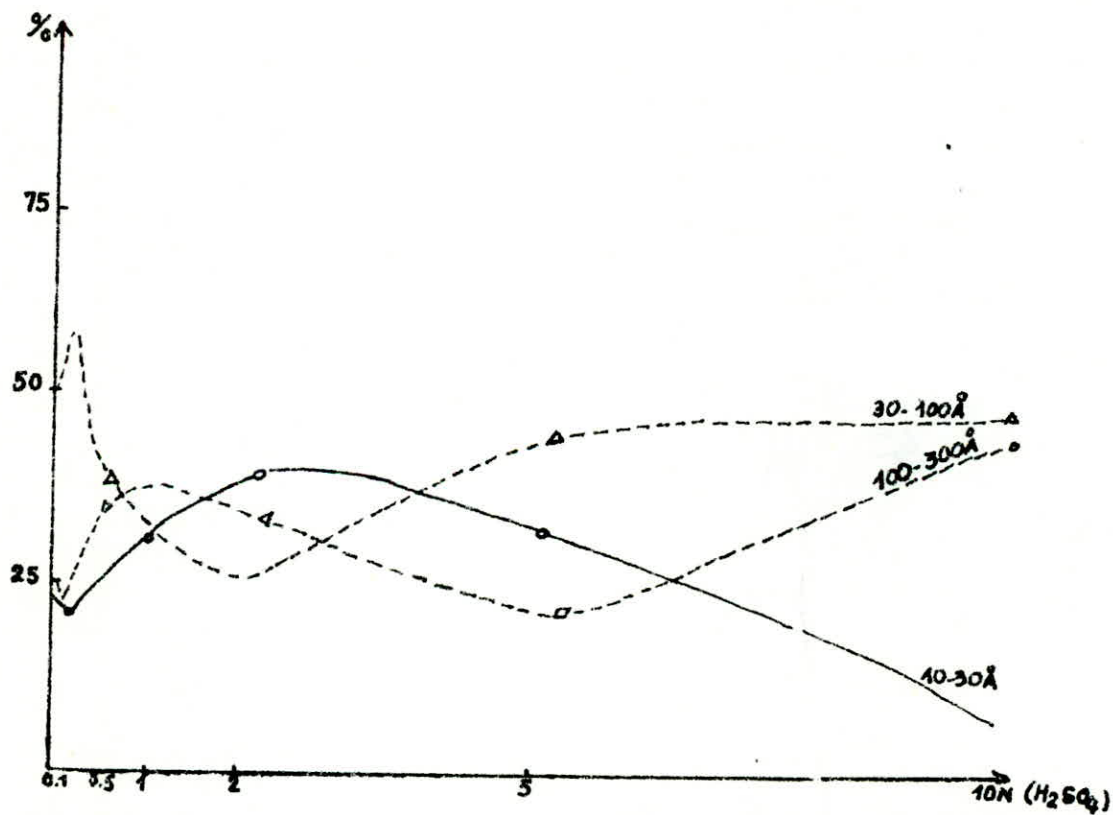
- $n$  : nombre limite de couches adsorbées
- $P_s$  : pression relative de saturation
- $V_s$  : Volume limite d'adsorption dans les micropores  
selon ESCOUBES et collaborateurs.
- $V_{mi\text{ aff}}$  : Volume monomoléculaire affiné déposé  
sur la surface inerte de l'adsorbant.
- $V_{me}$  : Volume de gaz nécessaire à la constitution  
d'une couche monomoléculaire sur la surface externe.
- $V_{mi}$  : Volume monomoléculaire déposé par la méthode  
BET lorsque  $n$  tend vers l'infini.

On peut alors tirer les conclusions suivantes :

- Plus le volume monomoléculaire est grand, plus il y a des micropores et à la rigueur de pores de transition.
- Les micropores se détruisent ou s'agrandissent à forte concentration.
- Quand l'argile conserve un volume monomoléculaire interne plus grand que sa valeur initiale, elle garde un pourcentage de pores de transition assez important.
- Les faibles volumes monomoléculaires internes correspondent à une forte proportion de macropores.
- Il y a création et existence préalable des pores très fins de rayons compris entre 5 et 10 Å accessibles aux molécules d'azote à la température de l'azote liquide.



EVOLUTION DES DIFFÉRENTS VOLUMES MONOMOLÉCULAIRES EN FONCTION DE L'ATTAQUE PAR L'ACIDE SULFURIQUE



RÉPARTITION DES PORES DE LA BENTONITE EN FONCTION DE L'ATTAQUE PAR L'ACIDE SULFURIQUE

- Ces pores très fins interviendraient dans la remontée du volume monomoléculaire interne aux très faibles concentrations en acide. Des auteurs tels que, FERNANDEZ, ALVARES, NOVAK ont constaté que l'attaque des argiles telles que la montmorillonite par des acides tels que HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (dont la concentration était comprise entre 5 et 25%) provoquait une augmentation de la surface spécifique donc du volume monomoléculaire et l'élargissement des pores de très faible diamètre. La hectorite qui se présente en forme de plaquettes conserve une partie de son eau de constitution (2,5% à 10N)

L'attaque acide fait augmenter progressivement le volume monomoléculaire et ainsi la proportion des micropores pour rétrograder à partir de la concentration de 5N, et aux concentrations supérieures les pores de transition gardent un pourcentage important, et seraient donc responsables du maintien d'un volume limite d'adsorption assez élevé à forte concentration de l'acide d'attaque 10N.

L'adsorption a été étudiée à l'aide de l'azote à -195°C

L'analyse des isothermes d'adsorption a été effectuée par la théorie

- BET modifiée par DELLYES, reposant sur les hypothèses :

- Le taux de condensation sur la dernière couche est nul.
- Le taux d'évaporation sur la dernière couche est très supérieur à celui se produisant sur une surface libre.
- L'adsorption a lieu simultanément sur la surface interne et la surface externe de l'adsorbant.
- Le nombre limite de couches adsorbées est constant.

II PARTIE

EXPÉRIMENTALE

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### III-1 Nature de la bentonite utilisée

La bentonite avec laquelle nous avons travaillé provient du gisement de Maghnia (Algérie) avec la composition suivante :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	(a)
59.24	19.74	1.77	0.9	0.73	4.91	1.50	0.76	0.02	0.02	0.14	(a)

(a) : teneur en eau.

### III-2 - Elaboration des échantillons -

Nous déshydratons d'abord les échantillons de bentonite par chauffage dans l'étuve à la température 105-110°C environ jusqu'à poids const. Cette déshydratation a pour conséquence une augmentation de la surface spécifique, et une meilleure diffusion des ions H<sup>+</sup> lors de l'activation et une capacité d'adsorption accrue.

Nous procédons ensuite à un tamisage au bout duquel nous recueillons des fractions inférieures à 0,1 mm.

#### III-2.1 Méthodes d'activation employées

Avant d'étudier la capacité d'adsorption de la bentonite par les différents mélanges liquides binaires, nous avons fait subir aux échantillons différents traitements :

- L'activation thermique à 500°C
- L'activation acide par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 10% poids.

Ces traitements thermique et chimique de la bentonite modifient la structure intercrystalline de la bentonite et par là de grandes modifications de ses propriétés physiques, chimiques (surface spécifique, densité, volume total des pores, ...)

### III.2.2 Mode opératoire de l'activation acide

Nous préparons une solution d'acide sulfurique à 10% poids. Nous traitons ensuite 300 g de bentonite avec 1600 ml de solution acide. Nous agitions le mélange pour avoir une solution homogène. Pour favoriser un bon contact acide-bentonite on laisse la solution pendant trois jours. Une fois ce temps écoulé, nous procédons à la filtration et au lavage du mélange avec de l'eau distillée, nous avons utilisé à cet effet une pompe à vide. On répète les opérations de lavage et de filtration jusqu'à l'élimination des ions sulfates en solution. Cet essai est testé par du chlorure de baryum qui en présence des ions  $SO_4^{2-}$  donne un précipité blanc de sulfate de baryum. L'échantillon ainsi élaboré est placé dans l'étuve à une  $T^\circ$  de  $105^\circ C$ .

### III-3: Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite

Les caractéristiques internes d'un adsorbant solide sont :

- La densité structurale ou densité réelle
- La densité apparente ou densité du grain
- Le volume poreux total
- Caractère acide de la surface de la bentonite.
- La surface spécifique.

#### III-3-1 Détermination des densités et du volume poreux total.

##### Densité réelle.

Les bentonites, minéraux pulvérulents se mouillent irrégulièrement et tendent facilement à emprisonner de l'air.

Nous avons, pour éviter cet inconvénient adopté la méthode suivante pour mesurer la densité de notre échantillon.

- L'échantillon est placé dans une étuve à 105°C pour le déshydrater. Nous mettons une petite quantité du produit à analyser dans un pycnomètre taré que nous remplissons ensuite de benzène, ce dernier a la propriété de ne pas mouiller la bentonite.

Nous plongeons le pycnomètre dans une étuve sous-vide pour dégazer l'échantillon, cette opération dure 30 mn environ.

Nous ajoutons ensuite la quantité de benzène nécessaire pour remplir le pycnomètre que nous pesons alors.

La connaissance de la tare et de la masse volumique nous permet d'accéder au poids de la bentonite utilisée, connaissant le volume du pycnomètre, nous en déduisons la densité cherchée.



a) Détermination de la densité apparente

La méthode que nous avons utilisée pour déterminer la densité apparente est très simple : Dans une petite éprouvette préalablement lavée et séchée nous mettons une quantité de bentonite correspondant à un volume de 4 ml. Pour éviter l'adhésion des grains sur les parois de l'éprouvette par suite du remplissage avec la bentonite il est nécessaire de secouer l'ensemble afin d'avoir un bon tassement des grains. La connaissance de la tare et du poids total (éprouvette + bentonite) nous permet de déduire le poids de l'échantillon. La densité apparente est donc le rapport entre le poids de cet échantillon et le volume qu'il occupe.

b) Le Volume poreux total (V.P.T) s'exprime alors :

$$V.P.T = \frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_a} \quad (\text{cm}^3/\text{g})$$

où :  $\rho_g$  : densité du grain  $\text{g/cm}^3$   
 $\rho_a$  : densité réelle  $\text{g/cm}^3$

III-2: Caractère acide de la surface de la bentonite.

Introduction :

Le caractère acide de la surface des adsorbants solides ou des oxydes a attiré l'attention de nombreux chercheurs sur les propriétés superficielles. C'est grâce à certaines propriétés dites acides qu'on peut comprendre le mécanisme des réactions catalytiques. Par analogie à la définition d'une substance acide, un site acide est formé de points très actifs (entités ioniques ou moléculaires) capable de gagner un doublet d'électrons ou de perdre un proton pour former une liaison chimique.

C'est ainsi que parmi les adsorbants cités plus haut,

l'alumine a été choisie par certains auteurs (WEBB)

Pour tenter d'estimer l'acidité de sa surface.

En utilisant l'ammoniac, WEBB a pu déterminer la quantité de gaz adsorbé sur l'alumine après un certain temps donné, en titrant ensuite avec l'acide hydrofluorique. Dans notre cas nous avons affaire à l'adsorption chimique de la *n*-butylamine sur la bentonite de type montmorillonitique dont la structure externe est formée de groupements superficiels  $O^{2-}$ . L'acidité de la surface de la bentonite est mise en évidence par la présence des protons  $H^+$ , ces protons attaquent directement les doublets libres de l'azote par action de la *n*-butylamine sur l'échantillon.

Pour déterminer la quantité de n-butylamine adsorbée sur la bentonite nous avons adopté la méthode suivante :

- On prend 50 ml d'une solution de n-butylamine décimolaire auquel on ajoute environ un gramme de chaque échantillon de bentonite, après agitation parfaite du mélange, on laisse jusqu'à établissement d'équilibre et ce pendant deux jours. Une fois ce temps écoulé, nous filtrons le mélange et nous prélevons un certain volume du filtrat que nous dosons avec l'acide chlorhydrique 0,1N, Par application de la formule de dosage

$N_1 V_1 = N_2 V_2$  nous pouvons déterminer la concentration de la n-butylamine à l'équilibre et par conséquent la quantité adsorbée par la bentonite s'obtient par différence entre la concentration initiale et la concentration à l'équilibre

Résultats du dosage :

Quantité en (mmole/g) adsorbée de n-but-amine	
1	0.625
2	0.970
3	1.095

- 1: Bentonite naturelle
- 2: " activée à 500°C
- 3: " activée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 10%

### III-3-3 Mesure de la surface spécifique

#### Introduction :

L'adsorption physique a pour application principale la détermination des surfaces spécifiques des solides finement divisés des solides poreux. La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse; elle s'exprime en  $m^2/g$ .

#### Aperçu théorique :

Les molécules dans la couche extérieure d'un solide sont liées d'un côté aux molécules internes, mais il y a déséquilibre des forces atomiques et moléculaires de l'autre côté.

Les molécules de surface attirent des molécules de gaz, de liquide ou de vapeur dans le but de satisfaire ces forces.

Si l'interaction entre un solide et un gaz est relativement faible l'adsorption sera du type physique.

La principale caractéristique de cette adsorption est que toute la partie adsorbée d'un gaz peut être désorbée à la température à laquelle il a été adsorbé. L'adsorption chimique est également une interaction entre un solide et un gaz mais elle est plus énergique que l'adsorption physique.

La quantité de gaz adsorbé physiquement à une pression donnée augmente avec la température décroissante tandis qu'en chimisorption l'adsorption diminue avec la température.

On dispose actuellement d'une méthode pour déterminer la surface des argiles. Cette méthode a été mise au point par BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) en 1938. Elle est relative à une adsorption par couches multiples de différentes épaisseurs (monocouche, bicouche...)

### a) Principe de la méthode de B.E.T :

cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'argon à une température voisine de son point d'ébullition ( $77,6^{\circ}\text{K}$ ) l'équation de l'isotherme est la suivante :

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[ 1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (1) \text{ avec :}$$

$V$  : volume à (T.P.N) de gaz adsorbé à la pression  $P$  sur le solide

$V_m$  : volume à (T.P.N) nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur le même échantillon de substrat.

$P_0$  : tension de vapeur de l'adsorbat liquide

$C$  : constante.

Pour vérifier l'isotherme de BET, on écrit l'équation (1) sous la forme transformée suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_0} \quad (2)$$

En faisant  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$ ; nous devons obtenir pour  $\frac{P}{P_0} < 0,4$  une droite d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m C}$  et de pente  $\frac{C-1}{V_m C}$  ce qui nous permet de déterminer graphiquement  $V_m$  et  $C$ .

La surface spécifique est donnée par la relation :

$$S = 0,259 V_m (\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{TPN}) \times \sigma_m (\text{\AA}^2)$$

où  $\sigma_m$  est l'aire moléculaire de l'adsorbat.

La surface spécifique est déterminée par la relation :

$$S (\text{m}^2/\text{g}) = 0,269 V_m \cdot \sigma_m$$

où  $V_m$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$  à T.P.N) : volume pour former une monocouche déterminé graphiquement

$\sigma_m$  ( $\text{Å}^2$ ) : aire moléculaire de l'adsorbat

### b) Appareil utilisé

Cette manipulation a été effectuée sur un appareil MICROMÉRETICS modèle 2100 D.

Il comprend les parties suivantes :

- Un système de distribution par tuyauterie permettant l'interconnexion des échantillons
- Un générateur de vide
- Un système de mesure de pression
- Les sources d'adsorbats
- Un système de chauffage pour aider à la préparation de l'échantillon
- Des contrôleurs de température pour mesurer à la fois la température de dégazage et celle du réfrigérant ( $\text{N}_2$  liq)
- Une unité temps - pression qui indique à quel point un échantillon a été préparé pour l'analyse.
- Un contrôleur de température pour les tuyauteries et les transducteurs de pression.

Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

a) Bentonite naturelle :

$x = P/P_0$	0.20	0.31	0.40	0.53	0.64
$\frac{x}{\sqrt{1-x}} \cdot 10^3$	14.84	12.06	12.91	14.56	17.22

b) Bentonite activée à 500°C

$x$	0.024	0.24	0.33	0.437	0.546
$\frac{x \cdot 10^3}{\sqrt{1-x}} \text{ (cm}^3/\text{g)}$	1.14	8.34	7.65	8.44	9.83

c) Bentonite activée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%

$x$	0.054	0.106	0.195	0.316	0.474
$\frac{x}{\sqrt{1-x}} \cdot 10^3$	3.0	2.87	3.56	4.68	6.37

on relève des 3 graphes  $\frac{x}{\sqrt{1-x}} = f(x)$  pour les trois échantillons, la pente et l'ordonnée à l'origine :

a) pente =  $75.57 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

ordonnée à l'origine :  $6.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$

d'où la surface spécifique :  $S_w = \underline{167.255 \text{ m}^2/\text{g}}$

b) pente =  $10.4 \cdot 10^{-3} \text{ ..}$

ordonnée à l'origine :  $4 \cdot 10^{-3} \text{ ..}$

$S_w = \underline{257.500 \text{ m}^2/\text{g}}$

c) pente =  $9.73 \cdot 10^{-3} \text{ ..}$

ordonnée à l'origine :  $1.8 \cdot 10^{-3}$

$S_w = \underline{321.600 \text{ m}^2/\text{g}}$

Tableau récapitulatif des caractéristiques de la bentonite

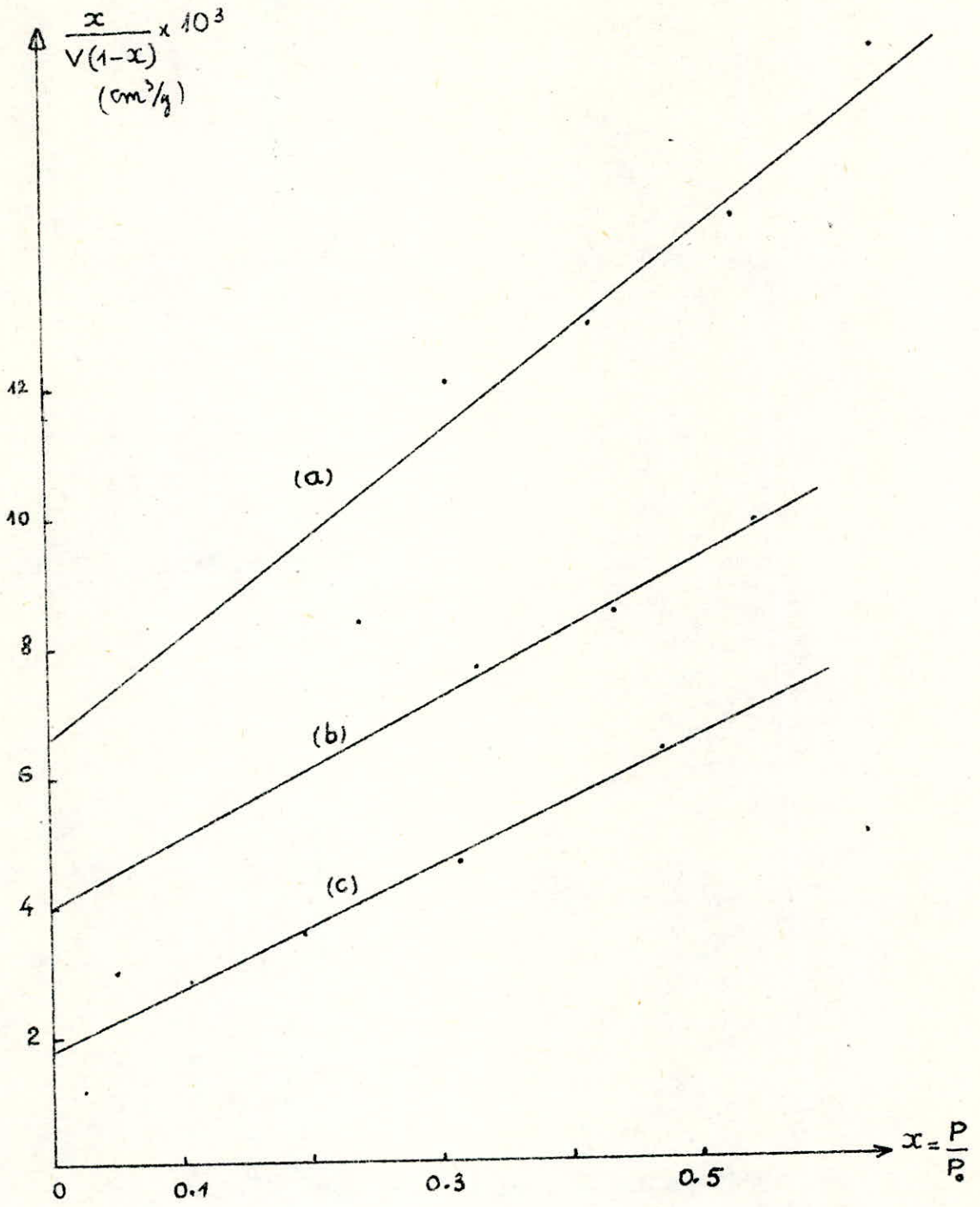
CARACTÉRISTIQUES	N° : Echantillons		
	1	2	3
Surface spécifique: $m^2/g$	167.255	257.500	321.600
Volume monomoléculaire: $cm^3$	45.10	69.44	86.75
Densité apparente: $g/cm^3$	1.034	1.1704	1.1920
Densité réelle $g/cm^3$	1.4204	1.4531	2.3300
Volume total des pores: $cm^3/g$	0.263	0.166	0.4108
n-butylamine adsorbée: m. mole/g	0.625	0.970	1.095

Parmi les caractéristiques de la bentonite, la surface spécifique constitue le facteur le plus important. Les différentes valeurs consignées dans ce tableau montrent que les activations thermique et chimique avaient un effet marqué sur chaque caractéristique. Pour la surface spécifique, nous constatons que l'activation thermique à  $500^\circ C$  donne une valeur supérieure de la surface que celle de la bentonite naturelle. L'eau d'hydratation ainsi que les impuretés organiques qui occupaient les sites actifs ont été éliminés ce qui a contribué à la valeur trouvée.

L'échantillon 3 a une surface spécifique supérieure à celle des échantillons 1 et 2.

L'activation acide par  $H_2SO_4$  à 10% permettant l'accessibilité des protons  $H^+$  augmente d'avantage la surface spécifique.





graphes :  $\frac{x}{V(1-x)} = f(x)$ .

III-4 : Etude expérimentale de l'adsorption sélective :

On se propose dans cette partie de notre travail d'étudier l'adsorption sélective de quelques mélanges binaires liquides sur trois échantillons de bentonite Algérienne

- Le premier échantillon est de la bentonite naturelle que l'on a exposé quelques temps dans l'étuve à 105°C pour éliminer l'eau qui se trouve entre les feuillets de la montmorillonite.

- Le deuxième échantillon a subi une activation thermique à 500°C.

- Le troisième échantillon est activé par l'acide sulfurique à 10% poids.

III-4.1 Mélanges binaires utilisés :

Méthanol - benzène

m. propanol - benzène

méthanol - toluène

m. propanol - toluène

Nous allons voir pour chaque mélange, le comportement de l'adsorption sélective entre les constituants suivant la présence des groupements polaires, l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, ainsi que le caractère aromatique qui va intervenir suivant les électrons  $\pi$  et le mode d'orientation des molécules adsorbées.

### III-4-2 Propriétés physiques des constituants

Composé	M. molaire	densité	T° congélation	T° ébullition
CH <sub>3</sub> OH	32.04	0.792	-97	161
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> OH	60.1	0.804	-127	97.8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.11	0.879	-	110.8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	92.14	0.866	-95	110.8

#### -4-2-1. Préparation des mélanges

Nous avons procédé pour la préparation de chaque mélange à calculer les volumes nécessaires des constituants sur l'intervalle de fraction molaire allant de 0.05 à 0.9. Le volume de chaque mélange est choisi arbitrairement à 50 ml. La connaissance des propriétés physiques de chaque composé (densité, masse molaire) nous permet de calculer les volumes des constituants pour chaque mélange.

#### III 4-2-2 Manipulation

##### Mode opératoire :

dans de nos expériences relatives à l'adsorption de chaque mélange sur les trois échantillons de bentonite

nous avons adopté le mode opératoire suivant :

- Nous mettons dans 10 erlen préalablement lavés et séchés les solutions du mélange correspondant à chaque fraction molaire de l'un des constituants.

Nous introduisons ensuite un gramme de l'échantillon dans une petite fiole jaugée de 25 ml  
On prélève 10 ml de chaque solution dont on étudie l'adsorption, que l'on verse dans la fiole de 25 ml  
ces essais sont effectués pour chaque type d'échantillon et pour chaque fraction molale de l'un des constituants.  
Quand le contact liquide bentonite est réalisé, nous agitions vivement la fiole pour homogénéiser la composition du mélange et permettre aux composés du mélange bruisé de pouvoir s'interpénétrer avec la surface du solide.

- En raison de la diffusion lente des molécules à travers les pores de chaque échantillon nous avons laissé pendant 48 heures le mélange + bentonite jusqu'à obtention de l'équilibre

### III-5 - Analyse des résultats

Techniques d'analyse envisagées :

Pour suivre l'évolution de l'adsorption des différents mélanges sur les trois échantillons de bentonite, nous avons envisagé deux techniques d'analyse :

a) la chromatographie en phase gazeuse :

C'est une méthode de séparation des substances volatiles. Cette séparation se fait par l'écoulement d'un courant gazeux sur une phase stationnaire qui peut être solide ou liquide. Dans le cas où elle est solide, le phénomène responsable de la séparation est l'adsorption.

La phase stationnaire est déposée sur un support solide qui permet une bonne répartition. Le but de la phase stationnaire est donc de retarder sélectivement les constituants de l'échantillon selon leur capacité d'adsorption en formant des bandes séparées dans le gaz vecteur, ces dernières à la sortie de la colonne sont détectées et enregistrées en fonction du temps.

b) Réfractométrie

Cette méthode consiste à mesurer l'indice de réfraction de la solution surmontant la phase solide à l'aide d'un réfractomètre maintenu à une température comprise entre 20 et 23°C, qui est le domaine de température de nos essais. Cependant avant d'effectuer les expériences nous étalonné l'appareil avec des solutions de fractions bien déterminées.

L'analyse réfractométrique a été utilisée en raison

### III-6 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

#### Étalonnage du réfractomètre :

Les résultats d'étalonnage pour chaque mélange sont consignés dans les tableaux n° 1, 5, 9, 13 et sont transformés en graphes.

#### Résultats de l'adsorption :

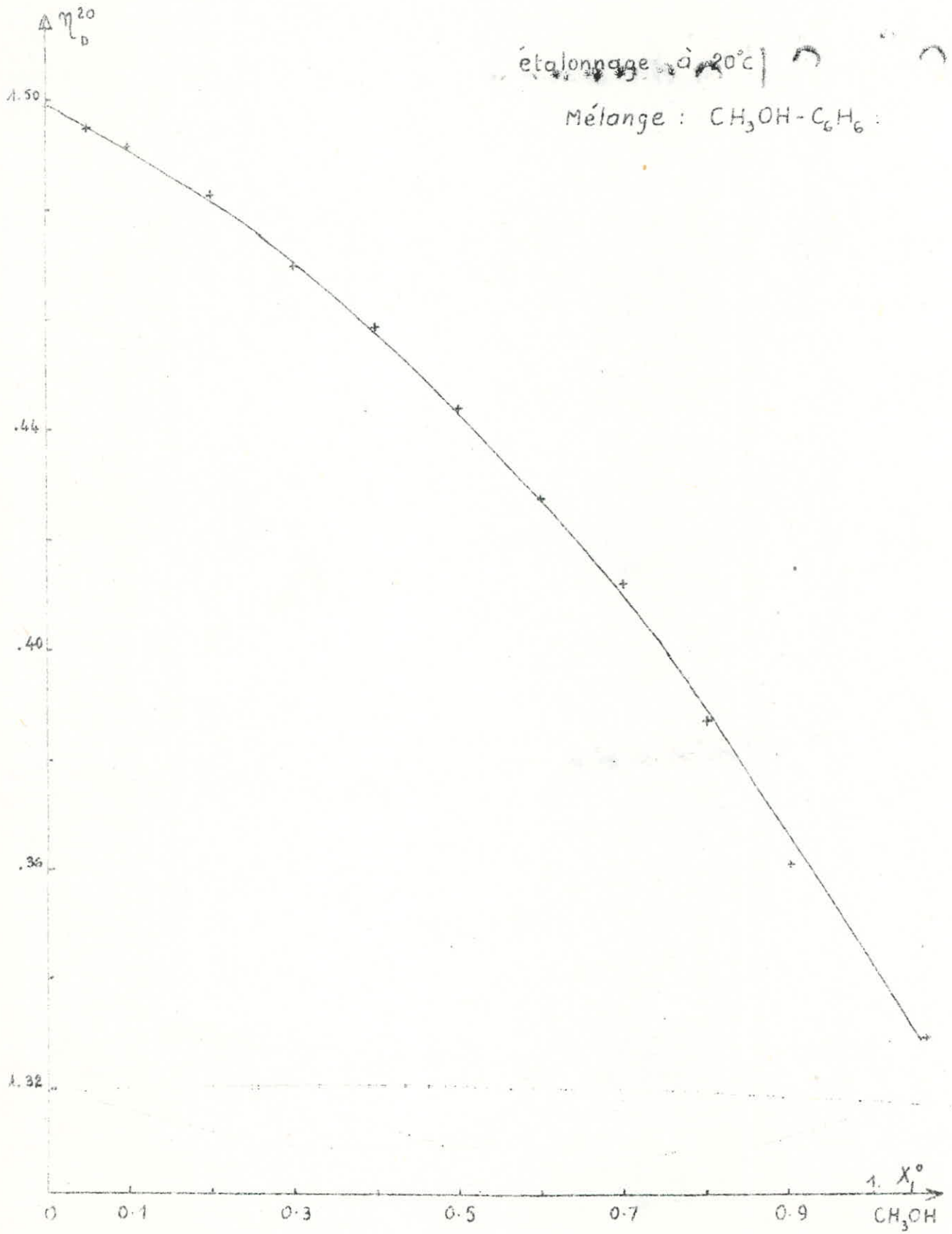
L'étude de l'adsorption sélective de chaque mélange binaire a été effectuée dans des conditions opératoires suivantes :

- température :  $20^{\circ}\text{C}$
- masse d'adsorbant : un gramme.
- Volume du mélange binaire : 10 ml
- temps de contact : 48 heures.

Pour obtenir les isothermes d'adsorption apparente de chaque mélange binaire sur la bentonite, on porte graphiquement la quantité  $n_0 \Delta x_1$  en fonction de la fraction molaire  $x_1$  à l'équilibre du constituant 1 dans le mélange.

$n_0$  : nombre total de moles des constituants présents dans le mélange à l'état initial

$\Delta x_1$  : variation de la fraction molaire du premier composé entre l'état initial et l'état d'équilibre.



1) Mélange :  $\underset{1}{\text{CH}_3\text{OH}} - \underset{2}{\text{C}_6\text{H}_6}$

$X_1^0$	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$n_D^{20}$	1.495	1.4918	1.4832	1.470	1.459	1.444	1.42705	1.412	1.387	1.3605

étalonnage à 20°C :

tableau n° 1 :

$X_1^0$	$X_1$	$n_D^{20}$	$n_D$ : mde/g	$\frac{n_D}{m} \Delta X_1$ : m-mde/g pour 5g
0.05	0.046	1.4957	0.5784	2.30
0.10	0.075	1.4938	0.5952	14.88
0.20	0.185	1.4846	0.6316	9.47
0.30	0.28	1.4736	0.6726	13.45
0.40	0.38	1.4610	0.7195	14.39
0.50	0.48	1.4465	0.7733	15.47
0.60	0.587	1.4298	0.8355	10.86
0.70	0.69	1.411	0.9096	9.0
0.80	0.794	1.3876	0.9973	5.98
0.90	0.895	1.3622	1.1028	5.5

tableau n° 2 :

a) Adsorption à 20°C

sur la bentonite naturelle :



$X_1^0$	$X_1$	$n_D^{20}$	$m_0$ : mole/g	$\frac{m_0}{m} \Delta X_1$ : $\frac{\text{mmole}}{\text{g}}$	pour 5g
0.05	0.040	1.4945	0.5784	5.78	
0.10	0.08	1.4932	0.5952	11.9	
0.20	0.175	1.4855	0.6316	15.79	
0.30	0.27	1.4748	0.6726	20.2	
0.40	0.37	1.4626	0.7195	21.6	
0.50	0.471	1.4479	0.7733	22.4	
0.60	0.583	1.4305	0.8355	14.2	
0.70	0.687	1.4115	0.9096	11.8	
0.80	0.793	1.3885	0.9973	6.98	
0.90	0.891	1.3615	1.1028	3.30	

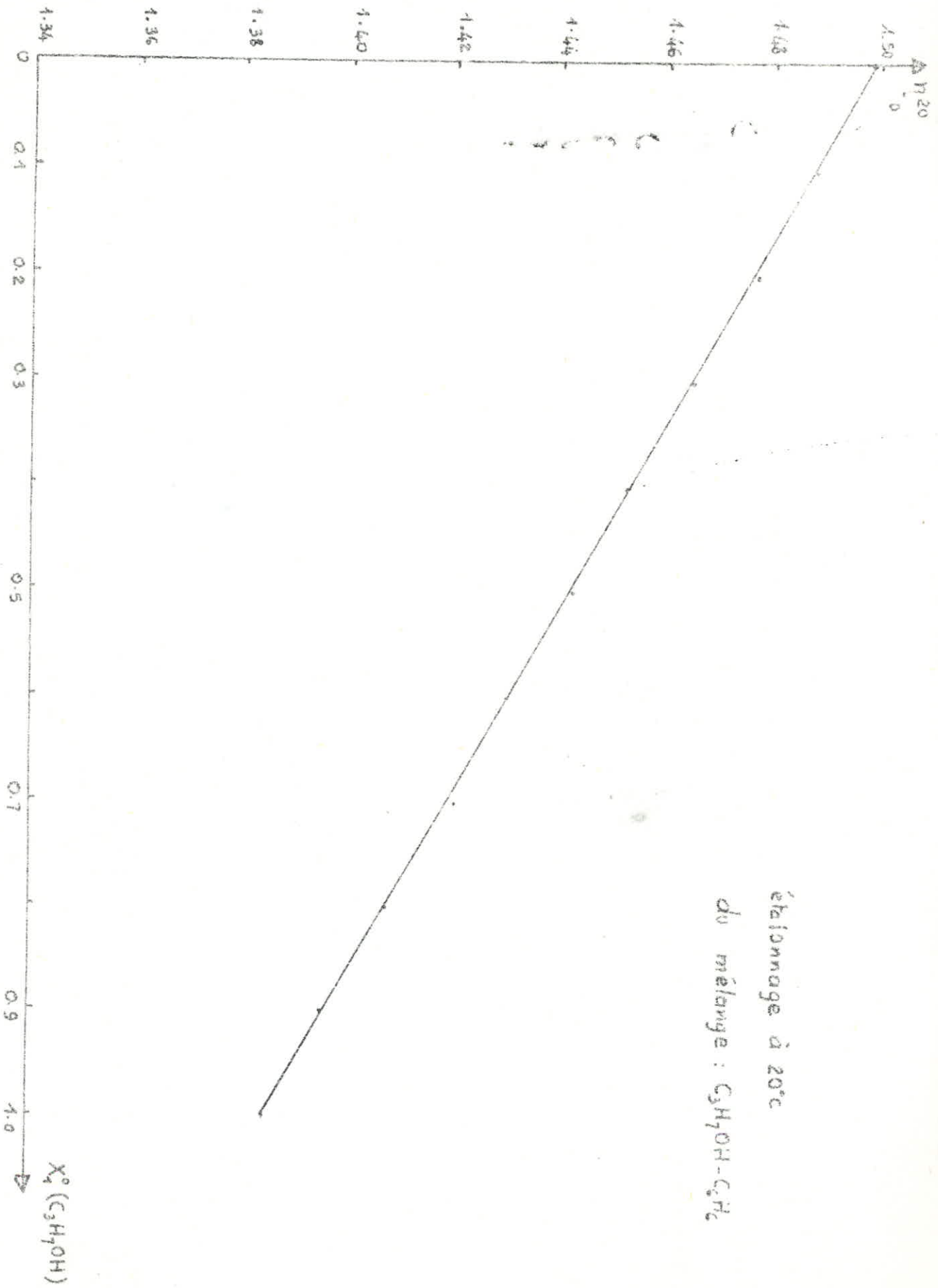
tableau n° 3

b) Adsorption à 20°C  
sur la bentonite activée à 50°C

$X_1^0$	$X_1$	$n_D^{20}$	$m_0$ : (mole)	$\frac{m_0}{m} \Delta X_1$ : $\frac{\text{mmole}}{5\text{g}}$
0.05	0.035	1.4958	0.5784	8.67
0.10	0.08	1.493	0.5952	11.90
0.20	0.173	1.4855	0.6316	17.05
0.30	0.268	1.4752	0.6726	21.52
0.40	0.365	1.463	0.7195	25.18
0.50	0.470	1.4478	0.7733	23.2
0.60	0.585	1.4302	0.8355	16.71
0.70	0.684	1.4124	0.9096	14.55
0.80	0.791	1.3885	0.9973	8.97
0.90	0.895	1.3621	1.1028	5.51

tableau n° 4

c) sur la bentonite activée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 10%



2) Mélange :  $C_3H_7OH^1 - C_6H_6^2$ 

tableau n°

$X_1^o$	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\eta_D^{20}$	1.493	1.488	1.476	1.465	1.4526	1.4425	1.431	1.4205	1.4073	1.3956

tableau n° 5 :

Etalonnage du réfractomètre à 20°C :

$X_1^o: C_3$	$X_1$	$\eta_D^{20}$	$m_o: (mole)$	$\frac{m_o \Delta X_1 \cdot 10^3}{m (mole)}$ pour 5g
0.05	0.047	1.4936	0.5672	+ 1.70
0.10	0.095	1.4885	0.5718	+ 2.86
0.20	0.195	1.4764	0.58095	+ 2.90
0.30	0.294	1.4655	0.5908	+ 3.54
0.40	0.392	1.4532	0.6008	+ 4.84
0.50	0.496	1.4427	0.61128	+ 2.44
0.60	0.603	1.4308	0.6220	- 1.87
0.70	0.705	1.419	0.633	- 3.17
0.80	0.81	1.407	0.6442	- 6.44
0.90	0.915	1.3952	0.656	- 9.84

tableau : n° 6

a) Résultats de l'adsorption à 20°C

sur la bentonite naturelle :

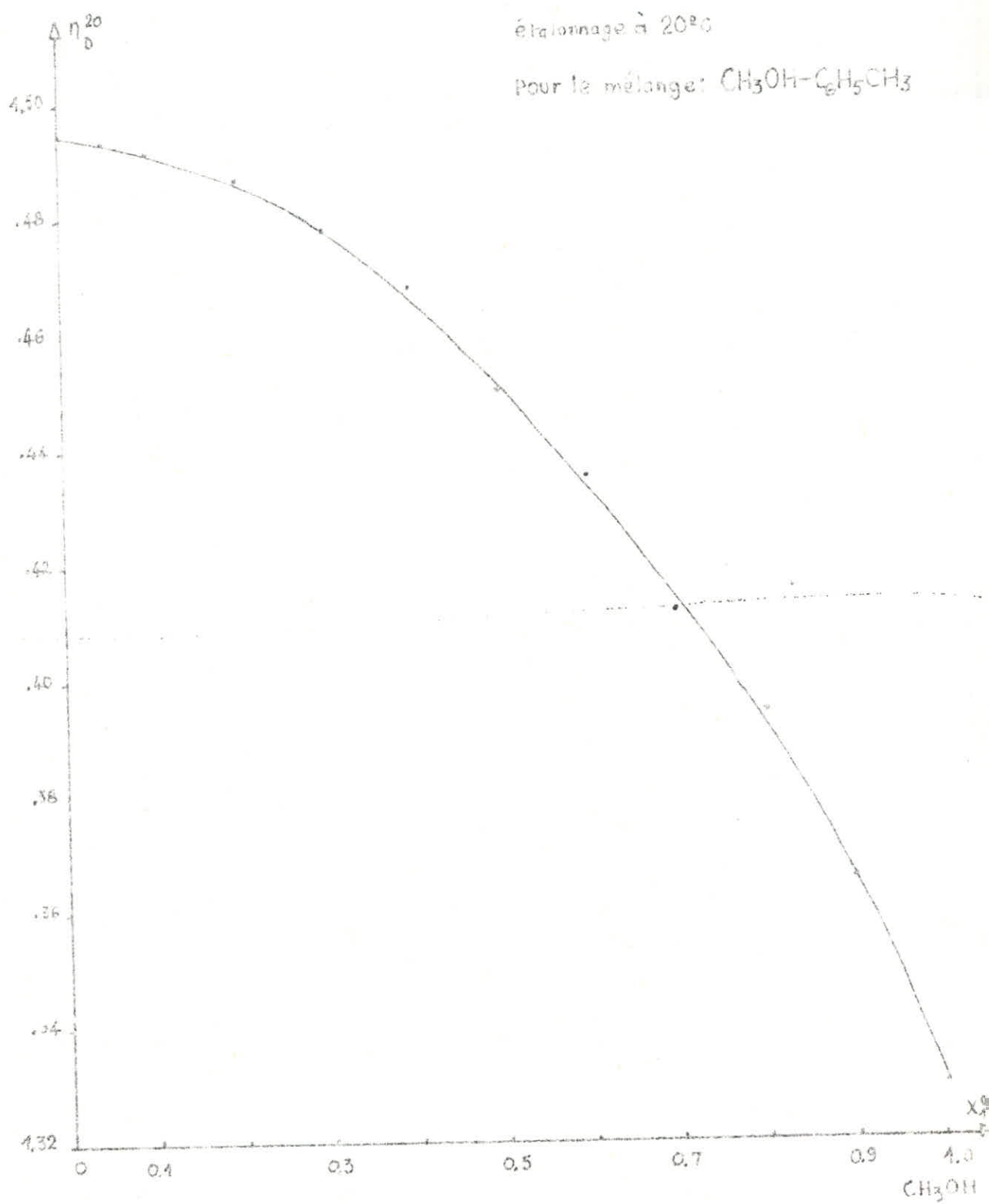
$X_1^0$	$X_1$	$n_D^{20}$	$m_0$ : (mole.)/%	$\frac{m_0 \Delta X_1}{m} \cdot \frac{m \text{ mole}}{53}$
0.05	0.0475	1.4965	0.5672	1.42
0.10	0.098	1.4883	0.5718	1.430
0.20	0.194	1.4764	0.58095	2.90
0.30	0.295	1.4654	0.5908	3.25
0.40	0.390	1.4540	0.600	3.0
0.50	0.493	1.443	0.61128	4.27
0.60	0.596	1.4317	0.622	2.50
0.70	0.703	1.4195	0.6332	-1.55
0.80	0.81	1.407	0.6442	-6.44
0.90	0.914	1.3954	0.6560	-9.18

tableau n° 7 :

tableau n° 8 : b) Adsorption avec la bentonite activée à 500°C

$X_1^0$	$X_1$	$n_D^{20}$	$m_0$ : (mole.)/%	$\frac{m_0 \Delta X_1}{m} \cdot \frac{m \text{ mole}}{53}$
0.05	0.048	1.4936	0.5672	1.15
0.10	0.093	1.4884	0.5718	4.0
0.20	0.191	1.4771	0.58095	5.22
0.30	0.290	1.4658	0.5908	5.90
0.40	0.395	1.453	0.600	3.0
0.50	0.494	1.4428	0.61128	3.66
0.60	0.605	1.4305	0.622	-3.2
0.70	0.707	1.419	0.6332	-4.43
0.80	0.813	1.4068	0.6442	-8.37
0.90	0.916	1.3945	0.656	-9.84

c) résultats avec la bentonite activée par  $H_2SO_4$  à 10%



3) Mélange :  $\text{CH}_3\text{OH}^1 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^2$ Tableau n° 9

$X_1^0$	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\eta_D^{20}$	1.493	1.4918	1.4863	1.480	1.4679	1.450	1.435	1.4164	1.394	1.365

- étalonnage à 20°C

$X_1^0$	$X_1$	$\eta_D^{20}$	$m_0$ : (mole)	$\frac{m_0 \Delta X_1 \cdot 10^2 \times 5}{m}$ (mole/g)
0.05	0.04	1.4925	0.4855	0.485
0.1	0.09	1.4916	0.500	0.500
0.2	0.165	1.4885	0.5364	1.880
0.3	0.245	1.4825	0.5767	3.170
0.4	0.36	1.472	0.6241	2.180
0.5	0.485	1.4535	0.6807	1.700
0.6	0.52	1.4367	0.7482	1.870
0.7	0.68	1.418	0.8298	1.660
0.8	0.78	1.395	0.9322	1.400
0.9	0.89	1.366	1.0629	0.530

Tableau n° 10 :a) Résultats de l'adsorption à 20°C- sur la Bentonite naturelle

$X_1^0: \text{CH}_3\text{OH}$	$X_1$	$\eta_D^{20}$	$m_0$ (mole)	$\frac{m_0 \Delta X_1 \cdot 10^2}{m \text{ (mole/g)}} \times 5$
0.05	0.065	1.4928	0.4855	-0.73
0.1	0.13	1.490	0.500	-1.50
0.2	0.22	1.4868	0.5364	-1.0
0.3	0.325	1.477	0.5767	-1.15
0.4	0.43	1.4625	0.6241	-1.87
0.5	0.52	1.4482	0.6807	-1.36
0.6	0.62	1.4354	0.7482	-1.50
0.7	0.71	1.4170	0.8298	-0.83
0.8	0.79	1.3962	0.9322	+0.93
0.9	0.895	1.3658	1.0629	+0.54

tableau n° 11 :

b) Adsorption avec la bentonite activée à 500°C

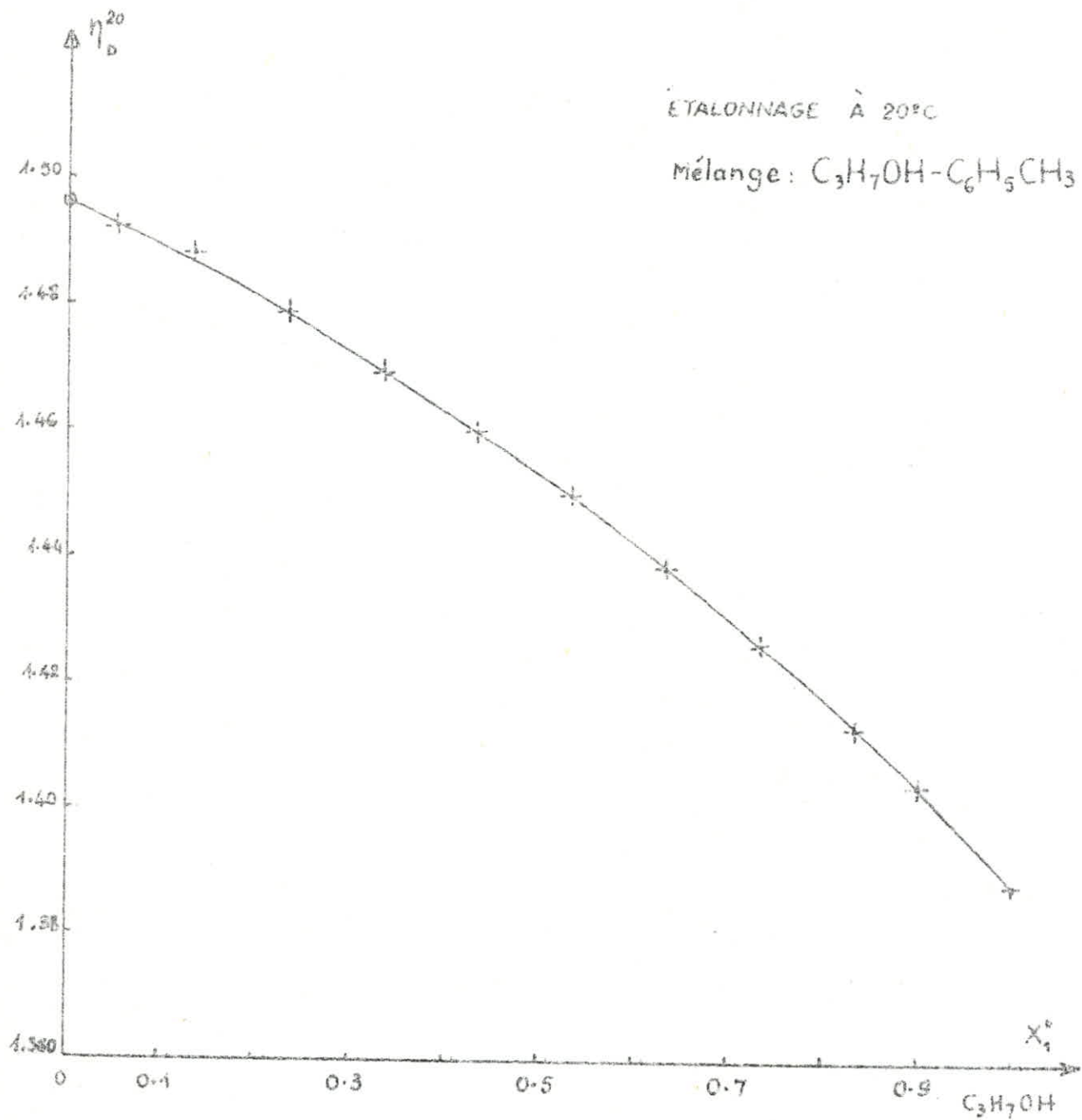
$X_1^0$	$X_1$	$\eta_D^{20}$	$m_0$ : (mole)	$\frac{m_0 \Delta X_1 \cdot 10^2}{m \text{ (mole/g)}} \times 5$
0.05	0.03	1.4935	0.4855	0.97
0.1	0.075	1.4924	0.500	1.25
0.2	0.14	1.490	0.5364	1.88
0.3	0.265	1.481	0.5767	2.0
0.4	0.38	1.4698	0.6241	1.25
0.5	0.485	1.454	0.6807	1.0
0.6	0.595	1.436	0.7482	0.4
0.7	0.685	1.418	0.8298	1.24
0.8	0.785	1.3948	0.9322	1.40
0.9	0.89	1.367	1.0629	1.0

tableau n° 12 :

c)

Avec la bentonite activée par l'acide

0.5% à 100 parts





4) Mélange  $C_3H_7OH-C_6H_5CH_3$

$X_1^o$	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$n_D^{20}$	1.492	1.488	1.479	1.4695	1.460	1.450	1.4383	1.4265	1.4131	1.399

tableau n° 13

étalonnage à 20°C :

$X_1^o$	$X_1$	$n_D^{20}$	$n_o$ (mole)	$\frac{n_o \Delta X_1 \cdot 10^3}{m \text{ (mole/l)}} \times 5$
0.05	0.033	1.4930	0.4815	8.18
0.10	0.086	1.4890	0.4842	6.79
0.20	0.185	1.480	0.4996	7.50
0.30	0.284	1.4705	0.5159	7.25
0.40	0.390	1.461	0.5334	5.33
0.50	0.503	1.4495	0.5519	-1.65
0.60	0.606	1.4386	0.5721	-3.43
0.70	0.71	1.425	0.5935	-5.90
0.80	0.806	1.412	0.6167	-4.30
0.90	0.903	1.3994	0.6416	-1.92

a) Adsorption du mélange  
sur la bentonite naturelle.

tableau n° 14

$X_1^0$	$X_1$	$n_D^{20}$	$n_0$ (mole/g)	$\frac{n_0 \Delta X_1 \cdot 10^3 \times 5}{m}$ (mole/g)
0.05	0.045	1.4925	0.4815	2.40
0.10	0.090	1.489	0.4842	4.84
0.20	0.185	1.479	0.4996	7.49
0.30	0.290	1.4698	0.5159	5.16
0.40	0.39	1.4605	0.5334	5.33
0.50	0.507	1.4488	0.5519	-3.86
0.60	-	-	-	-
0.70	0.713	1.4246	0.5935	-7.84
0.80	0.807	1.4125	0.6167	-4.3
0.90	0.906	1.3980	0.6416	-1.92

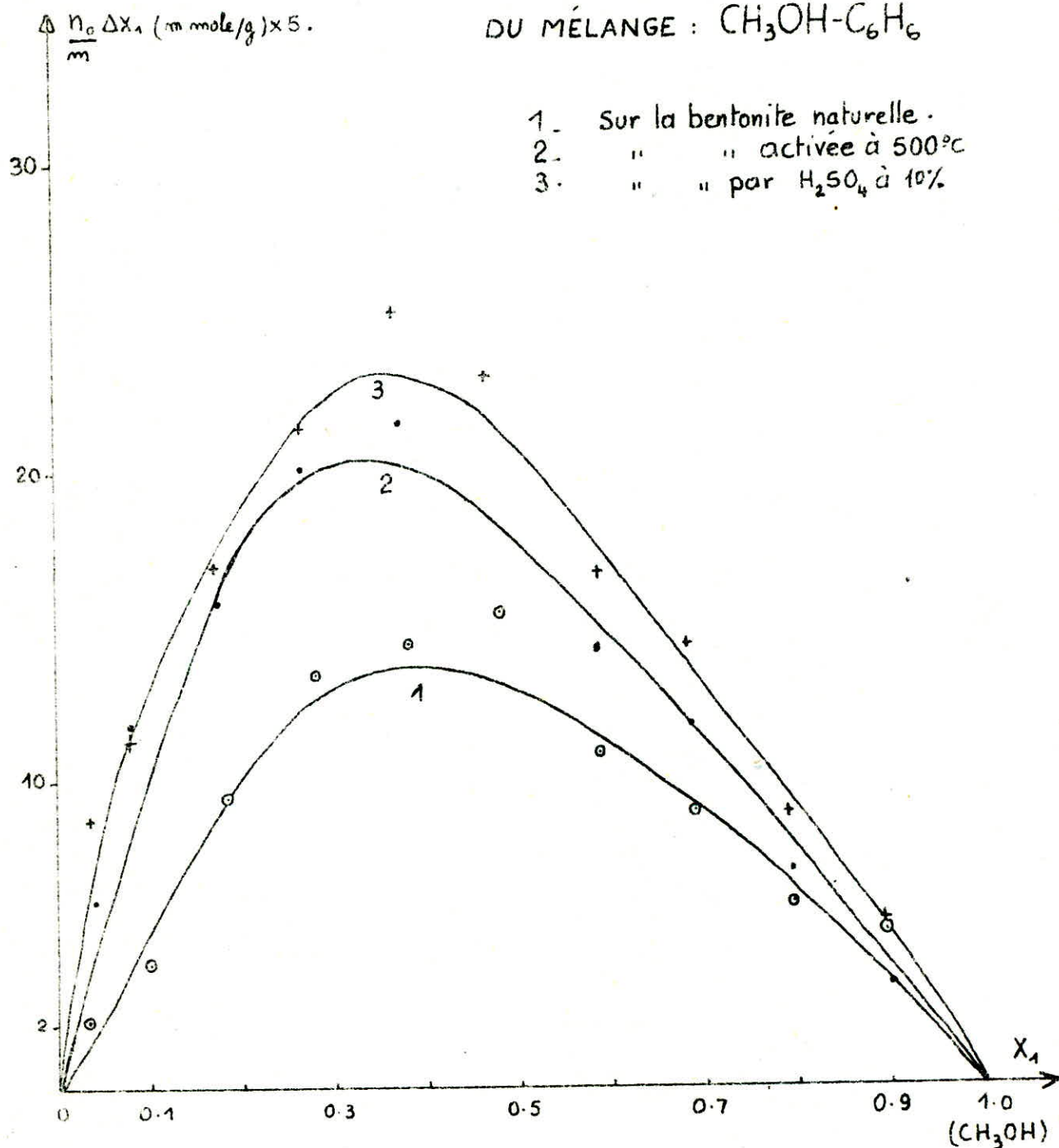
Tabl. n° 15 : b) Adsorption du mélange :  $C_3H_7OH - C_6H_5CH_3$  sur la bentonite activée à  $500^\circ C$ .

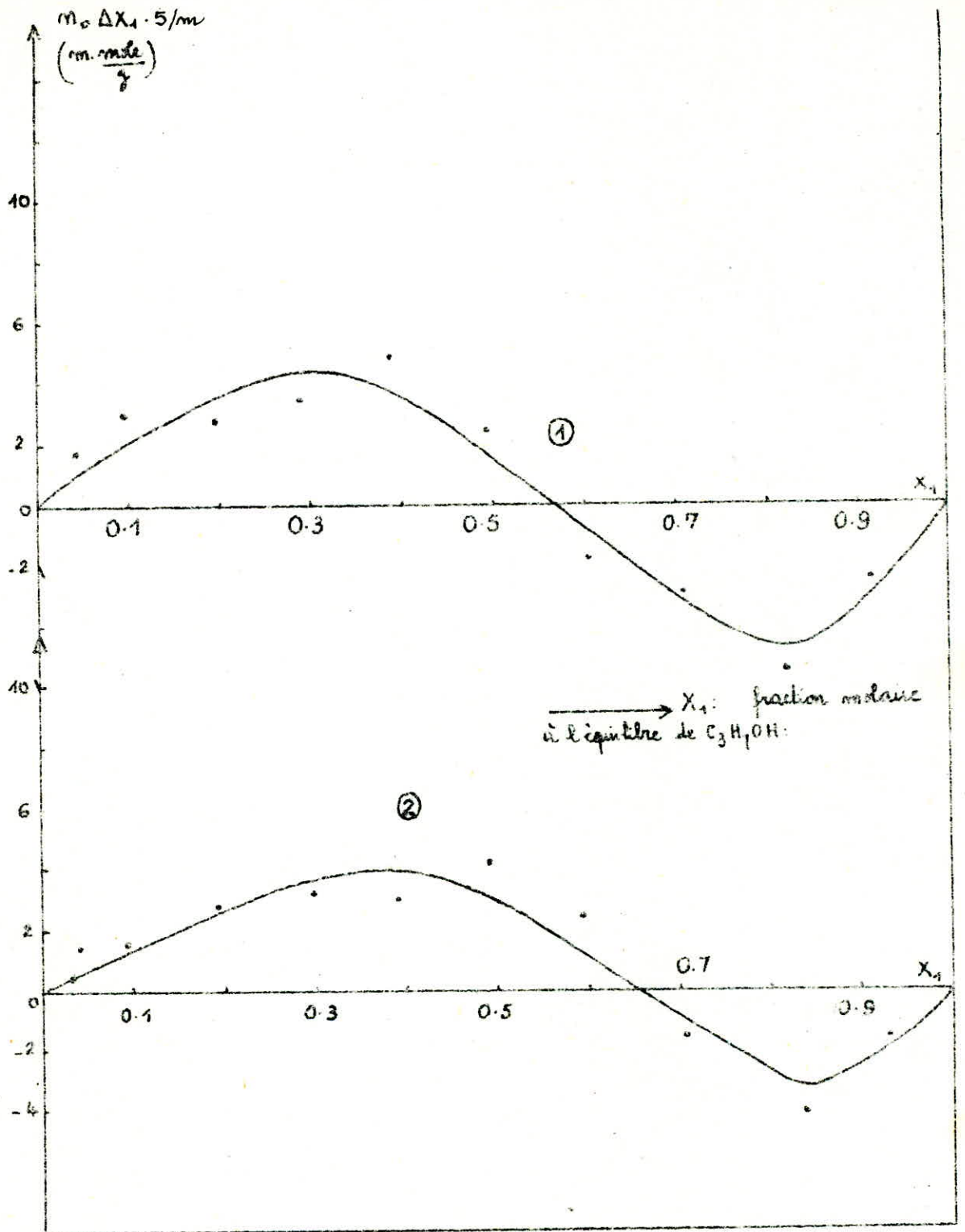
$X_1^0$	$X_1$	$n_D^{20}$	$n_0$ (mole/g)	$\frac{n_0 \Delta X_1 \cdot (mmole)}{2} \times 5$
0.05	0.026	1.4935	0.4815	11.55
0.10	0.083	1.4893	0.4842	8.23
0.20	0.186	1.480	0.4996	7.00
0.30	0.290	1.471	0.5159	5.16
0.40	0.403	1.4596	0.5334	-1.60
0.50	0.51	1.4485	0.5519	-5.50
0.60	0.606	1.438	0.5721	-3.77
0.70	0.707	1.4255	0.5935	-4.15
0.80	0.813	1.410	0.6167	-8.00 ?
0.90	0.902	1.3980	0.6416	-1.30

Tabl n° 16 : c) Adsorption sur la bentonite activée par  $H_2SO_4$  à 10%.

ISOTHERMES D'ADSORPTION À 20°C

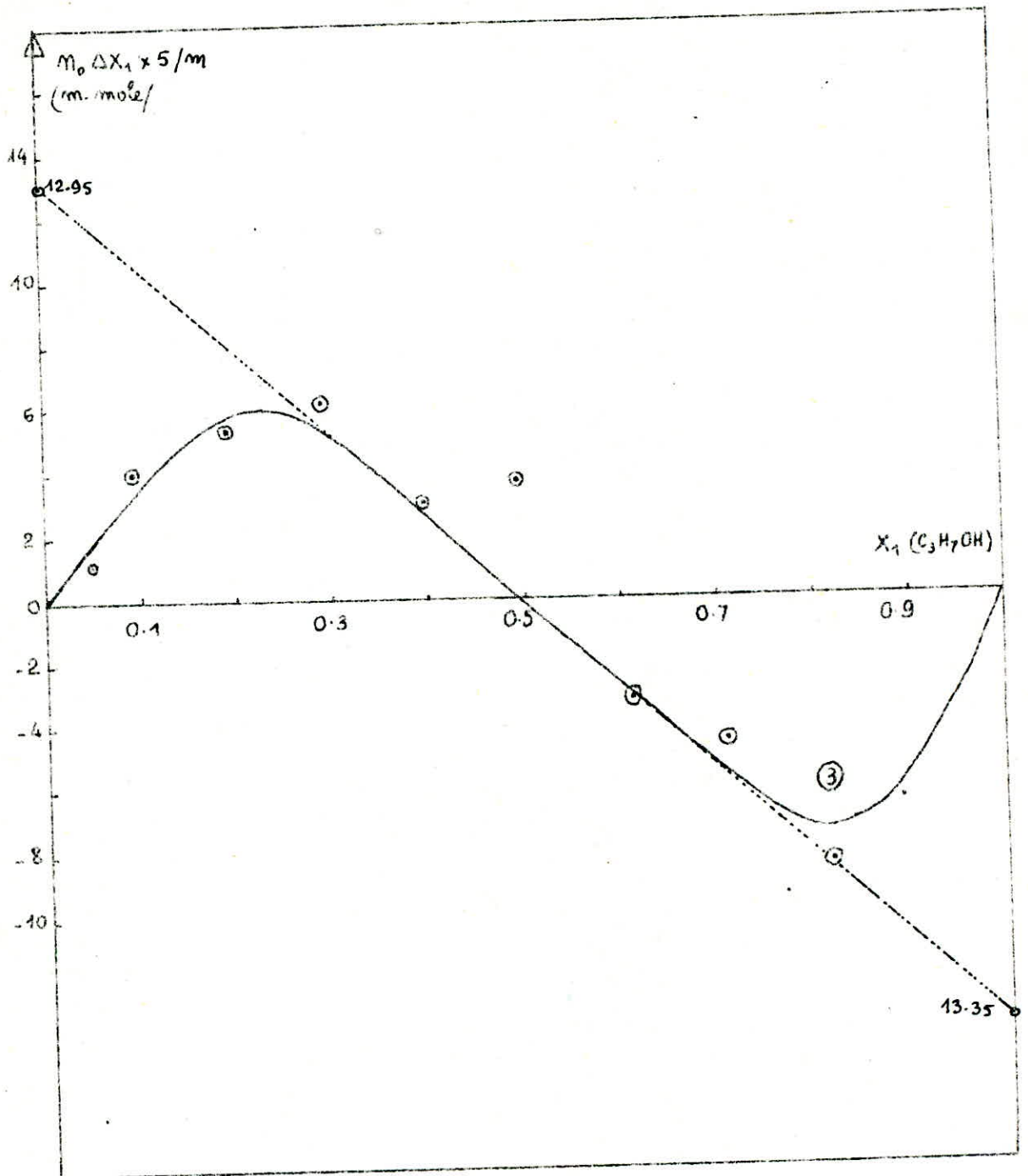
DU MÉLANGE : CH<sub>3</sub>OH-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>





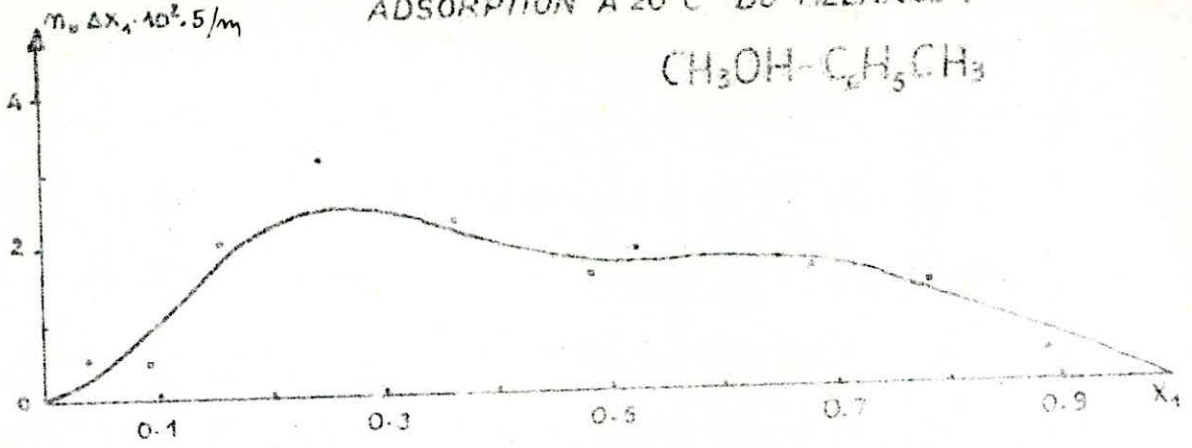
① : Adsorption du mélange  $C_3H_7OH-C_6H_6$   
- sur la bentonite naturelle.

② - sur la bentonite activée à  $500^\circ C$

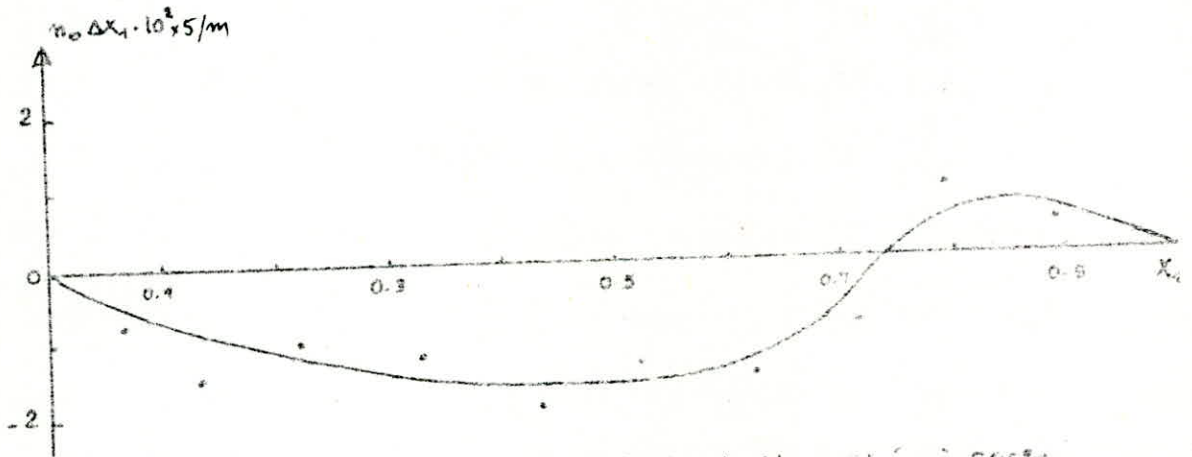


③ : Adsorption du mélange  $C_3H_7OH - C_2H_6$   
sur la bentonite activée par  $H_2SO_4$  à 10%.

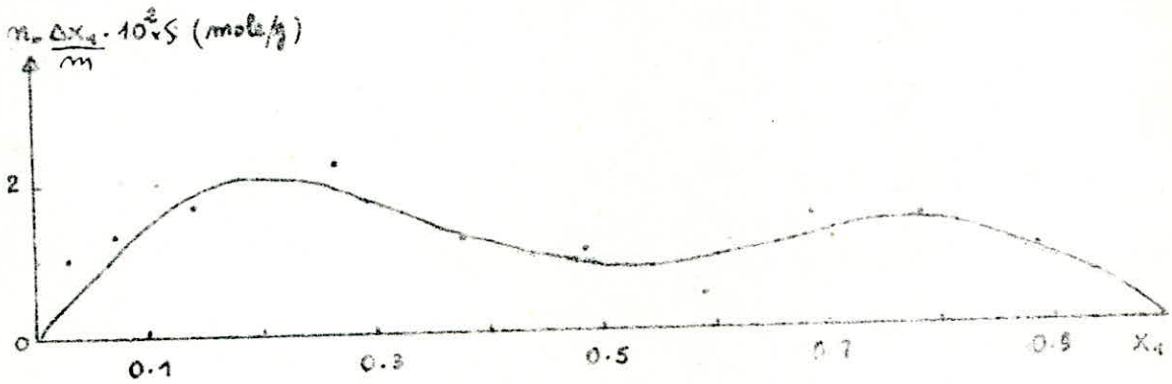
ADSORPTION À 20°C DU MÉLANGE :



a) sur la bentonite naturelle

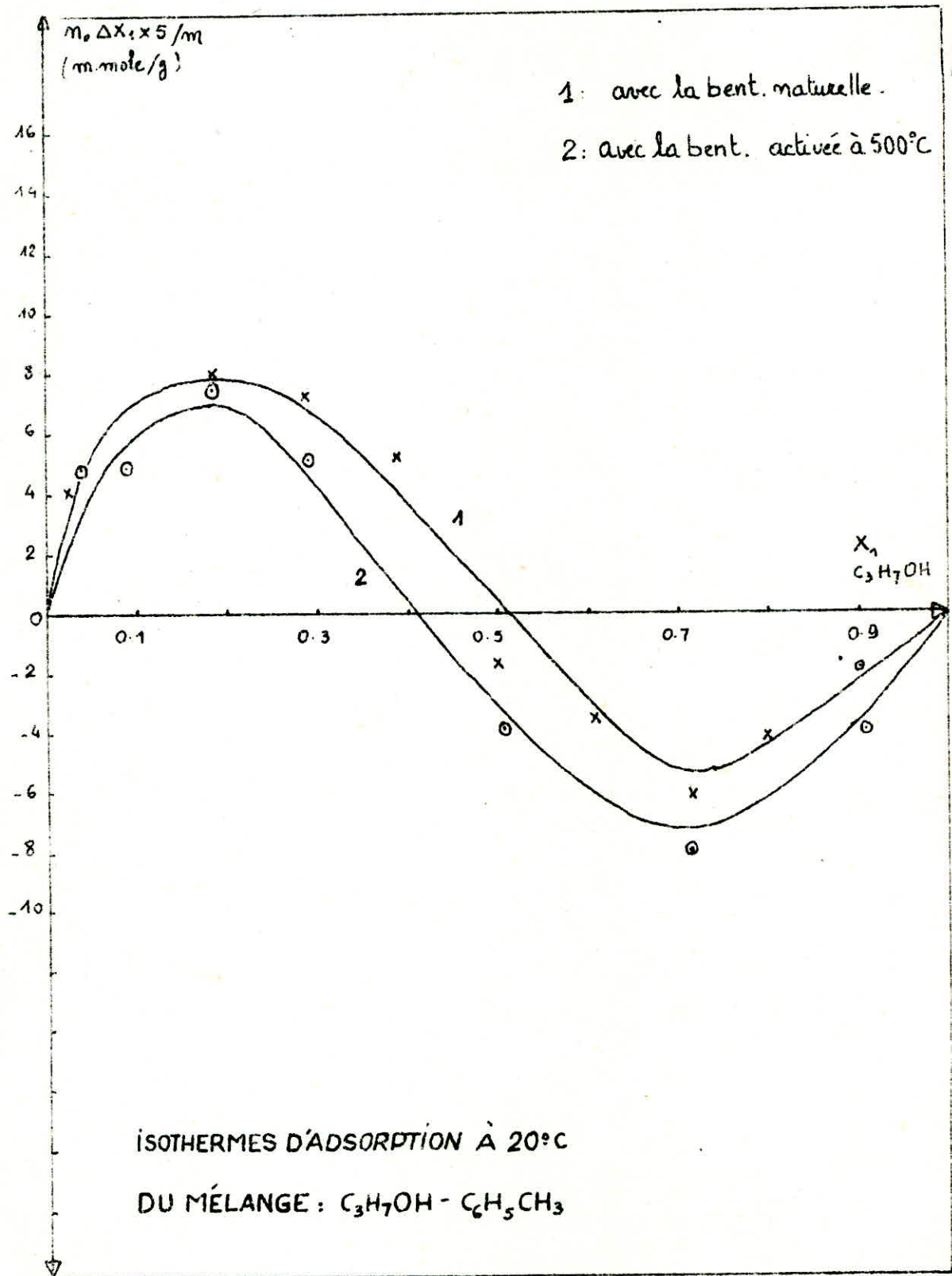


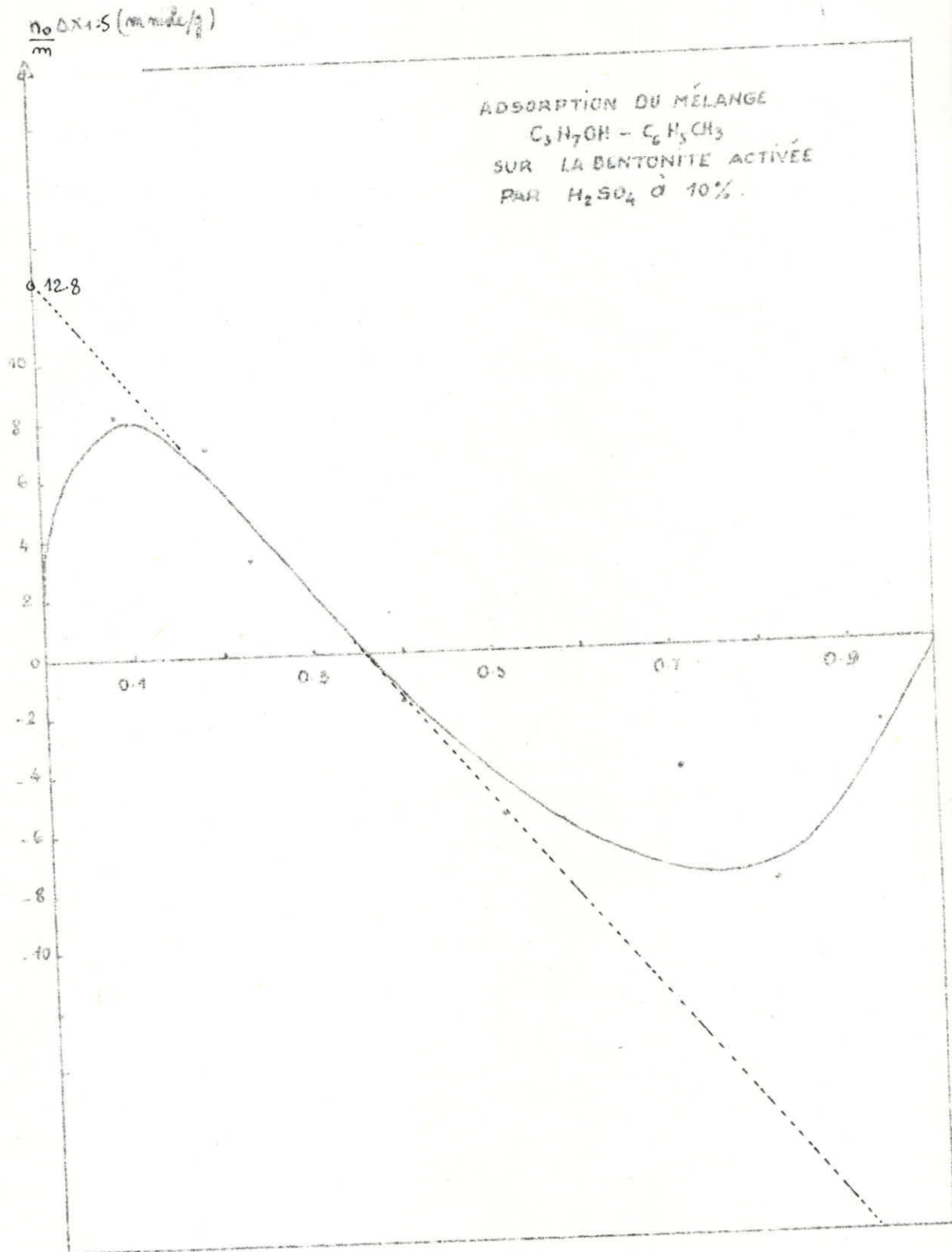
b) sur la bentonite activée à 500°C



c) sur la bentonite activée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10%

$x_1 \text{ eq: } \text{CH}_3\text{OH}$







### III-7. Détermination des isothermes individuelles à partir des isothermes mixtes d'adsorption.

#### 7-1 Equations caractéristiques des isothermes individuelles.

Parmi les isothermes expérimentales relatives à l'adsorption de liquides binaires organiques, nous avons trouvé que les courbes d'adsorption pour le cas des mélanges : n-propanol-benzène et n-propanol-toluène présentent chacune une partie linéaire ; cette linéarité traduit le fait que la couche chimisorbée dans le cas des composés polaires sur la surface de la bentonite est constante et ne dépend pas de la composition du mélange. Pour établir l'expression de l'isotherme individuelle de chaque composé l'équation :

$$\frac{m_0 \Delta X_1}{m} = n_1^s X_2 - n_2^s X_1$$

ne permet à elle seule de donner les expressions de  $n_1^s, n_2^s$  en fonction de  $X_1$ . D'où la nécessité d'ajouter une autre équation contenant  $n_1^s$  et  $n_2^s$  et qui tienne compte de la présence de multicouches adsorbées.

Cette équation est celle proposée par SANDLE N.K et PURI BR : elle s'écrit :

$$\frac{n_1^s}{n_{1m}^s} + \frac{n_2^s}{n_{2m}^s} = t$$

où  $t$  : est le nombre de couches adsorbées.

$n_{1m}^s, n_{2m}^s$  : quantités molaires des constituants 1 et 2 nécessaires pour former une monocouche.

Les quantités sont déterminées aisément par le rapport de la surface spécifique de l'échantillon utilisé (Bentonite activée par l'acide sulfurique à 10%)

$n_m^s = \frac{S_w}{a_m N}$  ;  $S_w$ : surface spécifique de l'échant. utilisé, nous avons utilisé la bentonite activée par  $H_2SO_4$  à 10%.

la méthode de B.E.T a donné  $S_w = 321.6 \text{ m}^2/\text{g}$

$n_1^s$  et  $n_2^s$  figurant dans l'équation de PURI peuvent être déterminées par extrapolation de la partie linéaire de la courbe d'adsorption apparente. On montre dans certaines publications (SCHAY et NAGY) que le nombre de couches  $t$  adsorbées dépend de l'orientation de la molécule à l'approche de la phase solide.

Nous avons envisagé à titre indicatif pour le calcul de  $t$  deux cas selon les dispositions horizontale et verticale des molécules. Il aurait été plus intéressant de faire une comparaison des deux cas du point de vue calcul pour mieux nous situer dans le cas réel du phénomène.

Nous donnons dans le tableau suivant les valeurs de la monocouche et de  $t$  en fonction de l'axe moléculaire du composé adsorbé et de son mode d'orientation.

Composés	axe moléculaire : $a_m$ (Å)		monocouche : $m_{01}^s$ (m.mole/g)	
	Posit horizontale	Position verticale	Position horizont.	verticale.
$C_3H_7OH$	33	20	1.619	2.671
$C_6H_6$	40	25	1.335	2.136
$C_6H_5CH_3$	48	25	1.113	2.136

valeurs de  $t$  en fonction de l'orientation des molécules adsorbées.

Mélange	Position horizontale :			Position verticale :		
	$m_1^s/m_{1m}^s$	$n_2^s/n_{2m}^s$	$t$	$m_1^s/n_{1m}^s$	$n_2^s/n_{2m}^s$	$t$
$C_3H_7OH-C_6H_6$	1.60	2.0	3.6	0.97	1.25	2.2
$C_3H_7OH-C_6H_5CH_3$	1.58	2.0	3.58	0.96	1.97	2.9

Après le calcul de  $t$  et  $m_{1m}^s$ , nous sommes donc en mesure d'établir les expressions de  $n_1^s$  et  $n_2^s$  en fonction de  $x_1$  et  $x_2$  au moyen du système d'équations suivant :

$$m_1^s x_2 - m_2^s x_1 = \frac{m_0 \Delta x_1}{m} = \alpha$$

$$\frac{m_1^s}{m_{1m}^s} + \frac{m_2^s}{m_{2m}^s} = t$$

La résolution de ce système donne les solutions :

$$m_1^s = \frac{\frac{\alpha}{m_{2m}^s} + t x_1}{\frac{x_2}{n_{2m}^s} + \frac{x_1}{n_{1m}^s}} ; \quad m_2^s = \frac{t x_2 - \frac{\alpha}{n_{1m}^s}}{\frac{x_2}{n_{2m}^s} + \frac{x_1}{m_{1m}^s}}$$

a) Application numérique pour le cas du mélange  $C_3H_7OH - C_6H_6$

Nos calculs sont relatifs dans ce qui suit à une adsorption où les molécules de chaque comp. s'insèrent horizontalement sur la surface adsorbant.

En consultant les tableaux précédents

nous avons pris  $t = 3.6$

$$m_{1m}^s = 1.619 \text{ m.mole/g}$$

$$m_{2m}^s = 1.335 \text{ " "}$$

La valeur de  $\alpha = \frac{m_0 \Delta x_1}{m}$  est déterminée par simple lecture (lecture) sur l'isotherme d'adsorption apparente du mélange en question.

En passant aux valeurs numériques nous obtenons pour  $m_1^s$  et  $m_2^s$  les expressions :

$$m_1^s = \frac{0.749\alpha + 3.6X_1}{0.749X_2 + 0.618X_1} ;$$

$$m_2^s = \frac{3.6X_2 - 0.749\alpha}{0.749X_2 + 0.618X_1}$$

les variations de  $m_1^s$  et  $m_2^s$  sont données dans le tableau suivant :

$X_1: C_3H_7OH$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$X_2$	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.0
$\alpha$ : m.mole/g	0.72	1.16	1.0	0.52	0	-0.56	-0.88	-1.48	-1.09	
$m_1^s$ : m.mole/g	1.22	2.20	2.60	2.62	2.63	2.59	2.83	2.75	3.84	
$m_2^s$ : "	3.67	2.79	2.50	2.59	2.63	2.76	2.63	2.82	1.85	

b) Cas du mélange :  $C_3H_7OH - C_6H_5CH_3$

$$t = 3.58$$

$$m_{1m}^s = 1.619 \text{ m.mole/g}$$

$$m_{2m}^s = 1.113 \text{ m.mole/g}$$

Par substitution de valeurs numériques dans les expressions des solutions du système d'équations précédent nous obtenons  $m_1^s$  et  $m_2^s$  pour ce mélange :

$$m_1^s = \frac{0.898\alpha + 3.58X_1}{0.898X_2 + 0.617X_1} ; \quad m_2^s = \frac{3.58X_2 - 0.617\alpha}{0.617X_1 + 0.898X_2}$$

$X_1: C_3H_7OH$	$X_2$	$\alpha: m\text{-mole/g}$	$m_1^s: m\text{-mole/g}$	$m_2^s: m\text{-mole/g}$
0.1	0.9	1.6	2.06	2.90
0.2	0.8	1.12	2.04	2.54
0.3	0.7	0.40	1.76	2.77
0.4	0.6	-0.24	1.55	2.92
0.5	0.5	-0.8	1.44	3.0
			1.42	3.0
0.6	0.4	-1.24	1.50	2.8
0.7	0.3	-1.52	2.33	2.38
0.8	0.2	-1.44	3.66	1.47
0.9	0.1	-0.96		
1.0	0.0	0	4.4	4.4

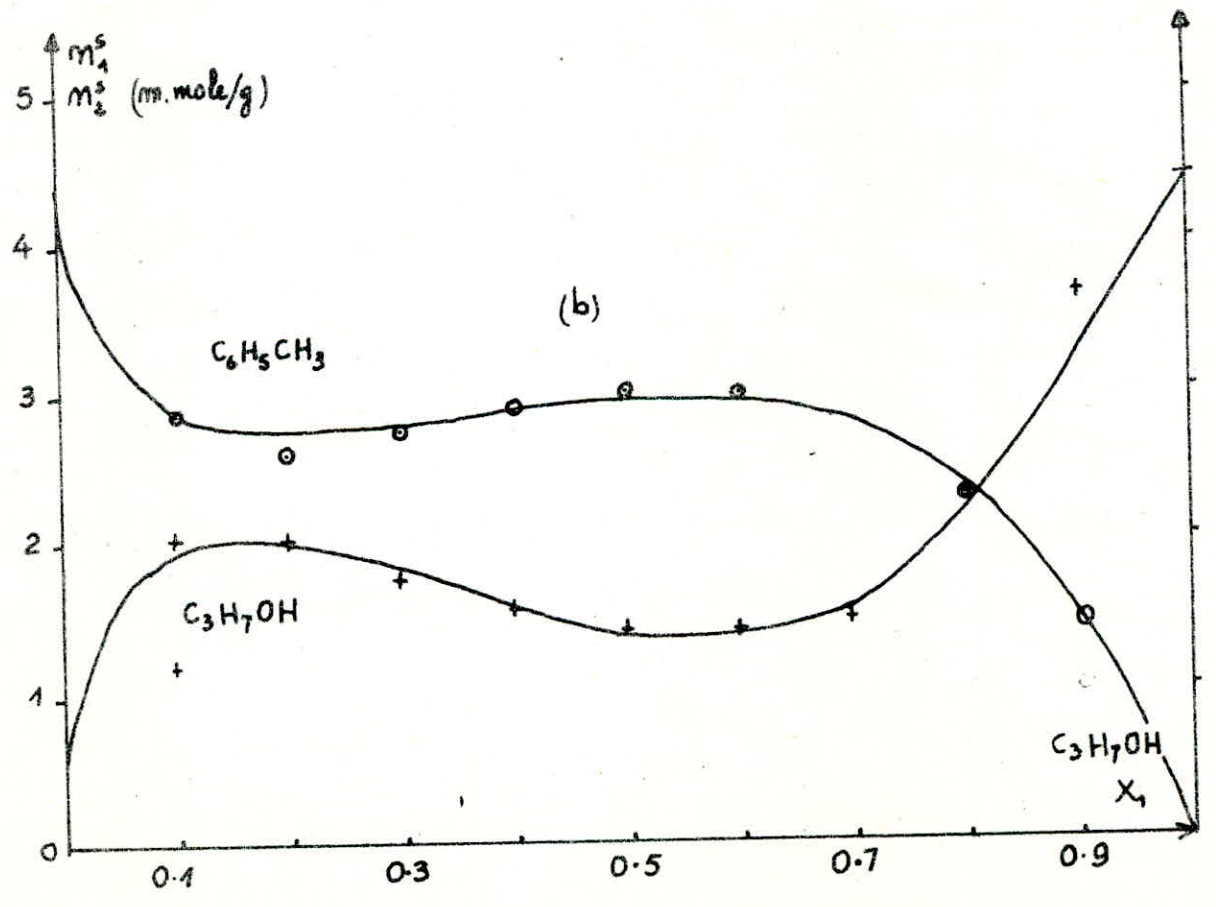
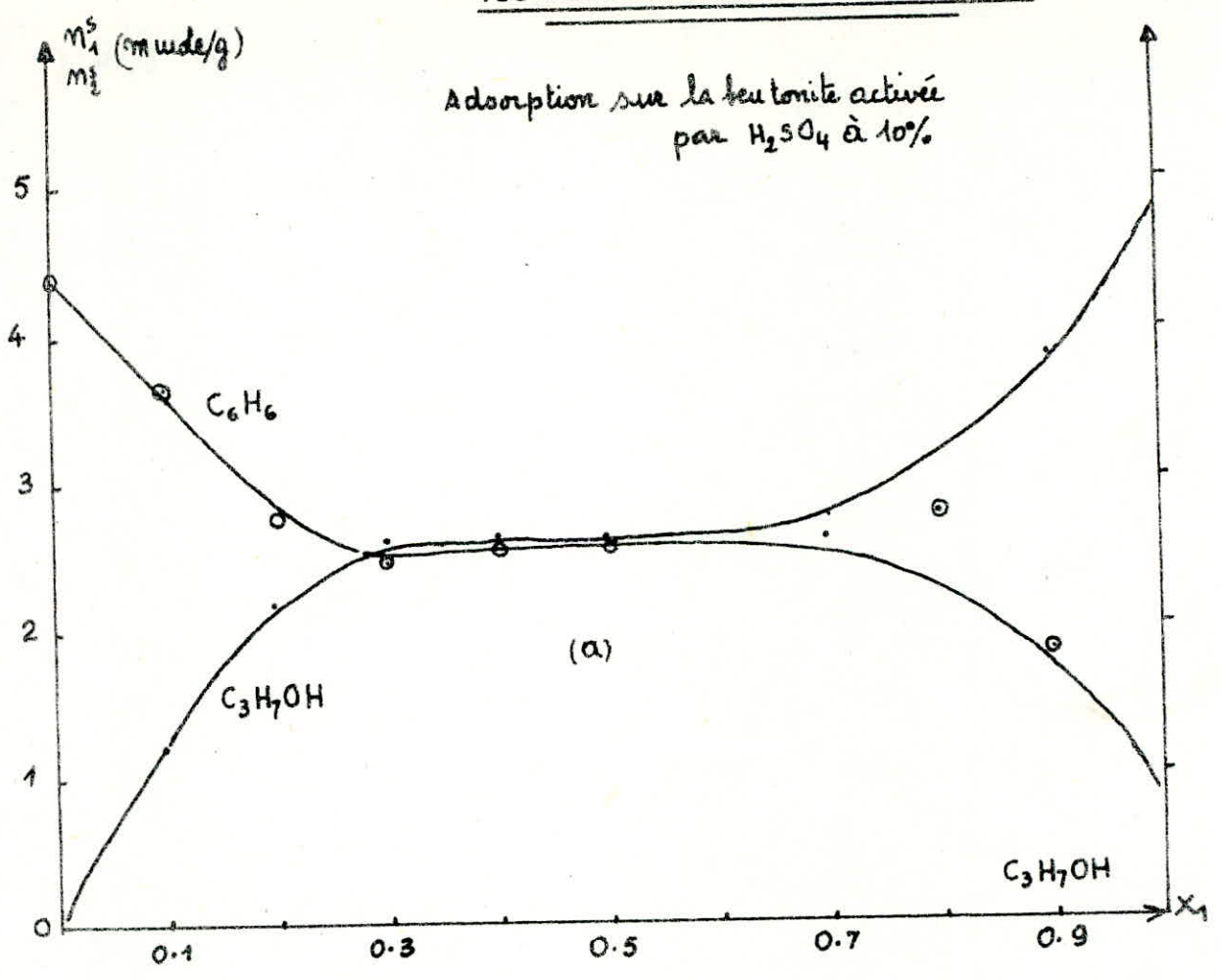
l'analyse des isothermes individuelles déduites des résultats précédents montre que ces courbes s'apparentent aux isothermes de l'adsorption par les gaz, en considérant le cas (a) (page suivante) relatif aux composés propanol, benzène nous remarquerons immédiatement que l'adsorption du (m.e.H) propanol jusqu'à  $X_1 = 0.3$  suit le modèle de FREUNDLICH avec l'équation  $m_1^s = kC^n$   $k, n$  : constantes. Entre  $X_1 = 0.3$  et  $X_1 = 0.7$  nous obtenons ;  $C$  : concentration à l'équilibre un palier où les molécules de propanol ont recouvert la surface adsorbée par une couche monomoléculaire. A partir de  $X_1 = 0.7$  l'adsorption se fait par polycouches.

les mêmes observations sont aussi faites pour le cas (b) où l'on obtient pas un palier pour le propanol.

Cette anomalie s'explique par les interactions éventuelles entre le propanol et le toluène.

### ISOTHERMES INDIVIDUELLES À 20° C

Adsorption sur la bentonite activée  
par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 10%



III-8 Discussion des résultats.

1) Analyse du mélange  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ .

Les isothermes mixtes d'adsorption sur les différents échantillons sont donnés à la page 60. Par comparaison avec les différentes isothermes établies par SCHAY et NAGY (page 13) les courbes obtenues sont du type I et montrent que le méthanol est adsorbé préférentiellement sur tout l'intervalle des concentrations. Les maximums d'adsorption atteints à l'absence  $x_1 = 0.4$  diffèrent suivant la nature de l'échantillon utilisé.

D'après l'ordre croissant des sommets de ces courbes nous remarquons que le méthanol s'adsorbe plus préférentiellement que le benzène en présence de la bentonite activée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 10% ceci s'explique par la création de nouveaux sites d'adsorption sur la surface de l'échantillon et la polarité du méthanol vis à vis de cette surface.

2) Cas du mélange:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ .

L'analyse des isothermes obtenues pour les trois échantillons figurant aux pages 61-62 sont du type V et présentent chacune une partie linéaire dans une certaine portion de la courbe.

a) Adsorption sur la bentonite naturelle.

L'analyse de la première courbe montre que c'est le propanol qui s'adsorbe préférentiellement sur cet échantillon pour des fractions molaires inférieures à  $x_1 = 0.57$

Notons également que le point  $x_1 = 0.57$  correspond -

- à une adsorption relative nulle des deux composés.  
Lorsque la concentration du propaneol dans le mélange augmente à partir de  $x_1 = 0.57$ , la courbe devenant "négative" signifie que les autres couches adsorbées sont fournies par les molécules du benzène s'adsorbant par l'intermédiaire de ses électrons  $\pi$ .

b) Adsorption sur la bentonite activée à 500°C :

Le comportement du mélange avec la bentonite activée à 500°C est semblable avec celui obtenu pour la bentonite naturelle. L'isotherme obtenue est toujours du type II, sauf que dans ce cas l'adsorption préférentielle du propaneol s'étend jusqu'à la valeur  $x_1 = 0.65$  à partir de laquelle l'adsorption préférentielle du benzène prédomine. Ces résultats suggèrent que l'activation thermique contribue à la diminution des groupements hydroxyles rendant ainsi la surface de l'échantillon moins polaire.

c) adsorption avec la bentonite activée par l'acide :

L'isotherme d'adsorption n°3 en page 62 montre un point azéotrope à  $x_1 = 0.5$ , l'adsorption préférentielle du propaneol sur l'intervalle inférieur à  $x_1 = 0.5$  est plus marquée que dans le cas de la bentonite activée à 500. L'adsorption préférentielle du propaneol s'interprète par l'interaction ~~avec~~ des groupements polaires du propaneol avec les sites acides résultant de l'activation de l'échantillon utilisé.



L'intersection de la courbe à  $x_1 = 0.5$  montre que le benzène joue un rôle symétrique du point de vue adsorption. En comparant les résultats des mélanges précédents méthanol + benzène et propanol + benzène, nous suggérons que plus la chaîne linéaire de l'alcool augmente, l'adsorption préférentielle pour celui-ci diminue.

3) Analyse du mélange:  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ :

a) Adsorption sur la bentonite naturelle.

L'allure de l'isotherme du mélange avec cet échantillon (page 63) est du type I avec adsorption préférentielle du méthanol dans le domaine entier des fractions molaire, la courbe est déformée légèrement vers le bas en raison de la variation continue de la couche chimisorbée. Nous remarquons que le groupement  $-\text{CH}_3$  (toluène) délocalise les  $e^-$   $\pi$  du benzène et par là diminue fortement son adsorption.

b) Adsorption sur la bentonite activée à  $500^\circ\text{C}$ :

L'isotherme est du type V avec un point azeotropique à  $x_1 = 0.73$  sur la partie négative de la courbe avec un max à  $x_1 = 0.4$  le toluène s'adsorbe préférentiellement par rapport au méthanol. Comme il a été remarqué précédemment, l'activation thermique favorise l'adsorption préférentielle du composé non polaire (toluène).

c) Adsorption sur la bentonite activée par  $H_2SO_4$  à 10% :

L'isotherme c) au page 63 est du type I avec adsorption préférentielle du méthanol dans tout l'intervalle des fractions molaires, la courbe présente un creux dû au changement de la couche adsorbée.

L'étude comparative avec le mélange méthanol-benzène montre que l'adsorption préférentielle du méthanol augmente par suite de l'activation acide de l'échantillon d'une part et par suite de la substitution de l'hydrogène par  $-CH_3$  dans la molécule de toluène d'autre part.

4) mélange  $C_3H_7OH - C_6H_5CH_3$

Les isothermes données (pages 64-65) sont du type V pour les 3 échantillons et présentent les caractéristiques suivantes :

a) bentonite naturelle :

Pour les fractions molaires du propanol varient entre  $x_1 = 0$  et  $x_1 = 0.5$  (point azéotropique) le propanol s'adsorbe de préférence sur cet échantillon. à partir de  $x_1 = 0.5$  la préférence d'adsorption est acquise par le toluène (partie négative de la courbe)

b) adsorption avec la bentonite activé à 500°C

L'isotherme obtenue est toujours de la forme V avec diminution de l'intervalle d'adsorption préférentielle pour le propane. Lorsque  $x_1$  augmente à partir de 0.2 l'adsorption préférentielle du toluène est prépondérante.

c) adsorption avec la bentonite activé par l'acide à 10%

L'isotherme obtenue (page 65) est du type V avec deux parties situées de part et d'autre de l'axe des fractions molaires. Pour des valeurs de  $x_1$  (propane) inférieures à 0.36 où apparaît l'azéotrope la couche superficielle de cet échantillon attire préférentiellement les molécules de propane; lorsque  $x_1$  dépasse 0.36, l'adsorption préférentielle du toluène l'emporte.

-CONCLUSION-

D'après les résultats qui ont été obtenus, nous remarquons d'une part que ces argiles ont des surfaces spécifiques importantes résultant de certains traitements thermique et chimique. Cette caractéristique physico-chimique très importante entraîne aussi de grandes capacités adsorptionnelles de l'argile. L'adsorption préférentielle des mélanges utilisés a permis de dire que seuls les composés polaires (méthanol + propanol) sont adsorbés sur la surface de la bentonite.

Entre temps, l'activation thermique à  $500^{\circ}\text{C}$  favorise pour contre l'adsorption préférentielle des composés non polaires (benzène + toluène). En raison de nombreux problèmes matériels, nous n'avons pas pu mener notre étude sur une gamme très variée de mélange.

Nous pensons que l'exploitation de ces résultats peut donner une idée d'emploi éventuel de ces argiles dans la purification des eaux usées; dans la récupération de certains solvants très coûteux.

Pour diversifier l'emploi de ces argiles il est souhaitable d'étudier l'adsorption préférentielle avec d'autres composés contenant des groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$  etc... sur la bentonite activée par l'acide chlorhydrique ou activée par échange de cations.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 Raffinage et Genie Chimique Tome I WBUITIER Technip édit.
- 2 Techniques de l'Ingenieur Tome II  
J 2730 R. RAPIN. (Mai 1965)
- 3 Chimie physique des surfaces 1970 ( 61 - 156 )  
POPIEL.
- 4 " " " "S. E. CHITOUR. Alger - 1979
- 5 Bulletin de la Soc. Chimique de France  
Fascicule 7 ( 1967 ) Pag. 2303.
- 6 Adsorption, surface area and porosity par  
J. GREEG et SING. Academic press (London 1967)
- 7 Knight ( Bentonite ) Eng. Mining J. 66. 491-1848
- 8 Relation entre la construction et la génèse des roches sédimentaires.  
Geol. appl. mines 2. 352. (1949)
- 9 Minéralogie des Argiles " Masson et Cie (1963 )
- 10 Cristal structure of montmorillonite  
EDELMAN et FAVESEE. Z KRIST 102 - 417-431. (1940)
- 11 Encyclopidie of chemical technology 3/339 - 360 ( 1964 )  
R. PAPIN 2<sup>e</sup>  dit.
- 12 Projet de Fin d'Etude Département de Genie Chimique Fevrier 1981.  
HARIK Djamila, ABSI Nadia.
- 13 Activation des argil s par MAKKI et FILICOTEAN Bull. de Soc.  
Chem. de France 1 - 2 15 - 22 ( 1976 )
- 14 Journal of physical chemistry Année 1965  
Volume 69.
- 15 Adsorption Serie Chemical Engineering par  
CL. MANTELL. (1951)
- 16 Ind. Journal chemistry par  
PURI BR, SHARMA, SANDLE N.K.  
1-418. (1963)

