

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par **BOUCHETA Abbès**

Spécialité : **Chimie**

Option : **Chimie physique appliquée**

Intitulé

**Absorption de composés organiques
par la houille et la bentonite**

Soutenue le 26 septembre 2017

Devant le jury composé de :

<i>Président :</i>	M. BENGHALEM Abderrezak	<i>Professeur - Université D. Liabès, Sidi Bel Abbès</i>
<i>Examineur :</i>	M. BOUSALEM Smaïn	<i>Professeur - Centre Universitaire, Aïn-Témouchent</i>
<i>Examineur :</i>	M. CHERITI Abdelkrim	<i>Professeur - Université de Béchar</i>
<i>Examineur :</i>	M. BELBIA Sahbi	<i>MCA - Université D. Liabès, Sidi Bel Abbès</i>
<i>Examineur :</i>	M. GHELAMALLAH Madani	<i>MCA - Université M. Stambouli, Mascara</i>
<i>Directeur de thèse :</i>	M. KACIMI Soufi	<i>Professeur - Centre Universitaire, Aïn-Témouchent</i>

Dédicaces

A mon père

A ma mère

A mon frère et sœurs

A ma femme

A mes filles

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

*Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à mon directeur de thèse, Monsieur **KACIMI Soufi** Professeur au Centre Universitaire, Aïn-Témouchent pour son encadrement scientifique, son accessibilité, sa grande disponibilité et surtout pour la confiance qu'il m'a témoignée. Qu'il trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance.*

*Je souhaite exprimer toute ma gratitude à tous les membres du jury, qui ont accepté de Juger ce travail et m'ont autorisé à soutenir. Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur **BENGHALEM Abderrezak** professeur de l' université D. Liabès, Sidi Bel Abbès pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse, Monsieur **M. BOUSALEM Smaïn**, Professeur de Centre Universitaire, Aïn-Temouchent ,Monsieur **CHERITI Abdelkrim** Professeur à l'Université de Béchar, Monsieur **M. BELBIA Sohbi** maitre de conférence à l'Université D. Liabès, Sidi Bel Abbès , Monsieur **M. GHELAMALLAH Madani** maitre de conférence à l' Université M. Stambouli, Mascara pour l'honneur qu'ils nous ont fait en jugeant ce travail.*

Je remercie également Monsieur Merahi bouziani, Professeur à l'Université NOUR Bachir El-Bayad, pour leur conseil et encouragements. Un grand merci à tous les enseignants de centre universitaire de NOUR Bachir el bayadh sans exception. Enfin, mes plus sincères remerciement à toute ma famille et à tous mes amis, qui mon toujours soutenue et encouragé.

Sommaire

Sommaire	I
Liste des figures	V
Liste des tableau	VII
Liste des abréviations	VIII
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Les molécules modèles choisies.....	04
1) L'acide salicylique.....	04
2) L'acide benzoïque.....	05
3) L'acide benzylique.....	05
II. Les argiles.....	06
1) Généralités.....	06
a) Le Feuillet.....	07
b) La particule primaire.....	08
c) L'agrégat.....	09
2) Structure des argiles.....	09
3) Classification des argiles.....	10
4) Les Smectites.....	13

5) La bentonite	13
6) La montmorillonite.....	14
7) Propriétés des argiles	17
a) Capacité d'échange cationique	17
b) Hydratation et gonflement des argiles.....	18
a) Le gonflement physico-chimique inter-foliaire ou intra-cristallin.....	20
b) Gonflement inter-particulaire.....	20
III. Houille.....	21
1) Introduction.....	21
2) Structure et composition chimique de la houille.	22
Utilisation de la houille.....	22
IV. Surface et porosité des solides.....	23
1) Isothermes d'adsorption.....	24
2) Surface Spécifique.....	25
3) La porosité.....	26
a) Mesure de la porosité.....	26
b) Tailles et distribution des pores.....	28
4) La dépollution de l'eau sur la bentonite et sur le charbon.....	30
a) L'activation de l'argile et du charbon.....	30
b) L'adsorption des polluants.....	31

Chapitre II: Méthodes et mesures

I. Les adsorbants et adsorbâts.....	33
1) L'argile.....	33
a) La sédimentation de la bentonite.....	33
b) Traitement chimique.....	34
c) Pontage de la montmorillonite sodée (MMT-Na) avec du lanthane.....	36

2) La Houille.....	37
a) La cokéfaction de la Houille.....	37
b) Activation de coke.....	37
3) Les adsorbâts.....	38
a) Description des molécules modèles	38
b) La préparation des solutions mères et les dilutions.....	38
c) Dosage des composés organiques	39
d) Cinétique d'adsorption des acides sur les solides.....	41
II. Caractérisations des solides.....	41
1) La mesure de la surface et de la porosité.....	41
a) Appareillage	41
b) Mesures des volumes d'azote adsorbé en fonction des pressions.....	41
2) Analyses par diffractions des rayons X (DRX)	42
3) Indice de gonflement (I_g), pH et CEC de l'argile.....	43
a) Indice de gonflement (I_g).....	43
b) pH et CEC de l'argile.....	43
III. Nomenclature des solides.....	44

Chapitre III: Caractérisations des adsorbants

I. Caractérisation de l'argile.....	46
1) Caractères intrinsèques de l'argile.....	46
a) Granulométrie, pH et conductance (χ).....	46
i. Granulométrie.....	46
ii. Le pH d'une suspension d'argile.....	46
iii. La conductance électrique.....	48

b)	Capacité d'échange cationique CEC.....	48
2)	La composition chimique de l'argile.....	50
3)	Texture, structure et microstructure.....	51
a)	Formule structurale de la montmorillonite.....	51
b)	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	51
c)	Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	53
4)	Surface et porosité de l'argile	55
5)	Conclusion.....	57
II.	Caractérisation de la houille.....	57
1)	Composition élémentaire de la houille de Bechar.....	57
2)	Purification et cokéfaction de la houille.....	57

Chapitre IV: Adsorption des MO Résultats et discussions

I.	Adsorption des acides sur l'argile.....	59
1)	Cinétique d'adsorption des acides sur la bentonite (B).....	59
2)	Capacité d'adsorption des acides sur Bentonite (B).....	61
II.	Adsorption des acides sur MMT-La.....	61
1)	Cinétique d'adsorption des acides sur MMT-La	61
2)	Capacité d'adsorption des acides sur Bentonite (MMT-La).....	64
III.	Adsorption des acides sur HA.....	65
1)	Cinétique d'adsorption des acides sur la bentonite HA.....	65
IV.	Isothermes d'adsorptions.....	66
V.	Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	66
	Conclusion Générale.....	

Liste des abréviations

DO : Densité optique

x/m (y) : Quantité d'ion fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg g^{-1}),

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg L^{-1}),

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant (mg g^{-1})

b : Constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (L.mg^{-1}).

C_i : Concentration initiale de l'adsorbant.

K_F : Constante de Freundlich, relative à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{(1-n)}. \text{L}^n. \text{g}^{-1}$)

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir et constante d'équilibre.

m : Masse de l'adsorbant.

n : Coefficient de l'équation de Freundlich.

X : Quantité adsorbée de matière organique étudié.

θ : Degré de recouvrement des sites de l'adsorbant.

MMT : Montmorillonite

MMT-La : Montmorillonite modifiée par lanthane

B : Bentonite brute

HA : La Houille activé par l'acide sulfurique.

H : La Houille brute.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température de milieu en degrés Kelvin.

U.I.C.P.A : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

DRX : Diffraction des rayons X

B.E.T : Brunauer, Emmet et Teller.

R^2 : Coefficient de corrélation

N : Nombre d'Avogadro

P : Pression partielle du gaz qui s'adsorbe (Pa)

P : Pression dans la cellule de diffusion, généralement 1 atm (=101325 Pa) (Pa)

P_o : Pression de vapeur du gaz à la température d'adsorption (Pa)

UV : Ultraviolette

IRTF : Infra rouge transformation de Fourier

BJH : (barrett, joyner et halenda)

DFT : (density fonctionel theory)

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Représentation schématique d'un empilement de feuillets. L/e est le facteur de forme du feuillet

Figure 2: Différents types d'empilement des feuillets des phyllosilicates A : ordonné, B : semi-désordonné (feuillets translétés), C : désordonné dit turbo statique (translation et rotation des feuillets)

Figure 3: Plans anioniques (O^{2-} , OH^-) de la charpente d'un feuillet selon les références La coordinence de ces groupes est de 4 dans le plan A et de 6 dans les plans B et C

Figure 4: Disposition des éléments dans les couches tétraédrique et octaédrique

Figure 5: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite

Figure 6: Organisation de la montmorillonite dispersée dans l'eau

Figure 7: Hydratation et gonflement théorique de l'espace inter-foliaire d'une montmorillonite idéale, de formule structurale $(Si_{7,75}Al_{0,25})(Al_{3,5}Mg_{0,5})O_{20}(OH)_4^{-0,75}$ avec 6 ions compensateurs (\bullet : Cs^+ ou \circ : Na^+) et N molécules d'eau à 298 K et sous 1 bar selon la référence

Figure 8: Exemples de molécules de charbons tirés de diverses références

Figure 9: Différents types d'isothermes

Figure 10: Isothermes d'adsorption de Dubinin-Radushkevich de différents gaz sur un Solide à porosité homogène (à gauche) et hétérogène (à droite)

Figure 11: Purification de l'argile

Figure 12: Pontage de l'argile

Figure 13: Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique à $\lambda = 295$ nm

Figure 14: Courbe d'étalonnage de l'acide benzoïque à $\lambda = 272$ nm

Figure 15: Courbe d'étalonnage de l'acide phényle acétique à $\lambda = 267$ nm

Figure 16: Schéma de l'appareil volumétrique BET

Figure 17: Evolution du pH au cours du temps d'une suspension de 10 g.L^{-1} d'argile

Figure 18: Evolution du pH en fonction de la concentration d'une suspension d'argile

Figure 19: Conductance d'une suspension de MMT-Na échangée au Ba^{2+} titrée par une solution de sulfate de magnésium $0,1M$.

Figure 20: Courbe d'adsorption de bleu méthylène (BM) sur une suspension de MMT-Na

Figure 21: Diffracto-grammes (DRX) de B (I), MMT-Na (II) et MMT-La (III)

Figure 22: Spectre FTIR des argiles sodique

Figure 23: Isotherme d'adsorption de l'azote sur la MMT-Na

Figure 24: Distribution des pores dans la MMT-Na

Figure 25: Cinétique d'adsorption des acides organiques sur 1g de B

Figure 26: Taux de fixation des acides en fonction de la masse d'argile B

Figure 27: Cinétique d'adsorption des acides sur 1g de MMT-La

Figure 28: Taux de fixation des acides en fonction de la masse d'argile MMT-La

Figure 29: Cinétique d'adsorption des acides (salicylique, benzoïque et phényle acétique) sur 1g d'Houille activées (HA) par H_2SO_4

Figure 30: Rendements d'élimination des acides (salicylique, benzoïque et phényle acétique) sur la houille activée(HA) par H_2SO_4 en eau distillé.

Figure 31: Modélisation de l'adsorption des acides sur B selon le modèle de Freundlich

Figure 32: Modélisation de l'adsorption des acides sur MMT-La selon le modèle de Freundlich

Figure 33: Modélisation de l'adsorption des acides sur MMT-La selon le modèle de Langmuir

Figure 34: Modélisation de l'adsorption des acides sur la Houille activées par H_2SO_4 (HA) selon le modèle de Freundlich

Figure 35: Modélisation de l'adsorption des acides sur la Houille activée par H_2SO_4 selon le modèle de Langmuir

LISTE DES TABLEAU

Tableau 1: Principales propriétés physico - chimiques des acides selon différentes références

Tableau 2: Classification des minéraux argileux

Tableau 3: Distances Al - Al et Al - Si, en Å, dans le feuillet de la montmorillonite

Tableau 4: Classification des différents types de charbons

Tableau 5: propriétés physico - chimiques des acides

Tableau 6: Nomenclature des adsorbants

Tableau 7: Evolution du pH au cours du temps d'une suspension de 10 g.L⁻¹

Tableau 8: Evolution du pH en fonction de la concentration de la suspension d'argile

Tableau 9: Composition chimique de l'argile (%masse)

Tableau 10: Distances réticulaires (d_{001}) et inter-feuillets.

Tableau 11: Caractéristiques et composition chimique la houille de Béchar

Tableau 12: Pourcentages relatifs des éléments minéraux dans les cendres

Tableau 13: Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des acides sur les différents adsorbants : modèles de Freundlich et Langmuir

Introduction générale

Le développement rapide et diversifié des différentes activités humaines a entraîné de très grands problèmes de pollutions l'environnement. L'eau, synonyme de vie, est particulièrement touchée par divers polluants qui altèrent sa nature et sa qualité ; ce qui rend son utilisation dangereuse pour l'homme et l'écosystème. Ces polluants, dont les sources sont multiples (industries, transports, agriculture, ...), affectent les eaux superficielles et souterraines (nappes phréatiques et cours d'eau). Les polluants chimiques sont très dangereux notamment les produits aromatiques (phytosanitaires, BTEX, ...). Leurs solubilités dans l'eau, suffisantes, engendrent des problèmes d'équilibre d'un écosystème, de la santé végétale, animale et humaine. Même sous forme de traces, les composés aromatiques sont toxiques et cancérigènes pour l'homme.

La conscience collective mondiale veut réparer les grands dégâts écologiques causés par la pollution en général et celle des eaux en particulier. Traiter une eau polluée requiert la collecte de plusieurs paramètres caractérisant les polluants (origines, natures, quantités, effets et impacts). Ces paramètres permettent de choisir les modes de traitements et d'épuration des eaux.

Le traitement physico-chimique a pour but d'éliminer les polluants (organiques et/ou inorganiques) soit en les transformant, in situ, en substances inoffensives ou bien en les piégeant par réactions chimiques (exemple : précipitation des métaux lourds) ou par fixation dans certains matériaux adsorbants. L'adsorption de polluants sur ces matériaux a été largement étudiée par de nombreux chercheurs. De nombreuses informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation ont été obtenues, notamment sur les nouveaux adsorbants très poreux.

Ces solides sont microporeux à porosité contrôlée sont semblables aux zéolites, c'est le cas des argiles et du charbon actif ; deux matériaux choisis dans ce travail : la bentonite de Maghnia et la houille de Béchar. La capacité adsorbante, de ces solides, est liée à leurs textures, porosités, surfaces (élevées), capacité d'échange cationique et acidités surfaciques. Néanmoins, la propriété adsorbante de la bentonite et du charbon est soumise à l'influence de plusieurs paramètres : température, pH du milieu, nature et quantité de l'adsorbât.

Le charbon actif présente un fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa très grande surface spécifique. Mais pour des problèmes de régénération de cet adsorbant et des raisons économiques. De nombreux laboratoires se sont intéressés à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants et bon marché tels que les zéolithes et les argiles et particulièrement la bentonite (smectites).

Les smectites sont lamellaires plastiques, hydratables, gonflables et ont des propriétés hydrophiles ; d'où l'intérêt accordé à leurs études par de nombreux laboratoires dans le monde. Leurs structures bidimensionnelles, leurs surfaces avec des charges électriques et surtout l'échange des cations inter-foliaires sont les principaux responsables de leurs comportements.

L'adsorption, de polluants, peut être améliorée sur les deux matériaux choisis s'ils sont modifiés ou promus avec certains éléments chimiques (fer, aluminium, ...). Beaucoup de travaux ont mis à profit les propriétés (acides, absorbantes, échangeurs de cations, ...) de la bentonite pour traiter des eaux usées. Ce matériau convient surtout pour des eaux à pH voisin de 7 ou légèrement acides et riches en matières organiques [1,2].

Dans notre laboratoire, la bentonite de Maghnia (ouest d'Algérie) a fait l'objet de plusieurs thèmes de recherche. Cette argile qui contient plus de 90% de montmorillonite (une variété de smectite) a été appliquée aux traitements des eaux usées urbaines. Les capacités épuratoires de la bentonite sont optimisées si celle-ci est associée aux sels de fer et d'aluminium : Adsorption des polluants organiques persistants (POPs), fixation des colorants organiques textiles et des matières organiques des eaux usées des oueds Saïda et Mekerra (ouest d'Algérie) par la bentonite associée aux fer (III), aluminium (III) et cuivre (II) [3], [4], [5], [6]. Dans une première étape, de ce travail, nous nous sommes intéressés à la modification de la bentonite par du lanthane et à l'activation de la houille après sa transformation en coke. Dans une seconde à leurs applications pour fixer trois molécules acides aromatiques (salicylique, benzoïque, phényle-acétique) modèles en solutions aqueuses.

Dans ce qui suit, le travail de cette thèse sera présenté en cinq (04) chapitres :

- * Le chapitre I est consacré à une mise au point bibliographique sur le sujet.
- * La partie expérimentale, méthodes et mesures, est exposée dans le chapitre II : méthodes de préparations des échantillons et techniques utilisées.
- * Le chapitre III analyse les différents résultats physico-chimiques des caractérisations de l'argile seule et modifiée par le lanthane ainsi que celles de la houille.
- * Les résultats et discussions de l'adsorption des molécules modèles sur les différents systèmes sont rassemblés dans le chapitre IV.

Ce manuscrit est terminé par une conclusion générale, synthèse des résultats obtenus.

Chapitre I
Etude bibliographique

Depuis trois à quatre décennies, la communauté internationale se préoccupe de l'environnement : le réchauffement climatique, l'économie des énergies et la pollution en tout genre en particulier celle des eaux. L'assainissement et la préservation de l'environnement, ainsi que la recherche de nouvelles sources d'énergies propres et renouvelables sont devenus la priorité du 21^{ème} siècle. Un des objectifs du développement durable et de protection de l'environnement est la qualité de l'eau pour préserver les équilibres des différents écosystèmes.

La pollution de l'eau est un problème d'actualité, elle est générée par des activités humaines notamment industrielles et agricoles. D'importantes nuisances ont vu le jour après des déversements de produits chimiques en particuliers acides dans des récepteurs d'eau. Les effluents (industriels et agricoles) constituent les causes majeures de pollution des eaux et de l'environnement. Dans le monde, les réglementations et normes sont de plus en plus restrictives néanmoins de nouveaux polluants chimiques viennent s'ajouter à la longue liste existante.

I. Les molécules modèles choisies

Les trois composés choisis (tableau 1) pour tester la capacité absorbante des solides, étudiés dans ce travail, contiennent chacun un groupe phényle et un groupe acide. Il est certain que ces produits influent négativement sur les milieux aquatiques, lorsqu'ils sont déversés dans les cours d'eau de manière incontrôlée.

1) L'acide salicylique

En doses contrôlées, l'acide salicylique (acide ortho-hydroxybenzoïque) a un effet bénéfique sur la santé humaine. Il est utilisé directement ou converti en d'autres produits notamment en acide acétylsalicylique (acide (acétyloxy)-2 benzoïque :aspirine), substance active de nombreux médicaments. Ces produits peuvent présenter des effets secondaires sur la santé humaine.

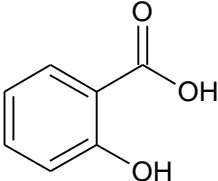
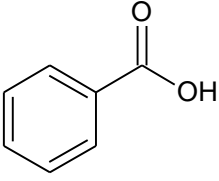
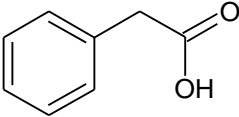
2) L'acide benzoïque

Produit industriellement à partir du toluène, l'acide benzène carboxylique est un additif alimentaire (E2010 : conservateur) ainsi que ses sels (benzoates de Na, K et Ca). Si l'on dépasse la dose journalière autorisée ($DJA \leq 5 \text{ mg.Kg}^{-1}$), l'acide benzoïque est un produit toxique et cancérigène.

3) L'acide benzylique

L'acide phénylacétique(alpha-toluique)est un composé est utilisé en cosmétique, parfumerie et en pharmacologie. On l'utilise dans la synthèse de beaucoup de médicaments (pénicillines, amphétamines, anticoagulants,...) et de pesticides.

Tableau 1 : Principales propriétés physico – chimiques des acides selon différentes références

Acide	Salicylique	Benzoïque	Benzylique
Formule chimique	C ₇ H ₆ O ₃	C ₇ H ₆ O ₂	C ₈ H ₈ O ₂
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	138,12	122,12	136,15
Paramètres à 20°C			
<ul style="list-style-type: none"> Etat (aspect) Densité Acidité : pKa Solubilité (g.L⁻¹) dans l'eau 	Solide 1,4 3,0 2	Solide 1,3 4,3 2,9	Solide 1,1 4,2 1,6
Température (°C) de transition :			
<ul style="list-style-type: none"> Fusion Sublimation Vaporisation Eclair 	159 76 -- 157	122 100 250 121	76 -- 265 132
Structure			
Catégorie	Nocif	Nocif	Corrosif

II. Les argiles

1) Généralités

Les argiles sont des matériaux naturels répandus sur tous les continents et utilisés depuis l'antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc. Une argile résulte essentiellement de la désintégration physico-chimique et thermique des roches. En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le terme argile définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre est inférieur à 2µm [7]. Leurs potentialités d'utilisation à l'état naturel, selon les variétés présentes

dans les différentes régions, sont bien en dessous des possibilités offertes par leurs diverses propriétés (plasticité, surfaces spécifiques et porosités élevées, capacités d'échange cationique et de sorption importantes, etc. ...). Leurs abondances et leurs propriétés ont fait grandir leurs intérêts par de nombreux laboratoires de recherche dans le monde.

Les argiles peuvent acquérir d'autres propriétés par différentes modifications qui peuvent être par voie chimique, physique et/ou thermique. Ces propriétés ouvrent de nouvelles voies d'applications. Ces matériaux sont d'excellents échangeurs de cations ce qui permet de les utiliser pour fixer des polluants [8].

Les argiles sont des aluminosilicates simples. Il existe une grande variété d'argiles qui diffèrent par leur structure moléculaire, cristalline et leur composition chimique. La plupart des minéraux argileux sont en formes de feuilles, d'où leur nom de phyllosilicates [9]. Un minéral de structure lamellaire se présente sous forme d'une poudre fine. Chaque particule est constituée d'un empilement, ordonné et/ou désordonné, d'une dizaine (particule primaire) ou une centaine au moins (agrégat) de feuillets. L'épaisseur de la particule primaire peut atteindre 10 nm et la taille de l'agrégat une 10 μm .

a) Le feuillet

Le feuillet, de composition chimique très variée, est l'unité structurale de base (élémentaire) définissant la nature minéralogique, le type d'argile et les propriétés physico-chimiques. Les épaisseurs des feuillets sont de l'ordre du nanomètre avec des écartements, selon l'état d'hydratation, de 7 à 20 Å. L'extension latérale, qui peut atteindre le micromètre, est rigide ou souple [10]

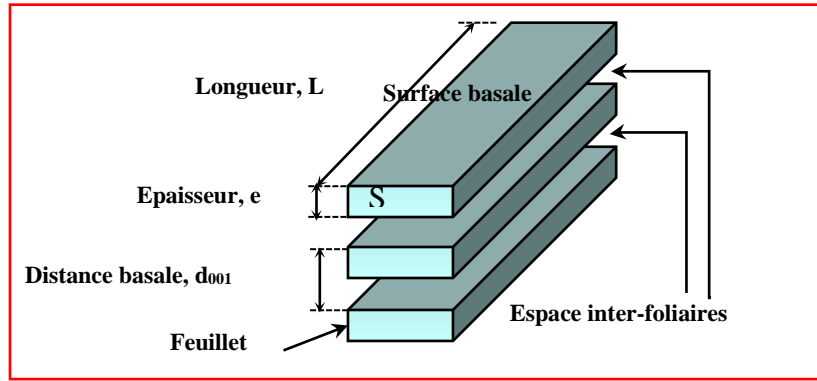


Figure 1 : Représentation schématique d'un empilement de feuillets L/e est le facteur de forme du feuillet

b) La particule primaire

La particule primaire constitue le premier niveau d'organisation multi-échelle de l'argile [11]. L'empilement des feuillets, parallèlement à leurs faces basales, est maintenu par des forces de cohésion plus faibles que celles existant au sein du feuillet. La distance inter-feuillets peut être constante ou variable. L'empilement peut être parfait (très ordonné) ou imparfait (semi-ordonné et désordonné) (figure 2).

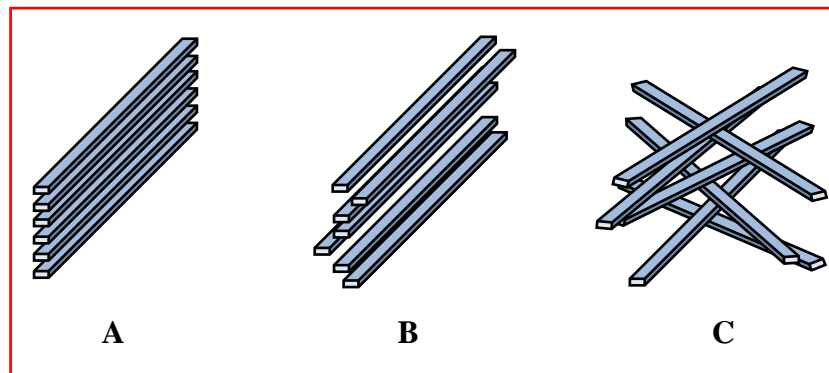


Figure 2 : Différents types d'empilement des feuillets des phyllosilicates

A : ordonné, **B :** semi-désordonné (feuillets translatsés),
C : désordonné dit turbostratique (translation et rotation des feuillets)

c) L'agrégat

Les interactions entre particules donnent des agrégats plus au moins denses selon le nombre des particules et les distances entre-elles. Un agrégat est poreux, en effet l'assemblage aléatoire des particules engendre des pores inter-particulaires. Des agrégats peuvent s'arranger entre pour former des «micro-grains» avec des pores inter-agrégats. Ce dernier niveau d'organisation dépend de l'argile et de son taux d'hydratation [12,13].

2) Structure des argiles

La structure des feuillets est déterminée par l'arrangement d'oxygènes et d'hydroxyles, de taille très supérieure à celle des cations, ces derniers pouvant se situer dans deux types de cavités, tétraédriques et octaédriques.

Le feuillet est formé par la répétition horizontale d'unités élémentaires en couches planes : couches de tétraèdres centré sur du silicium et couches d'octaèdres centré sur de l'aluminium ou de magnésium .Ceci leur confère une allure de plaquettes peu épaisses et largement développées dans deux directions de l'espace .Leurs structures sont organisées en plans ioniques successifs .La charpente anionique du feuillet est constituée trois types de plans (figure 3) anioniques superposés et parallèles formés d'anions O^{2-} ou OH^- [14-15]. Les cations (Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{3+} , ...) sont dispersés dans cette charpente. Les rayons ioniques de ces cations sont, en général, inférieurs à ceux des anions auxquels ils sont associés.

Les atomes de silicium partageant leurs quatre charges positives avec quatre atomes d'oxygène et les atomes d'aluminium (ou de magnésium) liés à six oxygènes et groupements OH, ou oxhydroyles .La formule structurale s'établie en plaçant Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{3+} dans la couche tétraédrique à concurrence de 4 atomes par unité $O_{10}(OH)_2$ puis en plaçant les cations Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Li^+ , Ti^{4+} , ... dans les sites octaédrique du feuillet. Les sites inter-foliaires sont habituellement occupés par les cations Na^+ , K^+ et Ca^+ d'où le caractère sodique, potassique ou calcique de l'argile.

La présence des charges électriques sur la surface des feuillets et surtout l'échangeabilité des cations inter-foliaires sont les principaux éléments responsables

de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et propriétés hydrophiles des argiles [16].

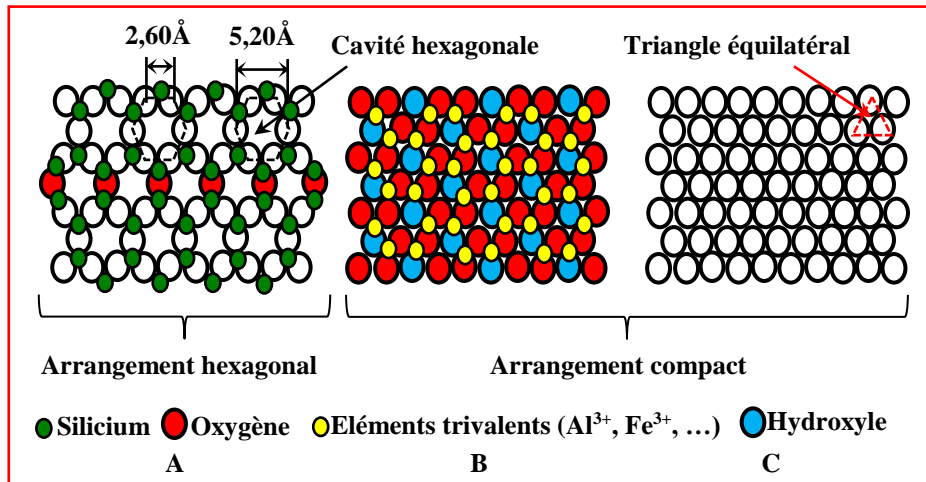


Figure 3 : Plans anioniques (O²⁻, OH⁻) de la charpente d'un feuillet selon les références
La coordinnce de ces groupes est de 4 dans le plan A et de 6 dans les plans B et C

3) Classification des argiles

La littérature montre différentes classifications des minéraux argileux. Ces classifications sont basées sur plusieurs paramètres en particulier l'épaisseur, la structure et la constitution du feuillet, le caractère di ou tri octaédrique, la charge inter-foliaire et son origine, la nature du cation compensateur de la charge, la répartition des cations compensateurs, etc. [17].

Les classifications plus courantes sont celles établies par les sociétés savantes : Association Internationale Pour l'Étude des Argiles(AIPEA) et son comité international de classification et de nomenclature des minéraux argileux (CIPEA), Association des Groupes Européens des Argiles (EGCA) dont le groupe français des Argiles (GFA) fait partie, International Mineralogical Association (IMA),

La première classification, établie par le CIPEA en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique [18].

A partir de 1972, le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Étude des Argiles (AIPEA) essaye de définir et standardiser une nomenclature commune à utiliser dans la science des argiles .La classification la plus récente,

reportée dans le tableau 2 ci-dessous, montre que les minéraux argileux forment deux grandes familles caractérisées par le type d'empilements des couches octaédriques et des couches tétraédriques (figure 4) [19]:

- Les phyllosilicates 1:1 ou T:O (tétraèdre : octaèdre)
- Les phyllosilicates 2:1 ou T:O:T (tétraèdre : octaèdre : tétraèdre)

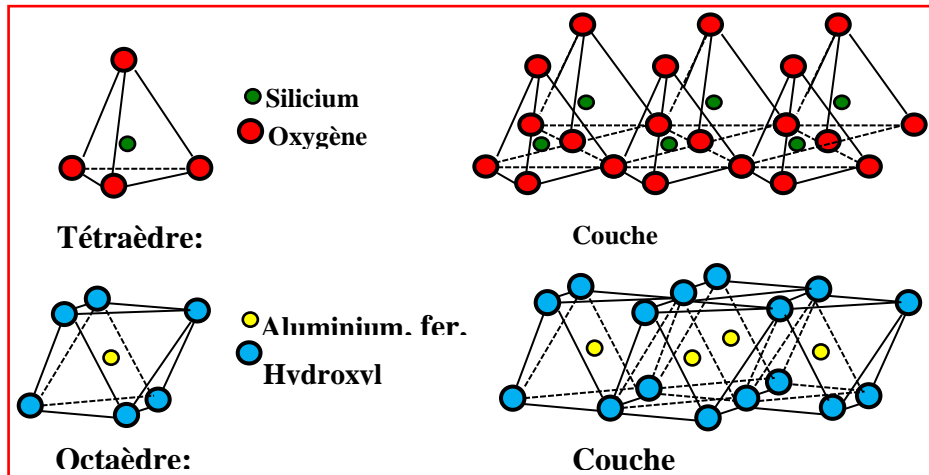


Figure 4 : Disposition des éléments dans les couches tétraédrique et octaédrique

Tableau2 : Classification des minéraux argileux.

Types Minéraux		Distance basale (Å)	Charge x du feuillet par unité O ₁₀ (OH) ₂	Espèce inter-feuillet	Groupe de Minéraux	Sous groupe de Minéraux	Exemples
1:1	2 couches T:O	7	≈ 0	Aucune ou H ₂ O	Serpentine – Kaolinite	Kaolinite (Diocatédrigue)	Dickite, Halloysite, Kaolinite, Nacrite,
			≈ 0	Aucune		Serpentine (Triocatédrigue)	Amesite, Berthiérine, Chrysotile, Cronstedtite, Lizardite,
2:1	3 couches T:O:T	9	≈ 0	Aucune	Pyrophyllite - Talc	Pyrophyllite (Diocatédrigue)	Pyrophyllite
						Talc (Triocatédrigue)	Talc, Willemséite
		10	≈ 0,5 – 1	Cations non hydratés (K, Na)	Micas	Mica Diocatédrigue	Céladonite, Glauconite, Illite, Muscovite, Paragonite,
						Mica Triocatédrigue	Annite, Biotite, Lepidolite, Phlogopite,
			≈ 2	Cations non hydratés (K, Na)	Micas mous	Micas mous Diocatédrigue	Margarite,
						Micas mous Triocatédrigue	Clintonite,
	10 à 15	≈ 0,6 – 0,9	Cations ± hydratés échangeables (Ca, Na)	Vermiculites	Vermiculites Diocatédrigue	Vermiculites Diocatédrigues	
					Vermiculites Triocatédrigue	Vermiculites Triocatédrigues	
	10 à 18	≈ 0,2 – 0,6	Cations ± hydratés échangeables (Ca, Na)	Smectites	Smectites Diocatédrigue	Beidelite, Montmorillonite, Nontronite,	
					Smectites Triocatédrigue	Hectorite, Sauconite, Saponite, Stevensite,	
	En lattes (rubans)	-----	variable	Cations ± hydratés échangeables	Sepiolite – Palygorskite	Palygorskite	Attapulгите, Palygorskite,
						Sepiolite	Loughlinter, Sepiolite
	-----	variable	variable	-----	-----	Minnesotaite, Stilpnomelane, Zussmanite,	
					-----	-----	
4 couches : T:O:T:O	14	variable	Hydroxydes	Chlorites	Chlorites Diocatédrigue	Donbassite,	
					Chlorites Triocatédrigue	Brunsvigite, Chamosite, Clinocllore, Diabanite, Nimite, Pennantite, Ripidolite, Spheridanite, Thuringite	

4) Les smectites

Le groupe des smectites, cité dans le tableau 2, regroupe des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques en cadrant une couche octaédrique (T-O-T). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge négative, indépendante du pH, d'un feuillet de ces argiles varie de 0,2 à 0,6 par unité structurale (maille). D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature des cations échangeables [20]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace inter-foliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature des cations hydratés [21]. L'appellation de ces argiles par «argiles gonflantes» vient de cette propriété d'hydratation des espaces inter-foliaires. La capacité d'échange cationique des smectites est élevée 0,85 à 1,60 milliéquivalents par gramme d'argile [22]. L'aptitude des smectites au gonflement, milieu aqueux, permet de les modifier en matériaux inorganiques organophiles : les composites [23].

5) La bentonite

La bentonite est mélange hétérogène d'argiles (smectites, micas, ...) et d'impuretés (quartz, ...), néanmoins la montmorillonite est majoritaire. Le terme bentonite provient du nom Ford – Benton (Wyoming, Etats – Unis). Cependant le premier gisement de bentonite fut découvert en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France), qui donne l'appellation de montmorillonite à la principale composante de cette argile.

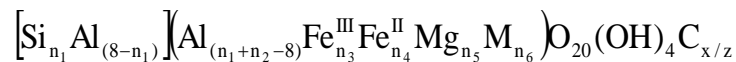
Les bentonites sont utilisées dans différents domaines : boues de forage, absorption des huiles et graisses (dégraissage), liant pour les aliments du bétail, pharmacie (excipient, pansements gastro – intestinaux,.....), cosmétiques, fonderie, etc. Ces argiles sont soumises à des préparations et/ou des transformations adaptées aux exigences de leur utilisation.

A l'état naturel, la bentonite est sodique ou calcique (ions compensateurs Na⁺ ou Ca²⁺). En Algérie, les plus importantes réserves de bentonite se trouvent dans l'Oranie (Ouest Algérie). La bentonite sodique de Maghnia, très riche en montmorillonite, se trouve à Hammam – Boughrara est estimée à un million de tonnes. La bentonite calcique de Mostaganem, deux millions de tonnes, est à M'zila.

6) La montmorillonite

Parmi les minéraux argileux, la montmorillonite a attiré le plus d'attention. C'est une argile de couleur blanche, est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. Cette argile possède un facteur de forme exceptionnel (L/e : 100 à 1000) et des propriétés (gonflement, CEC, ...) très intéressantes. C'est une argile de type T-O-T (2:1), une smectite dioctaédrique.

La formule chimique générale correspondante à une maille cristalline d'une smectite est selon L. Gorgen. [24] :



où :- les crochets désignent des éléments en coordination tétraédrique,

- les parenthèses désignent des éléments métalliques en coordination octaédrique,
- M symbolise un métal autre qu'Al, Fe, Mg,
- x est la charge négative de structure, compensée par des cations C de charge z.

Cette formule structurale est sujette à des modifications par des substitutions cationiques dans les positions octaédriques ou tétraédriques des smectites dioctaédriques.



Où : - C_{1-(x-y)}⁺ est le cation échangeable dans l'espace inter-foliaire.

- x est la proportion d'atome de Si substitué par Al tétraédrique.
- y est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.
- 1-(x-y) est le déficit de charge (0,2 à 0,6)

Dans la couche octaédrique, de la montmorillonite, des ions de valences supérieures sont substitués par des ions de valences inférieures (Si^{4+} par Al^{3+} ; Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+}) et ce qui entraîne un déficit de charges eu sein du feuillet. La neutralité électrique est alors assurée par des cations compensateurs C (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ...), hydratés, qui servent de lien entre les feuillets. Du fait de ces substitutions isomorphes on a x est égal à 1 pour la montmorillonite [25].

Les charges négatives sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC : 1 à 1,5 milliéquivalents par gramme de montmorillonite).

La structure de montmorillonite (figure 4) est constituée de deux couches de tétraèdres entre lesquelles se trouve une couche d'octaèdres. Deux structures sont séparées par l'espace inter-foliaire dont l'épaisseur varie selon la teneur en eau (10 - 18Å ; ~10 pour une montmorillonite sèche) [26]. La structure cristalline de la montmorillonite est représentée par la demi – maille cristalline du feuillet bi – dimensionnel constituée de sept couches atomiques superposées.

Le terme de demi – maille est employé car la répétition du motif dans la direction (001) nécessite la prise en compte de deux feuillets. Le feuillet est constitué par l'association de deux couches tétraédriques disposées de façon à laisser entre elles une couche octaédrique. L'ensemble du feuillet, des smectites, peut être décrit par la répétition doublement périodique d'une maille dont les paramètres a et b sont en général dans le rapport $b = a\sqrt{3}$.

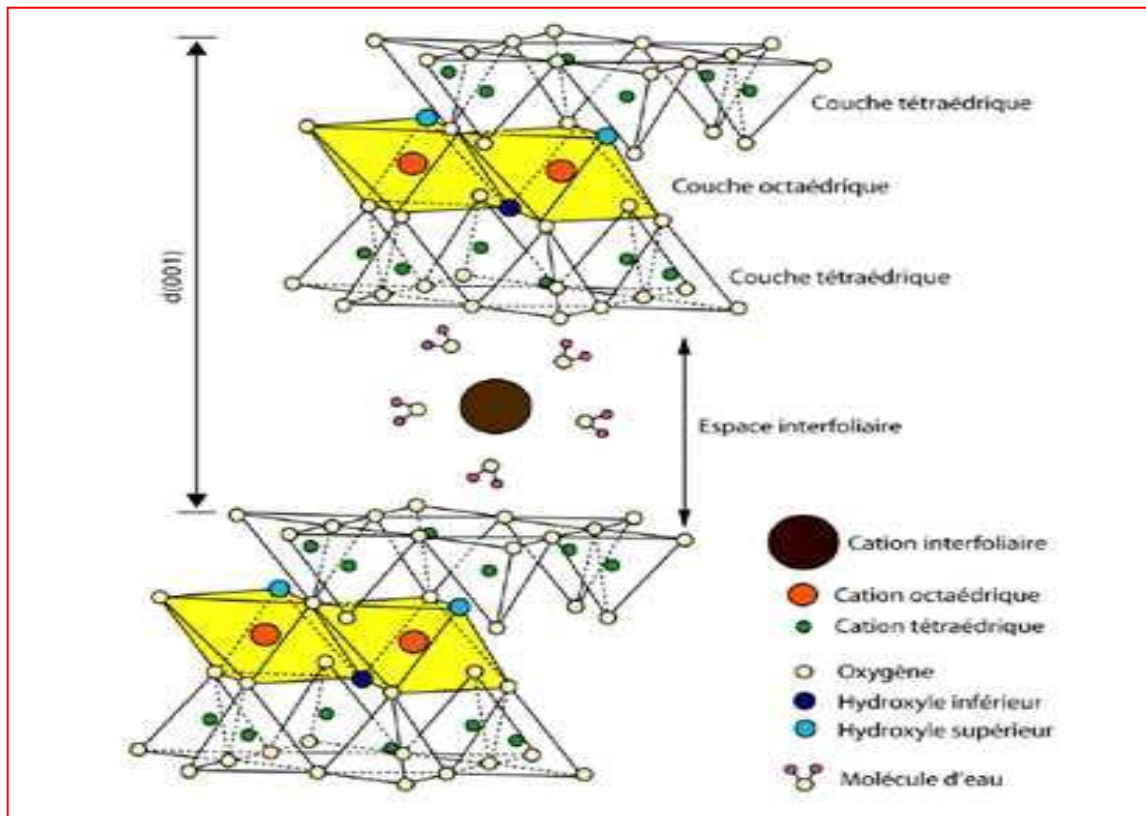


Figure 5: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite. [27, 28]

Dans les structures de type octaédrique, les cations sont entourés de 3 cations octaédriques. Seulement deux tiers des sites octaédriques sont occupés par demi-maille, le reste des sites sont vides. Les groupes d'hydroxyles octaédriques sont en positions trans et cis par rapport aux distances $Al^{3+} - Al^{3+}$, et $Al^{3+} - Si^{4+}$ dans la montmorillonite (tableau 3).

Tableau 3 : Distances Al – Al et Al – Si, en Å, dans le feuillet de la montmorillonite [29]

Nombre d'atomes voisins	6	4	3	2
$Al^{3+} - Al^{3+}$	2,9 – 3,1	--	2,9 – 3,1	--
$Al^{3+} - Si^{4+}$	--	3,16 – 3,18	--	--
$Al^{3+} - Si^{4+} (*)$	--	3,23	--	3,15

(*) Conjointes des cavités vides

Dans une maille de la montmorillonite, de type octaédrique, tous les tétraèdres sont occupés par un ion (Si^{4+}) et les deux tiers des cavités octaédriques sont occupés par un cation trivalent. Ceci confère au feuillet la neutralité électrique [30].

Cette organisation structurale cristalline a été proposée en 1968 par Grim [31]. Le système cristallin de la montmorillonite est monoclinique du groupe C^2/m . les paramètres de la maille sont [32] : $a= 5.17 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $b= 8.94 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $c= 9.95 \pm 0.06 \text{ \AA}$; $\beta= 99^\circ 54' \pm 30'$. Néanmoins, la bibliographie montre d'autres valeurs légèrement différentes, en particulier pour les paramètres a et b.

L'organisation multi-échelle vue plus haut est observée dans le cas de la montmorillonite mais l'extension latérale des particules est très importante. Néanmoins ce mode d'organisation est différent lorsque la montmorillonite est dispersée dans une solution. En effet les feuillets dispersés interagissent et s'associent selon trois modes (figure 6) : face-face, bord-face et bord-bord [33].

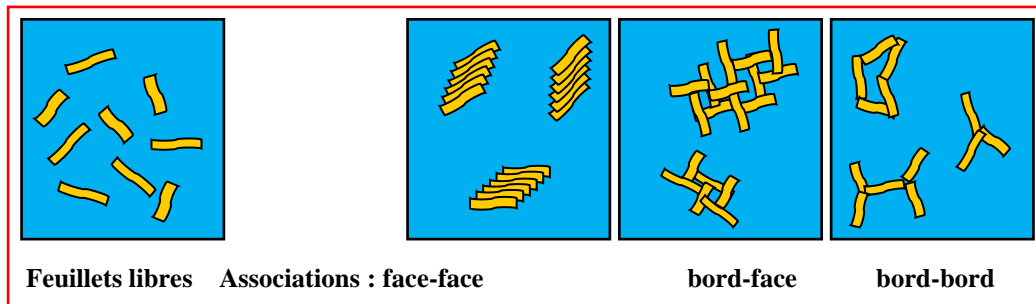


Figure 6 : Organisation de la montmorillonite dispersée dans l'eau

7) Propriétés des argiles

a) Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est le nombre de charge positive compensant la charge superficielle. Elle correspond à la quantité de cations pouvant être mobiles et échangées dans la structure. Elle est définie par le nombre de cations monovalents possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents (1 meq = 96,5 C). Les principales causes de cette CEC sont externes et internes à la structure cristalline de l'argile. Pour la montmorillonite on a la substitution interne de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique, et la substitution externe des cations compensateurs (H^+ , Na^+ , ...) ; lesquels sont libérés par les groupes Si-OH ou Al-OH provenant de l'hydrolyse. Le nombre et la nature des charges de bordures du feuillet où sont localisés des sites acides sont directement liés au pH.

La CEC dépend donc du pH de la solution, pour la montmorillonite elle diminue vers les pH acides [34]. Cette diminution s'explique par :

- Les protons sont attirés au voisinage de la surface du solide et entrent en compétition pour la fixation sur les sites créés par les substitutions isomorphiques dans la structure. L'affinité pour ces sites est voisine de celle du sodium
- les protons de la solution interagissent avec les groupements, ayant un caractère amphotère, situés sur les bords des feuillets.
- les protons attaquent les cations constitutifs de la structure, notamment aluminium et magnésium, lesquels sont largués en solution ensuite adsorbés à la surface de l'argile.

Il existe différentes méthodes (dosage élémentaire, colorimétrie, ...) de mesure de la CEC. En général, on introduit l'argile dans une solution contenant un excès de cations (NH_4^+ , Ba^{2+} , tensioactif cationique, cobaltihexamine, ...) puis on réalise une analyse afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC.

L'utilisation d'un cation organique permet de réduire l'énergie de surface de l'argile, d'améliorer la mouillabilité de la charge et augmenter les espaces interfoliaires [35].

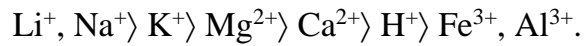
Enfin, la CEC de la montmorillonite varie de 70 – 120 meq/100 g [36] selon la taille des particules, la nature des cations échangés, le taux d'hydratation et le pH.

b) Hydratation et gonflement des argiles

Le gonflement des argiles est dû à l'hydratation des surfaces externes et à la pénétration plus ou moins importante des molécules d'eau dans l'espace entre les feuillets. Le gonflement est exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La quantité d'eau fixée entre les feuillets est moins importante que celle fixée à l'extérieur des particules argileuses [37]. L'eau pénètre entre les feuillets si leurs écarts sont supérieurs aux dimensions de

la molécule d'eau. Les attractions entre les feuillets affaiblies. Lorsque l'eau est en excès, l'argile passe du solide hydraté à un gel ensuite à une suspension hydrophile plus moins stable. L'hydratation extrême d'argile produit une dispersion colloïdale des particules d'argile dans l'eau [38].

Toutes les argiles ne sont pas gonflantes, seules celles qui une CEC non nulle possèdent cette propriété. Le gonflement dépend donc de la nature de l'argile, de sa capacité d'échange, ainsi que du nombre et de la nature des cations compensateurs (inter-foliaires) ; l'influence de ces derniers est comme suit [39,40] :



La configuration de l'hydratation des cations compensateurs est variable selon le type d'argiles. Des études théoriques de l'hydratation de montmorillonites [41] montrent que la distance inter-foliaire peut dépasser les 15Å avec du Na⁺, Cs⁺ et Ca²⁺ comme ions compensateurs (figure 7)

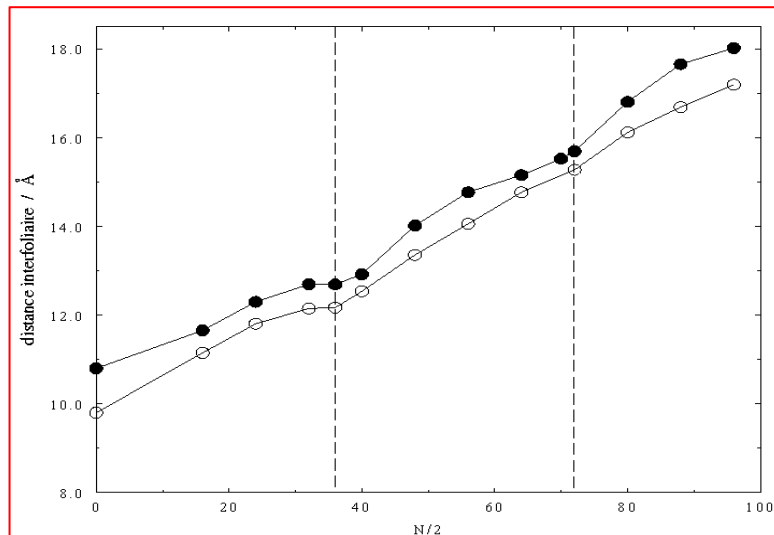


Figure 7 : Hydratation et gonflement théorique de l'espace inter-foliaire d'une montmorillonite idéale, de formule structurale $(\text{Si}_{7,75}\text{Al}_{0,25})(\text{Al}_{3,5}\text{Mg}_{0,5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4^{-0.75}$ avec 6 ions compensateurs (● : Cs⁺ ou ○ : Na⁺) et N molécules d'eau à 298 K et sous 1 bar selon la référence [42]

Le gonflement est maximal pour les argiles sodiques, c'est une des raisons pour laquelle les bentonites calciques sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites sodiques. Le gonflement des argiles est un phénomène mécanique et physico-chimique [43].

a) Le gonflement physico-chimique inter-foliaire ou intra-cristallin

La distance inter-foliaire est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées aux cations compensateurs. Les molécules d'eau font écran entre les cations compensateurs et le feuillet. Plus il y a de molécules d'eau, plus l'écran est important et plus la distance inter-foliaire augmente ; l'écartement des feuillets d'argile sera d'autant plus faible que le rayon ionique du cation compensateur, hydraté, sera petit. Ce type gonflement est donc directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets ; et permet d'augmenter les distances inter-foliaires des montmorillonites de 10 à 20 Å environ.

b) Gonflement inter-particulaire

Lorsque des couches d'eau supplémentaires pénètrent entre les feuillets, les particules et les agrégats sous l'influence de la pression osmotique le gonflement est dit osmotique. Celui-ci est régi par la pression qui dépend de la valence du cation échangeable et des distances entre feuillets, particules et agrégats. Ces distances sont fonction de l'humidité, de la température et de la pression.

Dans le cas de la montmorillonite sodique il peut y avoir plusieurs couches d'eau supplémentaires dont l'épaisseur peut atteindre 100 nm et les pressions de gonflement sont approximativement de 2 MPa pour la première couche d'eau adsorbée, 100 MPa pour la seconde [44].

III. Houille

1) Introduction

Le charbon fossile, 150 à 300 millions d'années, provient de la décomposition des matières organiques des végétaux (supérieurs, fougères, algues, champignons, spores, etc...).

L'enfouissement progressif dans le sol, de ces matières entraîne leur maturation sous l'effet de la température et de la pression [45,46]. Plus ces deux paramètres augmentent plus la matière devient sèche et très riche en carbone. Au cours du temps, la matière organique s'enrichit en carbone en perdant de l'eau, des gaz (dioxyde de carbone, méthane, ...) et des hydrocarbures liquides.

La sédimentation et la pyrolyse graduelles de la matière organique donnent divers types de charbons : la tourbe, le lignite, la houille et l'antracite qui est le charbon proprement dit, le «charbon est un terme générique ».En général, le taux de carbone, le pouvoir calorifique et le taux d'humidité sont les principaux paramètres pour classer les différents charbons (tableau 4).

Tableau 4 : Classification des différents types de charbons

Produits	Anthracite	Houille			Lignite	Tourbe
		Maigre (houille anthraciteuse)	Flambant gras (semi-bitumineux)	Flambant sec (bitumineux)		
Teneur en carbone (en %)	93- 97	90 - 93	85 - 90	75 - 85	55 - 60	50-55
Pouvoir calorifique (en Kcal.kg ⁻¹)	7800-8500	6500-7800	6500-7800	4500-6500	3500-4500	1000-1500
Taux d'humidité (%)	1 – 6	5 – 10	5 – 10	14 – 25	25 – 50	>50%
Teneur en cendres (%)	0 – 10	10 – 20	10 -20	20 – 30	30 – 50	50

L'Algérie n'est pas un pays riche en charbon ; un gisement houiller (estimé à 15 millions de tonnes) fût découvert en 1907 à Kenadsa (Béchar) et exploité de 1942 à 1965. Le charbon, extrait de cette mine, a un pouvoir calorifique de l'ordre 7500 Kcal.Kg⁻¹, des cendres assez fusibles, contient environ 24% de matières volatiles et 3 à 5 % en soufre [47-48].

2) Structure et composition chimique de la houille.

Le charbon naturel contient de la matière carbonée (principal constituant), des minéraux argileux, du grès, du schiste, du quartz, des sulfates, Les structures moléculaires de la matière organique sont très variées selon le type et la nature du charbon. Le charbon est constitué de macromolécules organiques polycycliques et hétérocycliques très complexes. Ces macromolécules sont composées de carbone (majoritaire), d'oxygène, d'hydrogène, d'azote et de soufre. Sur la figure 8 ci-dessous sont reportées quelques d'exemples de ces macromolécules. La houille contient aussi des matières volatiles et de l'eau superficielles et internes (retenues dans les pores).

La distillation du charbon (cokéfaction) donne des gaz (méthane, éthylène, hydrogène, ...), des benzols (BTEX) et des goudrons (naphtas et phénol).

3) Utilisation de la houille

La transformation de la houille en matière utilisable coûte chère, elle nécessite plusieurs opérations (séparation, lavage, purification, activation, pyrolyse, ...). Elle est surtout utilisée comme source fossile d'énergie (coke) et pour produire du charbon activé (dont la structure est une forme de graphite désordonné). Ce dernier est un adsorbant par excellence de composés minéraux et organiques selon plusieurs études.

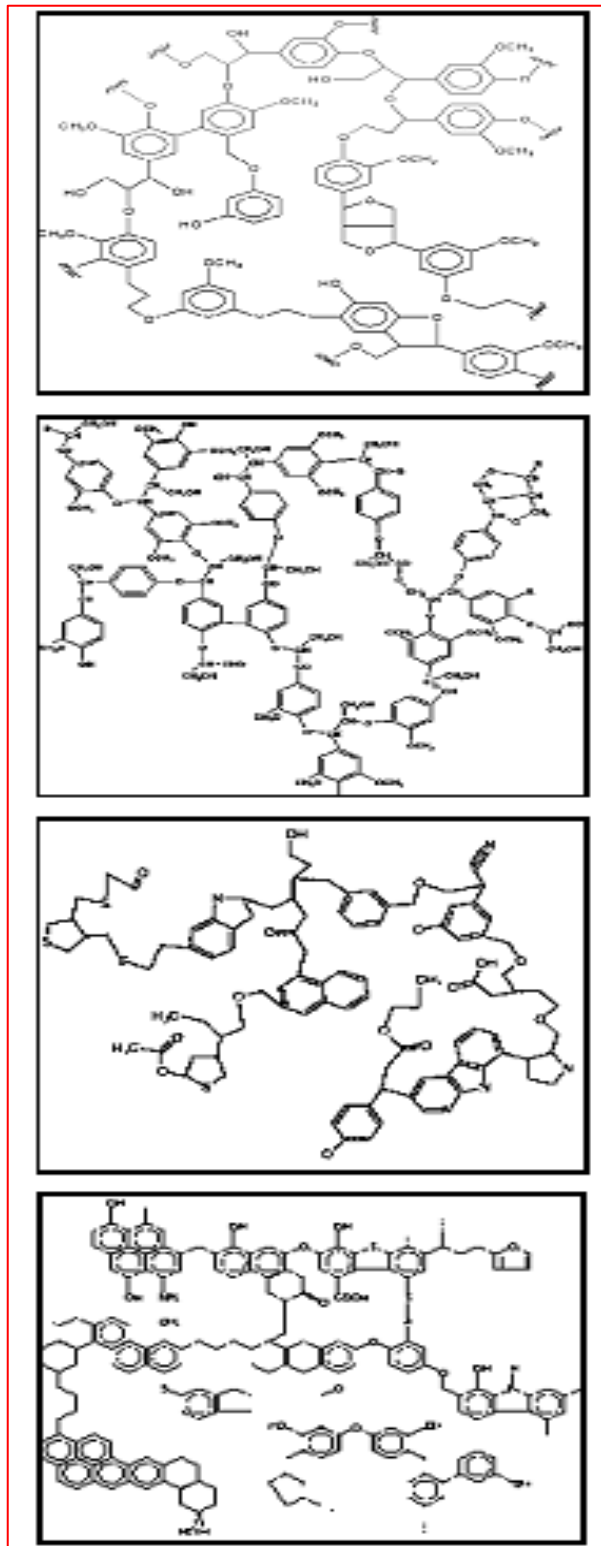


Figure 8 : Exemples de molécules de charbons tirés de diverses références.

IV. Surface et porosité des solides

L'adsorption est un phénomène exothermique physique (physisorption) et chimique (chimisorption) qui se passe sur la surface d'un solide. En physisorption,

l'adsorption est en monocouche ou multicouches et les interactions adsorbats-adsorbant sont faibles ($\sim 2 \text{ Kca.mol}^{-1}$) alors qu'en chimisorption elle est en monocouche avec des interactions fortes (de l'ordre des énergies de liaisons). C'est donc la surface et la porosité qui conditionnent les phénomènes d'adsorption de désorption des substrats.

La détermination expérimentale de la surface repose sur le principe de l'adsorption d'une monocouche de molécules son des (azotes, argon, méthane, éthylène, ...). A partir de la quantité de ces molécules, de leurs dimensions (α) et de leurs possibilités d'arrangement, on peut évaluer la surface accessible d'un solide à température fixée [49]. D'autres substrats comme les composés aromatiques tel que le bleu de méthylène ($\alpha= 130 \text{ \AA}^2$) peuvent être utilisés pour estimer la surface des solides, notamment celle des argiles et du charbon actif [50-52]. Les interactions électrostatiques entre les électrons des cycles aromatiques du bleu de méthylène et le feuillet chargé permettent de recouvrir la surface des feuillets.

1) Isothermes d'adsorption

Lors de l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un solide, à température constante, il y a formation d'un équilibre entre la pression de ce gaz et la quantité de gaz adsorbé par unité de masse de solide. On observe 5 types d'isothermes d'adsorption (figure 9), classées par Brunauer.

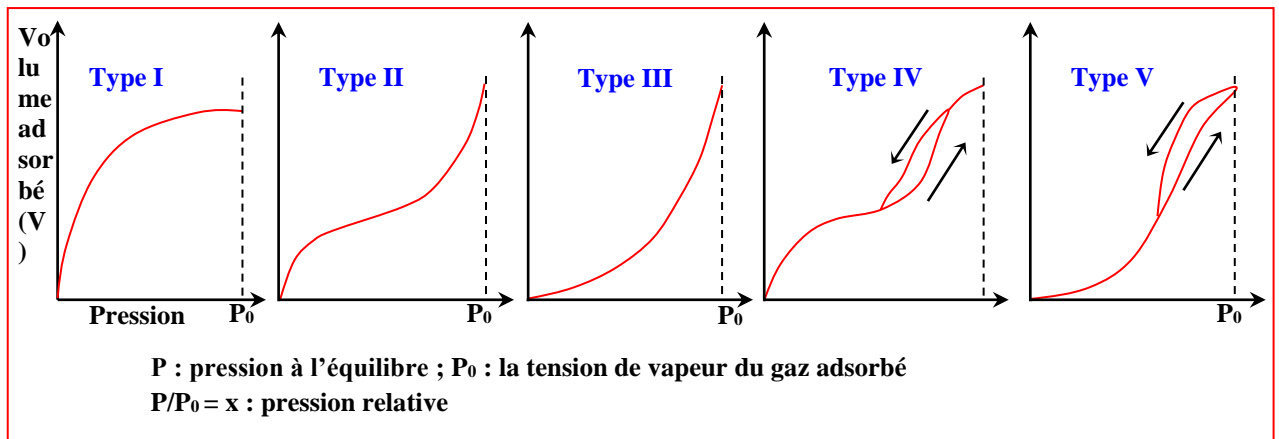


Figure 9 : Différents types d'isothermes

Pour chaque type il y'a plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption, néanmoins :

- L'isotherme de type I est généralement décrite par les équations de Langmuir et de Freundlich
- Les isothermes du type II et III généralement bien décrite par l'équation B.E.T
 - Les isothermes du type II s'obtiennent lorsque les molécules s'adsorbent sur un solide non poreux en formant d'abord une couche mono-moléculaire suivie d'une couche poly-moléculaire.
 - Pour l'isotherme du type III, la chaleur d'adsorption est inférieure à la chaleur de condensation des couches successives.
- Isothermes du type IV et V se rencontrent principalement lorsque les adsorbants ont une structure poreuse. Au début du phénomène, les courbes sont semblables à celle des types II et III, mais à une pression plus élevée, la condensation capillaire se manifeste. Ces isothermes présentent une hystérésis.

Le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T., équation 1) qui est une forme généralisée de celle de Langmuir permet de déterminer la porosité et la surface spécifique des solides.

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

- Où V = volume de gaz adsorbé
 V_m = Volume d'une monocouche de gaz adsorbé
 C = constantes qui dépendent du gaz.

Cette relation est la forme linéaire de l'isotherme.

La linéarité de cette relation n'est observée, en général, que dans le domaine $0,05 \geq x \geq 0,35$.

2) surface spécifique

Le tracé graphe $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f(x)$ permet de déterminer la constante C et le volume de la monocouche V_m . Connaissant la surface α occupée par une molécule de gaz adsorbé, on peut déterminer la surface du solide ou encore sa

surface spécifique S (équation 2). En général celle-ci est exprimée en exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

$$S = \frac{V_m}{V_M} \cdot N \cdot \alpha \cdot \frac{1}{m_s} \quad (2)$$

Où : V_M = volume molaire du gaz adsorbé

N = nombre d'Avogadro

m_s = masse du solide

Si V_m et α sont exprimés en unités SI (respectivement en m^3 et m^2) et le gaz adsorbé est de l'azote ($\alpha = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ à la température de condensation 77K) alors :

$$S = 4,356 \cdot 10^6 \frac{V_m}{m_s} \quad (3)$$

3) La porosité

a) Mesure de la porosité

Le remplissage, par adsorption, des pores d'un solide commence par les micropores ($\varnothing < 20 \text{ \AA}$) ensuite les mésopores ($20 \text{ \AA} < \varnothing < 50 \text{ \AA}$) et se termine par les macropores ($\varnothing > 500 \text{ \AA}$) [53]. Le volume V de gaz adsorbé à la pression saturante P_0 permet de déterminer le volume poreux V_p du solide par la relation :

$$V_p = V \frac{d_{GL}}{m_s} \quad (5)$$

d_{GL} est la densité du gaz/la densité du liquide ; pour l'azote $d_{GL} = 155 \cdot 10^{-5}$.

Expérimentalement, la saturation est atteinte lorsque $0,95 \geq x \geq 1$. Néanmoins le volume poreux V_p peut être obtenu par différentes méthodes.

➤ Isotherme de Dubinin, Radushkevich et Astakhov

Polanyi [54] a postulé que le potentiel d'adsorption d'un gaz sur un solide est $\varepsilon = f(W)$ et a posé que $W = W_0 e^{-k\varepsilon^2}$. W étant le volume compris entre la surface de ce solide et l'équipotentielle, k est une constante qui dépendant du gaz adsorbé et du diamètre des micropores et W_0 est le volume maximal

accessible au gaz \approx volume des pores V_p . La théorie a été développée par Dubinin, Radushkevich et Astakhov et ont proposé une formule semiempirique :

$$\text{Ln}W = \text{Ln}W_0 - \left[\frac{RT}{\beta E_0} \text{Ln} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^n \quad (6)$$

Où E_0 est l'énergie d'adsorption d'un fluide de référence ; pour un fluide quelconque $E = \beta E_0$. β est un coefficient d'affinité de l'adsorbât et n un paramètre ajustable compris 1,5 et 7,7 caractérisant l'hétérogénéité du solide. Si n est faible la surface et la porosité du solide sont hétérogènes dans le cas contraire elles sont homogènes (ex : zéolithes) (figure 10).

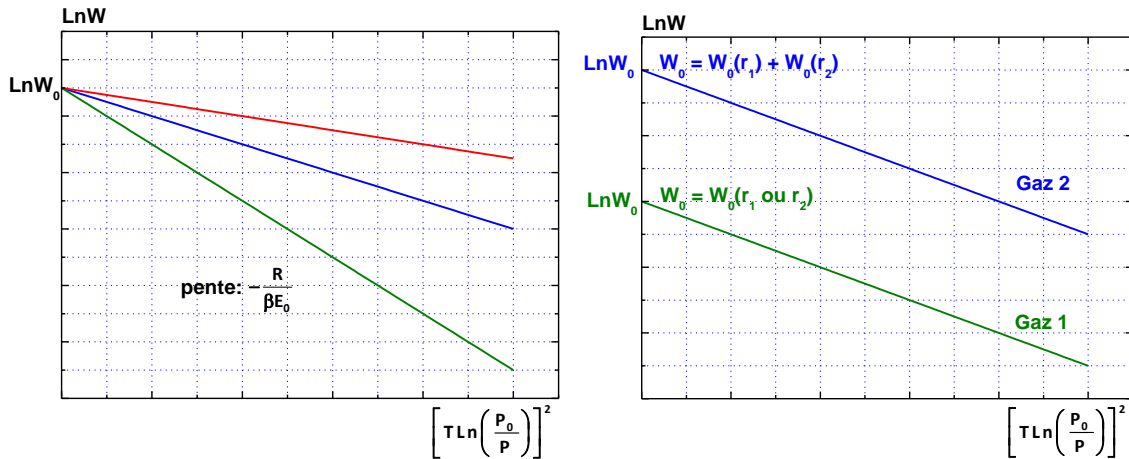


Figure 10 : Isothermes d'adsorption de Dubinin-Radushkevich de différents gaz sur un Solide à porosité homogène (à gauche) et hétérogène (à droite)

➤ *Méthode de De Boer ou méthode « t »*

Le principe repose sur la comparaison de l'isotherme d'adsorption d'un gaz sur un solide poreux et l'isotherme d'adsorption du gaz sur un solide de même nature mais non poreux. Si le gaz adsorbé est N_2 et si t est l'épaisseur de la couche adsorbée on a :

$$t = 0,354 \frac{V}{V_m} = f(x) \quad (7)$$

- Pour les solides non poreux $t = f(x)$ donne une droite passant par l'origine et dont la pente est une mesure de la surface spécifique égale à l'aire BET.

- Pour les solides poreux $t = f(x)$ n'est plus linéaire et ne passe pas par l'origine :
 - La pente de la partie linéaire donne accès à la surface externe (S_{ext}) du solide.
 - L'ordonnée à l'origine de la droite extrapolée donne le volume microporeux.
 - La différence entre l'aire BET et S_{ext} permet d'obtenir la surface microporeuse équivalente.

Une déviation par rapport à la droite peut être due, soit à la présence de petits micropores (pente décroissante aux faibles pressions) soit une condensation capillaire dans les mésopores (pente croissante aux pressions élevées)

b) Tailles et distribution des pores

Pour déterminer la taille des pores on suppose que ces derniers sont de forme cylindrique. Dans un solide poreux, aux pressions inférieures à la pression de vapeur, le vapeur peut se condenser dans les pores (selon leurs tailles) après la formation de la monocouche. Les données expérimentales du volume adsorbé en fonction de la pression relative permettent de déterminer la distribution poreuse de l'adsorbant [55].

➤ Taille moyenne d_m des pores

La taille moyenne peut être obtenue par la relation de Wheeler :

$$d_m = 2\bar{r}_p \approx \frac{4V_p}{S} \quad (8).$$

Pour un solide poreux on peut écrire que sa surface est :

$$S = S_{externe} + S_p \approx S_p \quad (9)$$

S_p étant la surface des pores. Dans cette relation il faut que V_p soit exprimé en $m^3 \cdot g^{-1}$ pour que d_m soit en mètre et par la suite en Angstrom (Å).

➤ Rayons moyens des mésopores et des macropores par porosimètre au mercure

En général, le mercure (sa tension de surface γ_{Hg} varie de 0,485 à 0,470 N.m⁻¹ entre 10 et 25°C) n'interagit pas avec les solides et ne mouille pas leurs surfaces. L'angle de contact (θ), mercure – solide, varie de 130 à 140°. Un porosimètre au mercure permet de déterminer le volume des pores en fonction de leurs tailles, leur distribution et une bonne estimation des mésopores et de macropores.

Le principe est d'injecter du mercure avec une pression P_{Hg} (de 0,01 à 400 kPa) dans solide poreux préalablement soumis à un vide. La mesure, généralement à l'ambiante, obéit à la loi de Jurin.

$$\bar{r}_p = \frac{2\gamma_{\text{Hg}} \cos\theta}{P_{\text{Hg}}} \quad (10)$$

Cette technique permet d'accéder à des pores de tailles de 2 nm à 400 μm . Si l'on désigne par V_{Hg} le volume de mercure injecté, on peut obtenir un graphe $V_{\text{Hg}} = f(P_{\text{Hg}})$ dont la courbe dérivée (la différentielle) donne la distribution de la taille moyenne des différents types de pores.

➤ *Distribution des tailles des pores*

La méthode la plus utilisée pour la répartition des tailles des pores est celle de BJH (Barret, Joyner et Halenda). On peut calculer la surface (S_{pi}) et le volume (V_{pi}) de chaque catégorie de pores. La somme des S_{pi} donne la surface spécifique totale du solide, celle des V_{pi} donne le volume total (

$$S = \sum_{\text{pi}} S_{\text{pi}} \quad \text{et} \quad V_t = \sum_{\text{pi}} V_{\text{pi}})$$

En général, on estime que la répartition des volumes poreux, que l'on obtient, est valable lorsque $S = S_{\text{BET}}$ et $V_t = V_{\text{saturation}}$, le volume adsorbé à saturation à $x \approx 0,95$. Dans le cas de l'azote adsorbé sur un solide la relation de BJH est :

$$t = 0,5 \frac{13,99}{0,034 - \log x} \quad (11)$$

Le tracé de $t = f(x)$ ou $V = f(t)$ permet de déduire, outre la surface, le volume des micropores, le volume des mésopores et par suites leurs tailles.

4) La dépollution de l'eau sur la bentonite et sur le charbon

Une surface spécifique très élevée est impérative pour qu'un solide soit utilisé en catalyse hétérogène ou dans la purification d'un système fluide.

a) L'activation de l'argile et du charbon

Les surfaces de la bentonite brute et du charbon fossile sont très hétérogènes et peu importantes par rapports à ceux prétraités. Pour utiliser (adsorbants, catalyseurs, ...) leurs surfaces et porosités sont augmentées par des prétraitements (broyage, déshydratation, séchage, activation, etc. ...). En général, l'activation est un procédé physico-chimique et chimique qui fait intervenir un agent oxydant pour produire un solide poreux ; cette transformation s'accompagne d'une perte de masse.

L'activation la plus courante du charbon consiste à injecter de la vapeur d'eau sous pression et à hautes températures (800 -1000°C). Cette opération est précédée d'une carbonisation des matières organiques volatiles, qui obstruent les pores, sous atmosphère contrôlée (absence d'oxygène) entre 400 et 600 °C [56, 57]. Lors de cette étape la teneur en carbone augmente sous la forme de cycles aromatiques condensés.

Un charbon activé contient des feuillets poly-aromatiques entremêlés qui contiennent différents groupes fonctionnels en surface. Le charbon actif a un caractère acide car il possède des groupements oxygénés à la surface (acide carboxylique, lactone, phénol,..). Ces derniers et les pores sont responsables de la capacité d'adsorption d'un charbon activé. Les charbons actifs ont des surfaces qui peuvent varier de 400 à 2000 m².g⁻¹ [58].

L'activation de l'argile se fait généralement à l'acide (sulfurique, chlorhydrique), entre 80 et 100°C, et lavage à l'eau [59, 60]. Cette opération permet d'éliminer des matières organiques contenues dans l'argile et de substituer les cations inter-foliaires par des protons. Le traitement de cette argile

par de la soude la transforme en argile sodique (tous les ions compensateurs sont Na^+).

L'augmentation des surfaces des argiles est aussi obtenue par pontage : les « argiles à piliers ». Une famille de solides microporeux à porosité contrôlée est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse

b) L'adsorption des polluants

Les solides adsorbants sont très nombreux (tout solide est adsorbant) et peuvent être classés en cinq grands types : les alumines, les gels de silice, les zéolithes (synthétiques et naturelles), les charbons actifs, les argiles. Ces matériaux sont souvent modifiés et/ou promus avec divers éléments afin d'augmenter leurs capacités épuratoires d'un milieu (système).

La littérature reporte plusieurs travaux sur l'adsorption de polluants (métaux lourds, matières organiques, ...) en milieu aqueux. L'élimination (fixation) des composés aromatiques (BTEX, phénoliques, colorants, ...) sur la bentonite et le charbon actif a reçu le plus d'attention. Sur ces deux matériaux, l'adsorption des polluants en milieux aqueux suit généralement les modèles de Freundlich et de Langmuir [3-6,61].

Enfin, notons que beaucoup d'homologues du benzène (xylènes, toluène, le phénol, ...) ont été utilisés comme modèles organiques polluants pour évaluer les capacités adsorbantes de la montmorillonite modifiée et du charbon actif.

Chapitre II

Méthodes et mesures

I. Les adsorbants et adsorbâts

1) L'argile

La bentonite utilisée provient du gisement de Roussel, Hammam Bouhrara (Maghnia situé à l'ouest d'Algérie). Elle est commercialisée par la société Bental, filiale du groupe ENOF, sous le nom de « bentonite de forage ». Cette argile naturelle est bien caractérisée dans la littérature, elle est « sodique » et riche en montmorillonite.

Cette argile est prétraitée selon un protocole, classique, utilisé dans notre laboratoire. Ce prétraitement, physico-chimique, de l'argile a pour but de la débarrasser de toutes les impuretés organiques et minérales (quartz, calcite, mica, carbonates, matières organiques, etc. ...) et d'obtenir une argile sodée par substitution des tous les cations échangeables (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...) par cations sodium.

Le prétraitement ou purification de la bentonite se déroule en plusieurs étapes successives:

- Elimination par tamisage des grosses particules solides (organiques et minérales)
- Broyage de l'argile en poudre fine
- Lavage à l'eau afin d'éliminer des composés tels que les carbonates, les matières organiques, les oxydes et hydroxydes de métaux, ... car ces derniers cimentent, en général, les particules d'argile entre elles.
- Séparation des particules argileuses (fines $< 2 \mu m$) par sédimentation.
- Séchage
- Traitement chimique à l'aide de plusieurs réactifs dont chacun a un rôle précis.
- Séchage dans une étuve à $110^\circ C$

a) La sédimentation de la bentonite

Le processus de sédimentation des particules argileuses en suspension dans l'eau permet les séparer. Néanmoins ce processus est perturbé par la présence d'impuretés de diverses natures, la phase liquide (l'eau est polaire et protique) la floculation. La sédimentation des particules argileuses fines nécessite beaucoup de temps. La centrifugation et la filtration forcée permettent d'accélérer le processus. Si la sédimentation est conduite à température constante (ambiante) et sans perturbation on peut considérer que le régime est laminaire : la vitesse v de sédimentation est

régié par la loi Stokes (équation 24). Cette dernière permet de déterminer le temps de décantation pour chaque fraction (tailles) de particules argileuses.

$$v = \frac{2r^2(\rho_s - \rho_l)g}{9\eta} \quad (24)$$

Où : r est le rayon de la particule, ρ_s et ρ_l les masses volumiques de la solution et de l'eau pure, η la viscosité dynamique et g l'accélération de la pesanteur.

Des prises de 500g de bentonite brute sont lavées, placés dans une bonbonne avec robinet et dispersés totalement dans 5 litres d'eau distillée par agitation mécanique forte pendant 2 heures. La solution dispersée est alors versé dans des cylindres gradués, gardés à température ambiante, pour sédimentation. Après 17 heures, les particules de diamètres $> 2\mu\text{m}$ se trouvent de 10 cm de profondeur ; celles de tailles inférieures restent en suspend dans le filtrat.

L'extraction de la montmorillonite (MMT) se fait après filtration et centrifugation dans des tubes de 10 cm. On obtient une pâte argileuse, la montmorillonite correspond à la partie au dessus de (01) centimètre du fond de chaque tube. Cette argile, humide, est séchée dans une étuve à 110 °C.

b) Traitement chimique

Si le traitement physique, ci-dessus, permet d'obtenir des particules fines d'argile ; le traitement chimique est impératif pour éliminer les impuretés qu'elle contient. En effet, la montmorillonite séchée contient divers composés amorphes (oxydes, hydroxydes, des minéraux alumineux ou ferrique, organiques, ...). Pour cela 60 g de cette argile sont dispersés dans un bêcher contenant 750 ml d'eau distillée et déminéralisée, le tout est maintenu sous agitation mécanique pendant 30 mn. On ajoute ensuite une solution tampon de pH 7,3 composée de :

- citrate de sodium 0,3 M, pour enlever l'aluminium en position liée aux feuillets 2/1 (espace inter feuillets) par des liaisons plus ou moins fortes,
- bicarbonate de sodium 1 M, pour la dissolution des composés amorphes minéraux et organiques,
- chlorure de sodium 2 M

Le mélange est chauffé à une température de 75°C. On ajoute ensuite lentement 15 g de thiosulfate de sodium, le mélange est refroidi puis filtré. La destruction des carbonates est assurée par le lavage plusieurs fois à l'acide chlorhydrique 0,5 M. Après lavage l'argile est filtrée puis lavée jusqu'à élimination de chlore.

L'argile est ensuite redispersée dans 2,5 litres d'eau oxygénée à 30 volumes pendant une nuit puis chauffée à 70 °C afin d'éliminer toutes les matières organiques. L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois avec du NaCl 1M puis à l'eau distillée et déminéralisée jusqu'à élimination complète du chlore (test au chlore par $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$). La saturation de la montmorillonite par des ions Na^+ est réalisée à froid sous agitation mécanique pendant 4 heures avec une solution NaOH 1M, le pH ne dépasse pas 9. La montmorillonite récupérée est séchée à température 110 °C, dans une étuve, puis broyée est gardée dans un dessiccateur.

La figure 11, ci-dessous, schématise toutes ces étapes de purification.

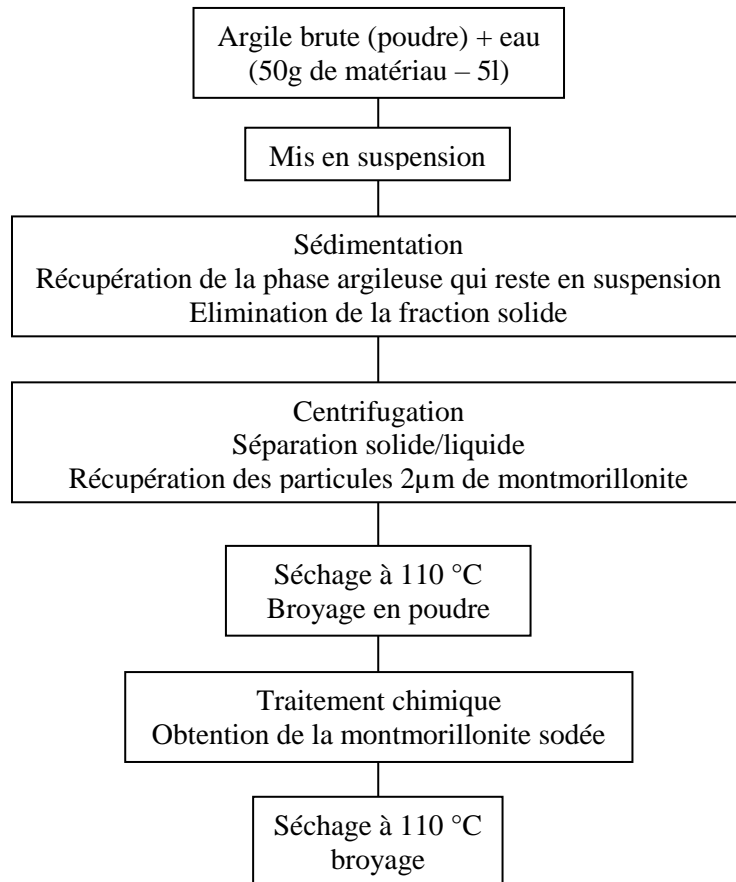


Figure 11 : Purification de l'argile

c) Pontage de la montmorillonite sodée (MMT-Na) avec du lanthane

L'intercalation de la montmorillonite sodée (MMT-Na) par différentes espèces ou composés chimiques (métaux, polymères minéraux ou organiques, complexes, ...) a pour but d'augmenter sa surface et sa porosité. En effet, cette procédure permet :

- d'augmenter davantage les distances basales ($d_{(001)}$) et l'espace entre les feuillets
- de créer des pores dans les plans perpendiculaires des feuillets de l'argile.

Le pontage est obtenu par calcination sous atmosphère oxydante (air, oxygène) de l'argile intercalée par des espèces minérales.

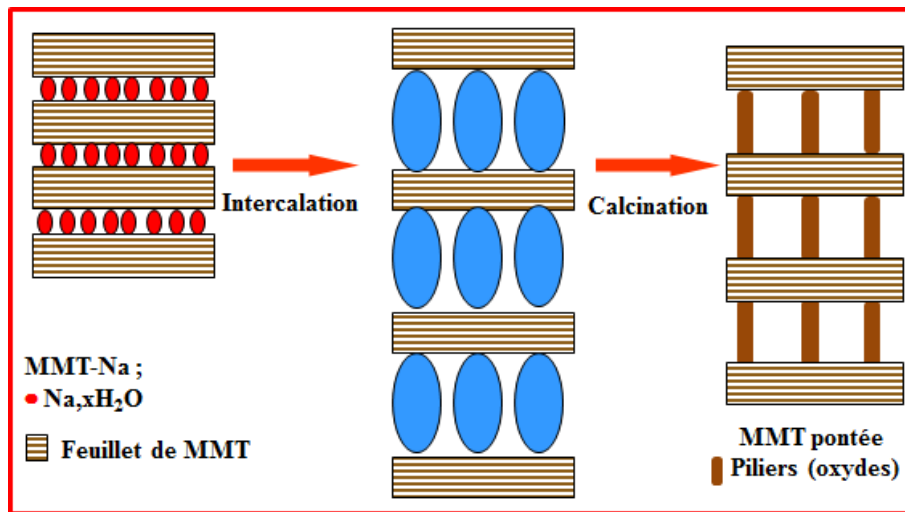


Figure 12 : Pontage de l'argile

Des suspensions, dans l'eau bi-distillée et déminéralisée, de 36 g.L⁻¹ de MMT-Na, bien homogénéisée pendant une heure sont préparées. A ces suspensions on ajoute lentement, sous agitation mécanique rapide et permanente, goutte à goutte (~2 ml/min) 250 ml de la solution pontant d'acétate de lanthane (La(CH₃CO₂)₃, Aldrich 99,9% ; M = 316,04) de concentration 8,42 g.L⁻¹. Le rapport La³⁺/MMT-Na choisi étant de 5,85%.

La suspension est ensuite maintenue en agitation pendant 24 h pour une insertion maximale. Après filtration et centrifugation (500 tours.mn⁻¹) le résidu argileux est séché pendant une nuit à 110 °C dans une étuve, puis broyé. La calcination est menée dans un four à moufle pendant 4 h à 300°C, lors de cette opération les composés organiques (acétates, ...) sont éliminés. Les conditions de calcination sont : une montée de température de 10°C et maintien à l'isotherme pendant 2 heures. Les échantillons sont notés MMT-La.

2) La Houille

a) La cokéfaction de la Houille

Sous l'effet de la chaleur, entre 300 et 700 °C, des matières volatiles se forment à l'intérieur des particules à partir de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone présents dans le solide, puis sont évacuées. La houille se transforme alors, d'une part, en une partie solide appelée le « coke » (charbon) et, d'autre part, en une partie gazeuse (gaz de pyrolyse) constituée de gaz condensables (composés organiques, eau et goudrons) et de gaz incondensables (CO, CO₂, H₂, CH₄, ...). Les goudrons produits lors de la pyrolyse sont très riches en acide éthanoïque, toluène, benzène, xylène, phénol, crésol, anthracène, etc....

Les cendres sont le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. Si le pourcentage en cendres déterminé est trop élevé.

Le charbon est écrasé à l'aide d'une meuleuse électrique (SM 100 Type RETSH) puis tamisé pour être réduit en particules élémentaires avec un diamètre compris entre 0,13 et 0,49 mm. Ces matériaux sont soumis à une pyrolyse et activation thermique. Une calcination par programmation thermique contrôlée pendant 2h (Abbes et al, 2010). Un échantillon d'environ 45 g de charbon de 0,2 mm de diamètre est placé dans un réacteur à quartz lui-même - même contenu dans un four horizontal. Une purge est effectuée pendant 15 min avec de l'argon. On commence à chauffer à 1000 ° C. L'échantillon est traité thermiquement dans un flux d'argon de 80 cm³ / min. La vitesse de chauffage était de 50 ° C / min. Le temps de permanence à la température finale est de 30 minutes.

b) Activation de coke

L'activation, un procédé chimique, elle réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, des sels de cuivre ou la potasse [62].

Le matériau brut est imprégné d'un de ces agents chimiques puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une méso-porosité par élargissement du diamètre des pores [63]. La bibliographie montre que l'activation chimique augmente la taille des pores dans le charbon actif final ; cette augmentation est déterminée par le degré d'imprégnation.

- *Activation thermique de la houille*

Le charbon est écrasé à l'aide d'une meuleuse électrique (SM 100 Type RETSH), des particules de 0,13 à 0,49 mm de diamètre sont obtenus ; après tamisage les particules de 0,2 mm sont choisies pour la pyrolyse. Des prises 45 g de charbon sont soumises à une activation thermique de l'ambiante à 700°C puis de 700 à 1000°C; dans un réacteur en quartz lui-même - même contenu dans un four horizontal. La vitesse de chauffe est de 50°C.min⁻¹, isotherme pendant 30 min à 700 et 1000. (Abbes et al. 2010) Une purge est effectuée pendant 15 min sous 80 cm³.min⁻¹ d'argon.

- *Activation de la houille avec l'acide sulfurique*

Dans un réacteur de 500cm³, on introduit la houille gazéifiée, puis la solution d'acide sulfurique. Le mélange est alors chauffé, sous agitation, jusqu'à environ 100°C, température maintenue constante durant tout le processus d'activation, au moyen d'un bain thermostaté. Le temps de contact est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 100 °C. La houille activée est par la suite filtrée, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide. Le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus la réaction des sulfates avec le chlorure de baryum. La houille, débarrassée des ions sulfates est alors séchée à 110 °C, puis broyée et tamisée. [64], [65]

3) Les adsorbâts

a) Description des molécules modèles :

Tableau 5 : propriétés physico – chimiques des acides

Acides	%	origine
Salicylique	99.43	China origin
Benzoïque	98	Fluka chemical
Phényle-acétique	99	Fluka chemical

- **La préparation des solutions mères et les dilutions**

Étant donnée la solubilité des trois produits dans l'eau distillé, les essais de contact effectués en phase aqueuse pure nécessitent d'utiliser une méthode de préparation de la solution de départ. Pour ce faire, on solubilise le polluant dans l'eau en ajoutant une quantité nettement supérieure à la limite de solubilité (soit environ 1L d'eau distillé). La suspension 2 mg est agitée pendant 1 h à 20°C.. La solution est conservée à température ambiante à l'obscurité

b) Dosage des composés organiques

Le dosage des composés acides (salicylique, benzoïque et phénylacétique) sont suivi par photométrie l'aide d'un spectrophotomètre de type OPTIZEN UV-Visible. La densité optique (absorbance) de chaque acide est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale λ ; pour l'acide :

- Salicylique 295 nm, (pour cet acide on observe deux maximas, selon le solvant, d'absorption vers 230 et 300 nm)
- Benzoïque 272 nm, (possède deux maximas d'absorption vers 230 et 270 nm)
- Benzylque 267 nm.

Pour vérifier la linéarité de la loi de Beer – Lambert, dans le domaine des concentrations utilisées, des courbes d'étalonnages (Figures 13, 14 et 15) on été faites pour chaque acide en solution aqueuse (eau distillée) [66].

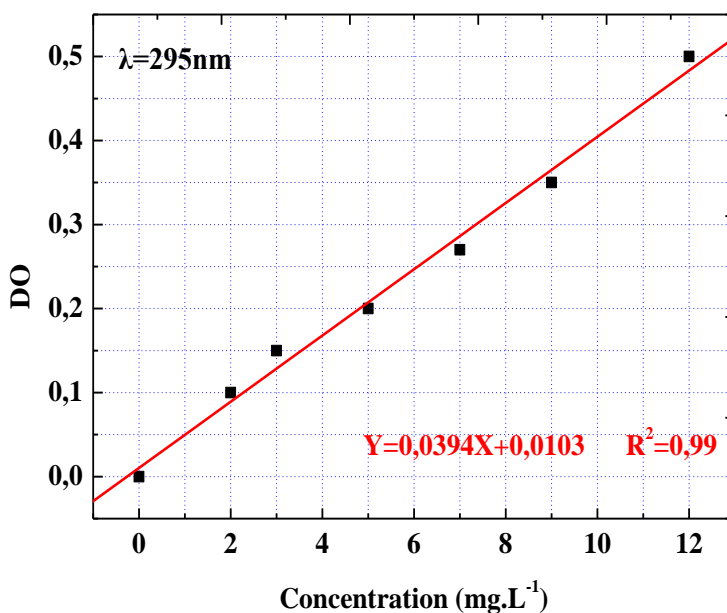


Figure 13 : Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique à $\lambda=295\text{nm}$

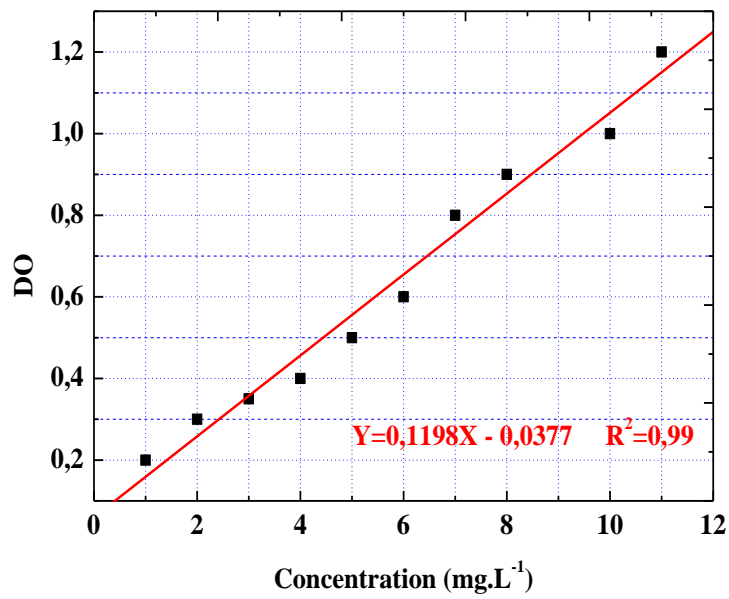


Figure 14 : Courbe d'étalonnage de l'acide benzoïque à $\lambda=272$ nm

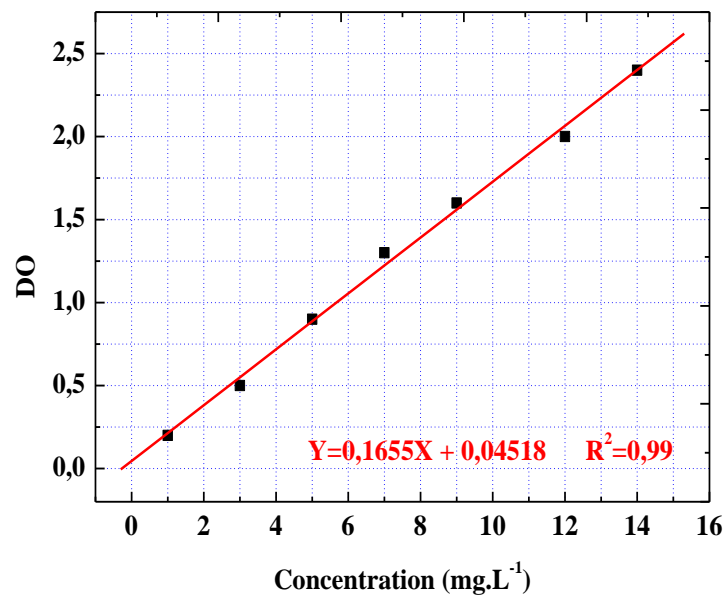


Figure 15 : Courbe d'étalonnage de l'acide phénylacétique à $\lambda=267$ nm

c) Cinétique d'adsorption des acides sur les solides

Les cinétiques d'adsorption des trois acides organiques ont été suivies à 30° C sous agitation mécanique. Un litre de solution acide de concentration 100 mg.L⁻¹ est mise en contact avec 1 gramme d'adsorbant. La vitesse d'agitation est fixée à 350 tours par min. Au bout d'un temps t une prise de 10 ml de la suspension est centrifugée pendant 5 min ; le surnageant est immédiatement dosé par le spectrophotomètre UV-visible vu plus haut [67]. La concentration de l'acide à l'équilibre (C_e) est déduite de la courbe d'étalonnage correspondante est par suite la quantité adsorbée (mg/g) est déterminée.

II. Caractérisations des solides

1) La mesure de la surface et de la porosité

a) Appareillage

Les mesures des surfaces spécifiques sont réalisées, sur 0,5 à 1 gramme d'échantillon, selon la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) avec l'azote moléculaire (N₂) à 77 K comme adsorbât. L'appareil utilisé est un NOVA 2200e-Quanta chrome Instruments. L'appareillage (schéma sur la figure 16) est constitué d'un système de pompage permettant d'établir un vide primaire puis secondaire à une pression inférieure à 0,76µm. Hg en régime dynamique. Les échantillons ont été dégazés sous vide primaire dynamique pendant 2 heures à 120°C.

b) Mesures des volumes d'azote adsorbé en fonction des pressions

Pour les mesures de pression, on utilise une jauge de type bourdon (Texas Instruments) reliée d'une part, par la vanne 1, à la rampe à vide qui donne la pression de référence. Le volume étalon est délimité par les vannes 1 à 6. La connexion au réacteur de volume V₁, contenant l'échantillon, est assurée par la vanne 4. L'argon ou l'azote est introduit à la pression P₀ dans le V₀. Puis par ouverture de la vanne 4, on laisse le gaz se détendre dans le réacteur plongé dans l'azote liquide. Le volume final après détente étant V₀+V₁.

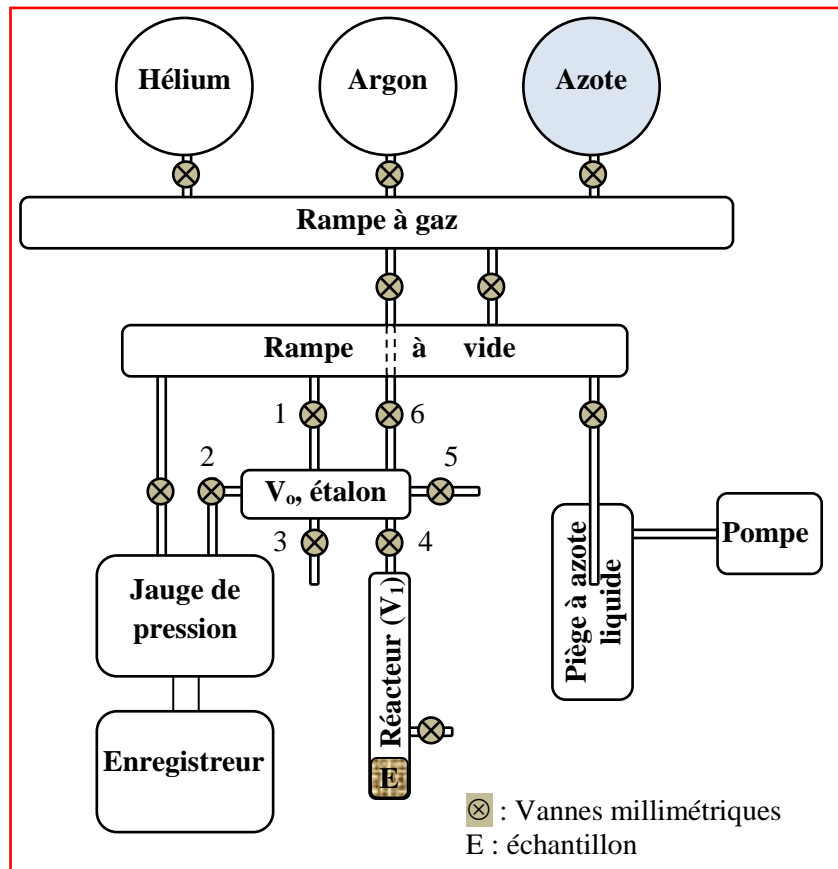


Figure 16: Schéma de l'appareil volumétrique BET

2) Analyses par diffractions des rayons X (DRX) :

L'appareil utilisé est un diffractomètre Philips (PW 1729), avec une source au cobalt ($K_{\alpha} = 1,79 \text{ \AA}$) sans monochromateur arrière et avec un filtre en fer pour supprimer l'émission K_{β} . Le pas de mesure 2θ varie entre 2° et 14° avec un temps d'accumulation de 3 à 20 secondes par pas pour la bentonite modifiée et de 2 à 80 pour la bentonite brute et purifiée. La tension d'accélération est de 35 Kv, l'intensité de 30 m.A. Les diffractogrammes obtenus sont indexés selon le fichier JCPDS (Joint Committee On Powder Diffraction Standards) en particulier les raies d_{001} .

La préparation des échantillons est selon la méthode des agrégats orientés pour analyser ce type des minéraux argileux $< 2\mu\text{m}$; des suspensions diluées à 1 % dans l'eau déminéralisée sont déposées sur des larmes de verre (30 mm - 45 mm) et isolées. Après

24h de séchage à température ambiante, nous obtenons une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

3) Indice de gonflement (I_g), pH et CEC de l'argile

a) Indice de gonflement (I_g)

2 g d'argile est ajouté à 100 ml d'eau bi-distillée contenue dans une éprouvette graduée ; le volume de gonflement est exprimé en $\text{cm}^3/2\text{g}$ représente l'indice de gonflement I_g (norme XP P 84-703, Afnor 2002). Il est mesuré après 2 heures de gonflement de l'argile. Deux volumes sont mesurés sur l'éprouvette V_I à 15 minutes (temps de mouillage de l'argile) et V_F après 2 heures. L'indice de gonflement I_g est déterminé par l'équation ci-dessous :

$$I_g = (V_F - V_I) \quad (25)$$

On peut éventuellement suivre la cinétique de gonflement de la bentonite brute et de la MMT-Na par des mesures à différents temps (2, 3, ...); en tenant compte de l'humidité initiale (h_0). Dans ces conditions I_g sera exprimé en %.

$$I_g (\%) = \frac{(V_F - V_I) \times 100}{100 - h_0} \quad (26)$$

b) pH et CEC de l'argile

Le pH est mesuré avec une électrode de verre et la conductivité électrique χ avec une électrode Ag/AgCl ; à l'aide d'un Tacussel CD6N (pH-mètre et conductimètre).

Afin d'avoir plus de précision, la capacité d'échange cationique (CEC), un paramètre très important pour la purification de l'eau usée, a été mesurée par deux techniques:

- conductimétrie : titrage du baryum adsorbé par l'argile [68].

Une prise d'essai de 1g de bentonite purifiée est mise en contact avec une solution 1M de chlorure de baryum (Sigma-Aldrich, 99,9%). Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante. La suspension est centrifugée, la pâte ainsi obtenue est lavée jusqu'à élimination totale des chlorures (test au nitrate d'argent négatif). L'argile saturée au baryum est mise en suspension dans 50 ml d'eau déminéralisée. Cette suspension est agitée à température ambiante et titrée avec une solution de sulfate de magnésium 0,1M.

- Spectrométrie : dosage du bleu de méthylène (BM) adsorbé par l'argile [69] avec un spectrophotomètre (OPTIZEN UV-Vis).

Des solutions, de concentrations comprises entre 0 et 6 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, ont été préparées par dilution de 0,5 g.L^{-1} de BM (Merck ; 99,5%). 0,4 g d'argile est ajoutée à chaque solution. Les suspensions obtenues sont agitées durant deux heures et puis centrifugées. Le dosage du BM résiduel dans le surnageant est suivi, à température ambiante, à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 662 \text{ nm}$.

III. Nomenclature des solides

Le tableau 6 ci-dessous sont reportés la caractéristique principale de chaque échantillon utilisé dans ce travail ainsi que la nomenclature adoptée.

Tableau 6: Nomenclature des adsorbants

Adsorbant	Caractéristique principale	Nomenclature
Bentonite naturelle	---	B
Bentonite purifiée et sodée	Montmorillonite sodée	MMT-Na
Bentonite purifiée, sodée et pontée	Montmorillonite sodée et pontée au lanthane	MMT-La
Houille naturelle	----	H
Houille activée	Coke activé	HA

Chapitre III

Caractérisations des adsorbants

Dans ce chapitre sont exposés et discutés les résultats de caractérisations physico-chimiques de la bentonite brute (naturelle) et la bentonite (montmorillonite) modifiée ainsi que celles de houille.

I. Caractérisation de l'argile

1) Caractères intrinsèques de l'argile

a) Granulométrie, pH et conductance (χ)

i. Granulométrie

La poudre d'argile (montmorillonite) extraite lors de la purification de la bentonite a été soumise aux tests granulométriques avec une sonde à ultra-sons UDS. Les résultats obtenus montrent que 60 % des grains ont une taille de l'ordre de 1 μm et 40 % ont des tailles inférieures à 2 μm .

ii. Le pH d'une suspension d'argile

D'une manière générale les bentonites ont un pH basique. Les mesures de ce paramètre ont été faites sur des suspensions de bentonite brute (B) et purifiée (MMT-Na). Les adsorbâts choisis dans ce travail étant des acides ce implique que le pH, des systèmes argile-acide, influe sur les phénomènes d'adsorption. Dans qui suit l'évolution du pH a été suivie en fonctions du temps et de la masse d'argile.

- L'évolution du pH, au cours du temps, d'une suspension de 10 g.L^{-1} sous agitation mécanique montre une diminution assez significative au bout d'une heure environ (-0,7 pour B et -0,9 pour MMT-Na). Ce résultat montre que l'argile contient des protons (entre feuillets et/ou en surface) qui migrent dans la solution. Après ce temps, le pH devient stable (Tableau 7 et figure 17).

Tableau 7 : Evolution du pH au cours du temps d'une suspension de 10 g.L^{-1}

Temps (min)		5	30	60	90	120
pH pour 10 g.L^{-1}	B	9,1	8,8	8,4	8,3	8,3
	MMT-Na	10,4	10,2	9,5	9,2	9,2

- Le pH des suspensions de la bentonite naturelle et de montmorillonite sodée augmente avec la masse (Tableau 8 et figure 18) ; néanmoins le pH semble se stabiliser au-delà de 10 g.L^{-1} . Le pH 6,5 est celui de l'eau distillée, qui contient probablement du CO_2 dissout.

Tableau 8 : Evolution du pH en fonction de la concentration de la suspension d'argile

Masse (g.L ⁻¹)		0	2	4	6	8	10
pH	B	6,5	7,3	8,0	8,6	8,9	9,1
	MMT-Na	6,5	7,5	8,9	9,7	10,3	10,4

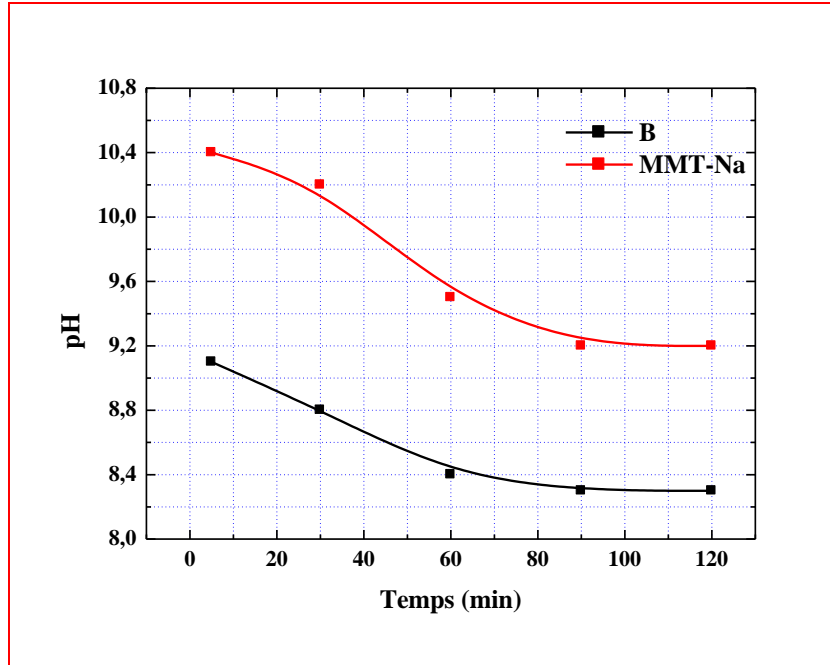


Figure 17 : Evolution du pH au cours du temps d'une suspension de 10 g.L⁻¹ d'argile

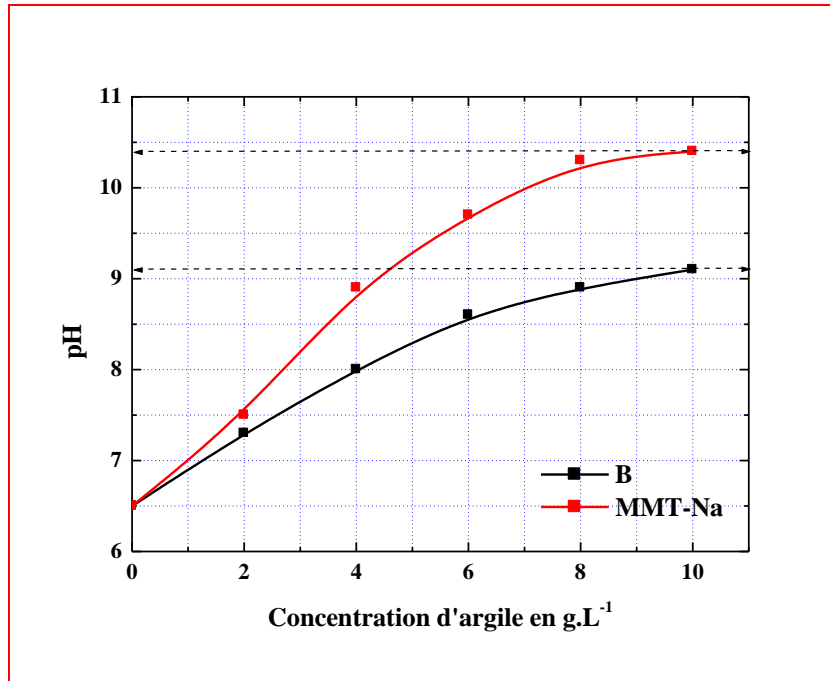


Figure 18 : Evolution du pH en fonction de la concentration d'une suspension d'argile

iii. La conductance électrique

La conductance électrique (χ), l'inverse de la résistance électrique, traduit la capacité d'un milieu à laisser passer le courant électrique. Elle est mesurée en siemens ($S = \Omega^{-1}$). Une suspension argileuse est un conducteur ionique ; la conductance des argiles est surfacique : la conduction électrique est assurée par les ions inter-feuillets et probablement par les hydroxyles (vus au chapitre I) des surfaces basales. Les minéraux argileux sont des semi-conducteurs, leur conductivité électrique ($\sigma = k\chi$) varie entre 10^{-4} et $10^{-1} S.m^{-1}$.

La mesure de la conductance, sur 50 ml, d'une suspension de concentration $1 g.L^{-1}$ est de $45,3 \mu S$ pour la bentonite brute (B) et de $62,5 \mu S$ pour la MMT-Na.

b) Capacité d'échange cationique CEC

- dosage du baryum échangé par la MMT-Na

Les résultats de la montmorillonite sodée (1g de MMT-Na) mise en suspension dans 50 ml d'eau, échangée au baryum et titrée avec la solution de sulfate de magnésium 0,1M sont corrigés de l'effet de la dilution. Les valeurs de la conductance mesurée (χ_m) sont corrigées (χ_c) selon l'équation suivante :

$$\chi_c = \frac{V_s}{(V_s + V_T)} \chi_m \quad (27)$$

V_s et V_T sont, respectivement, le volume de la suspension et celui de la solution du sulfate de magnésium. L'exploitation de la courbe $\chi_c = f(V_T)$ donne un point d'équivalence à $\chi_c = 89,5 \mu S$ pour $V_{T(eq)} = 4,94$ ml. Sachant que la normalité de la solution titrante est 0,2N on tire la normalité du baryum B^{2+} :

$$N_{Ba^{2+}} = \frac{N_{Mg^{2+}} \times V_{MgSO_4}}{V_s + V_{T(eq)}} = \frac{0,2 \times 4,95}{50 + 4,94} = 0,0179 eq.L^{-1}$$

Si on ramène $N_{Ba^{2+}}$ à 50 ml de suspension on obtient $0,895 meq.g^{-1}$, et pour 100 g de MMT-Na de $89,5 meq$, cette valeur est celle de la CEC.

- Méthode de titrage par du bleu de méthylène

Une série de solutions comprises entre 0 et $6 \mu mol.L^{-1}$ a été préparée à partir d'une solution mère de $10^{-4} mol.L^{-1}$ de bleu de méthylène (BM). Après la recherche des conditions optimales d'absorption photométrique. Le BM absorbe de la lumière

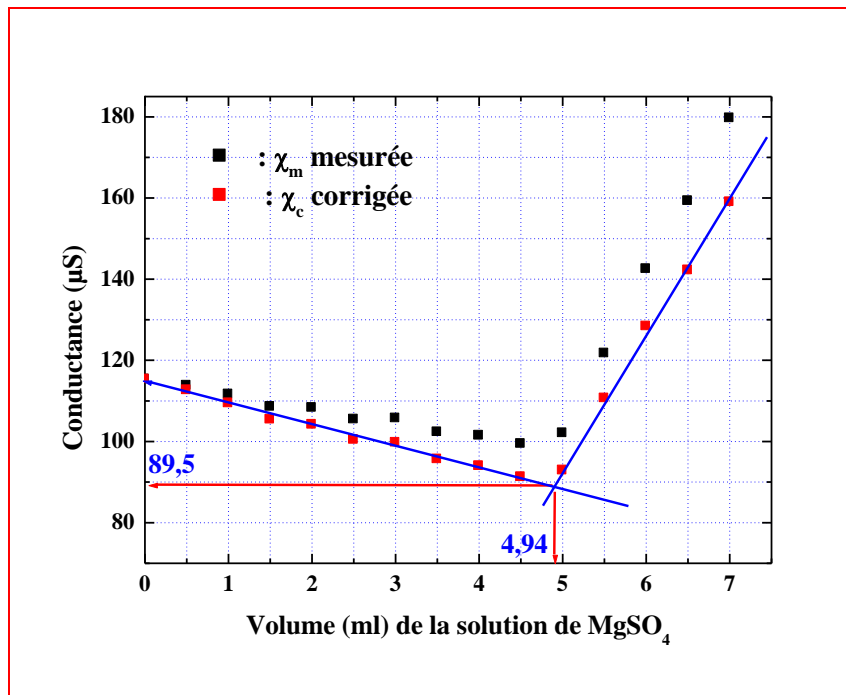


Figure 19 : Conductance d'une suspension de MMT-Na échangée au Ba²⁺ titrée par une solution de sulfate de magnésium 0,1M.

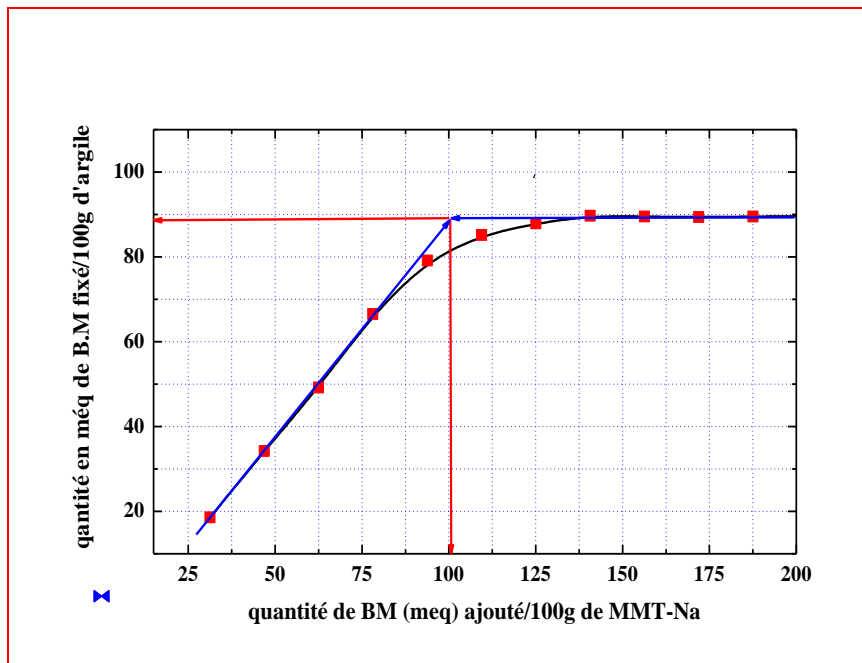


Figure 20 : Courbe d'adsorption de bleu méthylène (BM) sur une suspension de MMT-Na

dans le domaine de l'UV avec deux maxima vers 200 et 300 nm et dans le domaine du visible entre 550 et 700 nm avec un maximum de densité optique (DO) à 662 nm. Cette dernière a été choisie. Ensuite l'étalonnage des solutions a été établi, $DO = f(C)$ obtenue est linéaire avec un coefficient de régression linéaire de 0,99 (R^2) : la loi de Lambert – Beer est bien vérifiée. Au-dessus de la concentration de $6 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de BM la loi n'est plus linéaire.

La mesure consiste à ajouter du BM à une suspension de 100g d'argile, une partie sera adsorbée et la partie restante sera dosée par photométrie. La CEC correspond au point de floculation optimal (quantité maximale de BM adsorbée). Les résultats d'adsorption du BM sur la bentonite sont reportés sur la figure 20. La valeur déduite de l'extrapolation des deux parties de la courbe représentant les quantités fixées de BM par 100 g ; elle est de 89,2 meq.

Les valeurs de la CEC tirées des deux techniques sont très proches l'une de l'autre, ce qui donne une valeur moyenne de 89,3 meq. Cette valeur, très proche de beaucoup de valeurs de la littérature, confirme que l'argile est une montmorillonite sodique.

2) La composition chimique de l'argile

La fluorescence X (XRF) est une technique simple qui permet d'obtenir la composition chimique d'un solide et d'une argile en particulier. L'analyse de l'argile purifiée et modifiée a été faite avec un spectromètre type Lab-X 3500 - Oxford Instruments (Tableau 9). Les résultats montrent que les rapports silice sur alumine ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de la MMT-NA et la MMT-La sont respectivement 2,82 et 2,84 ce qui confirme que l'argile purifiée et modifiée est une montmorillonite. Alors que celui de la bentonite brute est de 3,12, cette valeur indique que cette argile contient des particules libres de quartz. Le taux relatif en masse de lanthane est de 5,41 ce qui donne un taux absolu de 6,1 % environ par rapport à la montmorillonite. Ce taux en dessous de taux théorique incorporé (10%) entre les feuillets de cette argile.

Tableau 09 : composition chimique de l'argile (%masse)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	La ₂ O ₃	PF	Total
B	59,54	18,61	5,3	0,63	2,98	0,98	0,30	0,25	-	14,6	98,19
MMT-Na	45,81	16,23	4,69	1,36	3,28	3,73	1,89	0,03	-	-	77,02
MMT-La	54,51	19,20	4,06	1,25	3,15	0,96	1,73	0,28	5,41	-	90,45

3) Texture, structure et microstructure

a) Formule structurale de la montmorillonite

Les résultats ci-dessus, des échantillons MMT-Na et MMT-La, peuvent être utilisés pour estimer le nombre de cations par maille élémentaire de la montmorillonite. En effet le nombre d'atomes d'un élément A (= Si, Al, Fe, ...), détecté dans l'argile, serait :

$$n_A = \frac{x \cdot N \cdot V \cdot \rho}{100 \cdot M_{\text{Oxyde}}} \quad (28)$$

Où M_{oxyde} et q sont respectivement la masse molaire la fraction mesurée de l'oxyde (SiO_2 , Al_2O_3 , ...). N le nombre d'Avogadro, V est le volume de la maille (monoclinique) et ρ la masse volumique de la de la montmorillonite. Des travaux antérieurs, au laboratoire, ont montré que ρ varie de 2 à 2,7 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et que le volume était estimé à $485,9 \cdot 10^{-24} \text{cm}^3$.

La relation (28) est valide si tous les oxydes sont détectés (y compris ceux sous forme de traces). A titre d'exemple le nombre des cations Si^{4+} serait 7,86 (~8), pour une MMT-La de densité 2,7, un nombre d'une montmorillonite de structure idéale.

b) Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est particulièrement adaptée à l'étude de la morphologie des argiles. Les raies correspondantes aux réflexions des plans 001 sont très représentatives de l'espace inter-feuillets des argiles. En effet, cet espace peut être déduit des distances réticulaires d_{001} . Néanmoins, une argile est un minéral difficile à cristalliser pur, les causes à cela sont multiples ; on peut citer :

- La présence d'impuretés (tels que le quartz, le mica, ...) incrustées en surface voire dans le réseau
- le faible taux de certains éléments entrant dans la structure par exemple le magnésium pour la montmorillonite.
- Le taux humidité (présence de l'eau superficielle) qui n'est jamais nul.

Les diffractogrammes des argiles (B, MMT-Na et MMT-La) présentés sur la figure 21 (et datas en annexe) révèlent la présence des minéraux argileux et de phases d'impuretés cristallines du quartz, de l'illite, L'examen des spectres de MMT-Na et MMT-La montre principalement les raies intenses (en dessous de $2\theta = 10^\circ$, raies entre 20 et 40° et celle vers 65°) de diffractions des RX, spécifiques de la montmorillonite et confirme une bonne purification de la bentonite [70].

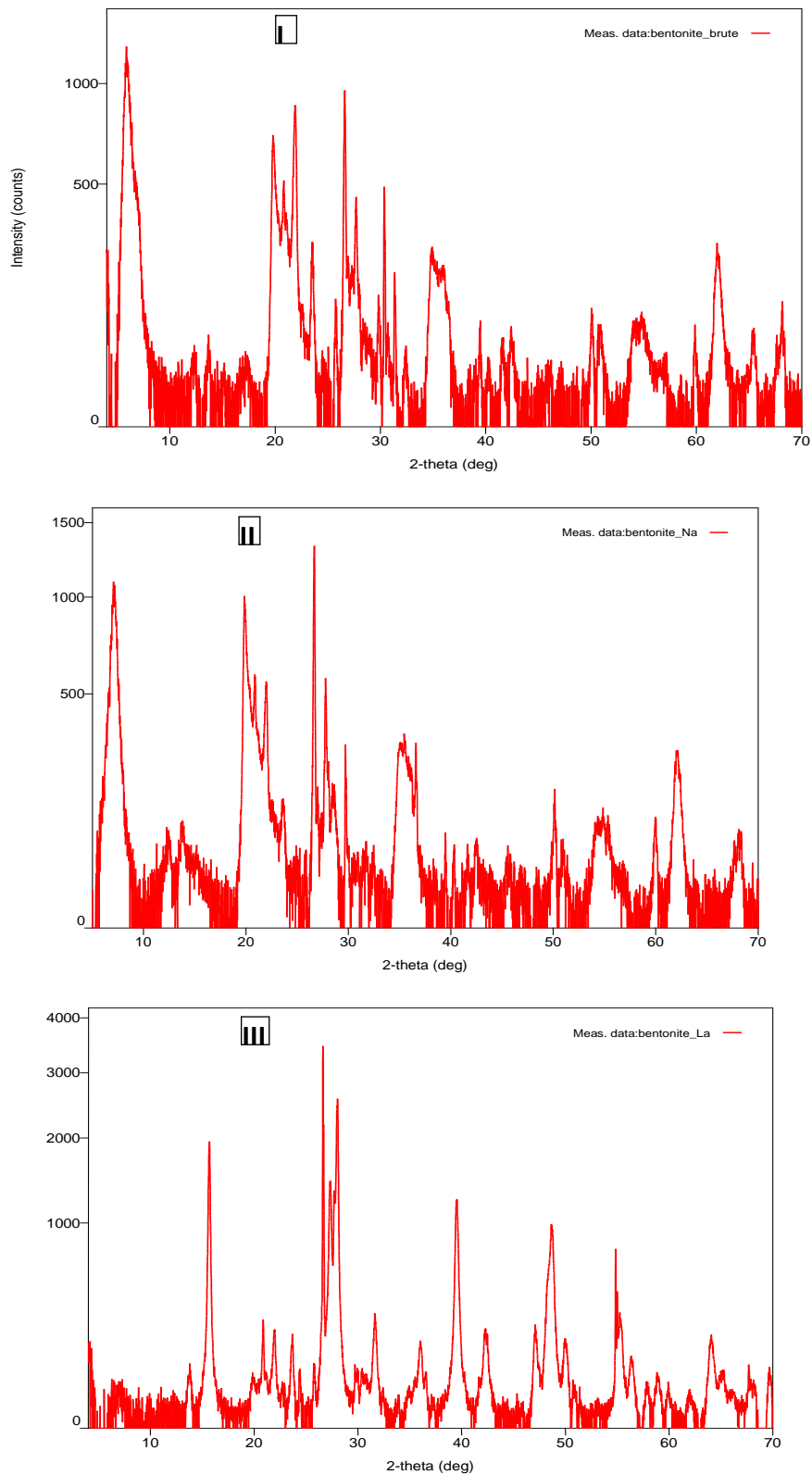


Figure 21 : Diffractogrammes (DRX) de B (I), MMT-Na (II) et MMT-La (III)

Dans le tableau 10, ci-dessous, sont reportées les valeurs des distances réticulaires d_{001} et des distances inter-feuillets des trois échantillons de l'argile étudiée. Les résultats de la bentonite naturelle (B) et la MMT-Na montrent un déplacement de la raie (d_{001}) de 2° environ. Ces résultats sont conformes avec plusieurs résultats sur l'argile de Maghnia.

Pour la MMT-Na, la valeur de la distance basale (d_{001}) indique que cette argile est hydratée avec deux couches moléculaires d'eau dans l'espace inter-feuillets [71]. En général, même séchée ($100 - 110^\circ\text{C}$) une montmorillonite une distance basale de 12 \AA indiquant une couche d'eau entre les feuillets. Le prétraitement sous air à 300°C a complètement déshydraté la montmorillonite pontée au La (MMT-La) comme le montre les valeurs du tableau 10.

Tableau 10 : distances réticulaires (d_{001}) et inter-feuillets.

	B	MMT-Na	MMT-La
2θ ($^\circ$)	6,2	8,3	5,10
d_{001} (\AA)	10,7	15,0	9,9
Distance inter-feuillets (\AA)	6,1	10,4	5,3

La distance inter-feuillets est obtenue par soustraction de $4,6 \text{ \AA}$ (voir figure 3 chapitre I) de la valeur de la d_{001} correspondante.

c) Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR est une technique rapide, économique, facile et non destructive. C'est une technique courante de caractérisation pour les argiles, elle permet entre autre de déterminer leurs structures à partir des vibrations de leurs réseaux. Elle est très sensible aux modifications de la structure d'argile résultant d'un traitement chimique ou physique. Néanmoins cette technique est complémentaire de la diffraction des rayons X. Le spectre FTIR de la MMT-La, présenté sur la figure 22, montre plusieurs bandes d'adsorption entre 400 et 4000 cm^{-1} .

La bande située dans l'intervalle $3200 - 3800 \text{ cm}^{-1}$, avec des pics à 3617 et 3379 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique. Le premier pic correspond à AlMgOH et/ou Al_2OH , le second (à 3379 cm^{-1}) est attribué vibrations de déformation des

molécules H₂O. Le pic centré vers 1635 cm⁻¹ est correspond aux vibrations de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets.

Le silicium, de l'argile, est caractérisé par la bande intense située entre 900 – 1200 cm⁻¹ et centrée vers 1002 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si – O ; ainsi que par les vibrations de déformation des liaisons Si-OAl^{VI} (Al tétraédrique) et Si-O-Si dont les pics respectifs sont à 517 et 459 cm⁻¹. L'épaulement d'intensité faible vers 790 cm⁻¹ (778 - 798) indique la présence du quartz comme impureté.

Quant à l'aluminium du réseau il se manifeste, en dehors de la bande à 3625 cm⁻¹, par trois pics de déformation des liaisons Al₂-OH, Al^{VI}Fe-OH et Al^{VI}Mg-OH situés respectivement à 910, 880 et 850 cm⁻¹.

Toutes ces bandes sont très caractéristiques d'une montmorillonite.

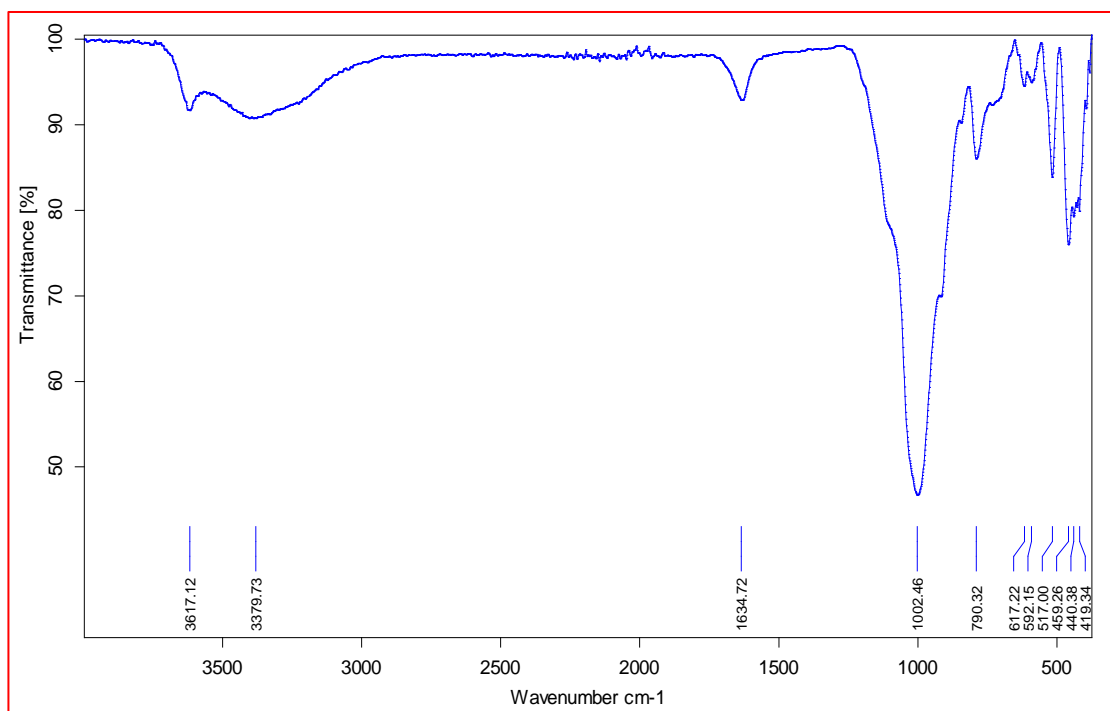


Figure 22 : Spectre FTIR de MMT-Na

4) Surface et porosité de l'argile

L'isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite purifiée et sodée (MMT-Na) est reportée sur la figure 23, elle est de type IV et présente trois zones :

- Une zone I, pour $0 \leq x \leq 0,05$, correspond à la première couche d'adsorption et au remplissage des micropores
- Une zone II, correspond à la seconde couche d'adsorption et au remplissage des pores moyens (intermédiaires), qui se situe à $0,05 \leq x \leq 0,45$
- La zone III est une hystérésis à $0,45 \leq x \leq 0,98$ environ, reflétant l'adsorption en multicouches et la condensation capillaire dans les mésopores.

La condensation capillaire de l'azote dans les mésopores a lieu au-delà de $x > 0,98$.

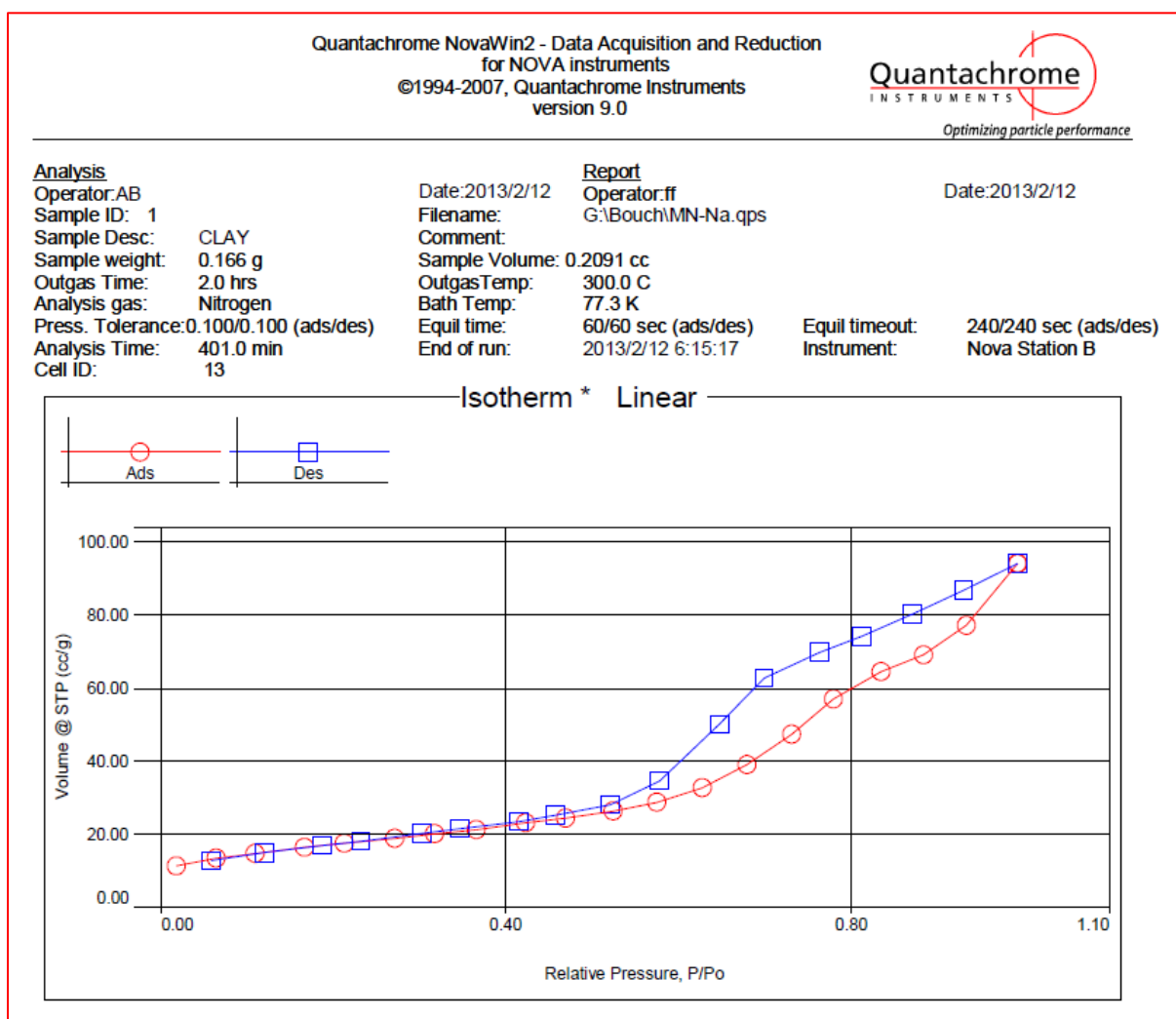


Figure 23 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la MMT-Na

L'isotherme d'adsorption – désorption de l'azote est linéaire (figure 20) dans le domaine, des pressions relatives, compris entre 0,05 et 0,45. Les résultats de cette

isotherme sont utilisés pour obtenir la surface, le volume poreux et la distribution des tailles des pores. Les méthodes BET, $V_{ads} = f(x)$, BJH (barrett, joyner et halenda) (t-méthode, $t = f(x)$) et DFT (density fonctionel theory) ont été utilisées. La surface BET de l'argile MMT-Na est de $62,07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dont $59,78$ de surface externe et $2,29$ microporeuse (t-méthode). Le volume des micropores à $x = 0,99$ est de $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La distribution des pores représentée sur la figure 24 ci-dessous montre une grande proportion de pores de tailles 44 et 64 \AA correspondants à la porosité inter-granulaire de la MMT-Na.

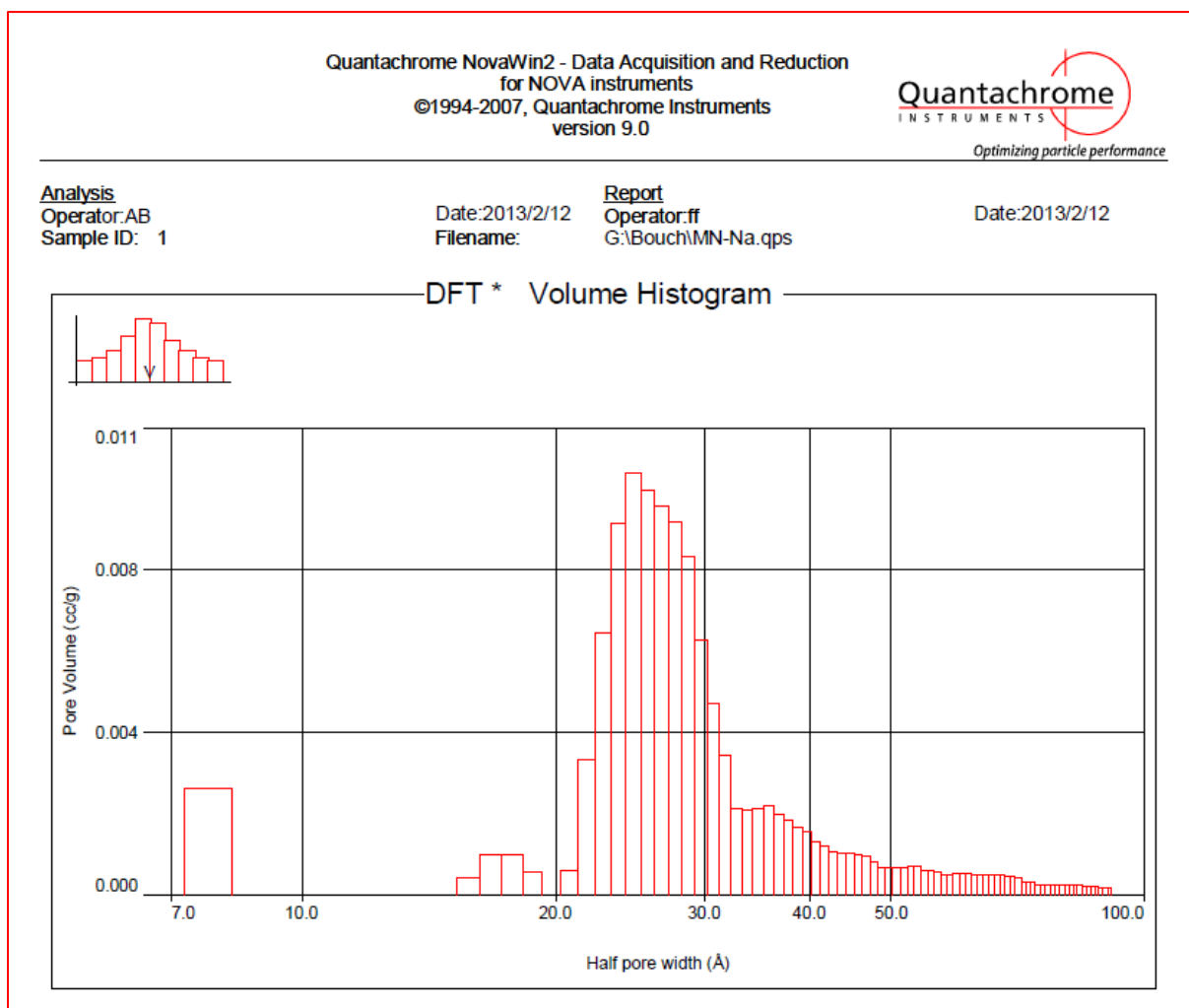


Figure 24 : Distribution des pores dans la MMT-Na

5) Conclusion

La MMT-Na a été caractérisée par différentes techniques. Les résultats obtenus ont montré que cette argile a un pH basique, une conductance de $62,5 \mu\text{S}$, une capacité d'échange cationique (CEC) de 89,5 meq. Les caractérisations par DRX et XRF des échantillons argileux ont montré qu'ils sont composés presque exclusivement de montmorillonite ; en particulier la MMT-Na et la MMT-La.

L'adsorption-désorption de l'azote a montré que la MMT-Na a une surface de $62,07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dont 3,7% de surface microporeuse. Le volume poreux, presque totalement intergranulaire, est de $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ environ.

II. Caractérisation de la houille

1) Composition élémentaire de la houille de Bechar

Les caractéristiques et composition chimique reportés dans le tableau 11 (Abbes et al. 2010) montrent que la houille de Béchar est riche en carbone. Les éléments minéraux les plus importants sont, dans l'ordre, le calcium, le fer, le silicium, l'aluminium, le magnésium et le potassium (tableau 12). Ces éléments témoignent de la présence d'oxydes et d'argiles.

Tableau 11 : Caractéristiques et composition chimique la houille de Béchar

Carbone		Matières volatiles	Hydrogène	Azote	Oxygène	Soufre	Cendres
Organique	Inorg.						
75,8 – 81,2	0,2	12,0 – 24,5	4,2 – 4,7	1,6 – 1,9	8,5 – 16,7	1,2 – 4,2	5 – 19

Tableau 12 : Pourcentages relatifs des éléments minéraux dans les cendres

Eléments	%	Eléments	%	Eléments	%
Ca	12,7 – 20,5	Mn	0,10 – 0,20	Li	0,01
Fe	12,5 – 17,3	V	0,01 – 0,05	Cu	0,02 – 0,05
Si	11,8 – 14,7	Ba	0,7 – 0,09	Sr	0,01 – 0,06
Al	6,80 – 7,60	Ti	0,04	Cd	0,01 – 0,02
Mg	1,40 – 2,10	Ni	0,04 – 0,06	Cr	0,01 – 0,02
K	1,20 – 1,60	Sn	0,01 – 0,03	Sb	0,01
Na	0,3 – 1,30	Zn	0,03 – 0,06	Pb	0,01

2) Purification et cokéfaction de la houille

La pyrolyse thermique de la houille a donné 51 % environ de charbon (coke) et 8% de cendres. Ce résultat montre que les échantillons de houille utilisés dans ce travail contiennent beaucoup de matières volatiles. Par la suite cette houille cokéfiée est désignée HB ; celle activée par l'acide sera HH.

Chapitre IV

Résultats et discussions

de l'adsorption des acides organiques

I. Adsorption des acides sur l'argile

1) Cinétique d'adsorption des acides sur la bentonite (B)

L'adsorption des trois acides sur l'argile se manifeste différemment. Les courbes d'adsorption des trois acides sur 1 g de bentonite (B) en fonction du temps sont représentées sur la figure 25 ci-dessous. Cette figure montre qu'au bout de 5 min la capacité d'adsorption (saturation) est atteinte pour les trois acides. Les vitesses d'adsorption sont 16, 15,78 et 1,76 $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ respectivement pour l'acide salicylique, l'acide benzoïque et le phényle-acétique.

En fait, on peut constater que les courbes de fixation des acides peuvent se diviser en deux parties : la première partie de la cinétique correspondante à une phase très courte, où la fixation des acides est très rapide, elle est réalisée dans les premières minutes de l'adsorption et d'une phase deuxième de rapidité moyenne où la quantité adsorbée évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible. Cette dernière est bien représentée par un palier de saturation.

Il faut noter, aussi, que les deux premiers acides ont des structures planes, contrairement à l'acide phénylacétique. C'est certainement sa structure «spatiale et encombrante» qui est responsable sa faible accessibilité aux sites d'adsorption de l'argile. Cette hypothèse est vérifiée si l'on mesure l'adsorption des acides on faisant varier la masse de l'adsorbant entre 0 et 1 g (figure 26). En effet les taux d'adsorption maximale des acides salicylique et benzoïque sont atteints à partir de 0,2 g d'argile ; alors que l'adsorption de l'acide phénylacétique augmente continuellement avec la masse de la bentonite. Cet acide nécessite plus d'adsorbant pour être fixé au maximum.

L'adsorption de l'acide salicylique, quant à elle, s'opère en deux étapes :

- Une forte augmentation de l'adsorption entre 0 et 5 minutes suivie d'un palier jusqu'à 40 min.
- Une faible croissance de l'adsorption entre 40 et 80 min avec une vitesse de 0,22 $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ environ suivi d'une seconde saturation à partir de 80 min.

Ceci peut être expliqué par l'adsorption de l'acide salicylique par pour le carboxylique (-COOH) lors de la première étape et par l'hydroxyle (-OH) lors de la seconde étape.

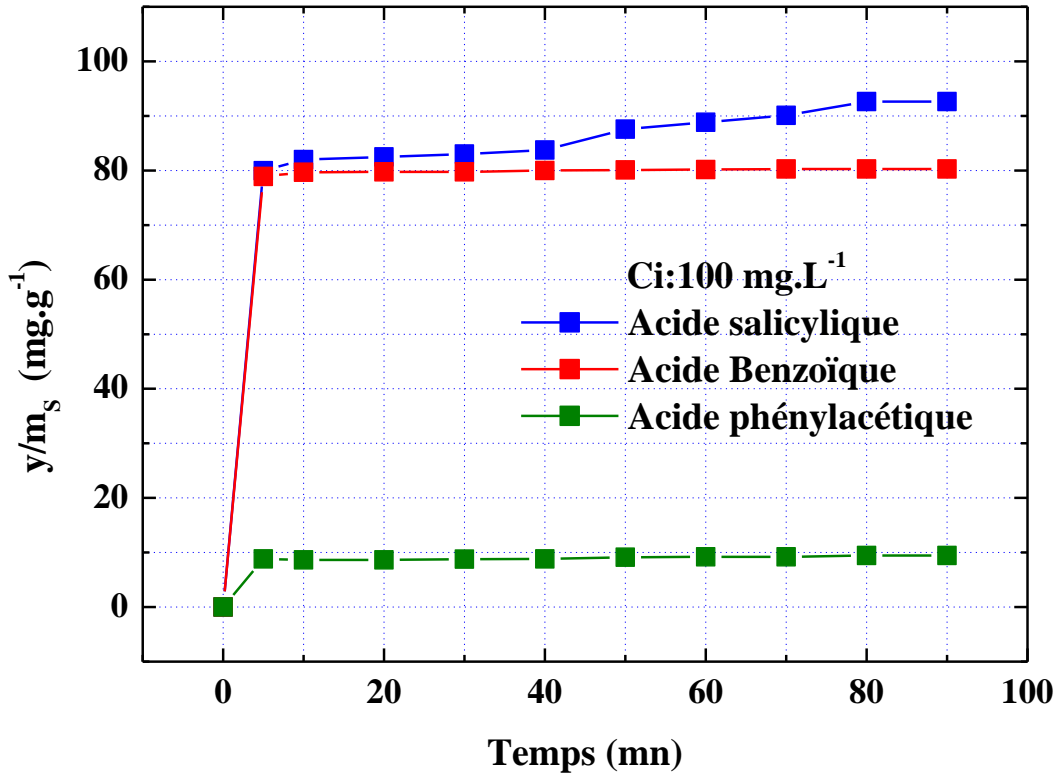


Figure 25: Cinétique d'adsorption des acides organiques sur 1g de B

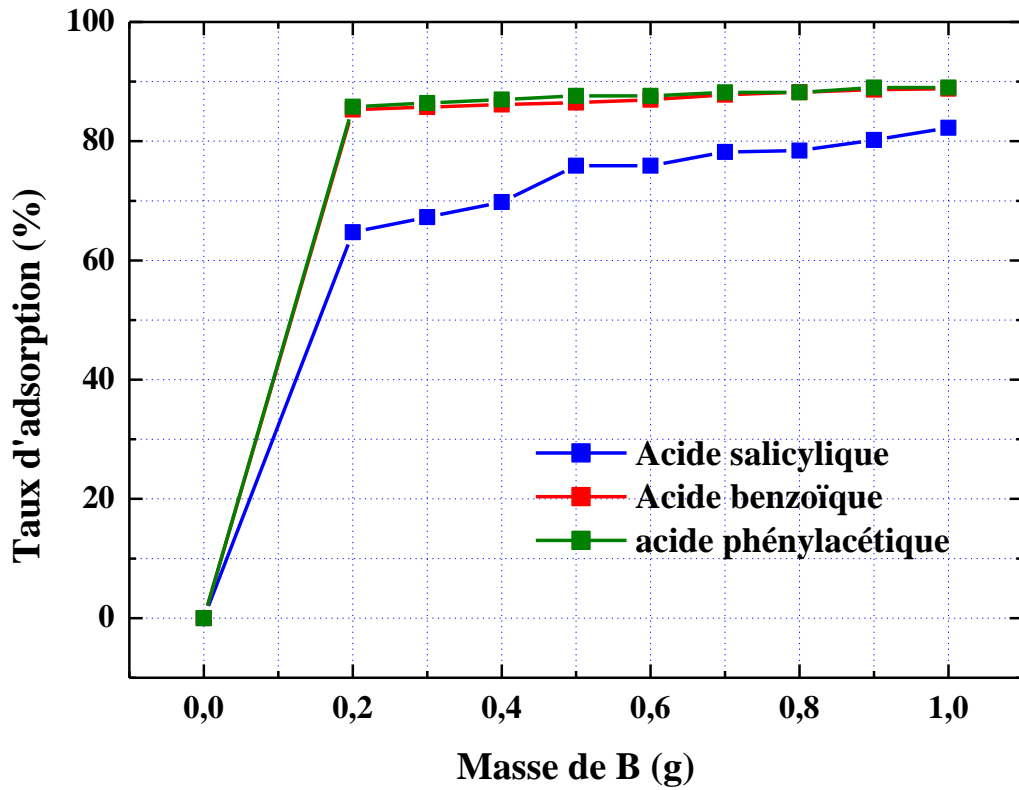


Figure 26 : Taux de fixation des acides en fonction de la masse d'argile B

2) Capacité d'adsorption des acides sur Bentonite (B)

Pour les acides les paliers de saturation paraissent stables respectivement à vers 86-92 mg.g⁻¹ pour l'acide salicylique, 80 pour l'acide benzoïque et 10 mg d'acide par gramme d'argile. Le phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption des acides sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes du solide, suivie d'une diffusion moléculaire des composés organiques vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, les espaces inter foliaires la bentonite. La matière organique atteint un équilibre d'adsorption après saturation sites d'adsorption. La fixation rapide s'explique par la grande affinité de l'argile à la rétention des acides et par leur meilleure diffusion à travers les pores.

II. Adsorption des acides sur MMT-La

1) Cinétique d'adsorption des acides sur MMT-La

L'étude des argiles activées comme des adsorbants dans la rétention des polluants toxiques est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées aux modes d'interactions. Ainsi qu'aux phénomènes qui ont lieu au niveau des interfaces de l'adsorbat-adsorbant. D'autres termes, l'interface liquide/solide, donc, il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la surface du solide à laquelle le composé a tendance à se lier avec des énergies de liaison.

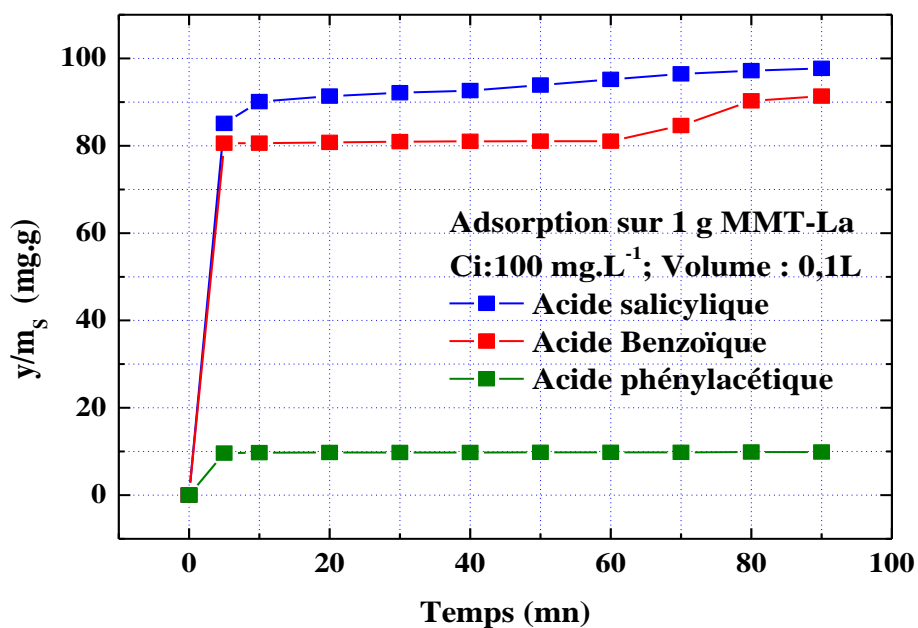


Figure 27 : Cinétique d'adsorption des acides sur 1g de MMT-La

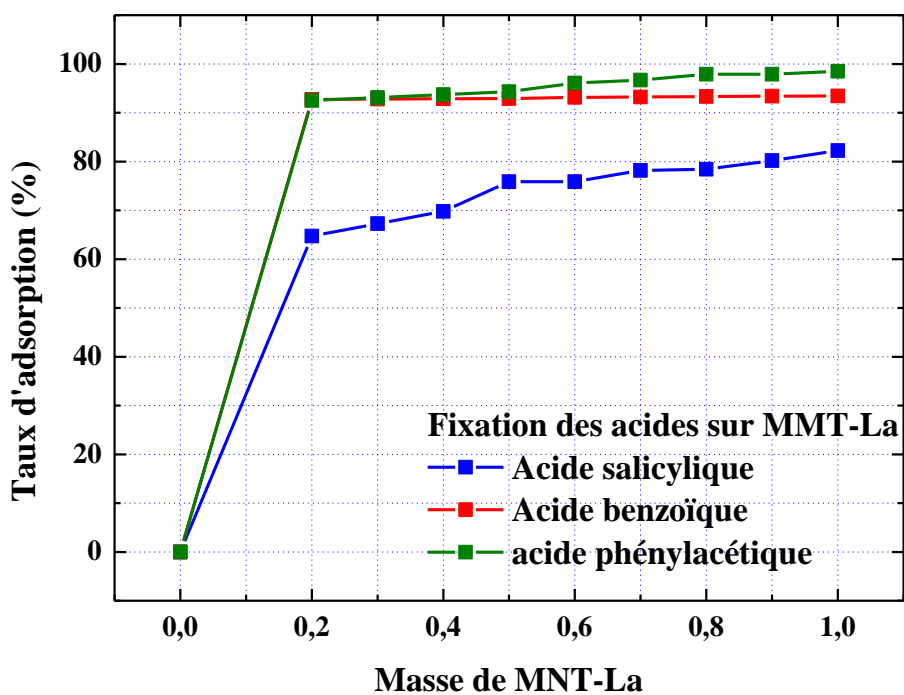
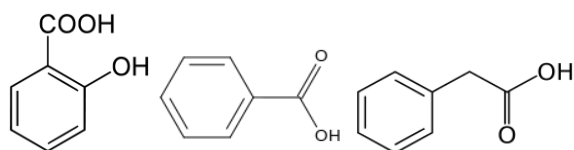


Figure 28 : Taux de fixation des acides en fonction de la masse d'argile MMT-La

La figure (27) montre qu'au bout de 5 min la capacité d'adsorption (saturation) est atteinte pour les trois acides. Les vitesses d'adsorption sont 17, 16,12 et 1 mg.L⁻¹.min⁻¹ respectivement pour l'acide salicylique, l'acide benzoïque et le phénylacétique. Nous nous sommes intéressés aux mécanismes d'adsorption des ces molécules organiques dans les sites d'échanges interfolaire et la à la formation des complexes organo-argileux, Cette interaction a une multitude de conséquences visibles a l'interface inorganique / organique dans les mélange réactifs dans les réseaux formés, bien que la compréhension des facteurs réagissant la structure locale des complexe formées par ces molécules à l'intérieur des galeries interfoliaires a fait de grand progrès au cours de la dernière décennie elle reste toujours loin d'être complète.

Dans les perspectives de notre étude, un comportement a été reporté par l'un des experts dans le domine, *Julien et al (1994)*, ces auteurs ont comparé l'élimination de quelques molécules organiques (acide benzoïque, phénol, naphтол, acide salicylique,...) par deux méthodes très connus comme coagulation- floculation et par adsorption sur floccs préformés. Cette équipe a montré que les molécules qui n'ont pas de groupement fonctionnel ou un seul groupement fonctionnel faiblement ionisé au pH des essais (5.4 pour le fer et 6.8 pour l'aluminium) ne sont pas éliminées par coagulation- floculation ni par adsorption sur floccs préformés d'hydroxyde métallique. Les molécules qui possèdent au moins deux groupements fonctionnels principalement en ortho sont plus ou moins éliminées par les deux techniques.

Une autre étude menée par Semmens et Ayers (1985) sur des molécules organiques simples (cycles aromatiques et fonctions hydroxyles et carboxyles), Ces auteurs ont montré que le phénomène d'adsorption est très influencé par les groupements fonctionnels attachés sur les composés organiques. D'une manière générale l'examen de la littérature montre que l'efficacité du procédé d'adsorption dépend du nombre et de la structure de polluant, ainsi que position des groupements fonctionnels attachés sur ces polluants.



2) Capacité d'adsorption des acides sur Bentonite (MMT-La)

Les capacités d'adsorption de la bentonite activée (MMT-La) vis-à-vis de ces trois molécules organiques sont très influencées par la structure de ces composés, très précisément, par les groupes fonctionnels attachés au noyau aromatique, en fait, les phényles acétiques sont des molécules de tailles très importantes qui s'adsorbent avec une faible quantité sur une structure microporeuse. Comparant les géométries des trois polluants, l'acide salicylique peut être considéré comme un modèle simplifié parmi ces substances le moins encombré. On note cependant que la taille de la molécule d'acide salicylique est plus faible que celle l'acide benzoïque et le phényle acétique et que son adsorption est plus importante.

3) Adsorption des acides sur HA

1) Cinétique d'adsorption des acides sur la bentonite HA

L'adsorption des trois acides sur la houille activée par H_2SO_4 s'exprime aussi. Les courbes d'adsorption des trois acides sur 1 g de la houille (HA) en fonction du temps sont indiquées sur la figure 29 ci-après

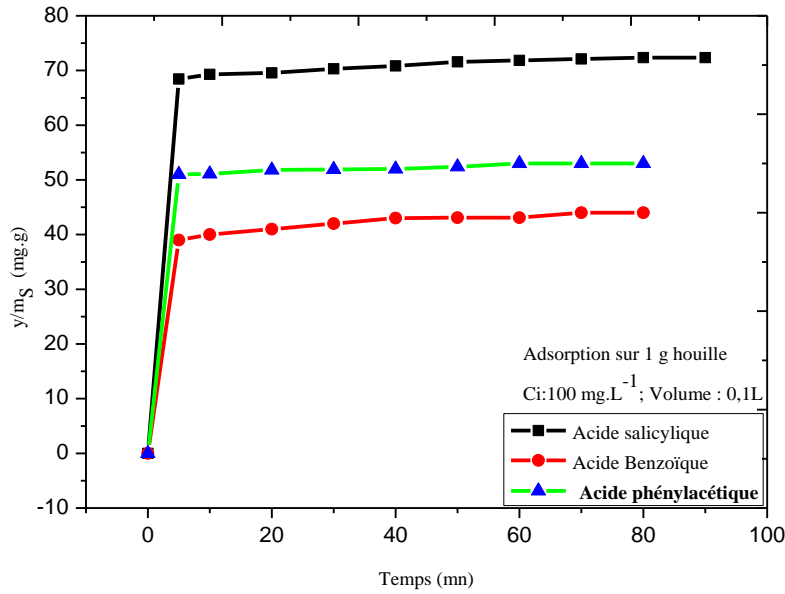


Figure 29 : Cinétique d'adsorption des acides (salicylique, benzoïque et phényle acétique) sur 1g d'Houille activées (HA) par H_2SO_4

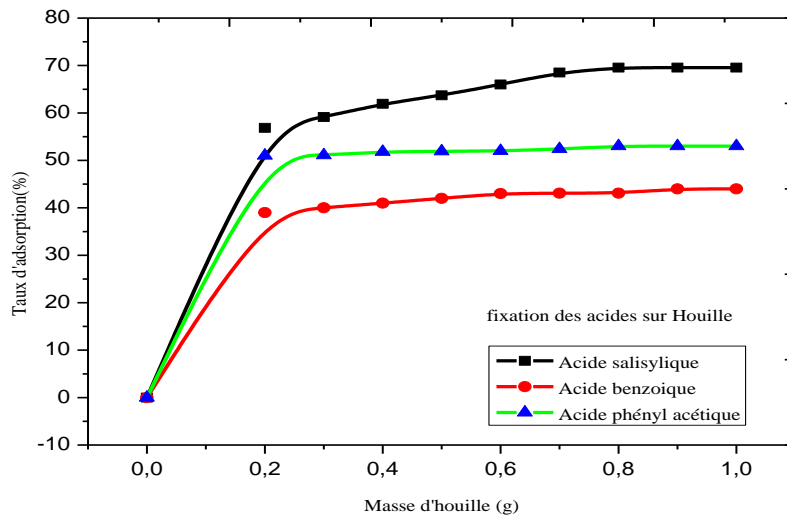


Figure 30 : Rendements d'élimination des acides (salicylique, benzoïque et phényle acétique) sur la houille activée(HA) par H_2S04 en eau distillé.

Les résultats présentés sur la Figure 26 découvrent que les capacités d'adsorption HA sont plus importantes, au bout de 05 min donc les capacités de rétentions respectivement : Acide salicylique, acide benzoïque et acide phényle acétique sur HA (68.43, 39, 51mg/g) et au bout 80 min (72,34 ; 44, 53mg/g) On remarque que l'efficacité de rétention de la houille est importante; mais au bout de 5 min de contact de rétention ;la capacité de rétention d'Acide phényle acétique sur la houille est faible de 39mg/g

Les courbes cinétiques montrent une adsorption rapide pour les trois anions des acides carboxylique. Avec l'adsorbant houille activée, l'anion de l'acide salicylique qui est le plus adsorbé. Cependant l'équilibre est atteint au bout de 80 min de contact quelque soit le type d'adsorbant. Ce temps de 80 min sera fixé temps de contact adsorbant-adsorbât.

4) Isothermes d'adsorptions

Pour étudier les isothermes d'adsorption des polluants par la bentonite, de volume 1 L et de concentrations différentes de polluant allant de (20 à 100 mg/l) sont mis en contact avec une masse de 1 g de l'adsorbant. Les conditions expérimentales sont analogues à celles des cinétiques d'adsorption.

L'adsorption des composées organiques (les acides carboxyliques) sur la houille activée sont réalisées suivant le même mode opératoire que l'adsorption de la MMT-La et la bentonite.

1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe.

Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre.

Le modèle de Langmuir est basé sur les Hypothèses suivantes :

La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la Surface de l'adsorbant, l'existence de sites de finis d'adsorption, la surface est uniforme avec absence d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante :

$$q = \frac{x}{m} \times \frac{bc_e}{1 + bc_e}$$

Avec :

q : la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées mg/g).

b: Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg). Le modèle de Freundlich, est basé sur une équation empirique traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée.

Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées. [72]

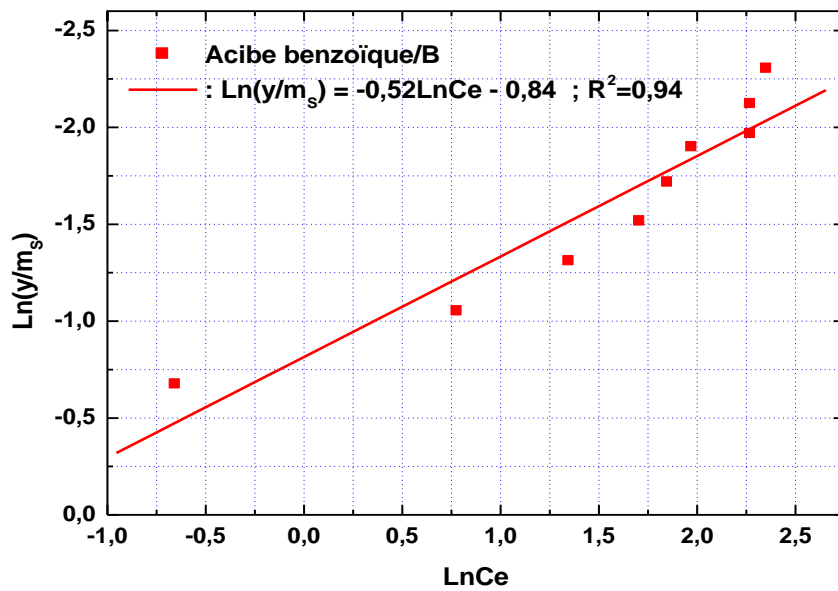
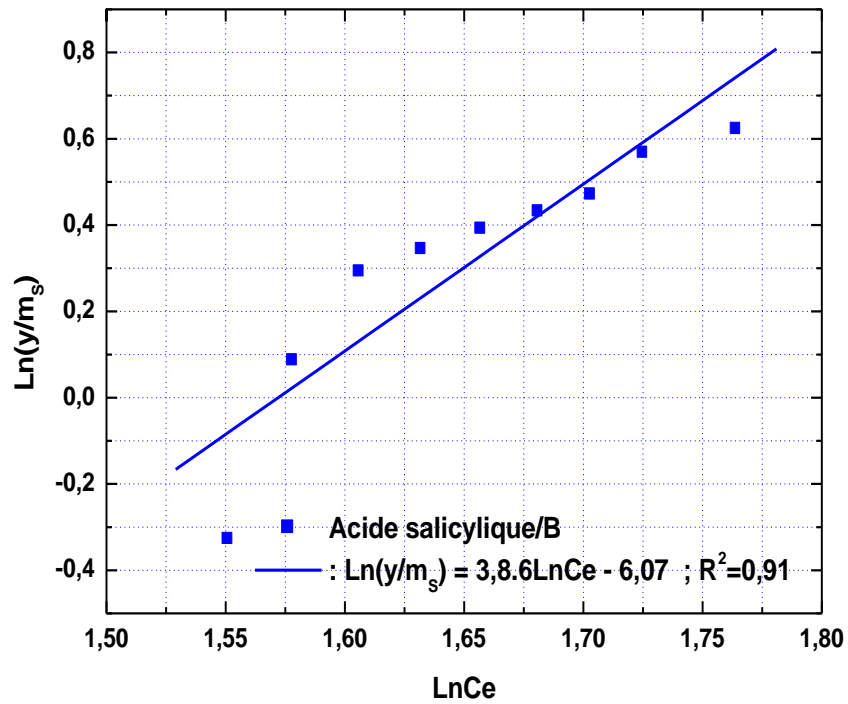
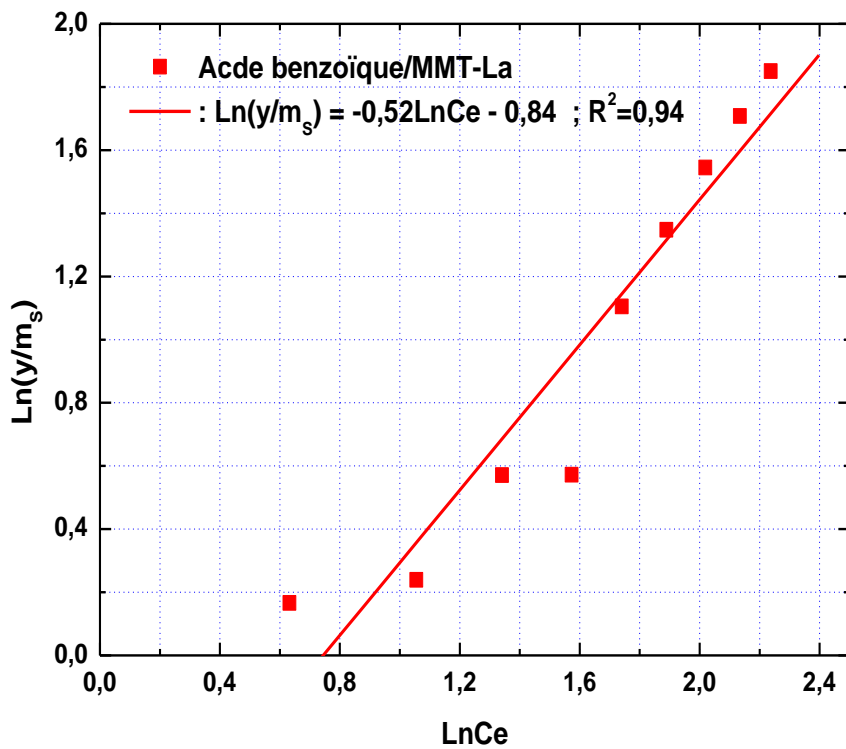
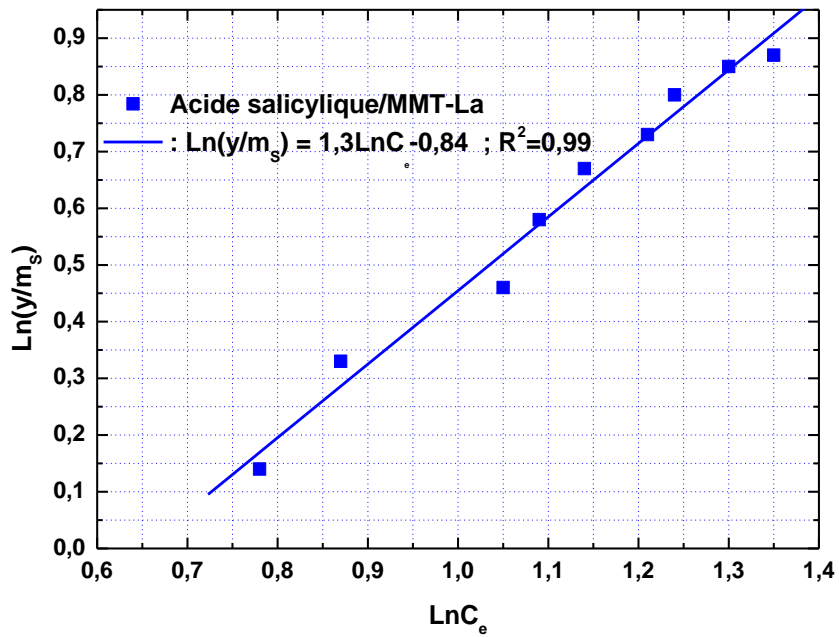


Figure 31 : Modélisation de l'adsorption des acides sur B selon le modèle de Freundlich



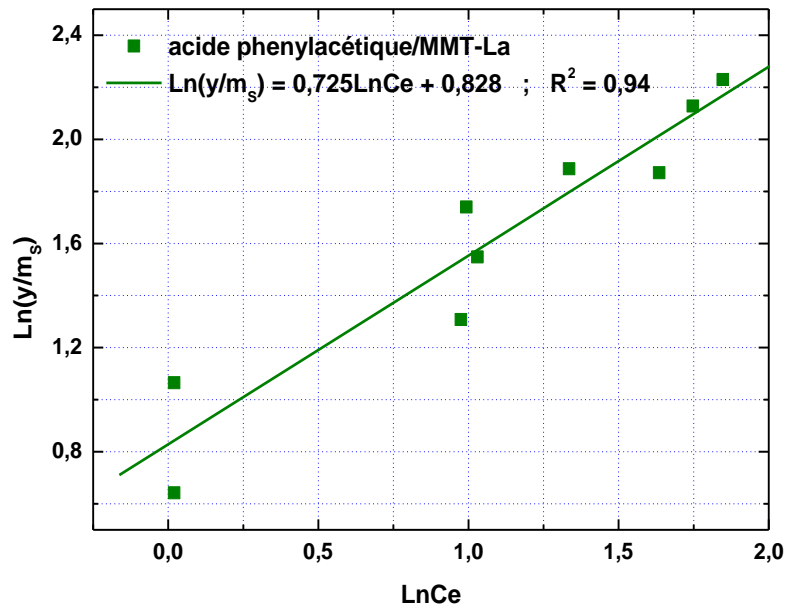
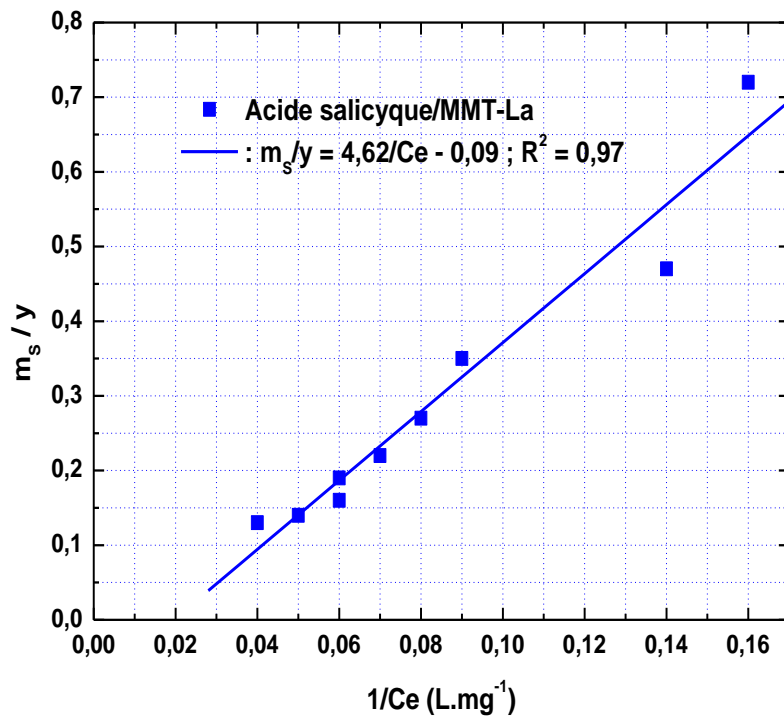


Figure 32 : Modélisation de l'adsorption des acides sur MMT-La selon le modèle de Freundlich



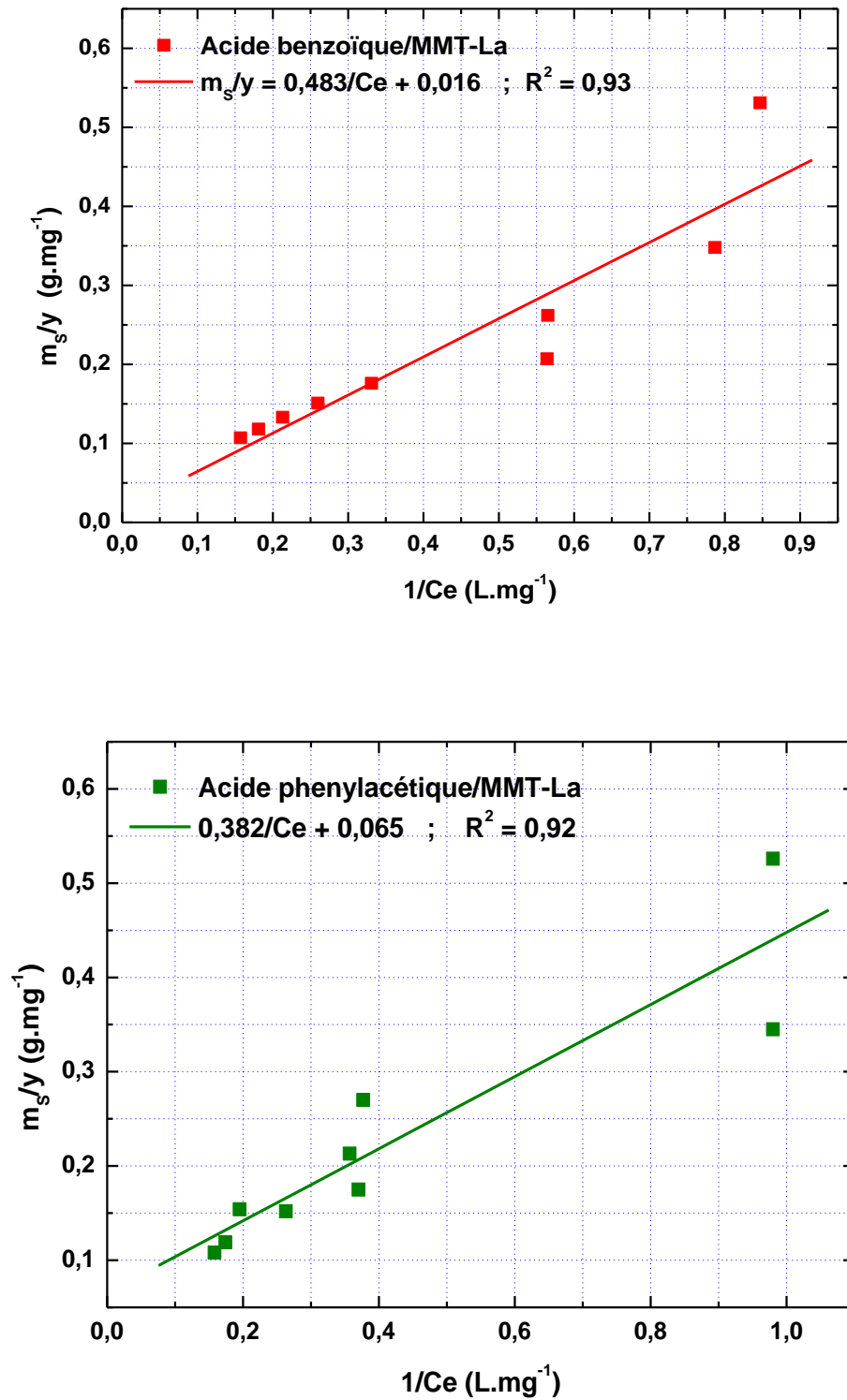
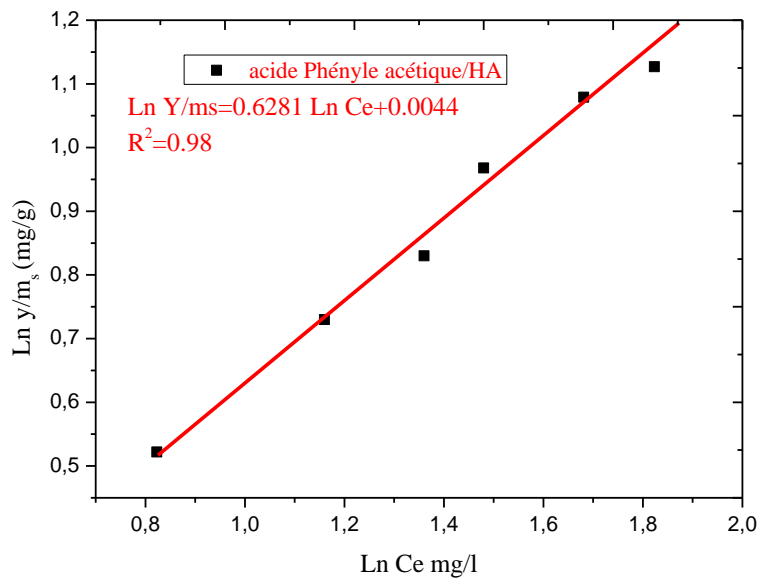
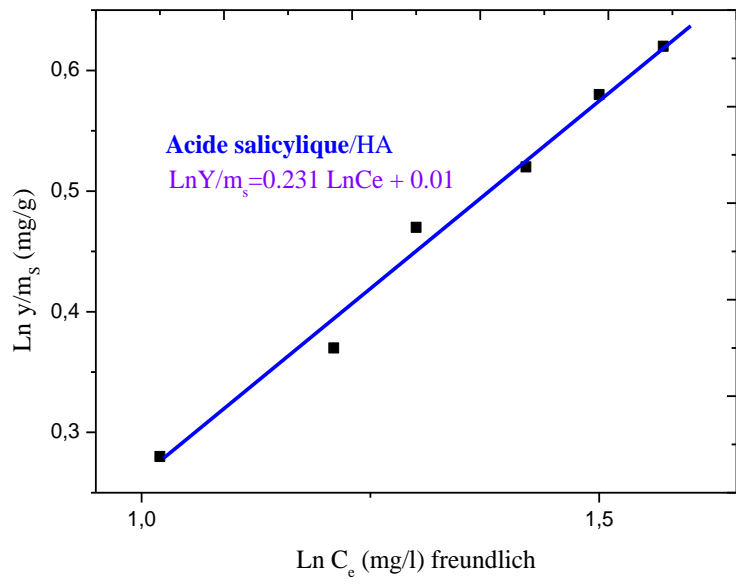


Figure 33 : Modélisation de l'adsorption des acides sur MMT-La selon le modèle de Langmuir



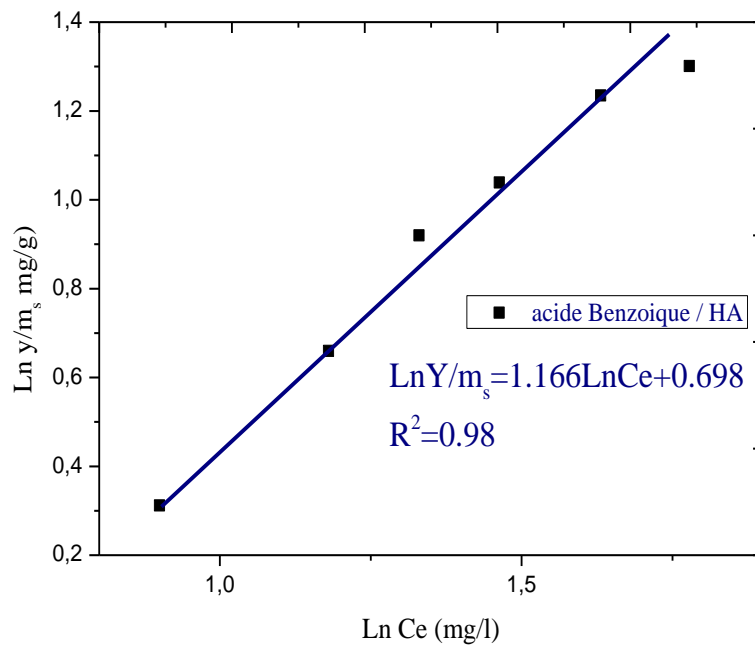
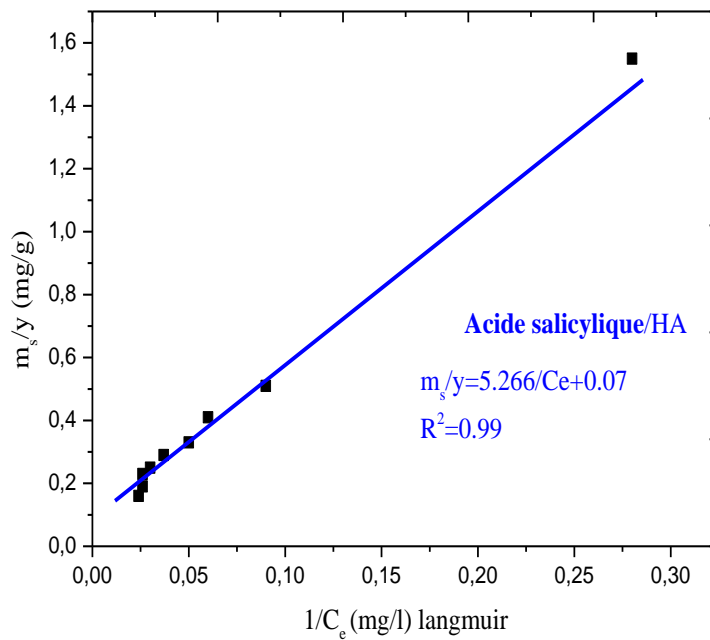


Figure 34: Modélisation de l'adsorption des acides sur la Houille activées par H₂SO₄ (HA) selon le modèle de Freundlich



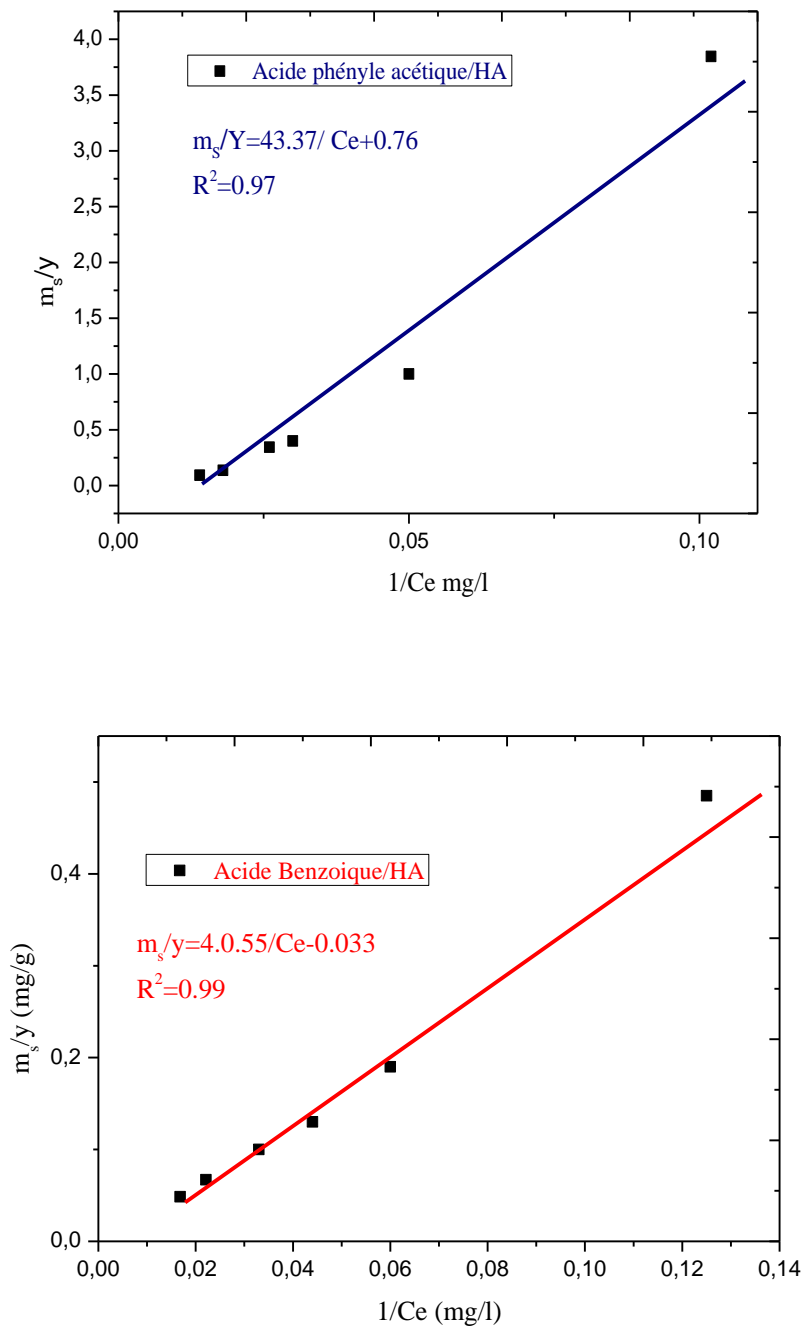


Figure 35 : Modélisation de l'adsorption des acides sur la Houille activée par H_2SO_4 selon le modèle de Langmuir

L'application des formes linéarités des lois de Freundlich et de Langmuir a permis de vérifier que ces deux modèles étaient applicables et que les rendements d'élimination d'acide varient dans le même sens avec les deux modèles. L'adsorption des acides sur la bentonite, MMT-La et la houille activée peut être décrite par les lois de Langmuir et de Freundlich. La loi de Freundlich $\frac{y}{m} = k_F \cdot (C_e)^{1/n}$ est bien suivie lors des essais d'adsorption des acides sur différentes doses la bentonite et MMT-La.

Les paramètres KF et n sont déterminés graphiquement en exprimant $\ln y/m_s$ en fonction de $\ln C_e$. La pente de la droite est la constante $1/n$ et l'ordonnée à l'origine $\log KF$. Le coefficient de corrélation R^2 exprime l'adéquation entre les points expérimentaux et le modèle après optimisation des paramètres.

$$\frac{1}{\frac{Y}{mS}} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \times \frac{1}{C_e}$$

Les grandeurs exprimées en abscisse et en ordonnée sont $\frac{1}{C_e}$ et $\frac{1}{\frac{Y}{mS}}$

La droite ainsi représentée a une pente $\frac{1}{q_m \times K_L}$ et une ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m}$

Tableau 13: Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des acides sur les différents adsorbants : modèles de Freundlich et Langmuir

Langmuir				Freundlich		
$\frac{1}{\frac{Y}{mS}} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \times \frac{1}{C_e}$				$\frac{y}{m} = k_F \cdot (C_e)^{1/n}$		
	Qm Mg/g	KL L/g	R2	1/n	KF L/g	R2
Salicylique/B	-	-	-	0.25	0.0023	0.91
Benzoïque/B	-	-	-	0.5	2.31	0.94
Salicylique/MMT-La	9.09	0.02	0.97	0.76	2.3	0.99
Benzoïque/ MMT-La	62.5	0.033	0.93	0.76	2.3	0.99
Phényle-acétique/ MMT-La	15.38	0.17	0.92	0.72	2.27	0.94
Salicylique/HA	14.28	0.013	0.99	0.66	1.51	-
Phényle acétique/HA	1.31	0.017	0.97	0.62	1.04	0.98
Benzoïque/HA	-30.3	0.008	0.99	0.22	1.37	0.98

L'examen de Tableau 13 montre des différences notables au niveau des capacités maximales d'adsorption puisque la montmorillonite additionnée aux piliers de titane adsorbe plus que bentonite.

Dans ce Tableau sont rassemblés les paramètres de Langmuir et Freundlich pour les adsorbants. Le modèle de Langmuir modélise correctement l'isotherme d'adsorption du Acides. Les valeurs des paramètres expliquent la chute des avantages de bentonite la capacité maximale d'adsorption et la constante d'équilibre sont plus élevées.

Les paramètres essentiels déterminés aussi bien ceux de Langmuir que ceux de Freundlich démontrent le caractère bon adsorbant de bentonite, la MMT-la et la houille activée et une meilleur adsorption des acide (salicylique, benzoïque et phényle acétique).

En effet comme la montre les figures : 31,32 et 34, les valeurs du coefficient 1/n, s'indexent parfaitement [G. Mimanne et al \(2014\)](#) avec les valeurs d' Hassler puisqu'elles sont comprises entre (0.72 et 0.76) [73]

Les isothermes qui sont de type L donne des coefficients $1/n < 1$ indique que l'élimination de des acides (salicylique, benzoïque et phényle acétique) sur La bentonite brute, MMT-La et la houille activée est favorable.

Les isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) indiquent que l'adsorption des acides par les adsorbants en étaient données des résultats de manière favorable. Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation la bentonite (modifiée) dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants organiques.

Références bibliographiques

- [1] Edeline F., L'épuration physico - chimique des eaux, théorie et technologie, 4e Edition Lavoisier, (1998), Paris.
- [2] Astride R.V., Masion A., Boulange T., Rybacki D., Botteros J.Y., «Removal of natural organic matter by coagulation - flocculation: A pyrolysis - GC - Ms study». *Env. Scie. Tech.*, 33 (1999), 3027 - 3032.
- [3] S. Kacha, M.S. Ouali, S. Elmaleh, «Elimination des colorants textiles par la bentonite et les sels d'aluminium ». *Revue des Sciences de l'Eau*. (1997), 2, 233 - 248.
- [4] F. Morsli, «Traitement de eaux usées de l'oued Saïda par la combinaison bentonite - polyhydroxyaluminium », thèse de magister de chimie appliquée, Univ. Sidi Bel Abbès (1998)
- [5] Z. Meçabih, S. Kacimi et B. Bouchikhi «Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II) » *Revue des sciences de l'eau*, vol. 19, n° 1, (2006), p. 23-31.
- [6] R. Sennour, «Etude de la rétention des polluants organiques persistants (POPs) par adsorption sur des argiles modifiées», thèse de doctorat Univ. Sidi Bel Abbès (2012).
- [7] Koffi Léon KONAN. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat,(2006). Université limoges.
- [8] Bendaho Djelloul et al. Adsorption du cuivre Cu(II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout Naama sud-ouest algérien. *Revue science des matériaux, Laboratoire LARHYSS, N°02, Septembre (2014) pp.23-34.*
- [9] Siham Barama. Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane. Thèse de doctorat,(2012). USTHB.
- [10] Mariem GHAYAZA. Réactivité argiles-polluants métalliques :simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets. Thèse de doctorat,(2012). L'université d'Orléans.
- [11] Adel Benchabane . Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse doctorat, (2006), université de Louis Pasteur -Strasbourg.
- [12] O. Touret « Structure des argiles hydratées. Thermodynamique de la déshydratation et de la compaction des smectites ». Thèse(1988) Univ., Strasbourg, France.
- [13] O. Touret, C. H. Pons, D. Tessier ET Y. Tardy « Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau » *Clay Minerals*(1990) 25, 217-233.

- [14]Koffi Léon KONAN. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat,(2006). Université limoges.
- [15]Koffi Léon KONAN. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. these de doctorat,(2006) . Université limoges.
- [16]Omar Bouras. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation .thèse de doctorat,(2003). Université limoges.
- [17]Soumaya Bouguerra Neji et al. Activation d'une argile smectite tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile. Journal de la Société Chimique de Tunisie,(2009),11,191-203.
- [18]Jozja, N. "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité " Thèse de doctorat ,(2003). de l'Université d'Orléans.
- [19]Belkacem Benguella et al. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. Science direct. C. R. Chimie (2009) , 762-771.
- [20]Jozja, N. "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité " Thèse de doctorat, (2003). l'Université d'Orléans.
- [21]Benchabane, A. etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat,(2006). de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I.
- [22]Viallis-Terrisse, H. "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat(2000). de l'Université de Bourgogne.
- [23]Loïc LE PLUART. Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat. (2002). L'institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [24]L. Gorgen, «Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux ». Thèse, (1994) Université Paris VI.
- [25]N. Güven, Smectites, Rev. Mineral., (1988),19, 497-559. Etdans Clays and Clay Minerals, (1988) 20, 294-295.
- [26]Besson G, et al . organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie.1990. Paris.
- [27]Alain Meunier.2002, Argile. Edition Scientifique.
- [28]R. E. Grim, 1968. Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York,2ndedition., 596 p.

- [29] R. Dähn, M. André Scheidegger, Alain Manceau, L.M. Schlegel, B. Baeyens, M.H. Bradbury and D. Chateigner, 2003. Structural evidence for the sorption of Ni(II) atoms on the edges of montmorillonite clay minerals: A polarized X-ray absorption fine structure study., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 67, N°1, pp, 1-15.
- [30] K. Faisandier, «Analyse multi échelle de dispersion de montmorillonites par des rayons X. relation entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement », Thèse (1997) Université d'Orléans 28- R. E.
- [31] Grim, 1968. *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York, 2nd edition., 596 p.
- [32] L. P. Alessandra, T. Batista, C. C. Schmitt, F. Gessner, M. G. Neumann, "Effect of sonication on the particle size of montmorillonite clays". *Journal of Colloid and Interface Science*, (2008), Vol. 325, 2, 386-390.
- [33] F. Bergaya et M. Vayer, CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science* (1997) 12, 275-280.
- [34] F. Bergaya et M. Vayer, CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science* (1997) 12, 275-280.
- [35] RAMDANI Nassima. (2014). Préparation des Copolymères Poly(4-vinylpyridine) (s) Greffés par des Groupes Alkyles. Application à la Modification des Argiles et à la Rétention des Molécules Organiques. Thèse de doctorat en Chimie. Université Abou-Bakr Belkaid - Tlemcen.
- [36] Loïc LE PLUART. Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat. (2002). Ecole doctorale matériaux de Lyon.
- [37] J.C Chossat, 2005. La mesure de la conductivité hydraulique dans les sols. Choix des méthodes. Ed., Lavoisier TEC et DOC, p713.
- [38] Loïc LE PLUART. Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat. (2002). Ecole doctorale matériaux de Lyon.
- [39] G. Sposito, D. Grasso, "Electrical double layer structure, forces and fields at the clay-water interface. *Surfactant Science Series*", (1999) 85, 207-249.
- [40] C. S. F. Gomes and J. B. P. Silva, "Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Science*, (2007) 36, 4-21.
- [41] V. Marry, P. Turq, T. Cartailier, D. Levesque, (2002) *J. Chem. Phys*, 117, 3454.
- [42] V. Marry, P. Turq, T. Cartailier, D. Levesque, (2002) *J. Chem. Phys*, 117, 3454.

- [43] AISSIOU. F.Z ; NECHNECH. A. Retrait- gonflement des marnes argileuses d'Alger, étude d'un risque naturel. Séminaire International, innovation & valorisation en génie civil & matériaux de construction 5p-050.
- [44] T.A Egloffstein, "Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GLs", Geotextiles on Geomembranes(2001)19, 427-444.
- [45] Fortin Mécanisme de la cokéfaction des charbons. Thèse de doctorat. (1991). Université d'Orléans.
- [46] L'oison et al, LOISON, R., FOCH, P. et BOYER, A. Coke: Quality and Production. (1989). Ed Butterworth's.
- [47] Le bassin houiller de Kenadsa-Colomb-Bechar», Document n° 19 Série Économique - Rubrique Mines, 30 août 1946.
- [48] T.TOUFIK, « Economie de l'énergie électrique-Mise en valeur de la briquette combustible », thèse (2012), Univ. Sc. et Tech. Oran.
- [49] F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, Handbook of Clay Science Developments in Clay Science (2006), Vol. 1, Chapter 5, p 141- 246. Elsevier Ltd.
- [50] L. Cottet, C.A.P. Almeida, N. Naidek, M.F. Viante, M.C. Lopes, N.A. Debacher, "Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media", Applied Clay Science, vol 95 (2014), 25 - 31.
- [51] M. Yu-Long, X. Zi-Rong, T. Guo, P. You, "Adsorption of methylene blue on Cu(II)-exchanged montmorillonite". Journal of Colloid and Interface (2004) Science 280, 283-288.
- [52] D.O. Kra, N'Da A. Kouadio, G.P. Atheba, B. Coulibaly, A.N.B. Gbassi k and A. Trokourey; International Journal of Innovation and Scientific Research, Vol. 13 N° 2 (2015), 542-553.
- [53] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem., 57 (1985), 603.
- [54] F Goldmann, MM Polanyi, Z. Phys. Chem., (1928) Abt A. 132, 321
- [55] José Gregorio Biomorgi Muzattiz. Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés. Thèse de doctorat. (2010) Université de Toulouse.
- [56] R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli. Active Carbon. New York: Dekker, (1988).
- [57] T.Wigmans. Carbon 27, 1 (1989) 13-22.

- [58] Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R., Rao A., Martin Gullon I., Grulke E., In: Radovic, Editor, Chemistry and Physics of Carbon, (2001) New York, Marcel Dekker, 27.
- [59] A. DeStefanis, A.A.G, Tomlinson Catalysis Today, (2006), 114, 126-141.
- [60] P. Pushpaletha, S. Rugmini, M. Lalithambika, Applied Clay Science (2005) 30, 141-153.D.
- [61] G. Mimanne, K. Benhabib, A. Benghalem, S. Taleb J. Mater. Environ. Sci. 5 (4) (2014) 1298 - 1307.
- [62] A. Ahmadpour, D.D. Do, Carbon, 1996, 34, 471.
- [63] Nicolas KANIA. 2010, Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils, these de doctorat, L'université d'Artois.
- [64] N. SEGHAIRI, S. ACHOUR. influence du temps et du taux d'activation de la bentonite sur l'adsorption de l'aniline. Courrier du Savoir - N°04, Juin 2003, pp. 35-39.
- [65] Nabila BOUALLA et al. Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran. Afrique Science 07(2) (2011) 56 - 73 ISSN 1813-548X.
- [66] khelili h., achour s. effet de la coagulation-floculation / post-chloration sur la réactivité de l'acide pyromellitique et l'acide salicylique en eau distillée. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°23, Septembre 2015, pp. 287-304.
- [67] Belkacem Benguella, Aicha Yacouta-Nour. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. C. R. Chimie 12 (2009) 762-771.
- [68] F. Bergaya and G. Lagaly., "Surface modification of clay minerals". Applied Clay Science, (2001) 19, 1-3.
- [69] M. Yu-Long, X. Zi-Rong, T. Guo, P. You, "Adsorption of methylene blue on Cu(II)-exchanged montmorillonite". Journal of Colloid and Interface Science (2004) 280, 283-288.
- [70] Omar Bouras. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. thèse de doctorat, (2003). Université limoges.
- [71] Fang-Ru Chou Chang, N. T. Skipper, G. Sposito, «Computer Simulation of Interlayer Molecular Structure in Sodium Montmorillonite Hydrates», Langmuir, (1995), 11 (7), pp 2734-2741.
- [72] Soraya BELKAID. Copolymères P4VP-bromure d'hexadécyle, Caractérisation physicochimique, Propriétés inhibitrices et Immobilisation sur la bentonite -

Application à la rétention des polluants organiques. Thèse de doctorat. Université Abou-Bakr Belkaid -Tlemcen.

[73] G. Mimanne, K. Benhabib, A. Benghalem, S. Taleb (2014). Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien (Study of the Adsorption of Heavy Metals (Pb and Cd) in Aqueous Solution on Activated Carbon and Sodium Montmorillonite from Western Algeria), J. Mater. Environ. Sci. 5 (4) (2014) 1298-1307, ISSN : 2028-2508

Conclusion générale

Ce travail montre l'intérêt de l'argile et la houille locale (de l'Algérie) dans la technologie environnementale pour le traitement des Composés Organiques (acide salicylique, acide benzoïque, acide phényle-acétique) qui a pour origine d'une pollution industrielle (usines de pétrochimie, raffineries, papeteries).

La MMT-Na a été caractérisée par différentes techniques. Les résultats obtenus ont montré que cette argile a un pH basique, une conductance de 62,5 μS , une capacité d'échange cationique (CEC) de 89,5 meq. Les caractérisations par DRX et XRF des échantillons argileux ont montré qu'ils sont composés presque exclusivement montmorillonite ; en particulier la MMT-Na et la MMT-La.

L'adsorption-désorption de l'azote a montré que la MMT-Na a une surface de 62,07 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ dont 3,7% de surface microporeuse. Le volume poreux, presque totalement intergranulaire, est de 0,15 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ environ.

L'abondance du matériau argileux n'est pas le seul avantage, mais c'est vraiment un adsorbant naturel efficace et économique pour les composés organiques.

L'adsorption des acides ont été étudiées suivant la méthode de dosage par méthode spectrophotométrie.

Les essais de l'adsorption des polluants indiquent que la bentonite et la houille peuvent être employées comme des adsorbants des composés organiques vu ces abondances et ces faibles coûts.

Pour une même concentration et pour un même débit, le temps de percée et de saturation augmentent avec l'augmentation de la rétention.

Les modèles de LANGMUIR, et FREUNDLICH ont été appliqués aux données expérimentales obtenues à partir des études thermodynamiques réalisées sur lit fixe pour prévoir les courbes de percée. Tous les modèles sont en général bien simulés pour décrire la totalité ou une partie des courbes de percées de l'acide salicylique, benzoïque et phényle acétique sur l'argile et la houille naturelle de l'Algérie.

Annexes

Peak List

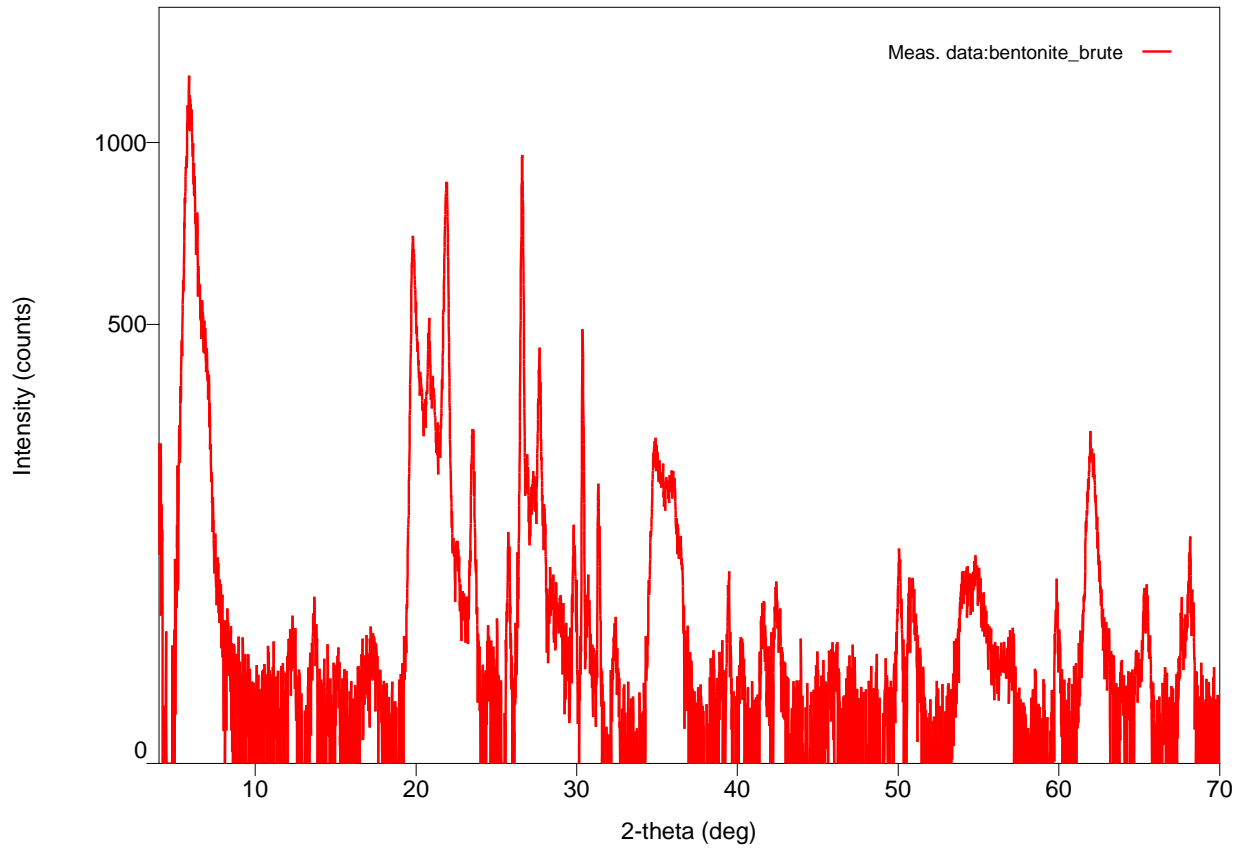
General information

Analysis date 2016/09/09 11:22:24
Sample name Measurement date 2016/09/07 09:42:15
File name bentonite_brute.raw Operator administrator
Comment

Peak list

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(counts)	Decay factor rate H/mH	Size(ang.)	Chemical formula	DB number	card
1	5.883(5)	15.012(12)	654(26)	0.19(3)	65.6(6)	Unknown	0	
2	12.27(6)	7.21(4)	24(5)	0.0(7)	159(23)	Unknown	0	
3	13.66(3)	6.476(16)	32(6)	0.0(7)	284(28)	Unknown	0	
4	17.34(9)	5.11(3)	17(4)	0.0(8)	89(8)	Unknown	0	
5	19.819(5)	4.4760(11)	376(19)	0.12(5)	194(4)	Unknown	0	
6	20.769(14)	4.273(3)	255(16)	0.12(5)	53.5(15)	Unknown	0	
7	21.857(3)	4.0632(6)	486(22)	0.12(5)	249(4)	Unknown	0	
8	22.61(4)	3.929(6)	47(7)	0.12(5)	86(10)	Unknown	0	
9	23.511(4)	3.7809(7)	174(13)	0.12(5)	301(10)	Unknown	0	
10	25.744(15)	3.458(2)	66(8)	0.00(13)	478(58)	Unknown	0	
11	26.607(5)	3.3476(6)	667(26)	1.27(11)	464(16)	Unknown	0	
12	26.923(6)	3.3090(7)	111(11)	1.27(11)	1030(216)	Unknown	0	
13	27.291(12)	3.2652(14)	108(10)	1.27(11)	242(26)	Unknown	0	
14	27.702(7)	3.2176(8)	242(16)	1.27(11)	336(16)	Unknown	0	
15	28.64(9)	3.115(10)	29(5)	0.00(13)	49(7)	Unknown	0	
16	29.821(9)	2.9937(8)	71(8)	0.00(13)	471(54)	Unknown	0	
17	30.362(2)	2.9416(2)	413(20)	0.00(13)	1099(45)	Unknown	0	
18	30.70(6)	2.910(6)	32(6)	0.00(13)	64(6)	Unknown	0	
19	31.350(3)	2.8510(3)	175(13)	0.00(13)	1086(82)	Unknown	0	
20	34.869(15)	2.5710(11)	145(12)	0.00(10)	133(25)	Unknown	0	
21	35.78(4)	2.507(3)	117(11)	0.00(10)	89(16)	Unknown	0	
22	39.482(4)	2.2805(2)	74(9)	0.0(7)	659(84)	Unknown	0	
23	40.282(13)	2.2371(7)	25(5)	0.0(11)	396(72)	Unknown	0	
24	41.526(12)	2.1729(6)	31(6)	0.0(3)	232(25)	Unknown	0	
25	42.361(10)	2.1319(5)	39(6)	0.0(3)	210(15)	Unknown	0	
26	45.98(3)	1.9724(13)	15(4)	0.0(9)	141(20)	Unknown	0	
27	50.049(16)	1.8210(5)	74(9)	0.0(3)	373(27)	Unknown	0	
28	50.85(3)	1.7943(9)	49(7)	0.0(3)	200(13)	Unknown	0	
29	51.383(10)	1.7768(3)	23(5)	0.0(3)	1264(385)	Unknown	0	
30	53.94(3)	1.6984(10)	25(5)	0.0(2)	193(40)	Unknown	0	
31	54.70(5)	1.6766(15)	47(7)	0.0(2)	62(3)	Unknown	0	
32	56.68(4)	1.6226(10)	16(4)	0.0(2)	117(14)	Unknown	0	
33	59.866(16)	1.5437(4)	59(8)	0.0(7)	589(61)	Unknown	0	
34	61.973(5)	1.49620(11)	170(13)	0.66(4)	135.6(16)	Unknown	0	
35	64.804(12)	1.4375(2)	21(5)	0.0(2)	699(155)	Unknown	0	
36	65.316(8)	1.42746(15)	53(7)	0.0(2)	313(24)	Unknown	0	
37	68.182(6)	1.37429(11)	90(9)	1.3(3)	436(23)	Unknown	0	

Measurement profile



Peak List

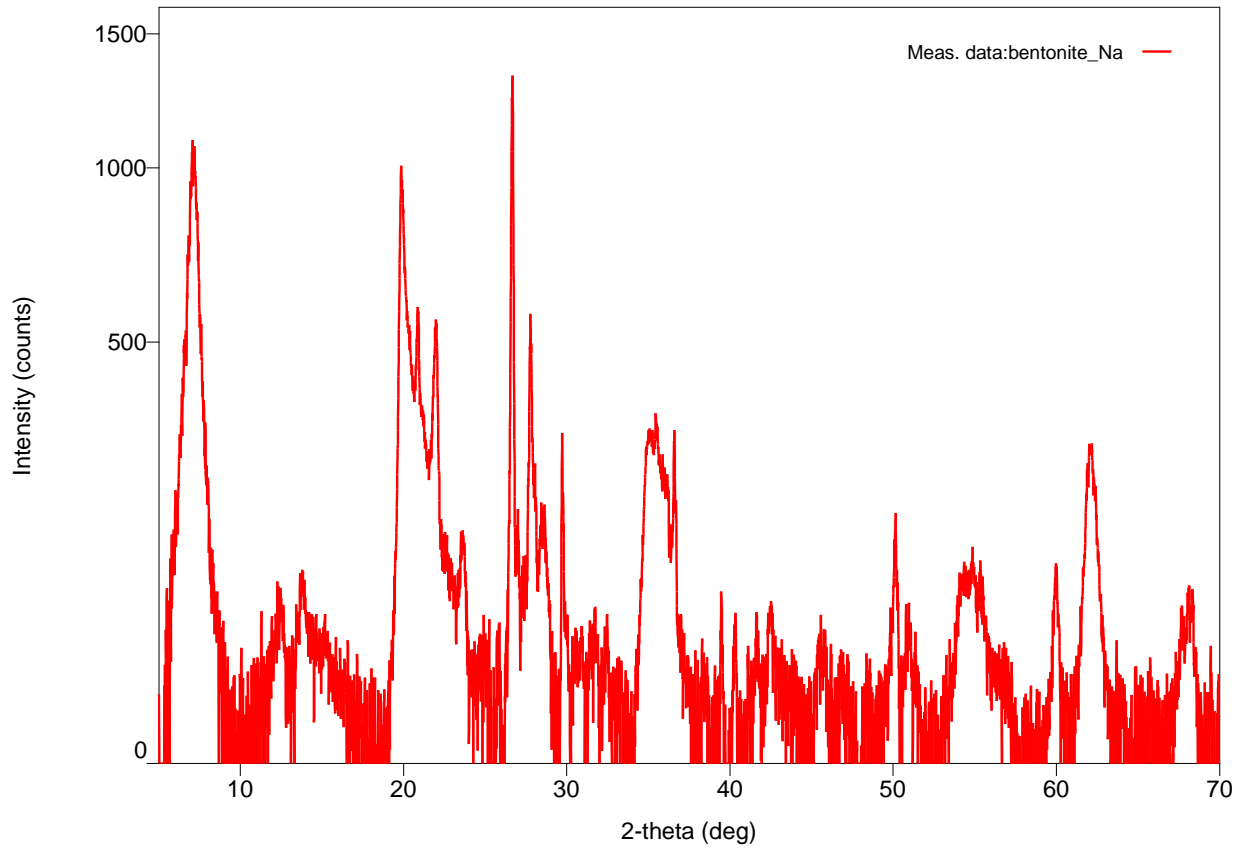
General information

Analysis date 2016/09/09 11:28:03
 Sample name bentonite_Na.raw Measurement date 2016/09/07 10:16:29
 File name Operator administrator
 Comment

Peak list

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(counts)	Decay rate factoreta H/mH	Size(ang.)	Chemical formula	DB number	card
1	7.083(13)	12.47(2)	637(25)	0.14(4)	79.2(9)	Unknown	0	
2	12.54(3)	7.053(14)	26(5)	0.0(15)	142(19)	Unknown	0	
3	13.77(2)	6.424(11)	26(5)	1.55(15)	119(15)	Unknown	0	
4	14.0(2)	6.34(10)	25(5)	0.0(4)	26.0(16)	Unknown	00-000-0000	
5	19.923(4)	4.4530(8)	582(24)	1.51(4)	235(6)	Unknown	0	
6	20.907(14)	4.246(3)	268(16)	1.51(4)	67(2)	Unknown	0	
7	21.960(5)	4.0443(9)	256(16)	1.51(4)	307(13)	Unknown	0	
8	23.61(3)	3.765(5)	67(8)	0.0(5)	265(30)	Unknown	0	
9	26.51(7)	3.360(9)	112(11)	0.62(17)	481(55)	Unknown	0	
10	26.662(4)	3.3408(5)	962(31)	0.62(17)	632(20)	Unknown	0	
11	27.011(11)	3.2983(13)	73(9)	0.62(17)	524(113)	Unknown	0	
12	27.772(9)	3.2097(10)	371(19)	1.55(10)	410(31)	Unknown	0	
13	28.512(12)	3.1281(13)	115(11)	1.55(10)	323(35)	Unknown	0	
14	29.720(4)	3.0036(4)	264(16)	0.7(5)	1195(69)	Unknown	0	
15	29.95(3)	2.981(3)	26(5)	0.7(5)	503(279)	Unknown	0	
16	31.61(3)	2.828(3)	26(5)	1.5(2)	98(17)	Unknown	0	
17	32.449(8)	2.7570(7)	36(6)	1.5(2)	1251(541)	Unknown	0	
18	35.195(6)	2.5479(4)	211(15)	0.00(2)	57.2(5)	Unknown	0	
19	36.5730(19)	2.45498(12)	202(14)	0.00(2)	999(50)	Unknown	0	
20	39.474(6)	2.2810(3)	66(8)	0.0(9)	1056(156)	Unknown	0	
21	40.31(3)	2.2358(16)	38(6)	0.0(13)	600(137)	Unknown	0	
22	41.565(19)	2.1709(10)	25(5)	1.14(18)	235(56)	Unknown	0	
23	42.417(12)	2.1293(6)	42(6)	1.14(18)	230(31)	Unknown	0	
24	43.51(10)	2.078(5)	6(2)	1.14(18)	74(22)	Unknown	0	
25	45.48(2)	1.9929(9)	25(5)	1.14(18)	178(27)	Unknown	0	
26	50.155(8)	1.8174(3)	129(11)	1.1(3)	541(49)	Unknown	0	
27	50.824(17)	1.7951(5)	29(5)	0.0(5)	189(19)	Unknown	0	
28	54.54(4)	1.6812(11)	65(8)	0.00(12)	53.8(10)	Unknown	0	
29	59.983(5)	1.54098(12)	76(9)	0.67(17)	372(15)	Unknown	0	
30	62.038(11)	1.4948(2)	188(14)	0.44(5)	128.0(16)	Unknown	0	
31	68.16(4)	1.3747(8)	43(7)	0.0(4)	126(6)	Unknown	0	

Measurement profile



Peak List

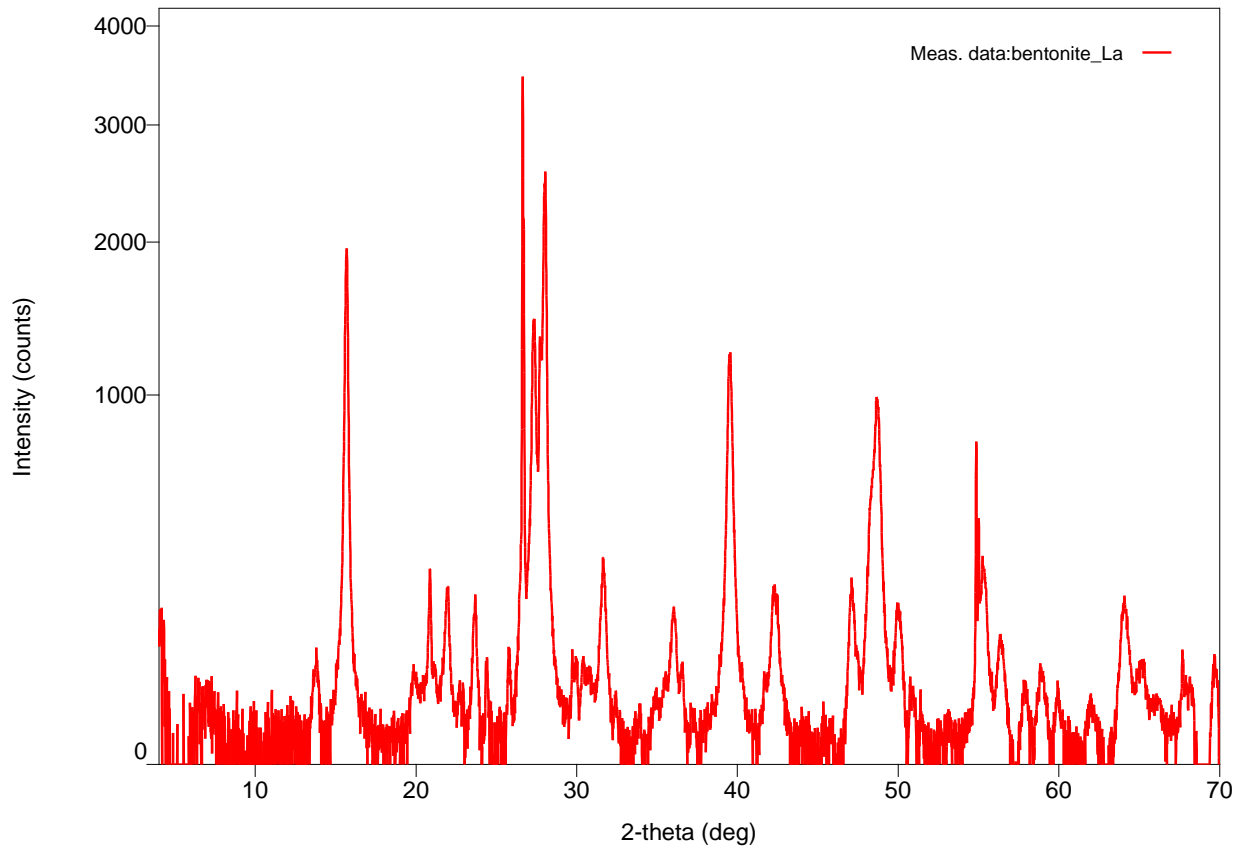
General information

Analysis date 2016/09/09 11:26:05
 Sample name Measurement date 2016/09/07 09:49:53
 File name bentonite_La.raw Operator administrator
 Comment

Peak list

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(counts)	Decay rate	Size(ang.)	Chemical formula	DB number	card
1	13.797(8)	6.413(4)	41(6)	0.0(4)	249(16)	Unknown	0	
2	15.682(3)	5.6463(11)	1299(36)	0.79(4)	334(4)	Unknown	0	
3	19.948(11)	4.447(2)	34(6)	1.39(14)	207(17)	Unknown	0	
4	20.890(4)	4.2488(9)	160(13)	0.4(2)	703(28)	Unknown	0	
5	21.099(18)	4.207(4)	40(6)	1.39(14)	82(6)	Unknown	0	
6	21.989(4)	4.0390(8)	151(12)	1.39(14)	320(10)	Unknown	0	
7	22.73(2)	3.910(4)	20(4)	1.5(7)	507(107)	Unknown	0	
8	23.647(12)	3.7594(18)	113(11)	0.0(2)	331(12)	Unknown	0	
9	24.371(9)	3.6494(13)	47(7)	0.0(10)	902(242)	Unknown	0	
10	25.77(7)	3.454(10)	52(7)	0.9(19)	707(478)	Unknown	0	
11	26.6413(11)	3.34329(13)	3271(57)	0.75(4)	1354(31)	Unknown	0	
12	27.318(5)	3.2620(6)	941(31)	0.75(4)	282(7)	Unknown	0	
13	27.723(3)	3.2152(4)	737(27)	0.75(4)	607(40)	Unknown	0	
14	28.004(4)	3.1836(4)	1776(42)	0.75(4)	375(9)	Unknown	0	
15	29.744(4)	3.0013(4)	56(7)	1.55(6)	1299(222)	Unknown	0	
16	29.963(8)	2.9797(8)	38(6)	1.55(6)	664(141)	Unknown	0	
17	30.832(18)	2.8978(16)	35(6)	1.55(6)	123(10)	Unknown	0	
18	31.717(4)	2.8189(3)	182(13)	1.55(6)	266(8)	Unknown	0	
19	32.437(11)	2.7579(9)	20(4)	1.55(6)	1025(355)	Unknown	0	
20	34.85(6)	2.572(4)	14(4)	1.5(3)	207(51)	Unknown	0	
21	36.023(19)	2.4912(12)	116(11)	1.35(17)	249(19)	Unknown	0	
22	39.488(5)	2.2802(3)	863(29)	0.60(3)	245(3)	Unknown	0	
23	41.703(12)	2.1641(6)	32(6)	0.50(8)	301(49)	Unknown	0	
24	42.287(14)	2.1355(7)	145(12)	0.50(8)	183(4)	Unknown	0	
25	47.099(9)	1.9279(3)	140(12)	0.80(5)	294(19)	Unknown	0	
26	47.43(5)	1.9151(18)	38(6)	0.80(5)	146(31)	Unknown	0	
27	48.260(14)	1.8843(5)	250(16)	0.80(5)	224(11)	Unknown	0	
28	48.711(6)	1.8679(2)	633(25)	0.80(5)	200(11)	Unknown	0	
29	49.964(5)	1.82392(16)	108(10)	0.00(16)	234(8)	Unknown	0	
30	50.822(14)	1.7951(5)	23(5)	0.00(16)	433(88)	Unknown	0	
31	54.8680(11)	1.67192(3)	671(26)	0.01(7)	1393(22)	Unknown	0	
32	55.246(7)	1.6614(2)	189(14)	0.01(7)	187(5)	Unknown	0	
33	56.325(9)	1.6321(2)	76(9)	0.01(7)	184(6)	Unknown	0	
34	57.85(2)	1.5926(5)	30(6)	0.0(2)	306(27)	Unknown	0	
35	58.87(3)	1.5673(6)	39(6)	0.0(2)	218(11)	Unknown	0	
36	59.93(2)	1.5421(5)	28(5)	0.0(6)	451(52)	Unknown	0	
37	61.99(4)	1.4959(9)	13(4)	0.0(2)	160(27)	Unknown	0	
38	64.03(2)	1.4530(4)	122(11)	0.87(18)	225(11)	Unknown	0	
39	64.66(6)	1.4403(11)	29(5)	0.0(2)	47.3(19)	Unknown	0	
40	67.706(6)	1.38279(11)	68(8)	0.0(2)	723(55)	Unknown	0	
41	68.116(15)	1.3755(3)	33(6)	0.0(2)	467(83)	Unknown	0	

Measurement profile

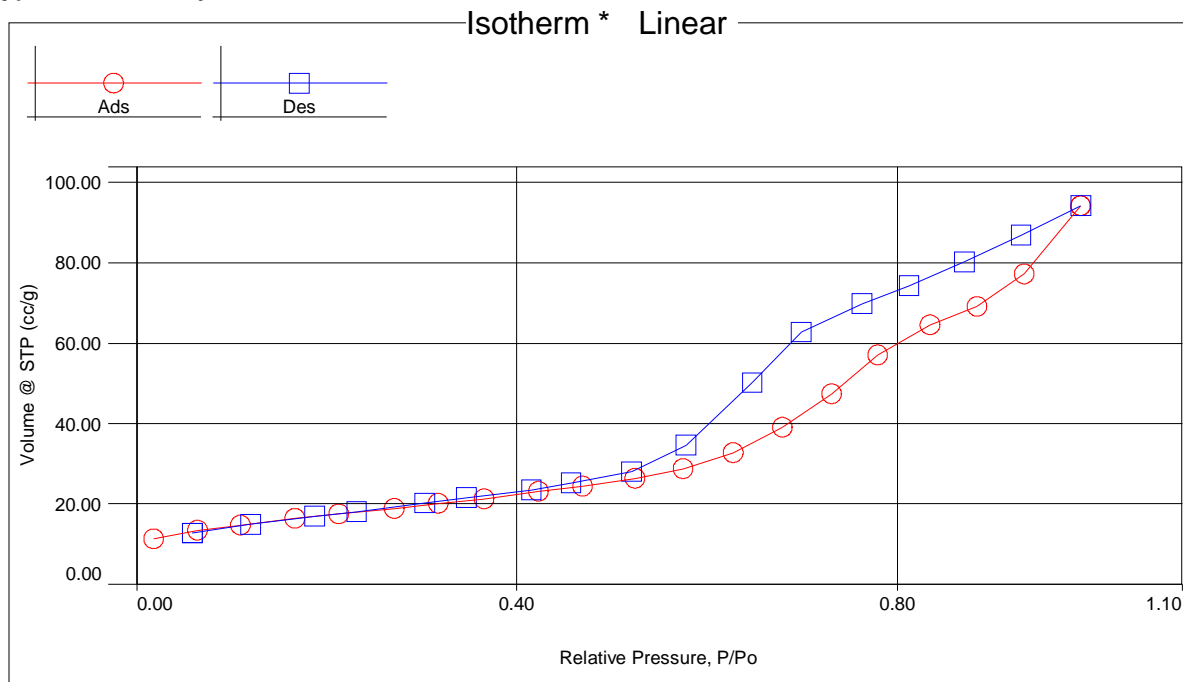


Analysis

Operator:AB
Sample ID: 1
Sample Desc: CLAY
Sample weight: 0.166 g
Outgas Time: 2.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance:0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 401.0 min
Cell ID: 13

Report

Date:2013/2/12
Filename: G:\Bouch\MN-Na.qps
Comment:
Sample Volume: 0.2091 cc
OutgasTemp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2013/2/12 6:15:17
Date:2013/2/12
Operator:ff
Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station B



Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
1.81640e-02	11.2805	6.27309e-01	32.6838	6.99465e-01	62.7500
6.40490e-02	13.4566	6.79392e-01	39.0093	6.46901e-01	50.1407
1.09252e-01	14.7638	7.31086e-01	47.4238	5.78589e-01	34.5738
1.66155e-01	16.3311	7.79882e-01	57.0117	5.20551e-01	28.0090
2.12736e-01	17.5067	8.34438e-01	64.4920	4.56571e-01	25.2711
2.70845e-01	18.8675	8.84008e-01	69.0980	4.15067e-01	23.4434
3.17663e-01	20.0889	9.33897e-01	77.2504	3.46637e-01	21.5445
3.66208e-01	21.2745	9.92389e-01	94.1929	3.02918e-01	20.1936
4.22429e-01	23.1387	9.30568e-01	86.8560	2.31890e-01	18.0702
4.69421e-01	24.4344	8.70872e-01	80.2036	1.87356e-01	16.9095
5.23991e-01	26.3675	8.11935e-01	74.3434	1.20382e-01	14.9092
5.74278e-01	28.8007	7.62957e-01	69.8196	5.84360e-02	12.7744

Analysis

Operator:AB
Sample ID: 1

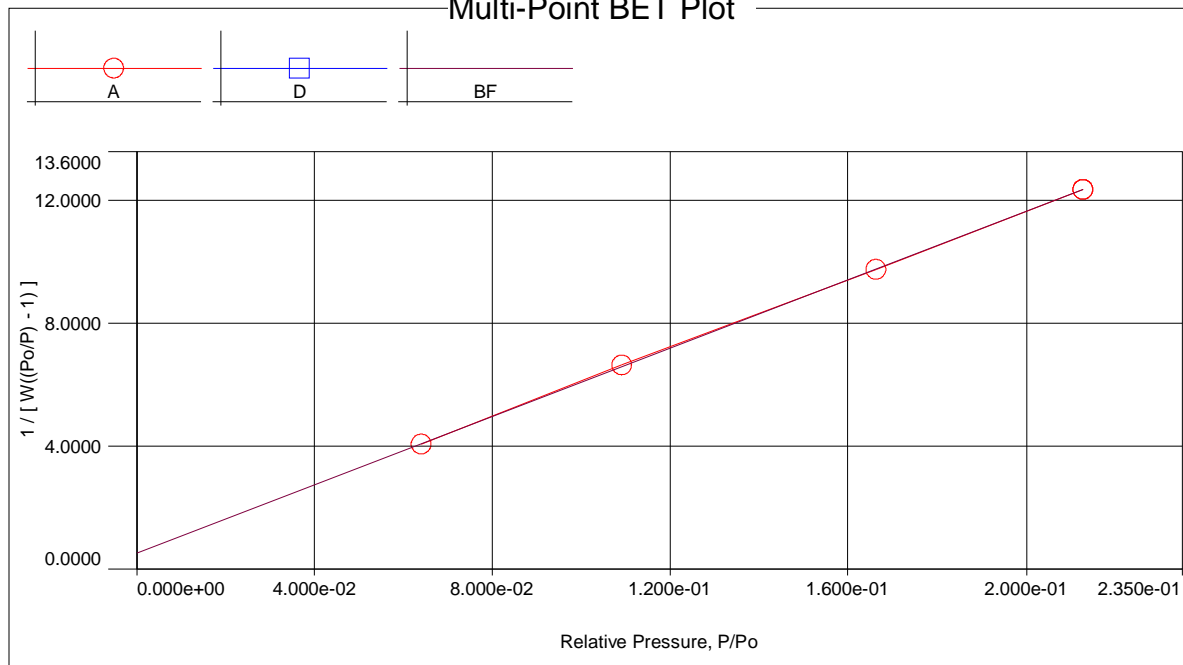
Date:2013/2/12
Filename:

Report

Operator:ff
G:\Bouch\MN-Na.qps

Date:2013/2/12

Multi-Point BET Plot



Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
6.40490e-02	13.4566	4.0689e+00	1.66155e-01	16.3311	9.7626e+00
1.09252e-01	14.7638	6.6470e+00	2.12736e-01	17.5067	1.2350e+01

Analysis

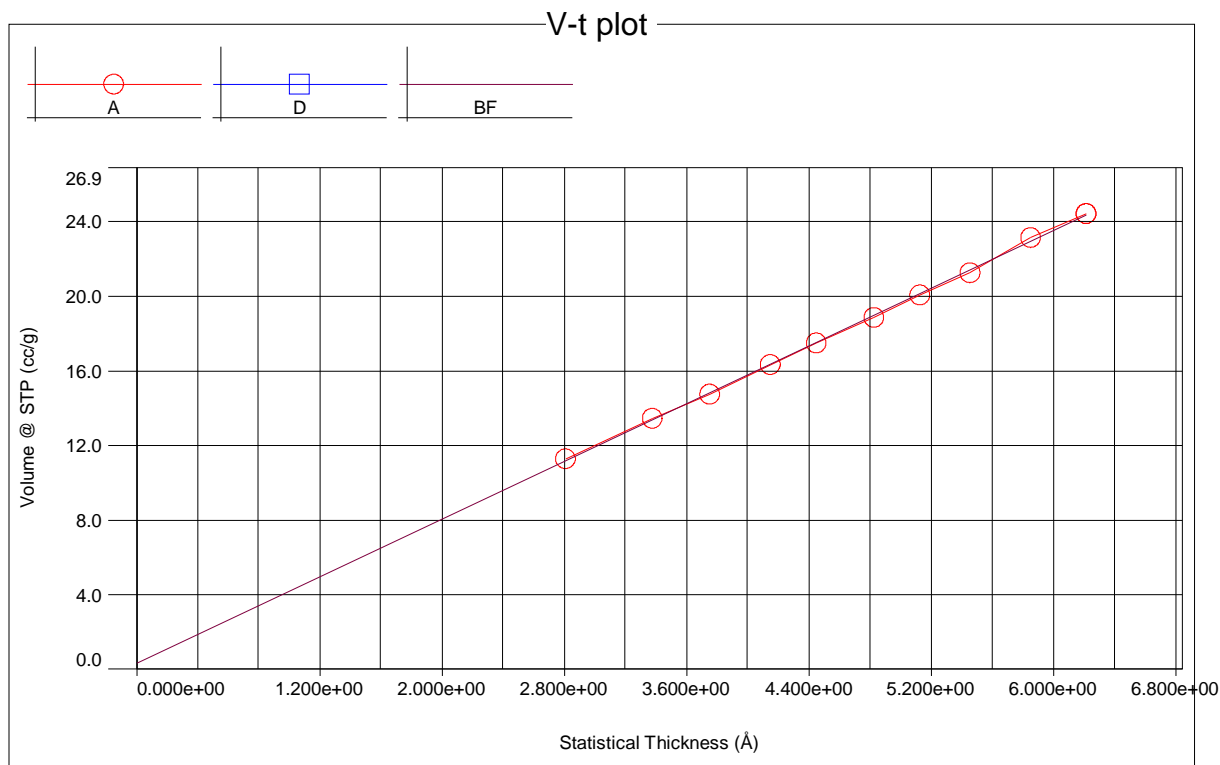
Operator:AB
Sample ID: 1

Date:2013/2/12
Filename:

Report

Operator:ff
G:\Bouch\MN-Na.qps

Date:2013/2/12



t-Plot Method Micropore Analysis

Relative Pressure	Thickness [(Å)]	Volume @ STP [(cc/g)]	Relative Pressure	Thickness [(Å)]	Volume @ STP [(cc/g)]
1.816400e-02	2.8076e+00	11.281	2.708450e-01	4.8236e+00	18.868
6.404900e-02	3.3760e+00	13.457	3.176630e-01	5.1279e+00	20.089
1.092520e-01	3.7486e+00	14.764	3.662080e-01	5.4542e+00	21.275
1.661550e-01	4.1470e+00	16.331	4.224290e-01	5.8539e+00	23.139
2.127360e-01	4.4510e+00	17.507	4.694210e-01	6.2129e+00	24.434

Analysis

Operator:AB
Sample ID: 1

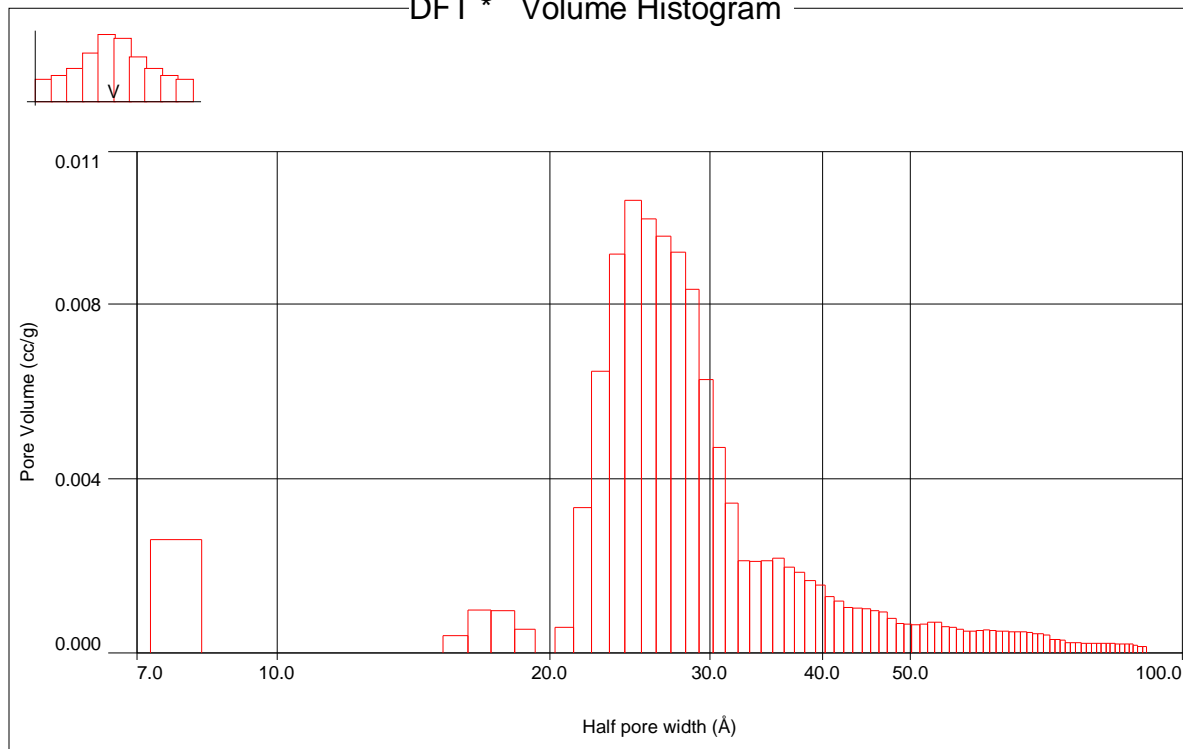
Date:2013/2/12
Filename:

Report

Operator:ff
G:\Bouch\MN-Na.qps

Date:2013/2/12

DFT * Volume Histogram



DFT method Histogram

Half pore width [Å]	Pore Volume [cc/g]	Surface Area [m ² /g]
7.2500 - 8.2500	2.6067e-03	6.2259e+00
8.2500 - 9.2500	0.0000e+00	0.0000e+00
9.2500 - 10.2500	0.0000e+00	0.0000e+00
10.2500 - 11.2500	0.0000e+00	0.0000e+00
11.2500 - 12.2500	0.0000e+00	0.0000e+00
12.2500 - 13.2500	0.0000e+00	0.0000e+00
13.2500 - 14.2500	0.0000e+00	0.0000e+00
14.2500 - 15.2500	0.0000e+00	0.0000e+00
15.2500 - 16.2500	4.0873e-04	2.6700e-01
16.2500 - 17.2500	9.9630e-04	6.1692e-01
17.2500 - 18.2500	9.7264e-04	5.7008e-01
18.2500 - 19.2500	5.4733e-04	3.0388e-01
19.2500 - 20.2500	0.0000e+00	0.0000e+00
20.2500 - 21.2500	5.9042e-04	2.8443e-01
21.2500 - 22.2500	3.3432e-03	1.5554e+00
22.2500 - 23.2500	6.4563e-03	2.8923e+00
23.2500 - 24.2500	9.1505e-03	3.9184e+00
24.2500 - 25.2500	1.0376e-02	4.2752e+00
25.2500 - 26.2500	9.9502e-03	3.9357e+00
26.2500 - 27.2500	9.5579e-03	3.6369e+00
27.2500 - 28.2500	9.1877e-03	3.3710e+00
28.2500 - 29.2500	8.3393e-03	2.9318e+00
29.2500 - 30.2500	6.2696e-03	2.1323e+00
30.2500 - 31.2500	4.7083e-03	1.5558e+00
31.2500 - 32.2500	3.4399e-03	1.1014e+00

Continued on next page

Analysis

Operator:AB
Sample ID: 1

Date:2013/2/12
Filename:

Report

Operator:ff
G:\Bouch\MN-Na.qps

Date:2013/2/12

DFT method Histogram continued

Half pore width [Å]	Pore Volume [cc/g]	Surface Area [m ² /g]
32.2500 - 33.2500	2.1271e-03	6.5338e-01
33.2500 - 34.2500	2.1098e-03	6.2832e-01
34.2500 - 35.2500	2.1163e-03	6.1593e-01
35.2500 - 36.2500	2.1741e-03	6.1034e-01
36.2500 - 37.2500	1.9729e-03	5.3945e-01
37.2500 - 38.2500	1.8540e-03	4.9757e-01
38.2500 - 39.2500	1.6598e-03	4.2610e-01
39.2500 - 40.2500	1.5624e-03	3.9681e-01
40.2500 - 41.2500	1.3099e-03	3.2130e-01
41.2500 - 42.2500	1.1848e-03	2.8517e-01
42.2500 - 43.2500	1.0492e-03	2.4603e-01
43.2500 - 44.2500	1.0296e-03	2.3510e-01
44.2500 - 45.2500	1.0168e-03	2.2792e-01
45.2500 - 46.2500	9.7223e-04	2.1196e-01
46.2500 - 47.2500	9.4725e-04	2.0300e-01
47.2500 - 48.2500	7.9535e-04	1.6663e-01
48.2500 - 49.2500	6.8859e-04	1.4107e-01
49.2500 - 50.2500	6.7843e-04	1.3636e-01
50.2500 - 51.2500	6.6547e-04	1.3034e-01
51.2500 - 52.2500	6.7435e-04	1.3089e-01
52.2500 - 53.2500	7.1151e-04	1.3322e-01
53.2500 - 54.2500	7.1151e-04	1.3322e-01
54.2500 - 55.2500	6.1443e-04	1.1091e-01
55.2500 - 56.2500	5.9631e-04	1.0674e-01
56.2500 - 57.2500	5.6218e-04	9.9095e-02
57.2500 - 58.2500	5.0756e-04	8.6856e-02
58.2500 - 59.2500	5.0756e-04	8.6856e-02
59.2500 - 60.2500	5.2644e-04	8.6837e-02
60.2500 - 61.2500	5.3077e-04	8.6832e-02
61.2500 - 62.2500	5.2838e-04	8.5987e-02
62.2500 - 63.2500	5.1140e-04	7.9981e-02
63.2500 - 64.2500	5.1140e-04	7.9981e-02
64.2500 - 65.2500	5.0358e-04	7.7721e-02
65.2500 - 66.2500	4.8616e-04	7.2687e-02
66.2500 - 67.2500	4.8616e-04	7.2687e-02
67.2500 - 68.2500	4.7576e-04	7.0028e-02
68.2500 - 69.2500	4.5782e-04	6.5438e-02
69.2500 - 70.2500	4.5782e-04	6.5438e-02
70.2500 - 71.2500	4.1536e-04	5.8807e-02
71.2500 - 72.2500	3.1062e-04	4.2446e-02
72.2500 - 73.2500	3.1062e-04	4.2446e-02
73.2500 - 74.2500	3.0659e-04	4.1791e-02
74.2500 - 75.2500	2.5146e-04	3.2848e-02
75.2500 - 76.2500	2.5146e-04	3.2848e-02
76.2500 - 77.2500	2.5146e-04	3.2848e-02
77.2500 - 78.2500	2.4078e-04	3.0504e-02
78.2500 - 79.2500	2.3620e-04	2.9498e-02
79.2500 - 80.2500	2.3620e-04	2.9498e-02
80.2500 - 81.2500	2.3403e-04	2.9010e-02
81.2500 - 82.2500	2.2389e-04	2.6731e-02
82.2500 - 83.2500	2.2389e-04	2.6731e-02
83.2500 - 84.2500	2.2389e-04	2.6731e-02
84.2500 - 85.2500	2.1783e-04	2.5461e-02
85.2500 - 86.2500	2.1154e-04	2.4144e-02
86.2500 - 87.2500	2.1154e-04	2.4144e-02
87.2500 - 88.2500	2.1154e-04	2.4144e-02
88.2500 - 89.2500	1.7470e-04	1.9449e-02
89.2500 - 90.2500	1.5357e-04	1.6756e-02
90.2500 - 91.2500	1.5357e-04	1.6756e-02

Continued on next page

Analysis

Operator:AB
Sample ID: 1

Date:2013/2/12
Filename:

Report

Operator:ff
G:\Bouch\MN-Na.qps

Date:2013/2/12

DFT method Histogram continued

Half pore width [Å]	Pore Volume [cc/g]	Surface Area [m ² /g]
------------------------	-----------------------	-------------------------------------

Total Pore Volume data

Total Pore Volume

Total pore volume = 1.457e-01 cc/g for
pores smaller than 1268.3 Å (Radius)
at P/Po = 0.99239

Volume/Area summary

Surface Area Data

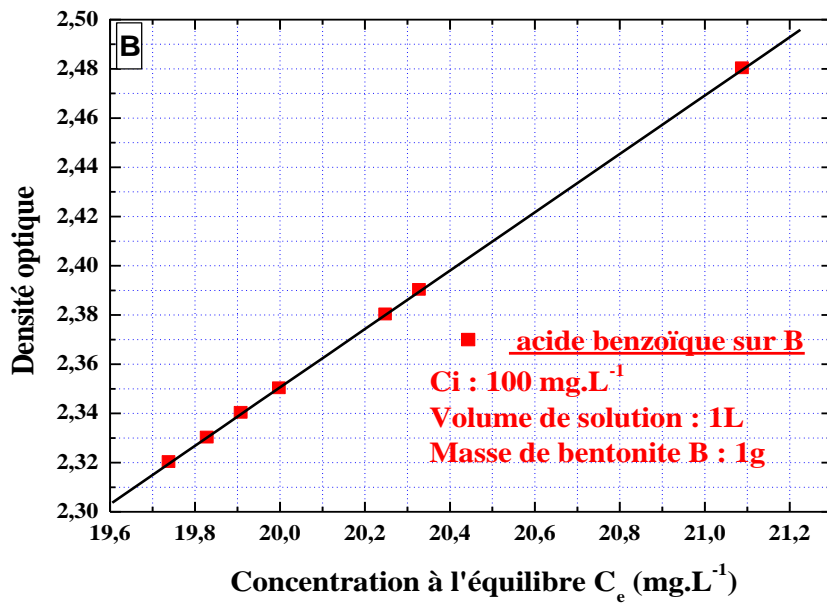
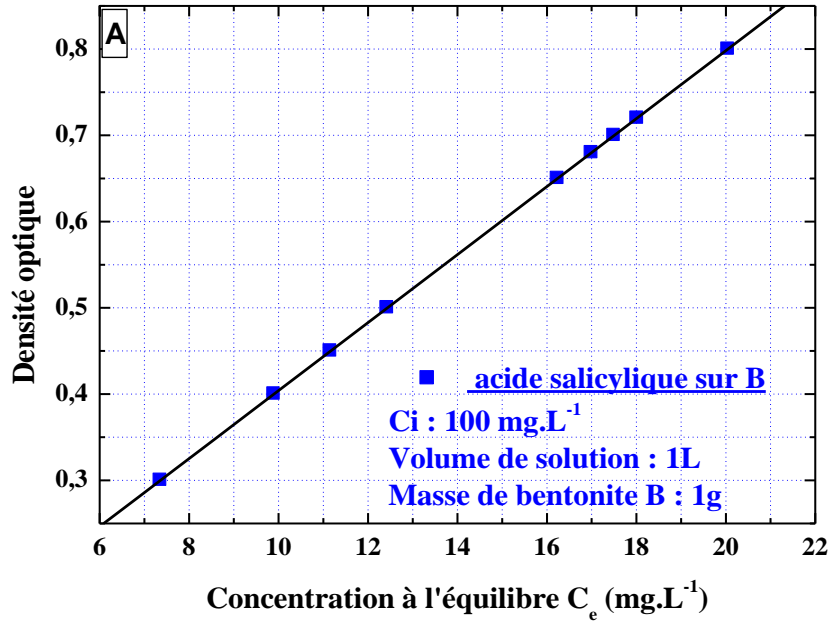
MultiPointBET	6.207e+01 m ² /g
t-method external surface area.....	5.978e+01 m ² /g
t-method micropore surface area.....	2.291e+00 m ² /g
NLDFT cumulative surface area.....	4.864e+01 m ² /g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1268.29 Å at P/Po =0.992389.....	1.457e-01 cc/g
t-method micropore volume.....	5.204e-04 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	3.797e-02 cc/g
SK method cumulative pore volume.....	3.815e-02 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume.....	1.284e-01 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius.....	4.695e+01 Å
HK method pore Radius (Mode).....	2.158e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	2.261e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode).....	2.376e+01 Å



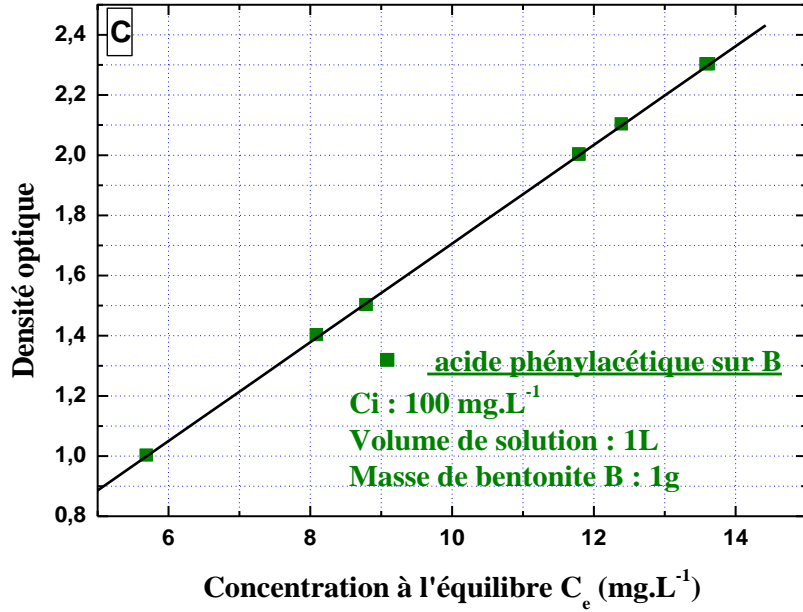
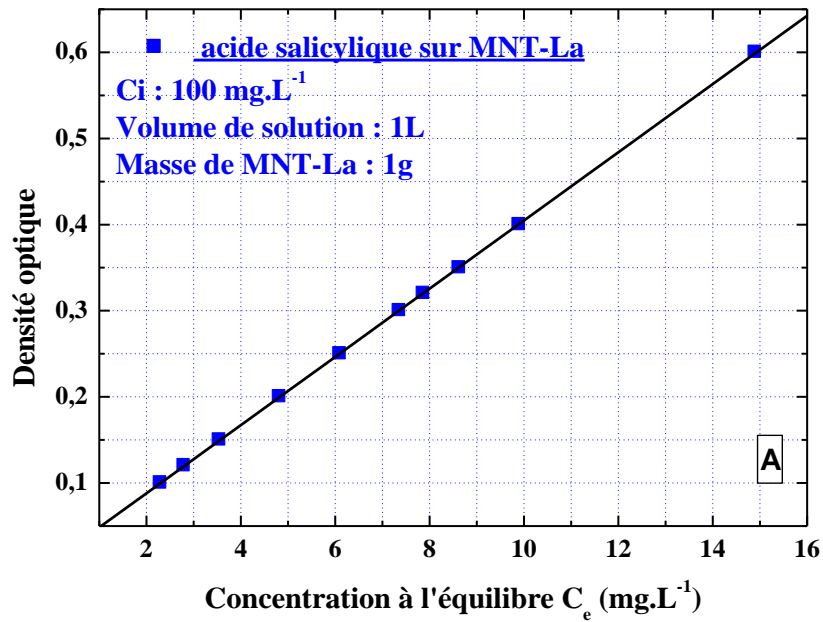


Figure 24 : a, b, c Densité optique de la solution acide à l'équilibre avec celle adsorbée sur la bentonite B



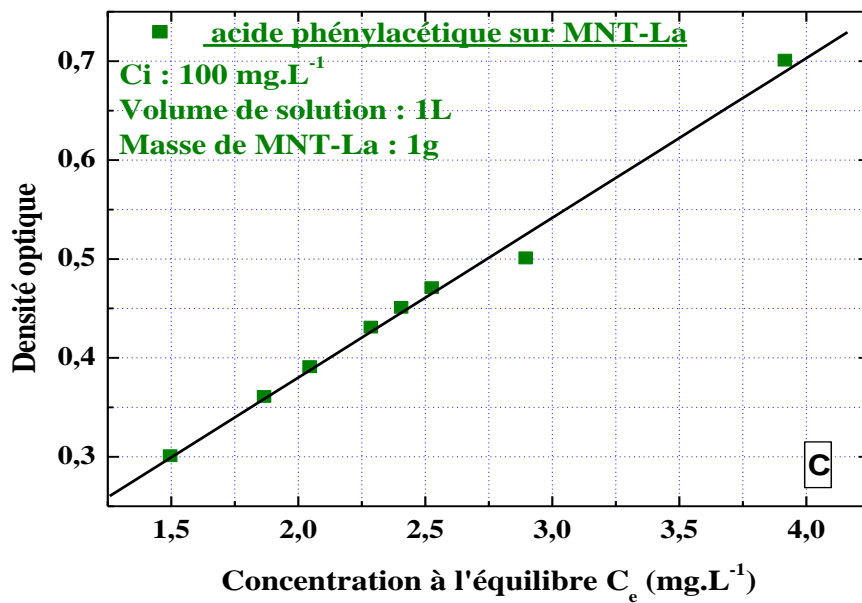
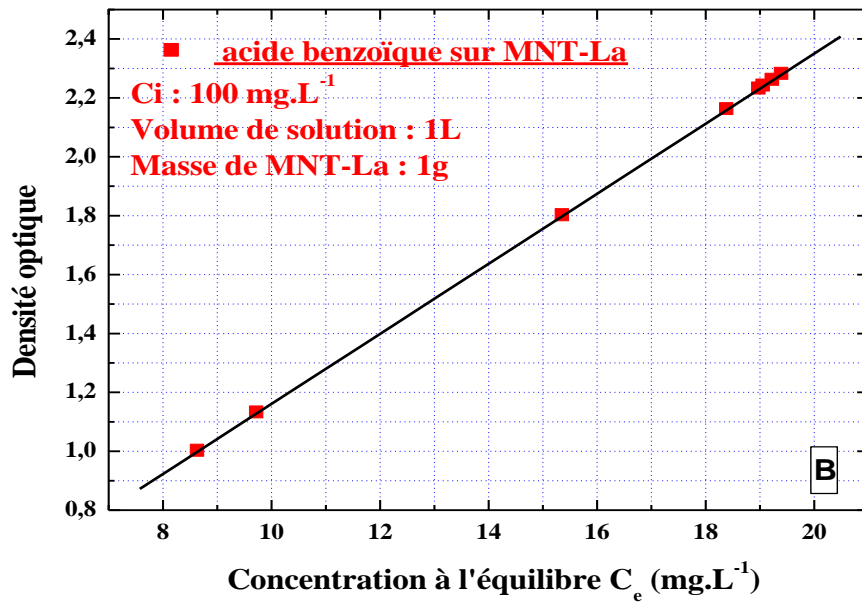


Figure 25 : a, b, c : Densité optique de la solution acide à l'équilibre avec celle adsorbée sur la MNT-La

Résumé :

Nous avons étudié l'adsorption des polluants acide salicylique ,phényle acétique et l'acide benzoïque qui sont d'origine d'une pollution industrielle (usines de pétrochimie, raffineries, papeteries) par la bentonite modifiée de Maghnia (ouest d'Algérie) et par la houille (Charbon provenant de les mines sud ouest de l'Algérie la zone de Bechar) sous deux formes brut et activées. On a évalué l'influence de paramètres réactionnels tels la masse d'adsorbant, temps d'équilibre et la température sur la quantité d'élimination des polluants .Les données cinétiques à l'équilibre montrent que la bentonite (modifiée) et la houille activée adsorbe les composées organiques. En effet, l'intercalation de la bentonite par les acides entraine une amélioration de la texture poreuse du matériau ce qui permet son utilisation dans l'adsorption des composés organiques. Les isothermes d'adsorption (langmuir et freundlich) indiquent que l'adsorption des composées organique par la houille et la bentonite a donné des résultats de manière favorable. Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation de la houille activées et la bentonite modifiée dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants organiques.

Mots clés : La bentonite ; la houille ; adsorption ; acide carboxylique ; Cinétique

Abstract :

We studied the adsorption of pollutants salicylic acid, phenyl acetic acid and benzoic acid which originated from industrial pollution (petrochemical plants, refineries, paper mills), modified bentonite from Maghnia (western Algeria) And coal (coal from mines, southwestern Algeria, the Bechar zone), in two forms, raw and activated. The influence of reaction parameters such as adsorbent mass, equilibrium time and temperature on the amount of pollutant removal was evaluated. Equilibrium kinetic data show that (modified) bentonite and activated coal adsorbs the organic compounds. Indeed, the intercalation of the bentonite by the acids leads to an improvement in the porous texture of the material, which allows its use in the adsorption of organic compounds. The adsorption isotherms (langmuir and freundlich) indicate that the adsorption of the organic compounds by coal and bentonite was given favorable results. The results obtained have shown the practical value of using activated coal and modified bentonite in the field of pollution control of water contaminated by organic pollutants.

Keywords: Bentonite; coal; adsorption; acids; Kinetic

درسنا امتصاص الملوثات حمض الساليسيليك، وحمض فينيل اسيتيك وحمض البنزويك تنبع من التلوث الصناعي (مصانع البتروكيماويات والمصافي والورق) بواسطة البنتونيت المعدلة من منطقة مغنية (غرب الجزائر) والفحم (الفحم من المناجم، جنوب غرب الجزائر، منطقة بشار)، في شكلين، الخام و المنشط . تم تقييم تأثير المتغيرات رد فعل مثل كتلة مدمص، وزمن التوازن ودرجة الحرارة على إزالة كمية الملوثات واظهرت البيانات الحركية أن البنتونيت المعدل والفحم المنشط تدمص المركبات العضوية بكثافة. وبالفعل، فإن إقحام من البنتونيت من الأحماض يؤدي إلى تحسين نسيج مسامي من مادة، والذي يسمح باستعماله في امتصاص المركبات العضوية. تشير (انجميور وفرونديتش) إلى أن الامتزاز المركبات العضوية من الفحم والبنتونيت أعطيت نتائج إيجابية. وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من القيمة العملية لاستخدام الفحم المنشط والبنتونيت المعدل في مجال معالجة المياه الملوثة بملوثات عضوية.

الكلمات الجوهرية: البنتونيت، الفحم الحجري، الامصاص، حمض، الحركية