

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE OUARGLA KASDI MERBAH

FACULTÉ DES SCIENCES ET DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Présenté par :
Siham Dali

Thème

**CARACTERISATION D'UNE ARGILE "KAOLIN" DE LA REGION
DE ANNABA POUR L'ADSORPTION DE PHENOL**

Dirigé par :

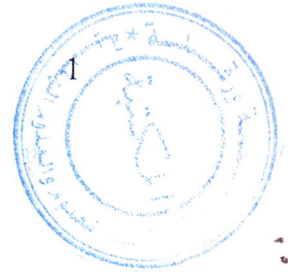
Belaid Ihaddaden
Med Lamine Sekirifa

Corrigé par:

S. Denit Président
M. Chaouki Examineur

Soutenu le : 19/09/2005

Année Universitaire:2004-2005



SOMMAIRE
INTRODUCTION.....(01)

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Les Argiles

1- INTRODUCTION.....(02)
2- ORIGINE.....(03)
3- STRUCTURE.....(03)
4-CLASSIFICATION.....(05)
 4-1- Les différents types de minéraux argileux.....(05)
 4-2- La famille des minéraux inter stratifiés.....(07)
 4-3- Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux....(07)
 4-4- Structure des différents types des
minéraux argileux.....(08)
5-LIAISON ENTRE LES FEUILLETS.....(12)
6-PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES.....(13)
 6-1-Propriétés Colloïdales.....(13)
 6-2- Structure.....(14)
 6-3- Ionisation.....(15)
 6-4- La capacité d'échange..... (17)
 6-4-1-L'origine de la CEC des argiles.....(17)
 6-4-2-Fixation Des cations.....(18)
 6-4-3-Fixation des anions.....(18)
 6-4-4-Fixation des molécules de
la phase dispersante.....(19)
7-TABLEAU COMPARATIF DE QUELQUES ESPECES
MINERALES.....(20)

CHAPITRE II : Kaolin

1-INTRODUCTION.....(21)
2- KAOLINITE.....(21)
 2-1-Caractéristiques physiques.....(22)
 2-2-Structure.....(23)
 2-3-Caractéristiques chimiques..... (23)
3-CLASSIFICATION DES KAOLINS ET PETROGENES....(24)

3-1 -Les kaolins d'origine primaire.....	(24)
3-1-1- L'altération météorique.....	(25)
3-1-2- L'altération hydrothermale.....	(25)
3-1-3- L'altération solfatarienne	(26)
3-2-Les kaolins d'origine secondaire	(26)
3-2-1- Les kaolins sédimentaires.....	(26)
3-2-2- Les ball clays, fireclays et Flint clays.....	(27)
3-2-3- Les sables kaoliniques	(27)
4-LES UTILISATIONS INDUSTRIELLES.....	(27)
5-FICHE DE DONNEES DE SECURITE	(29)
CHAPITRE III : Milieu Poreux	
1- INTRODUCTION.....	(32)
2- PROPRIETES DES MILIEUX POREUX.....	(32)
2-1- porosité ϵ	(32)
2-2-surface spécifique.....	(34)
2-3-Facteur de tortuosité τ	(34)
3-DESCRIPTION DE MILIEU POREUX.....	(35)
3-1- Le milieu poreux consolidé.....	(35)
3-2- Le milieu poreux non –consolidé.....	(35)
4-REGIME D'ECOULEMENT A TRAVERS DES MILIEUX POREUX.....	(35)
5-LOIS DES ECOULEMENT TRAVERS UN MILIEU POREUX	(36)
1). Loi de darcy.....	(36)
2). Loi de Reynolds.....	(36)
6-MODELE D'ECOULEMENT A TRAVERS LES MILIEUX POREUX.....	(37)
6-1- Modèle de KOZENY-CARMAN.....	(37)
6-2- Model de BURKE PLEUMER.....	(38)
6-3- Model d'ERGUN.....	(38)
7-PARTICULES EN SUSPENSION.....	(39)
8-TAILLE DES PARTICULES EN SUSPENSION.....	(39)
9-ANALYSE GRANULOMETRIQUE.....	(40)

9-1- Généralité.....	(40)
9-2- Méthode directe.....	(41)
9-2-1- Pied a coulisse.....	(41)
9-2-2 Methode de tamisage.....	(41)
9-3 - Méthodes indirectes.....	(43)
10-LE BROYAGE.....	(44)

CHAPITRE IV : ADSORPTION

1-GENERALITE.....	(45)
2-DEFINITION DE L'ADSORPTION.....	(45)
3-LA VITESSE DU PROCESSUS.....	(46)
4-LA REVERSIBILITE	(47)
5-LES DIFFERENTS TYPES D'ADSORPTION.....	(47)
5-1-Adsorption physique.....	(47)
5-2-Adsorption chimique.....	(48)
6-LES DIFFERENCES ENTRE LES TYPES D'ADSORPTION.....	(49)
7-CAPACITE DE L'ADSORPTION.....	(50)
8-LES PRINCIPAUX FACTEURS INFLUANT SUR L'ADSORPTION.....	(51)
9-LES PRINCIPAUX TYPES D'ADSORBANT.....	(58)
10-APPLICATION DE L'ADSORPTION.....	(61)
11-LA METHODE DE MESURE D'ADSORPTION.....	(62)
11-1- Méthode statique.....	(62)
11-2- Méthode dynamique.....	(62)
12-ISOTHERME D'ADSORPTION	(62)
12-1-Isotherme de Langmuir.....	(63)
12-2-Isotherme de Freundlich.....	(65)
12-3- L'isotherme de BET «Brumauer, Emmett, Teller ».....	(66)
13-DEFERENTS TYPES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	(67)

Chapitre I :

1- PREPARATION D'ECHANTILLON.....	(70)
2- ANALYSE GRANULOMETRIQUE.....	(70)
3-ACTIVATION PHYSIQUE "THERMIQUE".....	(71)
1-TAUX D'HUMIDITE.....	(71)
2- DETERMINATION DU PH.....	(72)
3-LA CONDUCTIVITE χ	(73)
4- DENSITE APPARENTE.....	(74)
5- SURFACE SPECIFIQUE.....	(74)
6- SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	(75)
4-CHOIS DE LA TEMPERATUR OPTIMAL.....	(82)

Chapitre II :

1- PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU PHENOL.....	(83)
2- Choix de méthode de dosage.....	(84)
Courbe d'étalonnage de Phénol.....	(85)
3-ACTIVATION CHIMIQUE D'ARGILE.....	(85)
3-1- Activation acide.....	(85)
3-2- Teste d'adsorption de phénol.....	(86)
4- ADSORPTION PHENOL-KAOLIN.....	(87)
4-1- Cinétique d'adsorption.....	(87)
4-2- Rôle de la concentration initiale de la solution sur l'adsorption.....	(89)
CONCLUSION.....	(91)

Liste des figures

N°	Désignation des figures	Page
01	Structure des phyllosilicates des argiles	11
02	Représentation schématique d'une structure des minéraux argileux	15
03	Image de Kaolin	21
04	Notion de feuillet, d'inter feuillet et de distance basale (d) pour un minéral de type 1:1.	22
05	La structure moléculaire de la Kaolinite	23
06	L'adsorption d'une substance croit avec la dimension des particules	56
07	Isotherme gaz-solide I	69
08	Isotherme gaz-solide II	69
09	Isotherme gaz-solide III	69
10	Isotherme gaz-solide IV	69
11	Isotherme gaz-solide V	69
12	Isotherme gaz-solide IV	69
13	Distribution de taille des particules de la Kaolin	71
14	Les spectres IR de Kaolin à 120°C	77
15	Les spectres IR de Kaolin à 140°C	78
16	Les spectres IR de Kaolin à 160°C	79
17	Les spectres IR de Kaolin à 180°C	80
18	Les spectres IR de Kaolin à 200°C	81
19	La courbe d'étalonnage du phénol $\lambda_{max} = 270^\circ\text{C}$	85
20	La courbe des résultats du teste	87
21	Cinématique d'adsorption phénol Kaolin	89
22	Effet de la concentration initiale de la solution.	90

LISTE DES TABLEAUX

N°	Désignation de tableau	page
01	Classification des phyllosilicates.	06
02	Comparatif de quelques espèces minérales.	20
03	Les termes nécessaires à des particules de densité et de diamètre différents pour chuter de 1 m dans une eau à 15°C.	40
04	Les principales différences entre modes d'adsorption.	49
05	Influence des groupements fonctionnels sur l'adsorption.	55
06	La granulométrie de la poudre d'argile (Kaolin).	70
07	La teneur en humidité.	72
08	Le pH de la solution à différentes température.	72
09	La conductivité à différentes températures.	73
10	Les surfaces spécifiques à différentes températures.	75
11	Principales bandes d'adsorption en IR d'une silice.	76
12	Propriété physiques du phénol.	83
13	La densité optique pour différentes concentration des solutions de phénol.	85
14	Les conditions expérimentale de teste.	86
15	Les résultats de teste.	87
16	Les conditions expérimentale de cinétique d'adsorption.	88
17	Les résultats de la cinétique d'adsorption.	88
18	Les conditions expérimentale.	89
19	Rôle de la concentration initiale de la solution sur l'adsorption.	90

INTRODUCTION :

La pollution de l'eau apparaît lorsqu'une substance chimique donnée est présente dans l'eau, mettant la vie ambiante en danger, ce qui implique que tout élément ou composant chimique qu'ils soient organiques ou minéraux et partiellement polluant, pour autant qu'il soit présent dans l'eau en concentration élevée.[01]

La pollution des eaux usées nécessite de mettre au point des techniques et des méthodes appropriées pour l'épuration des eaux usées. Ces méthodes doivent permettre d'élever la qualité d'eau et d'éliminer à un niveau minimal acceptable de polluant.

De ces méthodes, l'adsorption présente une efficacité pour l'élimination des matières organiques réfractaires.

L'adsorption en générale, est définie comme étant le déplacement des particules dans la phase fluide vers la surface de solides.

L'objectif de notre travail est d'améliorer la caractérisation physico-chimique de l'argile, qui est destinée essentiellement à l'adsorption des composés aromatiques (phénol) ; qui ont été considérés aujourd'hui comme des polluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces.

Cette étude comprend deux parties :

- Dans la première, on donne des généralités sur : Les argiles, La Kaolin, Les milieux poreux, L'adsorption.

La deuxième partie, représente l'étude expérimentale qui comprend : préparation de l'échantillon, analyse granulométrique, activation thermique, caractérisation des échantillons activés physiquement, activation chimique, tests d'adsorption, La cinétique d'adsorption.

Et enfin une conclusion générale.

étude bibliographique

étude bibliographique

étude bibliographique

1-INTRODUCTION

L'argile est une roche sédimentaire utilisée comme matière première depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom. [29]

A l'état de fines particules, les minéraux argileux sont les constituants de nombreuses formations géologiques et des sols particulièrement recherchés pour certains types de cultures. En outre, les argiles ont un rôle dans le domaine des pesticides.

De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO_2 et Al_2O_3 , connaissent un nouvel essor dans la construction, la céramique industrielle et artisanale, l'industrie pharmaceutique et la poterie.

La majorité des produits céramiques sont obtenus par frittage, généralement entre 900 et 1200°C. L'étape du frittage, essentielle au procédé de fabrication des céramiques, s'accompagne de la transformation des minéraux initiaux. Il s'agit de processus complexes, difficiles à appréhender en raison du caractère progressif et/ou transitoire de certaines transformations.

Les terres argileuses notamment kaolinitiques sont essentiellement utilisées pour la confection des matériaux de construction traditionnelle et moderne (briques, tuiles, carreaux, sanitaire) ainsi que pour la confection de nombreux articles de poterie.

2-ORIGINE

Il semblerait qu'à l'origine, la terre était une masse de matières en fusion, dont la surface en refroidissant s'est solidifiée en couche mince, comme la peau se forme à la surface du lait qui vient de bouillir. Lorsque la surface était encore liquide, les matières lourdes comme les métaux avaient tendance à s'enfoncer vers le centre, ce qui laissait en surface des matériaux d'une composition assez uniforme, qui se sont refroidis et durcis en formant ce que l'on appelle les roches ignées et les minéraux.

- Le NOYAU, épais d'environ 3.500 km, serait composé de fer et de nickel liquides.
- Puis vient une couche de nickel et de magnésium visqueux d'environ 2.800 km d'épaisseur, appelée le MANTEAU.
- Enfin, la croûte ou ECORCE, mince peau d'une épaisseur variant entre 10 et 70 km, se compose de trois couches solides :

1- la couche inférieure basaltique, qui forme le fond des océans, essentiellement constituée de magnésium et de silicium.

2-la couche supérieure granitique ou croûte continentale, à 75% de silicium et d'aluminium, ces deux oxydes étant les principaux éléments de l'argile.

3- la zone superficielle sédimentaire. [22]

3-STRUCTURE

Pour le géologue, "les minéraux argileux qui forment les roches argileuses ou argiles sont l'état superficiel des silicates de l'écorce terrestre ". Un toucher assez doux à l'état sec, une malléabilité à l'état humide, et une affinité pour l'eau se traduisant par le fait que le matériau sec happe à la langue. Pour l'agronome, l'ingénieur du génie civil et le physicien, "l'argile est constituée par l'ensemble des particules minérales ayant une taille inférieure à deux microns".L'argile est un produit fin, dont les constituants sont invisibles à l'oeil ou à la loupe, et très difficiles à distinguer au microscope.

Les argiles sont toutes des SILICATES simples ou complexes d'ALUMINIUM, MAGNESIUM et FER principalement. Il existe une grande variété d'argiles qui diffèrent par:

- leur structure moléculaire, cristalline.
- leur composition chimique.

La différenciation se fait essentiellement par diffractométrie aux rayons X, les autres analyses possibles telles que chimiques, thermiques différentielles, microscopie électronique, ne servant qu'à préciser telle ou telle caractéristique sur une argile donnée. En faisant traverser une couche mince du minéral par un faisceau de rayons X qui arrivent sous une incidence variable, on enregistre les angles de diffractions qui correspondent aux espaces inter réticulaires, c'est à dire à la dimension de la maille moléculaire. Chaque type d'argile est ainsi défini par la présence de pics sur les enregistrements, à des positions bien déterminées, par exemple $10,5 \text{ \AA}^\circ$ pour l'attapulgite, 7 \AA° pour la kaolinite, 10 \AA° pour l'illite, 12 \AA° pour la sépiolite. La plupart du temps, les différentes variétés ne se trouvent pas pures dans la nature, mais en mélange entre elles, contaminées par du sable, du calcaire (carbonate de calcium), de la dolomie (carbonate de calcium et de magnésium), des éléments trace, des matières organiques, etc. Ainsi, un échantillon recueilli dans le gisement peut contenir 23% de sable, 13% de calcaire, 9% d'hydroxyde de fer et 55% d'une fraction argileuse vraie, cette dernière étant composée de 1/3 de kaolinite, 1/3 d'illite et 1/3 d'inter stratifiés divers. L'analyse physique ou mécanique d'un sol définit comme "argile" la fraction granulométrique inférieure à deux microns. Or celle-ci contient, outre le minéral argileux proprement dit, des débris de quartz très fins (un à deux microns), de la silice plus ou moins hydratée, des oxydes de fer et d'alumine colloïdaux et des cristaux de calcaires très fins. Une ROCHE ARGILEUSE est une association de minéraux divers (sable, calcaires) parmi lesquels se trouvent un ou plusieurs minéraux argileux.

Un MINERAL ARGILEUX est une espèce minérale pure, à composition chimique définie, et aux propriétés fidèles.[22]

4-CLASSIFICATION [28]

4-1- Les différents types de minéraux argileux :

Selon le nombre de couche silicique ou aluminiques dans les feuillets élémentaires ainsi que le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique, peuvent conduire à une classification de ce composé.

Ainsi distinguera-t-on trois types de phyllosilicates notés :

- les minéraux de type 1:1 (ou T-O) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite. Avec de l'eau comme inter feuillet, l'équidistance basale est de 10,1Å; c'est le cas de l'halloysite.

- les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15Å selon le contenu de l'inter feuillet : l'équidistance basale varie de 9,2 à 9,3Å; exemple de la pyrophyllite. Avec un inter feuillet constitué de cations, l'équidistance de base est de 10 Å; exemple des micas. Avec des cations alcalins ou alcalino-terreux fortement solvates dans l'inter feuillet, l'équidistance basale varie de 14 à 15 Å; c'est le cas des vermiculites et des smectites.

- les minéraux de type 2:1:1(ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres ; exemple des chlorites.

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules	
1 : 1	kaolinite	kaolinites	dichite nacrite kaolinite métahalloysi- halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4Al_2Si_2O_5$ $(OH)_4 4(H_2O)$	
2:1	talc	serpentine	antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	
		pyrophyllite	pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	
		talc	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	
	smectite	smectites dioctaédriques	montmorillonite	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$	
		smectites trioctaédriques	saponite	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$	
	Vermiculites	vermiculite dioctaédrique	vermiculite dioctaédrique	$(Al,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	
		vermiculite trioctaédrique	vermiculite	$(Mg,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	
		micas	micas dioctaédrique	muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
			micas trioctaédrique	phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	2:1:1	chlorite	chlorite dioctaédrique	sudoite	$(Al_4Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$
chlorite trioctaédrique			espècesdifférentes	$(Mg,Fe...)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	

à voir le Tableau
Tableau N° 01: Classification des phyllosilicates. [28]

La plupart des groupes de minéraux argileux se divisent en deux sous-groupes principaux : les minéraux dioctaédriques et les minéraux trioctaédriques. La distinction entre les deux sous-groupes se fait à partir de la composition des couches d'octaèdres : si les six valences négatives du site octaédrique sont compensées par trois cations divalents tels que Fe^{2+} ou Mg^{2+} , la couche est dite trioctaédrique. Si la compensation est assurée par deux cations trivalents comme Fe^{3+} ou Al^{3+} , on a une structure dioctaédrique. Le tableau (N°01) donne en résumé, la classification des phyllosilicates.

4-2- La famille des minéraux inter stratifiés :

Un minéral inter stratifié régulier est formé de l'empilement régulier de feuillets de minéraux argileux simples différents. Dans ce cas l'empilement des différents types de feuillets se fait selon des séquences répétitives (par exemple A-B - A-B - A-B ...).

Un inter stratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est à dire si aucune séquence répétitive ne se dessine.

4-3- Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux :

Ces minéraux appartiennent à la famille de la sépiolite ou de la palygorskyte. Leurs structures ont des caractères communs avec celles des phyllosilicates, car leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet dans le sens de la largeur. Les couches tétraédriques sont continues et constituées de tétraèdres qui n'ont pas tous la même disposition. Les couches octaédriques, elles, sont discontinues. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque famille.

4-4- Structure des différents types des minéraux argileux :

a) la Kaolinite (1/1, $d=7\text{\AA}$).

Pas de substitution dans les couches. Le feuillet est neutre. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ses cristaux sont souvent grands (jusqu'à $15\ \mu\text{m}$).

b) les Illites (2/1, $d=10\text{\AA}$)

Association d'une couche octaédrique (alumineuse) et deux couche tétraédrique (siliceuses). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace inter foliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de K^+).

c) les Smectites (2/1, $d= 14\ \text{\AA}$).

L'empilement des feuillets est désordonné; chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Les substitutions d'atomes sont importantes. Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption des molécules variées (eau, cations, molécules organiques) au niveau de l'espace inter foliaire qui s'écarte ($d = 18\ \text{\AA}$). Les smectites, ou montmorillonites, sont généralement calciques, plus rarement sodiques. Elles sont formées dans les sols mal drainés plutôt alcalins. Les feuillets de smectites peuvent s'intercalés régulièrement ou irrégulièrement avec d'autres feuillets argileux, souvent illitiques. L'ensemble forme des inters stratifiés.

d) les Chlorites (2/1, $d= 14\ \text{\AA}$).

L'espace inter foliaire est garni par une couche composée de Mg et OH. L'Al est remplacé localement par le Fe. Les chlorites existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques; elles sont également formées pendant la diagenèse des roches sédimentaires. On les retrouve en éléments détritiques dans les sols sous climat peu agressif.

e) la Vermiculite (2/1, $d=12 \text{ \AA}$)

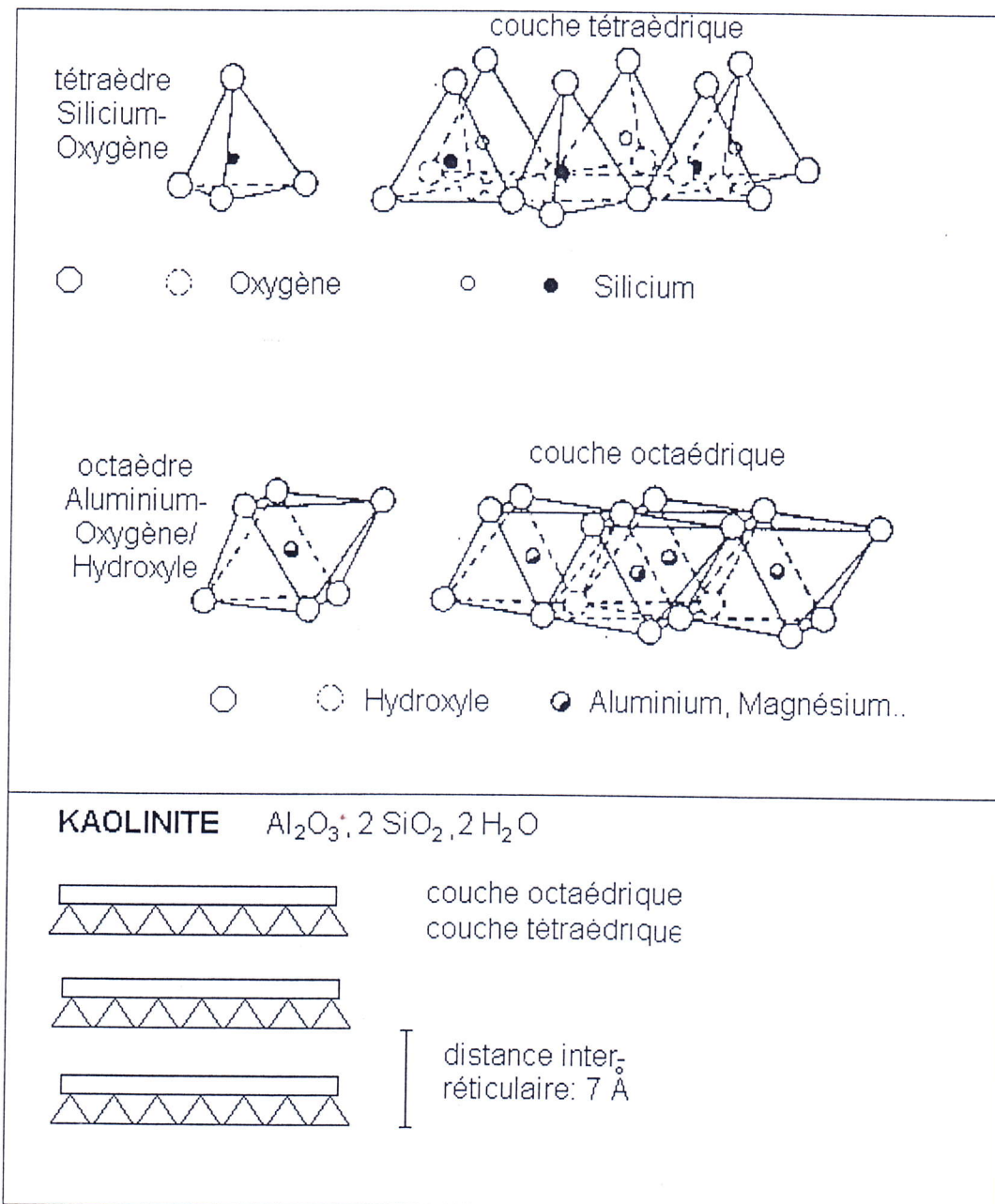
Fréquente dans les sols de la zone tempérée. La couche octaédrique contient du Fe et du Mg. La vermiculite est proche des illites et chlorite mais montre des propriétés gonflantes.

f) Les argiles fibreuses

Les feuillets sont discontinus et forment des rubans. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulgite ou paligorskite. On les trouve dans les milieux confinés.

g) la Glauconie

minéral vert ferrifère proche de l'illite exclusivement formé en milieu marin peu profond.



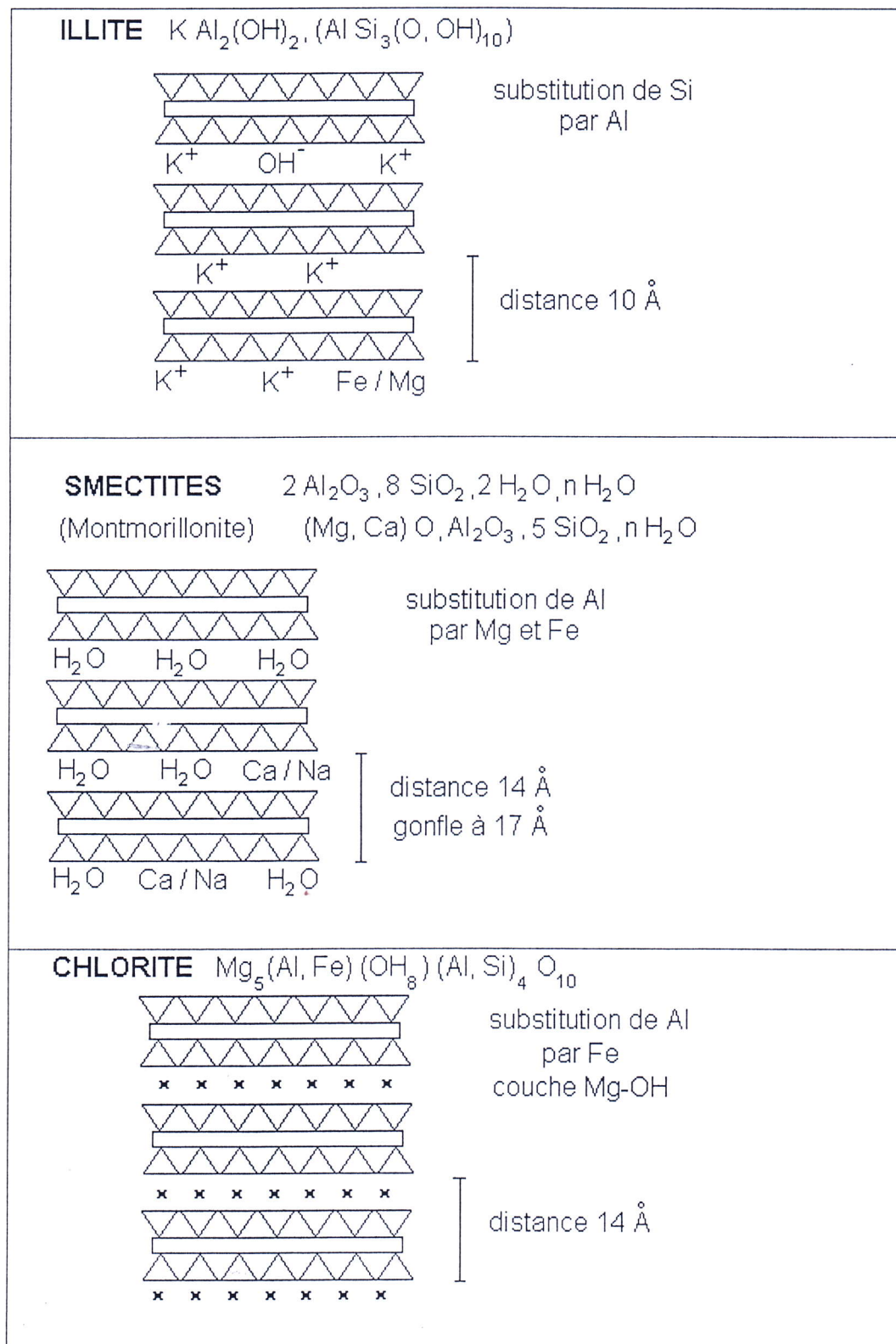


Figure N° 01: Structure des phyllosilicates des argiles. [23]

5- LIAISONS ENTRE LES FEUILLETS

Puisque les forces des liaisons déterminent la stabilité du cristal, en permettant l'association des feuillets, quelle est la nature de ces forces ?

Quand, dans un minéral, il y a substitution en couche octaédrique, cas de la montmorillonite, la liaison est si faible qu'elle se brise sous la simple action de l'eau.

Si on passe au contraire à des minéraux du type Kaolinite, on obtient une liaison assez rigide par l'intervention des ions hydrogène. En effet, le proton qui est à la surface du feuillet se trouve en présence des oxygènes de couche tétraédrique du feuillet suivant. Il subit alors l'attraction des oxygènes des deux couches, attraction qui se manifeste, malgré l'équilibre des charges, par la proximité des ions négatifs, Il ne faut pas oublier, en effet, que nous avons admis, comme il est logique de le faire, que chaque ion intervient par sa charge et, par conséquent, exerce une influence sur tous les ions qui l'entourent. Cette liaison par l'ion hydrogène est d'autant plus stable que les contacts sont plus étroits et, par conséquent, il existe une relation entre les forces reliant les feuillets l'un à l'autre et la régularité de leur organisation. Ainsi, une Kaolinite bien organisée s'ouvre plus facilement qu'une Kaolinite mal organisée.

Il faut également considérer les liaisons hydroxyles, bien que ces dernières n'existent pas dans les argiles proprement dites, mais dans des minéraux auxquels elles sont associées, en particulier des hydroxydes tels que l'hydrargillite. Dans ce cas, les ions hydrogène ne sont pas piqués au sommet des ions oxygène mais déplacés sur le côté si bien que, là encore, entre deux hydroxyles successifs, il existe une sorte de quadripôle entre les deux oxygène et les deux hydrogènes appartenant à des feuillets consécutifs. [02]

6-PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

6-1-Propriétés Colloïdales :

L'argile est un colloïde minéral, provenant de l'altération de la roche mère. Dans une suspension colloïdale, les granules du colloïde ou micelles sont constituées de très grosses molécules ou d'amas de petites qui diffractent la lumière. Elles sont animées de mouvements browniens. Les micelles d'argile sont entourées d'une couche dense de charges électriques négatives. Cette couche est elle-même entourée d'un nuage de plus en plus lâche de charges de signe contraire, constitué d'ions positifs adsorbés (adsorbé = fixé sur), le plus souvent ions H^+ et cations métalliques Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Dans l'état de dispersion (ou peptisation), le nuage d'ions entourant les micelles est très lâche, les ions sont très peu nombreux. Les charges électriques de même signe (négatif) entourant les micelles les contraignent à se repousser et se disperser dans tout le liquide. Celui-ci est trouble, car l'argile et l'eau, en mélange homogène, ne peuvent se séparer. Mais si l'on introduit un acide, qui libère des ions H^+ , ou un sel de calcium, qui libère des ions Ca^{++} , ces ions positifs repoussent vers les micelles les ions positifs qui les entouraient. Ceux-ci, venant s'y accoler, neutralisent les charges négatives des micelles, qui peuvent alors s'agglutiner et se déposer. C'est la floculation, ou précipitation : les micelles argileuses se regroupent et se séparent aisément de l'eau. A l'inverse, un apport de bases libère des ions OH^- , et provoque la dispersion, car ces ions négatifs éloignent les cations des micelles. Ces deux états, dispersion et floculation, sont donc réversibles. L'argile floculée peut se disperser à nouveau, si elle perd ses ions floculants. Sauf en cas de cuisson au four, dite peptisation ou coagulation. Tous les cations n'ont pas le même pouvoir floculant dans les sols argileux. Parmi les cations métalliques du sol, Na^+ , K^+ et NH_4^+ sont monovalents. De plus, ils sont, surtout Na^+ , entourés d'une couche d'eau importante. En présence d'eau douce, le sodium agit sur l'eau pour former de la soude, base forte très dissociée, de sorte que la quantité d'ions OH^- s'élève, ce qui rend le milieu alcalin, et disperse l'argile. Le sodium a donc une action dispersante. [22]

Néanmoins, l'excès de sodium floccule l'argile, les boues d'un fleuve précipitent au contact de l'eau de mer. En revanche, Ca^{++} et Mg^{++} sont bivalents, et entourés d'une faible couche d'eau, (surtout Ca^{++} , Mg^{++} est nettement plus hydraté), ils assurent donc une floculation énergique de l'argile. Ainsi le chaulage ou amendement calcaire des sols argileux est-il obtenu par l'apport de chaux. Base faible, peu dissociée, celle-ci donne peu d'ions OH , et ses cations Ca^{++} flocculent facilement l'argile.

6-2- Structure :

La plupart des minéraux argileux sont en formes de feuilles, d'où leur nom de phyllites ou phyllosilicates. D'autres minéraux argileux, les pseudo-phyllites, sont dits fibreux, car ils sont composés de rubans alternants en brique creuse. Un minéral de structure phylliteuse se présente sous forme d'une poudre fine, dont les particules sont très petites, de 0,01 à un micron. Chaque particule, nommé cristal ou phyllite (feuille), de forme hexagonale ou irrégulière, est constituée d'un empilement de quelques dizaines ou centaines de feuillettes. La constitution chimique, l'épaisseur (de l'ordre du nanomètre) et l'écartement de ces feuillettes (selon l'état d'hydratation, sept à vingt angströms, un $\text{A}^\circ = 1$ millionième de millimètre) définit le type minéral de l'argile, et ses propriétés. La structure des feuillettes est déterminée par l'arrangement des oxygènes et des hydrogènes, de taille très supérieure à celle des cations, ces derniers pouvant se situer dans deux types de cavités, tétraédriques et octaédriques. Ainsi, le feuillet est-il formé par la répétition horizontale d'unités élémentaires en couches planes : couches de tétraèdres à coeur de silicium et couches d'octaèdres à coeur d'aluminium. Les atomes de silicium partageant leurs quatre charges positives avec quatre atomes d'oxygène (très fortes liaisons de la couche de silice avec ses deux couches externes d'alumine dans les smectites), et les atomes d'aluminium liés à six oxygènes et groupements OH , ou oxydriles (liaisons assez fortes des OH de la couche d'aluminium d'un feuillet de kaolonite avec la couche de silice du feuillet suivant). [22]

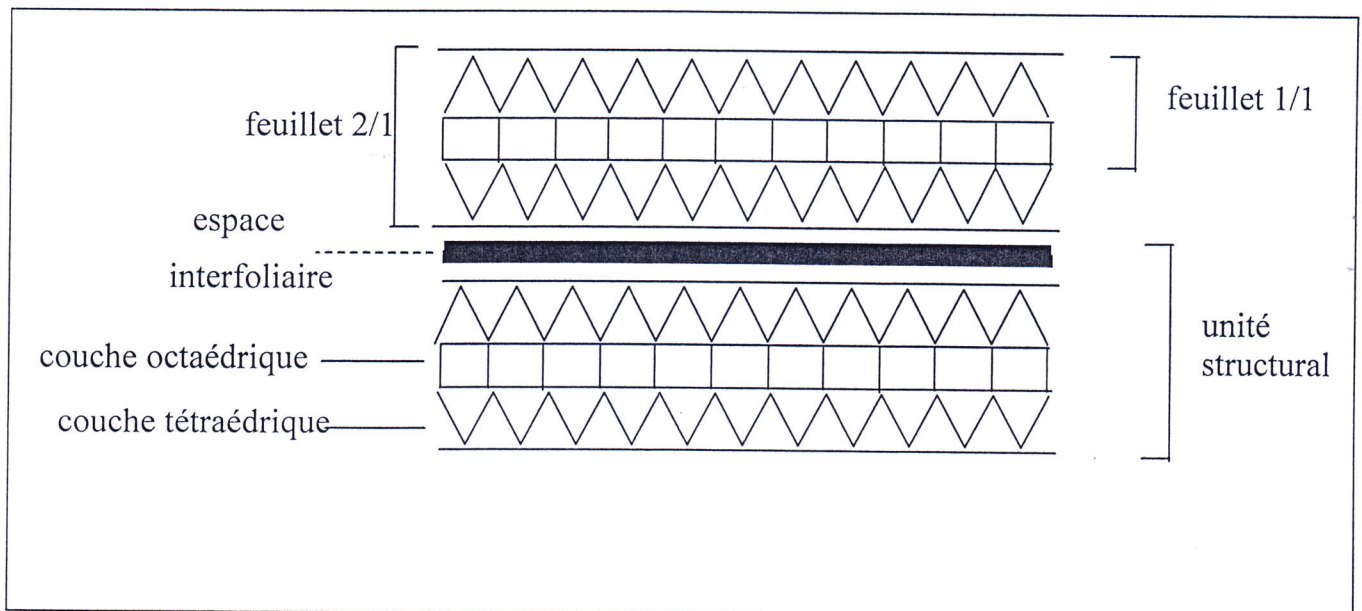


Figure N° 02: Représentation schématique d'une structure des minéraux argileux

Couche: formée par l'empilement de plans associés par exemple ; couches tétraédriques et octaédriques.

Plan : un plan d'atomes.

Feuillet : empilement articulé de couches, par exemple :

- Feuillet 1/1 : une couche tétraédrique plus une couche octaédrique.
- Feuillet 2/1 : une couche octaédrique entre deux couches tétraédrique.

Espace interfolier : l'espace que se trouve entre les feuillets, il peut être vide mais contient le plus souvent des cations, secs ou hydratés, des groupes hydroxydes.

Unité structurale : association d'un feuillet et d'un espace interfolier. [02]

6-3- Ionisation :

Les charges négatives des micelles d'argile ont une double origine :

- Les valences non satisfaites à la périphérie des micelles : soit aux extrémités des feuillets (atomes d'oxygène), soit sur les surfaces extérieures plates (groupements OH des feuillets de kaolonite).
- les "substitutions" : les atomes de silicium et d'aluminium des feuillets peuvent être remplacés par des atomes de valence plus faible.

Ainsi, dans les smectites bedeillitiques, le remplacement en position tétradrique, d'atomes de silicium (Si^{4+}) par des atomes d'aluminium (Al^{3+}), génère l'apparition d'une charge négative non compensée d'un atome d'oxygène. Dans les smectites montmorillonites : la permutation partielle ou totale des ions aluminium, en position octaédrique, par le fer, le magnésium, le calcium, le manganèse, le zinc, ou le nickel ($2+$), crée des charges négatives à l'intérieur des feuillets. L'espace interlamellaire compris entre deux feuillets consécutifs rassemble alors des cations qui neutralisent l'excès de charges négatives du feuillet. Les minéraux qui contiennent dans la couche octaédrique des ions trivalents sont dits dioctaédriques, ceux qui contiennent des ions divalents sont dits trioctaédriques. Les micelles portent néanmoins quelques charges positives, à certains points de rupture des couches, ou lors de dissociations d'ions OH^- (sur les couches externes d'alumine de la kaolinite, par exemple). Ces charges jouent un rôle important dans la fixation de certains anions, notamment les anions phosphoriques. La localisation et l'abondance des charges varient d'un type d'argile à un autre. La Kaolinite n'offre aucune substitution : elle ne présente de charges négatives qu'en bordure des feuillets, et sa capacité de fixation est faible. La Smectite montmorillonite a des substitutions dans la couche d'alumine, et ses feuillets, faiblement liés, peuvent s'écarter de 14 à 20 angströms : sa capacité d'échange et de fixation est élevée (dix à quinze fois plus élevée que celle de la kaolinite), les ions pouvant se fixer et s'échanger sur les surfaces extérieures, mais aussi intérieures, des feuillets. L'Illite, du fait de substitutions dans la couche de silice, à des feuillets énergiquement serrés, entre lesquels certains ions peuvent se fixer, mais sans pouvoir s'échanger (ions potassium "rétrogradés"). Sa capacité n'est que le double de celle de la kaolinite.[22]

6-4- La capacité d'échange :

Les échanges ioniques jouent un rôle important dans l'évolution de la composition chimique des eaux naturelles, lorsque le rapport solide/liquide n'est pas voisin de zéro. Le rôle de ces échanges est sensible surtout lorsque les solutions aqueuses sont diluées.

6-4-1-L'origine de la capacité d'échange cationique "CEC" des argiles : [24]

Ce sont des polymères bi dimensionnels composés de deux couches :

- tétraèdres de silicium entourés d'oxygène
- octaèdre de cations métalliques entourés d'hydroxyles Le tétraèdre est lié par oxygènes communs à l'octaèdre. Pour les 4 O entourant Si dans le tétraèdre, 3 sont communs aux autres tétraèdres (structure bidimensionnelle) et 1 est commun avec l'octaèdre. Ce dernier oxygène est une liaison en attente vers l'octaèdre et doit être pris en compte dans les comptes de charges négatives de l'octaèdre.

Pour les argiles, il existe deux types de sites :

- Les sites dus à un déficit de charge dans le réseau cristallin. Substitution de silicium par de l'aluminium (Si^{4+} par Al^{3+} ou bien par Fe^{3+}) crée par exemple un déficit de charge octaédrique et parfois tétraédrique. Ceci constitue la source principale de sites d'échanges cationiques.
- rupture des liaisons (liaisons en attente) en bordure du cristal.

Pour les kaolinites, il n'y a pas de déficit de charge. La CEC est donc liée aux phénomènes de bordure de cristal. La CEC sera donc faible et directement liée à la granulométrie de l'argile. Pour des minéraux de grande taille, peu d'effet de bordure, la CEC sera très faible. En revanche, pour des minéraux très petits, la CEC sera moins faible.

Les argiles gonflantes (notamment les smectites) développent une forte CEC.

La capacité d'échange cationique représente la quantité totale et maximale de cations susceptibles d'être échangés à un PH donné. Ces cations sont les suivants : $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Al}^{+++} + \text{H}^+$. Il existe également une capacité d'échange anionique. Cette capacité est exprimée en moles de charges échangeables par 100 gramme de sol ou d'argile. La même notion s'exprimait en unités de milliéquivalent par 100 grammes (meq / 100 g).

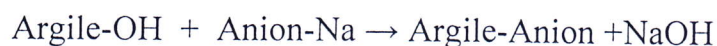
Pour la mesure de la CEC en utilisant des cations très énergiquement fixés à partir de solutions légèrement acides ou voisines de la neutralité. La méthode la plus couramment utilisée consiste à saturer avec de l'ammonium, à partir d'une solution d'acétate de ce cation, l'argile à étudier. L'excès de solution est déplacé par un lavage à l'alcool et on détermine l'ammonium fixé par distillation en milieu alcalin.

6-4-2-Fixation Des cations :

Aux faible PH, la concentration des $[\text{H}^+]$ est élevée, ce qui est due a l'introduction des $[\text{H}^+]$ avec les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant chargé négativement, donc après il y a une répulsion électrostatique entre les cation, et la surface qui acquis une charge positive. Ce qui diminue le pH et augmente le taux d'adsorption. A pH élevé on a la surface chargé négativement et l'élément demeure chargé positivement $[\text{cation-OH}]^+$. [01]

6-4-3-Fixation des anions :

Si le phénomène de fixation des cations est très général, il existe aussi un phénomène d'échange d'anions que l'on peut schématiser en écrivant :



Ce phénomène semble donc comparable à la fixation des cations ; mais l'expérience montre que seuls certains anions sont fixés. Il faut toutefois que les conditions soient bien précisées. Si le minéral argileux n'est pas absolument pur et s'il a fixé des hydroxydes même amorphes, il se produit à la limite de ceux-ci et de manière systématique un phénomène d'échange dont le mécanisme a été esquissé par l'équation d'équilibre précédente.

Par contre, avec les minéraux phylliteux purs, seuls les anions poly fonctionnels sont adsorbés ; c'est le cas des phosphates, arséniate et d'un certain nombre d'anions organique.[02]

6-4-4-Fixation des molécules de la phase dispersante:

Les molécules non polaires telles que l'azote ou des molécules aliphatiques du carbone peuvent se trouver adsorbées mais uniquement sur les surfaces externes des minéraux. Au contraire, l'eau et les molécules organiques dont la polarité est due à des fonctions affines pour l'eau, en particulier des groupements hydroxyles, peuvent séparer les feuillets de certaines espèces et révéler ainsi nue surface interne.

Le comportement des minéraux phylliteux se trouve, là encore, déterminé par la composition cristallographique. Nous distinguerons trois catégories.

➤ **Les minéraux ayant un déficit de charge compensé par des Cation**, ce qui est le cas du groupe des minéraux 2/1.

➤ **Les minéraux où les déficits de charge dus à des substitutions**

Dans le réseau sont composés par des excès de charges liés à d'autres substitutions dans le réseau. Ce cas concernant le comportement des corps non cristallisés faisant appel à propriétés différentes.

➤ **Les minéraux où il n'y pas de déficit de charge**, tels que laKaolinite ou la pyrophyllite.[02]

7-TABLEAU COMPARATIF DE QUELQUES ESPECES MINERALES

	KAOLINITE	ILLITE	SMECTITE
SiO ₂	44,81 à 46,90 %	49,26 à 54,09 %	45,12 à 57,55 %
Al ₂ O ₃	37,02 à 37,82 %	24,90 à 28,97 %	15,96 à 28,24 %
Fe ₂ O ₃	0,27 à 0,92 %	0,78 à 6,20 %	0,06 à 6,35 %
FeO	0,06 à 0,11 %	0,57 à 1,70 %	0,30 à 0,95 %
MgO	0,24 à 0,47 %	2,00 à 4,48 %	2,32 à 6,53 %
CaO	0,13 à 0,52 %	0,00 à 0,69 %	0,50 à 3,28 %
K ₂ O	0,49 à 1,49 %	6,08 à 7,98 %	0,11 à 0,60 %
Na ₂ O	0,05 à 0,44 %	0,13 à 0,33 %	0,04 à 2,75 %
TiO ₂	0,18 à 1,26 %	0,05 à 1,02 %	0,10 à 0,32 %
H ₂ O ⁻	0,61 à 1,55 %	3,22 %	14,81 à 15,77 %
H ₂ O ⁺	12,18 à 14,27 %	6,03 à 7,88 %	7,46 à 8,53 %

Tableau N° 02 :Etude comparatif de quelques espèces minérales.[22]

ILLITE : faiblement dosée en alumine (9%), tendance calcique (14%), riche en fer (près de 9%), à bon pouvoir d'absorption (environ 25%) et faible pouvoir d'adsorption (moins de 10 meq /100 g), donc excellente anti-œdémateuse mais peu reminéralisante.

MONTMORILLONITE (FAMILLE DES SMECTITES) : Forte concentration en silice (54,67%), très fort pouvoir adsorbant qui varie de 80 à 150 meq /100 g, à pouvoir d'absorption plus faible (environ 20%), donc très reminéralisante et détoxiquante.[22]

1-INTRODUCTION

Le mot "Kaolin", ou plus précisément "Kao Ling", est d'origine Chinoise. Il signifie littéralement "haute colline". Cette matière première entrant dans la fabrication des porcelaines chinoises, était extraite d'une colline proche de King Te Ching. Les premières traces d'exploitation de cette matière argileuse en France, que l'on n'appelait pas encore kaolin.

Le kaolin est une roche argileuse blanche, friable, essentiellement composée de kaolinite. C'est aussi un minerai.[29]

G .Delafosse a pu le premier à définir la composition chimique correcte de Kaolinite.[02]

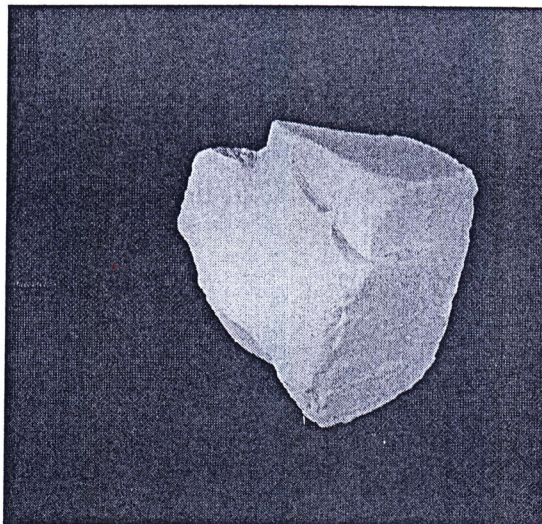


Figure N°03: Image de Kaolin. [29]

2- KAOLINITE [29]

$\text{Al}_4 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$: silicate d'alumine hydraté.

$\text{Si}_4 \text{O}_{10} [\text{Al}_4 (\text{OH})_2]$: silicate basique.

Classe : silicate.

Sous classe : phyllosilicates.

Série : 1/1 ou Te Oc.

Sous-série : dioctaédrique

- Pas de substitution en couche tétraédrique
- Pas de substitution en couche octaédrique

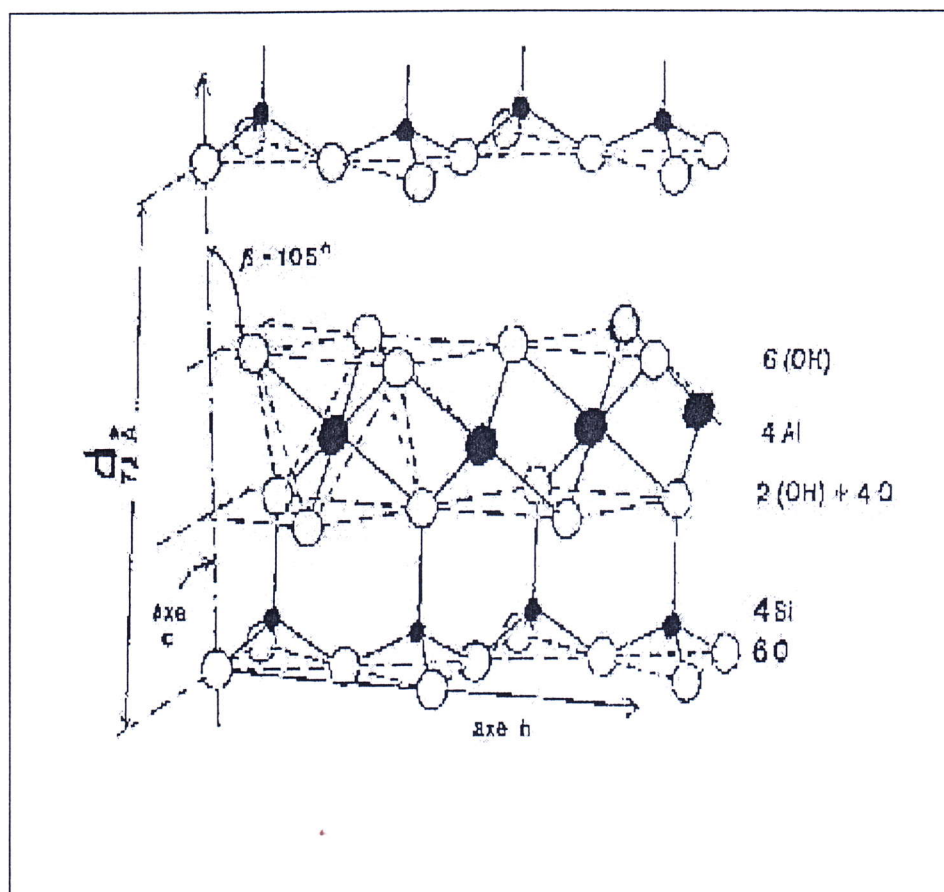


Figure N°4: Notion de feuillet, d'inter feuillet et de distance basale (d) pour un minéral de type 1:1 (groupe de la kaolinite).[28]

2-1-Caractéristiques physiques : [29]

Couleur : blanche, parfois avec des teintes rouge, brune, jaune, verte.

Transparence : transparente à translucide.

Systèmes cristallins : triclinique ou monoclinique.

Habitus : Les cristaux sont très rares et apparaissent généralement en masse compacte, grenue ou terreuse d'allure argileuse.

Toucher : onctueux.

Dureté : 1 - 1,5.

Densité : 2,6.

Trace : blanche.

2-2-Structure :

La kaolinite est constituée d'une couche tétraédrique et octaédrique. La couche tétraédrique est formée par la liaison de tétraèdres SiO_4 dans un arrangement hexagonal. La base des tétraèdres est approximativement coplanaire, et leurs sommets pointent dans la même direction.

Les oxygènes apicaux sont liés à des ions (OH^-) localisés par dessus le centre des hexagones pour former la couche octaédrique. La couche octaédrique est formée par des octaèdres de $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$. L'aluminium, est l'élément le plus courant en position octaédrique. Les couches successives tétraédriques et octaédriques sont superposées de façon à former la structure de la kaolinite.[29]

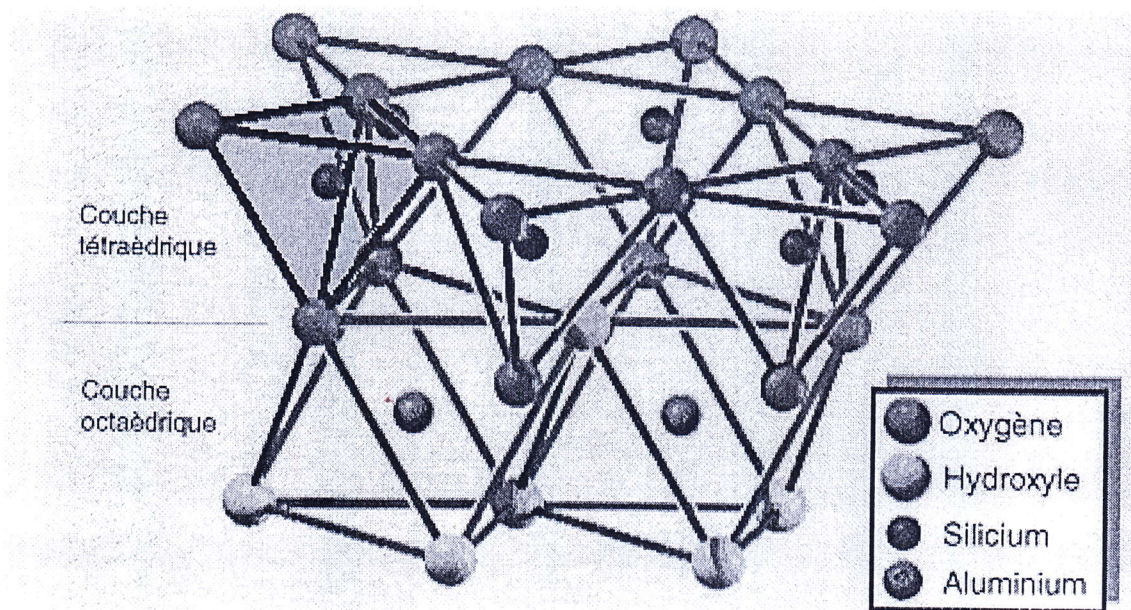


Figure N°05 : La structure moléculaire de la kaolinite.[29]

2-3-Caractéristiques chimiques :

- Fusibilité entre (1730 et 1785°C).
- Peu attaqué aux acides excepté l'acide fluorhydrique.
- Chimiquement inerte de pH 4 à 9.
- La formule de la kaolinite en terme d'oxydes est : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- Soit la formule théorique : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,5 \%$, $\text{SiO}_2 = 46,5 \%$, $\text{H}_2\text{O} = 14 \%$.

La composition chimique de la kaolinite est sujette à de petites variations. Les analyses montrent qu'une petite quantité des ions peuvent se substituer dans la structure, mais les limites de substitution ne peuvent pas être facilement définies. La kaolinite a une faible capacité d'échanges de cations ($\sim 10\text{meq}/100\text{g}$) en comparaison avec les autres argiles (illite : $20\text{ meq}/100\text{g}$; montmorillonite : $100\text{meq}/100\text{g}$; halloysite : $40\text{ meq}/100\text{g}$). Cependant sa capacité d'échange d'anions est plus grande, et peut être attribuée à la présence d'ions OH^- à l'extérieur des feuillets. La capacité de la kaolinite à fixer les ions phosphates est d'une grande importance en pédologie.

La kaolinite possède peu ou pas d'eau de surface adsorbée. Entre 400 et $525\text{ }^\circ\text{C}$, elle perd son eau de constitution. Entre 650 et $800\text{ }^\circ\text{C}$, elle perd toutes les molécules d'eau et les ions OH^- . Elle se transforme alors en méta-kaolinite. Au-delà de $800\text{ }^\circ\text{C}$, sa structure est perturbée et ne peut plus être reconstituée par réhydratation.

3-CLASSIFICATION DES KAOLINS ET PETROGENES[29]

La classification des kaolins est soumise à de nombreuses discussions, cependant, en fonction de leur genèse, on distingue deux origines : primaire et secondaire.

3-1-Les kaolins d'origine primaire :

Ils correspondent aux kaolins qui se sont développés in situ par l'altération des minéraux tels que le feldspath ou les autres silicates d'alumine pour donner de la kaolinite. On distingue deux formes d'altération primaire : l'altération météorique et l'altération hydrothermale. Leur classification a été adaptée en fonction de leur origine.

3-1-1-L'altération météorique :

C'est un phénomène omniprésent mais qui acquiert son maximum d'intensité sous les climats tropicaux humides chauds. Actuellement dans les zones équatoriales, où il existe de très fortes précipitations. La décomposition des feldspaths et des autres silicates alumineux, peut être rapide. De même, d'autres argiles et shales peuvent aussi s'altérer rapidement en une mixture de kaolinite et de quartz. Le processus d'altération s'effectue selon la réaction :



Feldspaths potassiques + eau \implies Kaolinite + Silice + potasse



Illite + eau \implies Kaolinite + potasse

La profondeur d'altération peut varier de quelques mètres à une centaine de mètres dans des circonstances exceptionnelles. Les minéraux ferromagnésiens comme la biotite perdent le fer qu'ils contiennent durant l'altération. Cette libération de fer colore le matériel altéré en brun, rouge, rose ou jaune, en fonction du minéral formé. Cette coloration déprécie la valeur commerciale du kaolin. Notons que si l'altération est plus poussée la kaolinite peut donner de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), par lessivage de la silice.

3-1-2-L'altération hydrothermale :

L'altération hydrothermale signifie altération des roches par la circulation de fluides chauds. La chaleur peut provenir du refroidissement d'une large masse intrusive (un granite), par des circulations profondes d'eau chaude, ou par une accumulation anormale d'éléments radioactifs. La fracturation et la perméabilité jouent un rôle important en permettant la circulation des fluides et l'altération de l'encaissant. Les roches les plus favorables à la kaolinisation sont les granites leucocrates (granite contenant peu de minéraux ferro-magnésiens).

Le processus a lieu suivant les équations chimiques suivantes :



Feldspaths potassiques + eau \implies Kaolinite + Silice + Potasse



Plagioclase acide + eau \implies Kaolinite + Silice + Soude

Outre la kaolinisation, les roches mères altérées ont pu aussi subir d'autres types d'altérations hydrothermales (greisenisation, séricitisation, tourmalinisation).

3-1-3-L'altération solfatarienne:

Ce type d'altération est typique des stades finaux du volcanisme acide. Les formations volcaniques acides sont altérées par le passage des fumerolles et eaux chaudes. Le résultat en surface est la formation de solfatares. C'est une variante de l'altération hydrothermale.

3-2-Les kaolins d'origine secondaire :

Les kaolins d'origine secondaires sont déposés en sédiments par les eaux douces. Il y a une large étendue de type de kaolins dans les roches sédimentaires, mais on peut les classer dans trois groupes : les kaolins sédimentaires (sensu-stricto) ; les ball clays, fireclays et find clays ; les sables kaoliniques.

3 2-1-Les kaolins sédimentaires :

Ils englobent 60 % de la production des kaolins. S'ils sont suffisamment blancs, ils peuvent être utilisés pour la fabrication du papier. A l'origine, ces kaolins sont primaires, puis ils sont remaniés, transportés, et déposés sous forme de sédiments, pour donner des kaolins sédimentaires.

3-2-2-Les ball clays, fireclays et Flint clays :

Les ball clays sont principalement utilisées en céramique. Elles sont déposées dans des lacs d'eau douce, ou dans les plaines alluviales, et fréquemment associées aux lignites. Les fireclays correspondent à des argiles réfractaires. Elles sont associées en Grande Bretagne, aux charbons carbonifères. Les flints clays sont des argiles à silex, elles se forment par déssilicification et recristallisation de la silice ou par métamorphisme régional.

3-2-3-Les sables kaoliniques:

La plupart des kaolins mondiaux sont extrait de sables, contenant au moins 20 % de kaolin. Le plus souvent les sables sont valorisés pour des utilisations industrielles. Les sables kaoliniques proviennent de l'altération in situ des feldspaths des arkoses ; par percolation des eaux souterraines, et ils sont déposés sous forme d'une mixture de kaolin et de sables.

4-LES UTILISATIONS INDUSTRIELLES

4-1-La céramique :

Il entre dans un proportion variant de 10 à 60 %, dans les pâtes cuisant blanc : faïences fines, vitreous, grès sanitaires et porcelaine. Il est recherché pour sa blancheur.

4-2-Les fibres de verre :

Le kaolin peut contenir jusqu'à 40 % d'alumine, qui est recherché pour la fabrication des fibres de verres. Le kaolin remplace alors les feldspaths ou les feldspathoïdes. Il permet ainsi, d'obtenir des verres à faible teneur en alcalins. Il présente d'excellentes caractéristiques mécaniques. La fusion est obtenue par adjonction de calcium, magnésium et de bore.

4-3-Les plastiques :

En charge, afin d'obtenir des surfaces plus lisses et une meilleure résistance aux acides. Dans les PVC, pour augmenter leur durabilité.

4-4-Les ciments blancs :

Le kaolin dépourvu d'oxydes de fer, permet d'obtenir des sables blancs. Il apporte l'alumine nécessaire. Il faut néanmoins combler le déficit en silice par l'adjonction de sables siliceux.

4-5-Les peintures :

Le kaolin permet d'améliorer : l'opacité de la peinture, grâce à la forme lamellaire des cristaux de kaolinites ; et le pouvoir suspensif. Les kaolins grossiers donnent un fini mat, tandis que les plus fins donnent des peintures brillantes.

4-6-Le papier :

En charge et pour le couchage.

4-7-Le caoutchouc :

Pour améliorer la résistance à l'abrasion et la rigidité des produits.

4-8-Les autres utilisations (en moindres quantités) :

Additif de nourriture, encres, adhésifs, industrie pharmaceutique, agent catalyseur, agent blanchissant, absorbant, produit phytosanitaire, textile, réfractaire.

5-FICHE DE DONNEES DE SECURITE [25]

5-1-Identification des dangers :

Le kaolin est de faible toxicité aigue. Une exposition prolongée à n'importe quelles poussières minérales peut affecter le système respiratoire.

Contact avec les yeux : les poussières en suspension dans l'air peuvent provoquer des irritations.

Un déversement accidentel de kaolin mouillé entraîne un risque de glissades.

5-2-Premiers secours :

- Inhalation de poussières : Amener le sujet à l'air frais. Si des symptômes apparaissent, consulter un médecin
- Contact avec la peau : Laver avec de l'eau et du savon.
- Contact avec les yeux : Laver abondamment avec de l'eau propre.
- Ingestion : Rincer la bouche avec de l'eau.

5-3-Mesures de lutte contre l'incendie :

Produit non inflammable. Pas de précautions particulières.

5-4-Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle :

Ramasser la poudre sèche avec un aspirateur ou tout autre moyen ne générant pas de poussières. Mélanger la barbotine avec de la matière sèche, inerte, absorbante et la ramasser. Ne pas rejeter la barbotine (les boues) dans un cours d'eau.

5-5-Stockage : Les poudres doivent être stockées dans un endroit couvert et sec, les barbotines doivent être stocké dans des containers hermétiques.

5-6-Contrôle de l'exposition / protection individuelle

Protection de la peau : Le produit peut avoir un effet desséchant de la peau. Appliquer les mesures d'hygiène en milieu industriel.

Protection des yeux : Porter des lunettes de sécurité ou des lunettes de protection de chimiste pour empêcher le contact avec les yeux. Ne pas porter de lentilles de contact pendant l'utilisation du produit.

5-7-Stabilité et réactivité :

Stable et sans réactivité.

5-8-Informations toxicologiques :

Inhalation des poussières : le kaolin n'a pas d'effet toxique aigu connu. Des expositions à la poussière de kaolin doivent être maintenu en dessous des normes d'exposition professionnelle, à un niveau pour lequel il n'y a aucun danger d'affecter la santé du système respiratoire.

Des études menées n'ont pas révélé de sensibilisation significative, ni d'effet cancérigène, mutagène ou tératogène.

Contact avec la peau : Aucun effet toxicologique connu.

Ingestion : Aucun effet toxicologique connu.

5-9-Informations écologiques :

Environnement : Le kaolin est un produit persistant et non - biodégradable, mais il n'a pas d'effet nocif à long terme sur l'environnement.

Mobilité : Solide, non volatile, insoluble dans l'eau.

Dégradabilité : Non biodégradable et persistant.

Accumulation : Ni bioaccumulation, ni bioamplification connues.

Ecotoxicité : Ce kaolin n'est pas toxique pour la faune et la flore marine et terrestre.

5-10-Informations relatives à l'élimination :

Ce kaolin peut être éliminé en temps que produit non toxique et inactif dans un centre agréé, en accord avec la législation locale en vigueur.

5-11-Informations réglementaire :

Classification : Le kaolin n'est pas classé comme produit dangereux selon les lois.

Normes d'exposition professionnelle : 2 mg/m³ de poussière respirable (période de référence de 8 h r).

Exigences réglementaires : Se référer aux réglementations locales, nationales et internationales applicables.

1- INTRODUCTION

Dans la majorité de processus industriels on fait appelle au moins de deux phases : (solide-liquide) ou (solide-gaz), l'une des phases est stationnaire l'autre est en mouvement ; ce ci améliore le transfert de chaleur et de matière entre les deux phases ; il est donc il est logique d'envisager le processus suivant leur propriétés et leur mise en jeu (diamètre, densité,...).

2- PROPRIETES DES MILIEUX POREUX [03]

Les propriétés importantes dans la caractérisation et le calcul des milieux poreux sont :

La masse volumique de solide ρ_s , la porosité ε , la surface spécifique a_g et la tortuosité τ .

2-1- porosité ε :

La porosité est une propriété structurelle présentant par la fraction de vide du milieu poreux, comme suite :

$$\varepsilon = \frac{\text{volume du vide}}{\text{volume totale}} = \frac{V_{vid}}{V_T} \dots\dots\dots(01)$$

Avec $0 < \varepsilon < 1$.

2-1-1- Méthodes du mesure de la porosité : [04]

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer cette porosité, parmi celles-ci :

1- La méthode du pycnomètre :

Dont le mode opératoire est le suivant :

On introduit dans le pycnomètre un volume de CCl_4 jusqu'au zéro indiqué sur l'instrument, ensuite on ajoute 0.2 g du solide en poudre, on ajoute 1 ml de CCl_4 à l'aide d'une pipette de précision pour entraîner les grains du solide sur les parois.

On laisse un certain temps, en moyenne 2 heures, pour que le tassement des grains soit suffisant et on lise le volume du liquide déplacé. A l'aide de ce volume on peut déterminer la densité apparente.

La valeur de la porosité est calculée à partir de cette formule :

$$\varepsilon = 1 - (\rho_{app} / \rho_{réel}) \dots\dots\dots(02)$$

Ou :

ρ_{app} : Densité apparente (la masse de solide/ le volume occupé).

$\rho_{réel}$: Densité réelle tiré de la bibliographie (la masse de solide/ le volume de solide).

2- Méthode de méthanol :

On met dans éprouvette de 10 ml un volume de $-V_1 = 1$ ml d'un solide de masse M_1 on ajoute du méthanol jusqu'à atteindre le volume de 2 ml dans l'éprouvette. On pèse sa masse pour avoir M_t , La porosité est :

$$\varepsilon = V_v / V_t = \{[(M_t - M_1) / \rho_{méth}] - V_2\} / V_t \dots\dots\dots(03)$$

$$V_t = 2 \text{ ml}$$

$$V_t - V_1 = V_2 = 1 \text{ ml}$$

$$\rho_{méth} = 0.79 \text{ g/cm}^3$$

3- Méthode de mazout :

Il s'agit de remplir entièrement un cylindre avec le solide d'une masse (m_1) ; puis on ajoute le mazout jusqu'à saturation du solide et on pèse sa masse (m_2).

La porosité : $\varepsilon = V_v / V_T$

$$V_t = V_s + V_v$$

$$V_v = V_{maz} = m_{maz} / \rho_{maz}$$

$m_2 - m_1 =$ est la masse du liquide (mazout) pénétrant dans les pores du solide.

$$m_{maz} = m_2 - m_1$$

$$\rho_{mazout} = 0.8128 \text{ g/cm}^3.$$

$V_s =$ Volume du solide.

$V_v =$ volume de vide ou volume des pores.

$V_t =$ volume total = 1.8 ml

2-1-2-La porosité internée :

La porosité des grains est définie comme le rapport entre le volume poreux de la particule, et son volume total ; il est calculé par l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_{Pores}}{V_T} = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \dots\dots\dots(04)$$

ρ_s : La masse volumique réel des matériaux (squelettes des particules).

ρ_a : La masse volumique apparente du particules.

2-2-surface spécifique :

C'est une surface de particule rapportée a l'unité de volume de particule ou de masse, « m^2 / m^3 », « m^2 / Kg ».

$$a_g = \frac{A_p}{V_p} \dots\dots\dots(05)$$

Avec :

A_p : surface de particule.

V_p : volume de particule.

2-3-Facteur de tortuosité τ :

La nature tortueuse des milieux poreux peut être caractérisée à l'échelle macroscopique par un nombre moyen défini par le rapport suivant :

$$\tau = \frac{1}{\cos \theta} = \frac{Z_p}{Z} \dots\dots\dots(06)$$

Avec :

Z_p : Longueur des pores.

Z : Longueur de tube.

3-DESCRIPTION DE MILIEU POREUX

On distingue deux types de milieux poreux:

3-1- Milieux poreux consolidés : ce sont des solides à structure continue et permanente, formés par des particules solides soudées entre elles.

3-2- Milieux poreux non consolidés: ce sont des solides à structures discontinues formés par les points de contacts ou recouvrements mutuels des particules formant le solide.

4-REGIME D'ECOULEMENT A TRAVERS DES MILIEUX POREUX:[03]

L'interaction fluide-solide au sein du milieu poreux se traduit par une dégradation de l'énergie de l'écoulement exprimée le plus souvent en terme de pression (ΔP) qui est fonction de la vitesse de l'écoulement en fût vide (U_m).

$\Delta P = f(U_m)$ Dépend du régime de l'écoulement ou du nombre de Reynolds (R_e) caractéristique de l'écoulement du fluide.

$$R_e = \frac{\text{force d'inertie de l'écoulement du fluide}}{\text{force de frottement visqueux du fluide avec le solide}} = \frac{d_p \cdot U}{\nu} \dots\dots\dots(07)$$

Où :

ν : Viscosité cinématique du fluide, (m^2 / s).

U : vitesse moyenne d'écoulement, (m / s).

d_p : Diamètre hydraulique de l'écoulement.

$$\text{Avec : } d_p = \frac{4\varepsilon V_T}{A_p} = \frac{4\varepsilon}{a_g(1-\varepsilon)} \dots\dots\dots(08)$$

5-LOIS DES ECOULEMENT TRAVERS UN MILIEU POREUX

1). Loi de Darcy:

Dans le cas d'un écoulement laminaire stable ($Re < Rec$) à travers un milieu poreux en gains, darcy à établir la loi suivant

$$\Delta P = \frac{LU_m \eta}{\beta} \dots\dots\dots(09)$$

U_m : Vitesse en fût vide.

η : La viscosité.

β : Perméabilité " m²".

L : longueur de tube.

Dans le cas d'un fluide compressible, cette loi reste valable, mais on doit remplacer la vitesse U_m par la vitesse massique $G_m = \rho.U_m$, l'écoulement dans ce cas est suppose isotherme. [03]

$$G_m = \rho.U_m = \frac{\beta}{\eta} \cdot \rho \cdot \frac{\Delta P}{L} \dots\dots\dots(10)$$

Où :

ρ : Masse volumique moyenne de gaz.

2). Loi de Reynolds:

Dans un large domaine du nombre de Reynolds ou particulier ment à des vitesses moyennes, Reynolds à établi expérimentalement pour un écoulement de fluide incompressible a travers un milieu poreux la loi suivante :

$$\frac{\Delta P}{L} = A.U_m + B.U_m^2 \dots\dots\dots(11)$$

Où :

$A.U_m$: terme dû aux forces de frottement visqueux.

$B.U_m^2$: terme dû aux force d'inerties de l'écoulement.

Dans le cas des gaz en écoulement isotherme, cette loi s'écrit ;

$$(\Delta P / L) = AG_m + (B / \rho) G_m^2 \dots\dots\dots(12)$$

6-MODELE D'ECOULEMENT A TRAVERS LES MILIEUX POREUX

Parmi les modèles utilisés pour la description des écoulements à travers les milieux poreux, on note le modèle de KOZENY-CARMAN relatif aux écoulements à faible Reynolds, et le modèle d'ERGUN relatif aux écoulements aux Reynolds des valeurs moyennes.

6-1- Modèle de KOZENY-CARMAN:

La texture complexe du milieu poreux est assimilée à un ensemble de capillarité cylindrique dans un arrangement donné.

Le plus simple est de supposer que le milieu est équivalent à un faisceau de capillaire identique, non interconnectés et de section constante.

Ce modèle a été adopté par KOZENY en supposant la nature tortueuse du milieu poreux équivalente à une inclinaison « θ » du pore par rapport à la direction générale de l'écoulement.

KOZENY en se basant sur la loi de POISEUILLE relatif à un capillaire cylindrique a établi la loi suivante:

$$(\Delta P / L) = h_k \cdot \eta \cdot a_g^2 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot U_m \dots\dots\dots(13)$$

avec $h_k = 2 \cdot \gamma \cdot \tau^2$

Où :

γ : Coefficient de circularité.

τ : Facteur de tortuosité.

Cette équation n'est valable que dans le cas des milieux non consolidés à texture de pores uniforme pour la plupart des milieux poreux, l'équation n'est valable que pour que les porosités inférieures à 0.8. Pour les particules non homogène h_k varie fortement.

A partir de l'équation de KOSENY-CARMAN et de la loi de DARCY on obtient l'expression :

$$\beta = \frac{\varepsilon^3}{h_k \cdot a_g^2 \cdot (1-\varepsilon)^2} \dots \dots \dots (14)$$

On comprend que la perméabilité ne dépend que de la caractéristique du milieu poreux (ε , h_k et a_g). La perméabilité est propre à système d'empilement donné.

6-2- Modèle de BURKE PLEUMER :

Il propose un modèle qui se compose des pores tortueux de diamètre d_p formé des coudes et des étranglements. La distance entre deux coudes est $\lambda \cdot d_p$. La longueur des pores est Z_p .

La perte d'énergie s'écrit alors comme suit :

$$(\Delta p / L) = h_B \cdot \rho \cdot a_g \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} U_m^2 \dots \dots \dots (15)$$

$$h_B = (\alpha \tau^3 / 8\lambda) \cong 0.3$$

α : Facteur convectif relatif à la perte de charge singulier au niveau de coude.

6-3- Modèle d'ERGUN :

La perte d'énergie totale est égale à la perte d'énergie produite par le frottement visqueux contre les parois, plus la perte d'énergie due à la turbulence, ERGUN a additionné les deux termes (Régime turbulence et laminaire); et a posé une équation valable quelque soit le régime :

$$(\Delta P / L) = h_k \cdot \eta \cdot a_g^2 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot U_m + h_B \cdot \rho \cdot a_g \cdot \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot U_m^2 \dots \dots \dots (16)$$

Cette équation peut être représentée sous la forme adimensionnelle :

$$2f \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} = F \left(\frac{d_p \cdot U_m \cdot \rho}{\eta \cdot (1-\varepsilon)} \right) \dots\dots\dots(17)$$

Avec f coefficient de friction adimensionnel

$$f = \frac{1}{4} \cdot \frac{d_p}{Z_p} \cdot \frac{\Delta P}{1/2 \cdot \rho \cdot U_{mp}^2};$$

$$U_{mp} = \frac{U_m \cdot \tau}{\varepsilon};$$

Où :

U_{mp} : La vitesse de fluide a l'intérieur des poreux.

7-PARTICULES EN SUSPENSION

Les particules en suspension dans une eau de surface proviennent de l'érosion des terres, de la dissolution de substances minérales et de la décomposition de substance organique. A cet apport naturel, il faut ajouter les déversements d'eaux d'égout domestique, industrielles et agricoles. En général, la turbidité de l'eau est causée par des particules de matières inorganiques (particules de glaise et d'argile) alors que sa couleur est imputable à des particules de matières organiques et d'hydroxyde de métaux (le fer par exemple).[01]

8-TAILLE DES PARTICULES EN SUSPENSION

On peut classer les particules en fonction de leur taille. Ainsi, les particules dont le diamètre est supérieur à 1 μm sont des particules de matières organiques ou inorganiques qui se déposent facilement, alors que les particules dont le diamètre est inférieur à 1 μm sont des particules colloïdales qui se déposent très lentement. Le tableau indique les termes nécessaires à des particules de densité et de diamètre différents pour chuter de 1 m dans une eau à 15 °C.[01]

Type de particule	Diamètre (mm)	Temps de chute		
		Densité du 2.65	Densité du 2.0	Densité du 1.1
Gravier	10.0	0.013 s	0.02 s	0.20 s
Sable	1.0	1.266 s	2.09	20.90 s
grossier	0.1	126.66 s	3.48 min	34.83 min
Sable fin	0.01	3.52 h	5.80 h	58.0 h
Glaise	0.001	14.65 d	24.19 h	241.9 d
Bactéries	0.0001	4.12 a	6.66 a	66.59 a
Colloïdales	0.00001	412.2 a	665.9 a	6659 a
//	0.000001	41222.7a	66590 a	665905 a

Tableau N°03 : les termes nécessaires à des particules de densité et de diamètre différents pour chuter de 1 m dans une eau à 15 c°. [01]

Remarque: Les micros tamis peuvent intercepter le plancton et les particules dont les tailles sont supérieures à celle des ouvertures du micro tamis.

Par contre, les micro tamis n'arrêtent ni les éléments minéraux fins (argile), ni les éléments colloïdaux minéraux au organiques, ni les substances dissoutes. Le micro tamisage n'améliore donc pas la turbidité causée par de fines particules et ne modifie pas la couleur de l'eau.

9-ANALYSE GRANULOMETRIQUE

9-1-Généralité:

L'importance et la répartition de la taille des particules, dans les phénomènes de fluidisation imposent la principale opération du contrôle de la granulométrie des produits, très généralement on définit les tailles des particules par le diamètre.

Pour les particules non sphériques on devra se contenter du diamètre moyen (approximatif), qui sera lié à la méthode de mesure en question:

9-2-Méthode directe:

9-2-1- Pied à coulisse: des mesures microscopiques, le diamètre entre 100 – 200 μm ; par cette méthode la difficulté réside dans le choix d'un échantillonnage représentatif, elle est moins utilisée, il existe en des appareils semis automatiques pour ce genre de mesures.

9-2-2- Méthode de tamisage: on admet que le diamètre de la particule (D_{pi}) passant par le tamis ou le passoire est celui de la sphère pouvant passer par cette ouverture, les mailles du tamis sont en progression géométrique. La différence entre les tamis doit être très petite est elle dépend des normes utilisées.

$$D_{pi} = \frac{d_i + d_{i+1}}{2} \dots\dots\dots(18)$$

AFNOR (Française) ($\sqrt[10]{10}$) ; $d_i = d_0 (\sqrt[10]{10})^i$

DIN (ALLEMEND) ($\sqrt[10]{10}$)

ASTM (anglaise) ($\sqrt[4]{2}$)

9-2-2-1-Exploitation des résultats:**a)- Histogramme différentielle:**

X_i ; Pourcentage de la classe (i) de l'échantillon « % ».

$$X_i = \frac{m_i}{m_t} \dots\dots\dots(19)$$

En abscisse sont portées les classes de l'échantillon et en ordonnée sont portées les pourcentages que l'on attribue a la classe, en générale le rapport du poids de la classe sur le poids total que les échantillons dans le cas d'une analyse par tamisage ou le poids total est directement proportionnel au nombre total des grains examinés par microscope.

b)- Histogramme cumulatif:

Correspond au diagramme qui porte en abscisse les diamètres, et en ordonnée les pourcentages cumulés de toutes les classes inférieures à un certain diamètre D_{ip} , la courbe représentative de la fonction de répartition passe alors exactement par le point ainsi défini:

9-2-2-2-Diamètre moyen:

Dans l'histogramme cumulatif, la cumulation de 50% de la population : correspond au diamètre moyen à poids moyen « relatif à la masse » D_N , volume moyen D_V , diamètre de surface moyen D_S .

$$D_N = \frac{\sum m_i D_{ip}}{\sum m_i} = \frac{\sum x_i D_{ip}}{\sum x_i} \dots \dots \dots (20)$$

$$D_V = \left(\frac{1}{\sum X_i / D_{pi}^3} \right)^{+1/3} \dots \dots \dots (22)$$

$$D_S = \frac{\sum m_i}{\sum \left(\frac{m_i}{D_{ip}} \right)} = \frac{\sum x_i}{\sum \left(\frac{x_i}{D_{ip}} \right)} \dots \dots \dots (23)$$

9-2-2-3-L'efficacité du tamisage:

Soit une charge (F) de composition (X_F) dans les matériaux de dimension désirés introduit dans un tamis, on obtient un produit P à la composition (X_p) et un rejet (R) a composition (X_R), L'efficacité (E) est alors définie comme :

E = (la fraction du produit désiré à obtenir) × (la fraction du produit non désiré obtenu.)

$$E = X_{PDO} \otimes X_{PNDO}$$

$$F = P + R, \quad X_{PDO} = \frac{P \cdot X_P}{F \cdot X_F}, \quad X_{PNDO} = \frac{R(1 - X_R)}{F(1 - X_F)}$$

$$E = \frac{X_P(X_F - X_R)}{X_F(X_P - X_R)} \left[1 - \frac{(X_F - X_R)(1 - X_P)}{(X_P - X_R)(1 - X_F)} \right]$$

$$E = \frac{(X_F - X_R)(X_P - X_F)X_P(1 - X_R)}{(X_P - X_R)^2 \cdot (1 - X_F)X_F} \dots\dots\dots(23)$$

Où :

P : La masse de produit retenue dans le tamis.

R : La masse de produit passe le tamis.

F : La masse totale d'alimentation.

9-3-Méthodes indirectes:

9-3-1- Sédimentation: entre 1 – 40 μm du diamètre de la particule au de sphère de même densité de la particule la vitesse de chute libre, d'après la loi de Stockes (régime laminaire).

$$U_t = \frac{(f_F - f_S) \cdot d_g^2}{18 \eta} \dots\dots\dots(24)$$

f_F, f_S sont respectivement la masse volumique de fluide et de solide.

d_g : le diamètre de grain.

η : La viscosité dynamique.

9-3-2-Fluide au repos: on laisse tomber en chute libre le produit dans une colonne remplie de fluide "liquide", et on mesure en fonction du temps le poids des particules arrivant en bas de la colonne.

9-3-3-Fluide en mouvement: par exemple, la centrifugation: qui consiste à séparer en fonction de volume et de la surface de la particule.

L'ultracentrifugation: s'applique pour les particules de diamètre inférieur à $10^2 \mu\text{m}$.

10-LE BROYAGE :

C'est une opération de fragmentation du solide, dans le but de faciliter le conditionnement, les opérations physiques de triage, ou les réactions physico-chimiques ; dont la rapidité dépendent de la surface.

Energie du Broyage :

Il existe différentes lois pour estimer l'énergie du Broyage on cite :

Lois de Rittinger :

$$E = \frac{1}{K_A} (A_2 - A_1) ; \dots\dots\dots(25)$$

K : Est la constante de Rittinger [unité de surface / unité d'énergie].

A₂ : surface extérieure finale (nouvelles surface).

A₁ : Surface initiale.

$$E = K_l \left(\frac{1}{l_2} - \frac{1}{l_1} \right) ; \dots\dots\dots(26)$$

K : Constante [unité de longueur / unité d'énergie].

1-GENERALITE

L'adsorption en générale, est définie comme étant l'interaction entre les particules (adsorbat) du fluide avec celles de la surface de solide (adsorbant).

En supposant que les particules de la phase fluide se déplacent vers la surface de solide, et on obtient des Substances adsorbées. L'adsorption trouve un large domaine d'applications notamment dans les processus de séparation, et efficace pour éliminer les matières organiques réfractaires.

2-DEFINITION DE L'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. [05]

Donc l'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface pouvant se Manifester entre un solide et un gaz, ou entre un liquide et un solide.

La substance qui se fixe est appelée « adsorbat », le solide qui le siège d'adsorption a reçu le nom d' « adsorbant ».

L'adsorption est phénomène purement physique qui est à l'origine de plusieurs méthodes de Séparation, de ce fait il est nécessaire de prendre en considération les différents aspects suivants : [06]

- Les mécanismes selon les quels la molécule de gaz ou liquide s'adsorbe à la surface solide.
- Les propriétés géométriques de l'interface.

Le phénomène est générale pour toutes les surfaces (WEBER : « Tout solide est un adsorbant potentiel »),

Mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solides de porosités élevées.

Aux interfaces les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieure.

Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle (σ) des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent.

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La concentration du soluté adsorbé est donc liée à la concentration résiduelle du soluté.

3-LA VITESSE DU PROCESSUS

C'est un critère pour distinguer expérimentalement entre les deux types d'adsorption.

- L'adsorption physique est analogue à une liquéfaction et fait intervenir des forces de dispersion et ne nécessite donc pas d'activation, le phénomène a donc lieu très rapidement. : c'est le cas de l'adsorption sur certaines zéolithes ou certains carbones, où le phénomène d'adsorption est réglé par processus de diffusion, dans les fines crevasses ou pores.
- Plusieurs types de chimisorption mettent en jeu une énergie d'activation et peuvent avoir lieu à une vitesse appréciable au dessous d'une certaine température.[07]

4-LA REVERSIBILITE

La physisorption et la chimisorption peuvent se produire simultanément, mais les couches au dessous de la première sont nécessairement relatives à une physisorption.

L'adsorption physique est complètement réversible, et un équilibre est établi très rapidement. La diffusion pouvant elle aussi se produire dans des pores de dimensions fines, les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat.

La chimisorption peut être réversible ou pas, un changement chimique de l'adsorbat durant la désorption est une preuve de la non réversibilité du phénomène de chimisorption. [07]

5-LES DIFFERENTS TYPES D'ADSORPTION [08]

L'étude expérimentale de nombreux cas d'adsorption nous permet de distinguer deux types principaux :

5-1-Adsorption physique :

Dans l'adsorption physique les liaisons mises en jeu sont de natures analogues aux liaisons qui existent dans les liquides qui font intervenir des forces de Van der Waals. Les énergies associées à ces liaisons sont relativement faibles et ne dépassent guère 5 Kcal /mol.

On peut prévoir en outre que l'état électronique de la molécule qui s'adsorbe sera peu affecté par le phénomène. L'adsorption physique a généralement lieu à basse température ou la réversibilité peut être facilement réalisée. Elle est peu activée et peu spécifique. En fin, plusieurs couches (jusqu'à trois ou quatre) peuvent être adsorbées physiquement sur un solide.

5-2-Adsorption chimique :

L'adsorption chimique dite chimie-sorption possède des forces de liaisons qui résultent d'un transfert ou d'une mise en commun d'électrons entre les deux partenaires de la réaction. En conséquence, la particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse.

Les énergies mises en jeu peuvent être importantes (10 - 15 Kcal/mole). En conséquence, la liaison à la surface d'un solide a un caractère beaucoup plus permanent et la réversibilité ne peut généralement être réalisée qu'à haute température. La formation d'une couche complète de particules adsorbées chimiquement est susceptible de saturer Complètement les valences libres.

On compare souvent le processus de chimisorption à une réaction bimoléculaire en phase homogène, Le solide étant représenté par un certain nombre de sites réactifs.

Il existe cependant une différence essentielle :

- alors qu'en phase homogène la réactivité des partenaires de la réaction chimique reste constante quelque soit l'état de son avancement.
- toutefois, en adsorption chimique ou les sites d'adsorption ne peuvent être considérés comme indépendants les uns des autres.

L'expérience prouve que l'adsorption sur un site peut en effet affecter la réactivité des sites voisins ou Même des sites situés à une distance appréciable.

Une autre notion importante est celle qui concerne la mobilité des particules adsorbées, celles ci peuvent être localisées sur un site d'adsorption pendant tout leur temps de séjour sur la surface ou au contraire migrer d'un site à un autre.

6-LES DIFFERENCES ENTRE LES TYPES D'ADSORPTION

La variation de la quantité de chaleur lors de l'adsorption constitue un paramètre du premier ordre dans la caractérisation du phénomène.

Dans le cas de la chimisorption l'énergie du processus est beaucoup plus importante, par contre la physisorption n'exige pas une importante énergie d'activation, et de ce fait elle s'établit rapidement. [06]

Tableau N°04 : Les principales différences entre modes d'adsorption sont regroupées dans le tableau suivant : [06]

paramètres	Physisorption	Chimie-sorption
Liaison Adsorbat - adsorbant	De faible intensité du type Van_Der Waals ; ou pont d'hydrogène	Forte intensité du type covalente ou ionique
Epaisseur des couches adsorbées	En une ou plusieurs couches superposées	Souvent en monocouche
Domaine de température	Relativement faible	Plus élevée
Spécificité	Processus non spécifique	Dépend de la nature de l'adsorbant et adsorbat
Cinétique d'adsorption	Processus rapide. Elle est souvent marquée par freinage diffusionnels surtout dans les solides poreux, elle est pratiquement Indépendante de la température.	Processus très lent, en particulier-en dessous de la Température d'activation

7-CAPACITE DE L'ADSORPTION

La capacité d'adsorption du solide dépend :

1) de la surface développée ou surface spécifique du matériau.

Les solides dans les milieux naturels (argile, silice....) possèdent des surfaces spécifiques variables avec :

L'état physico_chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organique ...).

Ainsi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800m²/g. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel. Les adsorbants industriels sont caractérisés d'une très forte micro -porosité. D'autres adsorbants comme : les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH.

2) De la nature des liaisons adsorbat-adsorbant, c'est à dire de l'énergie libre d'interaction entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.

Cette énergie est directement mesurable dans le cas de l'adsorption des gaz. Par contre, en milieu aqueux. Les techniques calorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et la désorption de l'eau à l'interface.

3) Du temps de contact entre le solide et les solutés.

La capacité de l'adsorption augmente lorsque :

- a) La concentration du soluté adsorbable augmente.
- b) La surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- c) Le poids moléculaire du soluté augmente.
- d) Le pH diminue, Pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une diminution de la solubilité des solutés. [09]

8-LES PRINCIPAUX FACTEURS INFLUANT SUR L'ADSORPTION

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-dessous :

8-1-Surface Spécifique :

« L'adsorption est directement proportionnelle à la surface superficielle ». [07]

La surface externe des particules de volume donné augmente avec l'irrégularité de la forme externe de ces particules d'où le rôle influant du facteur de forme sur le phénomène d'adsorption.

La surface interne de pore ouvert constitue un espace important pour la fixation des particules, donc la distribution des tailles des pores joue un rôle influant sur le taux d'adsorption, [04]

Chacune des grandeurs notées ci-dessous fournit des renseignements particuliers du point de vue pratique relative au phénomène d'adsorption. [04]

La surface spécifique mesure la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

- Le facteur de forme est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide en particulier sa résistance à l'attraction des molécules de soluté et l'écoulement du fluide.
- La distribution des tailles des pores présente une importance dans la cinétique globale du processus d'adsorption et plus particulièrement dans le mécanisme de diffusion du soluté.

- La distribution des tailles de particules détermine les facteurs technologique, tel que les coefficients : (perte de charge, transfert de chaleur et de masse lors d'écoulement d'un fluide à travers ces milieux).

8-2-Nature de L'adsorbat :

Règle de Lune Delius : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

Par exemple, les acides gras inférieure (de 1 à 4 C) sont de mieux en mieux adsorbés à partir de leurs solutions aqueuses, et de moins bien à partir de leurs solutions toluéniques.

Pour adsorber, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant, considération découlant la théorie Solvophobic qui sera présentée plus loin.

Règle de Traube : « L'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série homologue ».

Ceci est dû à la dimension des molécules, et au « poids » du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne. La longueur de chaîne est plus importante que la forme de celle-ci.

8-3-pH :

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimums. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

8-4-Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, (L'alumine est un adsorbant polaire et le graphite est non polaire).

8-5-Température :

L'adsorption est exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid. Les enthalpies (ΔH) sont de même ordre que pour la condensation ou la cristallisation (99Kcal /mol).

La vitesse d'adsorption est une fonction de la température ($V=f(t)$) du type d'ARRHENIUS.

Ce facteur a toute fois peu d'importance pratique. La chimisorption par contre est endothermique.

On cite cependant une application curieuse et intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence de détergents. A basse température les colorants sont agglomérés en dimère et polymères, empilements de molécules où Alternent les extrémités polaires et apolaires.

Peuvent alors présenté leurs extrémités apolaire et se faire adsorber, d'autant mieux que leur dimension. Plus réduite leur permet de pénétrer dans des micropores.

Pour les détergents, l'inverse se produit : à basse température ils sont sous forme de molécules adsorbables, Mais à température plus élevée ils tendent à former micelles, trop grosses pour être adsorbées et qui traversent la colonne de charbon actif. En choisissant une température appropriée, on peut donc obtenir. La sélectivité souhaitée.

8-6-Nature de l'adsorbant :

« Tout solide est un adsorbant potentiel », WEBER.

La majorité des adsorptions en phase liquide, sur adsorbants solides se font sur la surface

Énergétiquement homogène, [10], [11].

8-7-Influence de la structure moléculaire sur l'adsorbant :

- a. L'adsorption diminue lorsque la solubilité du soluté augmente.
- b. Les chaînes carbonées ramifiées sont généralement mieux adsorbées que les chaînes carbonées linéaires. La solubilité diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente.
- c. De façon générale, les formes ioniques sont plus difficilement adsorbées. Les molécules non dissociées seront donc mieux adsorbées.
- d. Les molécules peu polaires sont plus facilement adsorbées.
- e. La nature des groupes fonctionnels influe sur l'adsorption de façon très variée, comme le montre le tableau suivant : [09]

Fonction	Effet
Hydroxyle	Réduit généralement l'adsorption, cette diminution est liée à la structure de la molécule de base.
Amine	Influence analogue (mais plus Prononcée) à celle des fonctions hydroxyles. La plupart des acides aminés ne sont pas adsorbés, du moins de façon appréciable.
Carboxyle	Effet variable selon la nature de la molécule. L'acide glyoxilique est plus adsorbé que l'acide acétique. Cet effet particulier n'a pas été observé dans les acides à chaîne carbonée plus grande.
Double liaison	Variable
Halogènes	Variable
Sulfonique	Diminue généralement l'adsorption.
Nitro	Augmente généralement l'adsorption.

Tableau N°05 : Influence des groupements fonctionnels sur l'adsorption.[09]

8-8- Effet de la structure de l'adsorbat :

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la grosseur des particules de l'adsorbant. Ce qui permet aux composés de la solution, de pénétrer dans les capillaires de substance les pores étroits ont un grand pouvoir adsorbant.

La particule (2) est grand que la particule(1)

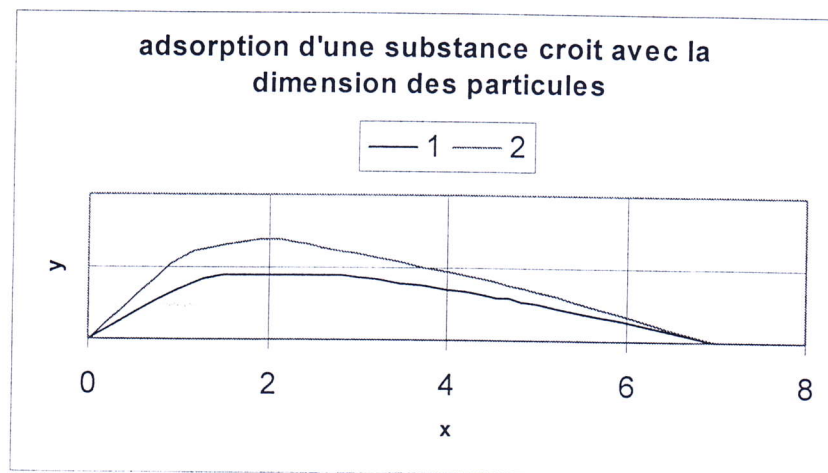


Figure N°06 : L'adsorption d'une substance croit avec la dimension des particules.[11]

On constate que partie descendant deux isothermes est confondue, ce qui confirme qu'une monocouche de soluté à partir d'une solution s'est sur la surface du solide, a bien lieu sur les deux adsorbants quelque soit la dimension des pores

Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

Que on remarque que sur le tamis moléculaire le soluté est très adsorbé, a cause des canaux délimitant les espaces intérieures qui sont larges, la forte adsorption des molécules de soluté est due à une grande affinité avec la surface de solide .ces dernières ne pourront pas pénétrer à l'intérieur des ces canaux, malgré la grande affinité qu'ont les tamis moléculaires pour le soluté.

8-9-Concentration du soluté :

Dans le cas particulier de solution binaire, l'adsorption de soluté est généralement beaucoup plus favorable que celui des solvants. Le taux d'adsorption croit avec la concentration de la solution, il passe par un maximum puis décroît pour devenir négative.

La vitesse d'adsorption augmente lorsque la concentration augmente, pour les faibles concentration des solutés, les isothermes d'adsorption suivent la loi de Freundlich et pour certains cas la loi de Langumir [06] [11]

8-10-Orientation des molécules adsorbées :

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution.

En chimie sorption, l'orientation des molécules ne présente pas de problème, notamment pour les molécules à un seul groupement fonctionnel, ce dernier adhèrent au solide, comme par exemple le cas des acides gras à longue chaîne reliés aux solides par leur groupement carboxylique, et dont la chaîne est orientée verticalement par rapport à la surface.

Souvent, il en est de même en physisorption. Cependant, dans la réalité des cas différents peuvent se produire, par exemple des molécules d'acide stéariques en solution dans le cyclohexane, s'orientent d'une façon parallèle à la surface de l'adsorbant.

Les adsorbants non polaires n'ayant pas une capacité d'adsorption suffisante pour séparer les dimères de soluté. Par contre, sur des adsorbants polaires, les molécules d'acides gras se tiennent verticalement à la surface. Les paraffines se tiennent horizontalement à la surface sur n'importe quel adsorbant.

DANIELS a montré que l'orientation des molécules peut changer lors de l'adsorption. L'adsorption est très forte, et la pente de ces isothermes indique qu'à faible concentration; faible degré de recouvrement, de la surface du soluté, les molécules du soluté sont orientées parallèlement, à la surface de l'adsorbant.

Par contre, à concentration élevée, degré de recouvrement de l'adsorbant élevé, les molécules se tiennent debout verticalement à la surface de l'adsorbant en s'ancrant à ce dernier par l'intermédiaire de leur groupement fonctionnel. [11]

9-LES PRINCIPAUX TYPES D'ADSORBANT

La majorité des adsorbants industriels sont capables d'adsorber le gaz ou le fluide (organique ou inorganique) mais leur caractéristiques d'adsorption rend chacun plus ou moins spécifique à une application particulière. Dans l'industrie on utilise des différents types d'adsorbants

9-1-Le silicagel (SIO₂ NH₂) :

C'est un produit dur granulaire très poreux et disponible sous forme de poudre ou de grains. Il est préparé par neutralisation; d'une solution de silicate de soude par l'action d'un acide minéral dilué (Acide chlorhydrique ou sulfurique). Il se forme un gel qui est ensuite lavé pour le débarrasser des sels, Minéraux formés. Le produit ainsi obtenu contient (92% de silice et 2% d'eau et des sels minéraux résiduels), le silicagel est un corps à pores de diamètre de : 20 à 80 Å, de surface spécifique $U_s = 350$ à $800 \text{ m}^2/\text{g}$, de volume poreux de $0,35$ à $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, de densité réelle : $d_r = 1$ à 2 et densité apparente $d_a = 0,4$ à $0,7$ et de porosité $\epsilon = 40$ à 65% ; et de masse volumique globale de 1 à $1,2 \text{ g}/\text{cm}^3$. Le silicagel est stable jusqu'à 400°C , il est régénéré entre 120 et 250°C est utilisé généralement pour la déshydratation de l'air. [05][12]

9-2-Tamis moléculaires :

Ce sont des cristaux de zéolithe synthétique ou alumino silicate cristallisés. Après élimination de leur eau de cristallisation par température élevée, ils conservent une structure

Constituée par un réseau de cavités sphériques identiques reliées par des tailles uniformes. Le diamètre effectif des pores varie suivant le type de tamis.

On les prépare, par cristallisation hydro thermique, à partir de gels d'aluminosilicates entre 20 et 175 °C. Les cristaux obtenus sont secs dans le même intervalle de température. L'activation s'effectue entre 400 et 600 °C. Les tamis moléculaires ont une large utilisation dans le domaine de déshydratation du gaz naturel ou séparation en phase liquide par adsorption ou par tamisage stérique.

9-3-Les alumines activés :

Des adsorbants préparés par déshydrogénation partielle de certaines bauxites (minerais d'aluminium contenant des hydrates d'alumines), leur régénération se fait par traitement thermique entre 200 à 250 °C, Ils sont stables jusqu'à 500 °C.

Leur surface massique (U_s) est comprise entre 150 et 300 m²/g, la porosité $\varepsilon = 30$ à 40% sous forme de Méso pores de 3 nm de diamètre et leur densité apparente $d_a = 0,7$ à 0,9 et volume de pores de 0,35 cm³/g et de masse volumique globale de 1 g/cm³.

Ils sont disponibles en commerce sous forme de poudres granulées. La capacité d'adsorption est pratiquement faible, utilisés comme déshydratant pour le gaz et les liquides pour élimination des acides et des peroxydes dans les milieux organiques. [05][13]

9-4-Argiles et terres décolorantes :

Les argiles et terres décolorantes furent les premiers adsorbants solides employés. Actuellement, ils s'obtiennent par addition d'eau à certaines quantités d'argile, par exemple : «bentonite, kaolinite ».

Puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique, cette Opération.

Est suivi d'un lavage à l'eau et d'un séchage dans des conditions bien déterminées.

Une large utilisation à la décoloration et à la purification des huiles minérales et des huiles végétales et pour traitement des eaux usées par matière organique. [12]

9-5-Charbons actifs :

Le conseil Européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C) donne la définition suivante pour les charbons actifs :

« Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne : ces matériaux issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances c-à- d qu'ils sont capables de fixer des molécules sur leur surfaces internes : ils sont en conséquence appelée adsorbant ». [09]

Se sont les plus anciens adsorbants fabriqués industriellement à partir d'un grand nombre de matières organiques d'origine (végétal ou animale), les matières les plus employées sont :

- ✓ -le bois
- ✓ -charbon de coke
- ✓ -résidus de pétrole
- ✓ -huile

Ou toute matière végétale pouvant se carboniser. [06] [13]

Le charbon actif est caractérisé par des surfaces spécifiques $U_s = 400$ à $1500 \text{ m}^2/\text{g}$.
Une masse volumique $\rho_s = 0,6$ à 1 g/cm^3 , un volume à vide $V_a = 0,5$ à $1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ et de porosité $\varepsilon = 50$ à 80% , un diamètre de pores compris entre 20 à 80 \AA . [05]
Le charbon actif est particulièrement employé pour l'adsorption de gaz et pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques.

Remarque :

On note qu'il existe d'autres types d'adsorbants solides dont les applications sont encore en cours de développement, on cite :

- ✓ -les tamis moléculaires carbonés.
- ✓ silicate
- ✓ polymèresetc.

10-APPLICATION DE L'ADSORPTION

Le plus part des applications de ce phénomène dans les domaines industriels, sont :

1-Phase liquide :

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines :

Traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges ; il s'agit toujours de séparation des composés chimique.

Par exemple : les traitements les plus importants, la purification de divers produits pétroliers et traitement d'eaux ainsi que la matière grasse animal et végétale. [09] [11]

2-phase gazeuse :

Les principales applications en phase gazeuse concernent le séchage et la purification du gaz ainsi que la récupération de vapeur de solvant. [12] [14]

Par exemple : la déshydratation de gaz à l'unité GPL (Gallala-Ouargla).

11-LA METHODE DE MESURE D'ADSORPTION

Le phénomène d'adsorption peut être mesuré par deux méthodes :

11-1- Méthode statique :

Consiste à introduire une quantité d'adsorbants dans des concentrations différentes.

A l'équilibre d'adsorption on mesure les concentrations des solutions dans le but de déterminer les quantités de substances impures éliminées par l'adsorbant.

11-2- Méthode dynamique :

Une solution traverse une colonne garnie de particules solide dans le sens axial, le régime d'écoulement étant continu pour une hauteur de lit et un débit de l'effluent donné on détermine le taux d'élimination du soluté par le lit de particules.

12-ISOTHERME D'ADSORPTION

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption.

Pour ce faire on introduit des quantités connues d'adsorbant dans un volume donné de solution aqueuse et après un temps de contact déterminé on mesure la concentration résiduelle du soluté en solution.

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation suivante. [01]

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \dots \dots \dots (27)$$

Où

q : Quantité de soluté adsorbée, « mg/g ».

V : Volume de solution, « l ».

C_0 : Concentration massique du soluté, « mg/l ».

C_e : Concentration massique du soluté à l'équilibre d'adsorption, « mg/l ».

m : Masse d'adsorbant utilisée, « g ».

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de la quantité de soluté « q » adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de soluté à l'équilibre « C_e ».

12-1-Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir proposée en 1918, repose sur les hypothèses suivantes,

1)- on considère que chaque centre d'adsorption peut fixer seulement une molécule. La chaleur déterminée la même valeur pour tous les centres. La chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement.

2)- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, c'est-à-dire que la solidité du lien d'une molécule donnée avec un centre donné, n'est conditionnée que par la nature de la molécule et la nature du centre, et ne dépend pas de la présence ou l'absence de molécules sur les centres voisins.

3)- l'existence des sites d'adsorption à la surface d'adsorbant.

4)- chaque centre ou site d'adsorption peut se lier à chaque molécule d'une seule façon est ne dépende pas du temps, est formé une seule couche complètement saturés. [11]

Cinétiquement : $K_1 C_A (1 - \theta) - K_2 \theta = r_{ads}$

A l'équilibre ; $r_{ads} = 0 \Rightarrow K C_{Ae} (1 - \theta) = \theta$

L'équilibre solide_gaz :

$$K P (1 - \theta) = \theta; \quad \theta = \frac{V}{V_m}; \quad \theta = \frac{KP}{1 + KP} = \frac{V}{V_m} \Rightarrow V = \frac{V_m KP}{1 + KP}$$

Où:

r_{ads} = vitesse d'adsorption.

θ = taux de recouvrement.

V_m = volume moléculaire.

L'équation de l'isotherme de Langmuir (adsorption : solide-liquide) est la suivante :

$$q_e = \frac{bKC_{Ae}}{1 + KC_{Ae}} \dots\dots\dots(28)$$

Où

K, b sont deux constantes déterminées expérimentalement, elle dépendent de la nature du soluté et d'adsorbant utilisé.

q : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant, « mg/g ».

C : concentration du soluté en solution à l'équilibre, « mg/l ».

Cette équation est linéarisation comme suite :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K} \frac{1}{b} \frac{1}{C} + \frac{1}{b} \dots\dots\dots(29)$$

Modèle de BOHART-ADAMS :

$$\frac{dq}{dt} = r_{ads} = K_1 C_A X_{\{S\}} - K_2 X_{\{AS\}} ; X_{\{S\}} = \frac{q_m - q}{q_m} ; X_{\{AS\}} = \frac{q}{q_m}$$

$$r_{ads} = \frac{dX_{\{AS\}}}{dt} = K_1 C_A (q_m - q) - K_2 q;$$

Où

T : temps « s ».

q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant « mg/g ».

C : concentration de soluté « mg/l ».

C_e : Concentration à l'équilibre « mg/l ».

q_m : Capacité, maximale d'adsorption (capacité de fixation à saturation de la monocouche) « mg/g » ou « mol/g ».

X_S = Taux de réaction.

K₁ : Constante de vitesse de la réaction d'adsorption « l/mg .s ».

K₂ : Constante de vitesse de la réaction de désorption « s⁻¹ ».

A l'équilibre, cette équation donne la relation de Langmuir.

$$q_e = \frac{K \cdot C_{Ae} \cdot q_m}{K \cdot C_{Ae} + 1} ; \text{ avec } K = \frac{K_1}{K_2} ;$$

12-2-Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich, présentée en 1926.

En l'adsorption solide-gaz :

a) **Expérimentalement** ; on trouve :

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dp}{p} ;$$

Avec :

V : volume de gaz adsorbé.

On suppose que la couche mono moléculaire.

Pour le films gazeux : $\Phi \cdot a = R \cdot T$

Φ : La pression de surface.

a : L'aire molaire de l'adsorbat ;

Pour une couche de gaz adsorbée sur le solide :

$$\Phi a = nRT \quad d\Phi = -\frac{nRT}{a^2} \cdot da, \quad d\Phi = -d\gamma$$

$$-\gamma a = nRT = pV \Rightarrow -d\gamma \cdot a = dp \cdot \frac{RT}{p} \Rightarrow \frac{1}{a} = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dp} = \frac{-dp}{p} = n \cdot \frac{da}{a}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{n} \cdot \frac{dp}{p} = -\frac{da}{a} = \frac{dV}{V}$$

$$\ln V = \frac{1}{n} \ln p + \text{cte} ; V = K \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

L'équation empirique solide-liquide est la suivante :

$$q = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (30)$$

Où

q : Quantité adsorbée par gramme de solide, « mg/g ».

K, n sont des constantes expérimentales dépendant de Température est de la nature De l'adsorbat est de l'adsorbant.

C_e : Concentration de soluté a l'équilibre, « mg/l ».

L'équation de Freundlich logarithmique (linéaire) ;

$$\log q = \log K + n \log C_e \dots\dots\dots(31)$$

b) Cinétiquement :

$$X = (C_0 - C) \cdot V \text{ avec } \theta = \frac{V}{V_m}$$

$$V = \frac{V_m K C}{1 + K C}$$

$$q = \frac{X}{m} = \frac{q_m \cdot K \cdot C}{1 + K C}$$

$$q_e = K' \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

12-3- L'isotherme de BET «Brumauer, Emmett, Teller » :

L'isotherme de BET proposé en 1938, repose sur les hypothèses ci dés sous,

1)- plusieurs couches successives des molécules peuvent être fixées (adsorbée) sur L'adsorbant.

2)- la distribution des sites à la surface de l'adsorbant est uniforme.

3)- l'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation (liquéfaction) retient les couches suivantes.

4)- pas d'interaction entre molécules adsorbées. Chaque site est indépendant des sites Voisins.

L'équation de BET est donnée par :

$$\frac{q}{q_0} = \frac{N.C}{(1-N).[1+(C-1)N]} \dots\dots\dots(32)$$

Où

q : quantité de soluté adsorbé, « mg/g ».

q_0 : quantité nécessaire pour former une monocouche complète, «mg/g ».

C : constante.

N : Nombre de couches adsorbées.

$$N \text{ (adsorption en phase liquide)} = \frac{C_e}{S}$$

S : solubilité du soluté dans le solvant.

$$\text{L'équation devient : } \frac{q}{q_e} = \frac{K \cdot \frac{C_e}{S}}{\left(1 - \frac{C}{S}\right) \cdot \left(1 + (K-1) \cdot \frac{C}{S}\right)}$$

avec :

K : constante.

13-DEFERENTS TYPES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION

Dans l'étude du phénomène d'adsorption, il est nécessaire de connaître les types d'isothermes. On rencontre six types d'isotherme, [11] [06]

-Isotherme type I : Cette isotherme représente la formation d'une couche mono moléculaire adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide micro poreux avec un diamètre de pores ($\Phi < 25\text{A}^\circ$), figure (07).

-Isotherme type II : Ce type d'isotherme se produit sur le solide non poreux ou macro poreux de diamètre d'environ ($\Phi \geq 500 \text{A}^\circ$), le point d'inflexion indique que la première couche (mono couche) est totalement saturée, les poly couches commencent à se produire, figure (08).

-Isotherme type III : Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation d'une couche poly moléculaire. Dès le début de l'adsorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche mono moléculaire, figure (09).

REMARQUE : Généralement, les isothermes types I, II et III sont réversibles, ils concernent les adsorbants non poreux ou à larges pores (la désorption suit la même courbe que l'adsorption).

-Isotherme type IV : La poly couche démarre quand la mono couche est totalement saturée, les pores de solide sont totalement remplis. Il se produit sur les solides ayant des pores de diamètre environ (15 à 100Å), figure (10).

-Isotherme type V : C'est un cas très rare à cause de la formation de poly couche dès le début de l'adsorption. Il se produit sur le solide qui possède des macro pores, figure (11).

-Isotherme type VI : Il est constitué de plusieurs couches correspondant à différents marches qui se succèdent, figure (12).

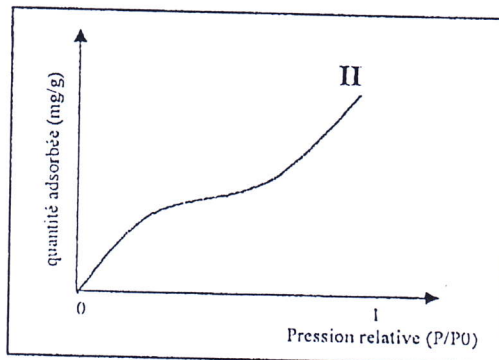
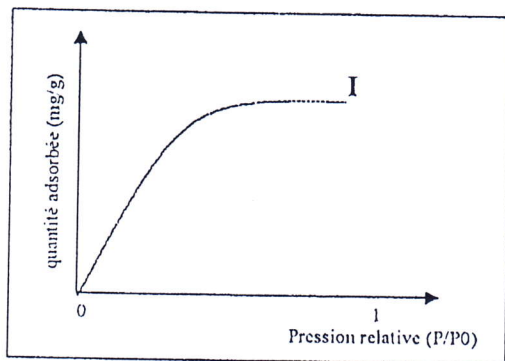


Figure N°07 :Isotherme gaz-solide I

Figure N°08 :Isotherme gaz-solide II

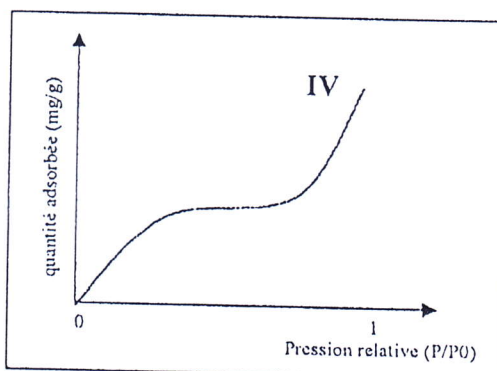
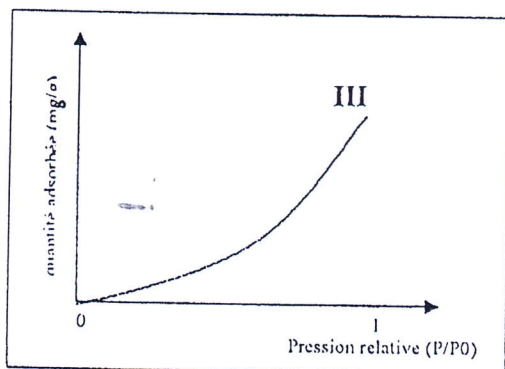


Figure N°09 :Isotherme gaz-solide III

Figure N°10 :Isotherme gaz-solide IV

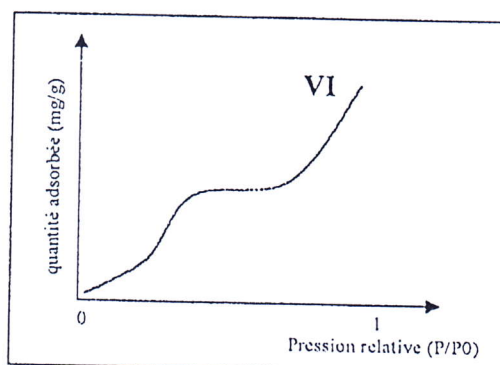
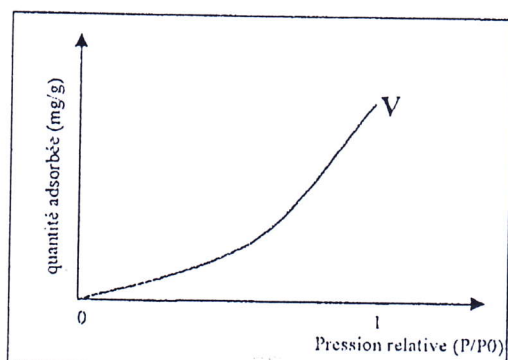


Figure N°11 :Isotherme gaz-solide V

Figure N°12 :Isotherme gaz-solide VI

I- CARACTIRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE KAOLIN

1- PREPARATION D'ECHANTILLON :

L'argile est lavée à l'eau distillé (chaque 100g d'argile avec ($\frac{1}{2}$) litre), sous agitation pour éliminer l'impureté. L'agitation est conçue pour permettre un meilleur contact entre l'argile et l'eau. On laisse le mélange au repos pendant 24 h. Ensuite on levé la solution surnageant, puis est séchée successivement à l'air, dans l'étuve à 105°C pendant (8 à 9 h). L'argile séchée ensuite broyée en poudre fine de taille inférieure à 80µm.

2-ANALYSE GRANULOMETRIQUE:

Il existe différentes techniques de séparation suivant la taille des grains du matériau à étudier. Pour notre matirai "Kaolin" dont la taille est inférieur à 80 µm, la méthode utilisée est la sédentaire qui est un procèdes basé sur la lois de STOKS.

La granulométrie de la poudre de la Kaolin analysée indique que le diamètre des particules a un diamètre équivalent compris entre 0.002 et 0.0005 mm.

Tableau N°06 : La granulométrie de la poudre d'argile (Kaolin)

Distribution de la masse (%)	Diamètre des particules (mm)
0	0.075
0	0.025
3.9786	0.017
5.048546	0.008
11.91452	0.006
17.8504	0.004
27.70083	0.003
54.55512	0.002
74.21276	0.001
85.10638	0.0005

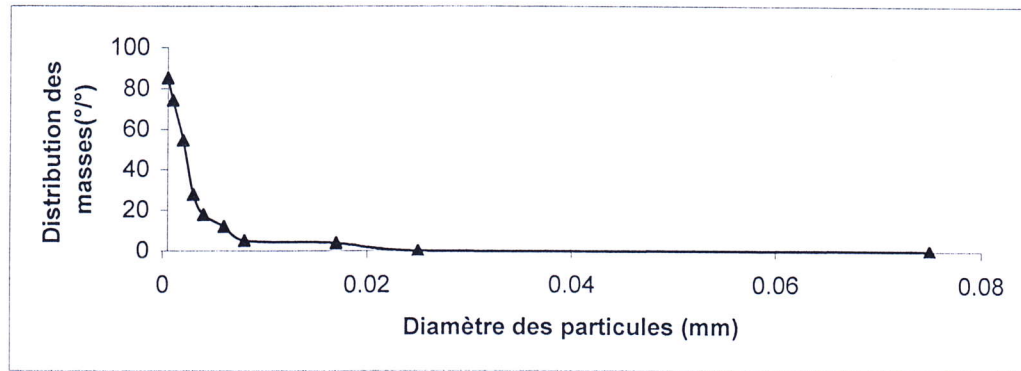


Figure N°13 : Distribution de la taille des particules de la Kaolin de annaba.

3-ACTIVATION PHYSIQUE "THERMIQUE":

L'activation thermique est un mode de traitement de solide par effet de chaleur.

Il s'agit de mettre une quantité du solide dans une étuve à une température voulue et qui est supérieure à la température de séchage du solide pendant un certain temps.

Conditions de travail:

-Températures d'activation : 120°C ,140°C ,160°C ,180°C ,200°C .

-Durée d'activation : 15 heures.

La caractérisation de l'argile activée thermiquement consiste à définir certain paramètre:

1-TAUX D'HUMIDITE :

Tous les solides par leur contact avec l'air ou par leur stockage se charge d'une certaine humidité. Cette teneur en humidité peut nous donner une indication sur leur plus ou moins grande hydrophilie. A la température de séchage (105°C), on suit la perte de poids en fonction de temps jusqu'à avoir une masse pratiquement constante.

La formule qui permet de calculer le taux d'humidité est la suivante :

$$H \% = [(m_o - m_f) / m_o] \cdot 100 \dots\dots\dots(33)$$

m_o : la masse initiale du solide.

m_f : la masse finale du solide.

Tableau N°07 : La teneur en humidité diminuée pendant 6 heures.

	t = 0 h	t = 6 h	H%
120°C	2,0087g	2,0022g	0,3238
140°C	2,0015g	1,9954g	0,3048
160°C	2,0098g	2,0038g	0,2985
180°C	2,0053g	2,9999g	0,2693
200°C	2,0060g	2,0003g	0,2841

D'après ces résultats, on remarque que la teneur en humidité diminuée lorsque on augmente la température et par conséquent, l'espace inter foliaire décroissant.

2- DETERMINATION DU pH :

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport en acidité lorsque le solide est en contact avec la solution.

Mode opératoire :

On introduit une quantité de 3,005g d'argile dans une fiole puis on ajoute de l'eau distillée de façon à mouiller totalement la Kaolin. Après une agitation on laisse le mélange au repos 24 h. ensuite on mesure le pH de la solution surnageant à l'aide d'un pH-mètre.

Tableau N°08 : Le pH de la solution à différentes températures

échantillon	m (g)	pH de l'eau distillée	pH moyen de la solution Surnageant
120°C	3,005	6,01	6,24
140°C	----	----	6,29
160°C	----	----	6,23
180°C	----	----	6,40
200°C	----	----	6,34

La kaolin est apparaît comme des silicates basiques. On écrira donc $\text{Si}_4\text{O}_{10}[\text{Al}(\text{OH})_2]_4$. [02]

D'après les résultat du pH à différentes températures, on remarque que à température de 200°C et 180°C et par l'hydrolyse, un déplacement par l'eau pur des anions préalablement fixe sur la kaolin ver la solution aqueuse qui causer la faible augmentation de pH.

3-LA CONDUCTIVITE χ :

On considère deux électrodes planes, parallèles identiques en forme nature, et surfaces plongeants solution électrolytique, et séparées par une distance L , et relier a une source de courant alternatif. La formule qui permet de calculée la conductivité est la suivante :

$$\chi = \frac{I}{R} \frac{L}{S} \dots\dots\dots(34)$$

R : La résistance de la solution.

S : La surface de les électrodes.

Tableau N°09 : La conductivité à déférentes températures.

échantillon	m (g)	La conductivité $\chi(\mu\text{s}/\text{cm})$
120°C	2,0002	1,84
140°C	2,0002	2,00
160°C	2,0002	2,25
180°C	2,0002	2,13
200°C	2,0002	2,81

$$\chi_{\text{Eau distillée}} = 0,06 \mu\text{s}/\text{cm}$$

La conductivité inférieure à $3\mu\text{s}/\text{cm}$, l'argile ayant un pH compris entre 6 et 7 ; [15]. Si la conductivité est inférieure de $50\mu\text{s}/\text{cm}$, «T» la teneur en minérale dissous d'une eau est égale à : $\chi \times 1,365079$ (mg/l). [16]

L'élévation de la température donne une faible augmentation de «T», donc l'argile libère une faible quantité des anions. On remarque que toutes les valeurs de «T» très inférieures de 20 mg/l, l'argile ne pas influencer la minéralisation d'une solution aqueuse.

4- DENSITE APPARENTE :

Cette densité doit être mesurée sur l'argile. Après avoir pesé une masse d'argile, le volume V (ml) occupé par l'argile, après tassement dans une éprouvette contenant de l'eau pur :

$$\text{Densité apparente : } D_{\text{ap}} = \frac{M_s}{V} \dots\dots\dots(35)$$

On remarque que pour tous les échantillon ; la densité apparente reste relativement constante est égale à (0,5-0,48) g/ml.

5- SURFACE SPECIFIQUE :

La surface ou l'aire spécifique est une donnée essentielle dans la caractéristique des solides microporeux. La surface spécifique est généralement déterminée par l'adsorption d'azote se basant sur la méthode de B.E.T. [07]

Evaluation de la surface spécifique :

Pour déterminer la grandeur superficielle spécifique, il faut connaître :

- m : La quantité de substance m (g)
- h_0 : La pression de remplissage P (toor), (pression atmosphérique)
- Δh : La différence de pression h (mm d'huile)

La pesée d'échantillon est entre 30 mg et 50 g dépendant de la surface à être mesurée. L'évaluation se fait au moyen d'un **nomogramme**. L'équation d'exploitation nomographie est formulée de la façon suivante :

$$S = A \cdot \Delta h / m \dots\dots\dots(36)$$

S: surface spécifique (m^2/g).

Δh : différence de pression sur le manomètre(mm).

A : facteur.

m : prise d'essai de l'échantillon (g).

Les mesures des surfaces à différentes températures sont présentées par le tableau.

Tableau N°10 : Les surfaces spécifiques à différentes températures.

	T=120°C	T=140°C	T=160°C	T=180°C	T=200°C
S (m^2/g)	312,2	310,79	309,94	276,08	304,38

6- SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

La spectroscopie infrarouge est devenue une technique essentielle pour l'étude des argiles. Elle complète les résultats des analyses chimiques, des analyses thermiques et des rayons X.

Généralement le spectre d'adsorption I.R comporte des bandes dues aux vibrations de valence et d'autres dues aux vibrations de déformation d'où on distingue deux régions dans le spectre I.R au dessus et en dessous de 1500 cm^{-1} . La première correspond aux vibrations de valence qui caractérise les groupements fonctionnels et la deuxième désigne les vibrations de déformation.

Cette technique nous permet de voir également l'évaluation qualitative des modifications en surface de la silice dont les principales bandes caractéristiques sont résumées dans le tableau.

Tableau N°11 : Principales bandes d'adsorption en IR d'une silice. [15]

VIBRATION	NOMBRE D'ONDE (1/cm)
Al-OH	3632
(déformation)	913
Al-OH(vibration)	885
Al-OH(vibration)	796
Al-OH(vibration)	622
Al-OH(vibration)	
Si-H	2300-2100
Si-OH	1155-1000
Si-O (déformation)	1115
Si-O-Si / Si-O-Al	1042
Si-O-Al (vibration)	690
Si-O-Al (vibration)	522
Si-O (vibration)	464
H-O-O	3443
(déformation)	1644
H-O-O(vibration)	

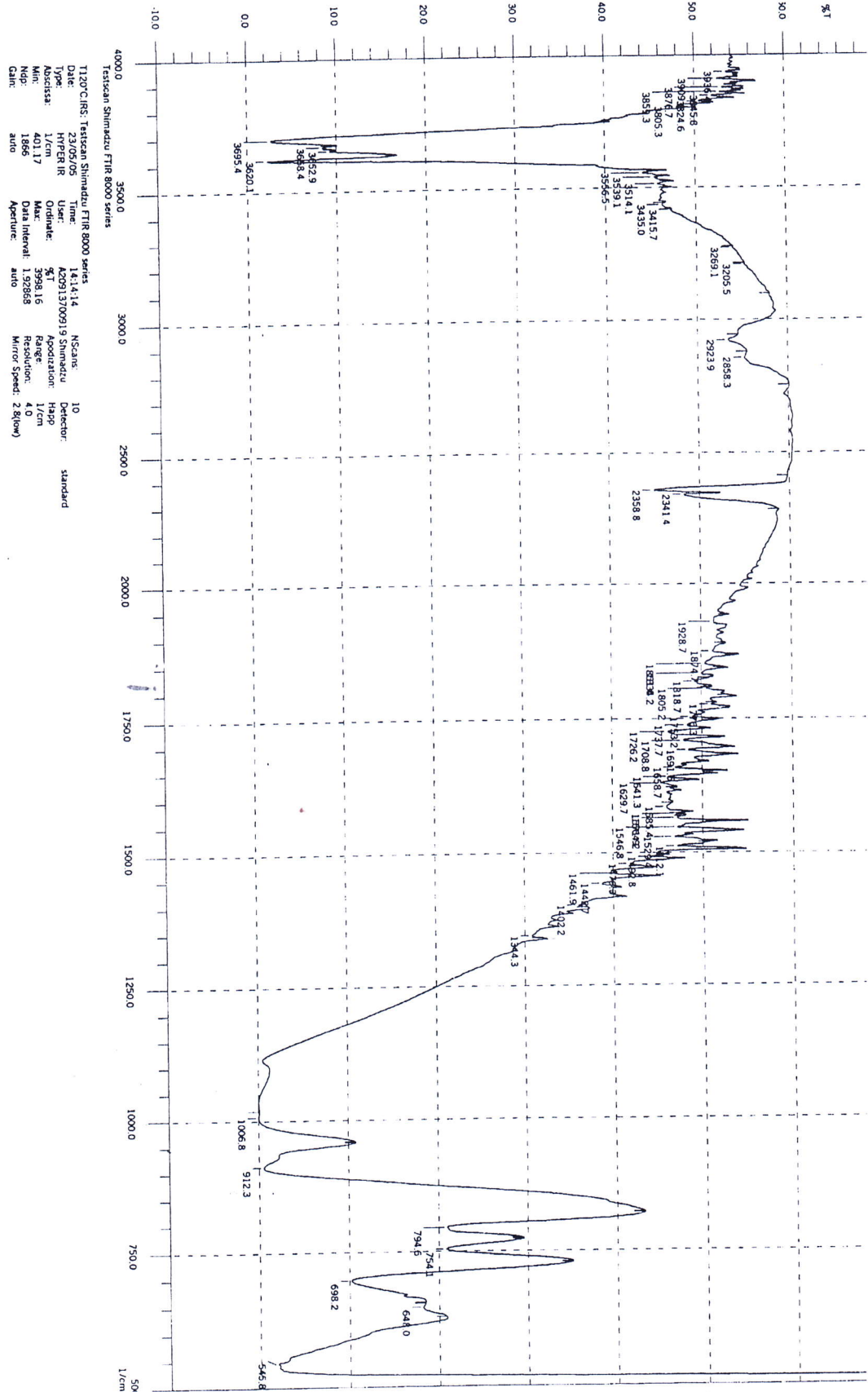


Figure N°14 : Le spectre IR de la Kaolin à 120°C.

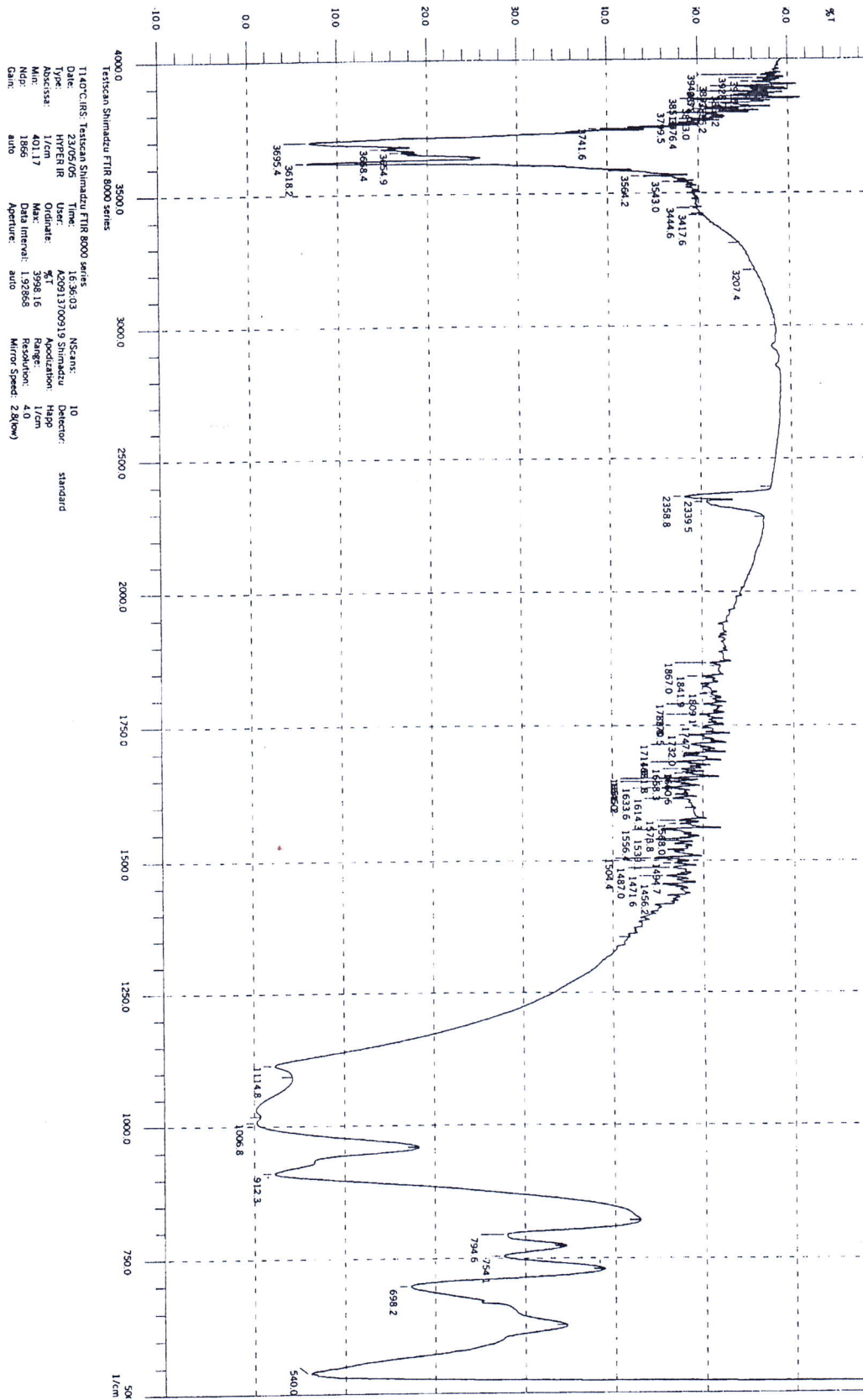


Figure N°15 : Le spectre IR de la Kaolin à 140°C.

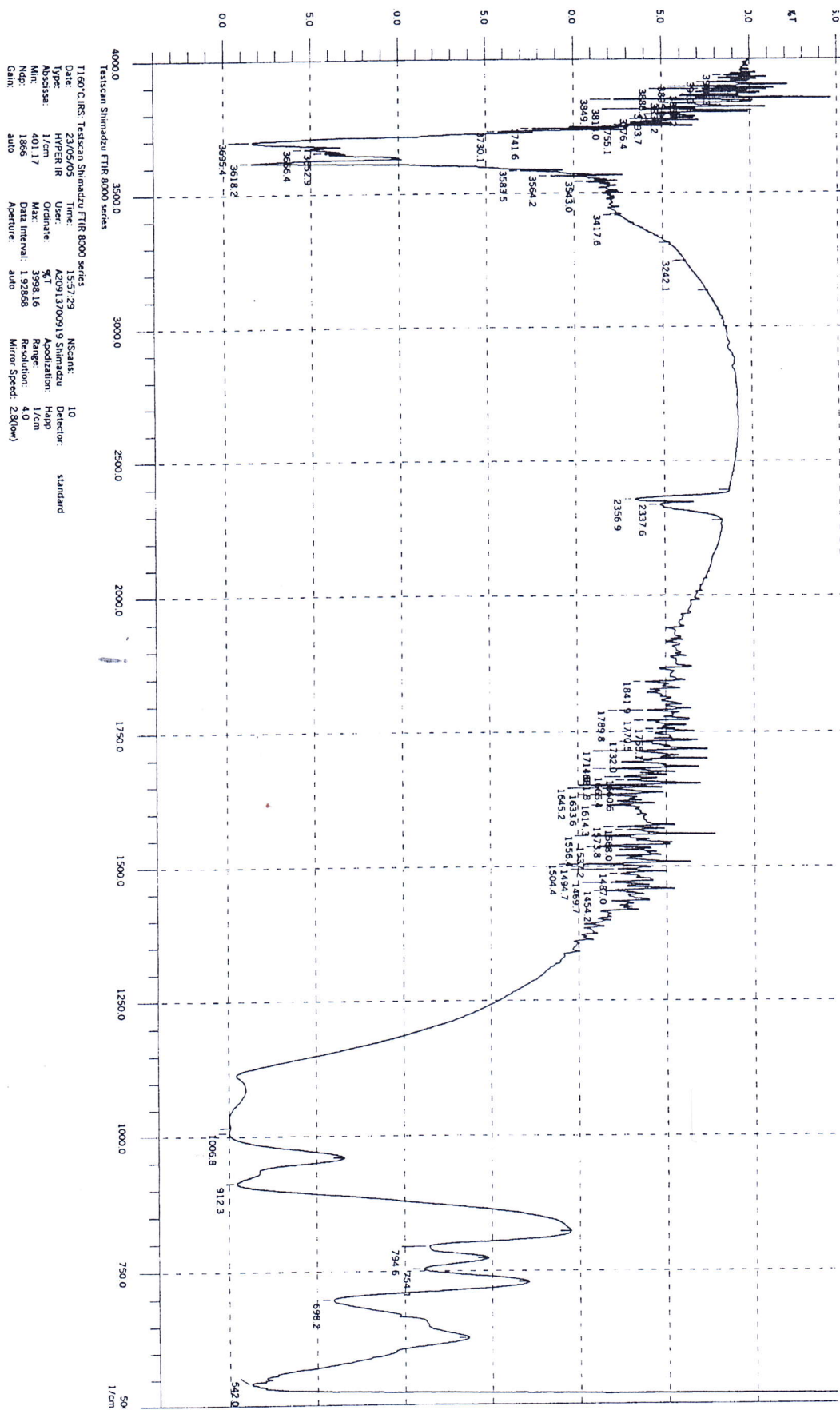


Figure N°16 : Le spectre IR de la Kaolin à 160°C.

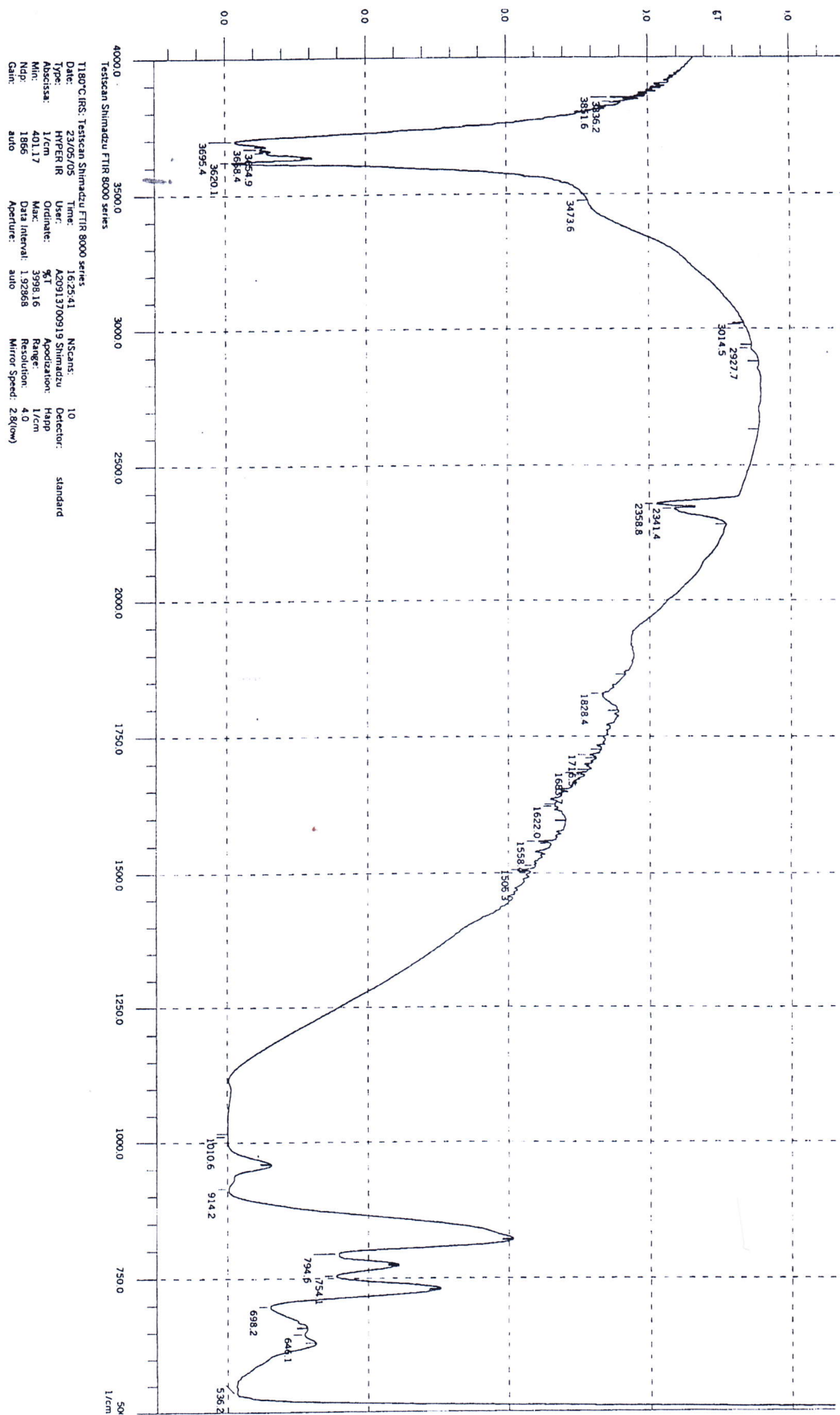


Figure N°17 : Le spectre IR de la Kaolin à 180°C.

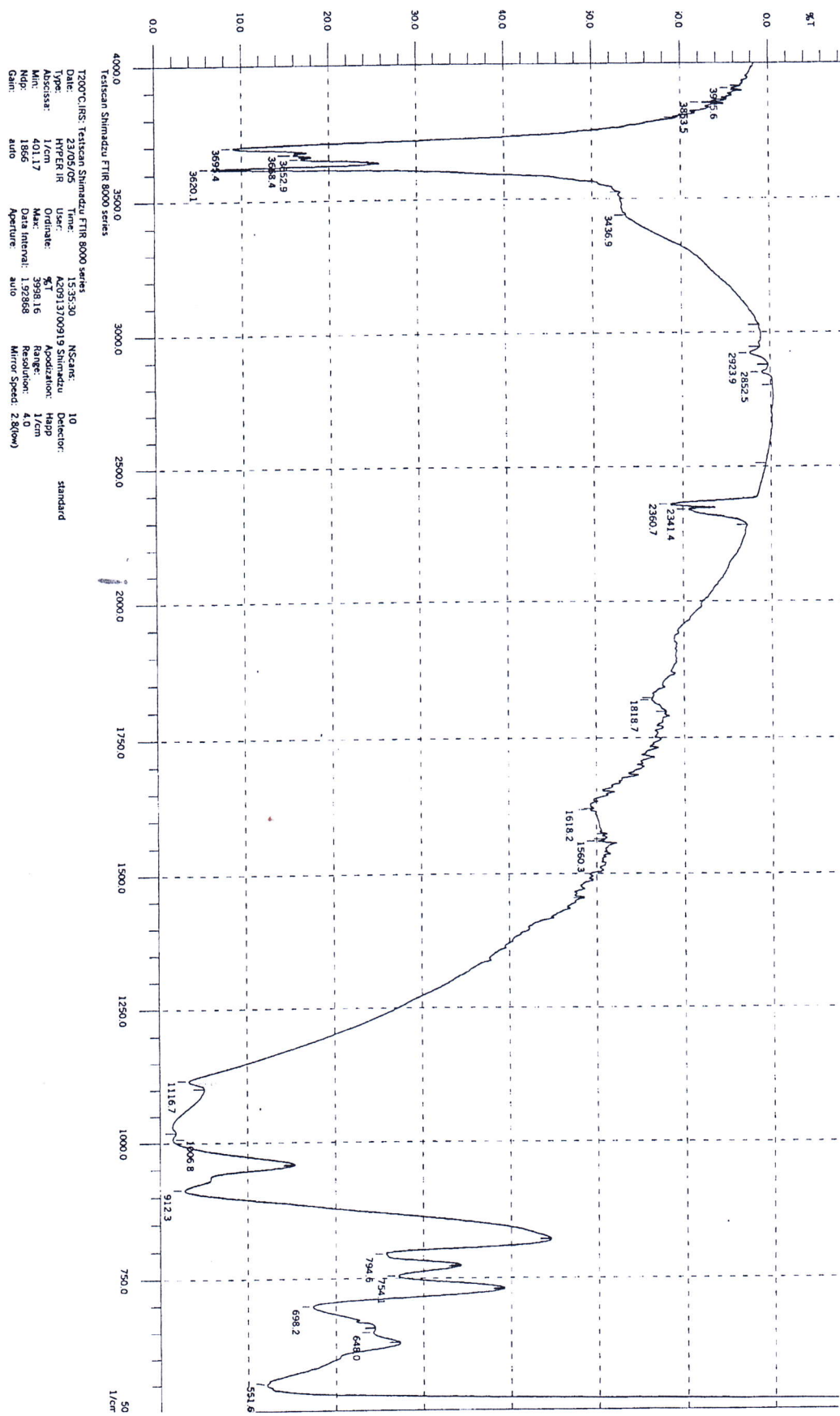


Figure N°18 : Le spectre IR de la Kaolin à 200°C.

Les analyses ont été effectuées dans un domaine de longueur d'onde qui s'étale de 4000-400 cm^{-1} sur des pastilles à base de KBr et spectromètre (FTIR). Les spectres sont montrés sur les figures (14, 15, 16, 17,18). Les spectres IR typique pour la Kaolin activée par température peut être globalement décrit par :

L'apparition de quatre pics identiques pour tout l'échantillon étudié; Un 1^{er} pic située à 3620,1 cm^{-1} , correspond à la déformation de la liaison AL-OH, elle apparaît aussi dans la région qui s'étale de 682 à 916,6 cm^{-1} . Le 2^{ème} pic, centrée sur 2358,8 cm^{-1} , correspond à la vibration de valence de la liaison Si-H. Le 3^{ème} pic apparaît à 1006,8, correspond à la vibration de valence des liaisons Si-OH. La 4^{ème} pic localisée à 545,8 cm^{-1} , correspond à la vibration de valence de la liaison Si-O-AL.

Le spectre présente pour le $K_{120^\circ\text{C}}$ et $K_{200^\circ\text{C}}$, un pic située à 2923,9 cm^{-1} , correspond à la vibration de valence de la liaison de phosphore fixé P-O-H. Et pour $K_{140^\circ\text{C}}$ et $K_{200^\circ\text{C}}$, l'apparition d'un pic à 1114,8 cm^{-1} , correspond à la déformation de la liaison Si-O.

4-CHOIS DE LA TEMPERATURE OPTIMAL:

Après la caractérisation de les cinq échantillons. On déduit les paramètres optimales, aux quelles correspondent une température d'activation égale à 160 $^\circ\text{C}$; qui est basées sur les commentaires suivants.

1)- à pH faible les bords deviennent chargés positivement et par conséquent, les attractions bord-face stabilisent la structure, ce type d'assemblage, très ouvert, permet de comprendre que l'argile peut être formé dans ce système un forte teneur de l'humidité.

2)- Le spectre IR présente pour $K_{160^\circ\text{C}}$, un pic situé à 3620.1 cm^{-1} avec une intensité minimale, indiquée que la température a dissocié quelques groupes d'hydroxyles de les couches externes d'alumine (AL-OH) ce qui donne l'apparition des charges positives considéré comme des nouveaux sites d'adsorption. Ces charges jouent un rôle important dans la fixation de certains anions.

CAPITRE II

II- ADSORPTION PHENOL-KAOLIN

1- PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU PHENOL :

Le phénol est une molécule organique de formule brute C_6H_5-OH classée parmi les produits les plus toxiques dans le monde. [27]

A $20^{\circ}C$, le phénol pur est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline.

Le phénol exerce une action corrosive sur le tissu. C'est un irritant sévère pour la peau et pour les yeux.

1-1- Propriétés physique :

Peu soluble dans l'eau (8% en masse), il est très soluble dans le solvant organique (alcools et dans l'éther diéthylique).

Les phénols donnent en effet des liaisons hydrogènes intermoléculaires entre les molécules identiques ou avec l'eau.

Le tableau ci-dessus donne quelques propriétés physiques de phénol

Tableau N°12 : propriétés physiques du phénol

masse moléculaire (g/mol)	94,113
masse volumique a $20^{\circ}C$ (Kg/l)	1.07
Point de fusion ($^{\circ}C$)	43
Point ébullition ($^{\circ}C$)	182
Point d'éclair ($^{\circ}C$)	79
Concentration commerciale	99,5%
Viscosité à $45^{\circ}C$ (m Pas)	4,0

1-2- Propriété chimique :

Par chauffage vers 800°C, le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone, hydrogène et carbone. Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants.

La réduction du phénol en présence de zinc conduit au benzène. A chaud, le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc.

2- CHOIX DE METHODE DE DOSAGE :

La méthode de dosage des solutions de phénol choisie est spectrophotométrie dans l'ultraviolet (UV). Elle permet de déterminer la concentration de la solution de phénol à l'équilibre d'adsorption par la mesure de la densité optique de la solution.

D'après la loi de Beer-Lambert on a :

$$DO = ABS = \log (I/I_0) = \mathcal{E} \cdot L \cdot C \dots \dots \dots (37)$$

Où:

DO: Densité optique de la solution de phénol.

I et I₀ : Intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ donnée respectivement à l'entrée et la sortie de la cellule de référence remplie de solution.

\mathcal{E} : Coefficient d'extinction de la substance (l/g. cm).

L : Longueur de la cuve«cellule» son épaisseur = 1 cm.

C : Concentration de la solution de phénol (mol/l).

La densité optique «DO» a mesuré à la longueur d'onde « λ » corresponde au maximum est repéré par le pic le plus haut.

Le maximum d'adsorption du rayonnement correspondant à DO=0.8 à la longueur d'onde $\lambda=270\text{nm}$.

Courbe d'étalonnage de Phénol :

La courbe d'étalonnage est la variation de la densité optique en fonction de la concentration d'une solution, On mesure la densité optique pour différentes concentrations des solutions de Phénol. Les résultats de mesure sont donnés sur le tableau (N°13).

DO	0	0.295	0.579	0.892	1.205
C(mol/l).10 ⁴	0	2	4	6	8

Tableau N°13: la densité optique pour différentes concentrations des solutions de Phénol.

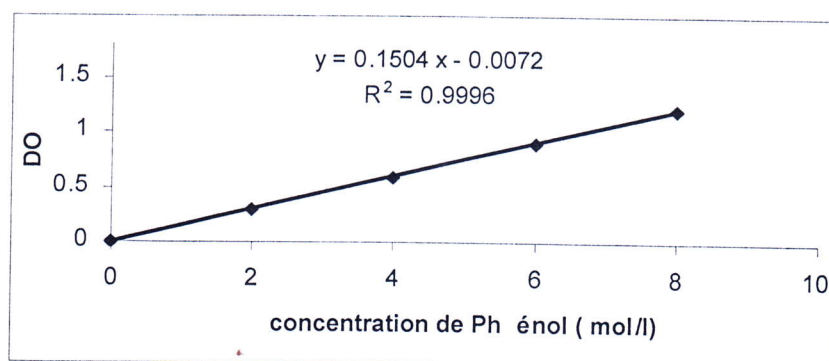


Figure N°19: La courbe d'étalonnage du Phénol à $\lambda_{\text{max}}=270 \text{ nm}$.

$$DO = A \cdot C$$

On détermine la pente de droite : $A = (\Delta DO / \Delta C) = 14.628 \times 10^2$

$$C = DO / A$$

3-ACTIVATION CHIMIQUE D'ARGILE :**3-1- Activation acide :**

Le kaolin étudié est celle d'origine de Annaba qu'est activé à 160°C. Elle subit une activation avec H₂SO₄ à différentes concentrations; Pour déterminer les conditions optimales d'activation.

Condition d'activation :

Agent activant : H_2SO_4

Concentration de l'agent activant (mol/l(M)) : 0.5,0.8,1,1.3,1.3,1.5,1.8.

Température d'activation : $38^\circ C$

Durée d'activation : 1 h

Rapport (masse acide/masse solide) : 3

Mode opératoire :

Dans un Réacteur de 100 ml muni d'agitateur (barreau magnétique), on introduit la solution acide puis l'argile, le mélange est alors chauffé jusqu'à la température souhaitée. L'attaque est maintenue sous agitation constante.

Le mélange est par suite filtré, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à l'élimination complète des traces l'acide.

L'argile récupérée est alors séchée à $105^\circ C$ puis broyée et tamisée.

3-2- Teste d'adsorption de phénol :

On suivra la variation de la quantité de phénol adsorbé en fonction de la concentration de l'acide H_2SO_4 ayant servi à l'activation.

Les conditions d'expérimentation de chaque échantillon son regroupées dans le tableau suivant :

Tableau N°14 : Les conditions expérimentales

La masse de solide (g)	Volume utilisé (ml)	Concentration initiale de Phénol (mol/l)	Température ($^\circ C$)
0.4	30	9×10^{-4}	38

Les valeurs de mesure sont présentées par le tableau.

Tableau N°15 : Résultats de teste

Concentration de H ₂ SO ₄ (M)	0.5	0.8	1	1.5	1.3	1.8
La quantité de phénol adsorbée (mol/g) × 10 ⁻⁴	0.08	0.093	0.077	0.069	0.051	0.048

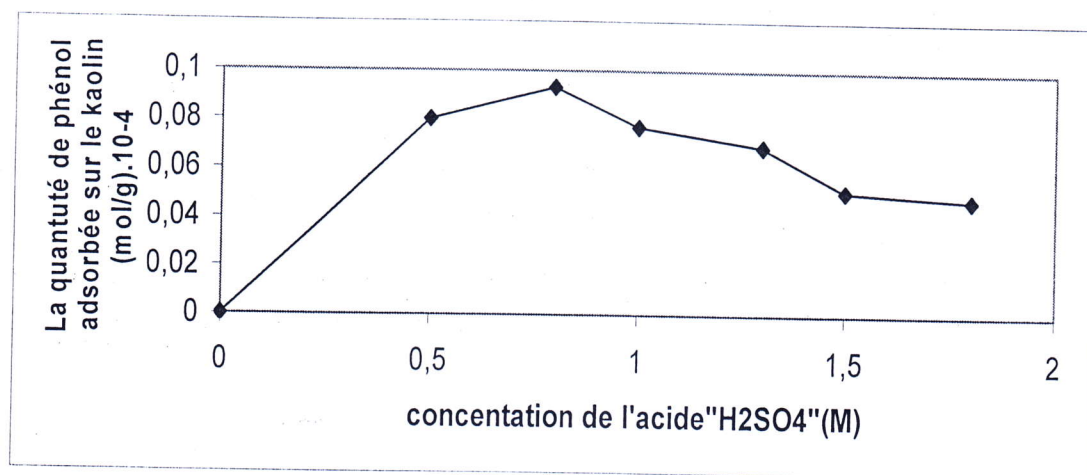


Figure N°20: La courbe des résultats de teste

D'après ces résultats. On déduit que, pour un concentration de l'agent activant (H₂SO₄) égale à 0.8M, la quantité de phénol adsorbée est beaucoup plus importante que les autres.

Donc, la concentration 0.8M, c'est la concentration optimale d'acide sulfurique.

4- ADSORPTION PHENOL-KAOLIN :

Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption du Phénol à déférente concentration sur Kaolin s'établit au bout d'une durée bien déterminée « temps de contact » qui dépend de la nature du système adsobant-adsorbat.

Pour connaître ce paramètre, On mesure la quantité de Phénol fixée sur la Kaolin (X/m), en fonction du temps (t), jusqu'à l'équilibre d'adsorption caractérisé par la saturation du solide.

Les conditions d'expérimentation son regroupées dans le tableau suivant :

Tableau N°16: Les conditions expérimentales

La masse de solide (g)	Volume utilisé (ml)	Température (°C)	Concentration initiale de Phénol (mol/l)
0.3	20	38	2×10^{-4}

Les valeurs de mesure sont présentées par le tableau.

Tableau N°17: Les résultats de la cinétique

t : (minute)	X/m : (mol/l) $\times 10^{+4}$
0	0
45	0,016223
60	0,018085
120	0,033954
180	0,03775
240	0,03774

X/m: La quantité de Phénol fixée sur le solide « mol/g ».

t : Le temps de contact phénol-Kaolin « minute ».

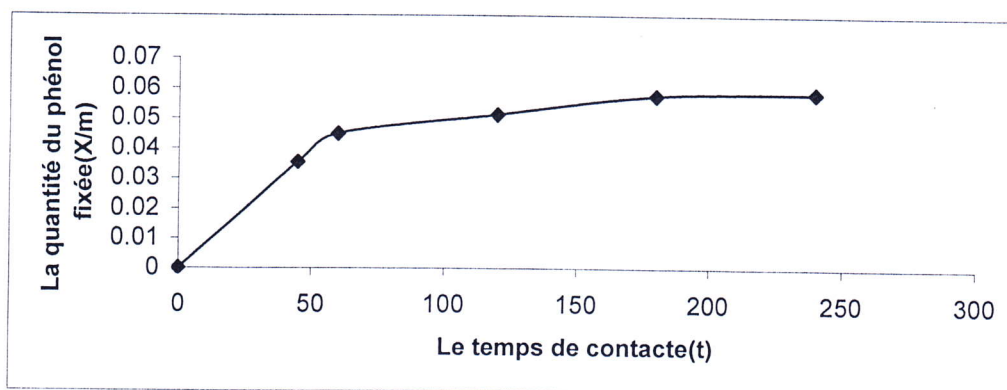


Figure N°21 : Cinétique d'adsorption phénol-Kaolin

De ces résultats on constate que l'équilibre d'adsorption s'établit a bout de temps égale à $t_{eq} = 180$ min. A partir de ce temps la variation de la quantité adsorbée est très faible.

4-2- Rôle de la concentration initiale de la solution sur l'adsorption :

Des essais d'adsorption sont réalisée pour des solutions de phénol de 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} et 8×10^{-4} mol/l. On a déterminé les variations de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact.

Les conditions d'expérimentation son regroupées dans le tableau suivant :

Tablau N°18 : Les conditions expérimentales

La masse de solide (g)	Volume utilisé (ml)	Température (°C)
0.3	20	38

Les résultats de mesure sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau N°19 : Rôle de la concentration initiale de la solution.

Échantillon	N°01	N°02	N°03	N°04
C_0	2×10^{-4}	4×10^{-4}	6×10^{-4}	8×10^{-4}
t	$(X_1/m) \times 10^{+4}$	$(X_2/m) \times 10^{+4}$	$(X_3/m) \times 10^{+4}$	$(X_4/m) \times 10^{+4}$
0	0	0	0	0
45	0,016223	0,035443	0,0608156	0,06904255
60	0,018085	0,044929	0,07588652	0,0816312
120	0,033954	0,051336	0,08212186	0,09200355
180	0,03775	0,05766	0,08868085	0,09877447
240	0,03774	0,05854	0,0886325	0,09849452

C_0 : Concentration initiale de Phénol « mol/l ».

X/m : La quantité de Phénol fixée sur le solide « mol/g ».

t : Le temps de contact phénol-Kaolin « minute ».

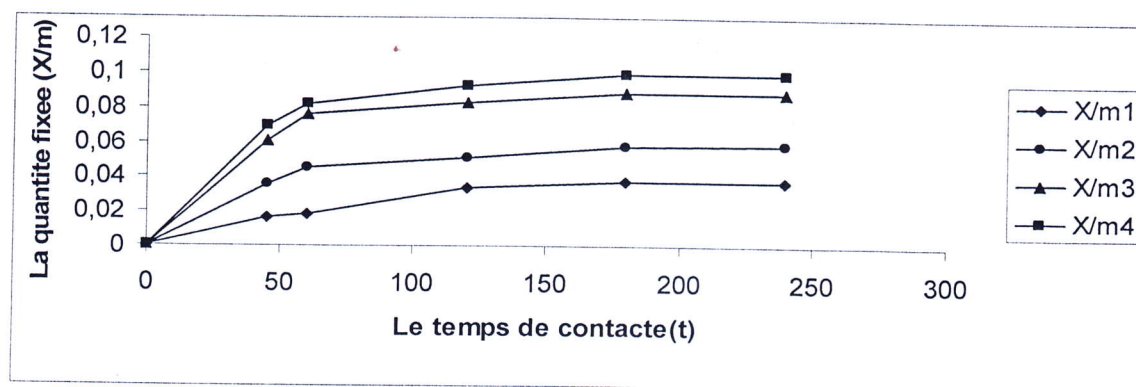


Figure N°22 : Effet de la concentration initiale de la solution sur l'adsorption.

De cette figure, on constate que la quantité adsorbée sur la Kaolin augmente avec la concentration de 2×10^{-4} à 4×10^{-4} mol/l.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale

CONCLUSION :

L'étude que nous avons réalisée a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- A partir de la caractérisation de Kaolin activée a différentes températures ;
On déduit que, la température d'activation optimale égale à 160°C.
- La quantité du phénol en solution aqueuse éliminée par l'adsorption est maximale pour la Kaolin activée chimiquement par l'acide sulfurique à une concentration égale à 0.8 M.
- La cinétique d'adsorption donnée les résultats suivants.
 - Le tempe d'équilibre = 180 min.
 - La quantité du phénol en solution aqueuse éliminée par la Kaolin est égale à 0.03774×10^{-4} mol/l.
- La quantité du phénol en solution aqueuse éliminée par la Kaolin est maximale pour une concentration initiale du phénol est égale à 8×10^{-4} mol/l.
- La adsorption Kaolin-phénol permet d'éliminée (1/100) de la quantité initiale du phénol introduite.

Bibliographie



Ouvrage

[01]: Raymond des jardins, le traitement des eaux, Deuxième édition revue, 1^{ère} trimestre (1990).

[02]: S.CAILLERE, S.HENIN et M.RAUTUREAU « MINERALOGIE DES ARGILES, I. STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES », MASSON Paris (1982).

[03]: A. Zerrouati, S. Hanani, Modélisation des écoulements dans les milieux poreux. Séminaire au CU Média, Octobre (1995).

[04]: N.ZABAT, mémoire de magister, « ETUDE DE L'ADSORPTION DE COMPOSES ORGANIQUES AROMATIQUES SUR DES ALUMINO-SILICATES NATURELLES TRAITÉES », Université de Badji Mokhtar Annaba, (2000).

[05]: Technique de l'ingénieur, Génie de procédés (1995).

[06]: A. Zerrouati, étude hydrodynamique et physico-chimique du système liquide de courgette Fibreuse, thèse magistère, CU Média, (2000).

[07]: C. E. Chi tour, physico-chimie de surface, volume (1), OPU, Alger, Juillet, (1992).

[08]: Jacques Oudar, La chimie des surfaces, Ecole Nationale supérieure de chimie, 2^e édition Paris (1973).

[09]: Med. L. Sekirifa, étude comparative de la capacité d'adsorbant du charbon active de Noyau de thèse Magistère, U. Annaba, (2000).

[10]: F. E. de line, l'épuration physico-chimique des eaux, quatrième édition, Cèpe doc spl, Liège, [1998].

- [11]: C. E. Chi tour, physico-chimie de surface, volume (2), OPU, Alger, Juillet, (1992).
- [12]: G .Arditti, Technologie de chimie industrielle, TOME 2, édition Eyrolles, Pris, (1982).
- [13]: P. Wuithier, Raffinage et Génie chimique, 2ème édition, (1972).
- [14]: W.W.Echerfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, Technique et Documentation, Lavoisier, (1982).
- [15]: S.CHAOUI, mémoire de magister, « RHEOLOGIE STRUCTURALE DE DISPERSIONS ARGILEUSES », Université Ferhat Abbas-Setif (2000).
- [16]: MEMENTO TECHNIQUE DE L'EAU ,Neuvième édition TOM 1 Degrémont, édition du cinquantenaire (1989).
- [17]: J. villermaux, Géni de la réaction chimique, 2^e édition revue et augmentée Paris 1995.
- [18]: D. Schnell, Technique du séchage, Deutsche, Gesellschaft fur thechmis zusammenarbeit (GTZ), GMBH. Esch Born (1983).
- [19]: Recueil des résumés 3^{ème} congrès algérien de Génie des procédés, un instrument au service de la science et du développement technologique.
- [20]: P.Wuither, Raffinage et Génie chimique, 2^e édition Tecnip ,(1972).
- [21]: Pollution et traitements des eaux, CNLH, Novembre(1975).



Article

[22]: Groupe de Travail l'Homme et l'Argile, courriel : lhomme.et.largile@free.fr

Adresse URL : <http://lhomme.et.largile.free.fr/argiles/structures.htm>.

[23]: Université de picardie «L'ALTERATION DES CONTINENTS», courriel : Jacques.beauchamp@scu-picardie.fr , Adresse URL :

<http://www.u-picardie.fr/~beaucham/cours-sed/photos/phtsed3.htm>.

[24]: LABORATOIRE D'HYDROGÉOLOGIE D'AVIGNON,

VINCENT VALLES, « SUPPORT DE COURS D'HYDROCHIMIE », adresse URL : <http://www.terre-et-eau.univ-avignon.fr/Hydrochimie.html>

[25] : CERADEL LIMOGES France « FICHE DE DONNEES DE SECURITE », adresse URL:

http://www.ceradel.fr/CERADEL_FICHE_DE_DONNEES_DE_SECURITE.html.

[26]: M. ROBERT et D. TESSIER, « METHODE DE PREPARATION DES ARGILES DES SOLS POUR DES ETUDES MINERALOGIQUES », Station de Science du Sol, Centre national de Recherches agronomiques, C. N. R. A .78000 Versailles.

[27] : K. Sahel, M. Bouhent, O. Mebrek, Z. Derriche, « SYNTHÈSE DES MATÉRIEAUX ORGANOPHILES ET LEURS APPLICATIONS DANS LA PURIFICATION DES EAUX RESIDUAIRES » courriel : S_karima2002@yahoo.fr



Les sites web

[28]: <http://www.unilim.fr/these/2003/sciences/limo0004/these-front.html>, (2003).

[29]: <http://membres.lycos.fr/cambrien/kaolins.htm>, (2000).

Résumé

Ce modeste travail contribue, à la caractérisation du Kaolin qui subit une activation thermique à différentes températures, et à l'étude de phénomène d'adsorption du phénol comme modèle de la contamination organique des eaux au contact de Kaolin activée physiquement à une température optimale égale à 160 °C, et qui subit une activation chimique par l'acide sulfurique « H₂SO₄ » à une concentration égale à 0.8 M_o.

ملخص

هذا العمل المتواضع يتضمن، خصائص الصلصال " Kaolin " المعالج فيزيائيا بدرجات حرارة مختلفة، ودراسة ظاهرة امتزاز ال " Phénol " كعينة للتلوث العضوي للمياه بالتماس مع " Kaolin " المعالج عند درجة الحرارة 160 ° C و الخاضع للمعالجة الكيميائية بالحمض " H₂SO₄ " بتركيز يساوي 0.8 مولاري.

Résumé

Ce modeste travail contribue, à la caractérisation du Kaolin qui subit une activation thermique à différentes températures, et à l'étude de phénomène d'adsorption du phénol comme modèle de la contamination organique des eaux au contact de Kaolin activée physiquement à une température optimale égale à 160 °C, et qui subit une activation chimique par l'acide sulfurique « H₂SO₄ » à une concentration égale à 0.8 M_o.

ملخص

هذا العمل المتواضع يتضمن، خصائص الصلصال " Kaolin " المعالج فيزيائيا بدرجات حرارة مختلفة، ودراسة ظاهرة امتزاز ال " Phénol " كعينة للتلوث العضوي للمياه بالتماس مع " Kaolin " المعالج عند درجة الحرارة 160 ° C و الخاضع للمعالجة الكيميائية بالحمض " H₂SO₄ " بتركيز يساوي 0.8 مولاري.