

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad DAHLAB BLIDA 1
Faculté de Technologie

Département Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des matériaux

Intitulé du mémoire

**Synthèses de matériaux innovants pour le
prétraitement des rejets liquides industriels
générés par les activités de NAFTAL**

Présenté par :

Melle Allaoui Bouchra

Melle BELKORAN HADJALA AYA

Encadré par :

Pr. CHEKNANE Benamer

Dr. RIHANI Rachida

Année universitaire 2024/2025

Remercîment

Avant toute chose, **je rends grâce à Dieu Tout-Puissant**, le Clément, le Miséricordieux, pour m'avoir accordé la force, la patience et la persévérance nécessaires à l'accomplissement de ce travail. Sans Sa volonté et Sa guidance, rien n'aurait été possible.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude membre du jury, pour le temps accordé à l'évaluation de mon travail, ainsi que pour ses remarques constructives et ses conseils précieux qui ont grandement enrichi cette étude.

Je remercie également l'entreprise Naftal pour m'avoir permis d'effectuer une visite au sein de ses installations et pour m'avoir fourni des informations précieuses qui ont grandement contribué à la réalisation de ce mémoire. Leur accueil et leur collaboration ont été d'une grande aide et sont vivement appréciés.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Monsieur **Cheknane Benamer**, mon promoteur, pour son encadrement, sa rigueur scientifique, ses conseils avisés et son accompagnement tout au long de ce projet. Son soutien constant a été précieux pour la réussite de ce travail.

Mes remerciements vont également à **Madame Raihani**, pour son soutien et son implication précieuse dans le déroulement de ce projet.

Ma gratitude va tout particulièrement à **Madame Zermane**, cheffe de laboratoire, que je remercie profondément pour sa disponibilité, son soutien technique, sa bienveillance et son engagement. Sa générosité dans le partage du savoir et sa rigueur ont grandement enrichi mon expérience.

Je remercie également avec gratitude **Mr Saci Tayab**, **Madame Bouderssa Siham** et **Mr Laroussi Redha**, membres du **laboratoire de recherche PV 13 de l'Université Saâd Dahlab**, pour leur disponibilité et la qualité de leur accompagnement tout au long de mes travaux.

Je tiens à saluer l'ensemble des doctorants, et en particulier **Ferdjouni Habiba** et **Bentridi Oussama**, pour leur assistance, leurs conseils précieux.

Mes remerciements s'adressent également à mes **collègues de Master**, pour leur solidarité, leur bonne humeur et les moments de partage qui ont enrichi cette étape universitaire.

Je n'oublie pas mes amies **Rahma**, **Hind** et **Asma**, **Hind** pour leur présence fidèle, leur soutien moral, leur écoute et leur précieuse amitié.

Enfin, je dédie ces remerciements du fond du cœur à **ma famille** bien-aimée, pour son amour inconditionnel, sa patience, sa confiance et son soutien sans faille dans toutes les étapes de ma vie. Ce travail est le fruit de votre encouragement et de vos prières.

DEDECACE

➤ *À mon père et à ma mère,*

Pour tout l'amour et les valeurs qu'ils m'ont transmis.

➤ *À ma sœur Alae,*

Présente dans les joies comme dans les épreuves.

➤ *À mon frère Alaa Eddine,*

Frère de cœur, de sang et de confiance.

➤ *À mes grands-parents,*

Sources de sagesse, de chaleur et de souvenirs inoubliables.

➤ *À mes tantes et mes cousins,*

Ma famille élargie, riche de rires, de souvenirs et d'affection.

➤ *Et à ma chère copine Bouchra,*

Celle qui partage mes sourires, mes rêves et mon quotidien avec tendresse

AJA

DEDICACE

Au nom de mon Créateur, qui a facilité mon chemin et protégé mes pas, je te dois toutes mes louanges et tous mes remerciements. Je dédie ce moment d'accomplissement d'abord à moi-même, en reconnaissance de ma patience et de ma persévérance malgré les obstacles, puis à tous ceux qui ont partagé ce chemin avec moi et m'ont apporté un soutien indéfectible.

À mon père, symbole de fierté et de dignité, qui a tracé mon chemin avec amour et sacrifice, et m'a inculqué que la connaissance et la morale sont les véritables armes de la vie – tu es ma fierté, la source de ma force et mon guide. Et à ma mère, mon ange compatissant, tes prières ont été mon réconfort, et ton amour et ta tendresse ont été un baume pour mes blessures.

À mes frères et sœurs, mon soutien indéfectible et la lumière de mon chemin, tu as été mon secours dans ma faiblesse et mon soutien dans chaque faux pas.

À mes compagnons de route, qui ont partagé avec moi les efforts, les larmes et la joie, merci pour votre fidélité et votre soutien. Et à tous ceux dont le soutien était caché, mais présent dans son impact, à mon fiancé, mon compagnon de route.

À mon amie Aya, merci d'être à mes côtés à chaque instant. Puisses-tu toujours être mon amie et ma sœur. Enfin, louanges à Dieu avant tout, et que la paix et la bénédiction soient sur son prophète choisi. Je lui demande de faire de ce que j'ai appris une lumière qui illumine mon chemin, et non un fardeau.

Bouchra

Résumé

Les déchets pétroliers représentent une menace environnementale importante en raison de leurs composés organiques toxiques qui polluent les sols, l'eau et l'air. L'argile activée et le charbon actif sont utilisés pour traiter efficacement ces déchets. L'argile activée absorbe les polluants grâce à sa porosité et à ses propriétés chimiques, tandis que le charbon actif possède une grande capacité d'absorption des polluants pétroliers et est considéré comme une option durable sur les plans économique et environnemental. L'utilisation de ces deux matériaux contribue à réduire l'impact environnemental des déchets pétroliers et améliore l'efficacité du traitement, contribuant ainsi à la protection de l'environnement.

Mot clés : biomasse, Argile, CTAB, Adsorption, CA.

Abstract

Oil waste poses a significant environmental threat due to its toxic organic compounds, which pollute soil, water, and air. Activated clay and activated carbon are used to effectively treat this waste. Activated clay absorbs pollutants due to its porosity, chemical properties, while activated carbon has a high adsorption capacity for oil pollutants, and it is considered as an economically and environmentally sustainable option. The use of these two materials helps reduce the environmental impact of oil waste and improves treatment efficiency, thus contributing to environmental protection.

Keywords: biomass, clay, CTAB, adsorption, CA.

ملخص

تُشكل نفايات النفط تهديدًا بيئيًا كبيرًا نظرًا لمركباتها العضوية السامة التي تُلوث التربة والماء والهواء. ويُستخدم الطين المنشط والكربون المنشط لمعالجة هذه النفايات بفعالية. يمتص الطين المنشط الملوثات بفضل مساميته وخصائصه الكيميائية، بينما يتميز الكربون المنشط بقدرة امتصاص عالية للملوثات النفطية، ويُعتبر خيارًا مستدامًا اقتصاديًا وبيئيًا. يُساعد استخدام هاتين المادتين على تقليل الأثر البيئي لنفايات النفط، ويُحسن كفاءة المعالجة، مما يُسهم في حماية البيئة.

الكلمات المفتاحية: الكتلة الحيوية، الطين، CTAB، الامتزاز

TABLE DES MATIERES

Chapitre i : presentation de l'entreprise

INTRODUCTION GENERALE.....	1
I.1. Aperçu historique	4
I.2 les activités	5
I.3. Les produits commercialisés par l'entreprise	5
I.4. rejets, déchets et produits dangereux.....	7
I.5. Caractéristiques des rejets issus des activités de l'entreprise Naftal.....	8
I.6. législation	8
I.7. Impact des rejets sur la santé et l'environnement de Naftal.....	9
I.8. Procédés de prétraitements des rejets pétroliers	9
Conclusion.....	11
Chapitre II	12
Etude bibliographie	12
II.1 Généralité sur les argiles	13
Introduction	13
II.1.1.Définitions des argiles.....	13
II.1.2.Structure des minéraux argileux.....	13
II.1.3. Classification des argiles :	14
II.1.2. Bentonite.....	17
II.1.2.4.Types de bentonite	18
II.1.2.5.Propriétés des minéraux argileux	18
II.1.2.6. Utilisations de la bentonite	19
II.2.7.Activation des argiles	20
II.2.Adsorption	21
II.2.1.Types d'adsorption :.....	21
II.2.4.Isotherme d'adsorption	23
II.2.4.1.Classification des isothermes d'adsorption.....	24

II.2.4.2.Modèles d'isothermes d'adsorption.....	25
CHAPITRE III	27
Matériels et Méthodes	27
III.1.Matériels et réactifs	28
III.3.Préparation d'argile	30
III.4.Mise en œuvre des tests d'adsorption.....	34
III.3. Techniques de caractérisation	37
CHAPITRE IV	39
Résultats et discussion	39
IV.1. Caractérisation de l'adsorbant	40
IV.2.Courbe d'étalonnage.....	46
IV.3.Etude du pH de point de charge nulle (PZC)	46
IV.4.Effet de pH	48
IV.5.Cinétique d'adsorption	48
IV.5.Isothermes d'adsorption	51
CONCLUSION.....	55
Références bibliographiques	56

LISTE DES FIGURES

Figure III.11 : le polluant (gasoil)	29
Figure III.22 : l'argile après activation.....	30
Figure II.33 : le protocole d'activation de l'argile	31
Figure II.44: Structure de CTAB.	32
Figure III.5 5 :L'image de l'argile après CTAB	32
Figure III.66 : le protocole Préparation de bentonite activée avec CTAB.....	33
Figure III.7 7 : le mélange	34
Figure III.8 8 : Diagramme schématique et photo de diffractomètre de rayon-X utilisé	37
Figure III.9 9 : Appareil FTIR-ATR utilisé.....	38
Figure III.1010 : d'un échantillon à analyser par UV-vis.	38
Figure IV.2 11 : Diffraction des rayons X (DRX)	41
Figure IV.3 12 : Diffraction des rayons X (DRX)	42
Figure IV.413 : Spectroscopie infrarouge.....	43
Figure IV.5 14 : Spectroscopie infrarouge.....	44
Figure IV.6 15 : Spectroscopie infrarouge.....	45
Figure IV.7 16 : Courbe d'étalonnage	46
Figure IV.9 17 : effet du pH sur l'adsorption.....	48
Figure IV.2 18 : cinétique d'adsorption : a.HCL, b.H2SO4, c.H3PO4	49
Figure IV.7: 19 : Isotherms d'adsorption: a.HCL, b.H2SO4, c.H3PO4	51

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: catégorie de rejets génères par la station-service Naftal.	8
Tableau I. 2 : Ce tableau synthétise clairement les effets sanitaires et environnementaux des hydrocarbures.	9
Tableau 3II.1 : Adsorption physique versus adsorption chimique	21
Tableau 4 III.1 : produit chimique utilisé	29
Tableau IV.1 5 : cinétique d'adsorption : a.HCL, b.H2SO4, c.H3PO4.....	49

LISTE DES EQUATION

$Q_t = C_0 - C_t * V_m$ Équation II. 1	23
$Q_e = qmKlCe1 + KlCe$ Équation II. 2.....	25
$Q_e = Kf.Ce1n$ Équation II. 3	26
$\ln Q_e = \ln Kf + 1n \ln Ce$ Équation III.4	26
$q = C_b - ca10 - pH + 14 + 10 - phm$ Équation III.1s.....	35
$Q_t = C_0 - C_t V_m$ Équation III.2	36
$Q_e = C_0 - C_e V_m$ Équation III.2	36

Liste des abréviations

API / CPI : Séparateurs par gravité des effluents

BDDT : Classification des isothermes (Brunauer et al.)

CA : Charbon actif

COV : Composés Organiques Volatils

CTAB : Cetyltriméthylammonium bromide

DAF : Dissolved Air Flotation (Flottation à air dissous)

DRX : Diffraction des rayons X

ERDP : Entreprise Nationale de Raffinage et de Distribution de Produits Pétroliers

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

HAP: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

KHZ : Kilohertz (fréquence d'ultrasons)

MT : Montmorillonite

NAFTAL : NAFT (pétrole) + AL (Algérie)

ONEDD : Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable

PZC : Point de charge nulle

SONATRACH : Société Nationale des Hydrocarbures

SPA : Société par actions

UV-Vis : Spectroscopie UV-visible

INTRODUCTION GENERALE

Avec l'essor rapide de l'industrialisation en Algérie, notamment dans le secteur stratégique des hydrocarbures, le pays s'est progressivement affirmé comme un acteur clé dans la production et la distribution de produits pétroliers en Afrique du Nord. Dans ce contexte, la société Naftal, filiale du groupe Sonatrach, joue un rôle central en assurant la distribution, le stockage et la commercialisation de carburants, de gaz de pétrole liquéfié (GPL), de lubrifiants, de bitumes ainsi que d'autres produits dérivés des hydrocarbures. Grâce à un réseau de distribution étendu à l'échelle nationale, Naftal contribue de manière significative à la sécurité énergétique du pays.

Cependant, les activités de cette entreprise génèrent d'importants volumes d'effluents liquides, souvent contaminés par des hydrocarbures, des métaux lourds et divers composés toxiques. Ces effluents proviennent principalement des opérations de nettoyage des citernes, des travaux de maintenance et des processus de stockage. En l'absence de traitements adéquats, ces rejets peuvent causer une pollution importante des sols et des ressources hydriques, avec des conséquences potentiellement graves pour l'environnement et la santé publique. Afin de prévenir ces impacts, la réglementation algérienne impose des normes ; strictes en matière de traitement des effluents, incitant ainsi les entreprises à rechercher des alternatives plus performantes et économiquement viables aux technologies conventionnelles, souvent limitées dans leur efficacité.

Parmi les solutions envisagées, le procédé d'adsorption se distingue comme une technique prometteuse. Ce mécanisme physico-chimique repose sur la fixation de molécules à la surface d'un solide, permettant ainsi l'élimination efficace d'un grand nombre de polluants. Des matériaux adsorbants tels que la bentonite, une argile naturelle riche en montmorillonite, présentent des propriétés particulièrement intéressantes, notamment une forte capacité d'échange cationique, une porosité élevée, un pouvoir de gonflement significatif et une hydrophilie marquée. Ces caractéristiques peuvent être optimisées par des modifications physiques, chimiques ou thermiques. D'autres adsorbants, comme les zéolithes, le charbon actif ou les nanomatériaux, sont également étudiés pour leur surface spécifique importante, leur stabilité et leur affinité avec une large gamme de contaminants.

Le présent mémoire a pour objectif d'analyser la composition des effluents industriels produits par Naftal, d'évaluer leurs impacts environnementaux et sanitaires, et d'examiner le cadre

réglementaire qui encadre leur gestion. L'étude vise également à sélectionner, synthétiser, caractériser et évaluer expérimentalement des matériaux adsorbants avancés, dans le but de proposer des solutions innovantes, efficaces et durables pour la gestion des rejets industriels dans le secteur des hydrocarbures en Algérie.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude des activités de l'entreprise Naftal, de ses produits et des types de rejets générés.
- Le deuxième chapitre est divisé en deux parties, d'abord, les généralités sur les argiles, en mettant l'accent sur la bentonite, ensuite, une analyse détaillée du processus d'adsorption.
- Le troisième chapitre est consacré aux matériels et méthodes ayant permis la réalisation de cette étude.
- Le quatrième chapitre regroupera les résultats expérimentaux et leurs interprétation afin d'évaluer l'efficacité des matériaux testés.

Conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus et propose des perspectives pour suivre cette étude.

CHAPITRE I

Présentation de l'entreprise

Introduction

Après l'indépendance de l'Algérie, les autorités ont créé SONATRACH, une compagnie nationale dédiée à la recherche, l'exploitation, le transport et la commercialisation des hydrocarbures et de leurs dérivés. Fondée le 31 décembre 1963, SONATRACH est devenue la première entreprise africaine dans ce secteur, atteignant la 12^e place mondiale parmi les compagnies pétrolières [1] [2].

Suite à la nationalisation des hydrocarbures en 1971, la distribution des produits pétroliers sur le marché algérien a été confiée à une branche interne de SONATRACH, chargée des activités de raffinage et de distribution au niveau national [3] [4].

I.1. Aperçu historique

NAFTAL est une entreprise nationale algérienne spécialisée dans la commercialisation et la distribution des produits pétroliers. Créée initialement en 1980 par le décret n° 80-101 sous le nom d'Entreprise Nationale de Raffinage et de Distribution de Produits Pétroliers (ERDP), elle est issue de Sonatrach et a commencé ses activités en 1982. À l'origine, elle gère à la fois le raffinage et la distribution, mais en 1987, ces activités ont été séparées : le raffinage a été confié à une nouvelle société, NAFTAC, tandis que NAFTAL s'est concentrée sur la commercialisation et la distribution des produits pétroliers et dérivés.

Le nom NAFTAL vient de la contraction de « NAFT » (pétrole) et « AL » (Algérie). Depuis le 18 avril 1998, NAFTAL est devenue une société par actions (SPA), filiale à 100 % du groupe Sonatrach, avec un capital social qui est passé de 6,65 milliards à 15,65 milliards de dinars. Elle s'est réorganisée autour de ses métiers principaux : la distribution et la commercialisation des carburants et du gaz de pétrole liquéfié (GPL).

Aujourd'hui, NAFTAL est le principal distributeur de produits pétroliers en Algérie, disposant d'un large réseau de stations-service, dépôts et centres de stockage, ainsi que d'une flotte importante pour le transport des produits. Elle intervient également dans la formulation de bitumes, la distribution de lubrifiants, pneumatiques et autres produits spécialisés, contribuant significativement à l'approvisionnement énergétique national [5] [6] [7] :

I.2 les activités

NAFTAL a pour mission principale la distribution et la commercialisation des produits pétroliers et dérivés sur le marché national. Elle intervient dans plusieurs domaines clés [5] [6] [7] :

- L'enfûtage des GPL
- La formulation des bitumes
- La distribution, le stockage et la commercialisation des carburants, GPL, lubrifiants, bitumes, pneumatiques, GPL/carburant, produits spéciaux

Pour garantir la disponibilité des produits sur tout le territoire algérien, NAFTAL utilise plusieurs modes de transport [5] [6] [7] :

- le cabotage et les pipelines pour l'approvisionnement des entrepôts depuis les raffineries
- le rail pour le ravitaillement des dépôts à partir des entrepôts
- la route pour la livraison aux clients et le ravitaillement des dépôts non desservis par le rail

I.3. Les produits commercialisés par l'entreprise

I.3.1. Carburants :

Naftal commercialise quatre types de carburants terrestres destinés aux motrices essences et diesel, à savoir [8] :

- Essence super
- Essence normale
- Essence sans plomb
- Gas-oil

Ces carburants répondent aux normes nationales et sont distribués à travers un réseau étendu de stations-service sur le territoire algérien.

I.3.2. Gaz de pétrole liquéfié

Nature et composition : Les GPL Ce sont les mélanges de butane(4) et de propane (3). Les GPL peuvent être obtenus à partir de traitement des hydrocarbures tels que [9] :

- Le traitement du gaz naturel ou gaz associés.
- Le raffinage du gaz naturel.

- La liquéfaction du gaz naturel.

Dans la gamme des produits GPL, NAFTAL commercialise deux produits essentiels :

- Le butane commercial.
- Le propane commercial.

I.3.3. Lubrifiants

Grâce à son vaste réseau de distribution couvrant l'ensemble du territoire national, Naftal propose une gamme complète de lubrifiants adaptée à toutes les applications des secteurs automobile et industriel. Conformés aux normes internationales de qualité, ces lubrifiants sont disponibles dans différents formats, allant de la bouteille de ½ litre jusqu'au fût de 180 kg.

Parmi les produits commercialisés, on trouve [10] :

- Les huiles pour moteurs à essence
- Les huiles pour moteurs diesel
- Les huiles pour transmissions automobiles
- Les huiles spéciales pour applications automobiles

I.3.4. Pneumatiques

Grace à des infrastructures de stockage et son réseau de distribution, NAFTAL commercialise des pneumatiques des grandes marques dans les catégories de véhicules les plus diverses [11] :

- Tourisme
- Camionnette
- Poids lourds
- Industriel
- Manutention
- Agraire
- Génie civil

I.3.5. Bitume

NAFTAL commercialise à partir de ses centres quatre (4) formes de bitumes [12] :

- Bitumes purs 80/100 et 40/50 : utilisés principalement dans les secteurs de la construction et des chaussées.

- Bitumes oxydés 85/25 : destinés à l'étanchéité multicouches, à l'isolation thermique et phonique, ainsi qu'à la protection des ouvrages d'art. Ces bitumes sont disponibles en vrac, en sacs de 20 kg et en fûts de 200 kg.
- Bitumes fluidifiés (Cut-Backs) : obtenus par fluidification des bitumes purs au moyen de kérosène, facilitant leur application.
- Émulsions de bitumes : dispersions de bitumes purs dans une phase aqueuse, utilisées pour diverses applications spécifiques.

I.4. rejets, déchets et produits dangereux

Naftal, acteur majeur algérien dans la production et la distribution de produits pétroliers, produit différents types de déchets industriels classés en trois catégories selon leur niveau de pollution : déchets inertes, déchets banals (non dangereux) et déchets spéciaux, dont certains sont dangereux.

I.4.1. Types de déchets chez Naftal

Déchets industriels inertes (DII) : déchets stables physiquement, chimiquement et biologiquement, comme les gravats de chantier, nécessitant une gestion séparée pour éviter les décharges sauvages [13].

Déchets industriels banals (DIB) : déchets non dangereux, similaires aux ordures ménagères, issus des activités industrielles et ne requérant pas de traitement spécifique [13].

Déchets industriels spéciaux dangereux (DID) : déchets contenant des substances toxiques (huiles usagées, produits chimiques périmés, matériaux contaminés par PCB, CFC, métaux lourds), présentant des risques pour la santé et l'environnement [13].

I.4.2. Gestion des déchets dangereux

Naftal applique des protocoles stricts pour la collecte, le stockage, le transport et le traitement des déchets spéciaux, conformes aux normes nationales et internationales

Par exemple, les huiles usagées sont collectées et traitées, avec un projet de création d'une usine de régénération des huiles usagées pour valoriser ces déchets en interne [14] [15]. Les boues issues du traitement des effluents sont solidifiées et stabilisées avant élimination [13] [16].

I.4.3. Rejets industriels

Les effluents liquides de Naftal peuvent contenir des métaux lourds (plomb, nickel, fer) qui polluent les eaux de surface et souterraines, comme observé dans la région de Berrahal, affectant la qualité des puits locaux [13] [17].

I.5. Caractéristiques des rejets issus des activités de l'entreprise Naftal

Les rejets issus des activités de l'entreprise Naftal, qui se concentre sur le stockage, la distribution et la vente de produits pétroliers, présentent plusieurs aspects significatifs en rapport avec leur essence et leur impact sur l'environnement. Caractéristiques des rejets de Naftal.

I.5. 1. Catégories de rejets générés

Tableau I.1: catégorie de rejets générés par la station-service Naftal.

<u>Rejets liquides</u>	<u>Rejets solides</u>	<u>Rejets gazeuses</u>
Les eaux usées des stations-service Naftal contiennent fréquemment des hydrocarbures, des huiles, des graisses et divers produits chimiques. Ces eaux résiduelles peuvent également renfermer des micro-organismes pathogènes ainsi que des matières en suspension [18].	Les déchets solides provenant des opérations de Naftal peuvent inclure des huiles usagées et d'autres résidus pétroliers. Une mauvaise gestion de ces déchets peut entraîner une pollution des sols et une perte de matières premières [19] [20].	Les activités de Naftal génèrent également des rejets gazeux ainsi que des fumées, résultant des émissions atmosphériques liées à la manipulation et au stockage des hydrocarbures [20].

I.6. législation

La législation encadrant Naftal repose des lois et décrets algériens relatifs à la protection de l'environnement, la sécurité industrielle et la santé au travail. Naftal applique strictement la réglementation en vigueur, notamment en matière de gestion des risques liés à la manipulation, au stockage, au transport et à la commercialisation des produits pétroliers. [21]

Naftal doit soumettre un plan de gestion de l'environnement et un système de gestion de la sécurité pour approbation, incluant la prévention des pollutions, la gestion des déchets, la

réhabilitation des sites pollués, la gestion des rejets liquides et gazeux, ainsi que la sensibilisation environnementale [22].

Par ailleurs, Naftal a signé des partenariats, notamment avec l'Observatoire national de l'environnement et du développement durable (ONEDD), pour assurer un contrôle continu des niveaux de pollution et développer des solutions innovantes visant à réduire les impacts environnementaux négatifs [19].

I.7. Impact des rejets sur la santé et l'environnement de Naftal

Les rejets de Naftal, entreprise pétrolière, ont des impacts significatifs sur la santé humaine et l'environnement, principalement liés aux hydrocarbures et métaux lourds contenus dans leurs déchets et émissions.

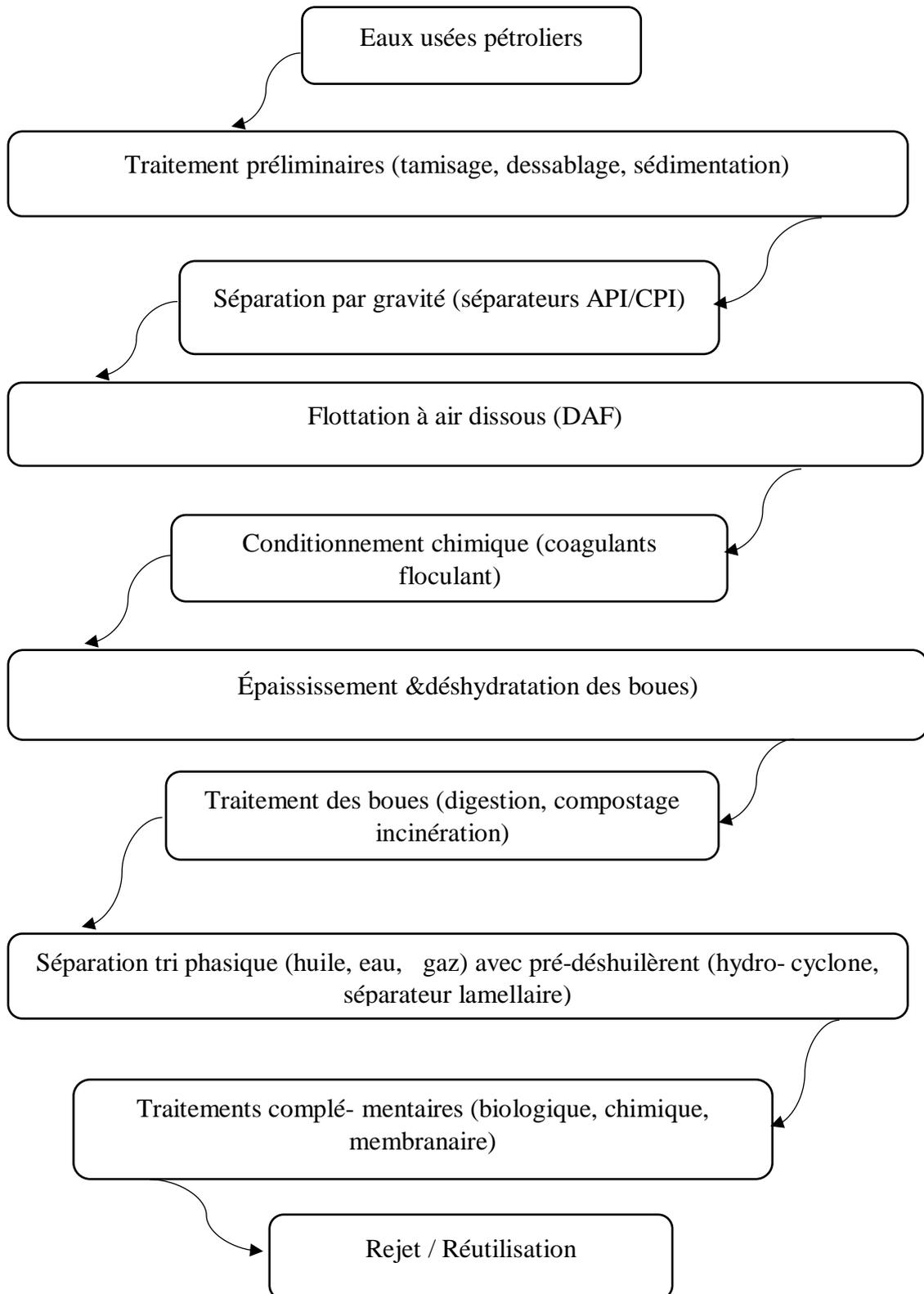
Tableau I. 2 : Ce tableau synthétise clairement les effets sanitaires et environnementaux des hydrocarbures.

Impact sur la santé	Impact sur l'environnement
<ul style="list-style-type: none"> • Troubles respiratoires, cancers (poumon, vessie), maladies neurologiques, irritations oculaires et cutanées, troubles gastro-intestinaux liés à l'exposition aux hydrocarbures (HAP, COV) [19] [23] [24]. • Inhalation de vapeurs affectant le système nerveux central et digestif, effets mutagènes et tératogènes [24]. • Cas de décès liés à la consommation de produits contaminés par hydrocarbures [23]. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pollution des sols, eaux de surface et souterraines, contamination des nappes phréatiques et lacs, atteinte à la biodiversité marine et terrestre [19] [25]. • Émissions de gaz des installations Naftal contribuant à la destruction de la couche d'ozone, au réchauffement climatique et aux maladies respiratoires locales [23]. • Déchets industriels contenant des métaux lourds (fer, plomb, nickel, manganèse) menaçant les écosystèmes et la santé humaine [19] [25].

I.8. Procédés de prétraitements des rejets pétroliers

Ces procédés sont souvent combinés dans une chaîne de traitement adaptée à la nature des effluents et aux normes locales, avec un objectif principal de déshuilèrent, réduction des

matières en suspension, élimination des polluants toxiques, et protection des étapes biologiques ou membranaires ultérieures [26] [27] [28] [29] [30] [31].



Conclusion

NAFTAL a pour mission la gestion du transport et de la distribution des produits pétroliers et dérivés. Leur rôle est crucial pour l'extension de ces opérations sur le territoire algérien et pour répondre aux besoins des consommateurs.

NAFTAL est l'une de ces sociétés qui s'efforce de rester compétitive sur un marché en constante croissance, afin d'assurer la satisfaction de ses clients. Cela passe notamment par son programme de formation toujours plus performant, qui se concentre sur la gestion, le leadership, la sécurité, l'environnement et bien d'autres domaines pour tous ses collaborateurs.

Chapitre II

Etude bibliographie

II.1 Généralité sur les argiles

Introduction

La boue, substance naturelle issue des récifs coralliens sédimentaires, est étroitement liée à la notion d'argile. Le terme « argile » provient du grec ancien « argilo », dérivé de « Argos », signifiant « blanc », ainsi que du latin « argilla » [1]. Ce terme englobe une large gamme de matériaux dont la nature varie selon le contexte géologique et environnemental [2]. Le sol contient des dépôts vivants de matière argileuse, souvent désignés simplement comme « argile », caractérisés par une texture fine et cohésive, conséquence de leur mode de formation [3]. La boue est une formation sédimentaire fine, constituée de particules minérales issues de la décomposition de roches antérieures [4]. Différentes variétés d'argile existent, chacune possédant une composition minérale spécifique qui lui confère des propriétés physiques et chimiques uniques. Ces caractéristiques rendent l'argile précieuse pour de nombreuses applications, notamment en céramique, construction, santé et cosmétique [5].

II.1.1. Définitions des argiles

Les argiles sont des matériaux naturels extrêmement répandus, constitués de particules très fines, généralement inférieures à 2 micromètres ($<2 \mu\text{m}$). Elles se forment principalement par la désintégration physique et mécanique des roches volcaniques ou sédimentaires, accompagnée de processus chimiques, physiques et biologiques complexes. Classées parmi les phyllosilicates, les argiles possèdent une structure en feuillets et sont essentiellement composées de silicates d'alumine hydratés. Elles contiennent également diverses impuretés telles que le quartz, la calcite, les oxydes de fer, le calcium, la dolomite et le gypse. En géotechnique, un sol est considéré comme argileux lorsqu'il renferme plus de 50 % de particules fines. Certains types d'argiles, notamment les smectites, se distinguent par leur affinité pour l'eau, ce qui engendre des phénomènes de gonflement, de plasticité, de dispersion et d'hydratation. Leur texture lisse, leur souplesse et leur capacité à retenir l'eau font des argiles des matériaux très prisés, notamment pour leurs propriétés adsorbants [6] [7].

II.1.2. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés appartenant à la famille des silicates lamellaires, caractérisés par une organisation structurale en couches successives composées de feuillets tétraédriques (T) et octaédriques (O) [2]. Les feuillets tétraédriques sont formés

par des tétraèdres SiO_4 , dans lesquels un ion silicium (Si^{4+}) est central et lié à quatre atomes d'oxygène. Ces tétraèdres partagent des coins avec les tétraèdres adjacents, créant ainsi une structure en réseau plane avec des cavités hexagonales caractéristiques [3].

Les feuillets octaédriques, quant à eux, sont constitués de cations tels que l'aluminium (Al^{3+}), le magnésium (Mg^{2+}) ou le fer ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), coordonnés par six ions oxygène ou hydroxyle (OH^-), formant une structure octaédrique typique, souvent représentée par des formules comme $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ [8]. Deux types principaux de feuillets octaédriques sont distingués : le dioctaédrique, où deux tiers des sites octaédriques sont occupés par des cations, et le trioctaédrique, où tous les sites sont remplis [3].

II.1.3. Classification des argiles :

L'identification des argiles s'effectue essentiellement sur la base de leur structure cristalline minérale et de leur composition chimique spécifique. Trois grandes familles de minéraux argileux sont généralement distinguées :

- **Les minéraux de type 1:1**, Les minéraux de type T:O : également connus sous le nom de minéraux tétraédrique-octaédrique et appartenant à la famille de la kaolinite, se caractérisent par des cristallites constitués de couches formées par l'assemblage alterné d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'épaisseur de ces couches est généralement d'environ 7Å [2] [3].
- **Les minéraux de type 2:1**, souvent désignés sous le terme de feuillets TOT, sont constitués d'une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques, formant ainsi une structure en sandwich d'une épaisseur approximative de 10Å . Cette architecture caractéristique des minéraux TOT inclut notamment les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas [2] [3].
- **Les minéraux de type 2:1:1**, également désignés sous les termes T-O-T-O ou minéraux à 14Å , se distinguent par un empilement alterné de feuillets T-O-T - composés de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique - et de couches octaédriques intercalaires. Cette organisation confère à la structure une distance interfoliaire caractéristique d'environ 14Å . Ces minéraux font partie du groupe du chlorite, appartenant à la même famille minéralogique [2] [3] [7].

II.1.3.1 La kaolinite

La kaolinite, principal constituant du kaolin, est un minéral argileux de type 1:1, formé de couches élémentaires empilées d'une épaisseur de 0,71 nm. Chaque couche combine une feuille tétraédrique de silice (SiO_4) et une feuille octaédrique d'aluminium (AlO_6), liées par des atomes d'oxygène partagés (7). Sa formule chimique, $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), correspond à une masse molaire de 258,071 g/mol, avec une composition de 39,8 % d' Al_2O_3 , 46,3 % de SiO_2 et 13,9 % d'eau (H_2O). Les particules, de morphologie triclinique pseudo-hexagonale, présentent des tailles variant entre 0,2 et 10 μm et une densité moyenne de 2,6 g/cm^3 [9].

La structure cristalline de la kaolinite est caractérisée par une alternance de feuillets $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ et $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$, organisés selon une séquence $\text{O}_6\text{-Si}_4\text{-O}_4\text{-(OH)}_2\text{-Al}_4\text{-(OH)}_6$ (2). Les atomes d'oxygène et les groupes hydroxyle (OH^-) occupent respectivement un tiers des sites tétraédriques et octaédriques, stabilisant l'édifice cristallin. Enfin, les particules nanométriques exposent des groupes de surface amphotères ($-\text{SiOH}$ et $-\text{AlOH}$), dont la charge dépend du pH [10].

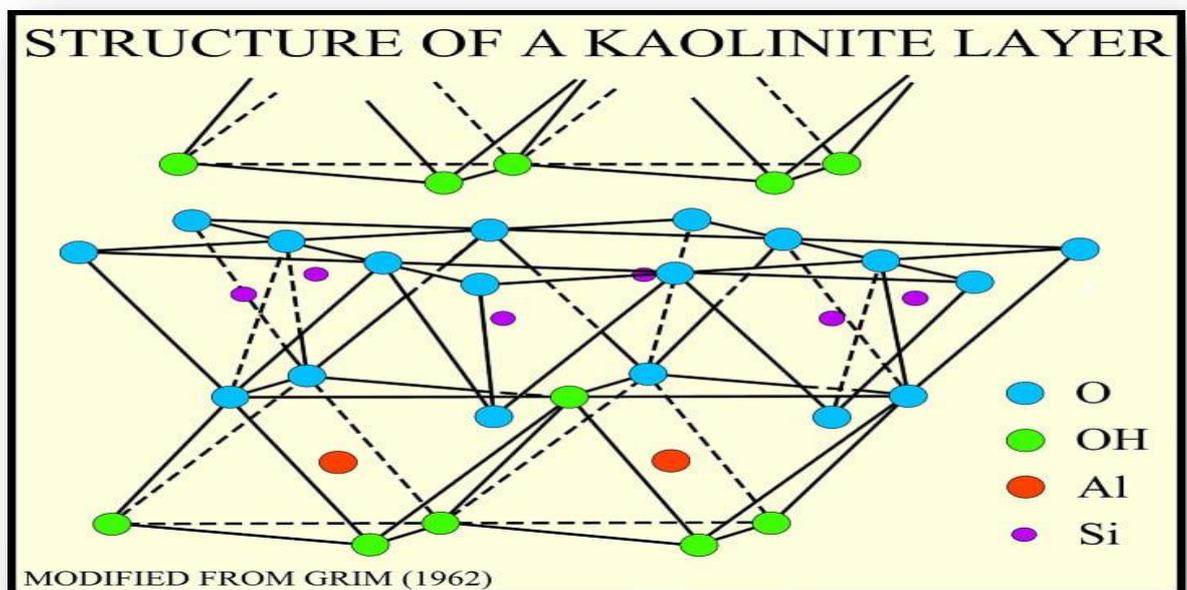


Figure II.1: schématique structure de kaolinite

II.1.3.2. La montmorillonite

La montmorillonite est une argile qui fait partie du groupe des smectites et possède une structure en couches de type 2:1. Cette structure est constituée de deux couches tétraédriques de silice (SiO_2) qui entourent une couche octaédrique faite d'alumine (Al_2O_3) ou d'aluminosilicate [11]. Avec cette structure extensible, des molécules d'eau peuvent se glisser entre les couches, entraînant un gonflement significatif du minéral [12]. Son expression chimique globale est $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, présentant des substitutions isomorphes où l'aluminium peut être échangé avec le magnésium [13]. La montmorillonite, grâce à sa remarquable capacité d'échange cationique et son importante plasticité, est un élément crucial des sols gonflants et un matériau de choix pour diverses applications industrielles et environnementales [14] [15]. Elle se manifeste en particules en plaques d'environ 1 μm de diamètre et de 0,96 nm d'épaisseur, dotées d'une structure cristalline monoclinique et présentant un clivage parfait sur le plan $\{001\}$. Son pouvoir de gonflement est fonction de sa proportion dans les mélanges d'argile, et il se distingue par une grande compressibilité mécanique. En définitive, la montmorillonite est une argile stratifiée dont les caractéristiques fluctuent considérablement en fonction de l'humidité, particulièrement en ce qui concerne le gonflement, l'absorption et le retrait [3].

II.1.3.3. Les chlorites

Les chlorites, minéraux de la famille des phyllosilicates 2:1:1, sont composées de deux couches tétraédriques, deux couches octaédriques formant une structure lamellaire 2:1, au sein de laquelle s'insère un feuillet d'hydroxyde à structure de brucite ou de gibbsite, chargé positivement, généralement constitué de magnésium ou d'aluminium [16]. Cet espace interfoliaire, caractéristique des chlorites, n'est pas occupé par un cation compensateur, mais par cette couche d'hydroxydes, conférant une épaisseur basale typique d'environ 14 Å [17]. Présentes en quantité notable dans la fraction fine des sols peu développés, les chlorites se distinguent par leur grande stabilité à haute température, supérieure à celle des vermiculites, grâce à la forte liaison entre les groupes hydroxyles [18].

II.1.2. Bentonite

II.1.2.1. Définition

Le terme bentonite désigne des matériaux argileux utilisés principalement dans l'industrie, composés majoritairement de smectites, en particulier de montmorillonite. La bentonite est une roche argileuse friable, tendre et douce au toucher, dont la couleur varie en fonction des minéraux et impuretés qui l'accompagnent. Elle peut être blanche, grise ou légèrement jaune. Cette roche se distingue par sa forte capacité d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [19].

II.1.2.2. Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, principalement composées de montmorillonite. Elles résultent de l'altération et de la transformation hydrothermale des cendres de tufs volcaniques riches en verre, ce qui conduit à la formation de minéraux argileux du groupe des smectites. Ces roches argileuses, nommées bentonites d'après un gisement près de Fort Benton (Wyoming, États-Unis), contiennent généralement plus de 75 % de montmorillonite, minéral découvert pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, en France. La bentonite se caractérise par une grande finesse des particules, une consistance tendre et onctueuse, ainsi qu'une couleur variant du blanc au gris ou jaune clair, selon ses impuretés minérales [20].

II.1.2.3. Structure de la bentonite

La montmorillonite, principal composant de la bentonite, appartient à la famille des phyllosilicates 2:1, plus précisément aux smectites. Sa structure est caractérisée par une charge négative au niveau des couches, qui est compensée électriquement par des cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+) principalement situés entre ces couches de silicates. Ces cations, qui ne font pas partie intégrante de la structure cristalline, conservent une certaine mobilité. Le feuillet élémentaire de la bentonite est constitué d'une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédrique [21].

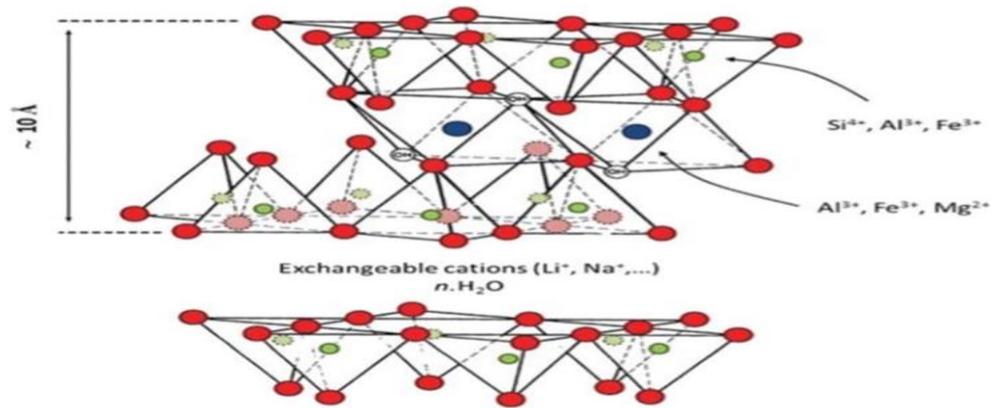


Figure II.2 : schématique de la structure d'une montmorillonite

II.1.2.4. Types de bentonite

Les bentonites sont des argiles riches en montmorillonite, caractérisées par leur capacité d'échange cationique, principalement avec le sodium (Na^+) ou le calcium (Ca^{2+}). Cette différence de cations échangeables définit deux types principaux de bentonites aux propriétés distinctes :

- **Les bentonites sodiques :** Aussi appelées bentonites du Wyoming ou bentonites de l'Ouest, elles contiennent plus de 2 % de Na_2O , ce qui leur confère un fort pouvoir de gonflement, avec un indice compris entre 15 et 20. Cette propriété est particulièrement valorisée dans les mastics utilisés pour l'enfouissement des déchets polluants dans les sols ainsi que dans la fabrication des boues de forage [22] [23] [24].
- **Les bentonites calciques :** Également appelées bentonites du Sud, elles sont les plus répandues. Contrairement aux bentonites sodiques, elles ne présentent pas de propriétés de gonflement. Cependant, leur forte teneur en ions échangeables, notamment en Mg^{2+} , leur confère une capacité d'adsorption très élevée, ce qui les rend particulièrement utiles dans la production de terres décolorantes [22] [23] [25].

II.1.2.5. Propriétés des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont [26].

II.1.2.5.1. La capacité d'échange cationique (CEC)

La montmorillonite se distingue parmi les phyllosilicates par sa CEC exceptionnellement élevée, généralement comprise entre 80 et 150 meq/100g. Cette capacité reflète le nombre total de cations échangeables, directement lié aux charges négatives portées

par ses feuillets. Ces propriétés en font un matériau privilégié pour des applications en agriculture, en environnement ou en industrie, où l'échange ionique joue un rôle clé [26].

II.1.2.5.2.Le gonflement

Le phénomène de gonflement correspond à la séparation des feuillets minéraux jusqu'à atteindre une distance inter foliaire d'équilibre sous l'effet d'une pression spécifique. Dans certaines conditions, comme avec des montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique, cette distance inter foliaire peut atteindre 100 angströms (Å). Ce mécanisme dépend des interactions électrostatiques et de l'hydratation des ions présents entre les couches minérales [26].

II.1.2.5.3.La surface spécifique

La montmorillonite est un phyllosilicate caractérisé par une surface spécifique très élevée (700 à 800 m²/g) et un facteur de forme important (rapport longueur/épaisseur de 200 à 1000). La surface spécifique des phyllosilicates est généralement déterminée par l'ajout progressif d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à atteindre la saturation [26].

II.1.2.6. Utilisations de la bentonite

La bentonite est l'argile industrielle la plus importante en raison de son principal composant de montmorillonite qui lui confère une capacité d'absorption et de gonflement très élevées qui sont exploités dans différents domaines dont [27] :

- Protection environnementale.
- Forage.
- Les céramiques.
- Les peintures.
- L'agroalimentaire.
- Décoloration des huiles.
- Raffinage du pétrole.
- Additif dans la fabrication du papier. Génie civil (additif dans le ciment).
- Traitement des eaux usées.
- La pharmacie et la cosmétique.

II.2.7.Activation des argiles

L'activation est un procédé visant à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile par un traitement thermique ou chimique. Ce traitement permet d'augmenter la capacité des argiles à adsorber des colorants et d'autres impuretés dans les solutions ou huiles. Les propriétés physiques et chimiques des argiles ont été largement étudiées, et leurs modifications sont classées en deux catégories principales : activation physique (thermique) et activation chimique [28].

II.2.Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique dans lequel des molécules d'un fluide, qu'il soit gazeux ou liquide, se fixent à la surface d'un solide. Ces molécules, appelées « soluté » ou « adsorbat », interagissent avec le solide, nommé « adsorbant » [29]. La surface de l'adsorbant comprend non seulement les faces externes du solide, mais aussi ses surfaces internes, qui résultent de sa structure poreuse et des cavités présentes dans le matériau [30] [31]. Cette porosité joue un rôle fondamental dans la capacité d'un matériau à piéger des molécules, ce qui en fait une propriété cruciale pour les applications [32] [33] [34]. De l'adsorption, notamment dans le traitement de l'eau ou la purification de gaz.

II.2.1.Types d'adsorption :

Il existe deux principaux types d'adsorption, classés selon la nature de l'interaction entre l'adsorbat (les molécules adsorbées) et l'adsorbant (la surface solide) :

II.2.1.1.Adsorption physique

La physisorption, parfois appelée adsorption physique, s'appuie sur des forces intermoléculaires de faible amplitude, telles que les interactions de Van der Waals ou les forces électrostatiques. Ce processus est réversible et n'altère pas la structure des molécules adsorbées [35].

II.2.1.2.Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) est un phénomène irréversible résultant de liaisons covalentes fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant, caractérisé par des énergies d'attraction élevées et des chaleurs d'adsorption importantes (40 à 200 kJ·mol⁻¹), bien plus exothermiques que la physisorption. Bien que cette distinction soit conceptuellement utile, il est impossible de considérer un type d'adsorption de manière univoque, car les deux phénomènes (chimisorption et physisorption) peuvent se produire simultanément [36] [37].

Tableau II.1 : Adsorption physique versus adsorption chimique

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
nature des interactions	Forces de Van der waals faibles	liaisons chimiques fortes (covalentes, ioniques)
Chaleur d'adsorption	Moins (10-40 kJ/mol)	Haute (400 kJ/mol)
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Processus de désorption	Facile	Difficile

Cinétique	Très rapide	Lente
Formation de couche	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche

II.2.2. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'un composé chimique sur un solide, une migration de masse a lieu du liquide vers l'intérieur de la particule qui absorbe. Ce phénomène se compose de plusieurs étapes successives à l'intérieur de la particule adsorbant, généralement décrites comme suit [38] :

- Diffusion vers l'extérieur : Cette étape initiale correspond au transfert des molécules de soluté de la phase liquide vers la surface externe des particules adsorbants. Ce transfert est principalement influencé par les conditions hydrodynamiques du fluide circulant dans la couche adsorbant.
- Diffusion intraparticulaire (ou diffusion vers l'intérieur) : Les molécules diffusent ensuite dans les pores de l'adsorbant. Cette étape est soumise à un gradient de concentration, principal moteur du transfert du soluté vers les sites actifs internes.
- Diffusion de surface (ou adsorption proprement dite) : Enfin, les molécules atteignent et adhèrent aux parois internes des pores, où elles interagissent avec les sites actifs de l'adsorbant.

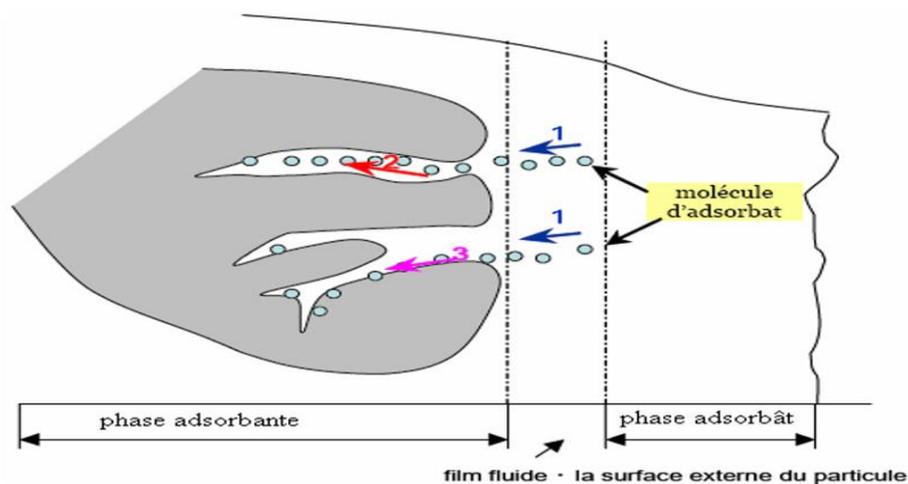


Figure II.3 : Les quatre étapes de l'adsorption d'après Weber et Smith

II.2.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption étudie l'évolution dans le temps de la quantité de soluté fixée à la surface d'un adsorbant, en analysant les mécanismes et la vitesse du transfert entre les phases liquide et solide. Elle permet de comprendre les étapes du processus et d'en modéliser la dynamique à l'aide de modèles comme celui du pseudo-premier ordre, fournissant ainsi des informations essentielles sur le mécanisme d'adsorption [38].

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad \text{II. 1}$$

Avec :

C_0 : concentration initiale en mg/l.

C_t : concentration du surnageant à l'instant t en mg/l.

m : masse d'argile introduite en g.

V : Volume total de l'échantillon en L.

Q_t : Quantité de polluant par unité de masse de l'argile à l'instant t en mg/g.

II.2.4. Isotherme d'adsorption

Lorsque l'on met en contact un adsorbant avec un adsorbant, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et celles demeurant en phase fluide. Cet équilibre est caractérisé, à température constante, par l'isotherme d'adsorption, qui exprime la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration résiduelle en phase liquide ou gazeuse. L'analyse de la forme de cette isotherme permet de formuler des hypothèses quant aux mécanismes d'adsorption impliqués, tels que l'adsorption en monocouche ou en multicouche, ainsi que la présence ou non d'interactions entre les molécules adsorbées. Plusieurs modèles théoriques ont été développés afin de décrire ces isothermes de manière quantitative et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu [39] [40].

II.2.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont habituellement classées selon la typologie élaborée par Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT), une classification qui a été par la suite précisée par l'IUPAC. Cette approche distingue six formes principales d'isothermes qui sont représentés sur la figure, chacune correspondant à des mécanismes d'adsorption spécifiques et à des caractéristiques particulières de la surface de l'adsorbant.

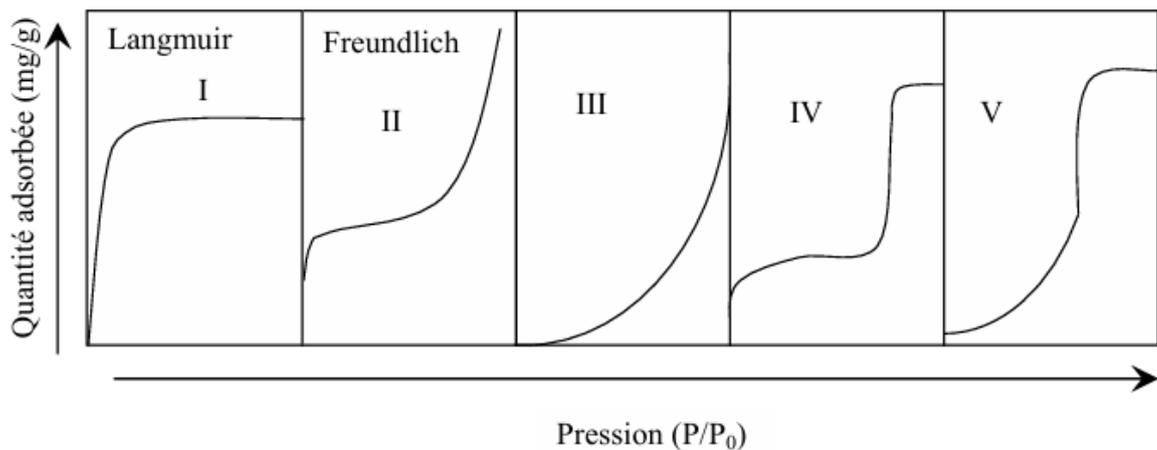


Figure II.4 : Différents types d'isothermes d'adsorption selon IUPAC:

Type I : Les isothermes en monocouche, typiques des matériaux microporeux, sont décrites par le modèle de Langmuir. Elles montrent une adsorption rapide à basse pression, suivie d'un plateau indiquant la saturation des sites actifs.

Type II : Les isothermes caractéristiques des solides non poreux ou macroporeux reflètent une surface hétérogène, où l'adsorption se produit à la fois sous forme de monocouche et de multicouche de manière simultanée, empêchant une réaction progressive entre les molécules adsorbants et la surface [42].

Type III : Cela traduit une faible affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, combinée à des interactions relativement fortes entre les molécules d'adsorbat. C'est notamment le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (telles que le graphite ou les charbons actifs pauvres en oxygène) [42].

Type IV : Ce type d'équation de la chaleur est caractéristique des matériaux dont le diamètre des pores varie de 15 à 1 000 Å. À mesure que la pression augmente, *des couches*

multimoléculaires se forment progressivement à l'intérieur des pores, ce qui améliore leur remplissage. À un certain point, l'épaississement des couches aux bords des pores entraîne la formation d'un croissant, ce qui facilite l'adsorption capillaire [43].

Type V : Cette isotherme présente un comportement similaire à celui des isothermes de type III à basse pression, révélant la formation de plusieurs couches avant que la monocouche ne soit complète. Elle est typique des matériaux poreux dont la taille des pores est similaire à celle des solides associés à l'isotherme de type IV [43].

Type VI : Ce type d'isotherme en paliers est extrêmement rare et n'apparaît que sur des surfaces présentant une grande homogénéité [42].

II.2.4.2. Modèles d'isothermes d'adsorption

II.2.4.2.1. Isotherme de Langmuir

D'après ce modèle, l'adsorption se produit sur des sites spécifiques et bien définis de la surface de l'adsorbant, chaque site ne pouvant accueillir qu'une seule molécule (adsorption localisée). L'énergie d'adsorption est identique pour l'ensemble des sites, et elle ne dépend pas de l'occupation des sites voisins, ce qui implique une surface homogène et l'absence d'interactions entre les molécules adsorbées [44].

Le phénomène est décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad \text{Équation II. 2}$$

q_m : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g).

K_L : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales.

II.2.4.2.2. L'isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich sert à expliquer comment une substance peut se fixer sur la surface d'un matériau, surtout lorsque cette surface est irrégulière et composée de différents types de sites d'adsorption. Contrairement à d'autres modèles, celui-ci permet de représenter une adsorption qui peut se faire en plusieurs couches, sans limite stricte. Il suppose aussi que tous les sites n'ont pas la même capacité à retenir les molécules [45].

Elle repose sur l'équation empirique suivante :

$$Q_e = Kf \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{II. 3}$$

$$\ln Q_e = \ln Kf + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{III. 4}$$

Q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

KF et n : constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées Expérimentalement.

CHAPITRE III

Matériels et Méthodes

Introduction

Le choix d'un adsorbant dépend de ses propriétés physiques et chimiques (capacité d'absorption, mobilité, porosité, stabilité thermique, etc.) ainsi que de son coût. Les argiles sont largement étudiées dans les applications industrielles en raison de leur structure cristalline et de leur composition [1]. À cet égard, l'argile caractérisée chimiquement provenant de la mine de Hammam Boughrara, au nord-est de Maghnia [2], a été activée avec trois acides (sulfurique (H_2SO_4), chlorhydrique (HCl) et phosphorique (H_3PO_4)) afin de comparer l'effet des acides mono-, di- et tribasiques sur la bentonite et d'évaluer sa capacité d'adsorption après activation.

III.1. Matériels et réactifs

III.1.1. Verrerie de laboratoire

- Fioles jaugées.
- Verre de montre.
- Erlenmeyers.
- Entonnoirs.
- Béchers.
- Spatules.
- Papier filtre.
- Barreau magnétique.
- Burette graduée
- Pissette pour l'eau distillée.
- Pipettes et pro-pipette.
- Eprouvettes.
- Flacons.
- Micro filtre.
- Seringue.

III.1.2. Appareillage

- pH mètre.
- Agitateur magnétique.
- Balance électronique.
- Etuve .
- Centrifugeuse .
- Agitateur rotatifs .

III.1.3. Produits utilisés

Tableau III.1 : produit chimique utilisé

Produit chimique	Formule	La pureté	fournisseur
Acide chlorhydrique	HCL	35-38%	Biochem chemopharma
Acide sulfurique	H2SO4	96%	Biochem chemopharma
Acide ortho-phosphorique	H3PO4	85.0-88.0%	SPECILAB
CTAB	C19H42BrN	96%	Biochem chemopharma
Charbon activé	C		Biochem chemopharma

III.2. Préparation de polluant :

- L'expérience a été menée à une fréquence ultrasonore de 40 kHz, avec une concentration spécifique de matière première de 10 g/L, soit 1 % massique. Les conditions opératoires comprenaient une température de 70 °C et une durée d'exposition aux ultrasons de 20 minutes.

Pour cela, nous avons préparé 10 g d'échantillon solide dans un volume d'1 litre d'eau distillée dans un bécher. La température et la durée ont été ajustées en fonction des conditions expérimentales souhaitées, puis le bécher a été immergé dans un bain à ultrasons.

Après traitement, la solution a été collectée et filtrée à l'aide de filtres spéciaux pour éliminer les matières en suspension. Enfin, quelques gouttes d'acide sulfurique ont été ajoutées pour stopper les réactions chimiques résiduelles et stabiliser la solution en vue d'une analyse ultérieure.



Figure III.1 : le polluant

III.3.Préparation d'argile

III.3.1.Procédure d'activation de la bentonite par l'acide chlorhydrique

Pour activer la bentonite avec l'acide, 50 g de bentonite brute sont ajoutés à un bécher de 1 litre contenant une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 0,5 M. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique et chauffé à 40 °C pendant 4 heures afin de favoriser les interactions entre l'acide et la structure de l'argile. La suspension obtenue est centrifugée pendant 15 minutes à 4 000 tr/min. Le solide restant est soigneusement lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH proche de la neutralité (environ 6,5 à 7), indiquant l'élimination de l'acide résiduel. Le solide lavé est ensuite séché à l'étuve à 100 °C pendant 24 heures. Après séchage, la bentonite activée est broyée jusqu'à obtenir une granulométrie uniforme et stockée dans un récipient hermétiquement fermé, à l'abri de l'humidité.

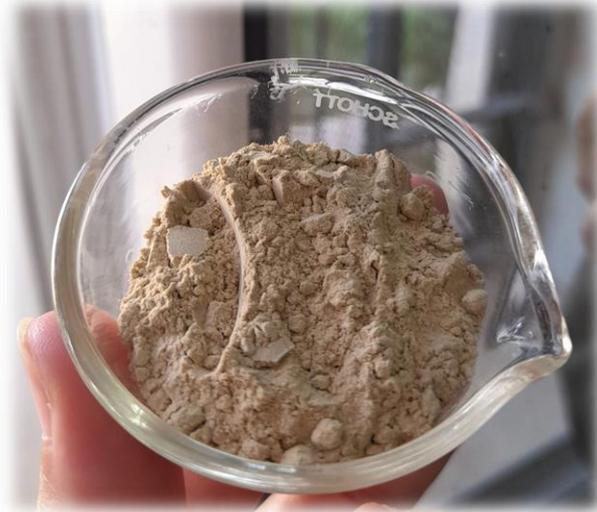


Figure III.2: l'argile après activation

- De la même manière avec les autres acides (sulfurique, ortho phosphorique).

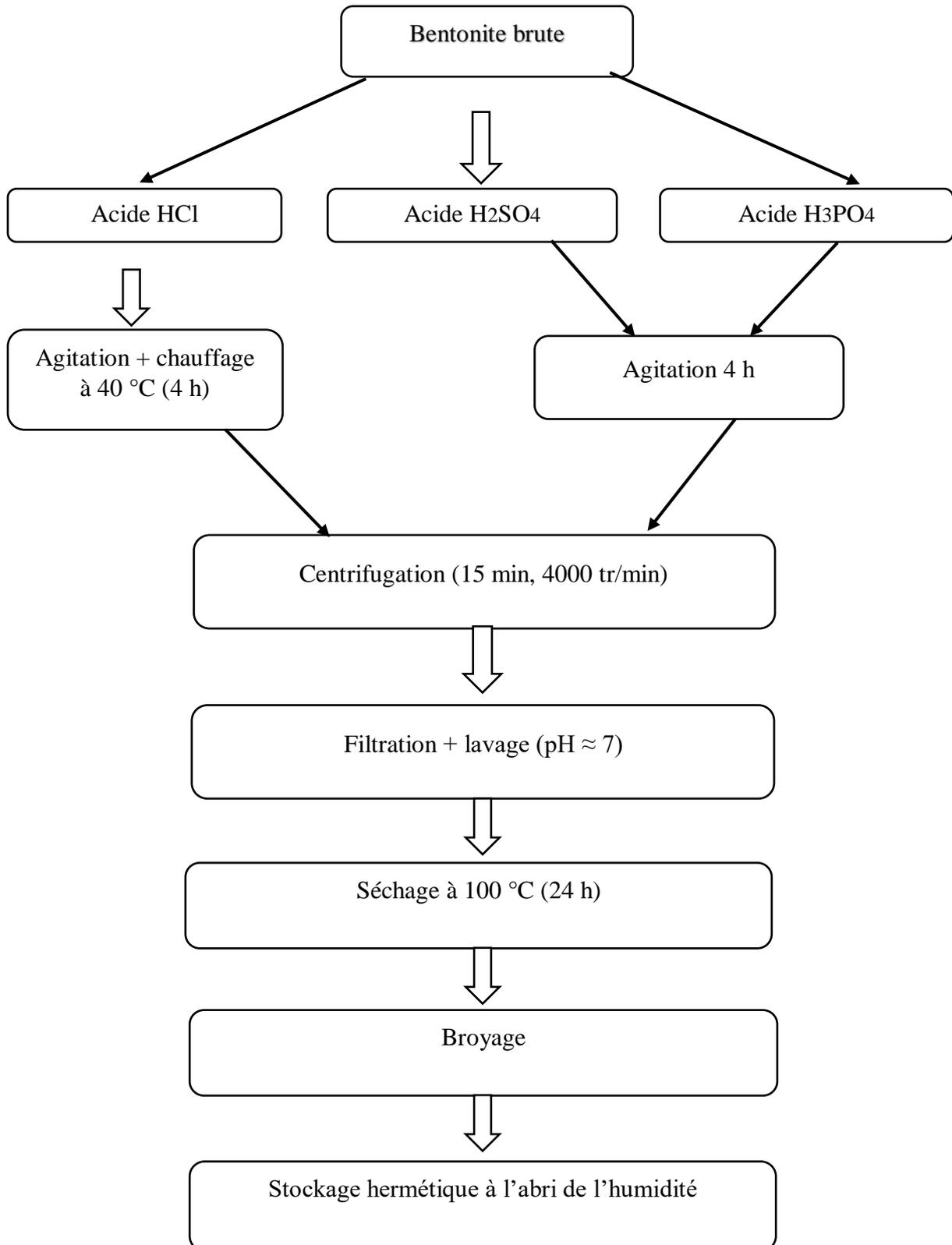


Figure III.3: le protocole d'activation de l'argile

III.3.2. Cetyltriméthylammonium bromide (CTAB)

Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), également appelé bromure de cétrimonium ou bromure d'hexadécyltriméthylammonium, est un tensioactif cationique solide, blanc et cristallin (formule moléculaire $C_{19}H_{42}BrN$, masse molaire 364,45 g/mol, pureté 98 %). Il est largement utilisé pour ses propriétés désinfectantes et sa capacité à former des micelles en milieu aqueux, notamment à des températures avoisinant les 303 K. Sa structure chimique comprend une longue chaîne hydrophobe appelée « queue » et une tête hydrophile chargée positivement, ce qui lui confère une grande polyvalence dans divers domaines. Il est utilisé dans la modification chimique de matériaux tels que les argiles pour les rendre hydrophiles, facilitant ainsi la dissolution et la stabilisation des mélanges huile-eau [3] [4].

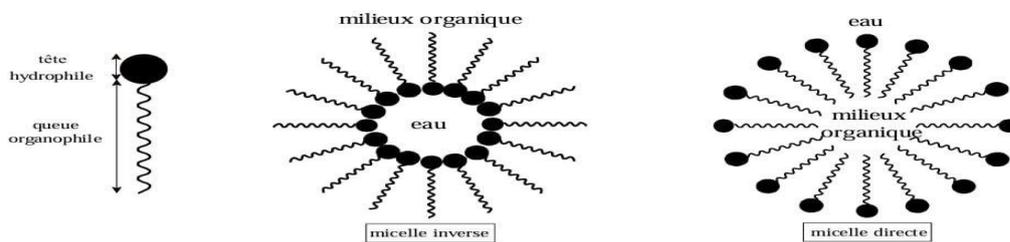


Figure III.4: Structure de CTAB.

III.3.2.1. Préparation de bentonite activée avec une solution de tensioactif CTAB

L'acide chlorhydrique (HCL)

Une solution contenant 1,2 gramme de CTAB dissous dans 120 ml d'eau distillée a été préparée par agitation pendant 24 heures, formant une suspension de CTAB. 5 grammes du composé Mt-HCl⁺ précédemment synthétisé ont ensuite été ajoutés à cette suspension. Le mélange obtenu a été laissé sous agitation pendant 72 heures à température ambiante. À la fin de cette étape, le produit a été filtré, rincé à l'eau distillée, puis séché à l'étuve.



Figure III.5 :L'image de l'argile après CTAB

- De la même manière avec les autres acides (Mt-H₂SO₄ et Mt-H₃PO₄).

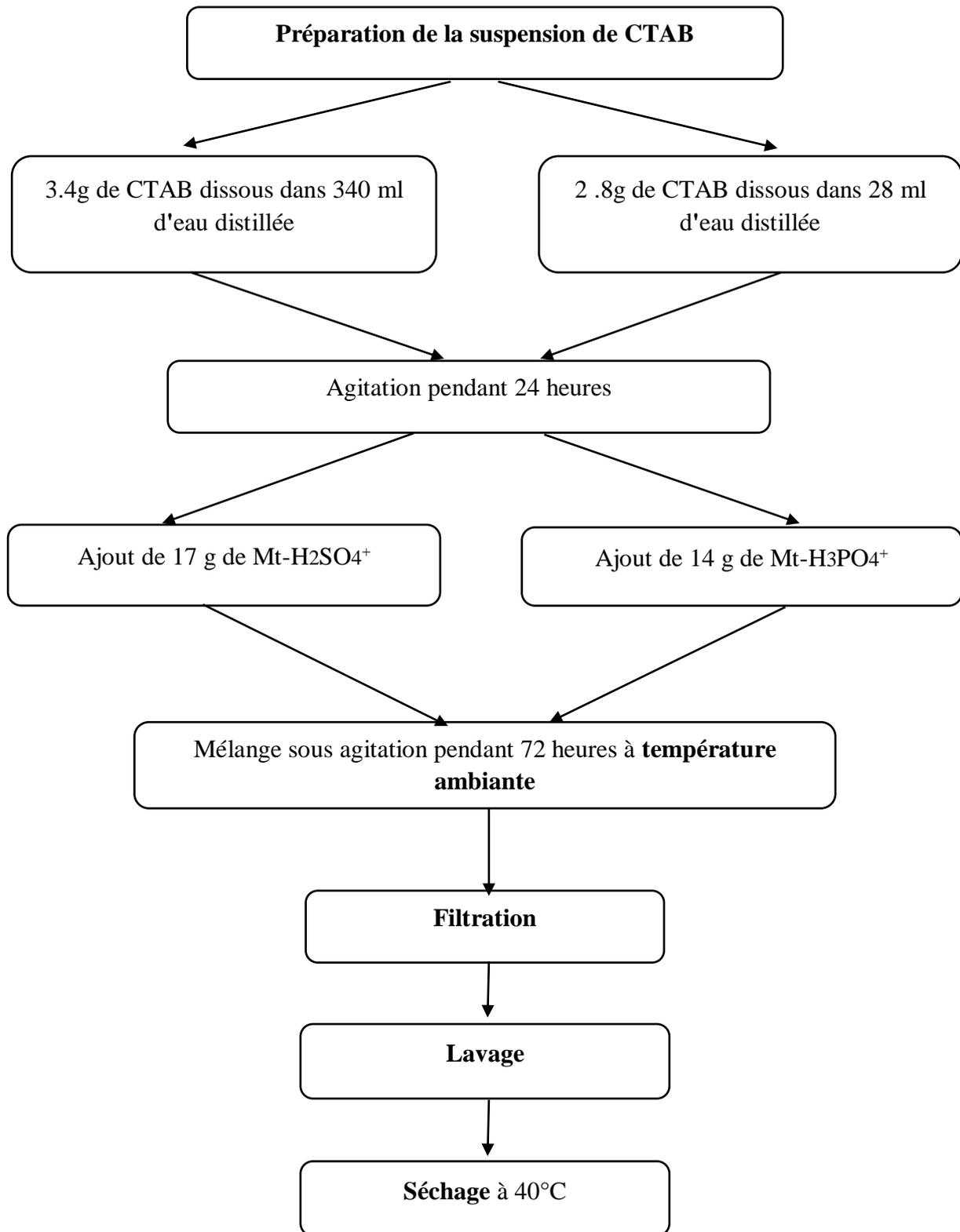


Figure III.6 : le protocole Préparation de bentonite activée avec CTAB

III.4. Mise en œuvre des tests d'adsorption

III.4.1. Préparation de l'adsorbant

Dans un mortier, broyer des quantités égales d'argile activée (5 g) et de charbon actif (5 g), soit un ratio de 50/50. Une fois le mélange homogène obtenu, le tamiser à l'aide d'un tamis de 100 μm afin d'assurer une granulométrie uniforme. Ce procédé permet d'obtenir différents mélanges selon l'activateur utilisé : (Mt-HCl + CA), (Mt-H₂SO₄ + CA) ou (Mt-H₃PO₄ + CA).

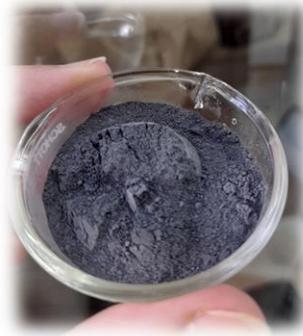


Figure III.7 : le mélange

III.4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Le balayage des solutions de polluant à une concentration de 10g/l, nous a permis de fixer la longueur d'onde maximale d'absorption. Dans une série de fioles, nous procédons à la dilution de la solution mère de concentration initiale $C_0 = 10\text{g/l}$. Les solutions filles de concentration différentes sont analysées par spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde maximale égal à 220 nm. Les valeurs d'absorbance mesurées pour chaque concentration ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance (ABS) en fonction de la concentration (C). Cette courbe suit la loi de Beer-Lambert.

III.4.3. pH du point de charge nulle PZC

Le pH du point de charge nulle (PZC) est défini comme le pH pour lequel la charge nette à la surface d'un matériau solide est nulle. Autrement dit, à ce pH, la surface du solide ne présente ni charge positive ni charge négative [5].

➤ **Protocole standard pour la détermination du point de charge zéro (PZC) :**

Placer 10 mg d'un mélange de MT-HCl et de CA dans un bécher de 100 ml, ajouter de l'eau distillée et laisser agiter à température ambiante. Le pH initial de la solution a ensuite été ajusté entre 3 et 11 à l'aide de HNO₃ (0,01M) ou de NaOH (0,01M).

Cette étude visait à évaluer les interactions potentielles entre l'adsorbant et l'adsorbant en fonction du pH.

$$q = \frac{(C_b - C_a(10^{-pH+14}) + (10^{-pH}))}{m} \quad \text{III.1}$$

Avec :

C_b : concentration base en mol/l

C_a : concentration acide en mol/l

m : masse de adsorbant en mg

- De la même manière avec l'autre mélange (Mt-H₂SO₄+CA et Mt-H₃PO₄)

III.4.5. Influence du pH du milieu

Parmi les facteurs influençant l'adsorption en phase liquide, il y'a le pH de la solution dont la variation provoque une variation de la solubilité de polluant et par conséquent, une variation de la capacité d'adsorption. Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du polluant, des expériences ont été menées pour des valeurs de pH variant entre 2 à 11. L'ajustement de pH est fait par ajout de quelques gouttes d'une solution de NaOH (1 M). Nous mettons des quantités constantes de mélange Mt-HCL et charbon actif ($m = 50\text{mg}$) en contact avec des volumes égaux à 50 ml de solution de polluant ($C_0=10\text{g/l}$) dans une série des flacons en verre sous agitation pendant 120 minutes à température ambiante. Les pH choisis sont : 3, 6, 8 et 10. Après 120 minutes, les solutions de polluant, les pré-sorbants étant ensuite filtrés à l'aide d'un micro filtre puis analysées par un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde de 220 nm.

- De la même manière avec l'autre mélange (Mt-H₂SO₄+CA et Mt-H₃PO₄)

III.5.6. Cinétique d'adsorption

L'objectif est de déterminer un équilibre entre les adsorbants et les adsorbats, où la quantité maximale de soluté est adsorbée. Pour cela, 50 mg d'un mélange composé Mt-HCL et de charbon actif sont mis en contact avec 50 ml d'un polluant à une concentration de 10 g/L. L'expérimentation est réalisée dans une série de flacons en verre, agités à 150 tours par minute à l'aide d'un agitateur. Les temps de contact étudiés sont de 5, 10, 15, 20, 30, 60 et 120 minutes. À chaque intervalle, des échantillons sont prélevés, filtrés à l'aide d'un micro filtre, puis analysés par spectroscopie UV-visible à une longueur d'onde de 220 nm.

Dans tous les tests d'adsorption, les quantités adsorbées peuvent être calculées par simple Méthode selon l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \text{III.2}$$

Avec :

Q_t : la quantité adsorbée par unité d'adsorbant (mg/g)

V : volume de polluant (ml)

m : la masse de l'adsorbant (mg)

C_0 : la concentration initiale (mg/L)

C_t : la concentration de polluant à l'instant t en (mg/L).

➤ De la même manière avec l'autre mélange ($Mt-H_2SO_4+CA$ et $Mt-H_3PO_4$)

III.4.7. Isothermes d'adsorption

Nous avons utilisé des matériaux adsorbants préparés pour les tests d'adsorption d'un mélange d'argile activée et de charbon actif. Pour ce faire, nous avons placé différentes masses (5, 10, 20, 30, 40 et 60 mg/L) dans une série de flacons en verre et ajouté un volume fixe de 50 ml de polluant. Ces flacons ont été laissés 120 minutes à température ambiante. Les suspensions ont été agitées pendant 120 minutes, les matériaux adsorbants étant ensuite filtrés à l'aide d'un micro filtre et analysés par spectroscopie UV-Vis à une longueur d'onde de 220 nm. Dans tous les tests d'adsorption, les quantités adsorbées peuvent être calculées simplement à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{III.3}$$

Avec :

Q_e : la quantité adsorbée par unité d'adsorbant (mg/g)

V : volume de polluant (ml)

m : la masse de l'adsorbant (mg)

C_0 : la concentration initiale de polluant (mg/L)

C_e : la concentration à l'équilibre de polluant (mg/L).

➤ De la même manière avec l'autre mélange ($Mt-H_2SO_4+CA$ et $Mt-H_3PO_4$)

III.3. Techniques de caractérisation

III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode analytique fondamentale qui permet d'examiner la structure interne des matériaux cristallins en dirigeant un faisceau de rayons X sur l'échantillon étudié. En analysant les angles et les intensités des rayons diffractés selon la loi de Bragg, cette technique permet d'identifier les phases cristallines et de déterminer la composition chimique, la structure cristalline et les propriétés physiques des matériaux. Cette méthode est largement utilisée en recherche et dans l'industrie pour caractériser les métaux, surveiller la qualité des matériaux et étudier les contraintes résiduelles sur les surfaces. La diffraction des rayons X est donc un outil essentiel pour comprendre et développer de nouveaux matériaux grâce à l'analyse précise de leur structure atomique [6] [7] [8].

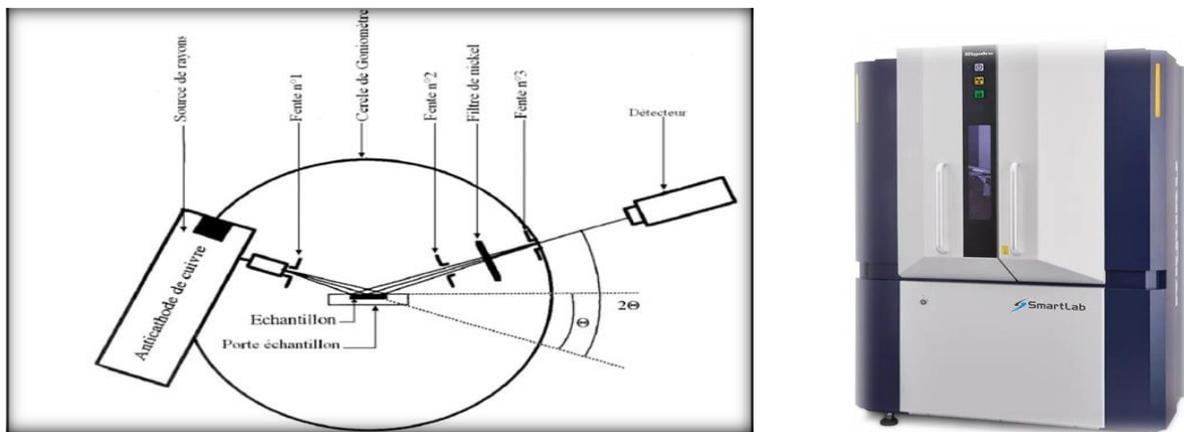


Figure III.8 : Diagramme schématisé et photo de diffractomètre de rayon-X utilisé

La loi de Bragg explique la diffraction des rayons X par une interférence constructive entre les rayons incidents et les plans atomiques du cristal. Selon l'équation suivante :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Où

θ : l'angle d'incidence

λ : la longueur d'onde du faisceau entrant

d : la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl)

n : l'ordre de diffraction

III.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie FTIR est une technique d'analyse chimique qui utilise la lumière infrarouge modulée pour étudier les vibrations des liaisons chimiques dans les molécules. Un interféromètre de Michelson divise et recombine un faisceau infrarouge polychromatique, produisant un signal appelé interférogramme. Ce signal est ensuite transformé mathématiquement par une transformée de Fourier pour obtenir un spectre d'absorption caractéristique de l'échantillon. Ce spectre permet d'identifier les groupes fonctionnels et la composition moléculaire des substances, ce qui en fait un outil rapide, précis et largement utilisé en recherche et industrie pour le contrôle qualité, l'identification des matériaux et l'étude des réactions chimiques [9].



Figure III.9 : Appareil FTIR-ATR utilisé

III.3.3. La spectroscopie UV-Vis

La spectroscopie UV-Vis est une technique d'analyse basée sur l'absorption de la lumière ultraviolette (environ 200–400 nm) et visible (190–800 nm) par les molécules, ce qui induit des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie. La mesure de l'intensité de la lumière émise à travers un échantillon permet d'obtenir un spectre d'absorption caractéristique, permettant l'identification qualitative des substances présentes et l'estimation de leur concentration selon la loi de Beer-Lambert. Cette méthode rapide et non destructive, largement utilisée en chimie, biochimie et industrie, est particulièrement utile pour le contrôle qualité, l'analyse de solutions et la détection de composés spécifiques [10] [11].

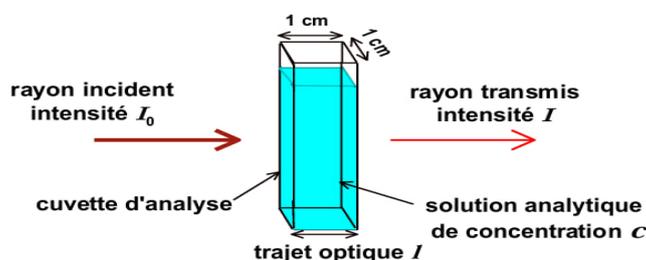


Figure III.10: d'un échantillon à analyser par UV-vis.

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

Introduction

Dans cette section, nous exposons les résultats des essais d'adsorption d'un polluant réalisés sur un mélange composé d'argile activée et de charbon actif. L'étude porte sur la cinétique d'adsorption ainsi que sur les isothermes d'adsorption, accompagnées de leur modélisation.

IV.1. Caractérisation de l'adsorbant

IV.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

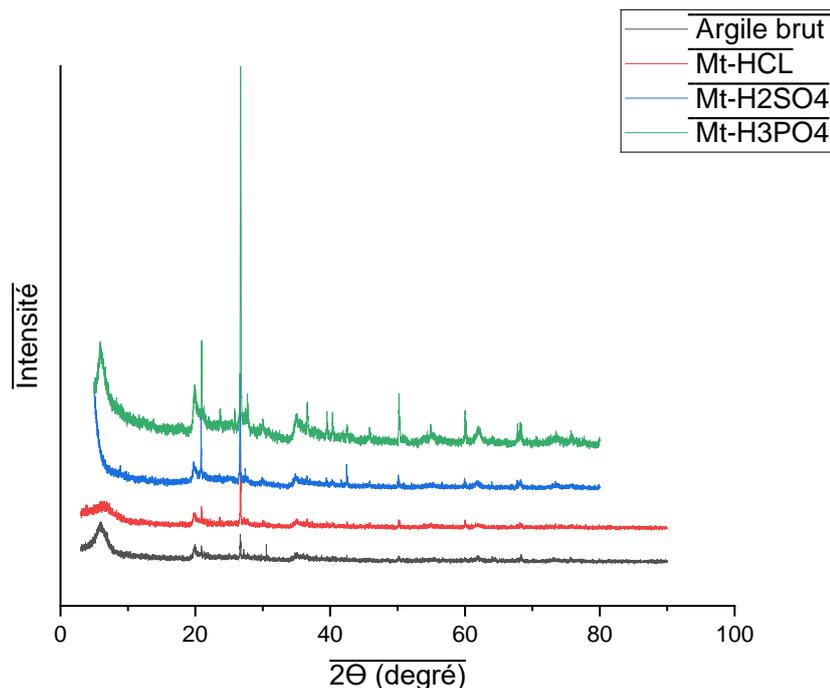


Figure IV.1 : Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction illustrée dans la figure [1] sont des diffractogrammes obtenus à l'aide d'une technique de diffractions des rayons x : Le spectre de l'argile brute (mt brute) se caractérise une structure amorphe. En revanche, les spectres des matériaux activés par acides (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) montrent des transformations significatives avec l'apparition de pics cristallins nets et intenses, notamment un pic dominant autour de 26,6-26,7° (2θ) attribué à la silice [1] [2] [3]. Un autre pic caractéristique apparaît vers 20,8-21,0°, confirmant la prédominance de la silice cristalline [2] [3]. L'absence des pics propres à l'argile brute indique une destruction ou amorphisation des phases argileuses d'origine. Les effets des trois acides sont globalement similaires, bien que l'activation par H₃PO₄ produise des pics de silice légèrement plus intenses, suggérant une cristallinité ou une quantité de silice cristalline

supérieure [1] [2], tandis que les échantillons traités par HCl et H₂SO₄ présentent un fond amorphe plus marqué.

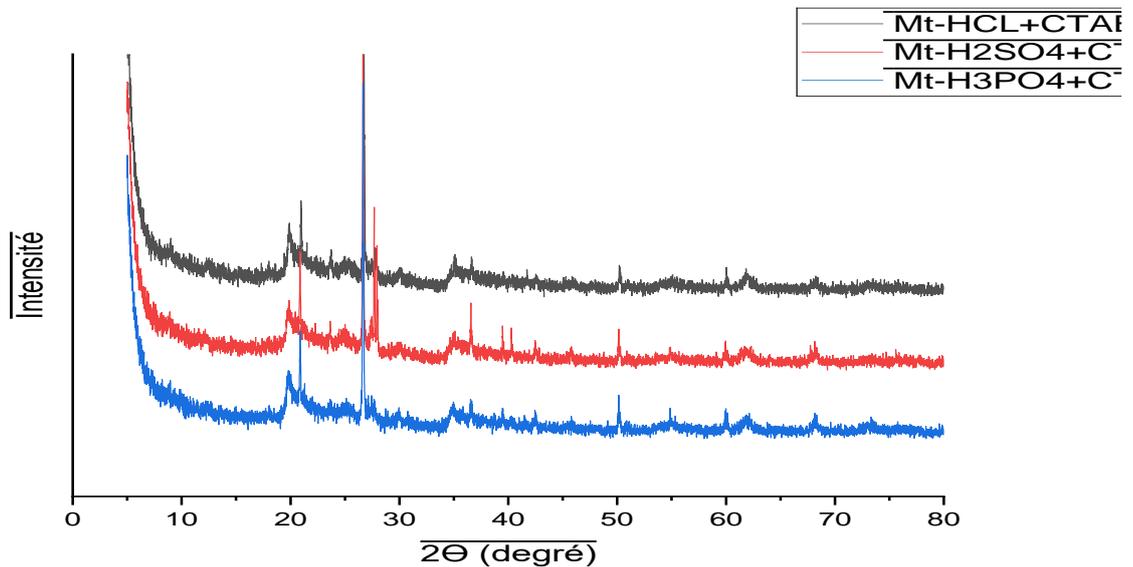


Figure IV.2 : Diffraction des rayons X (DRX)

Un diffractogramme de rayons X comparant trois échantillons MT activée par différents acides (HCl, H₂SO₄ et H₃PO₄), puis modifiée par le tensioactif CTAB. On a obtenu les mêmes pics que la figure [2] (26,6-26,7°) (2θ) attribué à la silice et le pic (20,8-21,0°), confirmant la prédominance de la silice cristalline en plus de ceux-là les pics il y a autre pic concernant la modification par CTAB on observe dans les trois échantillons un déplacement traduit une augmentation des pics angle ($2\theta < 10^\circ$), indiquant un élargissement des plans inter foliaires. (d001), confirmant l'intercalation du CTAB dans les feuillets d'argile et la formation d'argile organophiles [4].

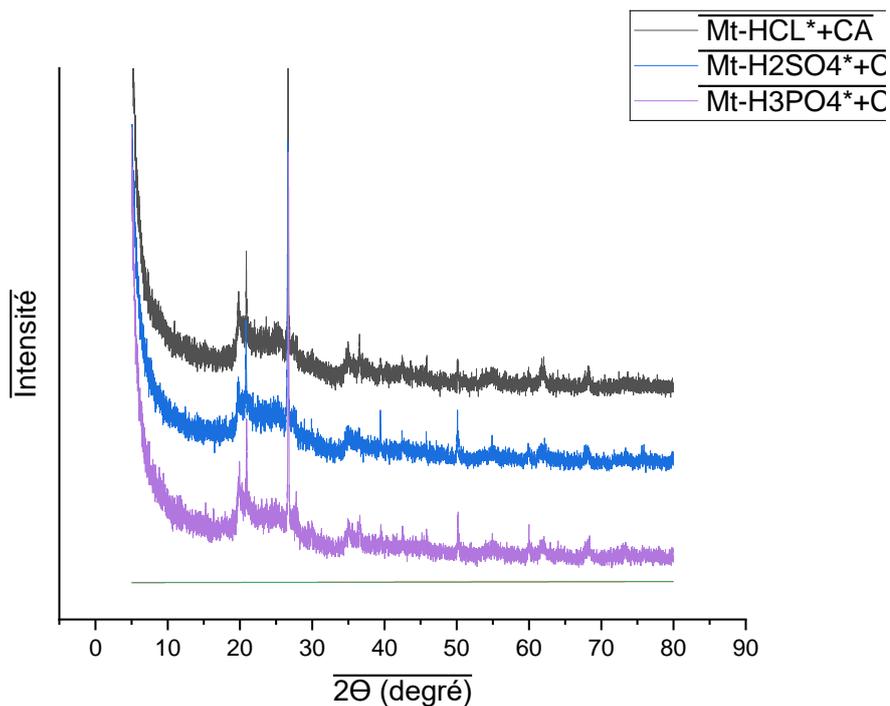


Figure IV.3 : Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse des diffractogrammes des échantillons Mt-HCl*+CA, Mt-H₂SO₄*+CA et Mt-H₃PO₄*+CA révèle un large amorphe s'étendant approximativement de $2\theta = 15^\circ$ à $30-35^\circ$, caractéristique dominante indiquant une structure amorphe ou fortement désorganisée, typique du charbon actif ou d'un matériau Mt fortement attaqué par l'acide. Un pic principal, faible mais présent dans tous les échantillons, notamment dans Mt-HCl*+CA, apparaît autour de $2\theta = 26^\circ-27^\circ$; il correspond au plan (002) du carbone graphitique désordonné, confirmant ainsi la présence de charbon actif. Un pic secondaire, très faible et situé vers $2\theta = 20^\circ-22^\circ$, a une origine incertaine et pourrait provenir de phases résiduelles ou de nouvelles phases du Mt. Enfin, quelques signaux diffus faibles sont observés à des angles plus élevés, par exemple vers 43° , mais restent non identifiables [5].

IV.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

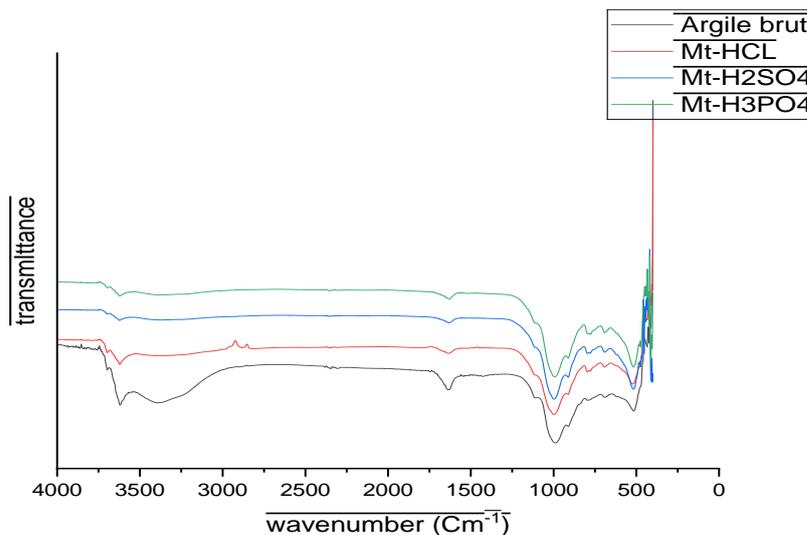


Figure IV.4 : Spectroscopie infrarouge

Dans l'argile brute, les spectres FTIR montrent des pics caractéristiques dits "abonnés", notamment une bande large et intense entre 3600 et 3400 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation O-H des groupes hydroxyle structuraux (Si-OH, Al-OH) et de l'eau adsorbée. Un pic autour de 1630 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation O-H de l'eau adsorbée, tandis que la région 1200–900 cm^{-1} présente une bande large liée aux vibrations Si-O-Si et Si-O des feuillets silicatés, avec des contributions possibles d'Al-O-Si.

Après activation par HCl, H₂SO₄ ou H₃PO₄, les pics O-H (3600–3400 cm^{-1}) et la déformation O-H vers 1630 cm^{-1} persistent, avec des variations selon l'hydrophile et les groupes hydroxyle résiduels. Cependant, des modifications spécifiques apparaissent selon l'acide utilisé : HCl provoque une altération des bandes Si-O et Al-O (1200–900 cm^{-1}) avec élargissement et diminution d'intensité, suggérant la formation de silice amorphe ; H₂SO₄ introduit des bandes prononcées vers 1200–1100 cm^{-1} et 650–600 cm^{-1} liées aux vibrations S=O/S-O des sulfates incorporés ; H₃PO₄ engendre une bande très intense vers 1100–1000 cm^{-1} attribuée aux vibrations P-O des phosphates ou de l'acide phosphorique [9] [10].

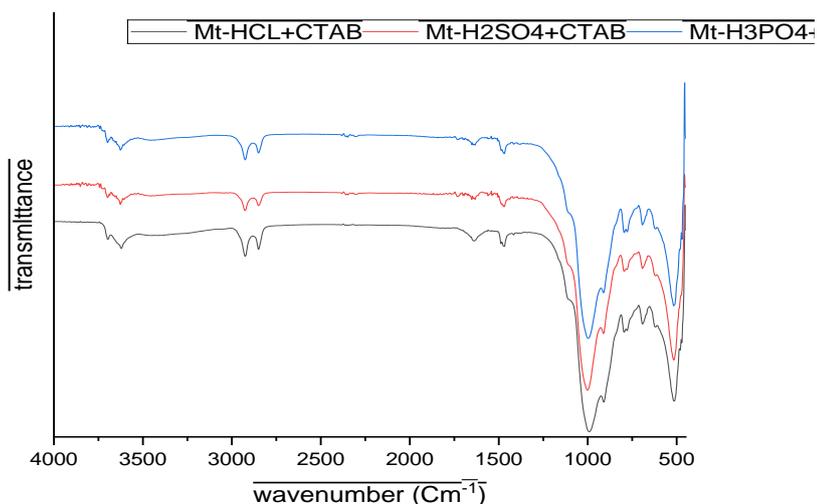


Figure IV.5 : Spectroscopie infrarouge

L'analyse FTIR des matériaux activés (HCl+CTAB, H₂SO₄+CTAB, H₃PO₄+CTAB) présentent des similitudes, notamment la présence de groupes fonctionnels communs, mais se distinguent surtout dans la région des basses longueurs d'onde en fonction de l'acide utilisé. Une large bande vers 3400 cm⁻¹, attribuée aux vibrations d'élongation O-H, indique la présence d'eau adsorbée et de groupes hydroxyle. Deux pics vers 2920 cm⁻¹ et 2850 cm⁻¹ correspondent aux vibrations C-H des chaînes aliphatiques du CTAB. Le pic à 1630 cm⁻¹ est lié à la déformation O-H de l'eau adsorbée, tandis que le pic à 1460 cm⁻¹ est associé aux déformations C-H des chaînes aliphatiques. Entre 1200 et 1000 cm⁻¹, la nature du pic varie selon l'acide utilisé : une bande large et intense pour H₃PO₄+CTAB (groupes phosphate), un pic notable pour H₂SO₄+CTAB (groupes sulfate), et des pics faibles ou absents pour HCl+CTAB (potentielles vibrations C-O). En dessous de 800 cm⁻¹, on observe des vibrations inorganiques typiques (Si-O, Al-O, métal-oxygène) [7] [8],

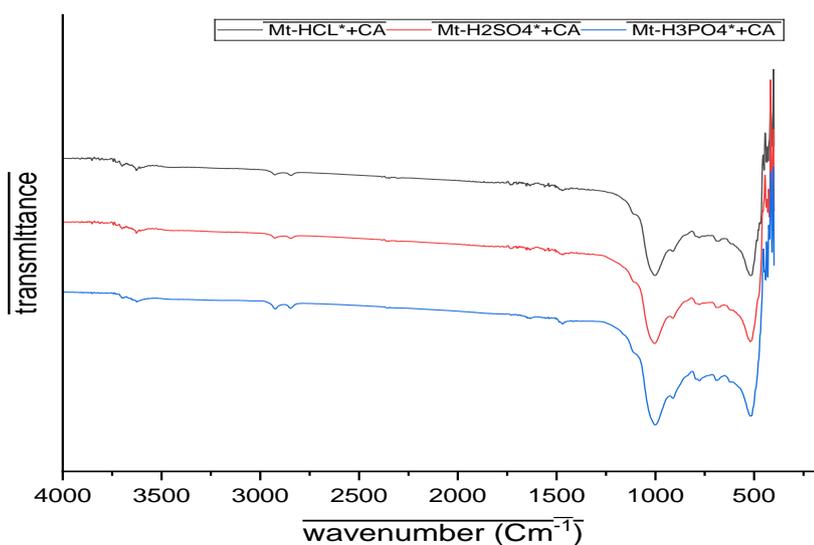


Figure IV.6 : Spectroscopie infrarouge

L'analyse FTIR des matériaux activés révèle plusieurs pics caractéristiques. Une bande large vers $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'élongation O-H, provenant de l'eau adsorbée ou des groupes hydroxyle de surface, typiques des charbons actifs ou autres matériaux activés ; en solution, l'élargissement de cette bande est dû aux liaisons hydrogène. Les pics situés autour de $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'élongation C-H (asymétrique et symétrique), associées aux groupes aliphatiques CH_2/CH_3 du CTAB. Un pic vers $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ est principalement dû aux vibrations de déformation O-H de l'eau adsorbée. Dans la région $\sim 1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, on observe une bande large intense attribuée aux vibrations P-O (groupes phosphate) pour $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{CA}$, un pic marqué par les vibrations S-O/S=O (sulfates) pour $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{CA}$, et une absence de pics acides forts pour $\text{HCl}+\text{CA}$, reflétant alors les vibrations intrinsèques des liaisons C-O ou Si-O. Enfin, les pics situés en dessous de 800 cm^{-1} sont associés aux vibrations inorganiques telles que les déformations Si-O, Al-O ou les interactions métal-oxygène [6].

IV.2. Courbe d'étalonnage

Dans le but d'établir les courbes d'étalonnage nécessaires à la quantification du polluant, une solution mère à une concentration de 10 g/L a été préparée. Des solutions étalons de concentrations connues (1, 50, 1 000 et 10 000 mg/L) ont ensuite été obtenues par dilution successive. L'ensemble des échantillons a été analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, permettant ainsi de déterminer la relation entre l'absorbance et la concentration du polluant.

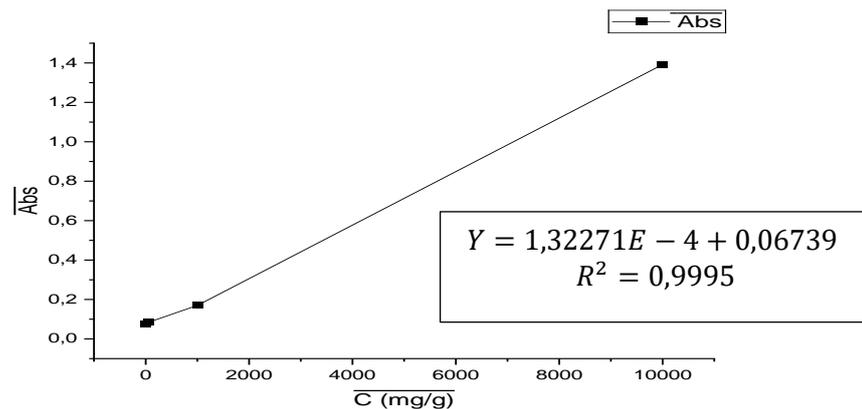


Figure IV.7 : Courbe d'étalonnage

IV.3. Etude du pH de point de charge nulle (PZC)

Le point de charge nulle (PZC) est défini par le point pour lequel une charge nulle domine sur la surface des adsorbants. Ce point peut être déterminé graphiquement par l'intersection de la courbe avec l'axe passant par le zéro. [1]

Le graphe donnant le point de charge nulle ou le point isoélectrique est déduit du tracé de la fonction $Q=f(\text{pH})$:

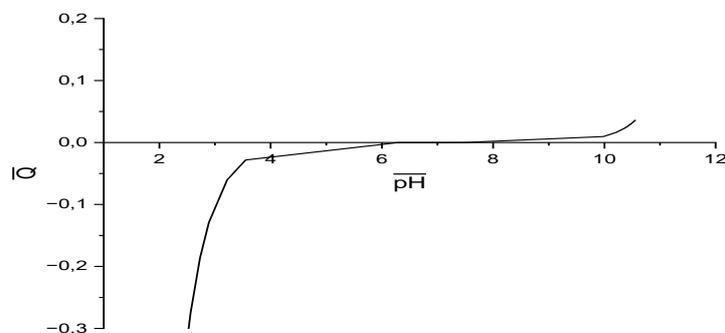


Figure IV.8 : pH PZC

À partir de la Figure, on peut déduire le point de charge nulle (PZC) pour l'adsorbant : **pH pzc = 6.2**.

Le Point de Charge Nulle (PZC) est le pH auquel la charge nette de la surface de l'adsorbant est égale à zéro. C'est un paramètre crucial qui influence la capacité d'adsorption des polluants, car il détermine la nature (positive, négative ou neutre) de la surface de l'adsorbant.

- **À $\text{PH} < \text{PZC}$ (Lorsque le pH est inférieur à 6,2) :**

Lorsque le pH du milieu est inférieur au PZC de l'adsorbant (c'est-à-dire dans un milieu acide), la concentration en ions H^+ est élevée. Ces protons se fixent sur les sites actifs de la surface de l'adsorbant, ce qui entraîne une protonation des groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant, ce qui favorise l'adsorption des espèces anioniques (polluants chargés négativement) par attraction électrostatique

- **À $\text{PH} > \text{PZC}$ (Lorsque le pH est supérieur à 6,2) :**

Lorsque le pH du milieu est supérieur au PZC de l'adsorbant (c'est-à-dire dans un milieu basique ou neutre à légèrement basique par rapport au PZC), la concentration en ions H^+ est plus faible. Ceci provoque la déprotonation des groupes fonctionnels de surface de l'adsorbant. Ainsi que la présence d'ions OH^- peut entrer en compétition avec les polluants anioniques pour les sites d'adsorption, ou même provoquer la dissolution de certains composants de l'adsorbant.

✓ Pour cela, on a travaillé à des pH inférieures à 6.2.

IV.4.Effet de pH

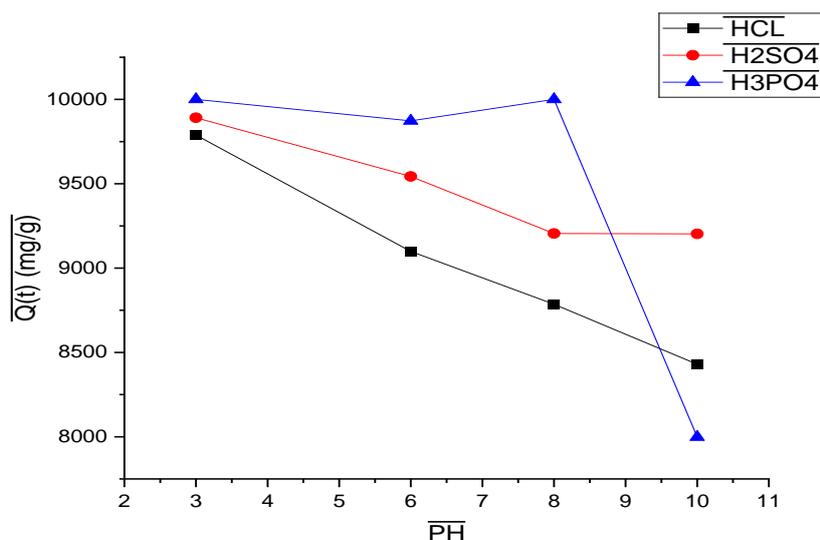


Figure IV.9: effet du pH sur l'adsorption

Le graphique illustre l'effet du pH sur la capacité d'adsorption $Q(t)$ de trois acides : HCl, H₂SO₄ et H₃PO₄. L'analyse montre que pour le HCl, la capacité d'adsorption diminue progressivement avec l'augmentation du pH, ce qui indique que l'adsorption est optimale à pH 3. De même, pour l'acide sulfurique (H₂SO₄), la capacité d'adsorption est la plus élevée à pH 3, puis elle diminue légèrement jusqu'à pH 7, où elle se stabilise. En revanche, l'acide phosphorique (H₃PO₄) présente une capacité d'adsorption élevée et stable entre pH 3 et 7, atteignant un maximum à pH 8, avant de chuter brutalement à pH 9. Ainsi, on peut conclure que le pH optimal pour l'adsorption est de 3 pour HCl et H₂SO₄, tandis qu'il est de 8 pour H₃PO₄. Ces résultats montrent que l'adsorption de H₃PO₄ est plus favorable dans un milieu légèrement acide à neutre, contrairement aux deux autres acides qui nécessitent un environnement fortement acide pour une adsorption maximale.

IV.5.Cinétique d'adsorption

Les résultats des cinétiques d'adsorption du polluant sont représentés sous forme de courbe $Q\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) = f(t)$ dans la figure suivante :

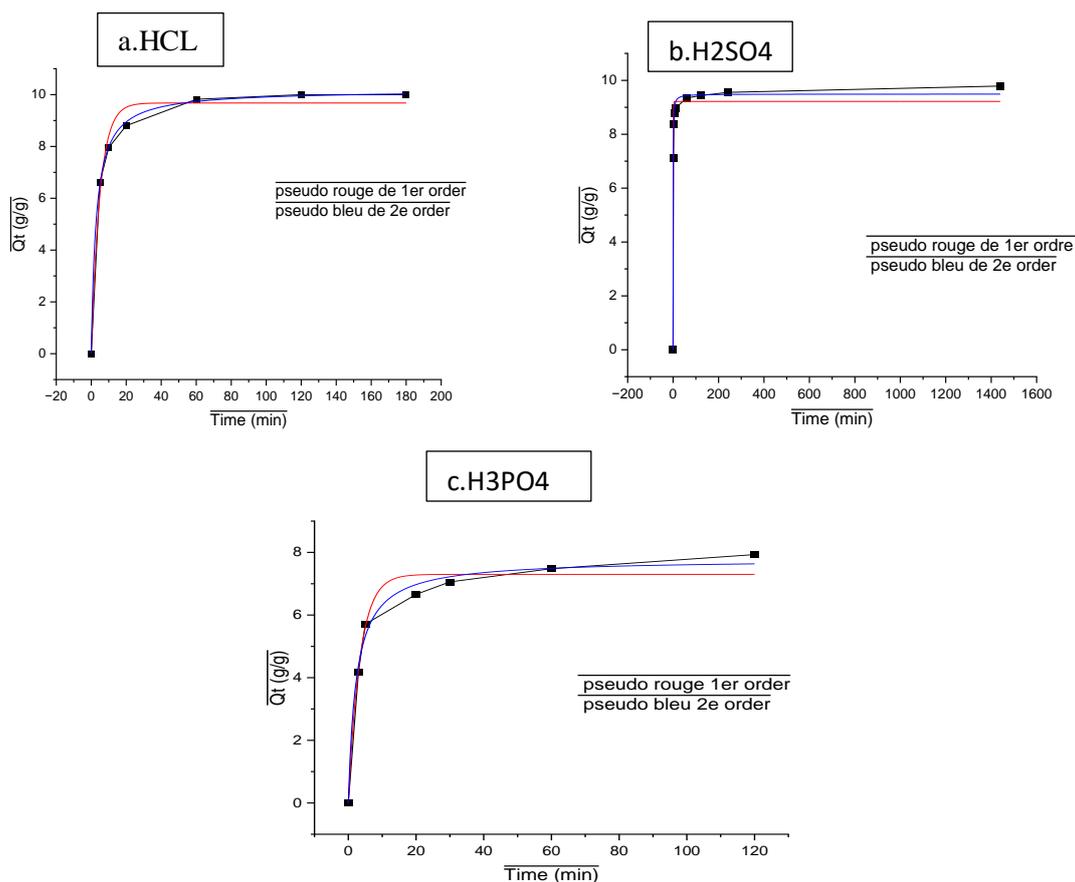


Figure IV.10 : cinétique d’adsorption : a.HCL, b.H2SO4, c.H3PO4

Tableau IV.1 : cinétique d’adsorption : a.HCL, b.H2SO4, c.H3PO4

a) Modèle	Pseudo 1 ^{er} ordre	Pseudo 2 ^e ordre
Equation	$y = Q_e * (1 - \exp(-k_1 * t))$	$y = ((Q_e^2) * k_2 * t) / (1 + k_2 * Q_e * t)$
Q_e (g/g)	$Q_e = 9,67605 \pm 0,2459$	$Q_e = 10,18079 \pm 0,05407$
Constante k	$k = 0,20288 \pm 0,02548$	$k = 0,0356 \pm 0,00146$
$R^2(COD)$	0,98513	0,99952

b) Modèle	Pseudo 1 ^{er} ordre	Pseudo 2 ^e ordre
Equation	$y = Q_e * (1 - \exp(-k_1 * t))$	$y = ((Q_e^2) * k_2 * t) / (1 + k_2 * Q_e * t)$
Q_e (g/g)	$Q_e = 9,21616 \pm 0,16401$	$Q_e = 9,49027 \pm 0,06919$
Constante k	$k = 1,40998 \pm 0,19774$	$k = 0,29495 \pm 0,02658$
$R^2(COD)$	0,98347	0,99778

c) Modèle	Pseudo 1 ^{er} ordre	Pseudo 2 ^e ordre
Equation	$y = Q_e * (1 - \exp(-k_1 * t))$	$y = ((Q_e^2) * k_2 * t) / (1 + k_2 * Q_e * t)$
Q_e (g/g)	$Q_e = 7,29926 \pm 0,21185$	$Q_e = 7,78248 \pm 0,18452$
Constante k	$k = 0,29136 \pm 0,03774$	$k = 0,05532 \pm 0,00877$
$R^2(COD)$	0,98056	0,99098

Les courbes expérimentales présentées sur la figure illustrent la cinétique d'adsorption au cours du temps pour les trois acides minéraux étudiés : l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide phosphorique (H_3PO_4) et l'acide chlorhydrique (HCl), selon des modèles quasi-cinétiques du premier et du second ordre. L'analyse des données montre que le modèle quasi-cinétique du second ordre est plus proche des résultats expérimentaux, avec des coefficients de détermination (R^2) supérieurs à 0,99 et des capacités d'adsorption théoriques (Q_e) très proches des valeurs mesurées entre trois acide . Ce modèle décrit efficacement la dynamique d'adsorption, notamment pendant les phases initiale et d'équilibre, tandis que le modèle du premier ordre présente des écarts plus importants, notamment pour H_2SO_4 et HCl. La concordance entre les résultats graphiques et numériques indique que le mécanisme d'adsorption est principalement régi par des interactions chimiques spécifiques entre les sites actifs de l'adsorbant et les molécules adsorbées, une caractéristique du processus de chimisorption. Par conséquent, quel que soit le type d'acide utilisé, le modèle de pseudo-second ordre constitue la meilleure approche pour décrire la cinétique d'adsorption dans ce système.

IV.5. Isothermes d'adsorption

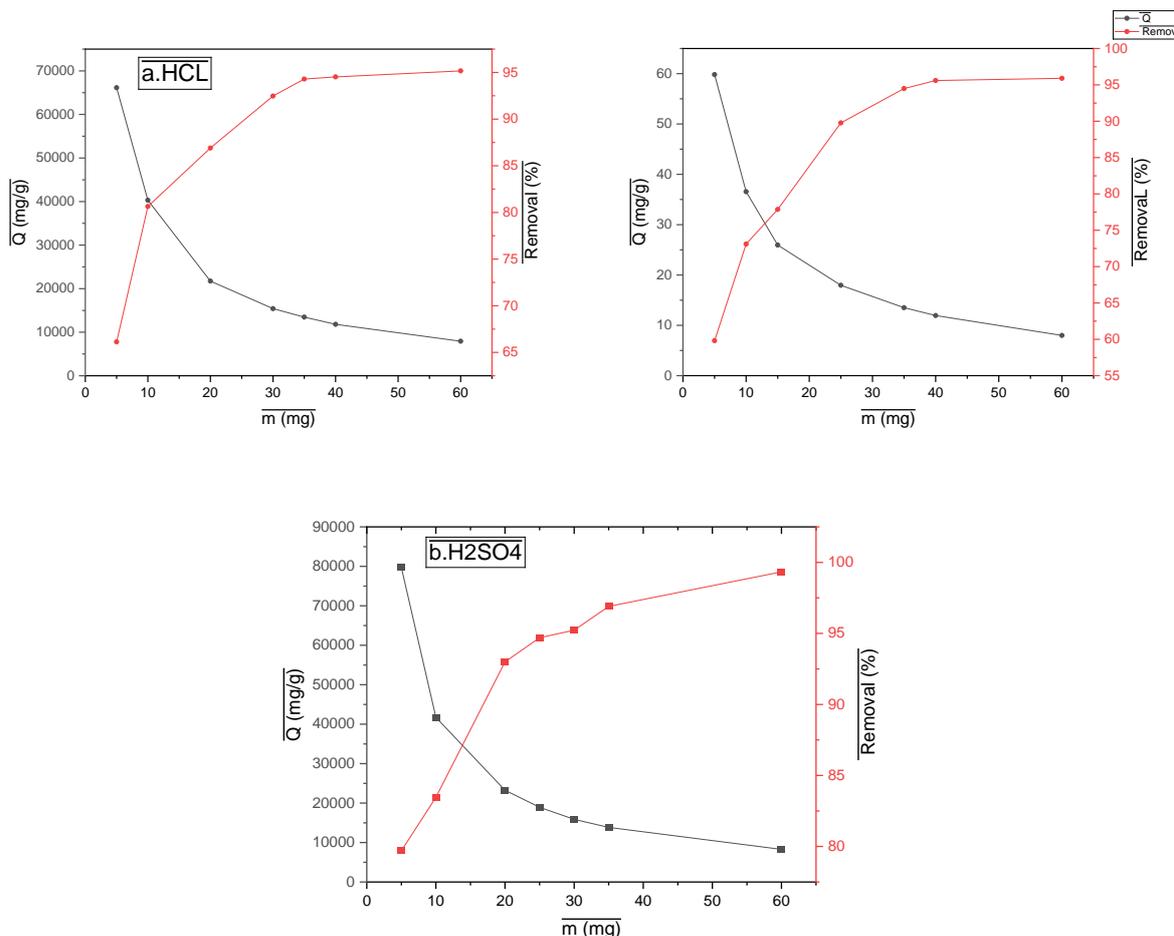


Figure IV.11: Isotherms d'adsorption: a.HCL, b.H2SO4, c.H3PO4

La figure illustre l'effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption (Q_t) et le pourcentage d'élimination (%) pour trois acides minéraux : HCl, H₂SO₄ et H₃PO₄. Il en ressort que, quel que soit l'acide considéré, l'augmentation de la masse entraîne une hausse du pourcentage d'élimination, qui atteint un plateau au-delà d'une certaine valeur (environ 30 mg), traduisant une saturation progressive des sites actifs. En revanche, la capacité d'adsorption unitaire décroît avec l'augmentation de la masse, ce qui peut s'expliquer par une répartition moins efficace des molécules adsorbées sur les sites actifs excédentaires ou un chevauchement entre particules. Ce comportement est particulièrement marqué pour HCl et H₂SO₄, qui présentent des valeurs initiales de Q_t très élevées, suivies d'une diminution rapide. L'acide phosphorique (H₃PO₄) montre une tendance similaire mais avec des valeurs globalement plus faibles, suggérant une interaction moins forte avec l'adsorbant. L'ensemble de ces résultats indique que l'efficacité d'élimination augmente avec la masse d'adsorbant, mais au détriment

de la capacité d'adsorption par gramme, confirmant un mécanisme dominé par la chimisorption et corroborant la validité du modèle cinétique de pseudo-second ordre pour décrire le processus dans ces milieux acides.

Interprétation des résultats expérimentaux selon le modèle de Langmuir et Freundlich :

Les résultats de l'adsorption sont modélisés en s'appuyant sur les hypothèses de Langmuir et Freundlich (Fig. IV.8) les équations qui servent aux modèles sont respectivement :

$$Q_e = q_m K_l C_e / (1 + K_l C_e)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

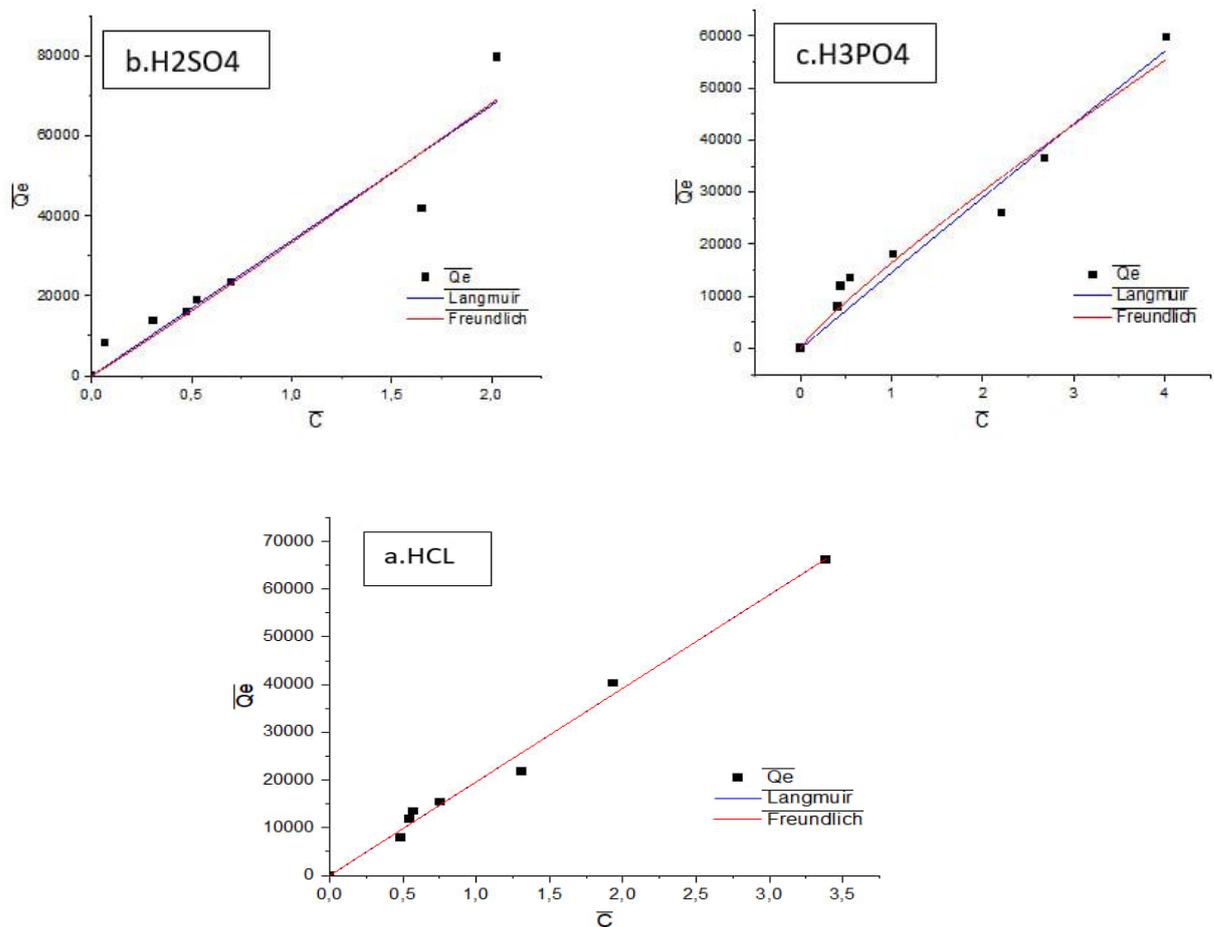


Figure IV.12 : le modèle de Langmuir et Freundlich : a.HCL, b.H₂SO₄, C.H₃PO₄

Table IV.2 : Coefficients de corrélation R pour le modèle de Langmuir et Freundlich

modèle	HCL	H2SO4	H3PO4
Langmuir	$R = 0,99042$	$R = 0,91578$	$R = 0,95227$
Freundlich	$R = 0,99043$	$R = 0,91613$	$R = 0,9585$

La modélisation des résultats expérimentaux pour HCl et H₂SO₄ montre une bonne concordance avec les modèles de Freundlich et de Langmuir. Tandis que pour H₃PO₄, les résultats montrent une meilleure adéquation au modèle de Freundlich qu'au modèle de Langmuir, bien que l'accord reste modéré.

Conclusion Générale

CONCLUSION

L'adsorption fut une technique économique et facile à mettre en œuvre, largement utilisée pour éliminer les polluants des solutions aqueuses. Dans cette étude, la bentonite de Maghnia fut activée par HCl, H₂SO₄ et H₃PO₄ afin de tester son efficacité pour éliminer les suspensions polluantes. L'objectif fut d'étudier les conditions optimales d'utilisation de la bentonite pour la rétention des polluants. Les essais expérimentaux évaluèrent le pouvoir adsorbant de la bentonite activée sous différentes conditions d'activation.

L'argile a été activée par des traitements acides (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) puis modifiée avec du CTAB pour obtenir une argile organophile. Les analyses par DRX, FTIR et UV-Vis ont confirmé les changements structuraux et chimiques ainsi que l'amélioration des propriétés d'adsorption.

Les essais portèrent sur la cinétique et les isothermes d'adsorption, ainsi que sur leur modélisation. Pour quantifier le polluant, une solution mère fut préparée à 10 g/L, puis diluée en solutions étalons analysées par spectrophotométrie UV-Visible.

L'étude du pH révéla que la quantité adsorbée fut maximale en milieu acide (pH ~3) et diminua avec l'augmentation du pH. Le point de charge nulle (PZC) fut déterminé à pH 6,2. À des pH inférieurs au PZC, la protonation des groupes fonctionnels favorisa la fixation des ions H⁺.

Concernant l'effet du type d'acide, l'acide sulfurique montra les meilleures performances d'adsorption, avec une capacité initiale élevée et un taux d'élimination proche de 100%. L'acide chlorhydrique donna des résultats légèrement inférieurs (~95%), tandis que l'acide phosphorique présenta la capacité la plus faible, liée à une désorganisation plus importante de la structure cristalline.

Les essais démontrèrent que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit mieux le processus, suggérant une chimisorption avec interactions chimiques spécifiques. Cette conclusion fut confirmée par un coefficient de détermination élevé ($R^2 = 0,99952$).

L'activation acide des argiles modifie leur structure chimique tout en conservant leur squelette silicaté, comme l'indique la spectroscopie FTIR, qui confirme également la présence de CTAB et de charbon actif. Les analyses DRX montrent une légère désorganisation de la structure cristalline après activation. Ces traitements chimiques sont efficaces pour modifier et améliorer les propriétés des argiles.

Références bibliographiques

Références Chapitre I :

1. <https://www.naftal.dz/fr/index.php/produits/particuliers/carburants-terre>
2. <https://www.energy.gov.dz/?article=3--les-carburants>
3. <https://www.youtube.com/watch?v=AXbSeg2N-v0>
4. <https://www.algerie360.com/20200606-prix-essence-algerie-lfc2020-tebboune/>
5. <https://radioalgerie.dz/news/fr/article/20200928/199939.html>
6. <http://www.almanach-dz.com/index.php?op=fiche&fiche=3811>
7. <https://fr.scribd.com/document/399048821/Rapport-de-Stage-sur-les-analyses-des-carburants-NAFTAL>
8. <https://www.naftal.dz/fr/index.php/produits/particuliers/carburants-terre>
9. <https://www.naftal.dz/fr/index.php/produits/particuliers/gpl>
10. <https://www.naftal.dz/fr/index.php/produits/particuliers/lubrifiants>
11. <https://www.naftal.dz/fr/index.php/produits/particuliers/pneumatiques>
12. <https://www.naftal.dz/fr/index.php/produits/professionnels/bitumes>
13. <http://dlibrary.univboumerdes.dz:8080/bitstream/123456789/14823/1/Zaak%20Mounir%20Elhak%202024.pdf>
14. <https://www.naftal.dz/fr/index.php/environnement>
15. <https://www.teamfrance-export.fr/infos-sectorielles/3656/3656-naftal-projet-de-cree-une-usine-de-traitement-des-huiles-usages>
16. [PDF] Résidus de l'industrie pétrolière - Lafarge Algérie
https://www.lafarge.dz/sites/algeria/files/docs/ft_petro_recto.pdf
17. Gestion des déchets industriels : vers la mise en place de filières d ...
<https://revade.dz/?p=2928>
18. <https://fac.umc.edu.dz/snv/faculte/biblio/mmf/2016/81.pdf>
19. <http://dlibrary.univ-boumerdes.dz:8080/bitstream/123456789/14823/1/Zaak%20Mounir%20Elhak%202024.pdf>
20. <https://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/bitstream/123456789/10854/1/AMRANI%20Saloua.pdf>
21. [PDF] Algérie - JOURNAL OFFICIEL <https://www.joradp.dz/FTP/jo-francais/2021/F2021064.pdf>

22. Lutte contre la pollution : l'ONEDD et Naftal unissent leurs efforts
<https://www.maghrebinfo.dz/2025/01/13/lutte-contre-la-pollution-lonedd-et-naftal-unissent-leurs-efforts/>
23. [PDF] Etude de l'impact environnemental de l'entreprise NAFTAL de Chlef
<https://ds.univoran2.dz:8443/bitstream/123456789/8171/1/M%C3%A9moire%20HADAD%20et%20rabah2022.pdf>
24. La prévention des risques professionnels des hydrocarbures <https://www.officiel-prevention.com/dossier/protections-collectives-organisation-ergonomie/risque-chimique-2/la-prevention-des-risques-professionnels-des-hydrocarbures>
25. [PDF] Impacts des rejets industriels sur les eaux de la région de Berrahal ...
<https://www.ajol.info/index.php/srst/article/view/117224/106791>
26. <https://sigmadafclarifiers.com/fr/sistemas-daf-para-el-tratamiento-de-aguas-residuales-de-refinerias-de-petroleo/>
27. <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/processus-industriels-et-traitements-des-effluents-residuaires/industrie-du-petrole/raffinage>
28. <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/processus-industriels-et-traitements-des-effluents-residuaires/industrie-du-petrole/production>
29. <https://www.mitawatertechnologies.com/fr/applications/petrole-et-gaz/>
30. https://www.geoecotrop.be/uploads/publications/pub_302_04.pdf
31. <https://dspace.univ-annaba.dz/bitstreams/f287827a-3b44-4c30-8e33-2b9900d21667/download>

Références Chapitre II :

1. Morton, J. (2012). **Geology and the origin of clay minerals**. Springer.
2. Brindley, G. W., & Brown, G. (1980). **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. Mineralogical Society.
3. Moore, D. M., & Reynolds, R. C. (1997). **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals** (2nd ed.). Oxford University Press.
4. Tucker, M. E. (2003). **Sedimentary rocks in the field: A practical guide** (3rd ed.). Wiley-Blackwell.
5. Singer, A. (1984). Clays in the environment. **Developments in Sedimentology**, 38, 1-24.

6. Mitchell, J.K., & Soga, K. (2005). **Fundamentals of Soil Behavior**. John Wiley & Sons.
7. Grim, R.E. (1968). **Clay Mineralogy**. McGraw-Hill.
8. Velde, B. (1992). **Introduction to Clay Minerals**. Springer-Verlag.
9. Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). *Handbook of Clay Science* (2nd ed.). Elsevier.
10. Schoonheydt, R. A., & Johnston, C. T. (2011). *Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. Developments in Clay Science.*
11. Brigatti, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G. (2006). Structure and mineralogy of clay minerals. In F. Bergaya, B. K. G. Theng, & G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science* (pp. 19-86). Elsevier.
12. Lagaly, G. (1993). General aspects of clay minerals. In J. B. Dixon & S. B. Weed (Eds.), *Minerals in Soil Environments* (pp. 53-96). Soil Science Society of America.
13. Murray, H. H. (2007). *Applied clay mineralogy: Occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays.* Elsevier.
14. Skipper, N. T., & Corey, A. T. (1981). The swelling of montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 29(5), 351-357.
15. Theng, B. K. G. (1979). *Formation and properties of clay-polymer complexes.* Elsevier.
16. Bailey, S. W. (1984). Chlorite: Structure and crystal chemistry. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 13, 599-642.
17. Drits, V. A., & Manceau, A. (2000). Structure and crystal chemistry of chlorites and mixed-layer chlorite-smectites. In *Developments in Clay Science* (Vol. 1, pp. 317-365). Elsevier.
18. Frost, R. L., et al. (2001). Thermal stability of chlorites : A review. *Clays and Clay Minerals*, 49(3), 263-274.
19. Lakhache.S, Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée, Mémoire de Master, Université Saïda. Lakhache.S, Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée, Mémoire de Master, Université Saïda.v
20. GUESMIA, S. (2015). L'adsorption des colorants (bleu de methylene et chrome III) sur la bentonite p 16-17.
21. ZIANI, H. OUZZANI, F.Z. (2015-2016), Etude de l'adsorption du Cuivre (II) sur les argiles de Maghnia et de Saida, p07.
22. <https://www.oiv.int/standards/international-oenological-codex/part-i-monographs/monographs/bentonites>.
23. <https://iranbentoniteco.com/sodium-bentonite-vs-calcium-bentonite>.

24. <https://winemakersresearchexchange.com/learn/types-of-bentonite>.
25. <https://www.petronaftco.com/calcium-bentonite-vs-sodium-bentonite>.
- 26.
27. GUENOUN Narimane GADA Sadia Activation de la Bentonite de Maghnia pour usage pharmaceutique. MEMOIRE DE MASTER.
28. Hamouma.O, Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié, Mémoire de Master, Université Bejaia 2012-2013.
29. Ruthven, D. M. (1984). Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons.
30. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J., & Siemieniewska, T. (1985).
31. Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Activated Carbon Adsorption. CRC Press.
32. Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (1999).
33. Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997).
34. Crittenden, J. C., & Thomas, W. J. (1998).
35. Figueras, F., "Pillared clays as catalysts" .Catal. Rev. Sci. Eng., 30, (1988), 457-499.
36. N. BOUZIANE, «Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre,» Constantine.
37. Noll, K.E., Gounaris, V. & Hou W.S. (1992), Adsorption technologie for air and water pollution control, Lewis Publishers.
38. Ruthven, D. M. (1984) "*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*" John Wiley & Sons.
39. M. A. Slasli, (2002) Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », Thèse doctorat, Université de Neuchâte.
40. A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, (2005) Adsorption of phenolic compound by activated carbon-a critical review, Chemosphere 58 1049-1070.
41. N
42. https://nte.mines-albi.fr/STP/fr/co/uc_IsothermeAdsorption.html
43. S. E. Chitour. Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse. Ed. OPU 1981
44. C. Natarajan, G. Nogami, J. Electrochem. Soc. p143, 1547, (1996).
45. G. Yi, M. Sayer, Ceram. Taureau. p7, 1173, (1991).

Références Chapitre III :

1. K.R. Sabu, R. Sukumar, M. Lalithambika, Bull. Chem. Soc. Jpn, vol. 66, 3535, 1993.

2. N. Ettili, Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Thèse de doctorat (2008).
3. S. Thakur, M. Pandey, and A. K. Shukla, "Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB): A versatile surfactant in nanotechnology and material science," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 340, 2021, 117268. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117268>
4. https://www.atamanchemicals.com/cetyltrimethylammonium-bromide_u25407/?lang=FR
5. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/SCD_T_2004_0158_JODIN.pdf
6. <https://filab.fr/nos-moyens-techniques/analyse-et-caracterisation-des-materiaux-par-diffraction-des-rayons-x-drx-en-laboratoire/filab-caracterise-vos-mineraux-par-drx/>
7. <https://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>
8. <https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction>
9. <https://filab.fr/nos-moyens-techniques/laboratoire-danalyses-chimiques-par-irtf-ftir/>
10. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis* (7e éd.). Cengage Learning.
11. Harris, D. C. (2015). *Quantitative Chemical Analysis* (9e éd.). W. H. Freeman.
Autre source anglophone bien connue qui traite de la loi de Beer-Lambert et de la quantification par spectroscopie UV-Vis.

Références Chapitre IV:

1. https://sctunisie.org/pdf/JSCT_v11-24.pdf
2. [PDF] THESE de DOCTORAT en Sciences - Université Mustapha Stambouli
<http://dSPACE.univ-mascara.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/503/1/Th%C3%A8se%20BOUDOUAR%20Nadia.pdf>
3. Compte Rendu TP2 PETRO (2021) | PDF - Scribd
<https://www.scribd.com/document/775637900/compte-rendu-TP2-PETRO-2021>
4. Zhou, L., Wang, Y., & Zhang, L. (2009). Preparation and characterization of organobentonite by CTAB modification. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 286–293. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.122>
5. Titirici, M. M., White, R. J., Falco, C., & Sevilla, M. (2012). Black perspectives for a green future: hydrothermal carbonization versus activation for carbon materials.

Energy & Environmental Science, 5(5), 6796–
6822.<https://doi.org/10.1039/C2EE21166A>

6. Zhang, Z., Wang, Y., & Zheng, Q. (2010). FTIR analysis of activated carbon derived from phosphoric acid activation of biomass. *Carbon*, 48(11), 3141–3149.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.042>
7. Guide de la spectroscopie IRTF - Bruker <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>
8. Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.)
<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-infrarouge-ir>
9. [PDF] FTIR investigation of CTAB–Al–montmorillonite complexes
http://www.appliedmineralogy.com/sourcedb_mpm_cas/yjcg/2007/wz/201911/P020191114436632928108.pdf
10. Modification of Sugar Cane Bagasse with CTAB and ZnO for Methyl ...
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.4c02938>

