

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

Intitulé du mémoire

Traitement des eaux de rejet de la raffinerie d'Alger par adsorption

Présenté par :

M^{elle} MEDAR Chahra

M^{elle} MEKID Ouafa

Encadré par :

Mme. Leila CHABANE

Mr. Omar BOURAS

Mr. Youcef RECHIDI

Année Universitaire 2024/2025

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions ALLAH le tout puissant, de nous avoir ouvert les portes du savoir et nous avoir donné, la volonté, la patience, la force ainsi que le courage afin de parvenir à la réalisation de ce travail.

*Nous exprimons nos plus vifs et sincères remerciements à nos promoteurs Monsieur **BOURAS OMAR** et Madame **CHABANE LEILA** pour leur encadrement, leur soutien, leurs conseils précieux et leur patience tout au long de ce travail.*

*Nous exprimons aussi nos vifs remerciements à Monsieur **RECHIDI YUCEF**, ingénieur à **SONATRACH**, pour son aide précieuse, son accompagnement technique et ses orientations durant notre stage.*

*Nos plus profonds remerciements vont également à l'ensemble du personnel du laboratoire de **SONATRACH** pour leur esprit de collaboration, leur accueil chaleureux, leur aide, leur gentillesse ainsi que leur patience.*

Enfin, nous remercions tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

CHAHRA et OUAFA

Merci

Dédicaces

Avant toute chose, je rends grâce à ALLAH le Tout-Puissant, source de force, de patience et de sagesse, sans qui rien de ce parcours n'aurait été possible.

*Je dédie ce mémoire à ma mère **Asia** et à mon père **Bachir**, en témoignage de ma profonde reconnaissance pour leur amour, leur soutien constant et leurs innombrables sacrifices tout au long de mon parcours académique.*

*À mes frères et sœurs : **Ahlam**, **Lina**, **Sidahmed**, **Nadhir** et **Tarek**, pour leur présence bienveillante et leurs encouragements sincères.*

*À mon grand-père **Dahmane** et ma grand-mère **Bezouri**, dont l'affection et les valeurs continuent de m'inspirer.*

*À mes oncles **Mohamed**, **Merzak**, **Hamza** et **Yacine**, ainsi qu'à mes tantes **Karima**, **Amina**, **Sabiha** et **Khadidja**, pour leur appui moral, leur bienveillance et leurs encouragements constants.*

*Je tiens également à exprimer ma gratitude à mon binôme **Chahra**, pour son engagement, son esprit de collaboration et sa précieuse contribution à ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont également à mes amies **Chaïma**, **Hanan**, **Selma** et **Hiba**, pour leur amitié fidèle, leur soutien moral et leur présence constante tout au long de ce parcours.*

OUAFA

Dédicaces

Avant toute chose, je rends grâce à ALLAH le Tout-Puissant, source de force, de patience et de sagesse, sans qui rien de ce parcours n'aurait été possible.

*À mon cher père **Ali**, à ma chère mère **Nadjia**, et à mon frère bien-aimé **Karimo**, qui ont toujours été à mes côtés et m'ont offert un magnifique exemple de labeur, de persévérance et de dévouement. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail l'expression de toute ma reconnaissance et de tout mon amour.*

*À ma tante et à ses filles **Amel**, **Wissam**, **Samiha**, **widad**, avec toute mon affection et ma profonde gratitude.*

*À ma chère tante maternelle Meryem, et à son époux bien-aimé Hamidou, ainsi qu'à leurs précieux enfants **Arslan Mohamed** et **Abdelatif**, je dédie cette réussite, fruit de tant d'efforts, en reconnaissance de votre soutien inestimable et de votre présence constante à mes côtés.*

*À ma chère tata **Leïla Sebsaji**, pour son amour sincère et ses prières, et à mon oncle bienveillant **Abdelatif**, pour son aide précieuse et ses encouragements.*

*À mes frères et sœurs : **Cherif**, **Zahira**, **Meriem**, et à la mémoire de ma chère sœur **Hiba Saidi** que Dieu lui fasse miséricorde et l'accueille dans Son vaste paradis.*

*Je tiens également à exprimer ma gratitude à mon binôme **Ouafa**, pour son engagement, son esprit de collaboration et sa précieuse contribution à ce travail.*

CHAHRA

الملخص

يُشكل تلوث المياه الصناعية بالمركبات العضوية، وخاصةً الفينول، مشكلة بيئية جسيمة نظرًا لسميتها العالية وقدرتها على الثبات في البيئة. في هذا البحث، قمنا بتطوير وتوصيف مادة مركبة جديدة من الطين المُعدّل المُغلّف بمصفوفة بوليمرية (ألبينات وكحول بولي فينيل (PVA)) ، بهدف تحسين كفاءة امتصاص الفينول في محطة معالجة مياه الصرف الصناعي.

أُجريت اختبارات امتصاص الفينول على المواد المُحضّرة من خلال دراسة تأثيرات زمن التلامس، وكتلة المادة المازّة، والتركيز الأولي للفينول، لتقييم أدائها في وضعي العمود الساكن والديناميكي.

أظهرت النتائج المُقابلة أن المادة المُطوّرة تُبدي قدرة امتصاص عالية للفينول، كما هو مُبيّن في البيانات التجريبية التي تُطابق نموذج فروندليش، مما يُشير إلى آلية امتصاص متعددة الطبقات على سطح غير متجانس. وقد تم تأكيد إزالة الفينول بواسطة هذه المواد المازّة من خلال نتائج اختبارات العمود الديناميكي. الكلمات المفتاحية: طين معمد، حبيبات هلامية مسامية، فينول، امتزاز

Abstract

Contamination of industrial water by organic compounds, particularly phenol, constitutes a significant environmental problem due to their high toxicity and ability to persist in the environment. In this research, we developed and characterized a novel composite material from modified clay encapsulated in a polymer matrix (alginate and polyvinyl alcohol (PVA)) with the aim of optimizing the sorption efficiency of phenol in an industrial wastewater treatment.

Phenol sorption tests on the prepared materials were performed by examining the effects of contact time, adsorbent mass, and initial phenol concentration in order to evaluate their performance in static and dynamic column modes.

The corresponding results showed that the developed material exhibits a high sorption capacity of phenol, as indicated by experimental data that fit the Freundlich model, suggesting a multilayer sorption mechanism on a heterogeneous surface. The removal of phenol by these adsorbent materials was confirmed by dynamic column test results.

Keywords: Pillared clay, Porous gelled beads, Phenol, Sorption

Résumé

La contamination des eaux industrielles par des composés organiques, en particulier le phénol, constitue un problème environnemental significatif en raison de leur toxicité élevée et de leur capacité à persister dans l'environnement. Dans le cadre de cette recherche, nous avons élaboré et caractérisé un matériau composite novateur à partir d'argile modifiée et encapsulée dans une matrice polymérique (d'alginate et de polyvinylalcool (PVA)), dans le but d'optimiser l'efficacité de sorption du phénol dans un rejet industriel.

Des tests de sorption du phénol sur les matériaux préparés ont été effectués en examinant les effets du temps de contact, de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale de phénol afin d'évaluer leurs performances dans les modes statique et dynamique sur colonne.

Les résultats correspondants ont montré que le matériau développé présente une capacité de sorption élevée du phénol, comme l'indiquent les données expérimentales qui s'ajustent au modèle de Freundlich, suggérant ainsi un mécanisme de sorption en multicouches sur une surface hétérogène. L'élimination du phénol par ces matériaux adsorbants a été confirmée par les résultats des essais en mode dynamique sur colonne.

Mots clés : Argile pontée, Billes gélifiées poreuses, Phénol, Sorption

TABLE DES MATIERES

- Remerciements
- Résumés
- Table des matières
- Liste des Figures
- Liste des Tableaux

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction	4
I.2 Phénol	4
I.2.1 Généralités	4
I.2.2 Caractéristiques	5
I.2.3 Etudes récentes sur l'adsorption	5
I.3 Argiles	7
I.3.1 Généralités.....	7
I.3.2 Classification.....	9
I.3.3 Modification.....	9
I.4 Mise en forme par encapsulation.....	11
I.4.1 Généralités.....	11
I.4.2 Objectifs de l'encapsulation.....	13
I.4.3 Procédés d'encapsulation.....	13
I.4.4 Applications d'encapsulation.....	14
I.5 Adsorption.....	15
I.5.1 Définition de l'adsorption.....	15

I.5.2 Types d'adsorption.....	16
I.5.3 Facteurs influents sur l'adsorption.....	16
I.5.4 Mécanisme de l'adsorption.....	18
I.5.5 Cinétiques d'adsorption.....	18
I.6 Isothermes d'adsorption.....	19
I.6.1 Classification des isothermes de l'adsorption.....	19

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1 Introduction.....	22
II.2 Présentation de la raffinerie d'Alger.....	22
II.3 Matériel et produits utilisés.....	24
II.3.1 Matériels, appareillages.....	24
II.3.2 Réactifs.....	25
II.4 Préparation de l'argile pontée.....	26
II.4.1 Préparation de la solution pontante.....	26
II.4.2 Intercalation de la montmorillonite.....	26
II. 4.3 Préparation des billes gilifiées.....	29
II.5 Caractérisation de l'adsorbant.....	30
II.5.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	30
II.5.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	30
II.5.3 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	31
II.5.4 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
II.6 Le phénol.....	32
II.6.1 Méthode d'analyse.....	32
II.6.2. Expression des résultats.....	33

II.7 Etudes d'adsorption.....	34
II.7.1 Cinétiques d'adsorption.....	34
II.7.1.1 Temps de contact.....	34
II.7.1.2 Effet de concentration.....	35
II.7.1.3 Effet de masse d'adsorbant.....	35
II.7.2 Isothermes d'adsorption.....	36
II.7.3 Adsorption en mode dynamique.....	36

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Introduction.....	39
III.2. Caractérisation des billes.....	39
III.2.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)...	39
III.2.2 Morphologie des billes gélifiées poreuses.....	40
III.2.3 Analyse de l'ATG.....	42
III.2.4 Diffraction des Rayons X (DRX).....	43
III.2.5 Propriétés acido-basiques de surface (pHpzc).....	44
III.3 Etude cinétique.....	46
III.2.1 Effet du temps de contact.....	46
III.2.2 Effet de la concentration.....	47
III.2.3 Effet de la masse d'adsorbant.....	49
III.4 Isothermes d'adsorption.....	51
III.4.1 Modélisation de l'isotherme.....	51
III.5 Adsorption dynamique.....	52
Conclusion Générale	56
Références Bibliographiques	58

Liste des figures

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Résumé pour les constituants en général de l'argile

Figure I.2 : Schéma montrant les étapes de pontage d'une argile

Figure I.3 : Billes gélifiées de différentes natures et couleurs élaborées par différentes technologies d'encapsulation

Figure I.4 : Photographies obtenues par microscopie électronique à balayage représentant une microsphère (gauche) et une microcapsule (droite)

Figure I.5 : Principe de l'encapsulation par coacervation

Figure I.6 : Principe d'encapsulation par évaporation de solvant

Figure I.7 : Organigramme montrant les facteurs affectant le processus d'adsorption

Figure I.8 : Schéma des étapes de transfert de l'adsorbat au sein de l'adsorbant

Figure I.9 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Giles et Smith

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Figure II.1 : Vue aérienne de la raffinerie d'Alger

Figure II.2 : Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des pontages Argile-Alx(OH)y-CTAB

Figure II.3 : Photographies montrant les étapes de préparation de la poudre Argile-Alx(OH)y-CTAB

Figure II.4 : Photographies numériques montrant les billes gélifiées préparées (AS-Al-Mt CTAB-PVA-alginate)

Figure II.5 : Analyse du phénol

Figure II.6 : Spectrophotomètre HACH

Figure II.7 : Dispositif expérimental pour l'étude dynamique de l'adsorption

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure III.1 : Spectre IRTF des billes gélifiées poreuses

Figure III.2 : Morphologie de surface de la bille gélifiée observé au microscope électronique à balayage ($\times 100$).

Figure III.3 : Morphologie de surface de la bille gélifiée observé au microscope électronique à balayage ($\times 400$).

Figure III.4 : Morphologie de surface de la bille gélifiée observé au microscope électronique à balayage ($\times 4000$).

Figure III.5 : Analyse de L'ATG

Figure III.6 : Diffractogramme des billes gélifiées poreuses

Figure III.7 : Courbes potentiométriques des billes gélifiées optimisées AS/AP-Al

Figure III.8 : Evolution de la quantité adsorbée et la concentration de l'élimination de phénol en fonction du temps

Figure III.9 : Effet de la concentration sur la quantité adsorbée de phénol

Figure III.10 : Effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination de phénol

Figure III.11 : Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur les billes gélifiées

Figure III.12 : Modélisation de l'isotherme par Freundlich et Langmuir

Figure III.13 : Courbe de percée de l'adsorption du phénol sur les billes gélifiées préparées

Liste des Tableaux

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques du phénol.

Tableau I.2 : Répartition estimée des principaux constituants chimiques de l'argile

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Tableau II.1 : Présentation du matériel et des appareillages utilisés

Tableau II.2 : Différents produits utilisés avec leurs propriétés

Tableau II.3 : Etude cinétique d'adsorption du phénol sur l'adsorbant préparé

Tableau II.4 : Conditions opératoires utilisées dans l'étude de l'effet de la concentration

Tableau II.5 : Conditions opératoires utilisées dans l'étude de l'effet de la masse

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau III.1 : Bandes caractéristiques des différents supports étudiés

Tableau III.2 : Valeurs expérimentales des pH_{pzc} des différentes billes gélifiées
Sélectionnées

Tableau III.3 : Résultats de l'effet du temps de contact sur le rendement et la quantité adsorbée de phénol

Tableau III.4 : Résultats de l'effet de la concentration sur la quantité adsorbée de phénol

Tableau III.5 : Résultats de l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du phénol

Tableau III.6 : Résultats de l'isotherme d'adsorption du phénol

Tableau III.7 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich

Tableau des abbreviations

Abbreviations	Definition
4-NP	4-Nitrophénol
2,4-DCP	2,4-Dichlorophénol
4-CP	4-Chlorophénol
Ph	Phénol
4-MP	4-Methylphénol
PA	Principe active
AS	Alginate de sodium
BRP	Billes Renforcées et Poreuses
PCBA	Solution intercalant a base Aluminum
C ₀	Concentration initial (mg/L)
CTAB	Chlorure de cétyltriméthylammonium bromure
ED	Eau distillée
Mt	Montmorillonite
Q _e	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
R %	Rendement d'élimination en pourcentage
UV-Vis	Ultraviolet – Visible (spectrophotométrie)
λ _{max}	Longueur d'onde maximale d'absorption (nm)

Tableau des unités

Grandeur	Symbol	Unité
Concentration	C_o, C_e	mg/L
Quantité adsorbée	Q_e, q_t	mg/g
Masse de l'adsorbant	M	G
Volume de la solution	V	mL
Temps	T	Min
Température	T	°C
Longueur d'onde	λ_{max}	Nm
Rendement d'élimination	R%	%
Constante cinétique 1 ^{er} ordre	K1	min ⁻¹
Constante cinétique 2 ^e ordre	K2	g/mg.min
Constante de Langmuir	KL	L/mg
Capacité maximale	Qmax	mg/g
Constante de Freundlich	Kf	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}
Facteur d'intensité	1/n	-

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

L'eau, essentielle à toute forme de vie, est actuellement confrontée à des menaces croissantes résultant de la pollution industrielle. Parmi les divers polluants organiques préoccupants, le phénol, un composé aromatique toxique, se distingue par son utilisation répandue dans les secteurs chimique, pharmaceutique et pétrochimique.

Même à des concentrations faibles, sa présence dans les eaux usées représente un risque significatif pour l'environnement et la santé humaine, en raison de sa toxicité aiguë et de sa capacité limitée à se dégrader biologiquement.

Pour répondre à cette problématique, plusieurs méthodes de traitement ont été mises au point. Parmi celles-ci, l'adsorption s'est révélée être une technique à la fois simple, efficace et économiquement viable pour l'élimination des polluants organiques.

Bien que le charbon actif ait longtemps été considéré comme l'adsorbant de référence, les recherches récentes se sont orientées vers des alternatives naturelles et durables, telles que les argiles.

Les argiles sont des matériaux naturels modifiés se distinguent par leur abondance, leur grande surface spécifique et leurs propriétés d'échange ionique. Dans cette perspective, l'encapsulation de ces matériaux adsorbants au sein de matrices polymériques constitue une avancée significative, car elle améliore leur stabilité, leur capacité de réutilisation et leur performance globale.

Ce procédé innovant permet non seulement de protéger les particules actives, mais également d'optimiser les conditions d'adsorption, notamment dans le cadre de procédés en colonnes continues.

La présente étude s'inscrit dans cette dynamique de recherche et a pour objectif d'évaluer l'efficacité d'un matériau composite élaboré à partir d'argile modifiée et encapsulée, destiné à l'adsorption du phénol présent dans les effluents aqueux industriels.

Pour atteindre cet objectif, une série d'expérimentations a été réalisée afin de caractériser les matériaux préparés et d'examiner les paramètres influençant le processus d'adsorption, tels que le temps de contact et la concentration.

Enfin, cette étude permettra de participer à l'élaboration de solutions écologiques et efficaces dans le domaine du traitement des eaux usées, en conformité avec les normes environnementales contemporaines.

CHAPITRE I
SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Introduction

Le phénol est un composé organique aromatique largement utilisé dans les industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques et dans la fabrication des plastiques.

Actuellement, la pollution par les phénols représente un enjeu environnemental crucial. Ces substances, fréquemment retrouvées dans les rejets industriels, sont complexes à éliminer et affichent une toxicité importante, même à des concentrations réduites. Leur déversement incontrôlé dans les milieux aquatiques entraîne une détérioration notable de la qualité de l'eau, mettant en péril les écosystèmes aquatiques. Son élimination est donc essentielle.

Parmi les techniques disponibles, l'adsorption est reconnue pour sa simplicité, son efficacité et son coût réduit. Si le charbon actif reste l'adsorbant le plus utilisé, d'autres matériaux comme les argiles naturelles ou modifiées offrent des performances prometteuses.

De plus, l'encapsulation de ces adsorbants émerge comme une stratégie innovante pour améliorer leur stabilité, réutilisabilité et efficacité.

I.2 Phénol

I.2.1 Généralités

Le phénol est un polluant organique présentant une structure simple, mais caractérisé par la présence d'un cycle aromatique et d'une fonction alcool (OH^-). À température ambiante, il se présente sous forme d'un solide blanc cristallisé.

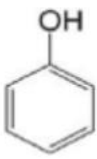
Ce composé est largement utilisé dans l'industrie chimique, notamment dans les domaines de la médecine et de la pharmacie. Il est connu pour être hautement irritant pour les yeux et la peau, ainsi que très toxique, ce qui nécessite de prendre des précautions lors de sa manipulation. En effet, une concentration aussi faible que 1 mg/L de phénol est suffisante pour éliminer la plupart des espèces aquatiques, soulignant ainsi sa dangerosité pour l'environnement aquatique.

En ce qui concerne les eaux destinées à la consommation humaine, la teneur en phénol ne doit pas dépasser 0,1 µg/L, mettant en évidence la nécessité de contrôler et de limiter la présence de ce composé toxique dans l'eau potable [1].

I.2.2 Caractéristiques physico-chimiques de phénol

Les caractéristiques physico-chimiques du phénol sont regroupées dans le Tableau I.1 suivant :

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques de phénol.

Nom	Phénol
Etat physique	Solide cristallin blanc
Masse molaire (g/mol)	94.11
Formule chimique	C ₆ H ₅ OH
Structure	
pKa	9.9
Solubilité à 20 °C (g/L)	87
Masse volumique (g/cm ³) à 20 °C	1,07
Point d'ébullition (°C)	40,5
Longueur d'onde maximale (nm)	270

I.2.3 Etudes récentes sur l'adsorption des composés phénoliques

Dans leur étude, Liu et al. [2] ont examiné le potentiel d'une nouvelle résine à base de colophane aminée, appelée EDAR, dans l'élimination des composés phénoliques présents dans l'eau. Les résultats montrent que ses capacités d'adsorption pour différents phénols suivent l'ordre séquentiel suivant : 4-NP > 2,4-DCP > 4-CP > Ph > 4-MP, et que sa capacité

d'adsorption du 4-NP est supérieure à celle du charbon actif ainsi qu'à plusieurs résines adsorbantes commerciales.

Pour leur part, Karunarathne et Amarasinghe [3] ont montré que le charbon actif obtenu à partir de la bagasse de canne à sucre adsorbe jusqu'à 180 mg/g. Des essais d'adsorption en mode dynamique en colonne fixe ont donné un temps de rupture de 12 heures pour une concentration initiale de phénol à 100 mg/L.

De leur côté, Dehbi et al. [4] ont étudié l'adsorption du phénol sur des nanoparticules synthétiques d'oxyde de fer hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et ont pu obtenir des taux d'élimination atteignant 94 % pour une concentration initiale de 50 mol/L.

Dans une autre recherche, C. R. Girish et al [5] ont utilisé *Lantana camara* traité à l'acide chlorhydrique et à la potasse dans l'adsorption du phénol et ont obtenus des quantités adsorbées de l'ordre de 112.5 mg/g et 91.07 mg/g respectivement, pour des concentrations de phénol de 25 et 250 mg/L.

Pour leur part, Xiao Wei et al. [6] ont utilisé des charbons actifs dérivés de résidus mycéliens antibiotiques ayant une surface spécifique importante de 1369.76 m²/g dans l'adsorption du phénol et ont obtenu des rétentions de l'ordre de 300 mg/g.

Dans une autre recherche, Park et al. [7] ont exposé leurs travaux sur l'adsorption des composés phénoliques sur des charbons poreux enrichis en azote et ont montré que ces adsorbants exhibent une adsorption du p-nitrophénol de 910 ± 18 mg/g.

De leur côté, Sabrina F. Lütke et al. [8] ont élaboré un charbon actif à partir des résidus d'écorce d'acacia noir qu'ils ont utilisé dans l'adsorption du phénol. Les résultats correspondant ont montré que la capacité de sorption augmente en fonction de la température de carbonisation avec un maximum de 98,57 mg/g à 550 °C.

I.3 Argiles

I.3.1 Généralités

Le terme "argiles" ne se limite pas à une formation rocheuse et à la matière première qui en découle, avec des caractéristiques spécifiques. Il englobe également un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$).

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines provenant de débris rocheux de compositions variées. L'intérêt croissant porté à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires à travers le monde s'explique par leur abondance naturelle, leur grande surface spécifique, la présence de charges électriques à leur surface et surtout la capacité d'échange des cations inter foliaires. Ces cations, également appelés cations compensateurs, jouent un rôle essentiel dans les processus d'hydratation, de gonflement et de plasticité.

Les argiles possèdent des caractéristiques de plasticité et de thixotropie qui leur confèrent des propriétés hydrophiles [9].

Les argiles naturelles sont principalement constituées de minéraux argileux tels que la kaolinite et la montmorillonite. Elles contiennent également diverses impuretés minérales, lesquelles influencent considérablement leurs propriétés physico-chimiques [10]. Ces impuretés comprennent les

- ✚ Oxydes de silicium tels que le quartz et la cristobalite.
- ✚ Minéraux ferri-fères comme l'hématite FeO_3 et la magnétite Fe_3O_4 .
- ✚ Carbonates tels que la calcite CaCO_3
- ✚ Oxydes et des hydroxydes d'aluminium comme la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.

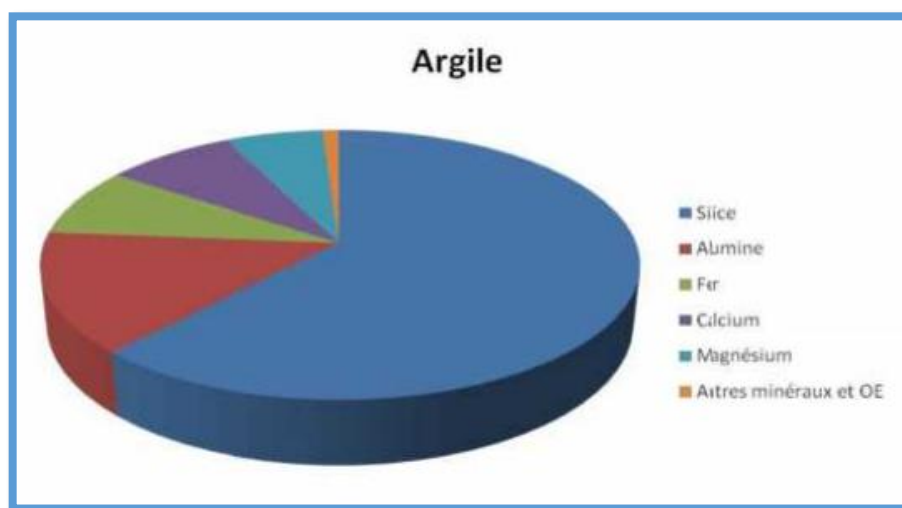


Figure I.1 : Constituants de l'argile [11].

Tableau I.2 : Répartition estimée des principaux constituants chimiques de l'argile [11].

Constituant	Formule chimique	Pourcentage estimé (%)	Remarques
Silice	SiO_2	45%	Composant principal – structure tétraédrique
Alumine	Al_2O_3	20%	Apporte plasticité et réactivité chimique
Fer	Fe_2O_3 / Fe_3O_4	15%	Responsable de la coloration rouge/brune
Calcium	CaO / CaCO_3	10%	Présent souvent sous forme de calcite
Magnésium	MgO	5%	Participe à la structure de certains feuillets
Autres minéraux et oligoéléments	Divers (Ti, Na, K...)	5%	Traces – influence sur les propriétés secondaires

I.3.2 Classification des argiles

Le critère le plus simple et le plus employé pour classer les types des minéraux argileux est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres. Ainsi, sur la base de la combinaison de feuillets (T/O ou 1/1 ; T/O/T ou 2/1 ; T/O/T/O ou 2/1/1) où ces derniers sont séparés par un espace appelé "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés, le type de cations dans l'octaèdre (dioctaédrique, trioctaédrique), la charge de la couche, le type de l'espèce dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau, ...), et aussi le polytypisme (mode d'empilement) et la composition chimique comme critères secondaires, on distingue trois grandes classes : les minéraux phylliteux, les minéraux fibreux et les minéraux interstratifiés [12].

- ✚ Type de feuillets T/O ou 1/1 : Ils résultent de la combinaison d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique et ont une épaisseur d'environ 7Å (famille des kaolinites) ;
- ✚ Type de feuillets T/O/T ou 2/1 : Avec une épaisseur d'environ 10Å, les feuillets de ces minéraux sont constitués d'une séquence d'empilements comprenant une couche octaédrique alumineuse insérée entre deux couches tétraédriques siliceuses (famille des micas) ;
- ✚ Type de feuillets T /O/T/O ou 2/ 1/ 1 : L'épaisseur du feuillet est d'environ 14Å, ce type est issu de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites).

I.3.3 Modification des argiles

Les argiles modifiées ont fait l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques dans le seul but d'améliorer leurs méthodes de synthèses. Globalement, les argiles modifiées peuvent être préparées par deux différentes méthodes chimiques à savoir : intercalation et pontage et activation [13].

I.3.3.1 Intercalation et pontage

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre les feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des minéraux microporeux, à structure rigide, avec un grand espace interfoliaire, on l'appelle aussi le pontage.

Dans le domaine de l'adsorption, les complexes organoargileux, hydrophobes et organophyles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants.... [14].

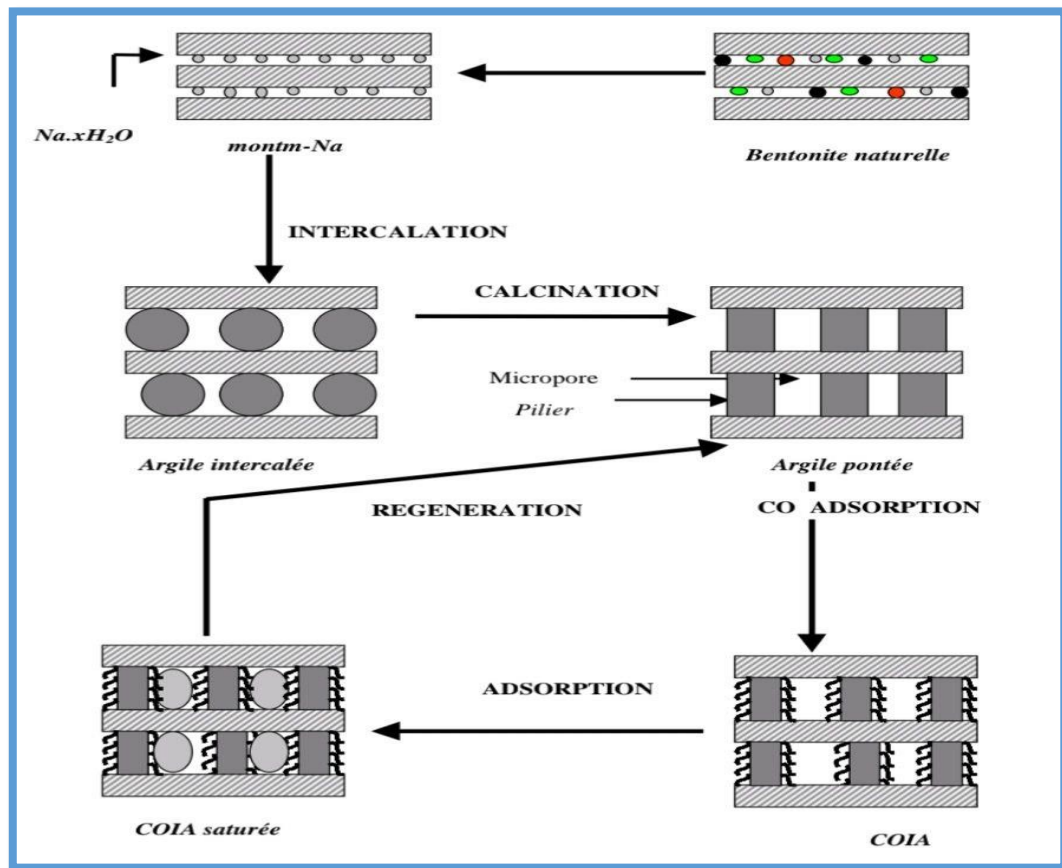


Figure I.2 : Schéma montrant les étapes de pontage d'une argile [9].

I.3.3.2 Activation

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs. Elle commence par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire enfin à la substitution des ions échangeables par des protons. Ces derniers pourront se diffuser ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} par les ions H^+).

Ce traitement crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure [15].

I.4 Mise en forme par encapsulation

I.4.1 Généralités

La mise en forme par encapsulation est un domaine multidisciplinaire en constante évolution. De nos jours, les capsules doivent être de plus en plus performantes et originales, que ce soit pour leur conception ou leur mode de libération.

L'encapsulation consiste à piéger ou inclure un composé ou un système dans un matériau afin de l'immobiliser, le protéger, contrôler son transfert, le structurer et le rendre fonctionnel [16,18].



Figure I.3 : Billes gélifiées de différentes natures et couleurs élaborées par différentes technologies d'encapsulation.

Les microparticules désignent des systèmes de dispersion particulaire ou des particules solides, qui se distinguent principalement par leur structure interne. Elles se divisent en deux grandes catégories : les microsphères et les microcapsules :

- ❖ Les microsphères sont des structures matricielles, constituées d'un matériau enrobant dans lequel le principe actif est soit dissous, soit uniformément dispersé.
- ❖ Les microcapsules, en revanche, sont des systèmes dits "réservoirs", dans lesquels le principe actif est confiné au cœur de la particule, entouré d'une membrane de matériau enrobant, servant de protection et de libération contrôlée.

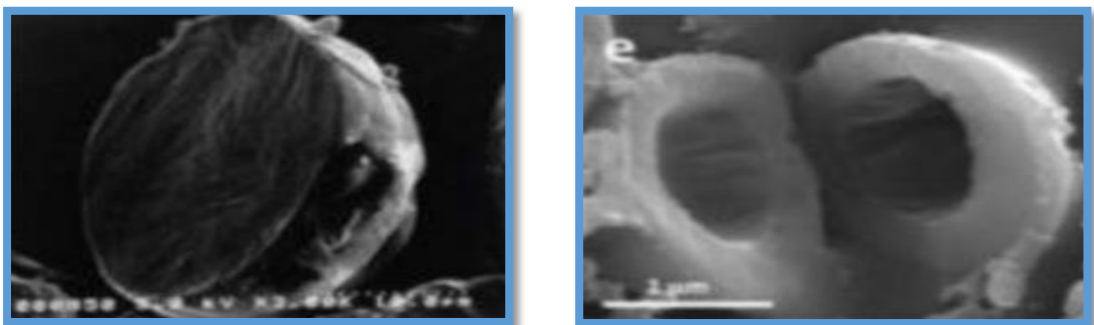


Figure I.4 : Photographies MEB présentant des coupes à gauche : Microsphère ; à droite : Microcapsule [16].

I.4.2 Objectif de l'encapsulation

L'encapsulation peut s'appliquer à une variété de systèmes, allant de molécules simples à des structures plus complexes telles que des cellules. Les objectifs principaux de l'encapsulation peuvent être résumés comme suit [19] :

- ✓ **Immobilisation ou isolation** : cela implique de limiter le contact entre différentes parties d'un système. Par exemple, deux réactifs peuvent être séparés par encapsulation et mis en contact uniquement lorsque les capsules sont rompues.
- ✓ **Protection** : l'encapsulation permet de protéger le composé encapsulé de son environnement. Par exemple, les cellules biologiques, sensibles au cisaillement, sont préservées une fois placées dans une microcapsule.
- ✓ **Contrôle de la libération** : cette méthode isole un composé pour une libération contrôlée. Par exemple, un parfum encapsulé peut être libéré en frottant une surface contenant des microcapsules, ou un médicament peut être libéré selon une cinétique spécifique.
- ✓ **Structuration et fonctionnalisation** : l'encapsulation permet de modifier les propriétés physiques et le comportement d'une substance, ou de lui conférer de nouvelles fonctionnalités. Il est possible de développer de nouvelles fonctions en matière de transformation des aliments. Par exemple, pour rendre le sucre brun collant plus fluide, il suffit d'enrober les grains d'une fine couche de sucre cristallisé. Dans le domaine des cosmétiques, les microcapsules peuvent également jouer un rôle marketing en offrant des enrobages colorés ou pailletés.

I.4.3 Procédés d'encapsulation

Des nombreuses techniques d'encapsulation sont développées, elles peuvent être classées suivant plusieurs critères [20].

- **Procédés physico-chimiques** : basés sur des variations de solubilité des agents enrobants comme coacervation, évaporation des solvants.

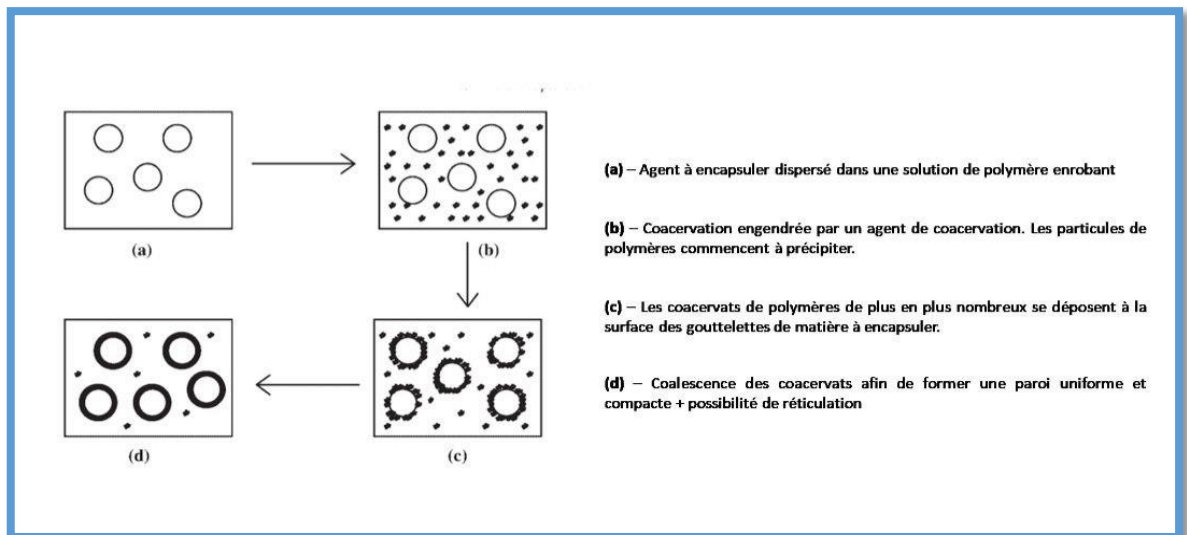


Figure I.5 : Principe de l'encapsulation par coacervation

- **Procédés chimiques :** au cours desquels se déroulent simultanément la synthèse de la membrane/matrice et l'encapsulation de l'actif comme polycondensation, polymérisation.

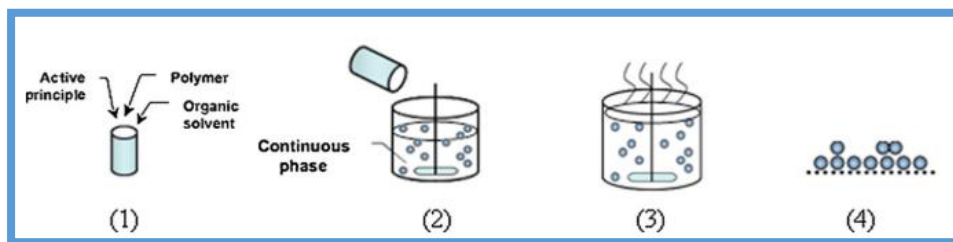


Figure I.6 : Principe d'encapsulation par évaporation de solvant [21]

- **Procédés mécaniques :** le matériau par ce procédé est déposé mécaniquement sur le matériau cœur, comme l'extrusion ou l'enrobage.

I.4.4 Application de l'encapsulation

L'encapsulation est utilisée dans des différents domaines de l'industrie

➤ **Domaine cosmétique**

L'encapsulation et la micro-encapsulations sont de véritables révolutions dans le domaine cosmétique :

- Amélioration de la présentation des produits d'un point de vue marketing
- Protection des principes Actifs [22].
- Augmentation de la biodisponibilité [23].

➤ **Domaine Agroalimentaire**

L'encapsulation est un moyen idéal pour masquer les goûts de certaines substances comme les vitamines

- Disponibilité [24].
- Bioréacteurs (enzyme + composants de la particule) [25].
- Protection et /ou libération de PA.

➤ **Domaine pharmaceutique**

Dans le secteur pharmaceutique, l'encapsulation est essentielle. Les formes encapsulées sont employées dans différents systèmes d'administration, y compris pour l'administration orale ou parentérale [26].

- Médicaments à effet retard.
- Vaccins monodoses [27-28].
- Libération spécifique de PA [29].

I.5 Adsorption

I.5.1 Définition de l'adsorption

Adsorption est le processus par lequel des molécules provenant d'un fluide (gaz ou liquide) se fixent à la surface d'un solide. La phase contenant les molécules adsorbées est appelée "soluté" ou "adsorbat", tandis que le solide est désigné comme "adsorbant".

La surface du matériau englobe le réseau de pores et de cavités à l'intérieur de l'adsorbant, créant des surfaces externes et internes [30].

L'interprétation de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption,

- Les vitesses d'adsorption obtenues par l'étude cinétique,
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur capacité à retourner en solution [31].

I.5.2 Types d'adsorption

a. Adsorption Physique (Physisorption)

Elle se caractérise par :

- Forces d'adsorption : Forces de Van der Waals (forces de dispersion de Londres) ;
- Nature : Généralement réversible ;
- Energie d'adsorption : Faible, typiquement 20-40 kJ/mol ;
- Couches : Peut se produire en plusieurs couches ;
- Exemples : Adsorption de gaz tels que l'azote ou l'oxygène sur du charbon activé [32].

b. Adsorption Chimique (Chimisorption)

Elle se caractérise par :

- Forces d'adsorption : Formation de liaisons chimiques (covalentes ou ioniques) ;
- Nature : Souvent irréversible ;
- Energie d'adsorption : Élevée, typiquement 40-400 kJ/mol ;
- Couches : Limité à une seule couche moléculaire ;
- Exemples : Adsorption de gaz tels que l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote sur des métaux [33].

I.5.3 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Il existe de nombreux facteurs qui peuvent influencer le phénomène d'adsorption, comme indiqué dans la Figure I.7 [34] :

- ❖ La nature de l'adsorbant et de l'adsorbat joue un rôle crucial. Les caractéristiques chimiques et physiques de l'adsorbant, telles que sa surface spécifique, sa polarité et

sa charge électrique, ainsi que celles de l'adsorbat, comme sa taille, sa polarité et sa solubilité, déterminent leur affinité et leur capacité d'adsorption.

- ❖ La température est également un paramètre important. En général, l'adsorption physique tend à augmenter avec la diminution de la température, tandis que l'adsorption chimique peut réagir de manière plus complexe aux variations de température.
- ❖ En ce qui concerne la pression, une augmentation de celle-ci peut généralement accroître la quantité d'adsorption pour l'adsorption gazeuse, en particulier pour l'adsorption physique.
- ❖ Le pH de la solution peut également jouer un rôle significatif en affectant la charge de surface de l'adsorbant et l'ionisation de l'adsorbat, ce qui influence directement l'efficacité de l'adsorption.
- ❖ Lorsque la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution augmente, généralement, la quantité adsorbée augmente également jusqu'à un certain point, au-delà duquel une saturation peut être atteinte.
- ❖ Le temps de contact entre l'adsorbant et la solution d'adsorbat peut avoir un impact sur la quantité d'adsorption, surtout en cas d'adsorption cinétique.
- ❖ Une diminution de la taille des particules d'adsorbant peut accroître la surface spécifique de celui-ci, augmentant ainsi sa capacité d'adsorption [33].

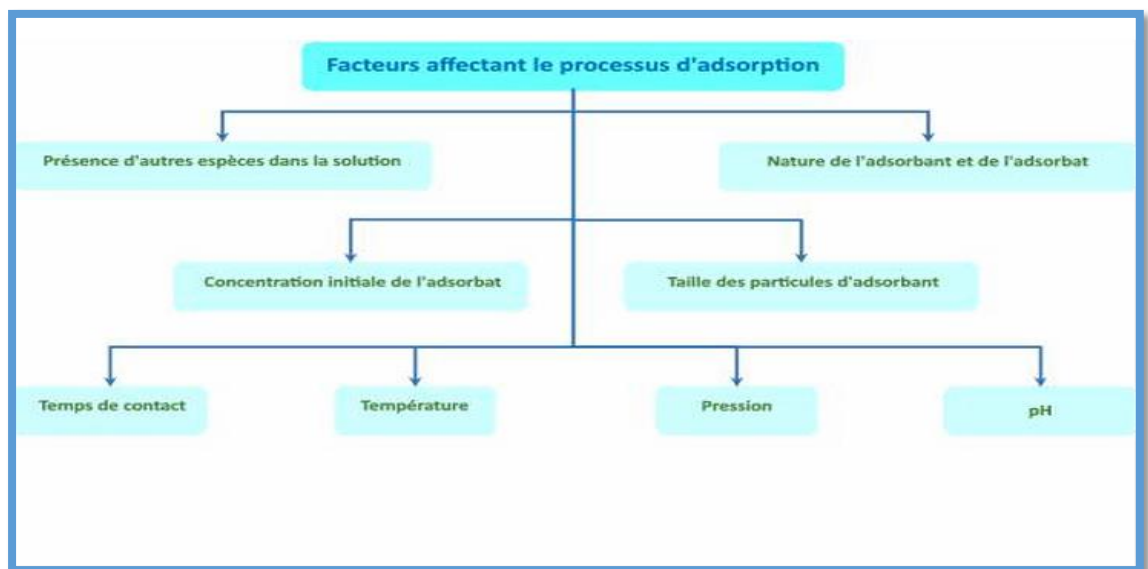


Figure I.7 : Organigramme montrant les facteurs affectant le processus d'adsorption

I.5.4 Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, un transfert de masse de la molécule se produit de la phase liquide vers le centre de l'adsorbant (Figure I.8). Ce processus se déroule en plusieurs étapes au sein des particules d'adsorbant [35] :

- La diffusion en vrac : l'adsorbat diffuse de la phase liquide externe vers la phase liquide près de la surface de l'adsorbant.
- La diffusion externe : diffusion de l'adsorbat à travers le film liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant.
- La diffusion interne : transfert de l'adsorbat de la structure poreuse à la surface externe de l'adsorbant vers le site actif interne.
- La réaction d'adsorption au contact des sites actifs internes : Une fois adsorbé, l'adsorbat est considéré comme immobile.

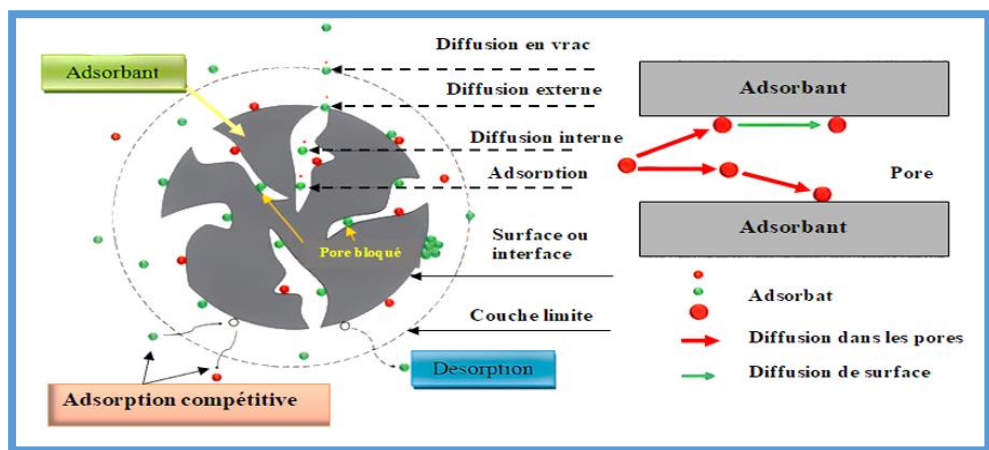


Figure I.8 : Schéma des étapes de transfert de l'adsorbat au sein de l'adsorbant [36].

I.5.5 Cinétiques d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention [37].

La quantité adsorbée se calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m} \quad (I.1)$$

Sachant que :

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât en (mg. L⁻¹),

C_e : Concentration résiduelle d l'adsorbât (mg. L⁻¹),

V : Volume de la solution (L),

m : Masse de l'adsorbant (g).

I.5.6 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption illustre le changement de la quantité adsorbée q_e sur un solide à l'équilibre, en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé qui peut être adsorbé, à une température spécifique. La quantité d'adsorbat adsorbée à l'état d'équilibre est exprimée en nombre de moles ou en masse d'adsorbat par unité de masse du solide.

I.5.6.1 Classification des isothermes d'adsorption

La classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Giles et Smith [38] :

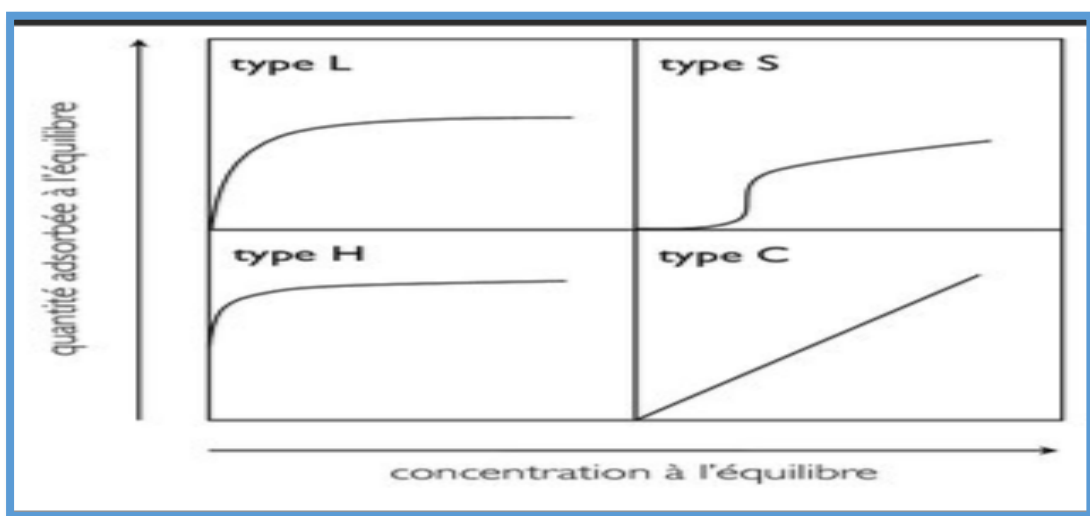


Figure I.9 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Giles et Smith [38]

- **Forme L (Langumir)**, serait plutôt associée à de faibles concentrations de soluté dans l'eau. L'isotherme présente une forme convexe, indiquant ainsi un processus de saturation graduel du solide. Lorsque C_e approche de zéro, la pente de l'isotherme demeure constante.
- **Forme S (Sigmoïde)**, montre au moins deux mécanismes d'adsorption grâce à son point d'inflexion. C'est le cas, par exemple, lorsque d'abord une première couche de soluté est adsorbée, puis que l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient préférable.
- **Forme H (haute affinité)**, représente une variante spécifique de la forme L, où l'inclinaison initiale est considérablement prononcée. Cela se produit lorsque le soluté montre une forte affinité envers le solide.
- **Forme C (partition constante)**, c'est une ligne qui traverse l'origine, indiquant que le rapport q_e/C_e (nommé coefficient de distribution K_d) reste constant. Pour de nombreuses systèmes, surtout quand l'équation de Langmuir est un modèle adéquat pour les processus de sorption, ils présentent ainsi souvent de faibles concentrations.

CHAPITRE II
MATERIEL ET METHODES
EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à la description des moyens et des méthodes employées pour la réalisation de la partie pratique. Il débute par la présentation de la Raffinerie d'Alger puis, il expose en détail le matériel utilisé ainsi que les méthodes et protocoles suivis relatif à l'étape de pontage de l'argile et sa mise en forme sous formes des billes gélifiées poreuses.

Le deuxième volet est consacré à la présentation des méthodes de caractérisation de différents matériaux utilisés dans cette étude. En termes d'application, l'étude des cinétiques et isothermes d'adsorption et l'adsorption dynamique de composés de phénol ont été détaillé aussi.

II.2 Présentation de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger est située au centre du pays, a été mise en service en 1964 avec une capacité de traitement de pétrole brute de 1,6 millions de tonnes par an, portée à 2,7 millions de tonnes en 1970, actuellement 3,65 millions de tonnes par an.

Elle est orientée vers la production : GPL, essence, naphta, kérosène, gasoil et fuel-oil. Les carburants produits (62% de la production) sont destinés à la région centre, le reste (Naphta et fuel BTS) est exporté.

L'objectif premier de la raffinerie consiste à garantir la satisfaction des besoins en produits de première nécessité, ainsi que les différents produits destinés à l'industrie pétrolière. Cette dernière dispose d'une gamme variée de produits conformes aux normes nationales, tels que le butane, le naphta et le gas-oil.

La capacité de production de la raffinerie située à Alger s'élève à 36 000 000 tonnes par an.



Figure II.1 : Vue aérienne de la raffinerie d'Alger

II.2.1 Installation de la raffinerie

La raffinerie d'Alger comporte deux unités principales dont chacune possède ses propres installations :

- Unités de production ;
- Unité générale.

Unités de production

Elles comprennent les installations suivantes :

- Unité de distillation atmosphérique (Unité 100).
- Unité de gaz-plant (Unité 300).
- La section MS BLOC.
- Unité de craquage catalytique (RFCC).
- Section Sulfure BLOC.

Unités générales :

Elles comprennent les installations suivantes :

- Unité Centrale comprenant :
 - Unité de production d'énergie électrique et distribution ;

- Unité de production (Unité 781) ;
- Unité de l'eau brute (Unité 701) ;
- Unité d'eau déminéralisé (Unité 720) ;
- Tours de refroidissement ;
- Parc de stockage.

- Unité de production d'azote.
- Unité de polissage des condensats.
- Unité de traitements des effluents.

II.3 Matériel et produits utilisés

Cette étude a été réalisée, en partie, au laboratoire Eau Environnement et Développement Durable 2E2D (Pavillon 23) de l'université de BLIDA-1-, et en partie, au sein du laboratoire de traitement des eaux de la raffinerie de BARRAKI.

II.3.1 Matériel et appareillages

Le Tableau II.1 suivant présente le matériel et l'appareillage utilisé lors de la réalisation de la présente étude.

Tableau II. 1 : Présentation du matériel et appareillages

Matériel	Appareillages
• Béchers • Erlenmeyer • Fioles (1000, 250, 100 et 50 mL) • Pipettes (2, 5, 10 et 25mL) • Tubes à essai • Entonnoirs • Barreau magnétique • Verre de montre • Papier filtre • Membrane 45µm • Eprouvette	• Agitateur VELP SCIENTIFICA • Balance électronique : IIAxis, précision 0,3 g • Etuve MEMMERT • pH mètre type HANNA instruments. • Spectrophotomètre UV-visible : UV-1700 PHARMASPEC • FTIR_8900, SHIMADZU • MEB JSM-IT300, JEOL

II.3.2 Réactifs

Le Tableau II.2 regroupe les différents réactifs et produits chimiques utilisés dans cette présente étude.

Tableau II.2 : Réactifs et produits utilisés avec leurs propriétés

Produit	Formule Chimique	Masse Molaire (g/mol)	Pureté (%)
Bentonite de Maghnia Mt-Na	/	/	/
Réactif de phénol 1	/	/	/
Réactif de phénol 2	/	/	/
Chloroforme	CHCl ₃	119,37	99
pH tampon =10	/	/	/
Acide Chlorhydrique	HCl	36.458	36.5-38
Acide Borique	H ₃ BO ₃	61.83	99.5
Chlorure d'aluminium	AlCl ₃ .6H ₂ O	241.45	97-101
CTAB	CTAB	364.46	98
Polyvinyl Alcohol	PVA	31	95
Chlorure de Calcium	CaCl ₂	147.02	100.4
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	97
Acide Sulfurique	H ₂ SO ₄	98.08	95-97
Carbonate de Calcium	CaCO ₃	100,09	98

II.4 Préparation de l'argile pontée

II.4.1. Préparation de la solution pontante

La solution pontante fournissant des polycations hydroxaluminiques est préparée en utilisant les réactifs suivants :

- Une solution **0.22 M NaOH**;
- Une solution **0.5 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** ;

La polymérisation de l'aluminium est réalisé par l'ajout, goutte à goutte, de la solution de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à la solution de NaOH, sous agitation constante pendant 2 heures, afin d'assurer une bonne homogénéisation du mélange.

Les conditions optimales de cette synthèse sont les suivantes : rapport molaire OH/Al = 1.8 ; [Al] finale = 0.1M ;

II.4.2 Intercalation de la montmorillonite

L'intercalation de la montmorillonite (Mt) par les polycations hydroxy aluminiques est effectuée selon les conditions suivantes : concentration des suspensions : 0,5%; Al-Mt = 4mmoles/g ; CTA : Al-Mt= 0.1mol/L

Les étapes expérimentales sont résumées et schématisées par l'organigramme dans la Figure II.2 suivante :

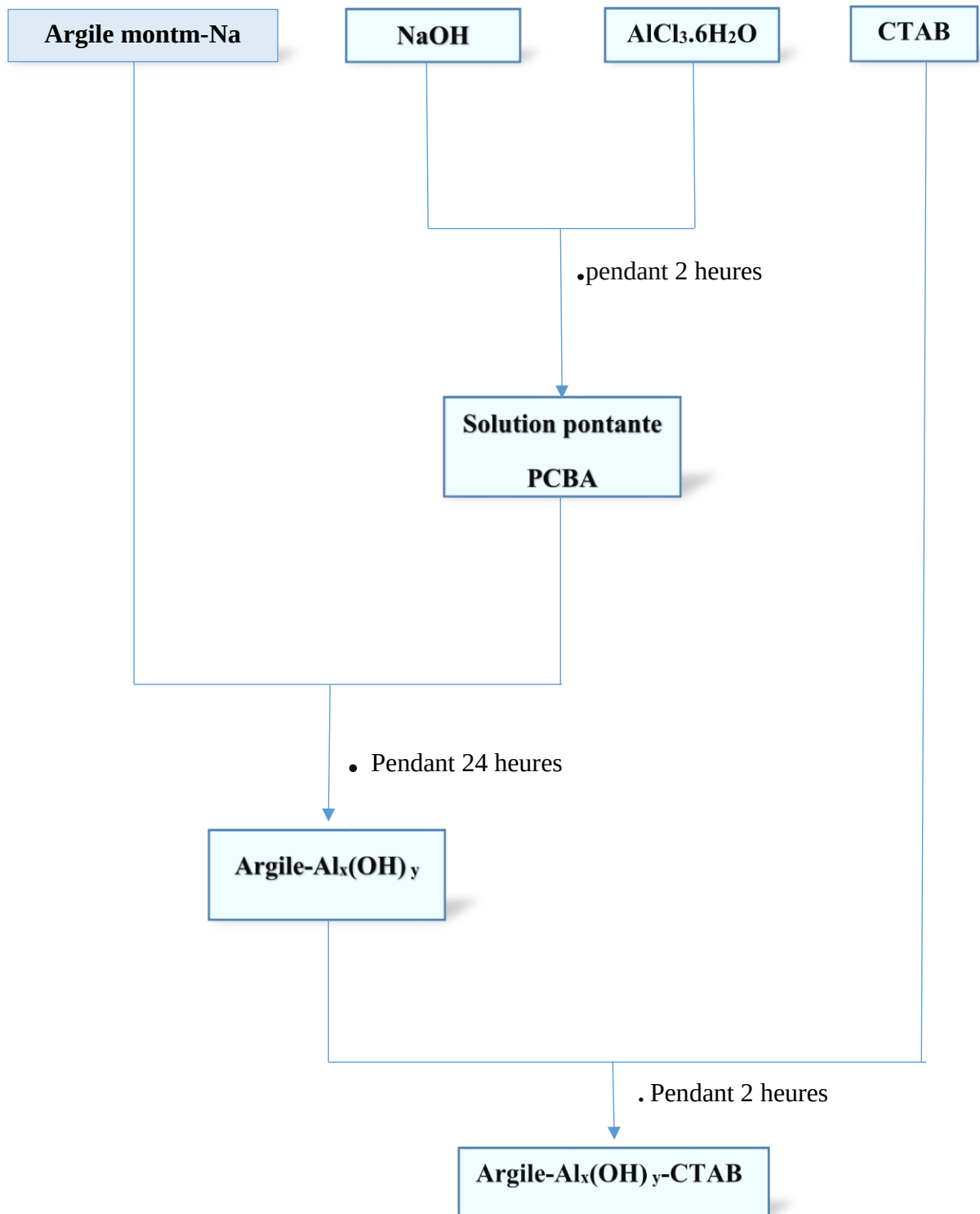


Figure II.2 : Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des pontages Argile-Al_x(OH)_y-CTAB.

La préparation de la poudre d'argile pontée mixte "Argile- $\text{Al}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$ " consiste à effectuer les étapes suivantes:

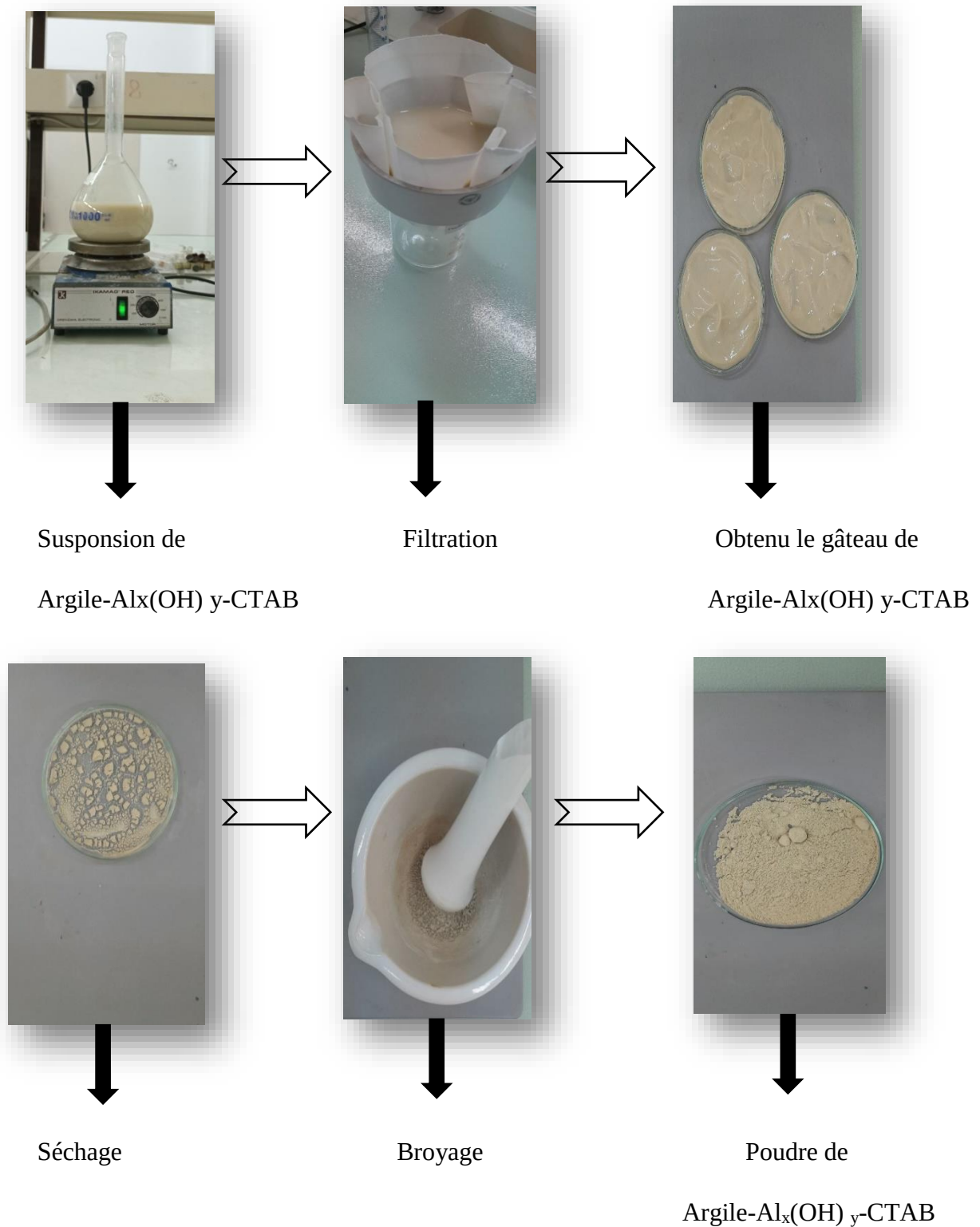


Figure II.3 : Photographies montrant les étapes de préparation de la poudre Argile- $\text{Al}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$

II.4.3. Préparation des billes gélifiées

La préparation des billes gélifiées poreuses et renforcées consiste à effectuer les opérations successives suivantes :

- Dissolution de 4 g d'alginate de sodium dans 80 mL d'eau distillée (AS).
- Ajout progressif de 3 g d'argile pontée à l'aluminium en poudre (Al-Mt) à la solution AS suivi d'un ajout progressif de 0.5 g de CaCO_3 (CC) tout en maintenant une agitation rapide.
- Ajout d'une solution PVA (1,5g dans un 30 mL l'ED) au mélange AS+Al-Mt+CC
- Pour former les billes, le mélange AS+Al-Mt+CC est injecté à l'aide d'une seringue dans un bain de chlorure de calcium (0,1 M) et d'acide borique (0,1 M) sous une agitation magnétique douce comme le montre la Figure II.4.

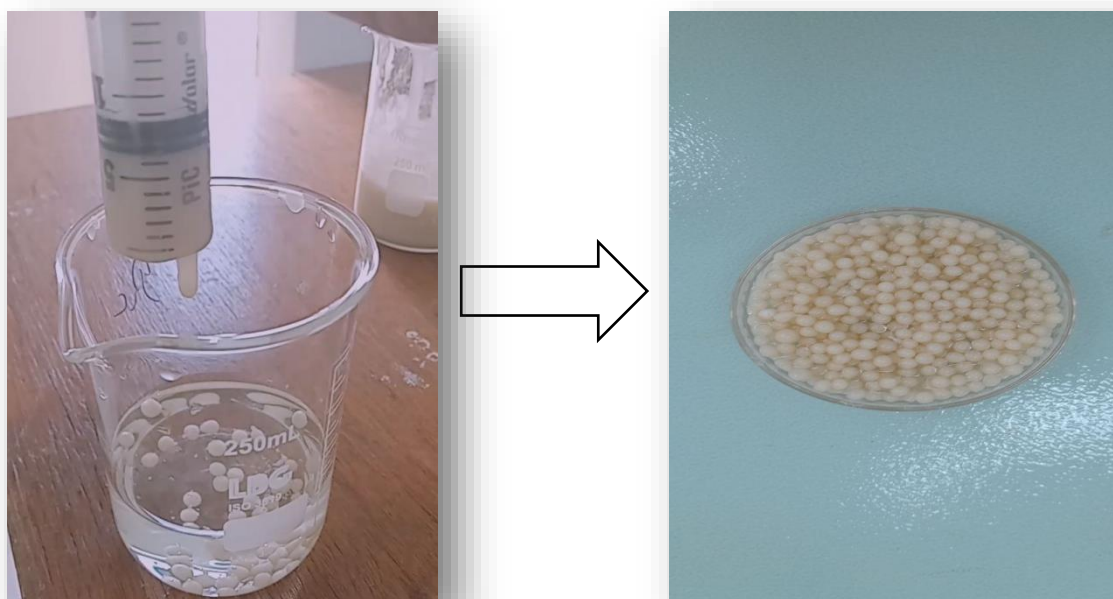


Figure II.4 : Photographies numériques montrant les billes gélifiées préparées (AS-Al-Mt CTAB- PVA- alginate)

Après 24h de contact des billes avec la solution de l'acide borique et chlorure de sodium, cette solution a été remplacée par l'acide HCl à 1M pendant 15min puis lavés les avec l'ED et réintroduite dans la même solution.

II.5 Caractérisation de l'adsorbant

❖ II.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les principaux groupes fonctionnels de surface ainsi que la structure chimique du charbon actif peuvent être déterminés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Cette technique repose sur les mouvements vibratoires qui entraînent le déplacement d'atomes et de groupes fonctionnels au sein du matériau. La résonance se produit lorsque l'un de ces éléments est soumis à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de ses propres vibrations, exploitant ainsi l'énergie du faisceau incident. Par la suite, l'absorption d'énergie se manifeste : lorsque le rayonnement infrarouge est présent, les liaisons moléculaires captent une partie de cette énergie, ce qui engendre des vibrations spécifiques, qu'il s'agisse de vibrations d'élongation ou de déformation.

❖ II.5.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode qui permet d'identifier les phases cristallines et amorphes présentes dans un matériau solide. Toutefois, il est nécessaire que plusieurs mailles cristallines se succèdent pour générer des raies de diffraction discernables.

Lorsque le nombre de mailles formant les cristallites est limité, les raies de diffraction se manifesteront sous une forme élargie. Cette caractéristique peut, dans certains cas, être utilisée pour évaluer la taille des cristallites [39].

Principe d'analyse :

L'échantillon solide finement broyé est monté sur un porte échantillon adéquat, puis soumis à un faisceau de rayons X pour être diffracté par les plans réticulaires des phases cristallines présentes. En effet, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; celle-ci est régie par :

La loi de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$ (où λ = longueur d'onde en angströms, d = distance réticulaire en angströms et θ = angle de diffraction ou de réflexion en degrés).

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence **PDF-ICDD** (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes.

Conditions d'analyse :

Diffractomètre PANalytical: EMPYREAN, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV

Logiciel pour l'acquisition des données : **DataCollector de PANalytical**

Logiciel pour traitement des données : **HighScore Plus de PANalytical**

Longueur d'onde CuK α [Å]: 1,5418

Angle de départ [°2Th.]: 2,0000

Angle final [°2Th.]: 70,0000

Taille du pas [°2Th.]: 0,0130

Temps du pas [s]: 298,095

❖ II.5.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée pour évaluer les pertes de masse d'un échantillon lors d'un chauffage, en enregistrant les fluctuations de la masse d'une substance en fonction de la température ou du temps dans une atmosphère contrôlée.

Ces variations de masse peuvent se manifester par une perte de masse, telle que l'émission de vapeurs, ou par un gain de masse, résultant de la fixation de gaz.

❖ II.5.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue une méthode de caractérisation non destructive, permettant d'obtenir des informations sur la morphologie de l'échantillon, son mode de cristallisation, d'estimer les dimensions des cristallites qui le composent, ainsi que d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une observation latérale.

Le fonctionnement du MEB repose sur le balayage de la surface de l'échantillon, ligne par ligne, à l'aide d'un faisceau d'électrons. Le signal émis par le détecteur est ensuite transmis à un écran cathodique, dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

II.6 Le phénol

Pour cette recherche, nous avons utilisé des échantillons prélevés dans la section Sulfure Block (SC009). Cette unité génère une eau acide chargée en phénol, dont les concentrations oscillent entre 120 et 250 mg/L.

II.6.1 Méthode d'analyse

Le phénol est déterminé par la méthode 4-aminoantipyrine, qui réagit pour donner une coloration orange en présence de potassium ferricyanure. Cette méthode permet de mesurer des concentrations allant de 0,00 à 0,20 mg /L.

Dans le cadre de l'analyse des composés phénoliques dans un échantillon aqueux, un protocole analytique rigoureux a été établi pour garantir la fiabilité des résultats obtenus par spectrophotométrie UV-Visible.

- Un volume de 300 mL de l'échantillon d'eau à analyser a été versé dans une ampoule à décanter de 500 mL.
- À cet échantillon, 5 mL de solution tampon à pH 10 ont été ajoutés afin de stabiliser le milieu et d'assurer des conditions optimales pour la réaction avec les réactifs spécifiques aux phénols.
- Le mélange a été soigneusement agité, puis dégazé pour éliminer toute bulle d'air pouvant perturber les étapes suivantes.
- Ensuite, un sachet du réactif phénol 1 a été ajouté, suivi d'une agitation supplémentaire et d'un dégazage minutieux.
- Cette procédure a été répétée après l'incorporation du sachet du réactif Phénol 2, afin de garantir une dérivation complète des composés cibles.
- L'action des produits formés a été effectuée par l'ajout de 30 mL de chloroforme, un solvant organique non miscible dans l'eau.
- Le système biphasique obtenu a été agité vigoureusement puis dégazé, avant d'être laissé au repos pour permettre une séparation complète des phases.
- La phase inférieure, qui correspond à la phase organique contenant les composés extraits, a été soigneusement récupérée afin d'être soumise à une analyse spectrophotométrique, conformément aux conditions opératoires établies.



Figure II.5 : Montage de l'analyse du phénol

II.6.2. Expression des résultats

La concentration des phénols présents dans l'échantillon exprimée en mg.L^{-1} est affichée directement par le spectrophotomètre HACH.



Figure II.6 : Spectrophotomètre HACH.

II.7 Etudes d'adsorption

Dans cette partie, nous allons étudier quelques effets, tels que le temps de contact, la masse, la concentration initiale de l'adsorbat qui peuvent influencer sur le rendement d'élimination et la quantité adsorbée des matières organique représentées par le phénol, ainsi que l'isotherme d'adsorption et adsorption en mode dynamique

Le rendement d'élimination (R%) est calculé par l'équation II.1 :

$$R \% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (II.1)$$

- **C₀** : Concentration initiale du polluant (mg/L)
- **C_e** : Concentration à l'équilibre (mg/L)
- **R%** : Rendement d'élimination (%)

La quantité adsorbée (mg/g) est calculé par l'équation II.2 :

$$Q \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times v \quad (II.2)$$

- **C₀** : Concentration initial du polluant (mg/L)
- **C_e** : Concentration à l'équilibre (mg/L)
- **m** : Masse de l'adsorbant (g)
- **v** : Volume de la solution (L)
- **Q** : Quantité de polluant adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g)

II.7.1. Cinétiques d'adsorption

II.7.1.1. Temps de contact

La détermination de la durée de contact de l'adsorbat dissous dans l'eau de rejet sur les billes est déterminée en suivant les étapes suivantes :

- Préparation du mélange (les billes/l'eau de rejet) avec un rapport 1/1
- Homogénéisation par agitation de 300 tours par minute.
- Prélèvements toutes les 5 min et dosage au spectrophotomètre HACH.

Les conditions opératoires utilisées sont résumées dans le Tableau II.3 suivant :

Tableau II. 3 : Conditions opératoires de l'étude cinétique

Paramètre	Condition
C ₀ (mg/L)	187
V(mL)	500
T (°C)	21 ± 1
pH	8.11 ± 0.2
m billes (g)	0.500 ± 0.002
λ _{max} (nm)	460

II.7.1.2. Effet de la concentration

- ✚ A partir de la solution mère, des solutions filles de différentes concentrations ont été préparées.
- ✚ Dans une série des béchers, les solutions filles sont mélangées aux billes gélifiées poreuses (mélange billes/solution) : rapport 1/1.
- ✚ Agitation continue et prélèvements chaque 5min puis dosage du phénol.

Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le Tableau II.4 :

Tableau II. 4 : Conditions opératoires utilisé dans l'étude de l'effet de concentration.

Paramètre	Condition
V (mL)	100
T (°C)	21 ± 1
pH	8.11 ± 0.2
m billes (g)	0.100 ± 0.002
λ _{max} (nm)	460

II.7.1.3. Effet de masse de l'adsorbant

- ✚ Des mélanges sont préparés à base de billes gélifiées poreuses et l'eau de rejet dans une série de béchers de capacité 500mL.
- ✚ Préparation d'une série d'échantillons de différents rapports (billes/eau de rejet) = (1/1 ; 1/2 ; 2/1 ; 4/1)

- ✚ Maintien des mêmes conditions opératoires dans toutes les expériences.
- ✚ Agitation continue et prélèvements chaque 5min puis dosage du phénol.

Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau II.5 :

Tableau II. 5 : Conditions opératoires utilisées dans l'étude de l'effet de la masse

Paramètre	Condition
Co (mg/L)	187
V(mL)	500
T (°C)	21 ± 1
Ph	8.11 ± 0.2
λ_{max} (nm)	460

II.7.2 Isothermes d'adsorption

Dans une série d'Erlenmeyers, des mélanges contenant le même volume d'eau de rejet (100 mL) et la même masse de billes (100 mg), mais avec des concentrations initiales différentes ont été préparés.

Toutes les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions opératoires.

Après agitation de 30min, des prélèvements de chaque échantillon ont été effectués puis analysés pour quantifier le phénol.

L'isotherme d'adsorption du phénol à l'équilibre est obtenue en traçant la courbe :

$$Q=f(C)$$

II.7.3 Protocole d'adsorption en mode dynamique

L'expérience d'adsorption dynamique a été conduite à l'aide d'une colonne en verre de laboratoire, remplie de billes gélifiées qui servent de matériau adsorbant.

Une solution aqueuse contenant une concentration précise de phénol a été introduite dans la colonne à un débit faible et constant, simulant ainsi un écoulement continu. Des échantillons du liquide sortant de la colonne ont été prélevés toutes les cinq minutes dans des béciers propres.

Chaque échantillon a ensuite été soumis à une analyse par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde d'absorption maximale du phénol, qui est d'environ 460 nm, afin de déterminer la concentration résiduelle de phénol.

Cette approche a permis de suivre l'évolution de l'efficacité d'adsorption dans le temps et de tracer la courbe de percée (C/C_0 en fonction du temps), illustrant la saturation progressive du lit fixe.

L'objectif de cette procédure est d'évaluer la capacité d'adsorption des billes. Elles ont été gélifiées en réponse au phénol dans des conditions dynamiques reproduisant un traitement continu des eaux polluées. Les conditions opératoires de l'étude dynamique sont :

Masse d'adsorbant = 30g, hauteur de colonne = 50 cm, concentration initial $C_0 = 241,5 \text{ mg/L}$, pH = 8, débit=

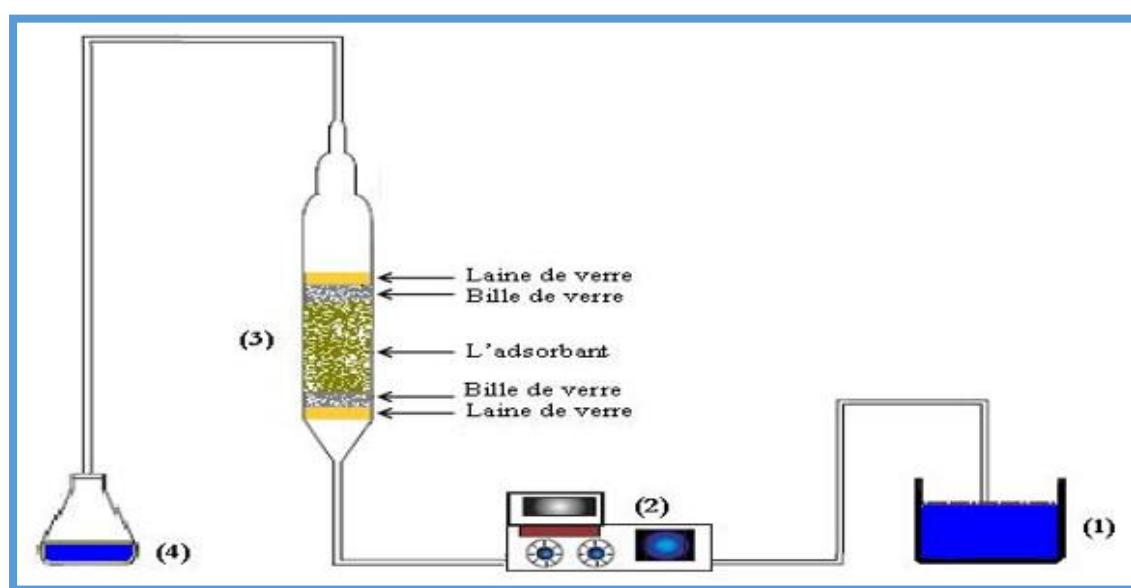


Figure II.7 : Dispositif expérimental pour l'étude dynamique de l'adsorption

- 1 → Eau de rejet
- 2 → Pompe péristaltique
- 3 → Colonne de verre
- 4 → Sorties pour le prélèvement des échantillons

CHAPITRE III
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction

Dans cette partie, nous mettons en lumière et examinons les principaux résultats tirés de ce projet expérimental axé sur la conception et l'appréciation de billes gélifiées poreuses à base d'argile modifiée. Le but est d'examiner leur efficacité en tant que matériau adsorbant pour l'élimination du phénol dans une solution aqueuse.

La première section traite de la caractérisation physico-chimique des billes.

La seconde partie traite des résultats de l'étude cinétique, suivie par l'étude des isothermes d'adsorption.

Pour finir, les résultats d'une étude en conditions dynamiques (indiqués en colonne) sont présentés.

III.2. Caractérisation des billes

III.2.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre IRTF des billes gélifiées est superposé et présenté sur les Figures III.1

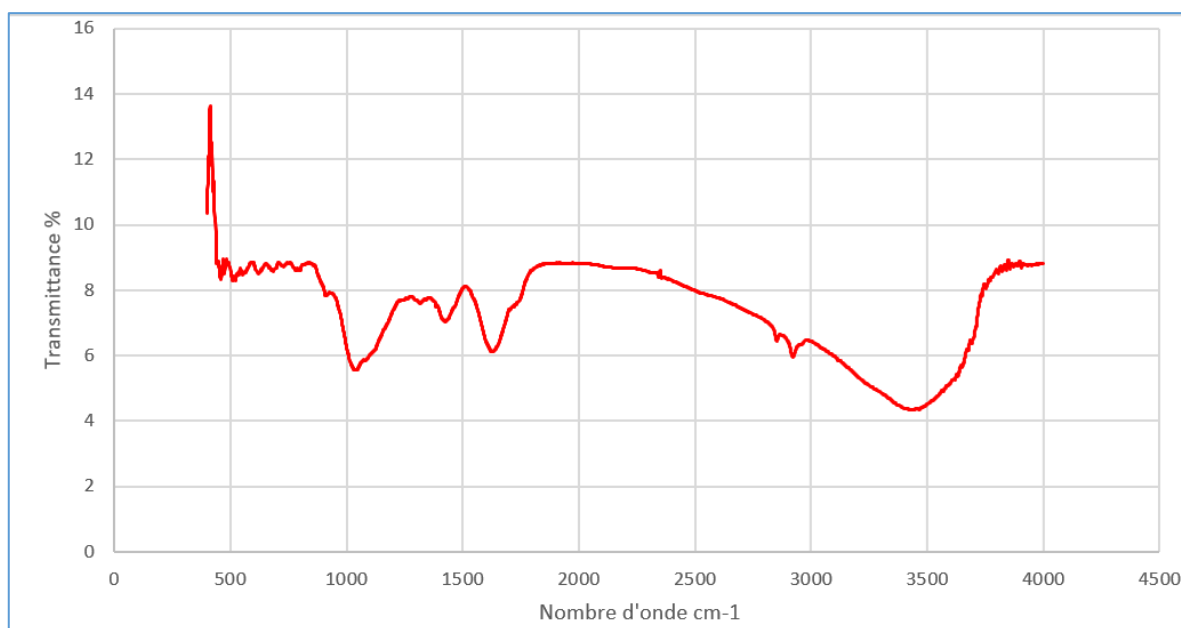


Figure III.1 : Spectre IRTF des billes gélifiées poreuses

Les principales bandes d'absorption de billes étudiées sont rassemblées dans le Tableau III.1 suivant :

Tableau III.1 : Bandes caractéristiques des différents supports étudiés [40].

Bande d'absorption (cm⁻¹)	Attribution de la bande et du groupement fonctionnel correspondant
3438,89	Vibration de valence O–H : groupements hydroxyles, H ₂ O
2920,68 – 2850,94	Élongation C–H (asymétrique et symétrique) : chaînes alkyles
2344,98	Vibration possible du CO ₂ ou trace de triple liaison C≡C
1626,35	Déformation H–O–H et vibration du COO ⁻
1423,85	Vibration symétrique COO ⁻ ou déformation CH ₂
1036,64	Vibration Si–O–Si (réseau silicaté de l'argile) ou C–O (polymère)
683,09 – 418,16	Vibrations M–O (Al–O, Si–O) : réseau argileux modifié, ponts métalliques (Al, Si, etc.)

III.2.2 Morphologie des billes gélifiées poreuses

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage à différents grossissements afin d'examiner la morphologie des billes gélifiées poreuses, comme montrant la Figure III.2, III.3, III.4

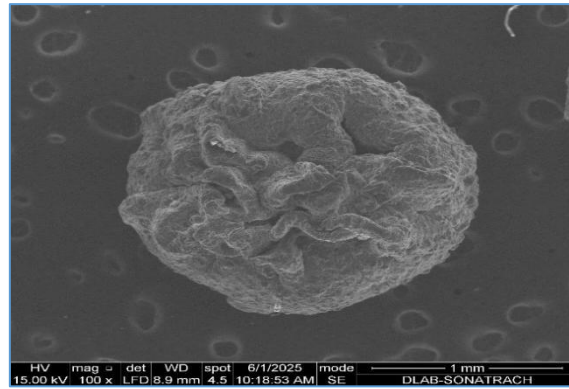


Figure III.2 : Morphologie de surface de la bille gélifiée observée au microscope électronique à balayage ($\times 100$).

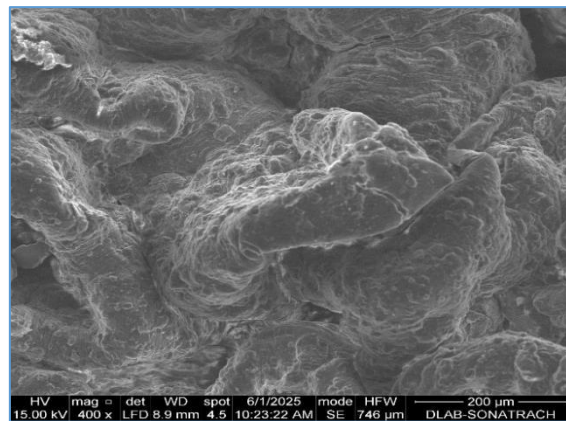


Figure III.3 : Morphologie de surface de la bille gélifiée observée au microscope électronique à balayage ($\times 400$).

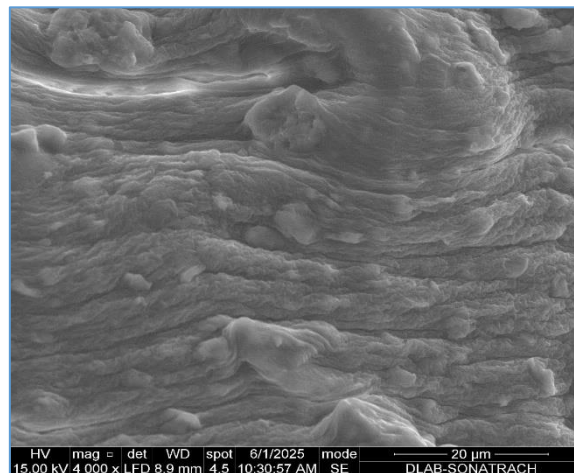


Figure III.4: Morphologie de surface de la bille gélifiée observée au microscope électronique à balayage ($\times 4000$).

Les images MEB obtenues à différents grossissements (100×, 400× et 4000×) permettent d'observer la morphologie globale de la bille gélifiée ainsi que la structure fine de sa surface.

- La particule présente une forme sphérique avec une surface externe irrégulière et plissée, suggérant une encapsulation réussie.
- Une architecture interne plus complexe, caractérisée par des structures entrelacées et des aspérités marquées, traduisant une certaine rugosité.
- La surface révèle des détails fins, avec des couches superposées et des cavités bien définies, témoignant d'une porosité développée favorable à l'adsorption.

III.2.3 Analyse Thermogravimétrique

Les résultats d'analyse de l'ATG sont résumés dans la Figure III.5

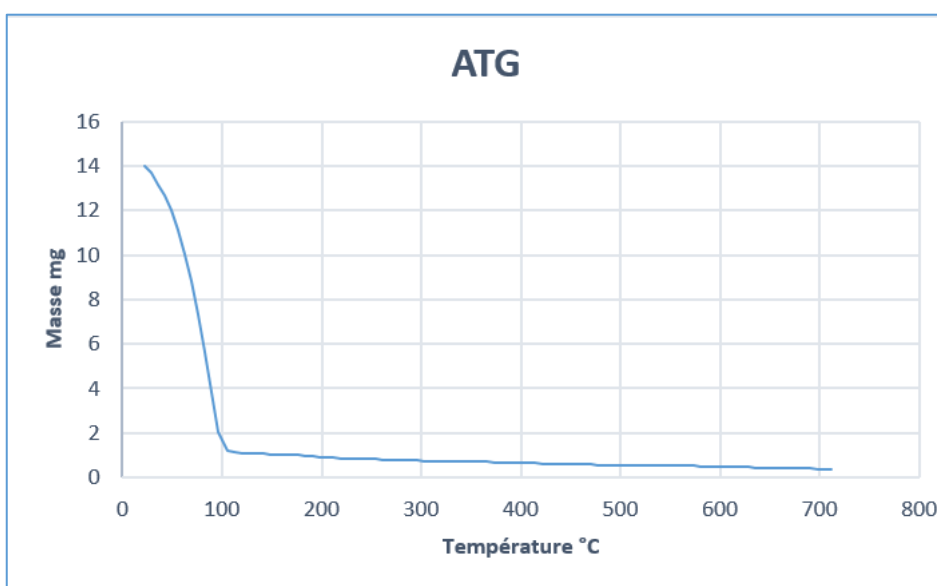


Figure III.5 : Analyse de L'ATG

Cette courbe montre les phénomènes suivants:

1. Diminution notable de la masse entre 22 et 105 ° C :

En effet, la masse diminue de 14,01 à 1,23 mg, soit une diminution approximative de 91%.

Cette perte de masse est due à l'évaporation de l'eau constituant l'hydrogel

2. Stabilisation au-delà de 105 °C :

Au-delà de 105 °C, la courbe se stabilise considérablement et la diminution de la masse devient très lente soit une perte de masse de moins d'un milligramme.

Cela signifie que la plupart des composés volatils ont été supprimés, et que le reste du matériau conserve sa stabilité thermique jusqu'à plus de 700 °C.

3. Résidu conclusif :

Lorsqu'on atteint environ 711 °C, la masse restante est approximativement de 0,387 mg, équivalent à peu près à 2,76 % de la masse d'origine.

III.2.4 Diffraction des Rayons X

Le diffractogramme des billes gélifiées poreuses séchées est présenté sur la Figure III.6 :

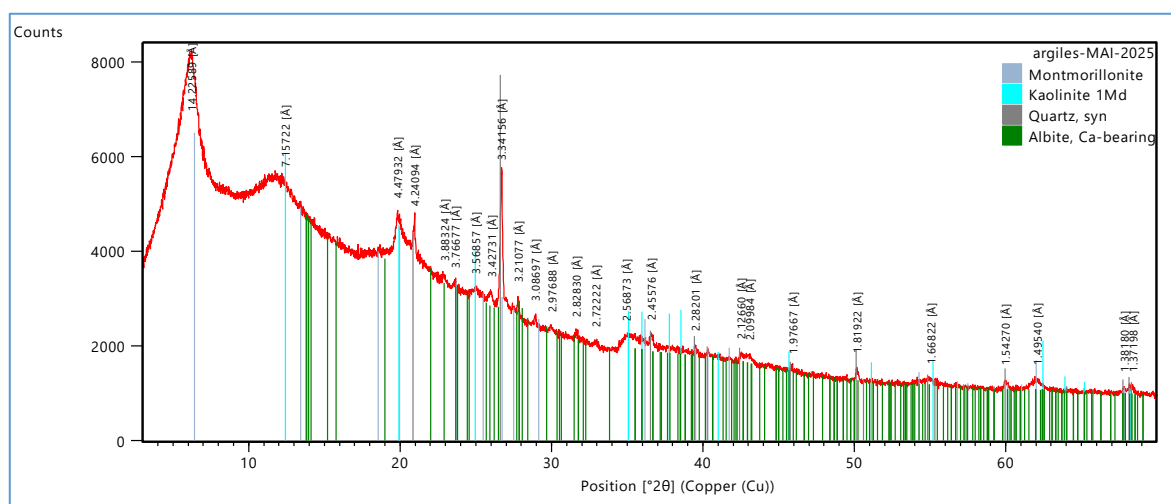


Figure III.6 : Diffractogramme des billes gélifiées poreuses.

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX) révèle les phénomènes suivants :

L'échantillon présente des raies spécifiques de la montmorillonite, en particulier celle associée à un espacement interlamellaire de 14 Å, ce qui confirme ainsi sa nature smectitique.

Détection de bandes secondaires associées à la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), au quartz (SiO_2) et à l'albite ($\text{Na}_{0.685}\text{Ca}_{0.347}\text{Al}_{1.46}\text{Si}_{2.54}\text{O}_8$), témoignant de l'existence d'impuretés minérales d'origine naturelle.

Une intensité supérieure des pics liés à la montmorillonite indique une prépondérance de ce minéral dans la composition de l'échantillon analysé.

Ainsi, l'analyse de ces diffractogrammes confirme la présence d'une structure majoritairement argileuse, dominée par la montmorillonite, en association avec d'autres phases minérales accessoires telles que le quartz, l'albite.

III.2.5 Propriétés acido-basiques de surface (pHpzc)

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la suspension aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre.

Dans notre cas, la connaissance du pHpzc des différentes billes gélifiées optimisées permet de déterminer leurs caractères acides et/ou basiques.

Le principe de cette méthode consiste, dans un premier temps, à tracer la courbe $QS = f(\text{pH})$ puis à déterminer le point d'intersection entre cette courbe et l'axe des abscisses où la quantité QS (mol.g^{-1}) est nulle ($QS = 0$).

Les courbes $QS = f(\text{pH})$ de toutes les billes étudiées sont présentés dans la Figure III.5 et les résultats correspondants aux pHpzc sont rassemblés dans le Tableau III.2 [40].

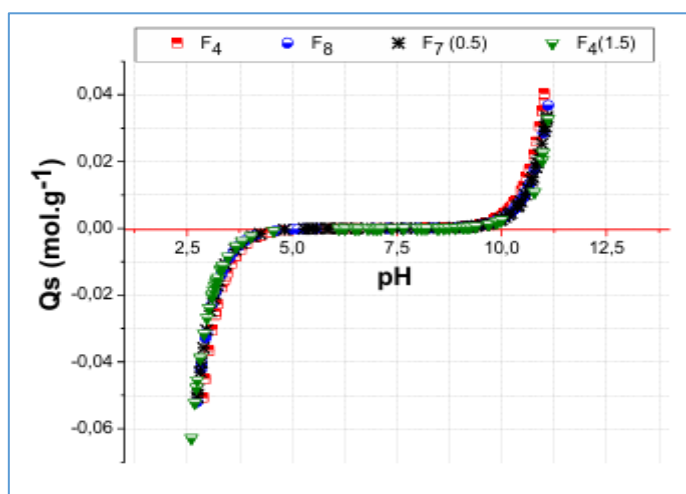


Figure III.7 : Courbes potentiométriques des billes gélifiées optimisées AS/AP-Al

Tableau III.2 : Valeurs expérimentales des pH_{pzc} des différentes billes gélifiées
Sélectionnées [40].

Echantillon		pH _{pzc} ± pH _{pzc}
Témoin	F ₀	7,0 ± 0,1
Billes gélifiées BR (AS/AP-Al)	F ₄	7,1 ± 0,1
	F ₈	7,1 ± 0,1
	F ₇ (0.5)	7,0 ± 0,1
	F ₄ (1.5)	6,9 ± 0,1

Pour l'ensemble des billes gélifiées étudiées, les courbes montrant l'évolution de la charge de surface en fonction du pH donnent des valeurs de pH_{pzc} pratiquement identiques et proches de la neutralité (pH_{pzc} ~ 7). Ainsi donc, la présence, à la fois, des constituants PVA et CaCO₃ dans les différentes formulations semble n'avoir aucun effet sur la variation du point de charge nulle [39].

Signification des échantillons

- **F₀**: Échantillon témoin, sans ajout de métal (ni Al, ni Fe), composé uniquement de BRP, AS, AP, PVA et CaCO₃.
Couleur : transparente.
- **F₄** : Bille gélifiée composite de type BRP-AP-Al, contenant de l'aluminium ajouté à une certaine concentration.
Couleur : blanche-jaunâtre.
- **F₈** : Autre formulation de type BRP-AP-Al avec une concentration différente ou des conditions de préparation modifiées.
Couleur : blanche-jaunâtre.
- **F₇ (0.5)** : Bille BRP-AP-Al avec un rapport massique d'Al = 0.5.
Cela signifie que la quantité d'aluminium ajoutée représente 0.5 unité par rapport à la masse de base.
- **F₄ (1.5)** : Bille BRP-AP-Al avec un rapport massique d'Al = 1.5, soit une teneur plus élevée en aluminium.

III.3. Etude cinétique

III.3.1 Temps de contact

Les résultats des expériences cinétiques de sorption sont repris dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Résultats de l'effet du temps de contact sur l'élimination de phénol.

t(min)	0	10	15	20	25	30
C (mg /L)	187,5	147	117	80	55,5	55
Rendement (%)	0	21,6	37,6	57,33	70,4	70,66
Q (mg /g)	0	40,5	70,5	107,5	132	132,5

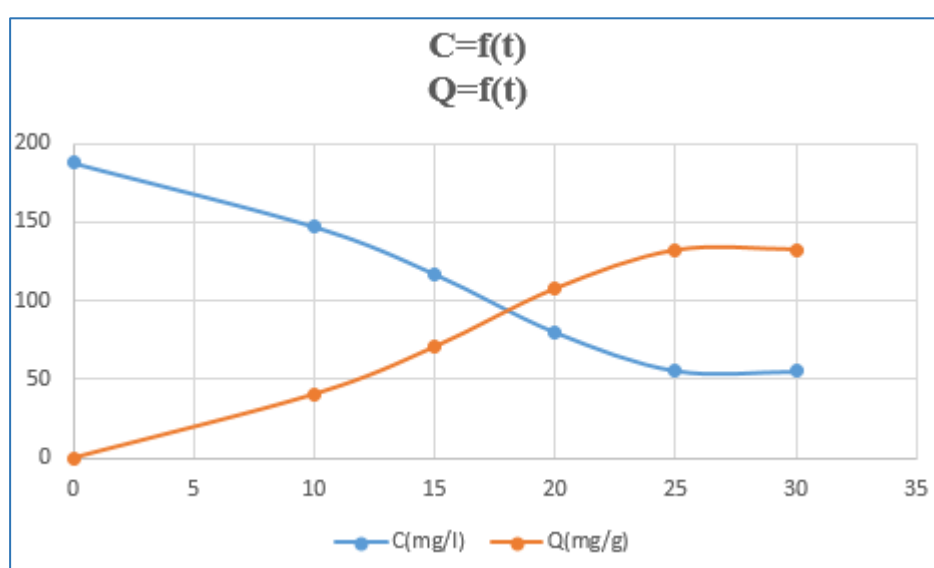


Figure III.8 : Evolutions de la quantité adsorbée et de la concentration de l'élimination de phénol en fonction du temps de contact.

La Figure III.8 présente l'évolution de la concentration de phénol dans la solution (C en mg/L) ainsi que la quantité adsorbée sur l'argile modifiée (Q en mg/g) en fonction du temps de contact.

L'examen de ces courbes montre une diminution progressive de la concentration en phénol, corrélée à une augmentation de la quantité adsorbée, ce qui illustre l'efficacité du processus d'adsorption.

- Au début de l'expérience, la vitesse d'adsorption est relativement élevée en raison de la disponibilité des sites actifs sur la surface de l'argile. Cependant, à mesure que le

temps de contact augmente, ces sites commencent à se saturer et entraînent ainsi un ralentissement du processus jusqu'à atteindre un état d'équilibre aux alentours de 25 minutes. Au-delà de cette durée, la quantité adsorbée demeure presque constante, ce qui indique que le processus d'adsorption a atteint son seuil maximal.

- Ces résultats démontrent que l'argile modifiée constitue un matériau adsorbant performant pour l'élimination du phénol dans l'eau.
- Ils mettent également en évidence la nécessité de déterminer le temps de contact optimal afin d'optimiser l'efficacité du traitement tout en réduisant les coûts et la durée de traitement.
- Par conséquent, le temps nécessaire pour l'adsorption est de 25 minutes, ce qui justifie le choix de cette durée pour les études ultérieures.

III.3.2 Effet de concentration initiale de l'adsorbat

Les résultats des expériences correspondantes sont présentés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : Résultats de l'effet de la concentration sur l'élimination de phénol.

Temps (min)	0	10	20	25	30
C1 (mg/L)	93	70	40,5	13,5	13,2
Q1 (mg/g)	0	23	52,5	79,5	79,8
C2 (mg/L)	62	42,9	12	9	9,4
Q2 (mg/g)	0	19,1	50	53	52,6
C3 (mg/L)	46,5	28,7	10	5	7
Q3 (mg/g)	0	17,8	36,5	41,5	39,5

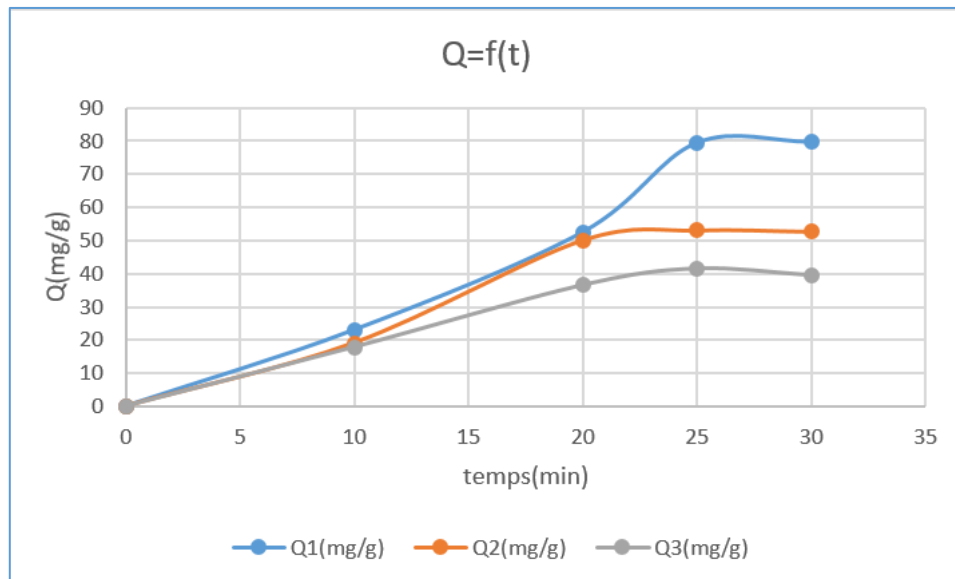


Figure III.9 : Effet de la concentration sur l'élimination de phénol.

La Figure III.9 présente l'impact de la concentration initiale de phénol sur la quantité adsorbée (Q) en fonction du temps (t). Trois niveaux de concentration ont été examinés : 93 mg/L, 62 mg/L et 46,5 mg/L.

L'analyse comparative des courbes révèle plusieurs observations significatives :

- Pour toutes les concentrations étudiées, une augmentation rapide de la quantité adsorbée est observée durant les premières minutes. Ce phénomène est indicatif d'une adsorption physique sur des sites actifs qui sont initialement disponibles en grande quantité. Cette phase rapide est suivie d'un ralentissement progressif, menant à un plateau qui indique l'établissement d'un équilibre entre adsorption et désorption.
- Contrairement à l'attente habituelle selon laquelle une concentration plus élevée devrait engendrer une adsorption plus importante, les résultats indiquent que la concentration de 93 mg/L favorise plutôt une adsorption optimale avec une quantité adsorbée maximale supérieure (~ 80 mg/g) par rapport aux autres concentrations. .
- En revanche, pour les concentrations de 62 mg/L et 46,5 mg/L, les courbes se stabilisent à des valeurs plus faibles (~ 50 mg/g et ~ 40 mg/g respectivement). Cela

pourrait être dû à une compétition entre les molécules de phénol présentes dans la solution, ce qui réduit la probabilité d'interaction avec les sites actifs.

- De plus, des interactions moléculaires défavorables à haute concentration peuvent entraîner une agrégation partielle ou un masquage des sites d'adsorption.
- Ce comportement indique que l'adsorbant étudié présente une efficacité optimale à faible concentration en solution, le rendant particulièrement adapté pour le traitement des eaux légèrement contaminées par le phénol.
- L'utilisation aux concentrations plus élevées pourrait nécessiter une optimisation des paramètres opérationnels en termes de surface spécifique, pH, agitation afin d'améliorer la performance.
- L'étude révèle une cinétique rapide ainsi qu'une capacité d'adsorption optimale à de faibles concentrations de phénol. Cela prouve que l'adsorbant employé possède un fort potentiel pour des applications environnementales, en particulier dans le traitement des eaux usées diluées, tout en mettant en avant l'importance essentielle de la concentration initiale dans la conception de tout processus d'adsorption.

III.3.3 Effet de masse de l'adsorbant

Les résultats de l'étude de l'effet de masse de l'adsorbant sont mentionnés dans le Tableau III.5 :

Tableau III.5 : Résultats d'étude de l'effet de masse d'adsorbant sur l'élimination de phénol

Rapport	Temps (min)	0	10	15	20	25
1/1	C1 (mg/L)	187	147	117	80	55.5
	Q1 (mg/g)	0	40.5	70.5	107.5	132
1/2	C2 (mg/L)	187	137	112	87	62
	Q2 (mg/g)	0	25	37,5	50	62,5
2/1	C3 (mg/L)	187	127	95	68	51
	Q3 (mg/g)	0	30	46	59,5	68
4/1	C4 (mg/L)	187	120	89	64	44
	Q4 (mg/g)	0	16,75	24,5	30,75	35,75

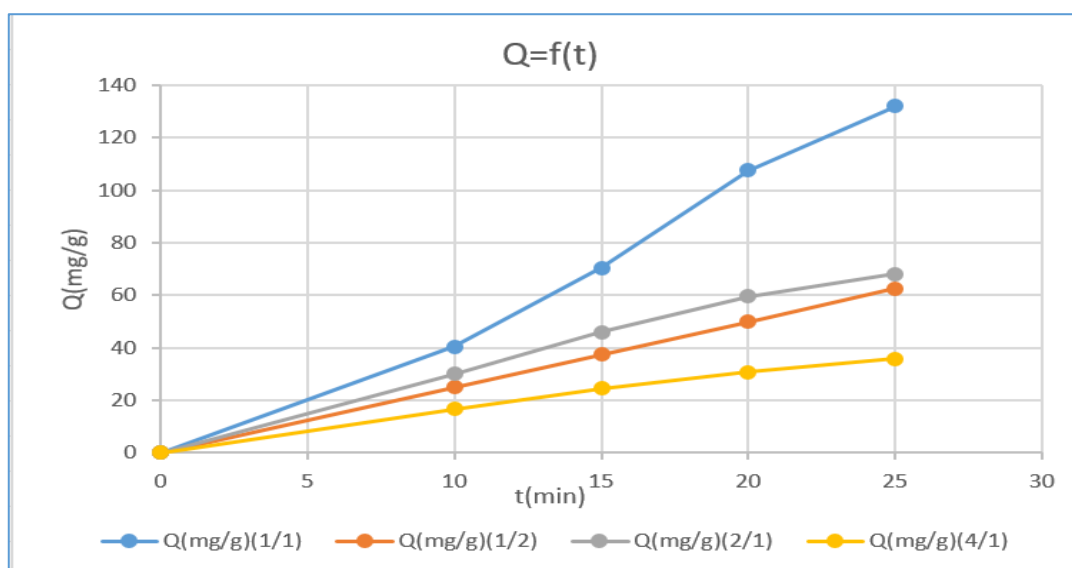


Figure III.10 : Effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination de phénol

L'étude de l'influence de la masse de l'adsorbant (rapport m/V exprimé en g/L) a été réalisée en maintenant un volume de solution constant (0,5 L) et en variant la masse d'adsorbant entre 0,25 g et 2 g.

Les résultats montrent une évolution non linéaire de la quantité adsorbée en fonction du rapport m/V . Un maximum local est obtenu pour le rapport 1/1 :

Le rapport 1/1 (0.5 g dans 0.5 L) donne la meilleure capacité d'adsorption ($q = 132$ mg/g) à $t = 25$ min, ce qui reflète un équilibre optimal entre la quantité de sites actifs disponibles et la concentration en phénol.

Au rapport 1/2, la capacité chute à 62.5 mg/g et suggère une quantité insuffisante d'adsorbant pour capter efficacement le phénol en solution.

En augmentant la masse à 1g (rapport 2/1), cette capacité baisse à 68 mg/g, ce qui montre une utilisation partielle des sites actifs malgré la masse importante.

Pour le rapport 4/1, on atteint une capacité plus faible de l'ordre de 37.75 mg/g, en raison de l'agglomération des particules et du masquage des sites internes.

La diminution de la capacité d'adsorption spécifique (q), calculée par gramme d'adsorbant, s'explique par le fait que la quantité totale de phénol présente dans la solution reste constante (C_0 fixe), tandis que la masse en grammes augmente.

De plus, à des charges massiques élevées, des phénomènes d'agglomération des particules peuvent apparaître, ce qui entraîne une diminution de la surface active disponible. Il peut également y avoir une saturation rapide des sites externes et un accès limité aux sites internes, ce qui compromet l'efficacité de l'adsorption par unité de masse.

III.4. Isothermes d'adsorption

Les résultats de l'isotherme d'adsorption sont dressés dans le Tableau III.6

Tableau III.6 : Résultats de l'isotherme d'adsorption du phénol

$C_0(\text{mg/L})$	241,5	120,75	80,50	60,37
$C_e(\text{mg/L})$	65	30	18	1
$Q_e(\text{mg/g})$	1235,5	635,25	437,5	422,59

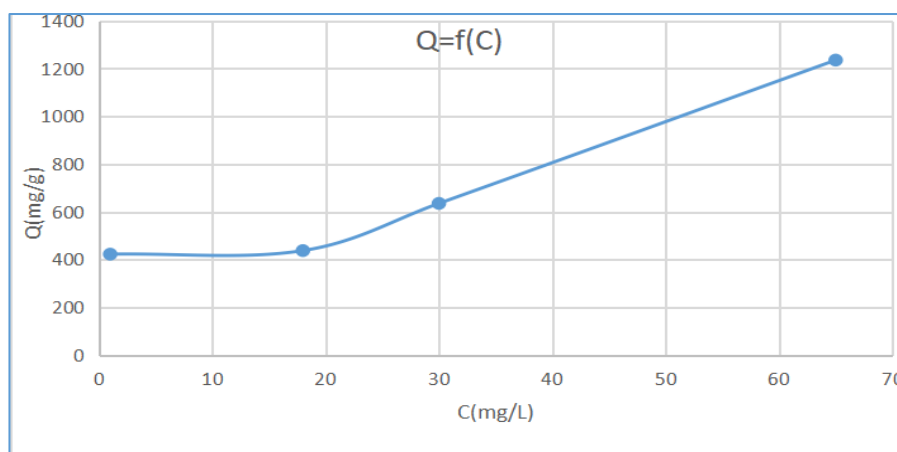


Figure III.11 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les billes gélifiées

III.4.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption du phénol sur les billes gélifiées poreuses, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich.

Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations des isothermes.

Les paramètres de Langmuir et Freundlich, le coefficient de corrélation (R^2) sont récapitulés dans le Tableau III.7

Tableau III. 7 : Paramètres de Langmuir et Freundlich

Freundlich	K_f	$1/n$	R^2
	1,0155	0,349	0,9967
Langmuir	K_L (L/mg)	$Q_{\max}$ (mg/g)	R^2
	42,32	1428,57	0,6503

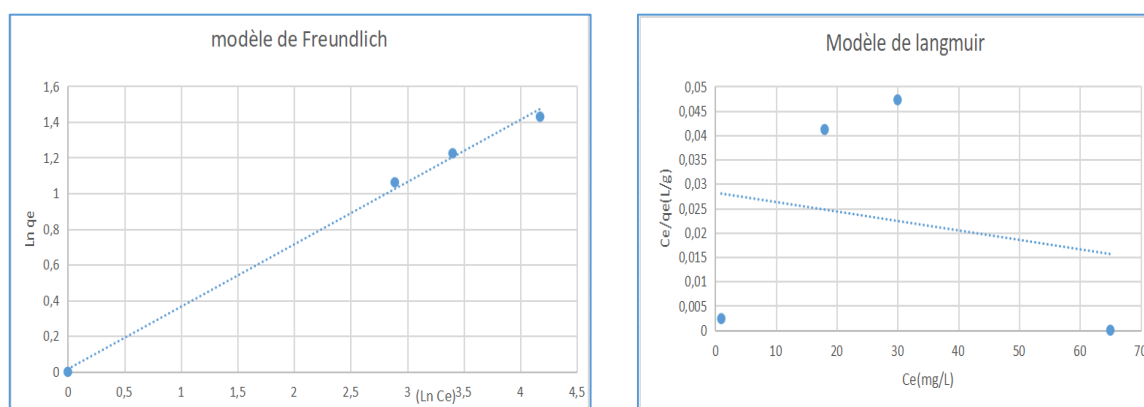


Figure III.12 : Modélisation de l'isotherme par les modèles de Freundlich et Langmuir.

L'ajustement des données expérimentales par les modèles de Freundlich et de Langmuir montre que le modèle de Freundlich présente une meilleure corrélation avec les données, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9967$, contre $R^2 = 0,6503$ pour le modèle de Langmuir. Ainsi, l'adsorption étudiée suit le modèle de Freundlich, indiquant une adsorption sur une surface hétérogène et multicouches.

III.5. Adsorption en mode dynamique

L'étude de l'adsorption dynamique a été réalisée à l'aide d'une colonne fixe remplie de billes gélifiées poreuses. Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés, sous forme de courbe de percée, dans la Figure III.13 ci-dessous.

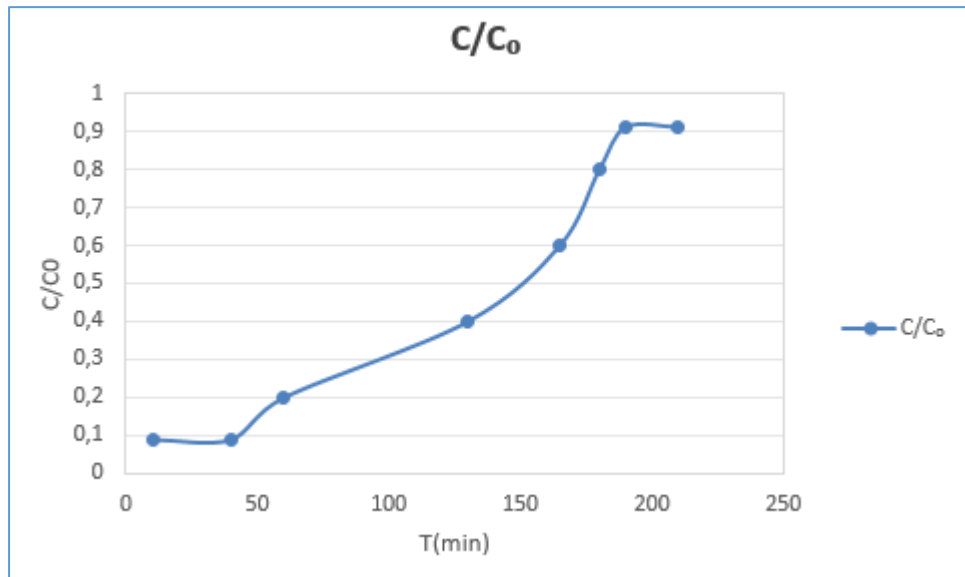


Figure III.13 : Courbe de percée de l'adsorption dynamique du phénol sur les billes gélifiées préparées

La courbe de percée illustrée dans la Figure III.13 montre l'évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps (t) et constitue un outil essentiel pour évaluer les performances d'un lit fixe en adsorption dynamique.

Une analyse approfondie de cette courbe révèle les différentes phases du processus d'adsorption au sein de la colonne remplie de billes gélifiées poreuses.

Avec :

Temps de percé = 40 min

Temps de saturation = 190min

🚦 Phase initiale ($T < 40$ min) : Adsorption totale

Au commencement de l'expérience, la valeur de C/C_0 reste presque nulle, ce qui indique que l'adsorbant possède une forte affinité pour le contaminant, garantissant ainsi une rétention quasi totale de celui-ci.

Pendant cette phase, la zone de transfert de masse est concentrée à l'amont de la colonne, et l'effluent à la sortie demeure pratiquement exempt de soluté.

Début de la percée ($40 \text{ min} < T < 120 \text{ min}$)

A partir de $t \approx 40$ minutes, une augmentation progressive de C/C_0 est observée, signalant le début de la percée. Cette évolution indique l'apparition d'un transfert de masse significatif.

Les premières quantités détectables du contaminant apparaissent à la sortie de la colonne, ce qui résulte d'une saturation partielle des sites actifs dans les couches initiales du lit adsorbant.

Zone de transition ($120 \text{ min} < T < 190 \text{ min}$).

Durant cette période, une augmentation rapide de la courbe est observée puisque la pente de celle-ci devient nettement plus prononcée. Cette phase est caractérisée par la propagation rapide de la zone de transfert de masse à travers la colonne.

Le front d'adsorption se déplace, entraînant une fraction croissante du contaminant qui traverse le lit sans être adsorbée. Cette étape est cruciale pour définir la cinétique de saturation du matériau.

Phase finale ($T > 190 \text{ min}$) : Saturation complète.

Au-delà de 190 minutes, la courbe atteint un plateau avec un rapport C/C_0 d'environ 1. À ce stade, l'adsorbant a complètement perdu sa capacité de rétention : la concentration de l'effluent à la sortie est identique à celle de l'entrée, ce qui indique une saturation totale de la colonne. Le système a ainsi atteint son point de saturation ou temps de percée total.

L'examen de la courbe de percée révèle la performance exceptionnelle du matériau adsorbant lors des premières phases de l'expérience, ainsi que sa limite de saturation au fil du temps.

Ce profil caractéristique d'adsorption en lit fixe permet non seulement de mesurer la capacité d'adsorption, mais également d'optimiser les conditions opérationnelles pour des applications industrielles.

Le profil observé est en accord avec le comportement théorique anticipé dans un système d'adsorption dynamique, ce qui témoigne de la qualité des résultats expérimentaux et de la pertinence de l'équipement utilisé.

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion Générale

Dans le cadre de cette recherche, nous avons examiné l'utilisation de l'argile modifiée et encapsulée en tant que matériau adsorbant novateur pour l'élimination du phénol présent dans les effluents aqueux.

Les résultats expérimentaux obtenus ont mis en évidence plusieurs points clés :

- La modification de l'argile par le biais de pontage avec des polycations métalliques a considérablement amélioré la capacité d'adsorption du matériau.
- L'encapsulation de ce matériau au sein d'une matrice polymérique a, non seulement, facilité sa manipulation, mais a également renforcé sa stabilité mécanique ainsi que son efficacité dans des conditions dynamiques.
- Une analyse détaillée des billes adsorbantes a été effectuée grâce à diverses méthodes analytiques. L'utilisation de la diffraction des rayons X (DRX) a servi à valider les changements structuraux de l'argile suite au processus de pontage et d'encapsulation. La présence de groupes fonctionnels distinctifs indiquant l'interaction entre les éléments du matériau hybride a été mise en évidence par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'analyse thermogravimétrique (ATG) a démontré une stabilité thermique des billes, tandis que la microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé une surface poreuse largement développée, propice à l'adsorption.
- L'analyse des cinétiques et des isothermes d'adsorption a révélé que le modèle de Freundlich est celui qui décrit le plus fidèlement le comportement du système.
- Le système d'adsorption dynamique en colonne a démontré une capacité de rétention élevée lors des premières phases, mettant en évidence le potentiel significatif de ce matériau dans le cadre du traitement continu des eaux usées.

Ce travail souligne ainsi l'exceptionnelle capacité des matériaux hybrides argile-polymère, qui se révèlent à la fois économiques, écologiques et efficaces, pour relever les défis contemporains liés à la dépollution des eaux.

De plus, il ouvre la voie à des recherches futures, notamment sur :

- La régénération et la réutilisation de ces billes adsorbantes.
- L'élargissement du champ d'application à d'autres polluants organiques ou métalliques.

- L'optimisation du procédé à l'échelle semi-industrielle ou industrielle.

***REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES***

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Perrin R, J. P. Scharff, chimie industrielle. Edition Masson. Paris : 1993.
- [2] Liu, Shaogang, Jue Wang, Wanting Huang, Xuecai Tan, Huiyu Dong, Bernard A. Goodman, Hanchun Du, Fuhou Lei, and Kaisheng Diao. Adsorption of phenolic compounds from water by a novel ethylenediamine rosin-based resin: Interaction models and adsorption mechanisms. *Chemosphere*, vol. 214, Jan. 2019, pp. 821–829.
- [3] H. Karunarathne et B. Amarasinghe, Fixed bed adsorption column studies for the removal of aqueous phenol from activated carbon prepared from sugarcane bagasse, *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 83–90, 2013
- [4] Dehbi, A., Elazhari, K., Dehmani, Y., Omari, H., Lammini, A., Abouramdanesse, S., & Abdallaoui, A. Comparative Study of Malachite Green and Phenol Adsorption on Synthetic Hematite Iron Oxide Nanoparticles ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). *Surfaces and Interfaces*, vol. 21, Dec. 2020, p. 100637. Elsevier,
- [5] C. Girish et V. Ramachandra Murty, Adsorption of phenol from aqueous solution using lantana camara, forest waste: kinetics, isotherm, and thermodynamic studies, *International scholarly research notices*, vol. 2014, 2014.
- [6] X. Wei, S. Huang, J. Yang, P. Liu, X. Li, Y. Wu, and S. Wu, Adsorption of phenol from aqueous solution on activated carbons prepared from antibiotic mycelial residues and traditional biomass. *Fuel Processing Technology*, vol. 242, p. 107663, 2023.
- [7] J. M. Park, C. M. Kim, et S. H. Jhung. Melamine/polyaniline-derived carbons with record-high adsorption capacities for effective removal of phenolic compounds from water, *Chemical Engineering Journal*, vol. 420, p. 127627, 2021
- [8] S. F. Lütke, A. V. Igansi, L. Pegoraro, G. L. Dotto, L. A. Pinto, and T. R. Cada val Jr. Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 5, p. 103396, 2019
- [9] Bouras O, propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [10] Gueu, s., Finqueneisel, g., Zimny, t., Bartier, d., Yao, b. k. Caractérisation physico-chimique de trois argiles naturelles utilisées comme adsorbants pour l'élimination de l'acide humique d'une solution aqueuse, *Journal of Composite Materials*, vol. 53, n° 2, (janvier 2019), p. 1-12.
- [11] Murray, H. H. (2007). *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*. Elsevier.

- [12] Catherine Dange, Etude de comportement des éléments traces en milieu estuarien : approche expérimentale et modélisation, Application à l'étude de la spéciation de Cd, Co et Cs dans les estuaires majeurs français (Seine, Loire, Gironde, Rhône). Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, juin 2002.
- [13] Krishna G. B ; Sumista S. G. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite : A review : *Advances in colloid and interfaces Sci .*, 140 , (2008) , 114-131 .
- [14] Brutchey, R. L ; Mork, B.V ; Sirbully, D.J ; Yang, P ; Tilley, T.D. A diametric molecular precursor $[(tBuO)_2 Ti \{ \mu-O_2Si [OSi (Ot Bu)_3]_2 \}]_2$ to Ti(IV)/SiO₂ catalysts for selective cyclohexene epoxidation, *J. Molec. Catalys A. Chemic.* 238, 2005, p. 1-12.
- [15] Ur Rehman, M.S., Munir, M., Ashraq, M., Rashid, N., Nazar, M.F., Danish, M. and Han, J.I., Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay, *Chemical Engineering Journal*, V. 228, (2013), 54 3 62.
- [16] Khoukhi Oumelkheir, Modification physico-chimique de matrices polymériques par les procédés de microencapsulation pour la libération contrôlée du piroxicam. Thèse de doctorat Université Djillali Liabes-Faculté des Sciences Exactes Sidi bel abbes 2017
- [17] Bile, Jessica. Microencapsulation d'agents antimicrobiens pour le développement de conditionnements primaires fonctionnalisés. 2015. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I.
- [18] Ach, Delphine. Microencapsulation par coacervation complexe des protéines du Lactosérum et de la gomme d'acacia. 2014. Thèse de doctorat. Lyon 1.
- [19] Vandamme, T., Poncelet, D., & Subra-Paternault. Introduction aux techniques de microencapsulation, dans : vandamme t.f. (éd.), *Microencapsulation : des sciences aux technologies*, Tec & Doc – Lavoisier, Paris, (2007), p. 3-7.
- [20] Jacquot, Muriel. Encapsulation de systèmes enzymatiques d'intérêt alimentaire. Thèse de doctorat. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.2002.
- [21] Li, M., O. Rouaud, et D.J.I.J.O.P. Poncelet, Microencapsulation by solvent evaporation: State of the art for process engineering approaches. 363(1-2) : p. 26-39.2008.
- [22] Perrier E. Les technologies employées dans le secteur cosmétique ». Actes du séminaire Euroforum Micro- et Nanoencapsulation, Euroforum, Paris, (mars 2000)
- [23] Peyrot M. Une technologie qui trouve des applications dans de nombreux secteurs, Actes du séminaire Euroforum Micro- et Nanoencapsulation, Euroforum, Paris, (mars 2000),
- [24] Marty B. L'encapsulation et l'enrobage appliqué au secteur vétérinaire et technique. Actes du séminaire Euroforum Micro- et Nanoencapsulation, Euroforum, Paris, (mars 2000).
- [25] Panes J.(Lallemand), La microencapsulation des micro-organismes pour les industries alimentaires. *Actualité chimique*, no. 232, p 24, juin 2000.

- [26] Pardeike J., Hommoss A., Müller R.H., Lipid nanoparticles (SLN, NLC) in cosmetic and pharmaceutical dermal products, *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 366, n° 1–2, (janvier 2009), p. 170–184.
- [27] Dubernet C. Quelles sont les potentialités thérapeutiques de l'encapsulation dans le milieu pharmaceutique? Actes du séminaire Euroforum Micro- et Nanoencapsulation, Euroforum, Paris, (mars 2000),
- [28] Guyomard C. Des cellules du foie immobilisées dans l'alginate : un réactif de recherche dans l'industrie pharmaceutique. Actes du séminaire Euroforum Micro- et Nanoencapsulation, Euroforum, Paris, (mars 2000).
- [29] Cohen G. Les systèmes de délivrance et vectorisation de médicaments en chimiothérapie anticancéreuse. Actes du séminaire Euroforum Micro- et Nanoencapsulation, 22 et 23 mars 2000, Paris.
- [30] Angın, Dilek, T. Ennil Köse, and Uğur S. Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff. *Applied Surface Science* 280 (2013): 705-710.
- [31] Othman, A. M. Preparation of sulfurized granular activated carbon from Beji asphalt using concentrated H₂SO₄. *Tikrit Journal of Pure Science* 13.3 (2008).
- [32] F. Rouquerol, J. Rouquerol, & K. S. W. Sing. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic press, 1999.
- [33] Boudart, M., & Djéga-Mariadassou, G. *Kinetics of heterogeneous catalytic Reactions*, Princeton: Princeton university press, 1984.
- [34] G. Feng, B. Zhou, R. Yuan, S. Luo, N. Gai, and H. Chen. Influence of soil composition and environmental factors on the adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances: A review. *Science of The Total Environment*, vol. 925, p. 171785, 2024.
- [35] Crini, G.& Badot, P.-M., *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses universitaires de franche-comté, besançon, 2007, 239 p.
- [36] Hu Q, Pang S, Wang D., *In-depth Insights into Mathematical Characteristics, Selection Criteria and Common Mistakes of Adsorption Kinetic Models: A Critical Review*, *Separation & Purification Reviews*. 2021.
- [37] Fu, Q., Deng, Y., Li, H., Liu, J., Hu, H., Chen, S. et Sa, T. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of the toxins of *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* by clay minerals. *Applied Surface Science*, vol. 255, n° 10, May 2009 p. 4551–4557.
- [38] Giles C.H., Smith D., Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 47, n° 3, (novembre 1974), p. 755–765.
- [39] Benamraoui F, *Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*. Mémoire master, Université Farhat Abbas setif-1 UFAS Algérie, (2014).

[40] Chabane L, Etude physico-mécanique des billes gélifiées composites à base de montmorillonites pontées, d'alginate de polyvinyl alcool :application à l'adsorption dynamique de polluants organiques sur lit fixe, Thérèse de doctorat, Université de SAAD DAHLAB BLIDA 1, (2017)