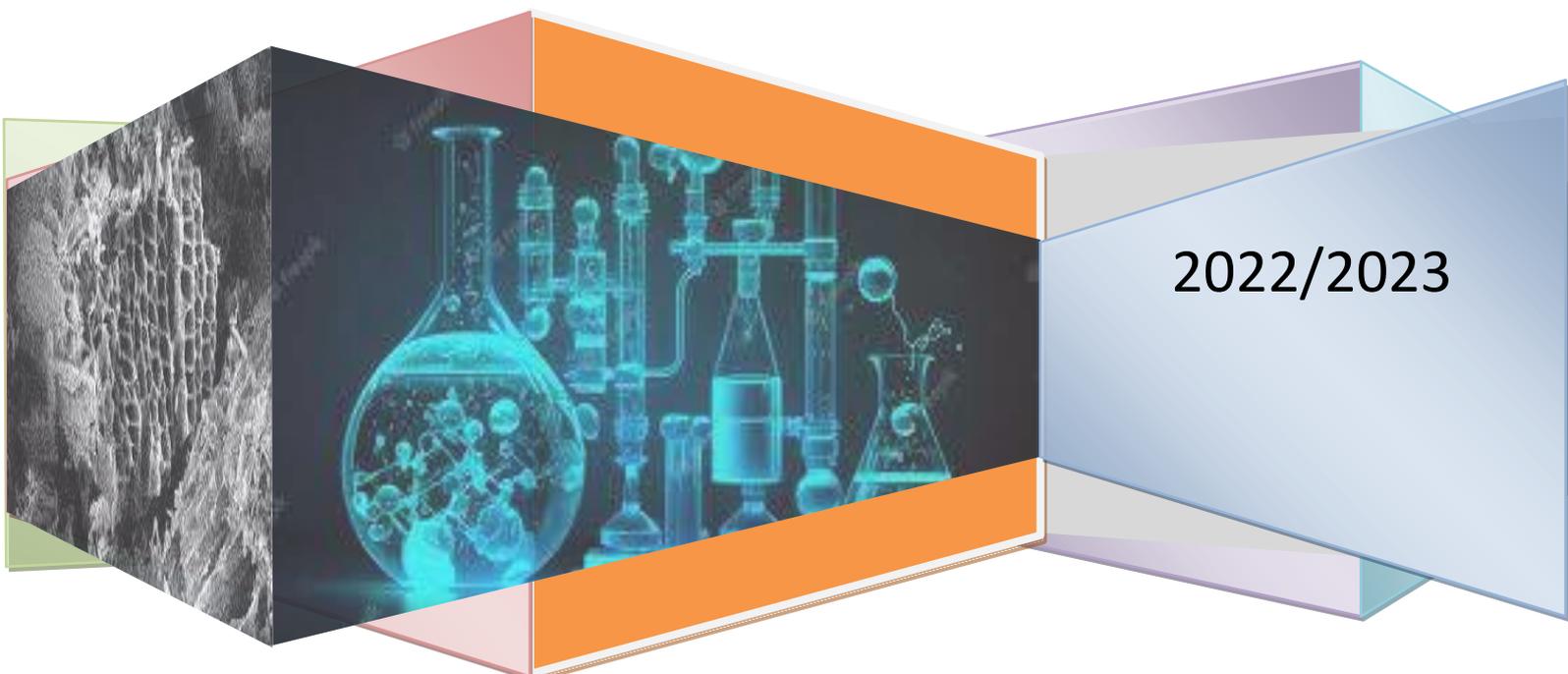


Université Abbes Laghrour- Khenchela
Faculté des Sciences et Technologie
Département Sciences de la Matière



Polycopié de cours :
Travaux pratiques : Matériaux
adsorbants



2022/2023

Master Chimie Analytique

Dr. HEZIL Naouel

Avant Propos

Dans ce cours nous explorerons les concepts de matériaux adsorbants et d'adsorption à travers des travaux pratiques. Ces expériences vous permettront d'acquérir une compréhension pratique des principes fondamentaux de l'adsorption, ainsi que des compétences essentielles en matière de caractérisation des matériaux.

Les matériaux adsorbants jouent un rôle crucial dans de nombreux domaines de la chimie, de l'industrie et de l'environnement. Leur capacité à retenir sélectivement des molécules ou des ions à leur surface les rend indispensables dans des applications telles que la purification de l'eau, la séparation des composés chimiques, la capture des polluants et même la formulation de médicaments. Comprendre comment les matériaux adsorbants fonctionnent et interagissent avec les molécules cibles est essentiel pour développer des solutions efficaces aux défis scientifiques et technologiques contemporains.

Au cours de ces travaux pratiques, vous serez amenés à explorer divers types de matériaux adsorbants, tels que des charbons actifs, des zéolithes, des polymères poreux et des argiles. Vous découvrirez comment préparer ces matériaux, les caractériser à l'aide de techniques analytiques appropriées et évaluer leurs performances en termes de capacité d'adsorption, de sélectivité et de cinétique. Vous apprendrez également à interpréter les données expérimentales pour obtenir des informations précieuses sur les processus d'adsorption et pour évaluer les performances des matériaux adsorbants.

Ces travaux pratiques vous donneront également l'occasion de développer des compétences pratiques essentielles en laboratoire, telles que la manipulation d'échantillons, l'utilisation d'équipements de mesure et l'analyse des données expérimentales. Vous serez encouragés à travailler en équipe, à communiquer efficacement vos résultats et à interpréter les conclusions de manière critique.

Les connaissances et compétences que vous acquerrez lors de ces travaux pratiques vous prépareront à relever les défis futurs de la recherche et de l'industrie. Vous développerez des compétences analytiques solides et apprendrez à aborder de manière systématique les problèmes liés à l'adsorption et aux matériaux adsorbants.

SOMMAIRE

I-L'adsorption	01
I.1.Généralités	01
I.1.1 Adsorption préférentielle ou sélective	01
I.1.2. Adsorption absolue	02
I.2. Les principaux facteurs influant sur l'adsorption	02
I.2.1.Surface spécifique	02
I.2.2.pH	02
I.2.3. Nature de l'adsorbat	03
I.2.4. Polarité	03
I.2.5. Température	03
I.2.6. Nature de l'adsorbant	03
I.2.7. Nature du solvant	03
I.2.8.Influence de la structure moléculaire sur l'adsorption	03
I.2.9. Vitesse d'adsorption	04
I.3. Caractéristiques de l'adsorption	04
I.3.1.Adsorption physique (physisorption)	04
I.3.2.Adsorption chimique (chimisorption)	05
I.4. Théories de l'adsorption	06
I.4.1.model de Langmuir	06
I.4.2.Model de Freundlich	08
I.4.3. Isotherme de BET	08
I.4.4.Isotherme de Temkin	10
I.4.5.L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)	10
I.4.6.Isotherme de Toth	11
I.4.7.Isotherme de Langmuir–Freundlich	12
I.4.8.Isotherme d'Elovich	12
I.5.Isothermes d'adsorption	12
I.6.Les différents types d'hystérésis	14
I.7.Définition de l'adsorption à l'interface solide/liquide	16
I.7.1.Phénomène d'adsorption	16
I.7.2.La surface spécifique	16
I.7.2.1.Définition et Principe	17
I.7.2.2.Calcul de surface spécifique	17
I.8.Taux de recouvrement	18
II- Les matériaux adsorbants	19
II.1.Les argiles	20
II.1.1.Généralités sur les argiles	20
II.1.2.Morphologie des argiles	21
II.1.3.Définitions et notations	22
II.1.4.Minéralogie et classification des argiles	24
II.1.4.1.Minéraux argileux T-O ou 1/1	24
II.1.4.2.Minéraux argileux T-O-T ou 2/1	25
II.1.5.Structure cristalline du feuillet élémentaire	26
II.1.6.Charge des surfaces argileuses	27
II.1.7.Substitutions iso morphiques	28

II.1.8.Capacité d'échange cationique	29
II.1.9.Hydratation ionique	29
II.1.10.Les formes de l'eau dans les argiles	29
II.1.11.Activation de l'argile	30
II.1.11.1.Activation thermique	31
II.1.11.2.Activation chimique	31
II.2-Le Charbon actif	31
II.2.1.Introduction	31
II.2.2.Les différentes formes du charbon actif	32
II.2.2.1.Le Charbon Actif en Grain (CAG)	32
II.2.2.2.Le Charbon Actif en Poudre (CAP)	32
II.2.3.Activation de charbon actif	32
II.2.3.1. La carbonisation	32
II.2.3.2.L'activation physique	33
II.2.3.3.Activation chimique	34
II.2.4.Tamis moléculaires carbonés (Molecular Sieve Carbon, MSC)	35
II.2.5.Applications	36
II.3. Les zéolithes	37
II.3.1.Introduction	37
TP-01 : Étude de l'isotherme d'adsorption de Bleu de méthylène sur argile	39
TP-02 : Étude de l'adsorption de chrome hexavalent sur zéolite synthétisée	42
TP-03: Élimination du Rouge Congo par adsorption sur charbon actif en mode dynamique	45
TP-04: Influence de la température sur l'adsorption de l'acide acétique par le charbon actif en mode statique	49
TP-05 : Étude de l'adsorption de gaz sur du gel de silice	53
Références Bibliographiques	55

I-L'adsorption

I.1.Généralités

Quand un gaz réagit avec un solide il faut bien supposer que, dans une première étape, le gaz vient sur la surface du solide et, qu'une fois arrivé, il interagit puis réagit avec lui; en effet il ne peut réagir de loin. Par ailleurs à l'intérieur d'un solide, les ions, les atomes ou les molécules du réseau sont maintenues par des liaisons chimiques à des positions d'équilibre bien définies et, de ce fait, à la surface il y a des liaisons qui ne sont pas utilisées. De ce point de vue, on peut la considérer comme un polyradical, dont les liaisons libres peuvent être saturées par des ions, des atomes ou des molécules étrangers, donc éventuellement celles d'un gaz (ou d'un liquide). Le phénomène est celui de l'adsorption (mot à ne pas confondre avec le mot absorption, qui suppose une pénétration dans la masse). Le phénomène est tellement général qu'il faut réaliser des conditions draconiennes, dont notamment un vide très poussé, pour débarrasser la surface des impuretés qui s'y trouvent adsorbées, ou, comme on dit, les désorber; ce faisant, on a déplacé un équilibre. Généralement on provoque un déplacement dans ce sens par élévation de température. Cela veut dire que l'enthalpie d'adsorption est négative (il arrive qu'elle soit positive et qu'on ait donc le sens contraire ; c'est le cas de l'adsorption de l'hydrogène sur le verre ou celui de l'oxygène sur l'argent).

L'adsorption, quand elle est assez prononcée, peut être facilement mise en évidence. Ainsi en mettant du charbon de bois dans une cloche à mercure contenant du gaz ammoniac ou du chlorure d'hydrogène, on peut faire disparaître presque toute la phase gazeuse. De manière analogue, par passage sur du noir animal, on peut décolorer des solutions de matières colorantes, celles-ci étant presque totalement fixées par le solide.

L'adsorption est essentiellement le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres avec une surface. Elle implique une accumulation positive ou négative de substance à la surface (ou à l'interface), elle est provoquée dans une large mesure, par des interactions attractives qui ont lieu à l'intérieur de la surface de séparation appelées aussi « surface de division de Gibbs » entre l'adsorbant (solide) et l'adsorbat (soluté).

I.1.1 Adsorption préférentielle ou sélective

A l'interface solide-liquide, le soluté est en excès par rapport à sa concentration dans le volume liquide. L'appauvrissement de la solution en soluté est dû à la fixation de celui-ci

sur la surface du solide et donc à l'enrichissement de l'interface en soluté. Ceci traduit le fait que le soluté est adsorbé préférentiellement au solvant.

Il peut arriver que le solide adsorbant ait la même affinité pour le solvant et le soluté, les deux seraient alors adsorbés dans les mêmes proportions conduisant alors à une adsorption préférentielle nulle.

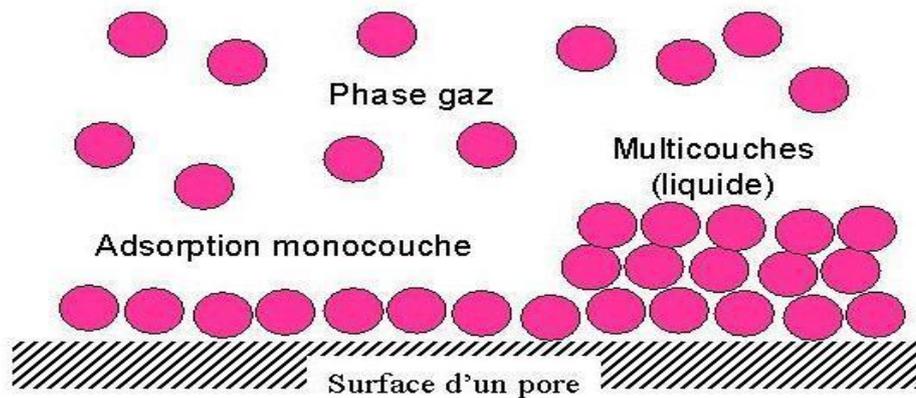


Figure 1 : Schéma représentant le phénomène d'adsorption

I.1.2. Adsorption absolue

On s'intéresse dans ce cas à la quantité de constituant réellement présente dans la phase adsorbée. On parle dans ce cas de la concentration de surface, c'est à dire d'un nombre de mole adsorbé par (g) ou (m) de solide adsorbant, conduisant au traçage d'une isotherme individuelle.

I.2. Les principaux facteurs influant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont les suivants :

I.2.1. Surface spécifique

L'adsorption est liée directement à la surface spécifique.

I.2.2. pH

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

I.2.3. Nature de l'adsorbant

Règle de Traube : « L'adsorption à partir des solutions aqueuses croît lorsqu'on parcourt une série homologue ». Ceci est dû à la dimension des molécules, et au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne.

I.2.4. Polarité

Plus une substance est polaire plus grande est son adsorption sur une surface polaire, de même moins une substance est polaire plus grande son adsorption sur une surface non polaire.

I.2.5. Température

L'adsorption est exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid.

I.2.6. Nature de l'adsorbant

« Tout solide est un adsorbant potentiel ».

I.2.7. Nature du solvant

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

I.2.8. Influence de la structure moléculaire sur l'adsorption

- a- L'adsorption diminue lorsque la solubilité augmente.
- b- Les chaînes carbonées ramifiées sont généralement mieux adsorbées que les chaînes carbonées linéaires. La solubilité diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente.
- c- De façon générale les formes ioniques sont plus difficilement adsorbées, les molécules non dissociées seront donc mieux adsorbées.
- d- Lorsque l'action filtrante des pores n'intervient pas, les molécules de petites dimensions sont de même nature chimique. Ceci est attribuée à l'existence d'une liaison plus forte entre l'adsorbant et l'adsorbant, rendant ainsi la désorption plus difficile.
- e- Les molécules peu polaires sont plus facilement adsorbées.

I.2.9. Vitesse d'adsorption

L'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide, alors que l'adsorption en phase liquide est moins .

I.3. Caractéristiques de l'adsorption

I.3.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption d'un gaz (adsorbat) sur un solide (adsorbant) se traduit par une augmentation de la densité du gaz à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physique entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz .Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du gaz.

L'adsorption physique repose sur le potentiel de pair $U(r)$, décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non .Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires $F(r)$, par la relation :

$$U(r) = -\int_{\Delta} F(r) dr.$$

Ces forces mises en jeu se résumant en :

- (a) forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possèdent des dipôles fluctuant instantanés, forces (énergies) varient en $1/r^6$;
- (b) Force de Keesom, qui exercent entre des molécules possédant des dipôles permettant et qui varient également en $1/r^6$;
- (c) Forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules .Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges éléatiques permanentes. Ces interactions sont aussi appelés forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits, moments dipolaires instantanés orientés de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waal. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. Dans certains cas,

l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques .Il s'agit alors de chimisorption.

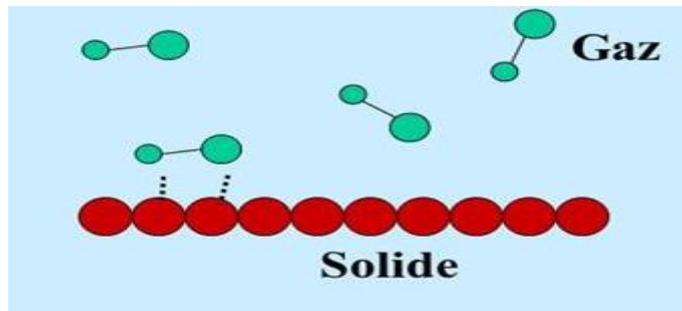


Figure 2 : Adsorption Physique

I.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbât. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 KJ/mole (20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbât.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- (a)-soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- (b)-soit une liaison covalente.

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'information thermodynamiques pour l'interface gaz / solide.

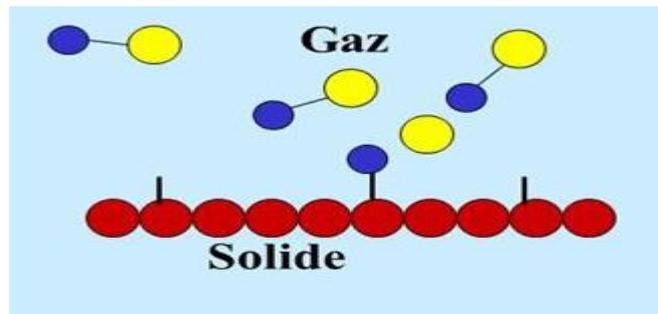


Figure 3 :Adsorption chimique

L'adsorption chimique peut être qualifiée de dissociative : la molécule est adsorbée sous forme dissocié, ou associative (moléculaire).

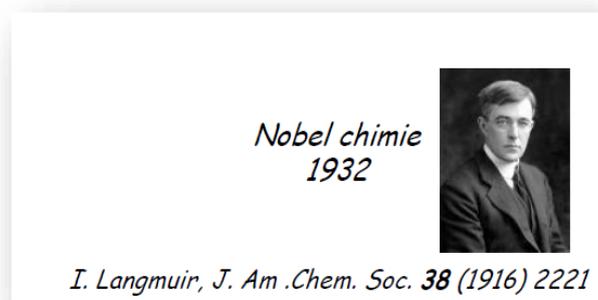
La physisorption étant un phénomène physique rappelant la condensation des gaz, on conçoit qu'elle puisse conduire à l'édification de couches polymoléculaires. Par contre on voit mal comment des molécules chimisorbées, liées chimiquement au solide, pourraient donner des couches polymoléculaires .Bien qu'il ne soit pas toujours facile dans la pratique de distinguer physisorption et chimisorption

I.4. Théories de l'adsorption

Pour étudier l'adsorption d'un soluté sur une surface solide, et définir sa distribution entre les deux phases liquide et solide, L'isotherme d'adsorption relie la quantité adsorbée sur le solide à la concentration de soluté en solution à l'équilibre, à température constante.

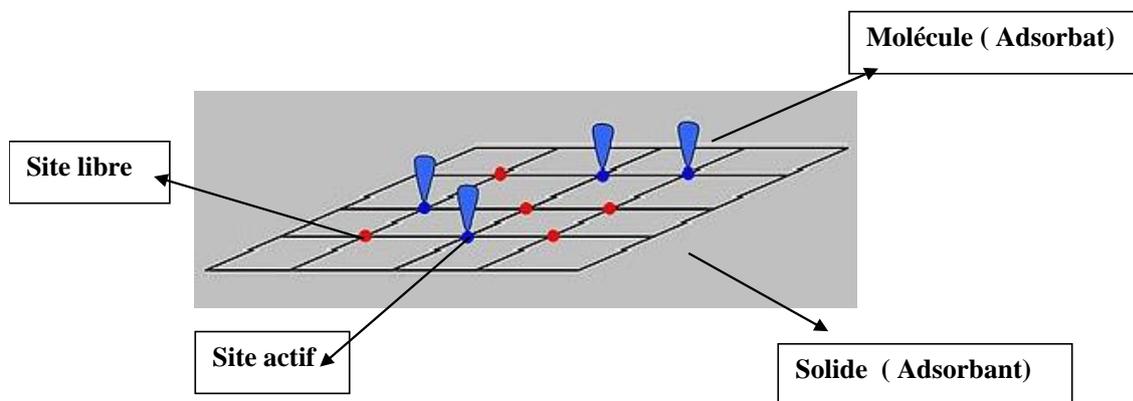
De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre, et la concentration pour laquelle elle a lieu .Les modèles les plus employés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

I.4.1.model de Langmuir



L'équation de Langmuir est fondée sur des considérations thermodynamiques et cinétiques, la théorie établie pour les systèmes gaz –solide, et a été étendue à l'adsorption à l'interface solide-liquide dans le cas de solutions de faibles concentrations. Dans ce cas on suppose que :

1. l'adsorption est localisée, c à d que les molécules à la fois adsorbées ne migrent pas sur la surface.
2. les molécules du solvant et celles de soluté occupent les sites, lorsqu'elles sont adsorbées à la surface.
3. un site d'adsorption n'est occupé que par une seule molécule.



4. la surface est énergétiquement homogène.
5. il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

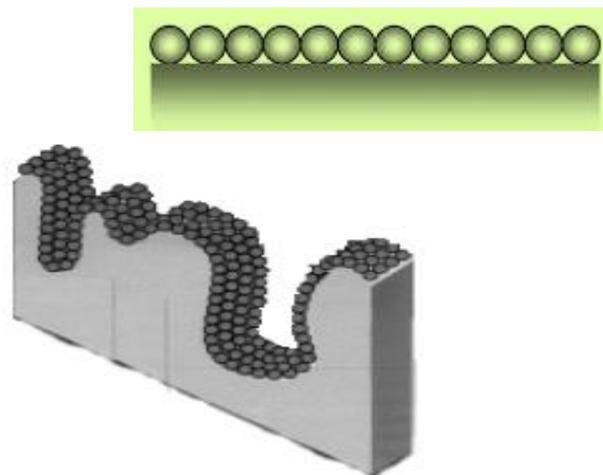


Figure 4 : formation de la monocouche

Une telle interaction aurait pour conséquence une variation de l'énergie d'adsorption, en fonction du taux de recouvrement. La couche adsorbée est alors considérée comme étant idéale et l'adsorption est limitée à une monocouche.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{a.b.c}{1+a.c} \dots\dots\dots (I.1)$$

Où: **a** et **b** sont des constantes.

Si on inverse l'équation (A.2) on obtient

$$\frac{1}{X/m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abc} \dots\dots\dots (I.2)$$

On constate alors que l'équation (I.2) est celle d'une droite (ordonnée : $\frac{1}{X/m}$; abscisse : $1/c$).

I.4.2. Model de Freundlich

L'isotherme d'absorption de Freundlich, repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{X}{m} = k . C^{1/n} \dots\dots\dots (I.3)$$

Où : k et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque solution et pour chaque température, l'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique soit :

$$\ln \frac{X}{m} = \ln k + \frac{1}{n} \ln C \dots\dots\dots (I.4)$$

Cette dernière équation est celle d'une droite (ordonnée: $\log(X/m)$; abscisse : $\ln C$).

I.4.3. Isotherme de BET

L'isotherme d'adsorption de Brunaur- Emmet et Teller (BET), repose sur les hypothèses suivantes :

- a) plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.

- b) Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorption.
- c) Chaque site est indépendant des sites voisins.
- d) L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécule, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

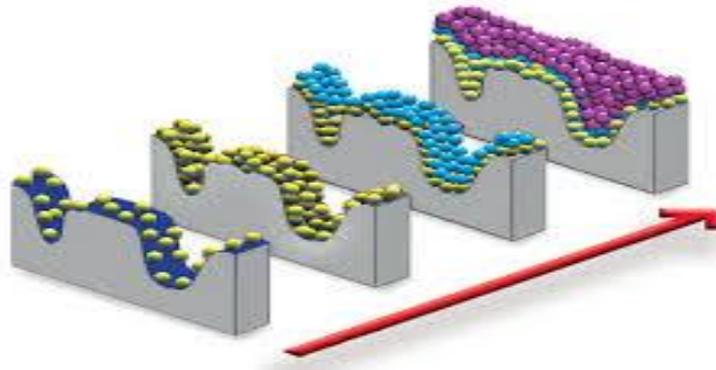


Figure 5 : formation de multicouche

L'équation de l'isotherme de BET est la suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{A.C.X_0}{(C_s - C)[1 + (A-1)\frac{C}{C_s}]} \dots\dots\dots(I.5)$$

Ou ; X_0 : masse d'impuretés adsorbées pour la première couche pour unité de masse d'adsorbant.

C_s : concentration de saturation.

A : constante déterminée empiriquement.

On peut écrire l'équation (I.5) de la façon suivante :

$$\frac{C}{(C_s - C)\frac{X}{m}} = \frac{1}{AX_0} + \frac{A-1}{AX_0} \left(\frac{C}{C_s}\right) \dots(I.6)$$

Si on pose :

$$Y = \frac{C}{(C_s - C)\frac{X}{m}} \quad , \quad X = \frac{C}{C_s}$$

L'équation ci-dessus devient :

$$Y = \frac{A-1}{AX_0} X + \frac{1}{AX_0} \dots\dots\dots(I.7).$$

L'équation (I.7) est celle d'une droite de pente $(\frac{A-1}{AX_0})$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{AX_0}$.

I.4.4. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT \ln[\ln(A_T C_e)]}{b_T} \dots\dots\dots(I.8)$$

Où

b_T et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin ;

R: constante de gaz l'universel (8.314 K J/ mol) ;

C_e : la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l) ;

T : la température absolue.

I.4.5.L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée comme suit :

$$q_e = X_m' \exp (-K' \varepsilon^2) \dots\dots\dots (1.9)$$

Où

ε : le potentiel de Polanyi / $\varepsilon = \ln (1 + 1/C_e)$

q_e : la quantité d'ions métallique adsorbés par poids spécifique (mg/g)

X_m' : la capacité d'adsorption (mg/ g) ;

C_e : la concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg/ L) ;

K' : une constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) ;

R: la constante universelle de gaz ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) ;

T: température (K) .

L'isotherme de D–R peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \ln X_m - K' \varepsilon^2 \dots\dots\dots(1.10)$$

Où :

K' est calculé à partir de la pente du tracé de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 , et l'énergie moyenne d'adsorption E(kJ mol⁻¹) peut être obtenue à partir des valeurs de K' en employant équation suivante :

$$E = (-2K')^{-1/2} \dots\dots\dots (1.11)$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés.

- E < 8 kJ mol⁻¹: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- E est entre 8 et 16 kJ mol⁻¹, l'échange ionique est le facteur dominant.
- E > 16 kJ mol⁻¹: la sorption est dominée par diffusion intra particule

I.4.6. Isotherme de Toth

Toth a modifié l'isotherme de Langmuir pour minimiser l'erreur entre les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption et les valeurs prédites. L'application de cette équation est plus convenable pour l'adsorption en multicouches, similairement à l'isotherme de BET qui est un type spécifique de l'isotherme de Langmuir .

L'équation peut être écrite comme :

$$q_e = \frac{C_e Q_{mT}}{\left[\frac{1}{K_T} + C_e^{m_T} \right]^{\frac{1}{m_T}}} \dots\dots\dots(1.12)$$

Où :

- K_T : la constante d'équilibre de Toth
- C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l) ;
- Q_{mT} : la capacité maximum de Toth (mg/g) ;
- m_T : l'exposant du modèle de Toth .

I.4.7. Isotherme de Langmuir–Freundlich

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes. L'équation peut être écrite comme :

$$q_e = \frac{Q_m(KC_e)^n}{1+KC_e} \dots\dots\dots(1.13)$$

Où :

q_e , K , C_e , Q_m , et $1/n$ correspondent à ceux dans l'isotherme Langmuir et de Freundlich.

I.4.8. Isotherme d'Elovich

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches. Il est décrit par la relation:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_e C_e \exp \frac{q_e}{q_m} \dots\dots\dots(1.14)$$

K_E : la constante d'équilibre d'Elovich ($L \cdot mg^{-1}$) ;

q_m : la capacité maximum d'Elovich (mg/g) ;

Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich, la constante d'équilibre et la capacité maximum d'Elovich peuvent être calculées à partir du tracé de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de q_e .

I.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent la quantité d'un composé gazeux adsorbée sur une surface à pression d'équilibre et à température constante. L'équilibre général s'écrit : $N^a = f(P/P_s)$ à $T = \text{constante}$.

N^a : représente le nombre de moles adsorbées et P_s la pression de vapeur de l'adsorbat à température T .

Six types d'isothermes sont répertoriées par IUPAC. Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique.

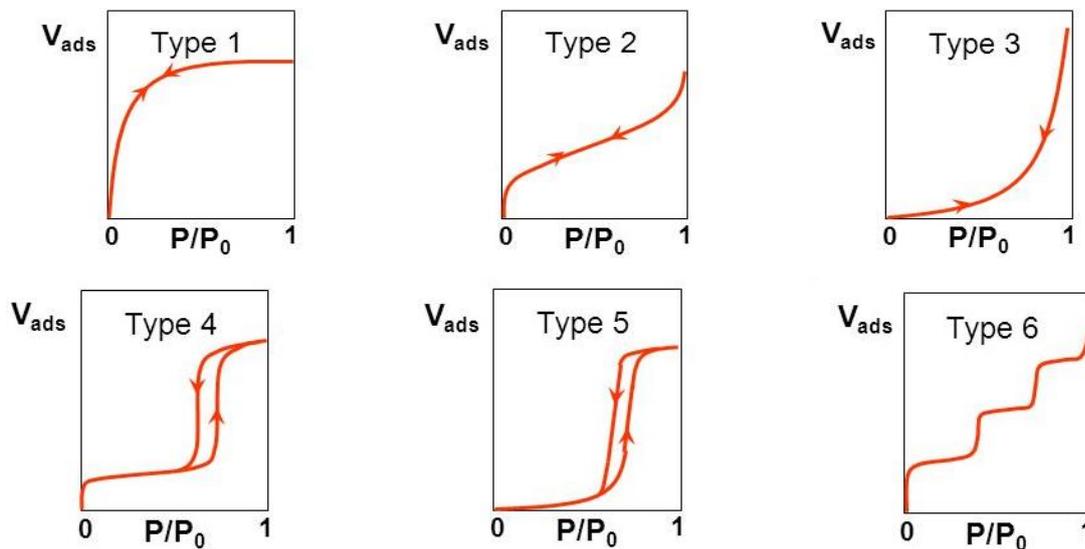


Figure 6 : différents types d'isothermes d'adsorption [IUPAC, 1985]

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

- L'isotherme de type I est observée pour des solides présentant des micropores (taille de pore < 2 nm) tels que les charbons activés ou les zéolithes.
- L'isotherme de type II est associée à des solides ne présentant pas de porosité ou de macropores (taille de pore > 50 nm). Le phénomène d'adsorption mis en jeu est interprété en terme d'adsorption monocouche jusqu'au point d'inflexion B, suivie d'une adsorption de type multicouche.
- Les isothermes de types III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, et les interactions adsorbant-adsorbant relativement fortes .C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur les surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbon actif contenant peu d'oxygène).
- L'isotherme de type IV est caractéristique des solides présentant des mésopores (2 nm $<$ taille des pores < 50 nm). Elle présente une boucle d'hystérésis significative d'un phénomène de condensation capillaire. Il s'agit d'une transition de phase au cours de laquelle la phase gaz présente dans les pores se condense brutalement sous l'effet des

interactions avec la surface du solide avec formation d'un ménisque à l'interface du liquide et du gaz. La modélisation de ce phénomène par des équations semi-empiriques (BJH, Kelvin) permet d'extraire la distribution en tailles de pore.

➤ Les isothermes de types V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Enfin l'isotherme de type VI est présente, une ou plusieurs marches correspondant à des familles de sites d'adsorption homogènes en terme d'énergie.

I.6. Les différents types d'hystérésis

Parmi les six types de formes d'isothermes proposées par l'IUPAC, quatre d'entre elles sont généralement rencontrées.

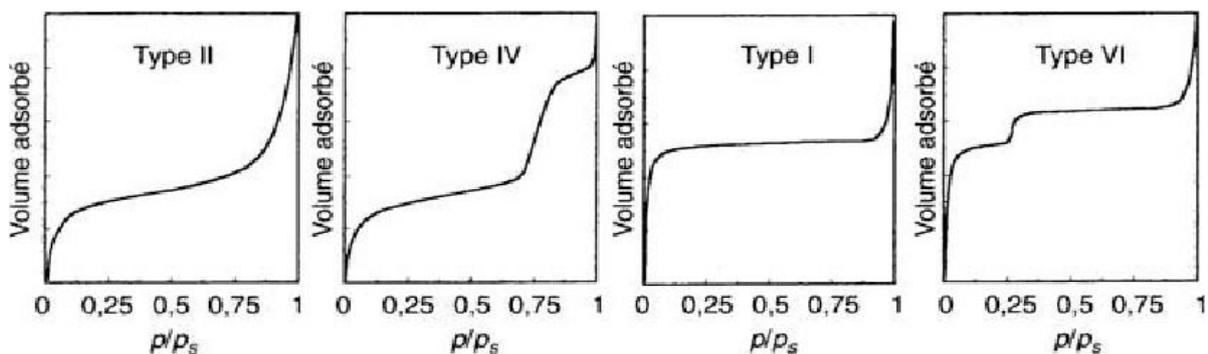


Figure 7 : Isothermes de physisorption de gaz les plus fréquemment rencontrés selon la classification IUPAC

De même, les boucles d'hystérésis correspondant aux systèmes mésoporeux ont été classées suivant leur forme en quatre catégories. Ces isothermes et boucles d'hystérésis correspondent à des solides qui présentent les caractéristiques texturales particulières décrites ci-après. En fait, il s'agit de formes extrêmes et les solides réels sont souvent constitués de pores de tailles et de formes hétérogènes conduisant à des isothermes d'allure intermédiaire,

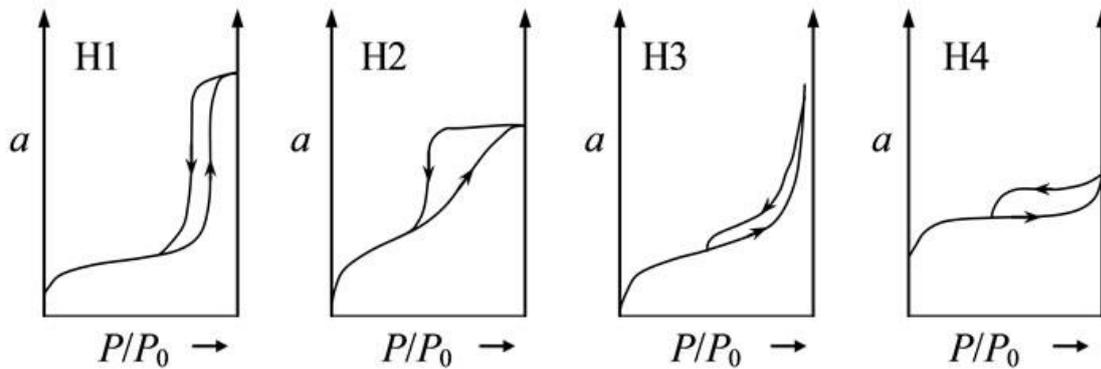


Figure 8 : Classification IUPAC des boucles d'hystérésis.

- L'hystérésis de type H1 est souvent associé à des solides constitués d'agglomérats (particules fortement liées les unes aux autres) conduisant des distributions étroites de tailles de
- L'hystérésis H2 correspond à des solides poreux dont la distribution en tailles et la forme des pores ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseaux (blocage des pores) jouent un rôle important (cas des agrégats où les particules sont peu liées entre elles)
- Les hystérésis de type H3 et H4 sont observés pour les agrégats générant des pores en fentes de taille non uniforme (H3) et uniforme (H4).

L'interprétation des isothermes d'adsorption-désorption est riche en informations sur la texture de l'adsorbant, Parmi les principaux paramètres qui peuvent être évalués, signalons la surface spécifique, la distribution poreuse, le volume poreux spécifique, mais aussi des informations sur la structure (forme des pores, interconnexion). La technique est bien adaptée à l'étude des échantillons dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm environ, ce qui correspond au domaine mésoporeux pour lequel le gaz adsorbé a les propriétés de la phase liquide bien décrite par [es modèles thermodynamiques

Pour les échantillons macroporeux (taille des pores supérieure à 50 nm), l'absence de phénomène de condensation capillaire entraîne que seule la surface spécifique peut être obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption en utilisant l'équation BET. La porosimétrie au mercure sera alors nécessaire pour l'obtention de la répartition en taille des pores.

Enfin, l'étude des micropores (taille < 2 nm) et ultra-micropores (0,7 nm) sera essentiellement qualitative et fait encore aujourd'hui l'objet de nombreuses études à caractère fondamental

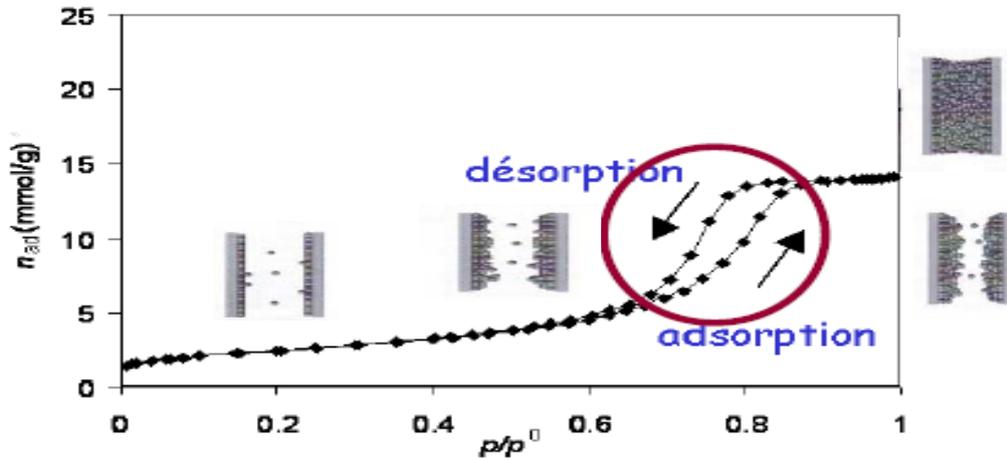


Figure 9 : schématisation de la formation des couches adsorbées

I.7. Définition de l'adsorption à l'interface solide/liquide

I.7.1. Phénomène d'adsorption

L'adsorption à l'interface solide/liquide est un phénomène physico-chimique intervenant lorsque la concentration d'une solution mise en contact avec un solide est diminuée par rapport à sa concentration initiale. En réalité, l'interface ne se limite pas à une surface géométrique mais s'étend sur une épaisseur variable.

La nature physique d'un système constitué d'un solide et d'une solution en contact peut être décrite en considérant trois régions

1-deux phases volumiques homogènes: le solide (a) et le liquide (b)

2-une interface de composition différente de celle des deux phases volumiques. Si on veut évaluer les variables de composition dans chaque région, il est nécessaire de définir la position des limites séparant l'interface des phases volumiques.

I.7.2. La surface spécifique

La Surface spécifique appelée aussi Aire Massique est une autre grandeur macroscopique simple, d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produits pharmaceutiques, PVC, noir de carbone, charbons actifs...importante dès que l'on étudie, par exemple, des problèmes d'adsorption. Elle se définit comme la surface totale des interfaces solide-volume poreux du milieu surface rapportée à une grandeur unité représentant par exemple le volume des pores, ou celui de la matrice solide seule, ou encore celui du milieu poreux dans son ensemble. Inférieure au m^2/cm^3 de milieu poreux

pour des sables propres, la surface spécifique devient très importante lorsque le milieu contient des solides (de l'ordre d'une ou plusieurs centaines de mètres carrés par centimètre cube de milieu poreux)

Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux. A titre d'exemple, des charbons actifs pourront développer des surfaces spécifiques très élevées (plus de 1000 m²/g), alors que des billes de verre non poreuses ne développeront pas de surfaces spécifiques supérieures à 1 m²/g.

1.7.2.1. Définition et Principe

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- Une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon .
- La détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser ; elles se manifestent toujours à des températures basses, quelque soient la nature chimique des corps en présence.

1.7.2.2. Calcul de surface spécifique

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938...

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de

gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V_m . Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S = N \cdot A \dots \dots \dots (1.34)$$

Où :

S = Surface totale de l'échantillon (m^2/g)

N = nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche

A = surface d'une molécule de gaz.(m^2)

Elle peut s'écrire aussi :

$$S = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A}{V_M \cdot m} \dots \dots \dots (1.35)$$

Où :

V_m : volume d'une monocouche de gaz adsorbé (m^3/g)

N_A : nombre d'Avogadro

V_M : volume molaire (m^3/mol)

M : masse du solide (g)

Les valeurs de surface d'une molécule de gaz sont connues, même si ces valeurs sont parfois remises en cause.

La molécule d'azote est caractérisée par une surface de $16,2 \text{ \AA}^2$, celle du Krypton de $20,2 \text{ \AA}^2$ et celle de l'argon de $16,6 \text{ \AA}^2$... pour ne citer que les plus courantes.

Ces valeurs sont données pour une température de 77 K.

I.8.Taux de recouvrement

Le taux de recouvrement θ est la fraction de la surface spécifique recouverte par l'adsorbat.

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_m} \dots \dots \dots (1.36)$$

N_m : nombre de sites d'adsorption pour une monocouche

N_{ads} : nombre de molécules adsorbées

l'équation de Langmuir s'écrit :

$$\frac{q_{ads}}{q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \dots \dots \dots (1.37)$$

D'où :

$$\frac{q_{ads}}{q_m} = \theta$$

Donc :

$$\theta = \frac{KC_e}{1+KC_e} \dots\dots\dots(1.38)$$

II- Les matériaux adsorbants

Les adsorbants utilisés industriellement sont des solides microporeux; généralement de synthèse : charbons actifs, tamis moléculaires carbonés, alumine activée, gel de silice, zéolithes, terres décolorantes, Ils sont le plus souvent agglomérés, à l'aide de liants, sous forme de billes, extrudés, pastilles, de taille appropriée à l'application envisagée.

Les caractéristiques physiques les plus importantes des adsorbants sont le volume poreux, la distribution poreuse et la surface spécifique. Pour la mise en œuvre, il est important également de connaître la densité de remplissage OR), la résistance à l'écrasement et à l'érosion.

Le volume poreux et sa distribution en fonction du diamètre des pores sont déterminés par porosimétrie à l'hélium et au mercure et par adsorption (ou désorption) d'azote. Grâce à sa petite taille, l'hélium accède à tous les volumes vides et permet de déterminer la densité structurale (DST) du solide en considérant que son adsorption est négligeable.

La porosimétrie au mercure consiste à mesurer le volume de mercure pénétrant dans le solide en fonction de la pression hydrostatique et permet de calculer la densité de grain (DG) et la densité de squelette (DSK).

À pression atmosphérique, le mercure ne remplit que le volume interparticulaire (mesure de DC'). En augmentant la pression, il pénètre dans des pores de plus en plus petit selon la loi :

$$r = \frac{2 \sigma \cos \theta}{P} \dots\dots\dots(1.34)$$

Avec :

r : rayon de pore ;

P : pression ;

σ : tension interfaciale (0,48N/m) ;

θ : angle de contact 180° .

Cette équation se réduit à $r = 9600/P$ avec r en nm et P en bar. Ainsi, pour une pression d'intrusion de 4200 bar, la plus élevée généralement utilisée, le rayon de pore équivalent est de 2,4 nm. On accède ainsi au volume macro et mésoporeux et à la densité de squelette du solide (DSK),

L'adsorption (ou la désorption) d'azote à 77 K permet de caractériser la distribution en taille des pores entre 10 et 150 Å en exploitant le phénomène de condensation capillaire, sur la base de l'équation de Kelvin. L'isotherme d'adsorption est également utilisée pour déterminer le volume de Dubinin (volume des micropores dans le cas des zéolithe') ainsi que la surface spécifique (méthode BET).

Des caractérisations plus fines de la taille et du volume microporeux sont parfois nécessaires, notamment pour les applications basées sur le tamisage moléculaire (zéolithes, tamis carbonés). On a alors recours à des mesures d'adsorption de molécules sondes de différentes tailles.

II.1. Les argiles

II.1.1. Généralités sur les argiles

Il n'existe pas de définition unique du terme " argile ". Le mot " argile " englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Le géologue ou le pédologue considèrent comme " argile " tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas.

Généralement, les minéraux argileux sont des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques. Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine.

Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles, jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets.

A cet égard, les argiles ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydrauliques et physico-

chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié. Donc, par leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions métalliques, les argiles soient sous forme modifiées soient à l'état brut sont d'excellents matériaux utilisés pour centres de stockage de déchets.



Figure 10 : *Les différents types d'argile à l'état naturel*

II.1.2. Morphologie des argiles

A l'œil nu, l'argile se présente sous la forme d'une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelque micromètres (typiquement $< 4\mu\text{m}$). Pour clarifier, nous allons utiliser le terme "**agrégat**" pour représenter les argiles à l'état poudreux. Les agrégats se composent, en général, de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire, appelée "**particules primaires**". Ces particules primaires sont elles-mêmes assemblées en "**crystallites**" ou "**tactoides**". Chaque cristallite est constituée d'un empilement de feuillets, d'une épaisseur ≤ 1 nanomètre et de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres d'extension latérale. Ces feuillets sont reliés entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, ainsi que des forces de van der Waals. Nous présenterons un peu plus de détails dans le paragraphe suivant. La Figure (11) présente schématiquement les différentes échelles de taille des particules d'argile.

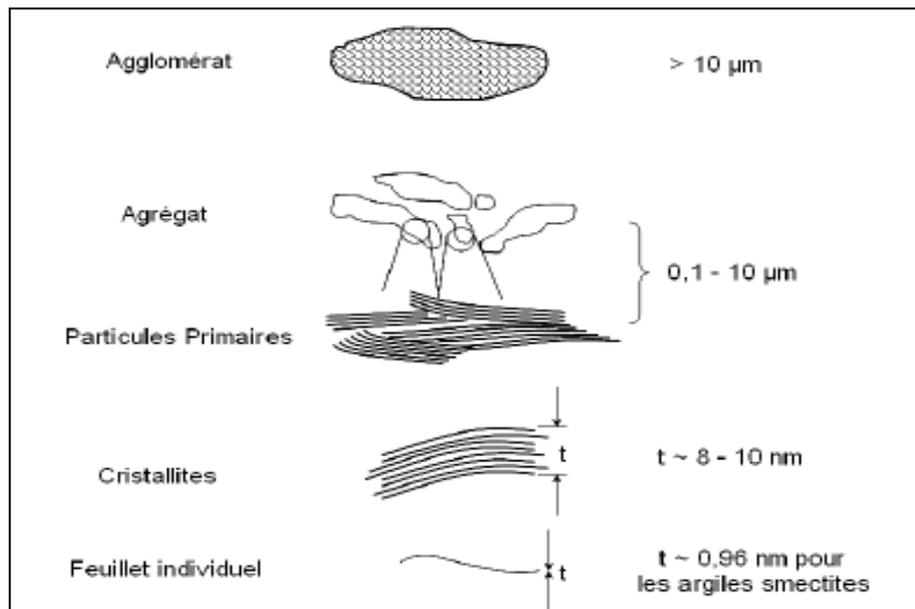


Figure 11 : Schéma de différentes échelles d'une particule d'argile..

II.1.3. Définitions et notations

a-Grain: dans une poudre sèche un grain est la particule élémentaire de la matière solide isolable par les procédés de séparation granulométrique. Pour les argiles le grain est constitué par un groupement désordonné de paquets de feuillets plus au moins régulièrement empilés

b- Feuillet : le feuillet est la particule élémentaire des phyllosilicates constitué par la Juxtaposition de deux, trois ou quatre couches tétraédriques et octaédriques. ces feuillets s'empilent pour former la particule.

Selon les conceptions de la structure cristalline, le feuillet est constitué par la juxtaposition bidimensionnelle des motifs unitaires, en formant une monocouche

c-Couches structurales: les couches structurales sont formées par l'assemblage d'unités structurales soit tétraédriques ou octaédriques

d-Unité structurale tétraédrique: Élément de structure formé par quatre ions oxygènes enferment en leur centre un ion silicium sa formule s'écrit $[\text{SiO}_4]^{4-}$. L'assemblage des unités tétraédriques fait apparaître à la face basale des cavités hexagonales permettant le logement de cations qui assurent la stabilité électrique de l'ensemble, car les tétraèdres entourés d'ions d'oxygène ont une charge négative donc, ils ont une tendance à se repousser.

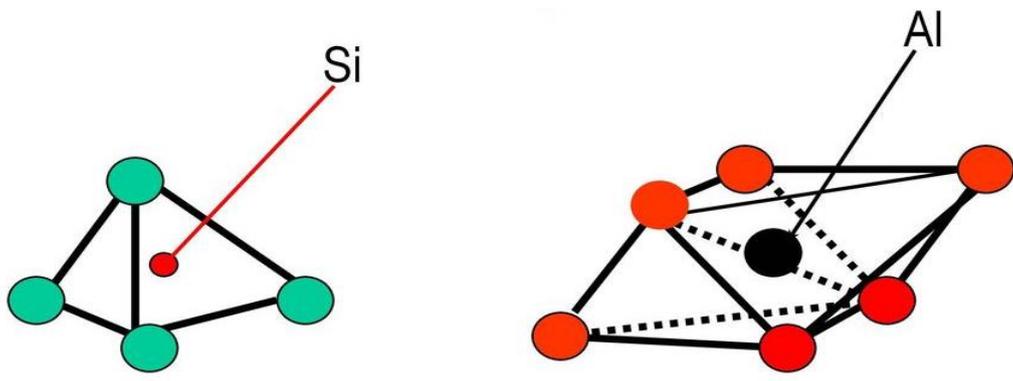


Figure 12. Unité structurale octaédrique: Elément de structure formé par six ions d'hydroxyles ou d'oxygènes renfermant en leur centre un ion d'aluminium ou de magnésium, sa formule chimique qui s'écrit $Al_2(OH)_6$ ou $Mg_3(OH)_6$, est schématisée par un octaèdre

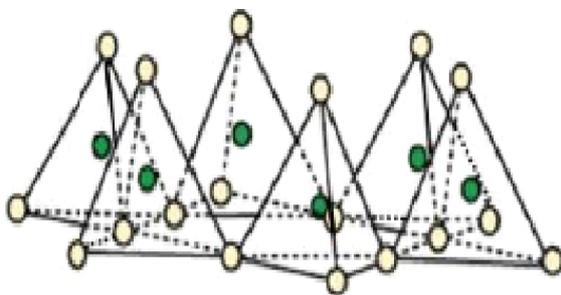


Figure 13.a : Unité structurale tétraédrique

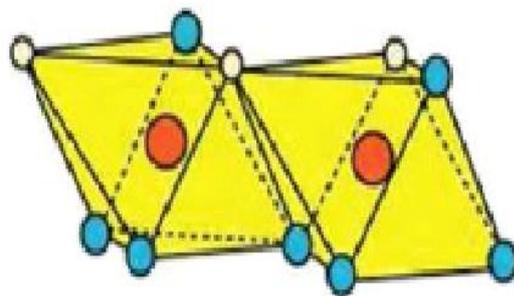


Figure 13.b : unité structurale octaédrique



e- **Espace inter-foliaire:** L'espace qui se trouve entre les feuillets. Il peut être vide, mais contient le plus souvent des cations secs ou hydratés

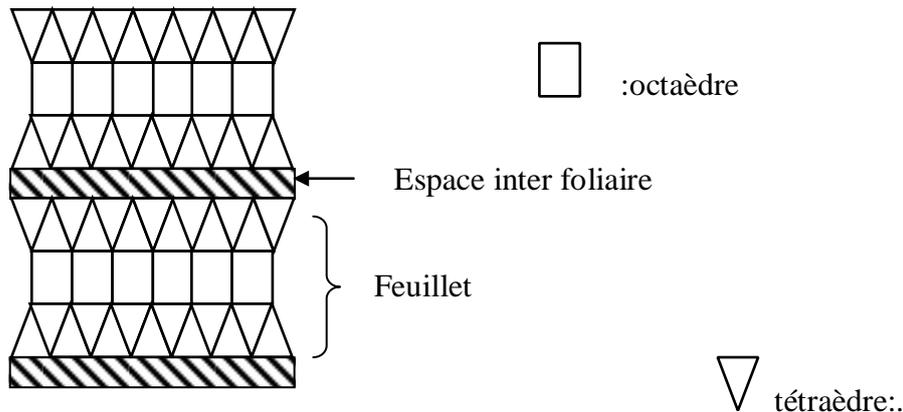


Figure 14: Représentation schématique d'une structure

II.1.4. Minéralogie et classification des argiles

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- La couche tétraédrique.
- La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches.

II.1.4.1. Minéraux argileux T-O ou 1/1

Dans ce groupe, les feuillets élémentaires sont constitués d'un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, permis par une substitution d'atomes d'oxygène de la couche tétraédrique par des ions OH⁻ de la couche octaédrique.

Lorsque deux feuillets sont superposés, les atomes O⁻ présents sur la surface supérieure et les atomes H⁺ de la surface inférieure développent entre eux une liaison hydrogène O-H forte. Ceci confère une grande stabilité à un empilement de feuillets vis-à-vis des actions de l'eau. A noter qu'en général, il n'y a aucun espace libre accessible entre les feuillets.

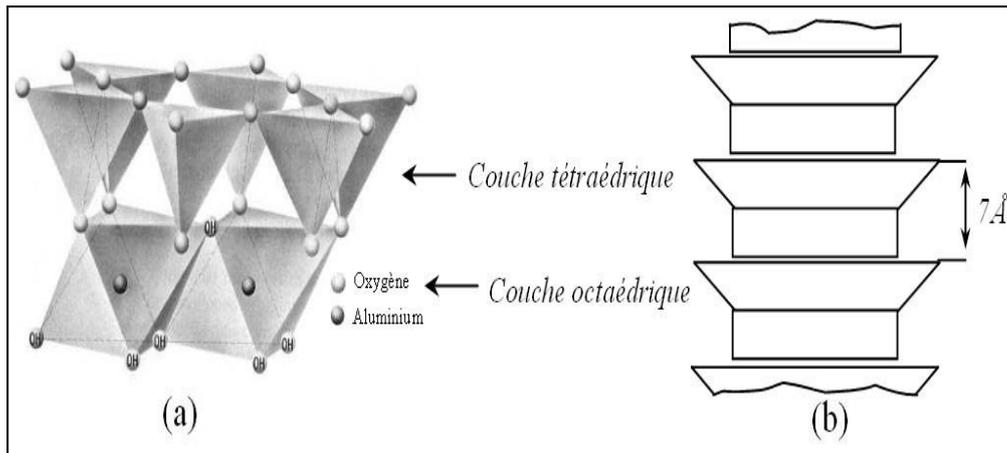


Figure 15 : Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O.

(ex. kaolinite, $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$)

Dans ce groupement, l'argile la plus connue et la plus utilisée comme renfort dans les polymères est la kaolinite. Typiquement, une cristallite de kaolinite sera constituée de plusieurs centaines de feuillets, pour former des plaquettes d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, regroupées ensuite en agrégats de quelques microns.

II.1.4.2. Minéraux argileux T-O-T ou 2/1

Dans ce groupement, les feuillets élémentaires sont composés d'une couche d'alumine (octaèdres) comprise entre deux couches de silice (tétraèdre), la seconde couche de silice étant inversée par rapport à la première. Les trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. Plusieurs argiles situées dans ce classement ont été utilisées comme renfort pour les composites classiques, comme par exemple le mica (muscovite), le talc, etc.

Naturellement, les argiles T-O-T peuvent se trouver dans trois situations différentes :

- (1) pas de substitution isomorphe,
- (2) substitutions octaédriques
- (3) substitutions tétraédriques.

Dans la première situation (Figure 16a), comme par exemple pour le talc, tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{3+} (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface, les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T-O.

Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. C'est l'exemple du mica (Figure 16b), terme qui désigne un groupe de 29 minéraux phyllosilicatés au clivage basal parfait. Il présente des substitutions tétraédriques un ion Si^{4+} sur quatre est remplacé par un ion Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par l'introduction d'ions potassium K^+ , qu'on appelle alors cation compensateur.

L'espace créé entre les feuillets et occupé par la présence de K^+ induit un lien fort entre les feuillets (force électrostatique). Ceci traduit, comme pour la kaolinite et le talc, une grande stabilité de l'empilement des feuillets vis-à-vis de l'eau.

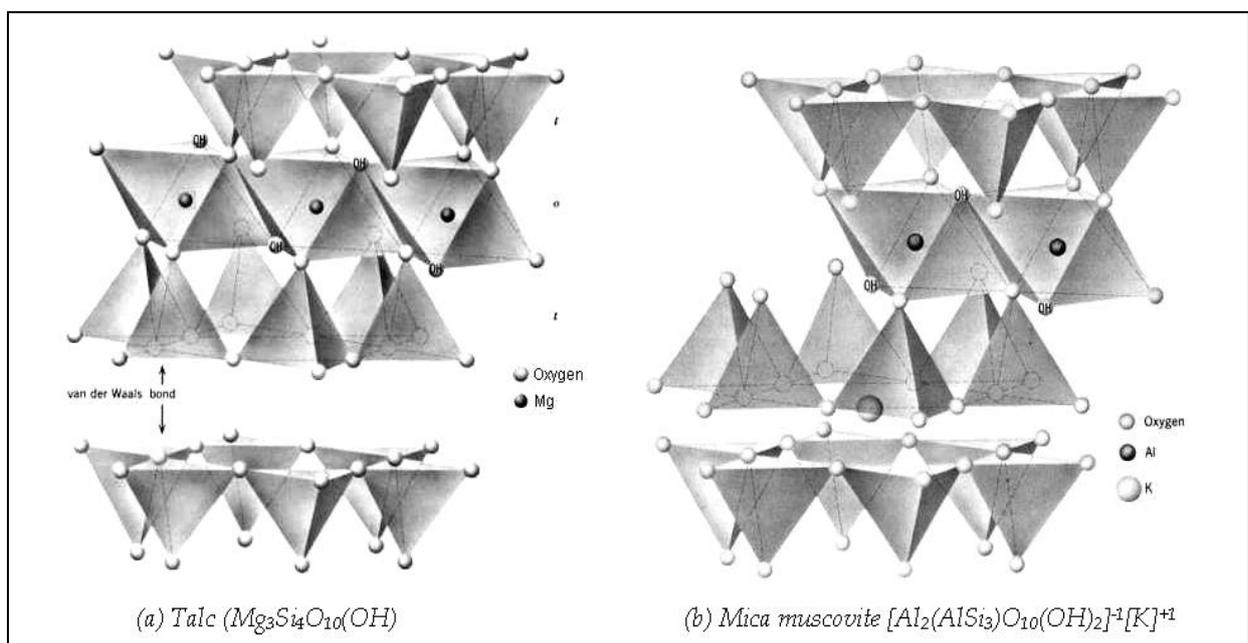


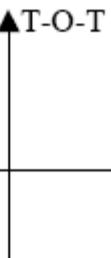
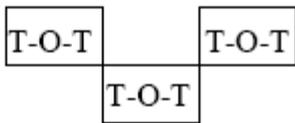
Figure 16: Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T

II.1.5..Structure cristalline du feuillet élémentaire

Les nombreux minéraux argileux et groupes de minéraux argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin. Ainsi, dans les beidellites, les siliciums Si^{4+} sont partiellement substitués par des aluminiums Al^{3+} et les aluminiums Al^{3+} par des magnésiums Mg^{2+} .

La cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène dans le cas de la kaolinite.

Tableau 1: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T 
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes 

II.1.6. Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites, se caractérisent principalement par une surface électrique non neutre, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes:

➤ **La charge permanente**

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit

de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

➤ **La charge variable**

Elle peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

➤ **Capacité d'échange cationique**

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}).

En général, pour les argiles présentant des cations échangeables comme par exemple la Na^+ -montmorillonite, la CEC peut être considérée comme équivalente à la charge totale présente sur la surface. Le Tableau (2) donne les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses .

Tableau .2 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses

Capacité d'échange cationique de minéraux argileux (meq/100g)	
Smectites	80 - 150
Vermiculites	120 - 200
Illites	10 - 40
Kaolinite	1 - 10
Chlorite	< 10

II.1.7.Substitutions iso morphiques

Il arrive souvent que les ions de silicium Si, et d'aluminium Al soient remplacés dans le cristal par d'autres ions, ainsi la structure du cristal demeure inchangée pourvue que les ions de remplacement soit de même valence (e.g Al^{+3} remplacé par Fe^{+3}) mais si

le remplacement se fait par un ion de valence inférieur (e.g Al^{+3} remplace Si^{+4} dans les couches tétraédriques), dans ce cas, le cristal est laissé avec une charge négative, alors un nombre équivalent d'ions de charge positive (cation) est attiré à la surface du cristal pour assurer l'équilibre à l'intérieur du réseau cristallin. Ces cations compensateurs (ou échangeables) proviennent de l'eau du sol, présente dans les espèces inter feuillettes, on rencontre le plus souvent: K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ et NH_4^+ .

II.1.8. Capacité d'échange cationique

Il est évident que les liaisons entre les particules de sols formants le minéral argileux sont largement influencées par la magnitude de la charge négative des minéraux (due aux substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin), du type de la concentration, et de la distribution des cations disponibles pour équilibrer cette charge. La capacité d'échange représente donc la charge (sous forme de cations attirés à la surface de la particule argileuse) nécessaire pour arriver à l'électroneutralité. Elle s'exprime en général en milliéquivalents par 100g (meq/100g).

II.1.9. Hydratation ionique

Les particules d'argiles sont souvent hydratées, c'est à dire entourées par l'eau absorbée. La plasticité, les liens entre particules, et le mouvement de l'eau dans le sol sont tous influencés par ces couches d'eau.

La pénétration des molécules d'eau dans les espaces inter-feuillets est généralement favorisée par les faibles liaisons entre les feuillets des argiles. Dans le cas par exemple de la montmorillonite, une certaine quantité d'eau se trouve dans les espaces inter-feuillets, cette eau contient un type prédominant de cation, généralement des cations sodiques, calciques, de potassium, ou de magnésium et dans la plupart des cas, un mélange de ces cations, d'où la nomination de montmorillonite sodique, ou calcique ...

II.1.10. Les formes de l'eau dans les argiles

Dans les argiles l'eau peut être présente sous trois principales formes, en plus de l'eau libre, interstitielle présente entre les particules, celle-ci peut être éliminée simplement par un séchage à l'air, ou par une pression modérée.

La première est constituée de l'eau qui intervient dans la composition chimique du grain c'est l'eau de constitution, cette eau est présente dans le squelette minéral sous la forme d'ions $(OH)^-$, et d'ions $(H_3O)^+$.

Le pourcentage de cette eau varie avec la nature de l'argile, il varie dans la plage de 9 % à 26 %. La valeur de 14 % est la plus identifiée, la température qui engendre la perte de cette eau varie selon le type d'argile, souvent à partir de 400 °C. La deuxième forme de l'eau est une eau adsorbée, elle est rigidement liée à la surface des particules, ou des feuillets. Elle possède un comportement solide, des propriétés différentes d'une eau normale, une structure proche de celle de la glace. L'épaisseur de cette couche d'eau est très faible, sa valeur est très disputée, et dépend de l'argile considérée. L'élimination de cette eau nécessite une très grande énergie thermique de l'ordre de 250 °C .La disparition complète de cette couche d'eau adsorbée est un phénomène irréversible, car même si on imbibe cette argile d'eau, il n'est plus possible de reconstituer cette couche, vu que sa formation a été réalisée dans des conditions de température et pression particulière, lors de la genèse de l'argile, après refroidissement et cristallisation des magmas volcaniques, ainsi que l'altération et l'érosion en surface, ou dans les milieux marins.

La troisième forme de l'eau est celle localisée entre les feuillets élémentaires, elle est nommée eau inter feuillets .Son élimination est atteinte pour des températures entre 50 et 110 °C.

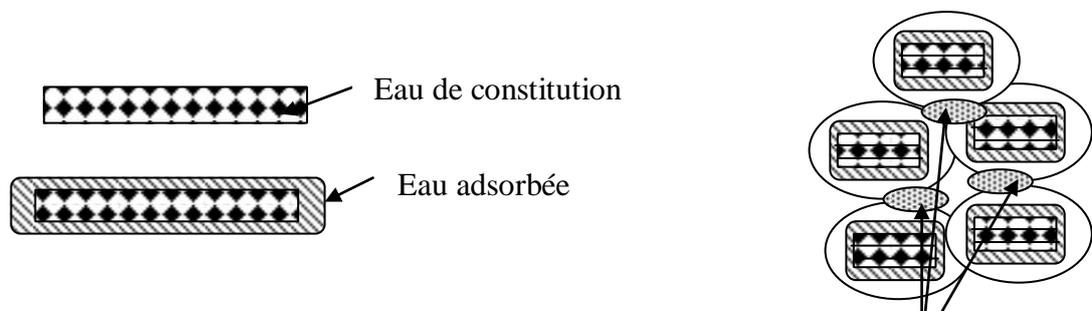


Figure 17 : Illustration des formes de l'eau dans les argiles

II.1.11.Activation de l'argile

A l'état brut, la plupart des adsorbants naturels et les argiles en particulier ont de faibles capacités sorptionnelles, pour améliorer ces propriétés on fait subir au adsorbant un traitement physique (chauffage) et chimique (par attaques acides).

II.1.11.1.Activation thermique

L'activation thermique entraîne un changement de pouvoir adsorbant et grâce à la libération des sites actifs occupés par l'eau d'adsorption.

En effet le chauffage d'une argile à une température de 250 °C permet d'éliminer l'eau fixée entre les feuillets; une augmentation de cette température jusqu'à 500 °C provoque le départ de l'eau de construction.

II.1.11.2.Activation chimique

Les propriétés physiques et chimiques naturelles des argiles comme la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la porosité et l'acidité de surface sont liées étroitement à leur structure atomique, leur texture intercrystalline et leur composition chimique. On procède souvent à des modifications de ces propriétés afin d'obtenir une adaptation bien particulière à un emploi bien défini des argiles traitées. l'activation par attaque acide se pratiquent de plus en plus sur les matériaux argileux .

L'effet de l'attaque par l'acide (acide sulfurique ou acide chlorhydrique) sur les caractéristiques physicochimiques des argiles est fort dépendant des conditions du traitement (concentration de l'acide, température, temps de contact...). L'utilisation de solution d'acide concentré à des températures relativement élevées pendant de longues durées conduit

II.2-Le Charbon actif

II.2.1.Introduction

Le charbon actif dont il est question ici est avant tout du charbon de bois. L'élaboration comporte deux étapes principales : la carbonisation qui permet de passer du bois au charbon de bois puis l'activation qui consiste à augmenter la porosité de ce charbon de bois dont les capacités d'adsorption sont très nettement «exacerbées», ce qui donne au produit une palette d'utilisations fort diversifiées, surtout dans les problèmes de filtration d'effluents liquides ou gazeux.

Pour un charbon de bois ordinaire la porosité est telle que la surface interne totale des pores dite surface spécifique est de l'ordre de 200 à 300 m²/g, l'activation fait passer cette surface à des valeurs de l'ordre de 1 000 à 1 500 m²/g



Figure 18: Représentation en coupe schématique de : a-charbon de bois, b-charbon actif

II.2.2. Les différentes formes du charbon actif

II.2.2.1. Le Charbon Actif en Grain (CAG)

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.

II.2.2.2. Le Charbon Actif en Poudre (CAP)

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm . Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.



Figure 19 : Les différentes formes du charbon actif

II.2.3. Activation de charbon actif

II.2.3.1. La carbonisation

Avant l'activation, il faut produire le charbon de bois. . Le bois subit alors un séchage naturel à l'air libre durant quelques mois (de deux à cinq mois), l'humidité relative

du bois chutant de 50 % à 35 % dans le meilleur des cas (45 % dans le pire des cas). Ce bois est alors déchiqueté en petits morceaux de 5 à 15 cm avant de circuler dans un séchoir (immense cylindre tournant dans lequel circule de l'air chaud), l'humidité tombe alors à 25 % voire à 15 %. Les bûchettes sont alors introduites dans une tour de carbonisation .Lors de la pyrolyse, le bois perd de 50 % à 80 % de sa masse. Les goudrons produits lors de la carbonisation sont très riches en acide éthanoïque, toluène, benzène, xylène, phénol, crésol, anthracène, etc.

Les gaz excédentaires issus de cette même opération, ne sont pas rejetés dans l'atmosphère, mais dirigés vers un oxydeur de haut où un brûleur annulaire provoque l'oxydation des gaz). Le rejet atmosphérique est alors essentiellement constitué de dioxyde de carbone et d'eau.

Le charbon de bois est alors concassé en braisettes de 0,7 à 10 mm avant de subir l'activation.

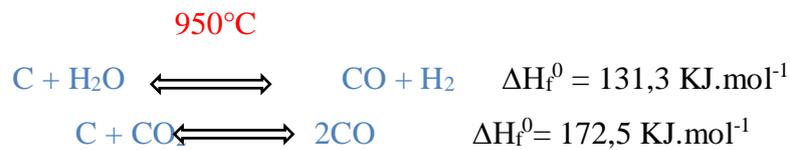


Figure 20 : Matière première pour la fabrication du charbon actif

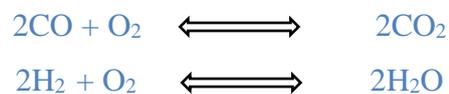
II.2.3.2.L'activation physique

Il s'agit d'augmenter la porosité de la braisette. Pour cela on développe les pores existants par action de la vapeur d'eau (l'eau n'étant pas un produit de l'industrie chimique, le procédé utilisé est dit physique !). Dans des fours construits par empilement

de briques réfractaires de forme particulière, les braisettes transitent de haut en bas par gravitation dans un système de chicanes, la vapeur d'eau étant introduite dans ce système sous pression.



Ces réactions endothermiques ont tendance à faire tomber la température des fours que le charbon traverse en des durées de l'ordre de vingt à trente heures. Pour maintenir la température à un niveau acceptable, on procède toutes les trente minutes environ à une manipulation dite de régénération qui consiste à insuffler de l'air dans le four :



En réalité les fours sont partagés en deux compartiments de telle façon que si l'un est en phase d'activation, l'autre est en phase de régénération.

II.2.3.3. Activation chimique

On la nomme ainsi car on utilise un produit issu de l'industrie chimique : l'acide phosphorique H_3PO_4 . La sciure débarrassée des bûchettes, cailloux, etc. puis séchée est imprégnée d'acide phosphorique avant de circuler dans un four rotatif (on peut justifier l'utilisation de l'acide phosphorique par le fait qu'il ne possède pas le pouvoir oxydant de l'acide nitrique, et qu'il a un pouvoir ignifuge qu'on n'observe pas avec l'acide sulfurique). Sous l'action de l'acide et de la chaleur le bois est déshydraté, une porosité importante se développe.

Après activation, l'acide phosphorique est extrait du charbon pour être recyclé. Le charbon activé est lavé, séché puis broyé.

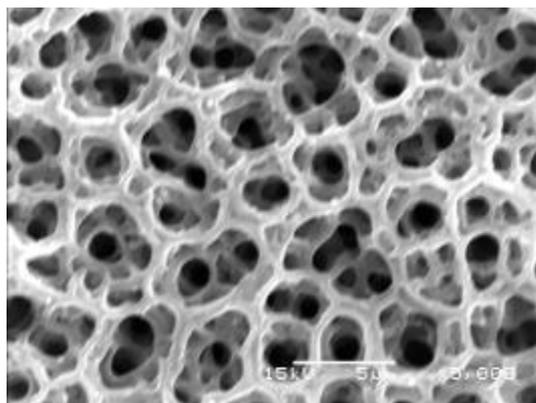


Figure 21 : pores du charbon actif

II.2.4. Tamis moléculaires carbonés (Molecular Sieve Carbon, MSC)

Les tamis moléculaires carbonés (MSC) sont des charbons actifs dont la taille des micropores a été ajustée par des traitements spécifiques pour permettre des séparations sur la base du tamisage moléculaire (diamètre de pores de $3,5\text{\AA}$). Ils peuvent être préparés par de nombreuses méthodes telles que la carbonisation de polymères, de cellulose, d'anthracite...

Les produits commerciaux résultent de la modification de la procédure de fabrication du charbon actif à partir de charbons, notamment par dépôt de coke à l'entrée des micropores, de manière à en restreindre le diamètre d'accès. Ces dépôts carbonés sont obtenus par craquage d'hydrocarbures tels que le méthane, l'isobutane, dans des conditions soigneusement contrôlées.

La principale application des MSC est aujourd'hui la production d'azote à partir de l'air : le diamètre des pores d'environ 5\AA du MSC utilisé permet une adsorption plus rapide de l'oxygène que de l'azote.

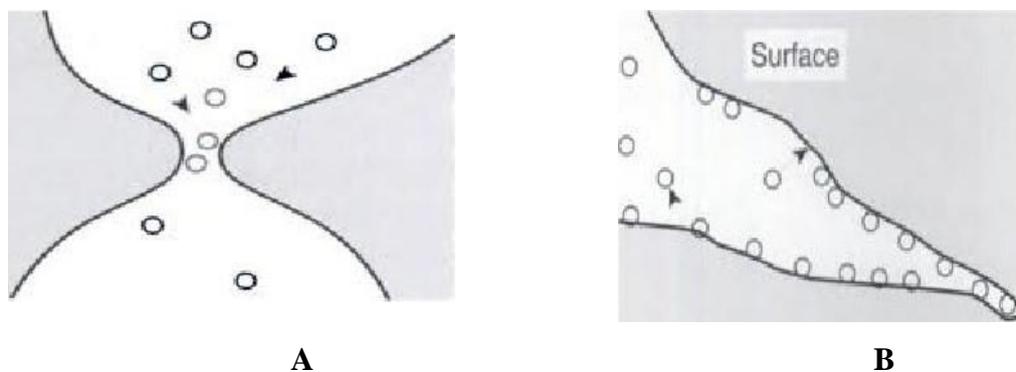


Figure 22 : Tamis moléculaires carbonés (MSC) fabriqués par Bergbau-Forschung (D'après Juntgen, 1977). A. Type MSC N_2 avec une ouverture de pore d'environ 5\AA , fabriqué par dépôt de coke .B.type MSC H_2 fabriqué par activation à la vapeur

II.2.5.Applications

a) Purification des eaux

L'eau est débarrassée des matières indésirables, c'est le cas des eaux résiduaires (effluents industriels), avant rejet dans l'environnement, mais aussi le cas des eaux

potables.

Industrie pharmaceutique

Les charbons actifs donnent d'excellents résultats dans la purification et l'extraction des antibiotiques, des vitamines, des antalgiques, etc.

Agro-alimentaire

Les charbons actifs ayant de bonnes capacités désodorisantes, décolorantes et épurantes, leur emploi est très indiqué dans le traitement des sirops de sucre (de betterave ou de canne), de glucose, dans le traitement des huiles de tables et des graisses, des jus de fruits, de la bière et des cidres, des gélatines et pectines, etc.

b) Phase gazeuse

Le traitement se fait par passage des fluides gazeux sur les charbons en granulés. La régénération est assez facile par circulation de vapeur sèche sous deux à quinze bars comme nous l'avons déjà signalé.

c) Traitement des atmosphères

Ce sont les filtres de nos hottes de cuisine, utilisés aussi dans les hôpitaux, les aéroports, les avions, etc. chaque fois que l'on désire une atmosphère désodorisée.

d) Récupération de solvants

De nombreux processus industriels utilisent des solvants récupérables par les charbons actifs:

- lors des utilisations du caoutchouc (gommage des tissus, collage des chaussures, bandages, pneumatiques, etc.),
- industrie des cuirs artificiels, linoléum, etc.,
- nettoyage des vêtements, dégraissage des peaux, des laines, ...
- héliogravure, imprimerie, ...
- industrie des films et photos, ...
- extraction des huiles essentielles, parfums, pharmacie, ...
- matières plastiques, ...

e) Automobile

On utilise des «canisters». Ce sont des filtres dont le rôle est de fixer des vapeurs d'essence qui s'échappent des réservoirs et des carburateurs. Leur développement semble prometteur et inéluctable.

II.3. Les zéolithes

II.3.1. Introduction

En 1756, le minéralogiste suédois A.F. Cronstedt observa que certains minéraux perdaient de l'eau lorsqu'ils étaient chauffés; il les appela «pierres qui bouillent» (du grec :zeo-lithos). Les zéolithes ressemblent au sable, au quartz et à l'argile car elles se composent des mêmes éléments chimiques: silicium, oxygène et, dans certains cas, aluminium.

Leur structure microporeuse leur confère, cependant, des propriétés adsorbantes uniques. Dans la nature, il existe 35 types de zéolithes, dont les plus connues s'appellent faujasite, clinoptilolite et chabazite. Les zéolithes naturelles, minéraux abondants, sont d'origine volcanique (hautes températures et fortes pressions). Depuis les années 40, des analogues synthétiques des zéolithes naturelles et quelque 60 types de structures synthétiques ont été créés en laboratoire.

Chacun des atomes de silicium et d'aluminium de la structure zéolithique est relié à quatre atomes d'oxygène, qui, à leur tour, sont reliés à d'autres atomes de silicium et d'aluminium. Ensemble, ces atomes forment une structure tridimensionnelle ordonnée dont la taille des pores est de l'ordre de grandeur de celle des molécules d'hydrocarbures (cf.). On appelle cristallinité le degré d'ordre élevé de la structure. Pour connaître la structure cristalline, on utilise la technique de diffraction des rayons X. Les zéolithes peuvent adsorber de manière sélective les petites molécules qui pénètrent dans leurs pores et qui sont mélangées à des molécules d'hydrocarbures trop grosses pour y pénétrer.

C'est pour cette raison que l'on qualifie souvent les zéolithes de tamis moléculaires. Les cations de leurs pores donnent aux zéolithes leurs propriétés catalytiques et échangeuses d'ions. Ils compensent la charge négative de la structure silicium-oxygène-aluminium.

Les atomes de silicium (charge +4) ont quatre liaisons avec les atomes d'oxygène (charge -2). Chaque atome d'oxygène de la structure est partagé par 2 atomes de silicium, d'où une charge de -1 pour chaque atome d'oxygène par atome de silicium.

Pour une structure zéolithique silicium-oxygène pure, la charge nette est donc égale à zéro. La présence d'aluminium (de charge +3) dans la structure zéolithique crée un déséquilibre de charge de -1 compensé par les cations. Les cations des pores zéolithiques sont généralement des métaux alcalins (Na^+ , K^+) ou des protons (H^+). Ils peuvent être remplacés par d'autres cations et les zéolithes jouent alors le rôle d'échangeurs d'ions.

Les zéolithes A, par exemple, peuvent représenter jusqu'à 20 % du poids des détergents car elles servent à éliminer les cations calcium de l'eau en les échangeant contre les cations sodium qu'elles contiennent.

Les cations alcalins sont hautement hydrophiles, c'est-à-dire qu'ils présentent une forte affinité pour les atomes d'eau. Les zéolithes adsorbent ainsi l'eau, ce qui en fait d'excellents matériaux pour les applications de séchage. Si les cations sont des protons, les zéolithes agissent comme des catalyseurs acides.



Figure 23 : Zéolithe à l'état naturel

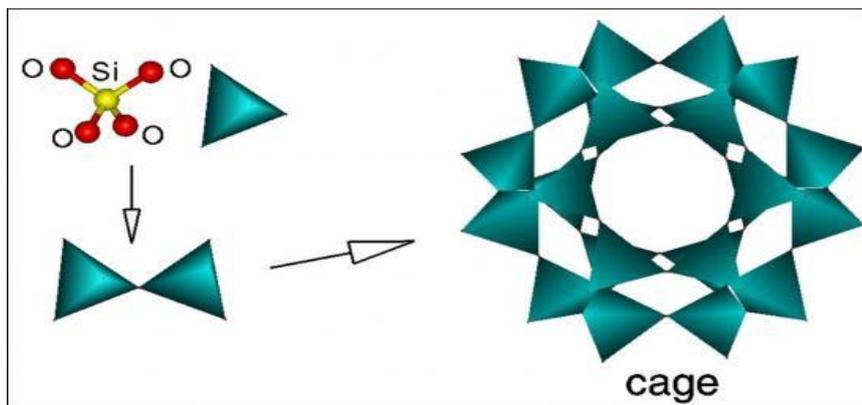


Figure 24 : Schéma de la structure d'une zéolithe le squelette est construit par l'association de tétraèdres AlO_4 ou SiO_4 qui s'assemblent pour créer des cages.

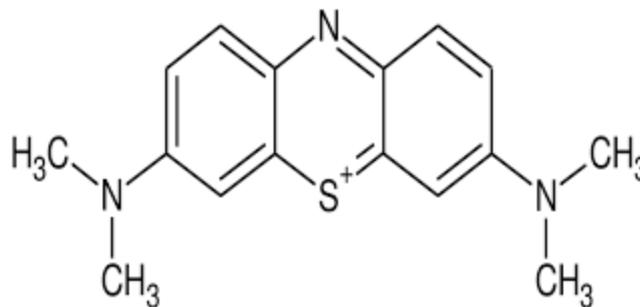
TP-01 : Étude de l'isotherme d'adsorption de Bleu de méthylène sur argile

Introduction :

L'adsorption est un processus fondamental dans lequel des molécules ou des ions sont retenus à la surface d'un matériau solide. Ce phénomène peut être étudié à travers la construction d'isothermes d'adsorption, qui décrivent la relation entre la concentration d'un composé dans la phase liquide et sa quantité adsorbée à la surface du matériau adsorbant.

Le bleu de méthylène est un composé chimique qui est couramment utilisé dans divers domaines, tels que la recherche scientifique, l'industrie pharmaceutique et la coloration de textiles. Cependant, il est important de noter que le bleu de méthylène peut présenter une certaine toxicité dans certaines circonstances.

À des concentrations élevées, le bleu de méthylène peut être toxique pour les organismes vivants, y compris les humains. L'exposition prolongée ou une inhalation importante de vapeurs de bleu de méthylène peut causer des effets néfastes sur la santé. Les symptômes courants de l'intoxication au bleu de méthylène comprennent des maux de tête, des étourdissements, des nausées, des vomissements et une augmentation de la fréquence cardiaque.



Molécule de bleu de méthylène

L'argile est un matériau naturel qui présente des propriétés d'adsorption intéressantes en raison de sa structure poreuse et de sa grande surface spécifique.

Le but de cette expérience est de quantifier l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile et d'établir la relation entre la concentration du colorant dans la solution et la quantité adsorbée à

la surface de l'argile. Cette relation permettra de déterminer les paramètres d'adsorption tels que la capacité d'adsorption maximale.

Matériel et Produits:

- Argile en poudre
- Solutions de bleu de méthylène
- Bêchers de différentes tailles
- Pipettes graduées
- Agitateur magnétique
- Filtres en papier
- Balance de précision
- Spectrophotomètre
- Cuvettes en verre
- Chronomètre

Protocole expérimental :

1. Préparation des solutions de colorants :

- a. Préparez une solution de bleu de méthylène en dissolvant 0.05g de colorant dans un litre d'eau distillée.



2. Préparation des échantillons d'argile:

- a. Broyez finement l'argile et le mettre dans l'étuve à 105°C pendant 30 minutes.

3. Adsorption de colorant :

- a. Préparez une série de solutions de bleu de méthylène de volumes 50 ml et de concentrations connues (selon le tableau ci-dessous) que nous mettrons en contact avec l'argile (0.3g) pendant une période 30 minutes. Après équilibration, nous mesurerons les concentrations résiduelles du bleu de méthylène dans la solution et calculerons la quantité adsorbée par différence.

N°	V (bleu de méthylène)	V(eau distillée)
	[ml]	[ml]
1	5	45
2	10	40
3	15	35
4	20	30
5	25	25
6	30	20
7	35	15
8	40	10
9	45	5
10	50	0

4. Filtration et mesure de la concentration résiduelle :

- a. Filtrez les solutions obtenues à l'aide d'un filtre en papier pour séparer la solution de l'argile.
- b. Mesurez la concentration résiduelle de colorant dans chaque solution filtrée à l'aide d'un spectrophotomètre.
- c. Enregistrez les valeurs de concentration résiduelle pour chaque échantillon.

5. Analyse des résultats :

- a. Tracez l'isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur argile.
- b. Tracez l'isotherme de Langmuir, et calculez les constantes de cette isotherme
- c. Tracez l'isotherme de Freundlich et calculez les constantes de cette isotherme.
- d. Analysez les résultats pour déterminer l'efficacité de l'adsorption en fonction de la quantité de l'argile.

TP-02 : Étude de l'adsorption de chrome hexavalent sur zéolite synthétisée

Introduction

Le chrome est un élément chimique présent dans notre environnement sous différentes formes. Il existe principalement trois valences du chrome : le chrome trivalent (Cr(III)), le chrome hexavalent (Cr(VI)) et le chrome métallique. Alors que le chrome trivalent est essentiel à certaines fonctions biologiques, le chrome hexavalent est connu pour sa toxicité et ses effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement.

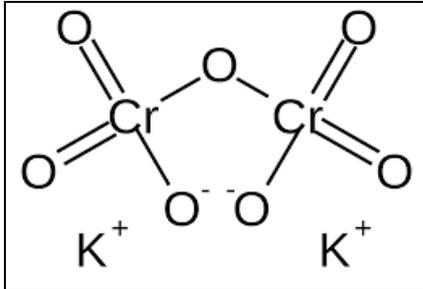
Le chrome hexavalent est souvent utilisé dans diverses industries telles que la métallurgie, le traitement des surfaces, la production de pigments et de colorants, ainsi que dans les industries chimiques. Son utilisation excessive et sa libération dans l'environnement ont conduit à une contamination généralisée des sols et des eaux souterraines par le chrome hexavalent.

La toxicité du chrome hexavalent est due à sa capacité à pénétrer dans les cellules et à former des composés réactifs qui peuvent endommager l'ADN, les protéines et les lipides cellulaires. L'exposition prolongée au chrome hexavalent peut causer des problèmes de santé graves, tels que des lésions pulmonaires, des irritations cutanées, des problèmes rénaux et hépatiques, ainsi que des effets cancérigènes.

La nécessité de réduire la présence de chrome hexavalent dans l'environnement a conduit à la recherche de méthodes d'élimination efficaces. L'une des approches couramment utilisées pour éliminer le chrome hexavalent est l'adsorption. L'adsorption est un processus qui implique l'attraction et la rétention des ions de chrome par une surface solide appelée adsorbant.

Différents adsorbants ont été étudiés pour leur capacité à adsorber le chrome hexavalent, tels que les charbons actifs, les résines échangeuses d'ions, les argiles modifiées et les matériaux à base de polymères. Ces adsorbants présentent des propriétés spécifiques qui leur permettent de piéger sélectivement les ions de chrome, réduisant ainsi leur concentration dans l'eau ou les effluents industriels.

Le but de cette expérience est l'élimination du chrome hexavalent par adsorption sur zéolite et la détermination de la quantité adsorbée maximale ainsi que l'efficacité de la zéolite comme adsorbant.



Dichromate de potassium, $K_2Cr_2O_7$



Zéolite en poudre

Matériels et Produits :

- Zéolite synthétisée
- Solution de chrome (dichromate de potassium, $K_2Cr_2O_7$)
- Béchers
- Pipettes
- Agitateur magnétique
- Filtres en papier
- Spectrophotomètre UV-visible
- Cuvettes en quartz
- Balance analytique
- Équipement de sécurité (lunettes de sécurité, blouse de laboratoire, gants, etc.)

Protocole expérimental :

1. Préparation des solutions d'adsorption :

- a. Préparez différentes solutions de chrome en utilisant une série de concentrations connues du dichromate de potassium (5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, 25 ppm et 30 ppm).
- b. Étiquetez chaque bécher avec la concentration respective de la solution de chrome.

2. Expérience d'adsorption :

- a. Dans chaque bécher, ajoutez 0.1 g de zéolite synthétisée et ajoutez 50 ml de solution de chrome correspondante. (50 ml de la solution de 5 ppm dans le bécher étiqueté 5 ppm).
- b. Placez les béchers sur un agitateur magnétique et agitez-les pendant 1 heure à 200 tr/min.
- c. Après l'agitation, retirez la zéolite du bécher en utilisant un filtre en papier pour séparer la solution d'adsorption.



3. Mesure de la concentration de chrome :

- a. Utilisez le spectrophotomètre UV-visible pour mesurer la concentration de chrome dans les solutions d'adsorption.
- b. Préparez une courbe d'étalonnage en utilisant des solutions de chrome de concentrations connues.
- c. Préparez les échantillons en diluant les solutions d'adsorption, si nécessaire, pour s'assurer que la concentration est dans la plage de la courbe d'étalonnage.
- d. Mesurez l'absorbance de chaque échantillon à la longueur d'onde appropriée et utilisez la courbe d'étalonnage pour déterminer la concentration de chrome adsorbé.

4. Analyse des résultats :

- a. Tracez un graphique de la quantité de chrome adsorbé (en mg) par rapport à la concentration initiale de chrome (en ppm) dans les solutions d'adsorption.
- b. Analysez les résultats pour déterminer la capacité d'adsorption de la zéolite synthétisée vis-à-vis du chrome.

Remarque : Assurez-vous de respecter les bonnes pratiques de laboratoire et de prendre les mesures de sécurité appropriées tout au long de l'expérience.

TP-03: Élimination du Rouge Congo par adsorption sur charbon actif en mode dynamique

Introduction :

Le Rouge Congo est un colorant organique largement utilisé dans diverses industries, telles que l'industrie textile, l'industrie du papier, l'industrie alimentaire et l'industrie pharmaceutique. Malheureusement, ce colorant présente une toxicité potentiellement dangereuse pour l'environnement et la santé humaine. Il est donc essentiel de trouver des méthodes efficaces pour éliminer le Rouge Congo des effluents industriels et des sources d'eau contaminées.

L'élimination du Rouge Congo peut être réalisée par différents procédés, mais l'adsorption sur charbon actif est l'une des méthodes les plus couramment utilisées. Le charbon actif est un matériau poreux possédant une grande surface spécifique, ce qui lui confère une excellente capacité d'adsorption. Il est capable de piéger les contaminants organiques, tels que le Rouge Congo, en les adsorbant à sa surface.

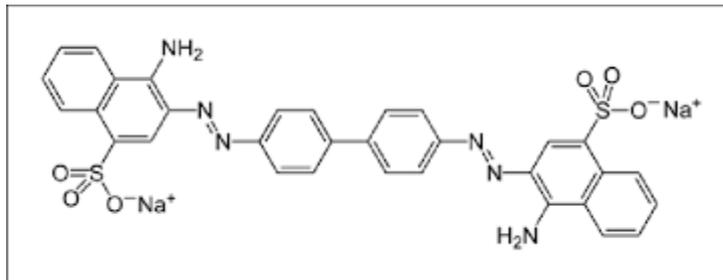
L'adsorption sur charbon actif est un processus qui repose sur des interactions physiques entre les molécules du colorant et les sites actifs présents sur la surface du charbon. Ces interactions sont principalement de nature électrostatique, hydrophobe ou de type pi-pi (interaction entre les orbitales pi des composés aromatiques). Lorsque l'eau contaminée passe à travers une colonne de charbon actif, les molécules de Rouge Congo sont capturées et retenues sur la surface du matériau, tandis que l'eau purifiée est collectée en aval.

L'efficacité de l'élimination du Rouge Congo par adsorption sur charbon actif dépend de plusieurs paramètres, tels que la taille des particules de charbon, la concentration initiale du colorant, le temps de contact entre l'eau et le charbon, le pH de la solution, la température, etc. Des études expérimentales et des modèles théoriques sont utilisés pour optimiser ces paramètres et maximiser l'efficacité du processus d'adsorption.

L'élimination du Rouge Congo par adsorption sur charbon actif présente de nombreux avantages. Tout d'abord, le charbon actif est un matériau largement disponible et relativement peu coûteux. De plus, il peut être régénéré et réutilisé plusieurs fois avant d'être éliminé. Cette méthode d'élimination est également respectueuse de l'environnement, car elle n'engendre pas

de sous-produits toxiques. Cependant, il est important de prendre en compte la gestion adéquate des résidus de charbon actif utilisé, afin d'éviter toute contamination ultérieure.

Cette expérience vise à évaluer l'efficacité de l'adsorption sur charbon actif pour éliminer le Rouge Congo en mode dynamique, simulant les conditions réelles d'un système de traitement des eaux usées.



Molécule de Rouge Congo

Matériels et Produits :

- Échantillon de charbon actif
- Solution de Rouge Congo à une concentration connue
- Burette de mesure
- Système de filtration en verre ou en acier inoxydable
- Réservoir d'alimentation en solution de Rouge Congo
- Pompe péristaltique
- Chronomètre
- Spectrophotomètre UV-Vis
- Instruments de laboratoire courants (pipettes, béchers, etc.)

Protocole expérimental:

1. Préparation du charbon actif :

- a. Sécher le charbon actif à une température de 110°C pendant 24 heures pour éliminer toute humidité résiduelle.
- b. Tamiser le charbon actif pour obtenir une granulométrie uniforme, généralement entre 0,2 et 1 mm.

2. Préparation de la solution de Rouge Congo :

- a. Préparer une solution mère de Rouge Congo à une concentration connue, par exemple, 100 mg/L.
- b. Préparer des solutions diluées de Rouge Congo en utilisant la solution mère à des concentrations appropriées, par exemple, 10, 20, 30, 40, et 50 mg/L.



Solution Rouge Congo

3. Montage expérimental :

- a. Remplir le réservoir d'alimentation avec la solution de Rouge Congo à une concentration donnée.
- b. Connecter le réservoir d'alimentation à la pompe péristaltique.
- c. Connecter la pompe péristaltique à la burette de mesure.
- d. Connecter la burette de mesure à un système de filtration contenant le charbon actif.
- e. Assurez-vous que tout le système est étanche pour éviter les fuites.

4. Début de l'expérience :

- a. Mettre en marche la pompe péristaltique à une vitesse constante pour assurer un débit constant.
- b. Mesurer le débit de la solution de Rouge Congo qui passe à travers le système de filtration à l'aide de la burette de mesure et chronométrer la durée de l'expérience.
- c. Collecter périodiquement des échantillons de solution à différents intervalles de temps, par exemple, toutes les 15 minutes.

5. Analyse des échantillons :

- a. Mesurer la concentration de Rouge Congo dans les échantillons collectés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis.
- b. Utiliser une courbe d'étalonnage préalablement établie pour convertir les mesures de spectrophotométrie en concentration de Rouge Congo.
- c. Calculer la quantité de Rouge Congo adsorbée par le charbon actif à différents intervalles de temps.

6. Analyse des résultats :

- a. Tracez un graphique de la concentration de Rouge Congo adsorbée en fonction du temps pour obtenir une courbe d'adsorption dynamique.
- b. Calculez la vitesse d'adsorption du Rouge Congo en fonction de la pente de la courbe d'adsorption.
- c. Évaluez l'efficacité de l'adsorption du Rouge Congo en fonction de la quantité adsorbée à différents intervalles de temps.

TP-04: Influence de la température sur l'adsorption de l'acide acétique par le charbon actif en mode statique

Introduction :

L'acide acétique est un composé organique couramment utilisé dans de nombreux domaines, notamment l'industrie alimentaire, la chimie et la pharmacie. Lorsqu'il est présent dans l'eau, l'acide acétique peut présenter une certaine toxicité, bien que sa dangerosité dépende de sa concentration et de la durée d'exposition.

Lorsqu'il est dissous dans l'eau, l'acide acétique se dissocie en ions acétate et en ions hydronium. À faibles concentrations, il peut être présent naturellement dans l'eau, notamment dans les sources d'eau souterraine, les rivières et les lacs. Cependant, des concentrations élevées d'acide acétique peuvent être toxiques pour les organismes vivants, y compris les plantes et les animaux.

Les effets toxiques de l'acide acétique sur les organismes aquatiques peuvent varier en fonction de plusieurs facteurs, tels que la sensibilité de l'espèce, la durée d'exposition, la température de l'eau et le pH. Les concentrations élevées d'acide acétique peuvent altérer la qualité de l'eau et avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques.

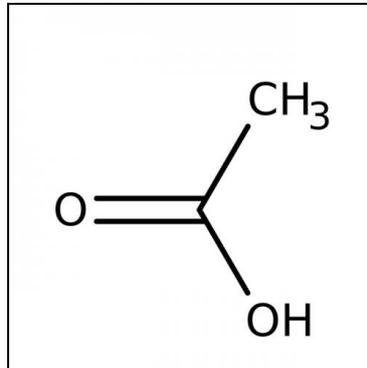
L'un des principaux risques associés à la toxicité de l'acide acétique dans l'eau concerne les effets sur la vie aquatique. Les organismes aquatiques, tels que les poissons, les invertébrés et les algues, peuvent être sensibles à des concentrations élevées d'acide acétique. Cela peut entraîner des dommages aux tissus, des perturbations du métabolisme, des altérations du comportement et, dans certains cas, la mort des organismes exposés.

De plus, l'acide acétique peut avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques en perturbant l'équilibre du pH de l'eau. Les variations importantes du pH peuvent affecter la biodisponibilité des nutriments et des substances essentielles, perturbant ainsi les processus biologiques normaux des organismes aquatiques.

Il convient de noter que les normes de qualité de l'eau établissent des limites réglementaires pour les concentrations d'acide acétique et d'autres substances toxiques afin de protéger la santé humaine et l'environnement. Il est important de surveiller les niveaux d'acide acétique dans l'eau et de prendre des mesures appropriées pour réduire les concentrations si elles dépassent les seuils établis.

L'adsorption est un processus important dans le domaine de la chimie et de la purification des fluides. Le charbon actif est un matériau couramment utilisé pour l'adsorption de diverses substances.

Dans cette expérience, nous examinerons comment la température affecte l'adsorption de l'acide acétique par le charbon actif en utilisant une méthode statique.



Acide acétique

Matériels et Produits :

- Charbon actif
- Acide acétique (concentration requise)
- Flacon en verre avec bouchon
- Bécher en verre
- Thermomètre
- Balance de précision
- Chronomètre
- Étuve ou four
- Pipettes graduées
- Agitateur magnétique (facultatif)

Protocol expérimental :

1. Préparation des échantillons de charbon actif :

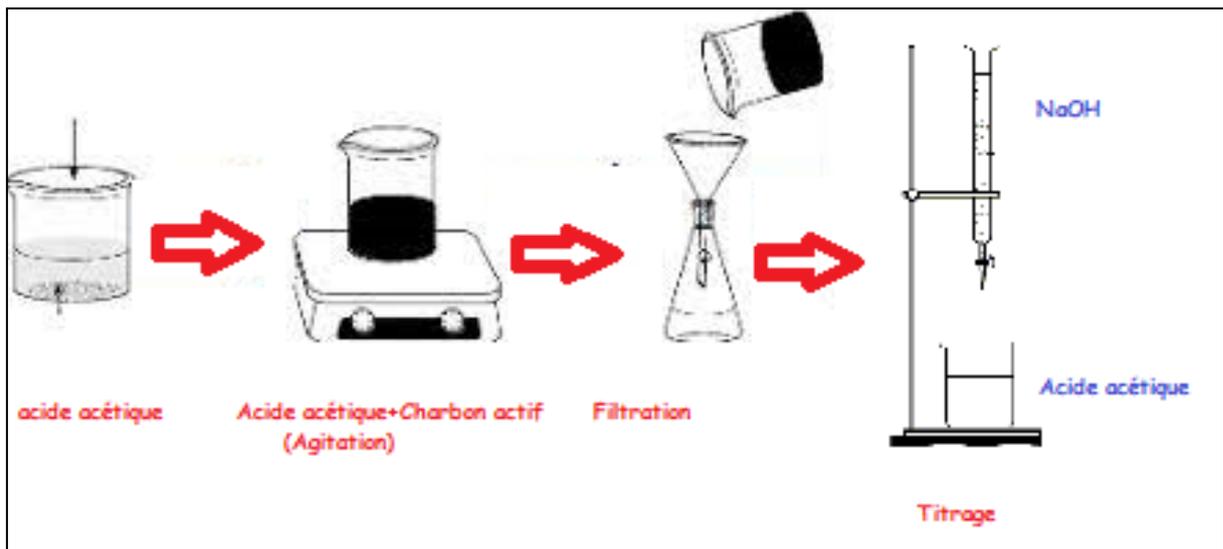
- a. Peser une quantité connue (2g) de charbon actif à l'aide d'une balance de précision.
- b. Placer le charbon actif dans un flacon en verre propre et sec avec un bouchon.

2. Préparation des solutions d'acide acétique :

- a. Préparer une solution d'acide acétique de concentration 2N.
- b. Verser 200 ml de la solution d'acide acétique dans un bécher en verre propre et sec. (Préparer trois béchers avec 200ml d'acide acétique).

3. Expérience d'adsorption :

- a. Placer le bécher contenant la solution d'acide acétique à la température ambiante.
 - b. Ajouter la quantité de charbon actif dans le bécher contenant la solution d'acide acétique.
 - c. Mélanger doucement le mélange avec un agitateur magnétique pendant une durée fixe (30 minutes)
 - d. Laisser le mélange reposer pendant 10 minutes pour permettre l'adsorption.
 - e. Filtrer le mélange pour séparer le charbon actif adsorbé de la solution d'acide acétique.
 - f. Mesurer la concentration d'acide acétique restante dans la solution à l'aide d'un titrage volumétrique.
4. Répéter les étapes 3a à 3f pour chaque température étudiée (25 °C, 35 °C, 45 °C) en utilisant des béchers et des échantillons frais à chaque fois.



Dispositif expérimental

5. Analyse des résultats :

- a) Pour chaque température, calculer la quantité d'acide acétique adsorbée par le charbon actif en soustrayant la concentration d'acide acétique restante de la concentration initiale.

- b) Tracer un graphique de la quantité d'acide acétique adsorbée par rapport à la température.
- c) Analyser les résultats pour déterminer l'influence de la température sur l'adsorption de l'acide acétique par le charbon actif.

Remarque : Assurez-vous de respecter toutes les consignes de sécurité appropriées lors de la manipulation des produits chimiques et de l'utilisation d'appareils de laboratoire.

TP-05 : Étude de l'adsorption de gaz sur du gel de silice

Introduction

L'adsorption de gaz sur le gel de silice est un phénomène important dans de nombreux domaines, notamment en chimie, en industrie et en science des matériaux. Le gel de silice, également connu sous le nom de silice amorphe, est un matériau poreux composé principalement de dioxyde de silicium (SiO_2).

L'adsorption est le processus par lequel des molécules de gaz se fixent à la surface d'un matériau solide, formant une couche d'adsorbats. Dans le cas du gel de silice, les molécules de gaz se fixent sur les sites actifs présents à la surface du matériau. Ces sites actifs peuvent être des groupes fonctionnels présents sur la surface du gel de silice ou des défauts de surface.

L'adsorption de gaz sur le gel de silice dépend de plusieurs facteurs, tels que la nature du gaz, la pression, la température et les propriétés du gel de silice lui-même, tels que sa surface spécifique, sa porosité et sa taille des pores. La surface spécifique élevée du gel de silice lui confère une grande capacité d'adsorption, ce qui en fait un matériau couramment utilisé dans de nombreuses applications, telles que la chromatographie, la séparation des gaz, la purification de l'air et le stockage de gaz.

L'adsorption de gaz sur le gel de silice peut être réversible ou irréversible, en fonction des interactions entre les molécules de gaz et les sites actifs du matériau. Les phénomènes d'adsorption/désorption peuvent être étudiés à l'aide de diverses techniques expérimentales telles que l'analyse thermogravimétrique, la spectroscopie infrarouge et la porosimétrie.

Objectif : Étudier l'adsorption de différents gaz sur du gel de silice et déterminer leur capacité d'adsorption.

Matériels et produits :

1. Gel de silice
2. Gaz d'oxygène
3. Tubes à essai
4. Pompe à vide
5. Manomètre

6. Balance analytique

Mode opératoire :

1. Préparez trois tubes à essai contenant 1g, 2g et 3g de gel de silice.
2. Placez les tubes à essai dans un système de vide connecté à une pompe à vide.
3. Évacuez l'air des tubes à essai en utilisant la pompe à vide pendant une période déterminée (par exemple, 30 minutes) afin d'éliminer l'humidité résiduelle.
4. Fermez hermétiquement les tubes à essai pour empêcher l'air d'y pénétrer.
5. Placez les tubes à essai dans un environnement contenant de l'oxygène O₂
6. Laissez les tubes à essai en contact avec les gaz pendant 1 heure, pour permettre l'adsorption.
7. Retirez les tubes à essai de l'environnement gazeux et pesez-les à l'aide d'une balance analytique pour mesurer la masse du gel de silice après adsorption.
8. Comparez les masses du gel de silice avant et après l'adsorption pour évaluer la Quantité adsorbée du gaz.

Références Bibliographiques

1. Campelo. J.M. and F. Medina Introduction to Chemical Adsorption, 2015, CRC Press
2. Duong D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, 2018, World Scientific Publishing
3. Francis Meunier et Monique Thomas, Adsorption: Équilibres et Cinétiques, (ISBN: 9782743006148), 1995, Editions Tec & Doc
4. François Rouquerol, Jean Rouquerol, Kenneth S.W. Sing, and Phillip Llewellyn. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, and Applications, 2014, Academic Press
5. Gérard Grégoire et Jean-Pierre Le Cloirec, Adsorption sur Charbon Actif: Principes et Applications, (ISBN: 9782743017144) , 2001, Editions Tec & Doc
6. Henri Groult et Marie-Georges Olivier, Adsorption: Équilibres et phénomènes de transport, 2002, Editions Technip
7. Jean Rouquerol, Françoise Rouquerol, et Kenneth S.W. Sing, Adsorption: Du Solide Divisé aux Interfaces, (ISBN: 9782743010749), 1999, Editions Tec & Doc
8. Jean-Claude Maurin et Brigitte Prelot Surfaces et Adsorption" (ISBN: 9782842996310) , 2005, EDP Sciences
9. Jean-Michel Lévêque Adsorption: Concepts et Applications" (ISBN: 9782100553193) , 2002, Dunod
10. Pascal Fongarland et Annie Marc, Adsorption sur les surfaces solides: Fondements et applications, 2011, Editions Tec & Doc
11. Régine Héno et Jean-Paul Canselier, Adsorption sur charbon actif: Principes et applications, 2012, Editions Quae
12. Richard I. Masel, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, 1996, Wiley
13. Roland Pirard et Vincent Roussin, Introduction à l'adsorption, 2013, Editions de l'Université de Liège
14. Yang dong Wang, Adsorption Engineering, 2019, CRC Press