



UNIVERSITE DE BORDJ BOU ARRERIDJ

# Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE : MASTER

**Filière : Chimie**  
**Option : Analyse et contrôle**

**THÈME :**  
**DETECTION DES MICROPOLLUANTS  
ORGANIQUES (PHENOL ET DERIVES)**

**Préparé par :**

**GHERSALLAH Khalil**

Soutenu le : 06/09/2015

**Devant le jury :**

**Président : BAHLOUL AHMED**

**Rapporteur : TENNAH Farid**

**Examineur : BERDJANE KARIMA**

**Examineur : MAGHRAOUI NADJAH**

**Année Universitaire 2014-2015**

# REMERCIEMENTS

*Je remercie du fond du cœur DIEU avant tous, le tout puissant, qui ma a accordé la force, la volonté et le courage afin de mener à bout ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement mon encadreur Mr F. TENNAH pour m'avoir confié ce travail et pour son aide sa patience et sa sympathie, ses encouragements et ses conseils précieux.*

*Je remercie également ma femme pour sa précieuse aide.*

*Je remercie mon amis ABBOU Ameer pour son compréhension et support.*

*Je tiens à remercier monsieur le président et les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail.*

*Je remercie vivement l'ensemble de l'équipe de laboratoire de l'environnement.*

*Enfin à tous ceux et celles qui m'ont soutenu ou encouragés qu'ils y trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Khalil*

# DEDICACE

*A mes chers parents pour leurs affections et amours,*

*A ma Femme qui a été toujours là pour me donner les conseils et pour m'encourager le long de mes études avec tout son amour sur tous mon fils*

*Idris.*

*A mes frères et sœurs pour leurs encouragements et leurs soutiens.*

*A tous mes amis.*

*A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.*

## LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	16
Figure I-2 : Couche octaédrique.....	22
Figure I-3 : Couche tétraédrique.....	22
Figure I-4 : Charbon actif.....	30
Figure I-5 : Les différents types d'isotherme de langmuir en phase aqueuse.....	35
Figure II-1 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS.....	41
Figure II-2 : Cellule du polarographe .....	46
Figure II-3 : Evolution du potentiel appliqué à l'électrode de travail eu cours du temps pour la polarographie impulsionnelle normale	50
Figure II-4 : Evolution du potentiel appliqué à l'électrode de travail eu cours du temps pour la polarographie impulsionnelle différentielle	50
Figure II-5 : Représentation d'une courbe intensité-potentiel en DPP.....	51
Figure II-6 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.....	54
Figure II-7 : Schéma d'une colonne remplie.....	55
Figure II-8 : Schéma d'une colonne capillaire.....	57
Figure II-9 : Schéma d'un détecteur FID.....	59
Figure II-10 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X.....	61
Figure II-11 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et d'un cristal	62
Figure III-1 : Spectre UV-vis de phénol.....	67
Figure III-2 : Zoom du spectre UV-Visible de phénol.....	67
Figure III-3 : Spectre UV-VIS de phénol à différentes concentrations.....	68
Figure III-4A : Droite d'étalonnage de phénol à pH=3.....	69
Figure III-4B : Droite d'etalonnage de phénol à pH=8.....	70
Figure III-5 : Droite d'étalonnage de phénol à pH=12.....	71
Figure III-6 : Spectre UV-vis d'eau ONA à la sortie pH=3.....	72
Figure III-7 : Spectre UV-vis d'eau ONA à la sortie pH=8.....	72
Figure III-8 : SpectreUV-vis d'eau ONA à la sortie pH=12.....	73
Figure III-9 : Spectre UV-vis d'eau de barrage à pH=3.....	73
Figure III-10 : Spectre UV-vis d'eau barrage à pH=8.....	74
Figure III-11 : Spectre UV-vis d'eau de barrage à pH=12.....	74
Figure III-12 : Polarogramme de p-nitrophénol.....	76
Figure III-13 : Polarogramme de p-nitrophénol à différentes concentrations.....	77
Figure III-14 : Droite d'etalonnage de p-nitrophénol.....	78
Figure III-15 : Polarogramme de l'eau de barrage.....	78
Figure III-16 : polarogramme de la station ONA.....	79
Figure III-17 : Chromatogramme de phénol .....	80
Figure III-18 : Courbe d'etalonnage de phénol .....	81
Figure III-19 : Spectre infrarouge FTIR de l'argile brute.....	82
Figure III-20 : Spectre infrarouge FTIR de charbonactif .....	83
Figure III-21 : Spectre UV-vis d'adsorption de phénol sur l'argile .....	85
Figure III-22 : Variation d'adsorption en fonction de masse et de temps d'agitation.....	86
Figure III-23 : Quantité de phénol adsorbée par unité de masse de charbon actif à pH=4.....	87
Figure III-24 : Quantité de phénol adsorbée par unité de masse de charbon actif à pH=10.....	88

Figure III-25 : Isotherme d'adsorption de phénol.....	89
Figure III-26 : Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption de phénol sur charbon actif :Langmuir	90
Figure III-27 : Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption de phénol sur charbon actif :Freundlich...	91

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Classification des métaux traces.....	6
Tableau I-2 : Caractéristiques physico-chimiques des métaux lourds.....	8
Tableau I-3 : Caractéristiques physiques de phénol.....	10
Tableau I-4 : Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	17
Tableau II-1 : Synthèse des principales techniques polarographiques utilisées.....	52
Tableau III-1 : Préparation des solutions de phénol à pH=8.....	66
Tableau III-2 : Etalonnage de phénol à pH=3.....	69
Tableau III-3 : Etalonnage de phénol à pH=8.....	69
Tableau III-4 : Etalonnage de phénol à pH=12.....	70
Tableau III-5 : Etalonnage de p-nitrophénol.....	76
Tableau III-6 : Temps de rétention de phénol.....	81
Tableau III-7 : Adsorption de phénol sur l'Argile.....	84
Tableau III-8 : Quantité de phénol adsorbée par unité de masse de charbon actif à pH=4.....	87
Tableau III-9 : Quantité de phénol adsorbée par unité de masse de charbon actif à pH=10.....	87
Tableau III-10 : Constantes de transformée linéaire de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de phénol	91

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
Introduction.....	2
I.1.La pollution.....	2
I.1.1.Définition de la pollution.....	2
I.1.2.Classification des pollutions.....	3
I.1.2.1.En fonction de la nature de la pollution.....	3
I.1.2.2.En fonction de l'origine de la pollution.....	3
I.1.2.3.En fonction des effets toxiques et de la nocivité sur le milieu naturel et la santé humaine	3
I.1.2.4.En fonction du type de pollution .....	4
I.2.Les micropolluants.....	4
I.2.1.Définition.....	4
I.2.2.Types des micropolluants.....	4
I.2.2.1.Micropolluants inorganiques.....	5
I.2.2.2.Les polluants organiques.....	8
I.3.Les phenols.....	9
I.3.1.Définition.....	9
I.3.2.Origine et composition.....	9
I.3.3.Propriétés physiques et chimiques.....	10
I.3.4.Dérives phénoliques.....	12
I.3.5.Pollutions par les dérivés phénoliques.....	13
I.4.Toxicité par le phenol.....	14
I.4.1.Toxicité sur l'homme.....	14
I.5.l'adsorption.....	15
I.5.1.Définition de l'adsorption.....	15
I.5.2.Nature de l'adsorption.....	16
I.5.3.Spécificité de l'adsorption.....	17
I.5.4.Nature du solide .....	18
I.5.6.Nature du soluté.....	19
I.6.Les adsorbants .....	20
I.6.1.Les argiles.....	21
I.6.2.Le charbon actif .....	29
I.6.3.Les facteurs influençant l'adsorption.....	32
I.6.4.Les isothermes d'adsorption.....	34
I.6.4.1.Isotherme de LANGMUIR.....	34
I.6.4.2.Isotherme d'adsorption de Freundlich .....	36
I.6.5.Les applications de l'adsorption.....	37
<b>CHAPITRE II : METHODES D'ETUDE</b>	
Introduction.....	39
II.1.Méthodes spectrophotométriques.....	39
II.1.1.La spectrophotométrie UV-VIS.....	39
II.2.Méthodes électrochimiques.....	42
II.2.1.La polarographie.....	42

II.2.1.1.Principe.....	43
II.2.1.2.Le polarographe.....	45
II.2.1.3.Les électrodes.....	46
II.2.1.4.Modes de polarographie.....	47
A.Le mode DME (Dropping Mercury Electrode).....	47
B.Le mode SMDE (Static Mercury Drop Electrode) .....	48
C.Le mode HMDE ( Hanging Mercury Drop Electrode).....	48
II.2.1.5.Les différentes techniques polarographiques.....	48
A.La polarographie conventionnelle.....	49
B.La polarographie impulsionnelle normale et impulsionnelle différentielle.....	49
C.La redissolution (stripping) anodique ou cathodique.....	52
II.    3.Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	53
II.3.1.Principe et appareillage .....	53
II.3.2.Application à l'analyse chromatographique.....	60
II. 4.Caractérisations de l'adsorbant.....	61
II.4.    1.La spectrophotométrie infrarouge.....	61
II.4.2.Diffraction de rayons-X (DRX).....	61

### **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Introduction.....	63
III.    1.Matériels et produits.....	63
III.2. Spectrophotométrie UV-vis .....	66
III.2.1.Protocol.....	66
III.2.2.Spectres UV-vis de phénol .....	67
III.2.3. Droites d'étalonnages.....	68
III.2.4.Applications.....	71
III.    3.Polarographie.....	75
III.3.1.Protocol.....	75
III.3.2.Polarogramme de p-nitrophénol.....	76
III.3.3.Polarogrammes.....	77
III.3.4.Droites d'étalonnages.....	78
III.3.5.Applications.....	78
III.    4.Chromatographie en phase gazeuse .....	79
III.4.1.Protocol .....	79
III.4.2.Chromatogramme de phénol.....	80
III.4.3.Etalonnage.....	81
III.    5.Suivi de l'adsorption de phénol par UV-VIS.....	82
III.5.1.Caractérisation des adsorbants.....	82
a).L'argile.....	82
b).Charbon actif.....	83
III.5.2.L'argile.....	84
III.5.3.Le charbon actif.....	85
III.    6.Modélisation.....	86
III.6.1.Cinétique d'adsorption de phénol.....	86
III.6.2.Isothermes d'adsorption.....	88

### **CONCLUSION GENERALE**

### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



# Introduction générale

## INTRODUCTION GENERALE

Il est difficile d'imaginer une société moderne sans les avantages des produits chimiques et les industries. Pharmaceutiques, chimiques, des produits pétrochimiques, des produits agrochimiques, et des produits chimiques de consommation contribuent tous à nos modes de vie modernes.

Cependant, avec la montée de la fabrication et utilisation de produits chimiques est venu augmenter la sensibilisation du public et des préoccupations concernant la présence de produits chimiques dans l'environnement. Il y a une distinction importante entre la présence de produits chimiques dans l'environnement (contamination) et de la pollution. Bien que ces termes ont tendance à être utilisé de la même façon dans le langage courant et le journalisme, dans les domaines scientifiques, il y a un large consensus que le terme «contamination» doit être utilisé si le produit chimique est présent dans un échantillon donné avec aucune preuve de préjudice et de «pollution» utilisé dans les cas où la présence de la substance chimique est à l'origine du mal. Les polluants sont donc des produits chimiques nocifs pour l'environnement [1].

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres, incluant la partie bibliographique et expérimentale

- Le premier chapitre, la revue bibliographique est relative à la description des polluants, les types des micropolluants et leurs toxicités, ainsi aux types des adsorbants, paramètres et modèles de l'adsorption.
- Le deuxième chapitre, une attention particulière est portée aux méthodes spectrophotométriques (la spectrophotométrie UV-VIS, la spectrophotométrie infrarouge), les méthodes électrochimiques (la polarographie, la DPP), les méthodes chromatographiques (CPG).
- Le troisième chapitre, est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux et des conditions opératoires utilisés dans ce mémoire, puis nous exposerons et nous commenterons les résultats expérimentaux essentiels concernant l'étude de phénol et ses dérivés puis de leurs caractérisations dans différentes conditions.
- En fin, Nous avons résumé les principaux résultats d'étude dans une conclusion générale.

# Chapitre I

## INTRODUCTION

L'eau, indispensable au maintien de la vie est l'un des corps chimiques les plus essentiels de notre planète. C'est un excellent solvant capable de dissoudre un grand nombre de composés solides ou gazeux.

L'évolution spectaculaire que connaît l'environnement urbain et industriel pose de nos jours un véritable problème de pollution de l'eau. La pollution de l'environnement est devenue l'un des problèmes fondamentaux du monde, elle s'est aggravée ces dernières années avec le développement industriel (les industriels rejettent un bon nombre de substances qui polluent nos rivières et nos nappes) la croissance démographique (les besoins en eau des populations augmentent avec l'augmentation du nombre de populations générant ainsi une production accrue des déchets domestiques) la propagation des activités agricoles (utilisant les produits phytosanitaires).

La pollution de l'eau suscite une inquiétude croissante dans le monde d'autant plus que la rareté de l'eau se fait de plus en plus sentir ; faisant de cette matière indispensable à la vie une denrée rare dont bon nombre de pays dans le monde en manque cruellement [2].

### I.1. LA POLLUTION

#### I.1.1. Définition

Il est difficile de donner une définition précise du terme « pollution » tant il peut s'appliquer à différentes situations. La pollution à l'origine est une profanation, une souillure et par extension une dégradation de la Nature par l'Homme [2]. C'est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a des causes naturelles (volcans, orages, tremblements de terre, etc.)[4].

Plusieurs définitions ont été proposées pour le terme « pollution », parmi lesquelles :

#### Définition de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS)

En 1961 l'OMS a donné la définition relative à la pollution des eaux douces « Un cours d'eau est considéré comme étant pollué si la composition ou l'état de ses eaux sont directement ou indirectement modifiés du fait de l'activité de l'homme dans une mesure telle que celles-ci se prêtent

moins facilement à toutes les utilisations auxquelles elles pourraient servir à leur état naturel, ou certaines d'entre elles ».

Cette définition inclut aussi bien les modifications des propriétés physiques, chimiques, biologiques que thermiques des eaux réceptrices et susceptibles de contribuer à leur dégradation, et par la même occasion à leur possibilité d'utilisation : alimentation des agglomérations urbaines, activités agricoles et industrielles, pêche, navigation, agrément de la population ... [4]

### **I.1.2. Classification des pollutions**

Plusieurs classifications ont été adoptées en fonction de différents critères :

#### **I.1.2.1. En fonction de la nature de la pollution [3]**

**a) Pollutions diffuses :** C'est un ensemble de perturbations dues à l'homme affectant une partie ou la totalité de la biosphère. Ces perturbations peuvent entraîner un changement global. A l'encontre des pollutions ponctuelles qui n'ont en général qu'un effet limité, ces pollutions même peu intenses agissent sur l'ensemble de la surface d'alimentation et touchent une grande partie de la biosphère. On peut citer comme exemples de pollution diffuse l'infiltration des pesticides et des engrais dans des terres agricoles.

**b) Pollutions localisées ou ponctuelles :** Ce sont des pollutions qui sont relativement localisées à un seul endroit.

#### **I.1.2.2. En fonction de l'origine de la pollution [3]**

- Pollutions d'origine urbaine : Due principalement aux rejets domestiques et est liée aux grandes concentrations urbaines.
- Pollutions d'origine industrielle : Liée au développement de l'industrie et aussi variée que les activités industrielles elles-mêmes.

Pollutions d'origine agricole : Due aux insecticides, pesticides, fongicides, engrais chimiques ou naturels utilisés pour la production agricole.

#### **I.1.2.3. En fonction des effets toxiques et de la nocivité sur le milieu naturel et la santé humaine**

**Pollutions toxiques :**

D'une manière générale, elle est due aux rejets industriels renfermant des produits toxiques d'origine minérale (métaux lourds, cyanures, sulfures) ou organique (composés phénolés, hydrocarbures, pesticides) qui provoquent la mort de tous les êtres vivants en particulier les poissons à des concentrations très faibles ( $\leq 1\text{mg/l}$ ) [5].

Pollutions particulières : Due à des matières en suspension qui provoquent des dépôts et des envasements et une augmentation de la turbidité de l'eau.

Pollutions organiques : Principalement due aux eaux usées domestiques et industrielles renfermant des matières organiques non toxiques en elles-mêmes mais dont la dégradation par voie bactérienne consomme l'oxygène dissous dans les cours d'eau entraînant ainsi la mort des poissons par asphyxie [5].

Pollutions microbiologiques : Proviennent des eaux urbaines renfermant des germes pathogènes et des virus dangereux pour l'homme et pour les animaux [6].

Pollutions radioactives : Elle est occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouvent sa source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ses formes [7].

#### **I.1.2.4. En fonction du type de pollution**

Pollutions physiques : Plusieurs types de pollution à caractère physique tel que la pollution mécanique, thermique, radioactive, etc.

Pollutions chimiques : dans le cadre de notre travail pratique, nous allons nous intéresser particulièrement à la pollution chimique. D'où l'intérêt de développer exhaustivement la détection des micropolluants organiques dans l'eau.

## **I. 2.LES MICROPOLLUANTS**

### **I.2.1. Définition**

Un micropolluant est un polluant présent à faible concentration dans l'environnement. La plupart des micropolluants appartiennent au groupe des polluants xénobiotiques caractérisés par des effets toxicologiques importants même s'ils sont à des concentrations très faibles [8].

### **I.2.2. Type des micropolluants**

Les micropolluants sont souvent classés par familles chimiques :

### I.2.2.1. Micropolluants inorganiques

#### ▪ Les métaux lourds

Un métal est un élément chimique qui peut former des liaisons organométalliques, perdre des électrons pour former des cations (ions positifs) ou former des liaisons ioniques dans le cas des alcalins. Un métal est une matière issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. Les métaux lourds sont solides à température ordinaire, exception faite au mercure qui est liquide et ils peuvent se combiner avec l'oxygène pour former des oxydes basiques ou avec de l'hydrogène pour former des hydrures. Ce sont des éléments dont la concentration dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1% [9].

Le terme « métaux lourds » utilisé pour représenter les éléments dont la masse volumique est supérieure ou égale à 5 g/cm<sup>3</sup> a été abandonné car il n'a ni fondement scientifique ni juridique ; il est remplacé aujourd'hui par « Eléments Traces Métalliques (ETM) » [10].

Dans les études environnementales, les ETM sont souvent qualifiés de toxiques ; néanmoins à de faibles concentrations certains d'entre eux sont des oligoéléments indispensables pour l'organisme vivant.

#### ▪ Classifications des éléments traces métalliques :

Les éléments traces métalliques peuvent être soit des métaux naturels (Pb, Zn, Cd), soit des métalloïdes (éléments combinant certaines caractéristiques du métal et d'autres caractéristiques non métalliques (As, B, Se)) soit des non métaux (N, F, Cl.).

Tableau I.1 : Classification des éléments traces métalliques .

Alcalino-Alcalins terreux			Eléments de transition															
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	
1	H																He	
2	Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>											B	C	N	O	F	Ne
3	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>											Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	P	S	Cl	Ar
4	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	V <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr <sup>2+</sup>	Y	Zr <sup>4+</sup>	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La <sup>3+</sup>	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au <sup>3+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Tl <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															

-----> Série Irving-Williams ----->  
Mn<sup>2+</sup> < Fe<sup>2+</sup> < Co<sup>2+</sup> < Ni<sup>2+</sup> < Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup>

**Metaux de type A « forts » :** configuration électronique inerte, faible polarisation  
ligands préférés : F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
fonctions carboxyl, carbonyl, alcool, phosphodiester...

**Metaux de transition**  
ligands préférés : Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, RNH<sub>2</sub>  
amines II- III, =N-, -CO-N-R

**Metaux de type B « faibles » :** faible électronégativité  
ligands préférés : H<sup>+</sup>, I<sup>-</sup>, R<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CO, S<sup>2-</sup>, RS<sup>-</sup>, R<sub>2</sub>S, R<sub>3</sub>As  
fonctions thiol, (di)sulfite, amine I...

▪ **Origines et utilisations de quelques métaux a) Le cadmium**

Le cadmium est un élément naturel présent dans certains minerais en particulier le zinc sous forme d'impuretés. C'est un sous-produit de l'industrie du zinc et du plomb auxquels il est étroitement associé dans la nature. En raison de ses propriétés physicochimiques, le cadmium a été utilisé de façon répandue pour la fabrication de pigments (jaune et rouge de cadmium), de stabilisants, d'alliages et surtout pour la production de batteries rechargeables nickelcadmium [14].

**b) Le plomb**

Le plomb est un métal lourd se trouvant naturellement dans l'environnement (érosion des roches plombifères) et qui a de nombreux usages industriels [15]. Avec des propriétés



mécaniques remarquables (malléabilité, ductilité...), le plomb a été utilisé pour l'élaboration de canalisations. On le retrouve dans les produits de consommation (fournitures d'artistes, pigments, fixation et ornements des vêtements, etc.), dans les accumulateurs et les batteries, les peintures, carburants pour moteur et comme antidétonant [16].

#### c) *Le cuivre*

C'est un métal malléable et ductile d'une riche couleur. Il est présent dans la nature à l'état pur et dans des minerais de chalcopryrite ( $\text{CuFeS}_2$ ), de chalcosine ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) et de cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Il est utilisé en métallurgie dans la fabrication des alliages comme le bronze (avec l'étain) ; laiton (avec le zinc) ; etc. Il entre dans la fabrication des tissus, des peintures marines comme les laques anticorrosives, des conducteurs et fils électriques, des appareils et tuyaux de plomberie, des pièces de monnaie et des ustensiles de cuisine. Il est aussi connu pour ses propriétés fongicides, insecticides et autres [17].

#### d) *Le zinc*

Le zinc un oligoélément essentiel pour la vie. Le zinc dans la nature émane de l'érosion de gisements primaires. Les principaux minéraux contenant du zinc sont les suivants : blende, wurtzite, smithsonite, calamine, willémitte, zincite [18].

Il est principalement utilisé comme revêtement de protection contre la rouille (galvanoplastie, métallisation, traitement par immersion). Il entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze). Il constitue un intermédiaire dans la fabrication d'autres composés de zinc et sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique [19].

#### e) *Le fer*

Le fer classé quatrième élément de la croûte terrestre y est largement répandu. Ses principaux minerais sont l'hématite, la magnétite, la limonite, la sidérite et les pyrites [20].

Il s'emploie largement dans la métallurgie et ses utilisations secondaires dans la chimie sont très variées. Le fer est utilisé dans les matériaux de construction, les alliages et les tuyauteries des systèmes de distribution d'eau. L'oxyde de fer est utilisé en tant que pigment dans les peintures et les plastiques. Le fer est aussi intégré dans les aliments pour le traitement des anémies et en tant que anticoagulant dans les usines de traitements d'eau [21].

En agriculture, il est commercialisé sous forme de sulfates de fer et est utilisé pour la destruction des mousses. En solution, il peut exister sous deux états d'oxydation Fe (II) et le Fe(III).

**Tableau I.2 :** Caractéristiques physicochimiques des éléments traces métalliques [13].

Métaux					
Paramètres	Cadmium <sup>19,20</sup>	Cuivre <sup>21,22</sup>	Fer <sup>23</sup>	Plomb <sup>24</sup>	Zinc <sup>25</sup>
	Métal blanc argenté	Métal de couleur riche ductile et malléable	--	Métal brillant très mou très malléable et ductile	Métal blanc bleuâtre brillant
Symbole chimique	Cd	Cu	Fe	Pb	Zn
Masse atomique	112,4g	63,55 g	55,85g	207,2g	65,38g
Masse volumique	8,65 g/cm <sup>3</sup>	8,9 g/cm <sup>3</sup>	7,8 g/cm <sup>3</sup>	11,34 g/cm <sup>3</sup>	7,14 g/cm <sup>3</sup>
Point d'ébullition	765°C à 100Kpa	2580°C	1536°C	1755°C	907°C
Point de fusion	320,9°C	1083°C	2750°C	325°C	419,6°C
Solubilité	HNO <sub>3</sub> dilué+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré	Attaqué par des acides oxydants	--	Dans l'eau à l'exception de : Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> et Pb (CH <sub>3</sub> -COO) <sub>2</sub>	Acides minéraux avec formation d'hydrogène
Principaux dérivés	CdCl <sub>2</sub> , Cd (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CdSO <sub>4</sub>	Cu(COOH) <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CuSO <sub>4</sub>	FeO, FeCl <sub>2</sub> , FeSO <sub>4</sub>	PbO, PbCrO <sub>4</sub> , Pb (C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COO) <sub>2</sub>	ZnO, ZnSO <sub>4</sub> , ZnCl <sub>2</sub>
Autres	Résistance à la corrosion	--	--	--	--

### I.2.2.2. Les polluants organiques

Les matières organiques fermentescibles (MOF) constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires, en particulier). La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune, parmi les micropolluants organiques on trouve le phénol et ces dérivés.

### I.3. LES PHENOLS

#### I.3.1. Définition

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés poly hydroxyles sont appelés polyphénols. Rappelons que chez les alcools le groupe OH est lié à un atome de carbone saturé. Les phénols dérivés du toluène sont appelés crésols [22].

Le phénol est un produit de synthèse. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique ( $VME = 19 \text{ mg.m}^{-3}$ ) qui provoque des brûlures graves sur la peau. Il doit être manipulé en utilisant des gants et des lunettes de protection. Ses solutions (acide phénique) ont été parmi les premiers antiseptiques utilisés en médecine (Lister 1867). On l'utilise dans l'industrie comme réactif de base dans la synthèse du cyclohexanol dont la coupure oxydante conduit au Nylon 6,6.

#### I.3.2. Origine et composition

Les phénols et des crésols sont les principaux composés phénoliques. Mais il convient également de mentionner le thymol, les naphthols, la phénolphtaléine, le trichlorophénol et le pentachlorophénol. Les composés naturels tels que la pyrocatechine, le gayacol et leurs dérivés. L'un des dérivés de la pyrocatechine, l'adrénaline, est bien connu. Le phénol est présent à l'état naturel dans le bois et les aiguilles de pin, dans l'urine des herbivores (sulfate phénolique) et dans le goudron de houille. Les phénols monovalents forment dans la nature de nombreuses substances odorantes (par exemple vanille, thymol dans le thym, carvacrol, zingivérone dans le gingembre, aldéhyde salicylique). Parmi les phénols polyvalents de synthèse, l'hexachlorophène est particulièrement toxique. Le phénol est obtenu par distillation du goudron de houille (sel. RÖMPP 1983, 1 t de houille permet d'obtenir environ 0,25 kg de phénol). Cependant, la méthode de synthèse qui prévaut à l'heure actuelle est la dissociation de l'hydro peroxyde de cumène, avec comme sous-produit l'acétone. Le phénol est aussi parfois produit à partir du benzène en passant par l'acide sulfonique de benzène ou par le chlorobenzène. Des émissions sont produites par la combustion incomplète d'essence et de goudron de houille, dans les effluents des cokeries ainsi que sous la forme de métabolites dans la photolyse du benzène et du chlorobenzène [23].

### I.3.3. Propriétés physiques et chimiques

#### a) Propriétés physiques :

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois âcre et douceâtre, en présence d'impuretés d'eau ou de lumière le phénol se teinte en rose ou rouge, à 25°C le phénol est modérément soluble dans l'eau environ 80 g /l il est en toute proportion à partir de 65°C. Il est également très soluble dans nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes : [27]

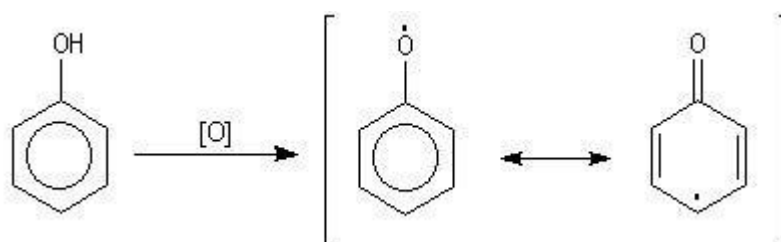
**Tableau I-3 : Caractéristiques physiques de phénol**

Masse molaire	94,11
Point de fusion	40,9°C
Point d'ébullition	181,8°C
Densité	1,07
Viscosité dynamique	3,44 mPa.s
Densité de vapeur (air=1)	3,24
Pression de vapeur	0,2hPa à 20°C 3,5 hPa à 50°C 54 hPa à 100°C
Coefficient de partage	1,47
Point d'éclair en coupelle fermée	79°C
Température d'auto-inflammation	715°C
Limites d'explosivités dans l'air (% en volume)	
Limite inférieur	1,7 %
Limite supérieur	8,6 %

## b) Propriétés chimiques

### ▪ L'oxydation :

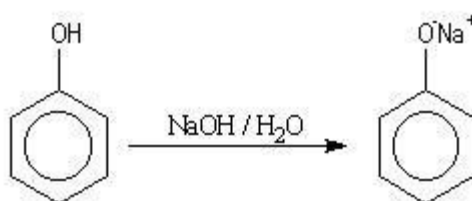
L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous l'action de très nombreux oxydants :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{O}_2$ , etc. symbolisés par [O]. Elle conduit à la formation de radicaux phénoxyes relativement stables, qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie. C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés) l'abri de l'air [22].



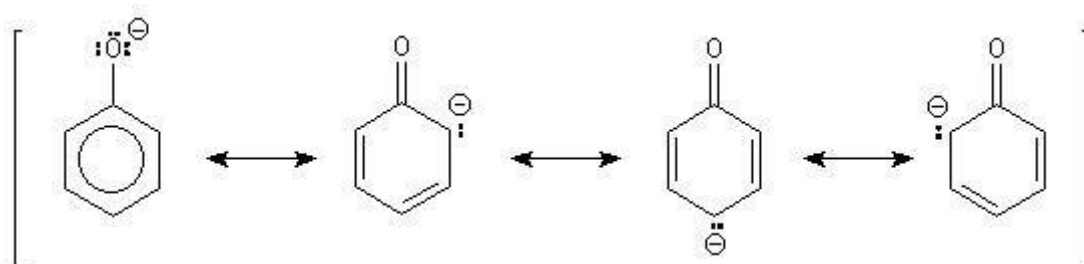
Comparons les  $\text{pK}_a$  des couples phénol/phénolate et cyclohexanol/cyclohexanolate :

Couple	PhOH/PhO <sup>-</sup>	CyOH/CyO <sup>-</sup>
$\text{pK}_a$	9,9	18

Le phénol est donc environ cent millions de fois plus acide que le cyclohexanol. Il est déprotoné de façon quantitative par la soude ( $\text{pK OH}^-/\text{H}_2\text{O} = 14$ ) pour donner une solution de phénolate de sodium.

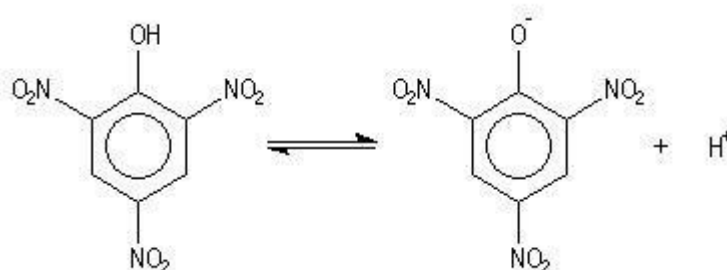


D'une façon générale, les phénols sont beaucoup plus acides que les alcools. La charge négative dispersée dans le cycle, est mieux supportée par la structure et la stabilisation qui en résulte est à l'origine de la diminution de la basicité. On peut rendre compte de cette propriété en écrivant les formes mésomères suivantes :



Les charges négatives apparaissent sur les atomes de carbone en position ortho et para. L'acidité est accrue par la présence de groupes attracteurs sur le cycle.

Le 2, 4, 6-trinitrophénol est un acide quasiment fort pour lequel le  $pK_a$  du couple vaut 0,8. Son nom d'acide picrique témoigne de cette propriété.



Classiquement, on interprète l'accroissement de stabilité de la base conjuguée par la résonance du doublet non liant de l'oxygène avec le cycle aromatique substitué par les groupes nitro attracteurs inductifs et mésomères.

Puisqu'il s'agit d'acidité relative à un solvant donné en l'occurrence l'eau et non d'acidité en phase gazeuse, il faut faire attention que la solvation joue ici un rôle très important et il faut tenir compte de la solvation différente de l'acide et de sa base conjuguée.

#### ▪ Basicité

Les Phénols sont des bases beaucoup plus faibles que les alcools :  $pK_a(\text{PhO}^+\text{H}_2/\text{PhOH}) = -7$ . On peut l'interpréter par une protonation de l'oxygène beaucoup plus difficile que chez les alcools du fait de la délocalisation du doublet [22].

#### I.3.4.Derives phénoliques

Les dérivés phénoliques sont rencontrés dans divers domaines, et sont utilisés comme désinfectants (savons, huiles de coupes), pour la fabrication de parfums, d'agents de conservation et d'herbicides, intermédiaire en synthèse organique pour la préparation des résines phénoliques et produits phytosanitaires et antioxydants. Ils interviennent aussi dans l'industrie textile comme produit de lavage. Leur utilisation comme herbicides peuvent provoquer une contamination des eaux de surface par ruissellement.

### **I.3.5. Pollutions par les dérivés phénoliques**

Les dérivés phénoliques même décomposés suite à leur dégradation, constituent une source de pollution diffuse touchant l'environnement dans son ensemble Le milieu aquatique :

Les dérivés phénoliques sont plus lourds que l'eau et tendent à se déposer. Ils se dissolvent lentement et, même dilués, ils continuent à former des solutions toxiques.

- **L'atmosphère :**

Un fort échauffement entraîne la formation de mélanges explosifs qui, étant plus lourds que l'air, rampent à la surface du sol. Pour cette raison, les dérivés phénoliques ne peuvent migrer vers les couches supérieures de l'atmosphère et sont généralement lessivés par les précipitations. Ceci peut entraîner une pollution des eaux souterraines à proximité de sources importantes d'émissions. La plupart des dérivés du phénol font l'objet d'une dégradation photochimique.

- **Les sols :**

Dans le sol, les dérivés phénoliques subissent une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité, ce qui favorise davantage leur diffusion et la pollution en profondeur. Cependant, leur accumulation est possible dans certains sols riches en minéraux argileux, car ils ont une forte affinité pour l'oxyde d'aluminium.

## I.4. TOXICITE PAR LE PHENOL

### I.4.1. Toxicité sur l'homme

Actuellement on ne dispose pas assez d'observations, compte tenu des résultats expérimentaux disponibles, il faut considérer de façon générale que ces substances phénoliques exercent différents effets biologiques. Cependant on distingue diverses toxicités : Les intoxications peuvent se produire par ingestion, inhalation ou lors de projections du produit sur de grandes surfaces de peau.

#### ❖ La toxicité aiguë

Les signes les plus importants sont rapportés lors d'ingestions (même accidentelles) où l'on peut noter, après une phase de latence de l'ordre de 20 à 30 minutes, des troubles digestifs liés à l'effet caustique du produit (brûlures bucco-oesophagiennes, douleurs abdominale et rétrosternale, nausées, vomissements), puis une atteinte systémique avec des troubles neuromusculaires (coma, myoclonies, convulsions), cardio-vasculaires (hypotension et bradycardie) et dans certains cas, une méthémoglobinémie, une acidose métabolique et une coagulopathie de consommation. Ultérieurement, ces cas peuvent se compliquer d'une cytolysé hépatique, d'une nécrose tubulaire rénale (par action directe ou par précipitation de myoglobine dans les tubules) et d'œdème aigu du poumon parfois retardé.

En raison de la faible tension de vapeur des dérivés phénol, il est rare que les concentrations atmosphériques soient assez fortes dans l'industrie, sauf en cas de travail sur le produit à température élevée, pour provoquer des atteintes graves. Des volontaires exposés à  $6\text{mg}/\text{m}^3$  se sont plaints d'une sécheresse des muqueuses respiratoires, d'une constriction nasale et d'une irritation de la gorge. Localement, les dérivés phénoliques ont une action caustique sur la peau et les muqueuses. Sur la peau, les lésions, au début douloureuses, deviennent ensuite indolentes. Les tissus touchés ont un aspect blanchâtre, épaissi et ridé, puis ils prennent un aspect noirâtre ou brun signant la nécrose.

Sur l'œil, on peut observer une conjonctivite et une kératite avec parfois une réduction séquellaire de l'acuité visuelle. L'importance des troubles est liée à la concentration de la solution et à la rapidité du lavage oculaire.



### ❖ La toxicité chronique

Une absorption prolongée de faibles quantités de dérivés phénols à travers la peau ou par voie respiratoire peut provoquer, à terme, une intoxication systémique : les troubles fonctionnels consistent essentiellement en céphalées, nausées, dysphagie, hyper salivation, diarrhée, anorexie, hypertension, tremblements. Le pronostic est réservé lorsque surviennent des lésions hépatiques, rénales ou pancréatiques. Localement des dermatoses peuvent survenir par contact répété avec des solutions de crésols faiblement concentrées (jusqu'à moins de 0,1% pour certains sujets hypersensibles). Ces lésions peuvent aboutir à de nécroses tissulaires et exceptionnellement, à des troubles de pigmentation (ochronose) intéressant la peau, la sclérotique, le nez, les oreilles et certains tissus fibreux.

Généralement, l'effet organoleptique des phénols halogénés (odeur et goût) permet d'éviter les lésions faisant suite à une ingestion par voie orale [23].

## I.5.L'ADSORPTION

### I.5.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës :

Gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et, pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

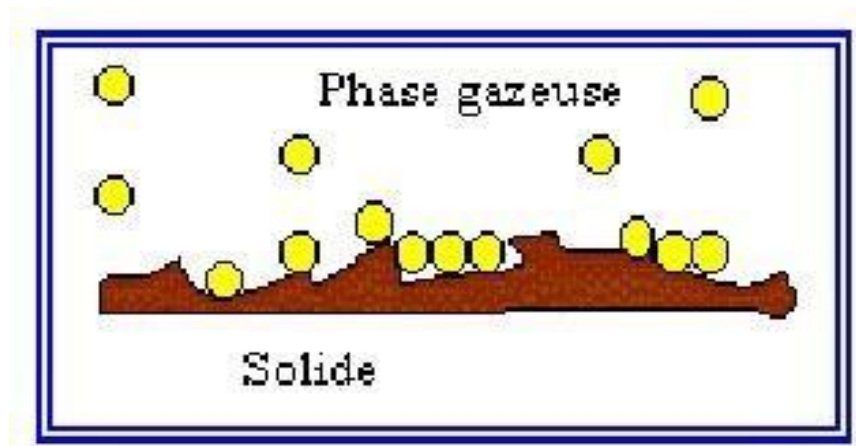
Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute,

pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant.

Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.



**Figure-I-1** : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces.

Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. L'eau est alors considérée comme une solution diluée pour laquelle se produira une adsorption préférentielle d'un soluté par rapport aux autres solutés du mélange. Ces phénomènes d'adsorption par les solides présentent un caractère universel et sont dus à des forces d'interaction essentiellement physiques.

### **I.5.2. Nature de l'adsorption**

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

#### **a) L'adsorption chimique**

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs

d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol. D'après WEBER [16], l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon.

### b) L'adsorption physique

Dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide dû à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "VAN DER-WAALS". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation ; en effet PURI [17] l'a bien montré lors de l'adsorption du phénol et du paranitrophénol ( $C_6H_4OHNO_2$ ) sur charbon actif.

Le tableau-2 présente les différences entre les deux types d'adsorption.

**Tableau I-4 :** Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Conduit tout ou à plus une monocouche

### I.5.3. Spécificité de l'adsorption

L'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté ; le solvant peut avoir éventuellement une influence. Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbantes vis à vis

d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées. La question se pose donc de justifier cette spécificité, d'expliquer pourquoi un solide donné est susceptible d'adsorber certains corps plus que d'autre.

Pour répondre à cette question on se base sur deux facteurs la nature du solide et celle du soluté.

#### **I.5.4.Nature du solide**

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possédant des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (PH, Nature des cations liés, Saturation de la surface par des molécules organiques...). Ainsi pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible. Par conséquent, seuls les matériaux possédant une surface étendue constitue de bons adsorbants. Ce sont par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de division ou de dispersion élevé).

Parmi les adsorbants utilisés en pratique citons en premier lieu les différentes espèces de charbons adsorbants spécialement préparés (charbon de bois, d'os, etc..).

Ils peuvent acquérir une porosité très développée et, par conséquent, une très grande surface des pores. Ainsi, 1 g de bon charbon adsorbant (charbon actif ou activé) à une surface poreuse interne de 400 à 900m<sup>2</sup>.

En plus de la surface totale des pores, la nature de la porosité, c'est à dire la proportion des pores de telles ou telles dimensions, joue un rôle essentiel dans les processus d'adsorption.

M. Doubinine et ses collaborateurs ont élaboré les méthodes d'études de la structure fine des pores des adsorbants et montré l'importance de cette structure pour leur pouvoir adsorbant dans diverses conditions.

En plus des charbons actifs, on utilise comme adsorbants d'autres substances très poreuses ou fortement dispersées, comme le silicagel, l'alumine, le Kaolin et certaines Alumino-silicates. Ainsi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonite par exemple) ont une surface accessible à la

plupart des molécules, variant de 40 à 800m<sup>2</sup>/g, leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel. En plus des adsorbants naturels déjà mentionnés, de nouveaux adsorbants sont développés.

#### **a) Adsorbants minéraux**

Les alumines et oxydes métalliques divers ; bien que présentant pour certains des surfaces spécifiques importantes (300 à 400 m<sup>2</sup>/g). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité d'adsorption dépend étroitement du pH et de leur mesoporosité. En dessous des points isoélectriques, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs. Dans l'état actuel de leur développement ils ne peuvent être compétitifs vis à vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxyhydroxyde ferriques, présentant un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates, des nitrates. **b)**

#### **Adsorbants organiques**

Ils comportent les résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 à 750 m<sup>2</sup>/g. Leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs, par contre, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption (utilisation entre 5 et 10 Vol/Vol.h) et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible). On peut également mentionner les (scavengers), résine anionique à forte porosité. Toutefois, ces résines ont une moindre surface spécifique et doivent en partie leur activité vis-à-vis des substances polaires (telles que : acides humiques, détergents anioniques), à leur charge ionique, ce qui les distingue des autres adsorbants.

### **I.5.6.Nature du soluté [24]**

Puisque les forces de Van der waals sont responsables de l'adsorption. On peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, et ceux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés. C'est effectivement le cas avec une oléfine par exemple. Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons. De même les composés saturés sont faiblement adsorbés. L'ordre habituel d'adsorbabilité sur l'alumine est : acides et bases > alcools et thiols > aldéhydes et cétone > dérivés halogènes et esters > hydrocarbures non saturés > hydrocarbures saturés.

Pour des composés aromatiques, l'ordre d'adsorbabilité sur l'alumine pour les groupements fonctionnels suivant est :

$\text{COOH} > \text{CONH}_2 > \text{OH} > \text{NH}_2 > \text{NH-CO-CH}_3 > \text{CO}_2\text{-CH}_3 > \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 > \text{NO}_2 > \text{OCH}_3 > \text{H}$ .

Puisque l'enchaînement par liaison hydrogène avec l'adsorbant joue un rôle important dans l'augmentation des possibilités d'adsorption, on peut supposer qu'un enchaînement interne par liaison hydrogène dans un composé chimique diminue les possibilités d'adsorption. Il en est bien ainsi, par exemple l'hydroxy-2-anthraquinone est beaucoup plus fortement adsorbée que ne l'est la trihydroxy-1, 4,5 anthraquinone pour laquelle l'enchaînement par liaison hydrogène est important. De nombreux autres cas similaires sont connus. Le charbon est particulièrement efficace pour adsorber les composés ayant des noyaux aromatiques. Au contraire les composés aliphatiques sont généralement très faiblement retenus par celui-ci.

Aussi, il est différent de la plupart des autres adsorbants et cette différence vient probablement du fait qu'il ne possède pas de groupements polaires ou de groupement pouvant participer à un enchaînement par liaison hydrogène. Seule la polarisabilité du composé est importante puisque les composés aromatiques sont généralement beaucoup plus polarisables que les composés aliphatiques.

En conclusion on peut dire que chaque adsorbant a une aptitude particulière vis-à-vis d'un composé donné.

## I.6. LES ADSORBANTS

Les adsorbants doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont :

- haute capacité d'adsorption ;
- grande efficacité ;
- sélectivité élevée ;
- résistance physique ;
- inertie chimique ;
- aptitude à être régénéré facilement ;
- prix peu élevé.

**a) Principaux adsorbants**

Les principaux adsorbants industriels sont

- les Argiles et terre décolorantes
- les Gels de silice
- L'alumine et bauxite activées
- Les tamis moléculaires
- Les Charbon actifs
- Le Noir animal (obtenu par la carbonisation d'os).

**b) Mécanisme d'adsorption**

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale

- 1) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert de soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 2) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 3) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

**I.6.1. Les argiles**

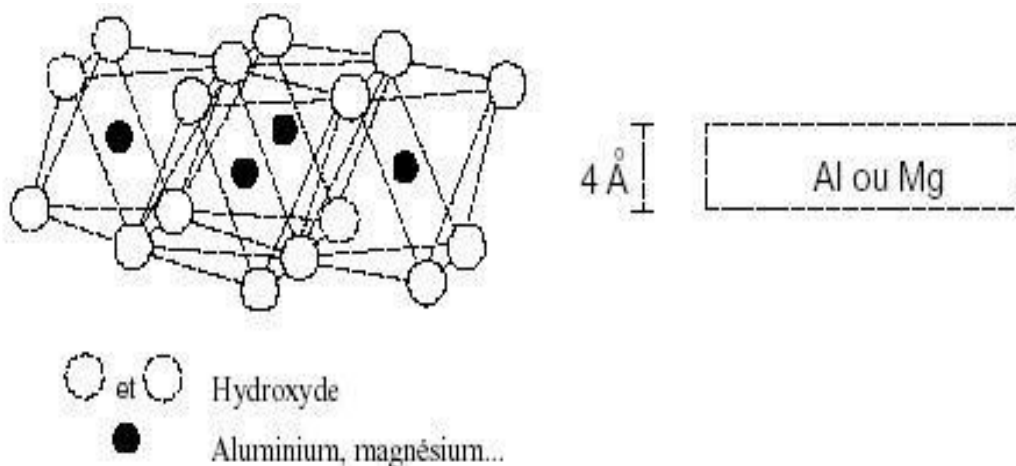
Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés

aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

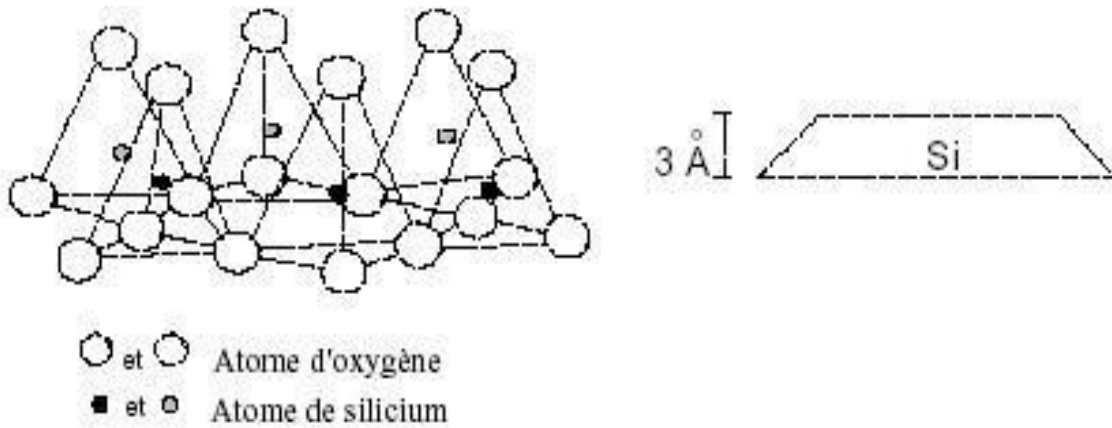
#### a) Les minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent leur origine d'altération chimique de certains minéraux composant la roche. Sur le plan chimique se sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres Al (OH)<sub>6</sub> (figure-4) et de couches de tétraèdres SiO<sub>4</sub> (figure-5) reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire d sépare 2 feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets. Tous les minéraux argileux sont de très petits cristaux colloïdaux. L'édifice cristallin peut être désorganisé (la cristallinité est moins bonne). D'autre part, il y a des déséquilibres au niveau des charges ; ce déséquilibre est compensé par adsorption de cations dans l'espace interfoliaire (capacité d'échange des argiles). D'après la structure du feuillet, on distingue principalement deux type : les argiles 1 / 1 (1 couche tétraédrique+1 couche octaédrique) et les argiles 2/1 (2 tétra pour 1 octaédrique).



**FigureI-2** : Couche octaédrique.





**Figure I-3 :** Couche tétraédrique.

### b) Origine des argiles

Les argiles représentent 82% des roches sédimentaires provenant de la décomposition lente des minéraux primitifs tels que : teldspath, micas, amphiboles, pyroxène et constituant donc l'essentiel du complexe d'altération.

### c) Familles des argiles :

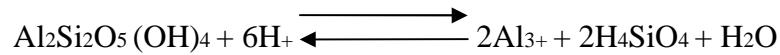
L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes. On peut distinguer quatre grandes familles :

#### 1. La kaolinite (1/1, $d=7\text{Å}$ ) :

De formule de base :  $2\text{SiO}_2 \text{Al}_2\text{O}_3 2\text{H}_2\text{O}$ , la plus pauvre en silice à deux couches ; dans le feuillet élémentaire, une couche de  $\text{Al}(\text{OH})_6$  octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de  $\text{SiO}_4$  tétraédrique. Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité. Les feuillets sont à peu près fixes les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles ; les possibilités de gonflement, le pouvoir absorbant des bases sont donc réduits. Les kaolinites sont donc très résistantes à la chaleur.

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

L'équilibre de dissolution de la kaolinite en milieu aqueux acide qui libère de l'aluminium sous forme  $\text{Al}^{3+}$  est comme suit :



La kaolinite de couleur blanche neigeée grasse au toucher, savonneuse, plastique.

## 2. Les montmorillonites (1/1, $d=10\text{\AA}$ ) :

Ce sont des phyllosilicates de formule de base :  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , plus riche en silice que la kaolinite ; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smictites, correspondant à un feuillet à 3 couches : tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10  $\text{\AA}$  avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où  $\text{Al}^{3+}$  est remplacé par  $\text{Mg}^{2+}$ . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [20]. L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), des minerais au moins 75% de cette argile porte l'appellation commerciale de bentonite.

## 3. les illites (2/1, $d=10\text{\AA}$ ) :

Les illites sont des silicates micacés à 3 couches ; au-dessus et en dessous de chaque couche d' $\text{Al}(\text{OH})_6$  octaédrique se trouve une couche de  $\text{SiO}_4$  tétraédrique.

Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes.

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

#### 4. les argiles fibreuses :

Sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés ; elles sont souvent magnésiennes. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulgite ou paligorskite. On les trouve dans les milieux confinés.

#### d) Classification des argiles :

De ce fait, on peut distinguer plusieurs types d'argiles caractérisées par des propriétés différentes et dont la classification est principalement basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Certaines voient leurs minéraux s'organiser en feuillets, d'autres en fibres.

Le tableau I-4 présente une synthèse de deux classifications :

La première, établie par le comité international de classification et de nomenclature des minéraux argileux en 1966 est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique [21].

La deuxième, celle établie par J. MERING et G. PEDRO, prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite.

Cette classification met bien en évidence que les smectites se répartissent en plusieurs catégories. Les smectites sont dioctaédrique, comme la montmorillonite, lorsque deux des trois sites octaédriques de la demi-maille sont occupés par des atomes d'aluminium. Elles sont trioctaédriques, comme l'hectorite, lorsque les trois cavités octaédriques sont occupées par des atomes de magnésium. Elles se différencient également par le lieu de leurs substitutions isomorphes. Les atomes de silicium des sites tétraédriques sont remplacés par des atomes d'aluminium dans le cas de la beidellite. Pour l'hectorite et la montmorillonite des atomes de lithium et de magnésium se substituent respectivement au magnésium et à l'aluminium dans les sites octaédriques.

Les ions compensateurs des smectites possédant leurs substitutions isomorphes dans la couche octaédrique sont moins fortement liées aux feuillets et plus facilement hydratables. L'effet du déficit de charges est écarté par la couche tétraédrique, ce qui confère à ces smectites des interactions interfoliaires plus faible. De plus, elles développent une surface spécifique élevée (800 m<sup>2</sup>/g pour

l'hectorite) ce qui les rend facilement disponibles dans un solvant organique après modification organophile.

**e) Les propriétés physico – chimiques des argiles :**

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes :

- Elles sont fragiles, elles cassent et se raient facilement.
- Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées.
- Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques.
- Elles sont miscibles à l'eau, elles ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte.

Les argiles se différencient par leurs propriétés absorbantes et adsorbantes.

Les argiles à structure fibreuse ont un pouvoir absorbant élevé. Elles peuvent absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide. Elles ont donc des vertus nettoyantes qui leur permettent d'absorber les impuretés ou d'éliminer les mauvaises odeurs.

Les argiles à structure en feuillets ont un pouvoir adsorbant élevé (ce qui ne les dispense pas dans certains cas d'un pouvoir absorbant efficace). Elles ont un intérêt important pour traiter les problèmes intestinaux. Grâce à ce pouvoir d'adsorption, elles désintoxiquent en captant les virus, les bactéries et les pesticides et autres molécules indésirables.

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait.

## 5) La bentonite

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :

$\text{Si}_4 (\text{Al}_{(2-x)} \text{R}_x) (\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O}) (\text{Cex}, n\text{H}_2\text{O})$  ou  $\text{Si}_4 (\text{Al}_{(2-x)} \text{R}_x) (\text{H}_2\text{O})_n$  avec : - R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni - Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électro-positifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab et al, 1988).

### 1. Origine de la bentonite :

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite ; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans des gisements argileux situés près de montmorillon dans la vienne, en France. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite. Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc.

### 2. L'utilisation de la bentonite :

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,...., etc.).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante.

### 3. Types de bentonites :

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- Bentonite sodique naturelle
- Bentonite calcique naturelle
- Bentonite activée

- **Bentonites naturelles :**

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

- **Les bentonites sodiques**

Où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.

- **Les bentonites calciques**

Où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyées avant leur commercialisation.

- **Bentonites activées :**

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

#### 4. Propriétés de la bentonite :

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes :

- **l'hydratation interne ou gonflement :**

Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

### □ cations échangeables et adsorption

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ . Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions  $\text{Al}^{3+}$  par des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , en couche octaédrique, et des ions  $\text{Si}^{4+}$  par des ions  $\text{Al}^{3+}$  en couche tétraédrique. Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations.

Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces interfoliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites.

Le dosage des cations permet donc de déterminer la nature de l'argile : sodique, calcique ou magnésienne.

### I.6.2. Le charbon actif

Le charbon actif est un matériau carboné inerte doté d'une porosité intrinsèque très développée qui lui donne la propriété d'adsorber, c'est-à-dire de fixer sur sa surface des nombreuses molécules. Cette caractéristique est due à des millions des micropores créés lors de sa fabrication (Malakasa A., 2002).

Le développement de la structure inerte de ses pores fait accroître la surface spécifique du charbon actif qui peut atteindre des valeurs de l'ordre de  $1.500 \text{ m}^2/\text{g}$  de charbon ; ce qui a pour effet d'augmenter ses propriétés adsorbantes sur les substances dissoutes.

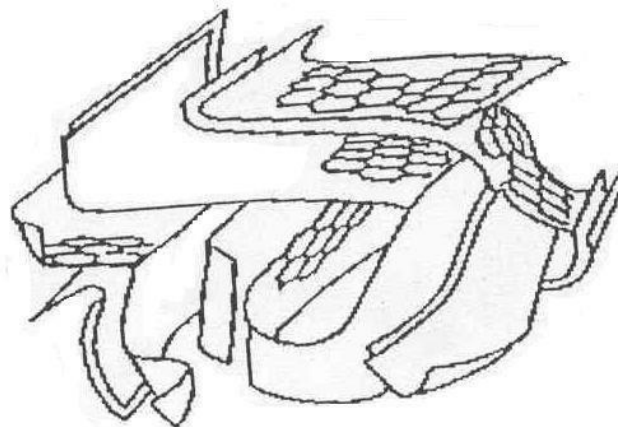


Figure I-4 : Charbon actif



**a) Propriétés physico - chimiques [25]****▪ Structure**

Le charbon actif présente une texture amorphe faite de microcristaux de graphite plus ou moins reliés entre eux. Chaque microcristal comprend un empilement de quelques feuillets cristallins possédant un très haut degré de porosité.

Chaque fois qu'il y a discontinuité, les bords de ces feuillets portent les groupements fonctionnels et constituent les sites favorables de la chimisorption. La surface des feuillets, par contre, ne porte pas des charges.

**▪ Paramètres géométriques**

Une caractéristique, la plus importante, des charbons actifs qui explique leur activité est la surface totale de leurs pores. En plus de la surface spécifique, la dimension et la distribution des pores sont également des paramètres importants.

Suivant leur dimension, on distingue :

1. Les macropores : de dimension supérieure à  $10.000 \text{ \AA}$  ; ils ne jouent pas un rôle important dans l'adsorption, car cette porosité est constituée des crevasses entre microcristaux de graphite ;
2. Les mésopores : de dimension allant de  $100$  à  $10.000 \text{ \AA}$ , ils jouent un rôle moins important dans l'adsorption proprement dite, mais ils ont une influence non négligeable sur la cinétique de diffusion des molécules d'adsorbat comme pores d'accès aux micropores ;
3. Les micropores : de dimension inférieure à  $100 \text{ \AA}$ , ils se trouvent dans les fissures à l'intérieur des macrocristaux entre feuillets. C'est là que se développe réellement le phénomène d'adsorption.

Les micropores sont répartis en 3 types :

1. Les maxi micropores dont les dimensions sont comprises entre  $25$  et  $50 \text{ \AA}$ ; ils ont la capacité d'adsorber les plus grosses molécules ;

2. Les micropores moyens sont des pores dont les dimensions sont comprises entre 15 et 25 Å ;
3. Les mini micropores sont des pores de dimensions entre 5 et 15 Å.

#### ▪ Propriétés physiques

Elles concernent essentiellement l'aire spécifique et la porosité, les charbons actifs possèdent souvent une aire spécifique élevée, ce qui implique une capacité d'adsorption importante. L'application de l'équation de Braunauer- Emmet et Teller ; aux isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> respectivement à -195 et 25°C sur les matériaux adsorbant, permet la détermination de cette aire spécifique.

La dimension des pores, déterminée par la technique de porosimètre à mercure sous pression croissante dans la structure poreuse du charbon, permet de les classer en trois catégories :

1. Les macropores ( $d > 50 \text{ nm}$  +)
2. Les mésopores ( $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ )
3. Les micropores ( $d < 2 \text{ nm}$ )

#### ▪ Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption.

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- Les charbons de type L qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile.
- Les charbons de type H au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe.

#### b) Utilisation du charbon actif [26]

Les charbons actifs sont utilisés dans la plupart des procédés industriels. Ils interviennent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires pour purifier les produits.

Les charbons actifs destinés à l'adsorption des gaz, comme ceux qui sont utilisés dans les cartouches de masque à gaz, comportent un réseau très développé de micro-pores

Pour la récupération des solvants, les charbons utilisés sont ceux qui ont des micropores plus larges. En effet, l'adsorption a lieu en phase vapeur et les micro-pores doivent être assez gros pour que la rétention soit faible et la désorption soit aisée. La matière première utilisée est souvent le bois. Dans le cas de l'adsorption en phase liquide qui permet par exemple de décolorer certaines solutions se sont les mésopores les plus gros qui jouent le rôle le plus important. La nature de la surface est également un facteur déterminant du pouvoir adsorbant, principalement vis-à-vis des électrolytes.

### **I.6.3.LES FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION**

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

**a) la température :**

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

**b) nature de l'adsorbant :**

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composant de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

**c) nature de l'adsorbat :**

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

**d) Orientation des molécules :**

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est  $20.5 \text{ \AA}^2$  par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat  $114 \text{ \AA}^2$ , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H.

**e) Surface spécifique :**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

#### **I.6.4. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION**

L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche. Mais ce n'est plus le cas dans les couches suivantes.

Toutefois l'adsorption du soluté en multicouche a été observée dans certains cas, en se basant sur la forme des isothermes établies et sur le fait que la surface spécifique évaluée à partir de l'hypothèse d'une monocouche est trop faible. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution.

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, Freundlich, Temkin, B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir aux à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches.

#### **I.6.4.1. Isotherme de LANGMUIR**

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918 repose sur les hypothèses ci-dessous.

Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du charbon activé. Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule ; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par le charbon activé. Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution. L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

Le développement de la représentation de LANGMUIR, pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- la surface du solide est uniforme
- la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide
- l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche il y a équilibre entre les molécules des deux phases.

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

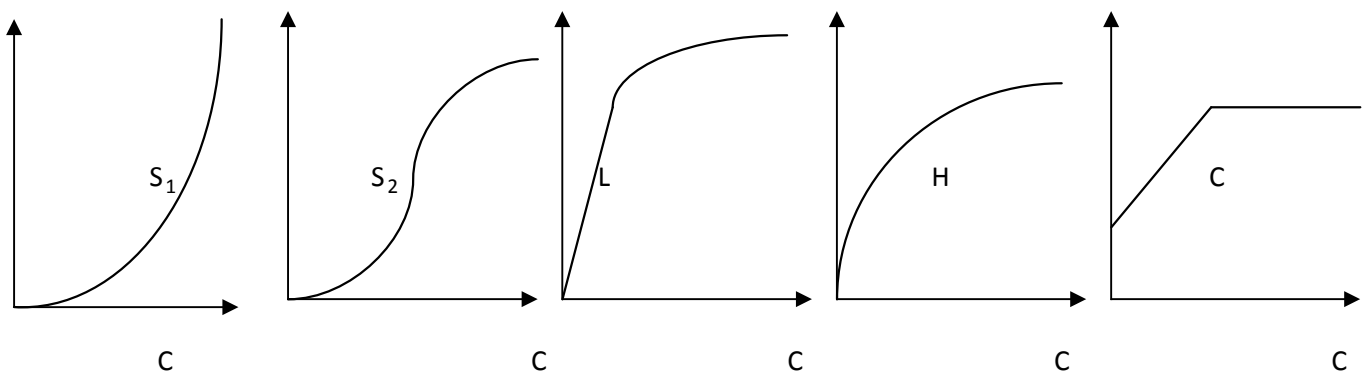
$$X/m = b(X/m)_0 \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (I-2) \quad \text{Où :}$$

- $C_e$ : concentration à l'équilibre, exprimée en ( mg/l);
- $(X/m)$ : quantité adsorbée à l'équilibre, en ( mg/g);
- $(X/m)_0$ : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en ( mg/g);  $b$ : paramètre de langmuir.

L'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$C_e / (X/m) = 1/ b \cdot (X/m)_0 + C_e / (X/m)_0 \quad (I-3)$$

En traçant la droite  $C_e / (x/m) = f (C_e)$ , on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche, en ce qui concerne l'adsorption en phase liquide, le modèle de Langmuir donne plusieurs types d'isothermes qui sont reliés assez précisément à divers modes de fixation de l'adsorbant sur l'adsorbant.



**Figure I-5 :** Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse

### **Type S:**

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

### **Type L:**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

### **Type H:**

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

**Type C:** Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

#### I.6.4.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution ; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés.

En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi les relations suivantes : La tension superficielle d'un corps dissout à la concentration C peut s'exprimer par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha C_e^{1/n} \quad (I-4)$$

En divisant l'équation par rapport à la concentration du corps dissout, on obtient  $d\sigma/dC_e$ , qu'on peut reporter dans l'équation de Gibbs qui devient :

$$\Gamma = K \cdot (C_e/RT) \cdot \alpha \cdot C_e^{(1/n)-1} \quad (I-5)$$

L'équation de Freundlich s'écrit alors:

$$X/m = K_F C_e^{1/n} \quad (I-6)$$

Où :

- $\sigma$ : tension superficielle (énergie accumulée en surface);
- $\Gamma$ : excès positif ou négatif de substances dissoutes fixées par unité de surface;
- X: nombre de grammes de substance adsorbée;
- (X/m): quantité adsorbée par gramme de solide en ( mg/g);
- $C_e$ : concentration à l'équilibre en ( mg/l);

- $K_F$  et  $n$ : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

Des valeurs élevées de  $K_F$  et  $n$  traduisent une forte adsorption des solutés,  $n$ 'a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante :

$$\ln (X/m) = 1/n \ln C_e + \ln K_F \quad (I-7)$$

En portant  $\ln (X/m)$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $(1/n)$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln K_F$ , d'où on tire les constantes de Freundlich  $K_F$  et  $n$ .

### **I.6.5. LES APPLICATIONS DE L'ADSORPTION [24]**

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Nous avons déjà rappelé que le phénomène d'adsorption des substances réagissantes par un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés ou souillures. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz, à la suite de travaux de (N.Zéliniski), qui permit de sauver des milliers de vies humaines. De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution ; par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc...), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silicagel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau.

De même on peut récupérer de l'or qui se trouve dans une solution aqueuse sous forme d'un complexe de chlorure d'or III par adsorption sur une alumine, silice, kaolin.

Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface.



# Chapitre II

## Introduction

Dans ce chapitre nous allons exposer les diverses méthodes d'analyses que nous avons utilisés pour l'analyse quantitatives du polluant et pour la caractérisation physico-chimiques de l'adsorbant :

- La méthode spectrophotométrique (la spectrophotométrie UV-VIS),
- La polarographie.
- la chromatographie en phase gazeuse CPG).
- la FTIR.

## II.1. METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES

### II.1.1. La spectrophotométrie UV-VIS

Plusieurs techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction entre la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le visible à toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mettre en évidence sa présence (analyse qualitative) et en connaître la concentration (analyse quantitative). Pour accroître les possibilités d'utilisation et dans certains cas la sensibilité, le domaine a été assez rapidement étendu à l'ultraviolet mais la construction de l'équipement s'en est trouvée être un peu plus complexe. Cette spectrométrie d'absorption est couramment appliquée en analyse minérale, et en milieu organique. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, par contre son exploitation pour l'analyse quantitative est intense, par application de la loi de Beer Lambert. [22]

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité  $I_0$  traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent  $I$  est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \log I_0 / I = k c l \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$A$  : Absorbance

$I$  : Intensité du faisceau émergent

$I_0$  : Intensité du faisceau incident

K : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ( $\text{l.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )

C : Concentration massique du composé dosé ( $\text{g/l}$ )

L : Epaisseur de la cuve ( $\text{cm}$ )

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée. Plus rapide et plus performante.

Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation. Elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative. [22]

### a) Principe

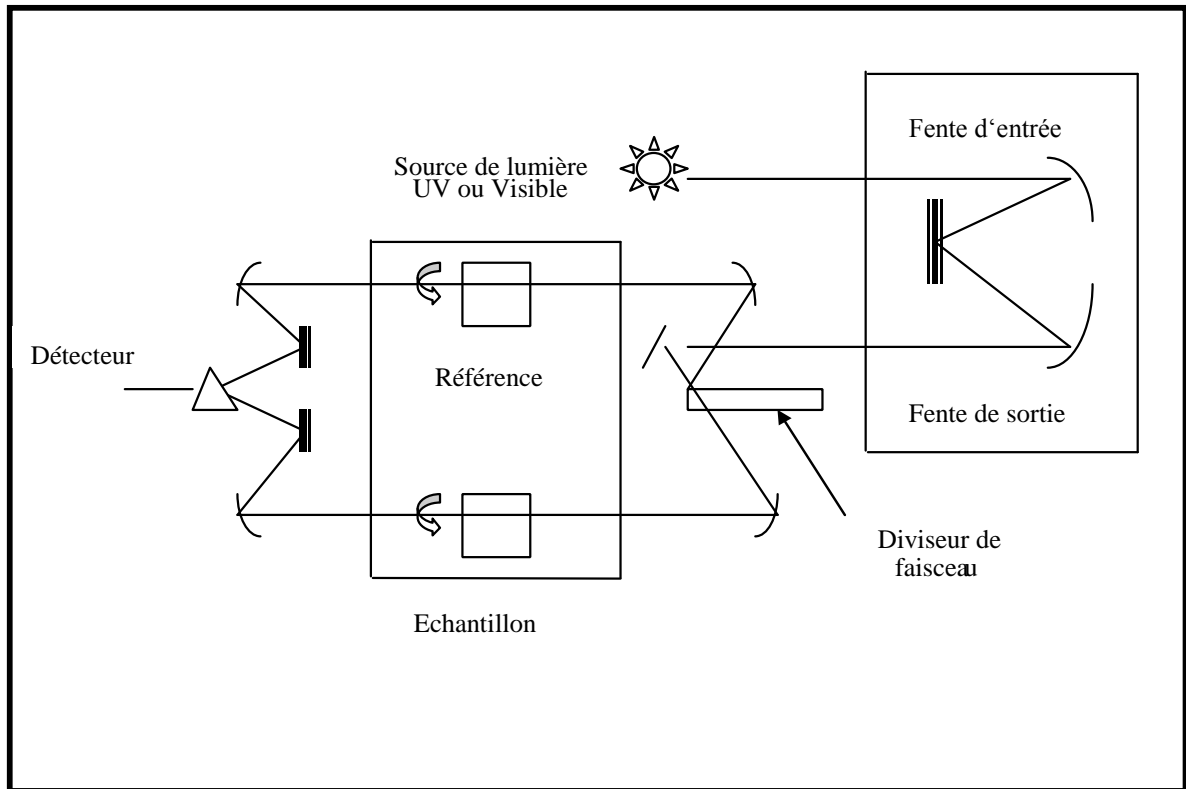
L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes, et des énergies de vibration et rotations dues aux mouvements interne de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement le spectroscopiste, car leur énergie n'est pas quantifiée.

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{éle}} + \Delta E_{\text{vib}} \quad (\text{II-2})$$

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge.

L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons  $\delta$  ou assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule. [22]

## b) L'appareillage



**Figure II-1** : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS

### □ Préparation des échantillons

Le plus souvent, l'échantillon est étudié en solution dans une cuve à faces parallèles. La concentration est donc le principal paramètre et, comme les coefficients spécifiques d'absorbance molaire sont en général très grands la solution est assez diluée (concentration de  $10^{-2}$  à  $10^{-6}$  g/l). Le choix des solvants est vaste, en particulier en ce qui concerne les hydrocarbures saturés. L'eau distillée est le solvant le plus utilisé si l'on doit travailler à des longueurs d'ondes inférieures à 230 nm. Elle doit être dégazée pour éviter la formation des bulles qui diffuseraient le rayonnement incident et fausseraient les mesures.

Pour des utilisations moins critiques, l'eau osmose de bonne qualité convient parfaitement. Les autres solvants couramment utilisés sont l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, le cyclohexane et le nhexane.

### □ L'analyse qualitative

D'une façon générale, la spectroscopie dans l'ultraviolet et le visible s'applique à des produits contenant un groupement chromophore.

En analyse minérale, on caractérise des ions, généralement des cations colorés, très souvent en provoquant une absorbance très spécifique, suffisamment indépendante du milieu d'observation, avec un réactif approprié.

Les spectres de référence existent dans la littérature, ainsi que sous forme de fichier.

### □ L'analyse quantitative

L'analyse quantitative est basée sur la loi de Beer-Lambert, lorsque la solution contient plusieurs constituants dont les spectres propres sont suffisamment différents, on peut choisir une longueur d'onde pour chacun deux (souvent la position d'un maximum d'absorption). [22]

## II.2. METHODE ELECTROCHIMIQUE

### II.2.1. La polarographie

La polarographie est classée parmi les méthodes dites voltammétriques ou encore voltampérométriques. Ce terme englobe un ensemble de méthodes électroanalytiques basées sur l'interprétation des courbes intensité – potentiel relevées au niveau d'une (micro)électrode de travail. Le courant d'électrolyse, peu intense, ne modifie pas la composition de la solution analysée. On appelle donc polarographie une voltammétrie utilisant une (micro)électrode à goutte tombante de mercure (par exemple : la SMDE = Static Mercury Drop Electrode ou la DME = Dropping Mercury Electrode).

A l'origine, l'électrode à goutte de mercure a été développée pour étudier les variations de la tension superficielle du mercure en fonction du potentiel. Elle fut conçue par le Professeur G. Kucera à l'université Charles (Prague) vers 1900.

Il suggéra à Heyrovsky d'étudier les « anomalies » qu'il avait observées lors de ses recherches sur cette électrode.

Suite à son étude de la DME, vers 1920, le chimiste tchèque Jaroslav Heyrovsky mit au point la première méthode polarographique, mais ce n'est qu'en 1925 qu'Heyrovsky et Shikata inventèrent le polarographe. En effet, cet instrument était indispensable pour l'exploitation de leur nouvelle méthode analytique. Il permettait également l'enregistrement automatique des courbes intensité – potentiel.

Dès sa découverte, la polarographie a été utilisée pour l'analyse des métaux. Elle fut ensuite employée pour l'analyse d'autres ions inorganiques. A l'époque, l'intérêt qu'on lui manifestait a grandi lorsqu'on a découvert les grandes possibilités de cette méthode dans de vastes domaines comme notamment celui de la chimie organique.

Entre 1955 et 1965, l'enthousiasme porté à cette méthode est retombé. En effet, les performances de la polarographie classique avaient atteint ses limites par rapport aux exigences analytiques alors que la spectrométrie d'absorption atomique (AAS) connaissait un franc succès pour le dosage des éléments inorganiques et ce, notamment, grâce à sa sélectivité très élevée et à sa bonne sensibilité. De plus, c'est vers la fin de cette même période que, la chromatographie en phase gazeuse a commencé à remporter un vif succès pour le dosage des composés organiques.

Néanmoins, la polarographie a pu s'adapter assez rapidement avec l'essor fulgurant de l'électronique moderne. Ainsi, de nouvelles techniques ont été mises au point : polarographie à tension sinusoïdale surimposée, polarographie à ondes carrées polarographie impulsionnelle normale et impulsionnelle différentielle. Tout en repoussant fortement les limites de détection, ces techniques ont permis de considérer l'étude de nouveaux paramètres essentiels à l'interprétation des mécanismes réactionnels.

Pour ces raisons, la polarographie reste à l'heure actuelle, une technique très intéressante. Celle-ci est rapide, sensible, peu coûteuse et appropriée à de nombreux domaines de la chimie analytique. En effet, elle offre une grande flexibilité d'utilisation en microanalyse, pouvant atteindre du point de vue quantitatif des concentrations extrêmement faibles. De plus, cette technique permet la spéciation, problème qui nous concerne dans le cadre de notre travail. Enfin, la technique est tout à fait adaptable aux analyses de routine ou aux déterminations automatisées [31,32].

### **II.2.1.1.Principe de la polarographie**

Le principe même de la polarographie est le suivant : dans une cellule d'électrolyse, trois électrodes sont disposées et plongent dans la solution à étudier. Les trois électrodes sont comme nous

venons de le voir : une électrode de référence, une électrode auxiliaire et une électrode de travail, en général une électrode à goutte de mercure. Un potentiel décroissant est appliqué au niveau de la goutte de mercure, ce qui permet l'observation de l'intensité d'un courant dû à l'oxydation ou à la réduction des composés présents dans le milieu en fonction de ce potentiel appliqué.

En présence d'un composé électro actif dans la solution, le courant augmente rapidement lorsque le potentiel arrive à une valeur seuil capable de réduire ou oxyder la substance. La courbe obtenue se présente sous une forme sigmoïdale (une courbe en « S ») qui est appelée vague polarographique. La hauteur de la vague est proportionnelle à la concentration et le potentiel de la vague est représentatif du composé électrolysé. Ce potentiel est défini par le « potentiel de demi-vague » ou « potentiel de demi-palier » c'est-à-dire le potentiel auquel le courant atteint la moitié de sa valeur limite.

La relation d'Ilkovic (II-4) permet de déterminer l'intensité du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation de l'espèce électroactive :

$$i_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (\text{II-3})$$

Où

- $i_d$  : courant de diffusion durant la vie de la goutte ( $\mu\text{A}$ )
- 605 : constante tenant compte de la valeur de  $\pi$ , de la constante de Faraday et de la densité du mercure
- $n$  : nombre d'électrons échangés
- $D$  : coefficient de diffusion du dépolarisant ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )
- $C$  : concentration en dépolarisant ( $\text{mmol/L}$ )
- $t$  : temps de vie d'une goutte (s)
- $m$  : masse de mercure s'écoulant à travers le capillaire ( $\text{mg/sec}$ )

De par cette équation, on voit qu'à température constante, pour une substance dans un milieu donné, la valeur du courant limite de diffusion obtenue avec un capillaire donné débitant sous une pression constante de mercure est proportionnelle à sa concentration.

Il est donc possible non seulement d'identifier mais aussi de déterminer la concentration de quelques ou toutes les substances oxydables ou réductibles présentes dans une solution. De cette manière, une solution peut être analysée de façon quantitative et qualitative. Dans certains cas favorables, il est possible de détecter et d'identifier 5 à 6 substances présentes dans une solution à partir d'une seule

courbe intensité - potentiel. La méthode est adaptée pour les petites concentrations (de  $10^{-2}$  M à  $10^{-7}$  M selon les cas) et le volume requis pour l'analyse peut être faible. De plus, la méthode est tout aussi applicable à la majorité des éléments inorganiques qu'à la détermination d'une grande variété de substances organiques.

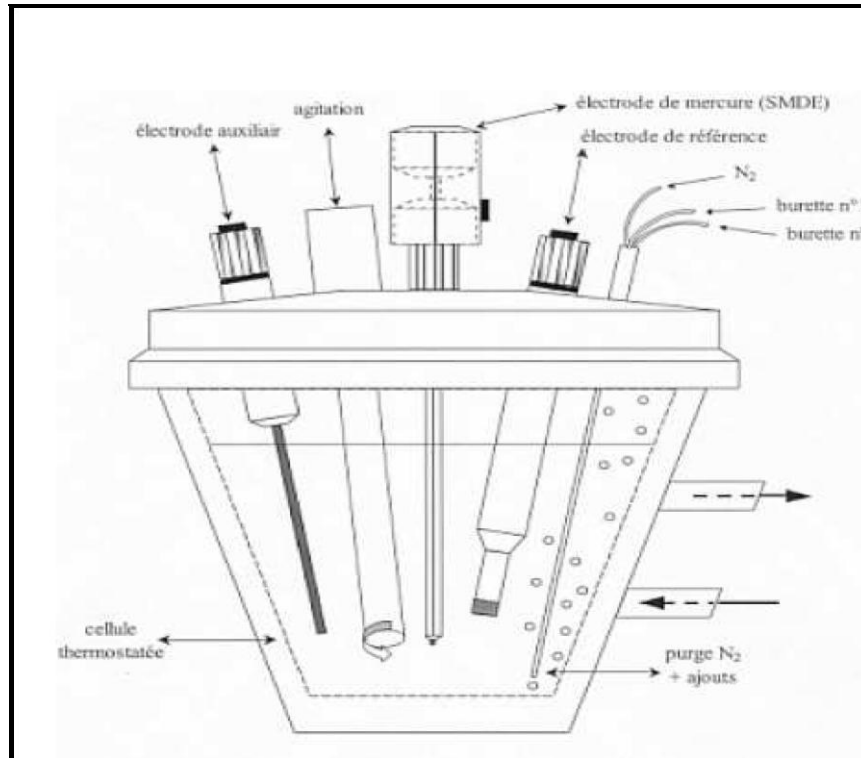
Il peut être parfois difficile de séparer certains mélanges dans les milieux conventionnels. C'est pourquoi on fait appel à des complexants tels que l'acide éthylène-diamine-tétracétique (EDTA), l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), l'ion cyanure ( $\text{CN}^-$ ), etc... En complexant un ion, son potentiel de demivague polarographique est rejeté vers les potentiels plus négatifs. Ce potentiel est d'autant plus déplacé que le complexe formé est stable. Cette propriété des complexants peut également être mise à profit pour la spéciation de substances dont les formes oxydées et réduites sont caractérisées par des potentiels proches mais par des constantes d'instabilité très différentes. Le rejet vers des potentiels plus négatifs de la vague de la forme la plus complexée permet la spéciation.

Il faut également ajouter que l'élimination de l'oxygène dissout dans la solution est indispensable. En effet, la réduction de l'oxygène se traduit par la formation de deux vagues polarographiques, l'une réversible à  $-0,2$  V, l'autre irréversible vers  $-1,0$  V. Ces deux vagues réduisent donc considérablement le domaine d'analyse en termes de potentiel. L'oxygène peut en outre altérer la réponse quantitative d'un élément analysé. Pour ce faire, le barbotage d'azote (le plus fréquemment utilisé pour des raisons budgétaires) ou d'un gaz inerte permet d'éliminer toute trace d'oxygène [32,34].

### II.2.1.2. Le polarographe

De nombreux appareils commerciaux très sensibles et très précis, tel celui que nous avons utilisé (figure 3), permettent l'obtention des courbes polarographiques de manière automatisée. Les polarographes modernes se composent principalement d'une cellule polarographique et d'un potentiostat. Ce dernier impose une différence de potentiel déterminée entre une électrode de travail et une électrode de référence afin de quantifier le courant d'électrolyse qui circule entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire. Nous présenterons ultérieurement ces différentes électrodes. Les systèmes potentiostatiques à trois électrodes (figure II-2) sont compatibles avec des milieux peu conducteurs, peu chargés en sels ou préparés dans des solvants à faible constante diélectrique [32].





**Figure II-2 :** Cellule du polarographe.

### II.2.1.3. Les électrodes

Comme nous venons de le mentionner, la cellule polarographique se compose de trois électrodes de types différents. L'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire.

#### ➤ L'électrode de travail

En polarographie, l'électrode de travail est constituée principalement d'un réservoir de mercure surplombant un capillaire. Celui-ci permet de débiter, par l'intermédiaire d'une pression suffisante d'azote.

Les électrodes de travail au mercure se sont bien différenciées des autres électrodes conductrices solides par leurs propriétés particulières. Les principaux avantages de l'utilisation d'électrode au mercure sont :

- le mercure est liquide à température ordinaire,
- le renouvellement des fines gouttes de mercure au bout de la fin capillaire permet d'obtenir une microélectrode très reproductible. De plus, à chaque goutte de mercure correspond constamment une nouvelle électrode, ne gardant pas mémoire du phénomène

électrochimique qui a affecté les gouttes précédentes. Ceci permet d'obtenir des courbes reproductibles,

- le mercure peut former des amalgames avec de nombreux métaux,
- le mercure reste inaltéré en milieu acide et basique,
- il est possible de relever une courbe intensité – potentiel d'espèces difficilement réductibles,
- enfin, ce type d'électrode est instantanément polarisable avec des courants très faibles. Seule une petite partie de la substance électroactive subit la réaction électrochimique. La concentration reste donc inchangée. Ainsi, l'électrolyse peut être répétée un grand nombre de fois avec une même solution

#### ➤ L'électrode de référence

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exacte entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Par le passé, l'électrode au calomel saturé était la plus souvent utilisée. Elle est constituée d'une solution de KCl saturé en  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  en contact avec du mercure.

Actuellement, l'électrode au colomel saturé est remplacée par l'électrode d'argent en raison de la consommation déjà élevée de mercure au sein de l'électrode multi-mode et de sa grande toxicité.

#### ➤ L'électrode auxiliaire

Celle-ci sert à boucler le circuit et est constituée d'un barreau de platine ou de carbone [32, 33].

### II.2.1.4. Modes de polarographie

#### A. Le mode DME (Dropping Mercury Electrode)

C'est le mode classique en polarographie. Le mercure tombe goutte à goutte à un rythme contrôlé. Il est le plus utilisé en analyse polarographique et permet d'appliquer des potentiels très négatifs avant d'observer la réduction des protons contrairement aux électrodes solides. Sa limitation principale vient du fait que l'oxydation du mercure limite rapidement l'utilisation de tensions positives.

Cependant, on peut facilement exploiter une échelle de potentiel allant de + 0,2 V à - 1,8 V par rapport à E.C.S. (E.C.S. = électrode au calomel saturé, électrode de référence).

### **B. Le mode SMDE (Static Mercury Drop Electrode)**

Ce mode est utilisé pour les analyses polarographiques directes. Des microvalves qui contrôlent l'écoulement du mercure sont montées directement sur le capillaire. Pendant la mesure, la surface de la goutte de mercure reste constante et statique bien qu'elle soit remplacée régulièrement (une à deux fois par seconde) comme dans le cas du mode DME.

Le mode SMDE permet l'établissement d'une ligne de base plus stable que dans le cas du mode DME, ce qui permet une augmentation du rapport signal sur bruit. Malheureusement, l'intensité du signal enregistré par l'intermédiaire de ce mode est généralement plus faible qu'en DME.

### **C. Le mode HMDE ( Hanging Mercury Drop Electrode)**

Ce mode utilisé dans cette étude et qui est une goutte de mercure suspendue au capillaire en verre, à laquelle est imprimé tout le balayage de tension.

Ce mode à goutte pendante est spécialement utilisé dans les méthodes voltammétriques de redissolution et dans la voltammétrie cyclique.

Chaque nouvelle mesure est réalisée avec une « nouvelle » électrode, c'est-à-dire avec une goutte fraîche de mercure. Le principal atout de l'HMDE est donc la persistance de l'électrode pendant l'ensemble du processus. Ceci permet de réaliser une préconcentration avant la mesure et donc d'améliorer la sensibilité de la méthode. Cette électrode est surtout utilisée pour le dosage des traces tant organiques qu'inorganiques.

## **II.2.1.5.LES DIFFERENTES TECHNIQUES POLAROGRAPHIQUES**

Dans cette partie, nous présentons les principales techniques polarographiques utilisées. Nous nous attardons plus particulièrement sur la polarographie impulsionnelle différentielle, technique que nous comptons utiliser lors de cette étude.

### **A. La polarographie conventionnelle**

Dans la polarographie classique (ou D.C. : direct current polarography), un potentiel qui augmente linéairement et lentement avec le temps (2 à 10 mV/s) est appliqué à l'électrode de travail. Le courant résultant est alors mesuré. Le polarogramme obtenu montre le courant mesuré en fonction du potentiel appliqué.

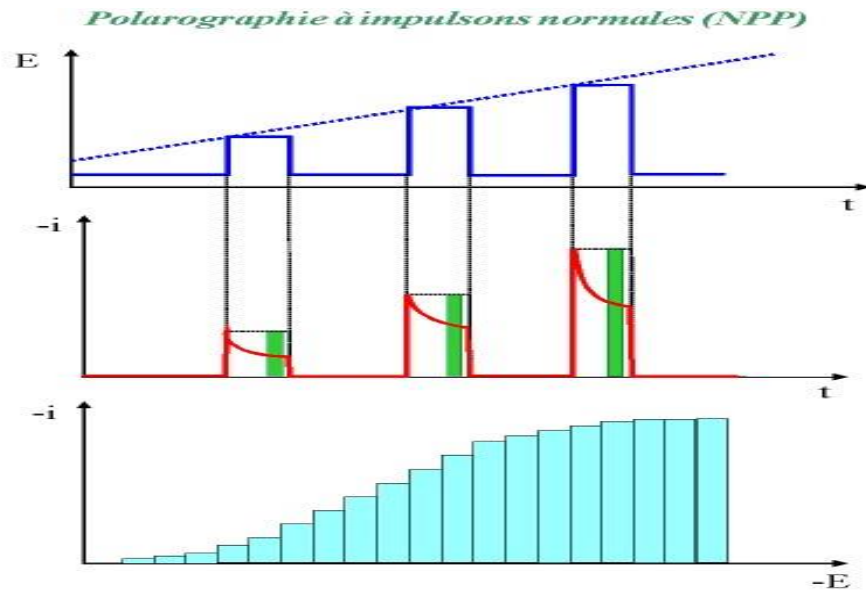
L'électrode de travail en polarographie conventionnelle est une électrode à goutte tombante de mercure (DME) utilisée avec une électrode de référence.

Dans le cas particulier de la polarographie D.C.T. (direct current tast), une sensibilité se situant vers  $10^{-5}$  M est atteinte. La polarographie DCT permet de n'enregistrer le courant que pendant une courte période (en fin de vie de la goutte) contrairement à la polarographie conventionnelle où le courant est enregistré pendant toute la vie de la goutte.

La résolution de la polarographie DC est de 100 mV si une réaction biélectronique est considérée. Ce pouvoir de résolution permet l'indentification de 2 composés à condition que leur potentiel de demivague soit séparé de 150 à 200 mV. De plus, dans le cas des phénomènes réversibles, le potentiel de demi-vague est identique au potentiel normal. Il est donc possible de mettre cette propriété à profit, lorsqu'une substance présente plusieurs étages d'oxydation caractérisés par des potentiels normaux différents, afin de faire de la spéciation.

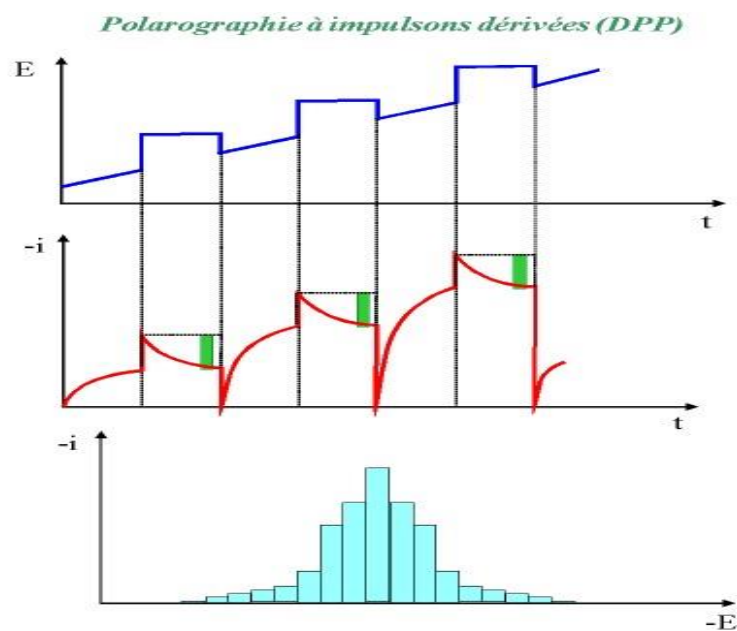
### **B. La polarographie impulsionnelle normale et impulsionnelle différentielle**

Ces techniques sont basées sur le principe de surimposer un signal périodique consistant en une impulsion de potentiel de forme carrée à la fin de vie de la goutte, c'est-à-dire au moment où celle-ci est la plus grosse possible et où sa surface ne varie plus.



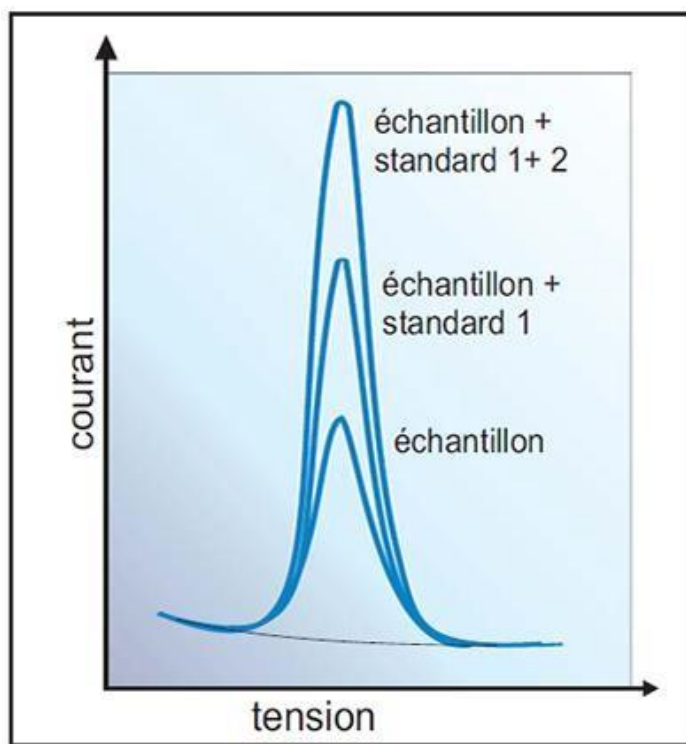
**Figure II-3 :** Evolution du potentiel appliqué à l'électrode de travail au cours du temps pour la polarographie impulsionnelle normale.

La polarographie impulsionnelle normale (ou NPP : normal pulse polarography) a été développée par Barker et Gardener. Dans cette méthode, l'électrode de travail est soumise à un potentiel continu constant, pour lequel aucune réaction électrochimique ne se réalise, ensuite une impulsion de courte durée dont l'amplitude varie lentement et linéairement au cours du temps, est appliquée (figure 5). A la fin de l'impulsion, la mesure du courant se fait. Finalement, on provoque artificiellement la chute de la goutte pour faciliter la synchronisation des mesures.



**Figure II-4 :** Evolution du potentiel appliqué au cours du temps pour la polarographie impulsionnelle différentielle.

En polarographie impulsionnelle différentielle (ou DPP : differential pulse polarography), à des intervalles réguliers de 1 à 3 secondes, de petites impulsions, de hauteur constante (20 à 100 mV) d'une durée de l'ordre de 5 à 20 millisecondes, sont appliquées à un potentiel linéaire croissant en fonction du temps (figure 6). La fin de chaque impulsion coïncide avec la chute de la goutte provoquée artificiellement par un système électronique. Deux mesures de courant sont effectuées pour chaque goutte : une avant chaque impulsion et l'autre à la fin de chaque impulsion. L'intensité enregistrée est la différence de ces 2 intensités. Cette façon de faire présente de nombreux avantages. En effet, tout au long de l'impulsion, le courant capacitif décroît rapidement tandis que le courant faradique diminue lentement. Le choix des temps de mesure (avant l'impulsion et à la fin de l'impulsion) ainsi que leur faible durée permet d'éliminer les effets perturbateurs dus au courant capacitif. On obtient une différence d'intensité ( $\Delta i$ ) pour chaque goutte. L'appareil affiche alors  $\Delta i$  en fonction du potentiel de la rampe linéaire (figure II-5).



**Figure II-5 :** Représentation d'une courbe intensité - potentiel en DPP.

Au niveau pratique, la méthode DPP est environ 100 fois plus sensible que la polarographie classique. Par ailleurs, elle a un pouvoir séparateur bien supérieur à celui de toutes les autres

techniques. En effet, il est possible de discerner des maxima distincts pour des substances dont les potentiels de demi-vague diffèrent d'environ 50 mV.

### C. La redissolution (stripping) anodique ou cathodique

L'étape initiale consiste à déposer électrochimiquement sur une électrode de mercure ou une électrode solide une partie de la substance à analyser. Ensuite la substance est redissoute (stripped) au moyen d'une variation de potentiel, en sens opposé à celle du dépôt, puis la courbe intensité - potentiel est enregistrée.

Différentes électrodes sont utilisées pour cette méthode. Mais, en général, cette technique est réalisée grâce à une microélectrode pendante fixe de mercure (HMDE), sur laquelle se fait le dépôt cathodique ou anodique. Les mesures voltammétriques permettent de suivre la redissolution anodique ou cathodique respectivement.

Cette méthode est la plus sensible des méthodes électroanalytiques. Elle permet d'augmenter la sensibilité d'un facteur de  $10^3$  à  $10^4$  par rapport à la méthode polarographique classique. Il est possible de réaliser des dosages de solution allant jusqu'à  $10^{-9}$  M et même  $10^{-12}$  M en utilisant une électrode à film de mercure (MFE).

Le tableau 1 présente une synthèse des principales techniques polarographiques utilisées et présentées dans cette partie introductive [32.34].

**Tableau II-1.** Synthèse des principales techniques polarographiques utilisées.

Nom	- Sensibilité - Résolution	Avantages et/ou inconvénients
Direct current (D.C.T.)	$10^{-5}$ M 100 mV	- Courant enregistré pendant une courte période (en fin de vie de la goutte). - Si phénomène réversible, $E_{1/2} = E^0$ et spéciation possible.

Polarographie à tension sinusoïdale surimposée (ACP)	$10^{-6}$ M 40-50 mV	- Polarogramme sous forme de pic $\hat{I}$ sommet = $E_{1/2}$ en bonne approximation. - Permet l'annulation du courant capacitif en gardant un courant faradique important dans le cas d'une réaction réversible.
Polarographie impulsionnelle différentielle	$10^{-7}$ M 20-30 mV	❖ Elimination des effets perturbateurs dus au courant capacitif. ❖ Polarogramme sous forme de pic. ❖ Résolution supérieure à toutes les autres méthodes. - Propice à la spéciation.
Redissolution anodique ou cathodique	$10^{-9}$ – $10^{-12}$ M	- Méthode très sensible.

### II.3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse est une technique permet l'analyse quantitative et qualitative des mélanges très complexes de composés gazeux ou susceptibles d'être vaporiser par chauffage sans décomposition.

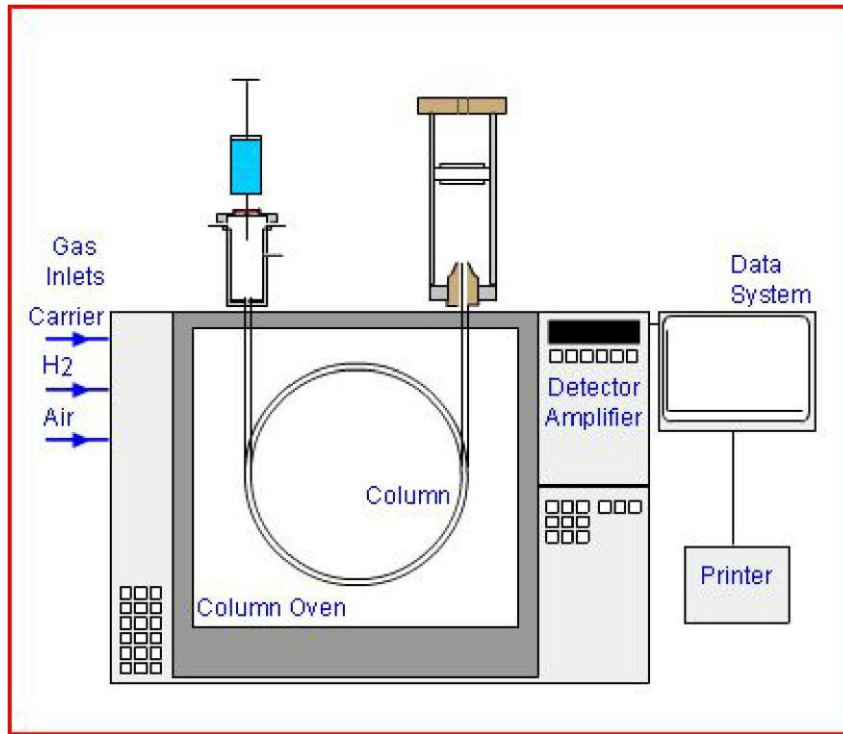
#### II.3.1. Principe et appareillage :

Cette technique s'applique donc aux molécules de bas poids moléculaires ( $PM < 500 \text{ g mol}^{-1}$ ) et aux composés stables avec la température. Pour les composés thermolabiles ou peu volatils, l'analyse ne sera possible qu'après des réactions de transformation (dérivatisation).

Dans cette technique chromatographique :

- la phase stationnaire est soit un liquide soit un solide.
- la phase mobile est un gaz qui balaie en permanence la colonne et qui est encore appelé gaz vecteur.





**Figure II-6 :** Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.

Un appareil de CPG comprend différents modules : une source de gaz, une chambre d'injection, un four dans lequel est placée une colonne, un détecteur et un système d'acquisition des données.

**a) le four :**

La température de la colonne est un paramètre important qui doit être contrôlée à quelques dixièmes de degré. C'est pourquoi on place la colonne dans un four qui est une enceinte thermostatée. L'atmosphère de ce four d'inertie thermique faible, est agitée en permanence par une ventilation forcée.

Le four peut fonctionner :

- soit en isotherme avec une régulation de température de 40 à 450°C stabilisée au 1/10<sup>ème</sup> de degré,
- soit en programmation de température pour l'analyse d'échantillons contenant une gamme étendue de points d'ébullition ou des produits au temps de rétention différents.

**b) Les colonnes :** Trois types de colonnes sont utilisés

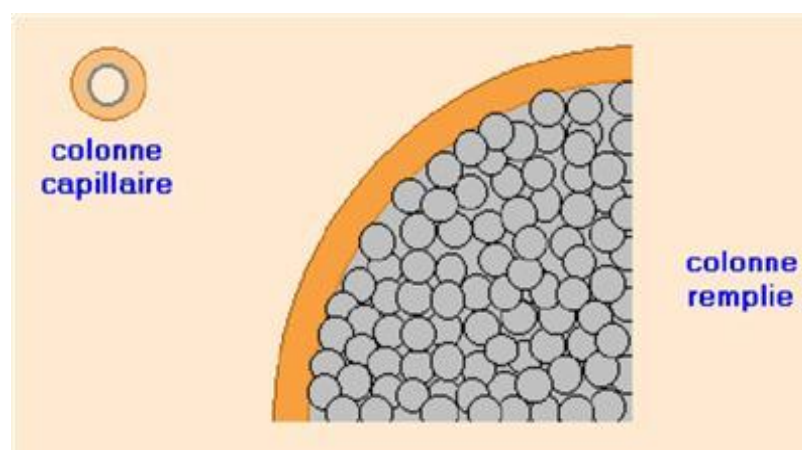
- les colonnes remplies ou à garnissage
- les colonnes capillaires
- les colonnes 530  $\mu\text{m}$  ou semi-capillaire.

Ces différentes colonnes n'offrent pas les mêmes performances.

#### - Les colonnes remplies ou à garnissage :

Au début des années 50, toutes les analyses chromatographiques s'effectuaient sur des colonnes remplies. Aujourd'hui, les colonnes remplies sont en voie d'abandon au profit des colonnes capillaires beaucoup plus performantes. Elles ne sont plus utilisées que dans 10% des cas.

Les colonnes remplies sont des tubes en verre, en métal (acier inoxydable, cuivre ou aluminium) ou en téflon qui ont généralement 2 à 3 m de long et 2 à 4 mm de diamètre intérieur. Afin de n'occuper qu'un volume restreint dans le four, les colonnes sont enroulées en spirales d'environ 15 cm de diamètre. Ces colonnes supportent des débits de gaz vecteur variant de 10 à 40  $\text{ml min}^{-1}$ .



**Figure II-7** : Schéma d'une colonne remplie.

La colonne contient le matériau de garnissage sur lequel la phase stationnaire aura été soit greffée soit imprégnée à un taux qui peut varier entre 3 et 25% (film mince de 0,05 à 1  $\mu\text{m}$ ).

Le matériau de garnissage est un support solide finement divisé :

- qui se présente sous forme de sphères d'environ 0,2 mm de diamètre
- qui est poreux (surface spécifique de 2 à 8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)
- qui doit être inerte et stable.

Ces matériaux sont commercialisés sous le nom de

- Chromosorb® : qui sont des silicates fossiles (diatomées) dont le squelette est chimiquement comparable à de la silice amorphe.
- Spherosorb® : matériau de synthèse constitué de petites billes de silice.

La présence de nombreux groupements silanols confère à tous ces supports une réactivité comparable à celle du gel de silice

#### - Les colonnes capillaires :

Les colonnes capillaires sont, comme leur nom l'indique, des colonnes de très faible diamètre interne qui varie de 0,1 à 0,35 mm et de longueur de 15 à 100 m. Les colonnes sont des tubes vides à l'intérieur desquels la phase stationnaire est déposée sur la paroi interne sous forme d'un film régulier. Elles sont appelées :

- WCOT (Wall Coated Open Tubular) lorsque la phase stationnaire est liquide
- SCOT (Support Coated Open Tubular) lorsque la phase stationnaire est déposée sur un support solide inerte
- PLOT (Porous Layer Open Tubular) lorsque la phase stationnaire est une couche poreuse.

Les colonnes capillaires sont préparées à partir de silice fondue très pure, issue de la combustion dans une atmosphère d'oxygène de SiH<sub>4</sub> ou de SiCl<sub>4</sub>. Leurs parois sont renforcées par une gaine extérieure en polyimide (polymère mécaniquement et chimiquement protecteur T<sub>max</sub> = 370°C) qui est appliquée pendant l'étirage du capillaire.

Les colonnes ainsi obtenues sont très flexibles et peuvent être enroulées en spirale d'une dizaine de centimètres.

La paroi interne de la silice subit divers traitements qui dépendent de la technique de fixation de la phase stationnaire qui sera constituée d'un film uniforme de liquide de quelques dixièmes de micromètre d'épaisseur.



**Figure II-8 :** Schéma d'une colonne capillaire

Leur avantage essentiel sur les colonnes remplies est de conduire à des pics plus étroits donc à des séparations plus poussées dans le cas de mélanges complexes.

#### - Les colonnes semi-capillaires :

Ces colonnes sont l'intermédiaire entre la colonne remplie et la colonne capillaire. Elles sont constituées d'un tube de 0,53 mm de diamètre interne et de 5 à 50 m de longueur.

Ces colonnes semi-capillaires sont apparues plus récemment (vers 1983) et elles sont également appelées suivant les fabricants : megabore, macrobore ou ultrabore. Le débit du gaz vecteur peut atteindre  $15 \text{ ml min}^{-1}$  ce qui permet de les adapter sur les chromatographes anciens encore en service, tout en conservant les mêmes injecteurs et détecteurs.

La résolution de ces colonnes est plus faible que celle des colonnes capillaires (plus le diamètre est petit meilleure est la résolution) mais elle est nettement supérieure à celle d'une colonne remplie.

Les colonnes-semi capillaires sont préparées suivant la même technologie que les colonnes capillaires avec un diamètre intérieur plus élevé.

### c) les détecteurs :

Les détecteurs décèlent la présence des substances chromatographées dans le gaz vecteur au fur et à mesure de leur élution. Ils sont toujours placés en sortie de colonne. Ces substances modifient une propriété chimique ou physique du gaz et ces variations sont transformées par le détecteur en signaux électriques qui sont amplifiés et transcrits sous forme d'un graphique.

Un détecteur idéal doit présenter les caractéristiques suivantes :

- bonne sensibilité
- bonne stabilité et reproductibilité
- réponse linéaire qui s'étend sur plusieurs puissances de dix
- large domaine de températures de fonctionnement (de la température ambiante jusqu'à 400°C)
- temps de réponse rapide
- grande fiabilité et souplesse d'emploi.

Aucun détecteur ne remplit toutes ces conditions. Le choix du détecteur sera fonction de l'analyse effectuée. On peut répartir les détecteurs en trois groupes :

- les détecteurs qui ne donnent que le temps de rétention. Certains sont non spécifiques, d'autres sont spécifiques à une certaine catégorie de composés.

Les détecteurs qui donnent en plus des informations structurales sur les composés détectés.

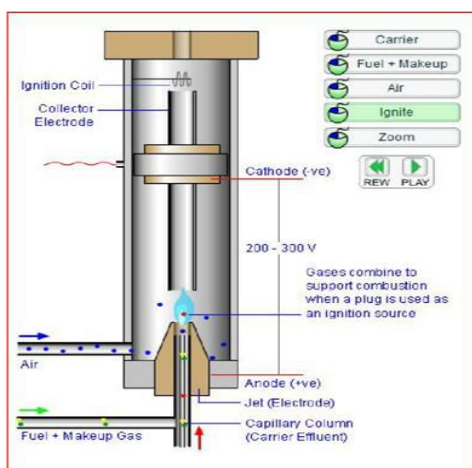
### - Le détecteur à ionisation de flamme (FID) :

Le détecteur à ionisation de flamme est le plus utilisé. On le considère comme un détecteur non spécifique car il peut déceler pratiquement tous les composés combustibles c'est-à-dire les composés organiques.

Il n'est pas sensible aux molécules minérales présentant un potentiel d'ionisation élevé comme l'eau, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et les NO<sub>x</sub>, ce qui présente un avantage lorsque l'on veut analyser des solutions aqueuses ou des composants de l'atmosphère.

Son principe est basé sur l'ionisation des molécules combustibles dans une flamme constituée d'air et d'hydrogène et en la mesure du courant résultant.

Le courant gazeux sortant de la colonne arrive dans une flamme d'hydrogène et d'air (T = 2100°C). La plupart des composés organiques sont détruits par combustion et produisent des ions capables de conduire l'électricité à travers la flamme. Une différence de potentiel de 100 à 300 V est appliquée entre deux électrodes : une électrode de polarisation (brûleur) et une électrode collectrice, électrode annulaire disposée au sommet de la flamme qui collecte le courant ionique très faible (10<sup>-12</sup> A). Le signal est transformé et amplifié en une tension mesurable.



**Figure II-9** : Schéma d'un détecteur FID

L'ionisation des composés du carbone est un processus mal compris, mais l'intensité du signal est sensible au débit massique de l'échantillon et non à sa concentration molaire.

L'aire du pic reflète donc la masse de composé élué.

Par exemple le pic chromatographique de l'injection d'1  $\mu\text{l}$  d'une solution benzène ( $M=78\text{g/mol}$ ) à  $10^{-3}\text{ mol/l}$  dans un solvant sera plus faible que le pic chromatographique de d'1  $\mu\text{l}$  d'une solution xylène ( $M=106\text{g/mol}$ ) à la même concentration.

Le choix du gaz vecteur est beaucoup plus large que dans le cas des détecteurs à catharomètre. Celui qui est le plus fréquemment utilisé est l'azote qui est meilleur marché.

- **Avantages :** Le détecteur à ionisation de flamme présente une sensibilité élevée ( $\approx 10^{-13}\text{ g de soluté / ml de gaz vecteur}$ ). Cette sensibilité évolue selon les molécules : elle est maximale pour les molécules possédant des atomes de carbones liés à d'autres atomes de carbone ou : des atomes d'hydrogène. La sensibilité diminue si le composé possède des groupements fonctionnels tels que : carbonyles, alcool, halogène et amine.

Il présente un domaine étendu de réponse linéaire ( $\approx 10^7$ ). Il est robuste et simple d'utilisation.

- **Inconvénient :** il détruit l'échantillon lors de sa détection.

### II.3.2. Application à l'analyse chromatographique :

La chromatographie est un outil puissant et polyvalent pour séparer des espèces chimiques très voisines. Elle peut être utilisée aussi bien pour l'identification que pour l'analyse quantitative.

- **Identification des produits :** La chromatographie est couramment utilisée pour mettre en évidence la présence ou l'absence de substances dans des mélanges qui contiennent un nombre limité d'espèces
- **Analyse quantitative :** Le détecteur en sortie de la colonne chromatographique est l'un des organes essentiels d'un chromatographe puisqu'il permet de suivre en continu la séparation et de mesurer la concentration
- **Etalonnage externe :** La méthode la plus directe d'analyse par chromatographie consiste à préparer une série de solutions étalons (environ 6) dont la composition est proche de la solution inconnue
- **Etalonnage interne :** Cette méthode consiste à introduire une quantité précise d'un étalon interne (qui est une substance non présente dans le mélange à doser et dont les grandeurs de rétention sont différentes de la substance à analyser) dans chaque solution contenant la substance à doser (échantillon et étalon).

## II.4. CARACTERISATIONS DE L'ADSORBANT

### II.4.1. La spectrophotométrie infrarouge

C'est une méthode d'analyse qualitative et quantitative qui permet l'identification des groupements présents dans une molécule organique par la bande de vibration ou de rotation des liaisons.

L'échantillon est traversé par un faisceau de lumière IR, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en un signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur.

Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance dans n'importe quel phase physique (gazeuse, liquide ou solide). Les spectromètres infrarouges les plus classiques exploitent la région du spectre pour des longueurs d'ondes comprises entre  $4\,000\text{ cm}^{-1}$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  [33].

### II.4.2. Diffraction de rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour déterminer le mode d'arrangement des atomes dans différentes structures cristallines ainsi que la taille des cristallites. À l'état solide, les atomes peuvent s'organiser en plans réticulaires avec une certaine distance entre eux. Ces plans sont généralement caractérisés par trois valeurs appelées indices de Miller et notés  $h k l$ . Lorsque l'arrangement atomique est bombardé par des rayons X d'une certaine longueur d'onde, il va réémettre des photons avec la même longueur d'onde. Si le faisceau incident fait avec le plan réticulaire un angle noté  $\theta$ , la mesure des photons diffractés se fait à un angle  $2\theta$ , comme illustré à la Figure (II.10).

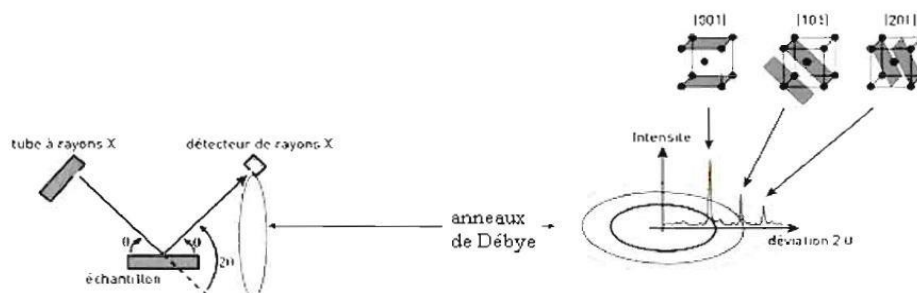


Figure II.10 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X [35].



La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée de façon concomitante par W.L. Bragg et G. Wulff, qui ont comprimé leurs découvertes dans la relation suivante:

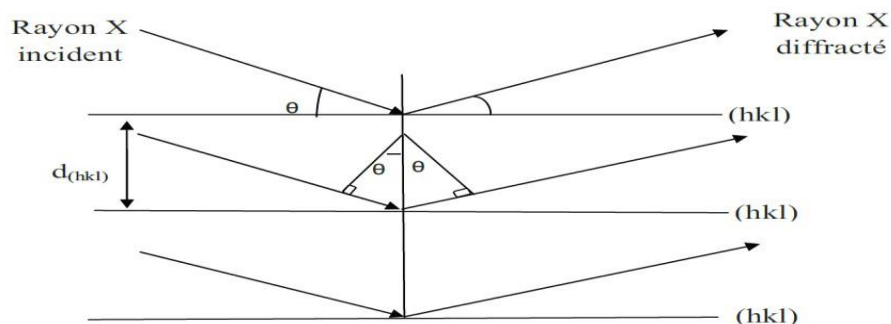
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II-5})$$

Avec :

- $n$  : est un nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.
- $\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.
- $d_{(hkl)}$  : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices  $(hkl)$ ).
- $\theta$  : est l'angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire (Figure II.11).

Le résultat d'une analyse DRX est illustré dans un diffractogramme, qui est la représentation bidimensionnelle des intensités des pics de diffraction en fonction des angles  $2\theta$ . Chaque plan réticulaire pour lequel le phénomène de diffraction a lieu est représenté par un pic de diffraction sur le diffractogramme, comme le montre la Figure (II.11). Chaque pic est défini par les indices de Miller du plan correspondant.



**Figure II.11** : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  d'un cristal.

# Chapitre III

## INTRODUCTION

L'ensemble du travail expérimental a été réalisé au niveau du laboratoire de l'université Mohammed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj.

### III.1.MATERIELS ET PRODUITS

#### a). Matériels

Fioles de 100 ml.  
Fioles de 50 ml.  
Agitateur magnétique.  
Barreau magnétique.  
Pipette graduée de 5ml.  
Spatule.  
Micropipette.  
Agitateur magnétique.  
Barreaux magnétique.  
Eprouvette. pH-mètre

#### b). Produits

##### 1) phénol :

Formule générale.....  $C_6H_6O$   
Molarité (g/mol).....94.1  
Marque.....BIOCHEM

##### 2) Acide chlorhydrique :

Formule générale.....HCl  
Molarité (g/mol).....36.5  
Densité (g/cm<sup>3</sup>) .....1.18  
Pureté (%).....36  
Marque..... ORGANICS

**3) Hydroxyde de sodium**

Formule générale.....NaOH  
Molarité (g/mol).....1  
Marque.....Biochemchemopharma

**4) P-nitrophénol :**

Formule .....C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>  
Masse molaire (g/mol) .....139,1  
Marque.....BIOCHEM

**5) Acétate de sodium :**

Formule..... CH<sub>3</sub>COONa.3H<sub>2</sub>O  
Concentration (g/L)..... 0,1 masse  
molaire (g/mol) ..... 136  
Fournisseur..... BIOCHEM

**6) Acide acétique :**

Formule.....C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>  
Masse molaire (g/mol) ..... 60  
Pureté.....99%  
Fournisseur..... SIGMA-ALORICH

**7) Eau ultra pure :**

Fournie de laboratoire de l'université

**8) Dichlorométhane :**

Formule ..... CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
Masse molaire (g/mol).....84,93  
Densité (g/cm<sup>3</sup>).....1,33  
Fournisseur..... SIGMA-ALORICH

**9) Argile brute de****MAGHNEYA****10) Charbon actif****de LABORATOIR**

c) Equipements utilisés

1) Spectromètre UV-vis :

La marque .....SHIMADZU

Type .....UV-1700 Pharma Spec

Logiciel .....UV prob 2.42



2) Polarographe :

Marque.....Tracelab 50

Type.....stand polarographique MDE 150

Logiciel .....TraceMaster 5



3) Chromatographe :

Modèle..... GC-2014

Marque..... SCHIMADZU

Logiciel.....GC-solution



## III.2.SPECTROPHOTOMETRIE UV-VIS

### III.2.1.Protocole

- **Préparation de la solution mère :**

Dans une fiole de 100 ml on ajoute 0,1g de phénol à l'aide d'une spatule et une balance analytique, on ajoute de l'eau bi-distillée jusqu'à 100 ml et met la fiole sous agitation avec agitateur magnétique jusqu'à la bonne dissolution du phénol après on met la solution dans une fiole de 1000 ml et compléter le volume jusqu'à 1000 ml avec l'eau bi-distillée et on continue à agiter pendant 5 min

On partage la solution mère par trois, l'une est gardée à pH=8 et les deux autres on leur change leurs pH, on fixe la première à pH=3 avec l'acide chlorhydrique HCl, à 1N et l'autre à pH=12 avec l'hydroxyde de sodium NaOH à 1N.

- **Préparation des solutions filles :**

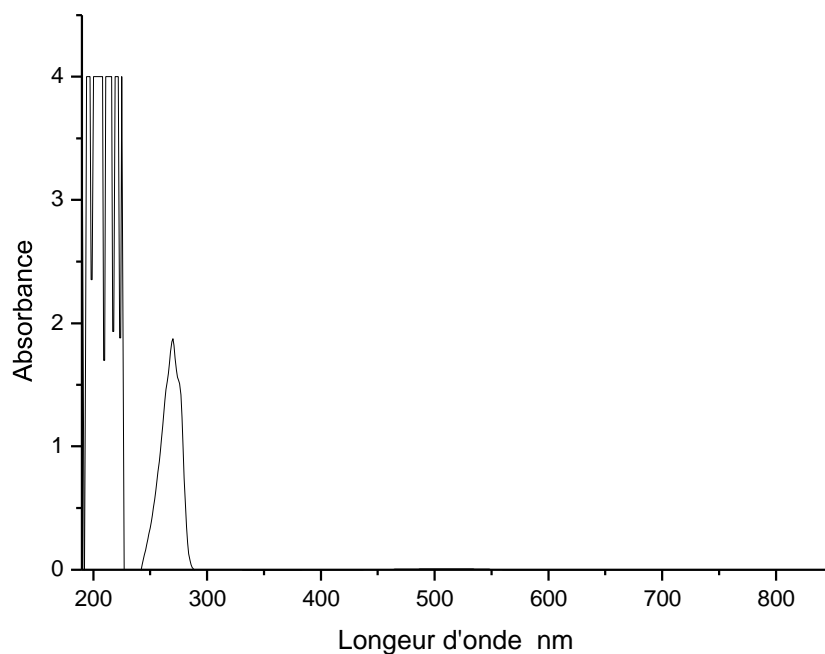
A partir des solutions mères on prépare des solutions filles de différentes concentrations par des dilutions successives de solution mère comme c'est présenté dans les tableaux suivants :

**Tableau III-1 : préparation des solutions de phénol à pH = 8**

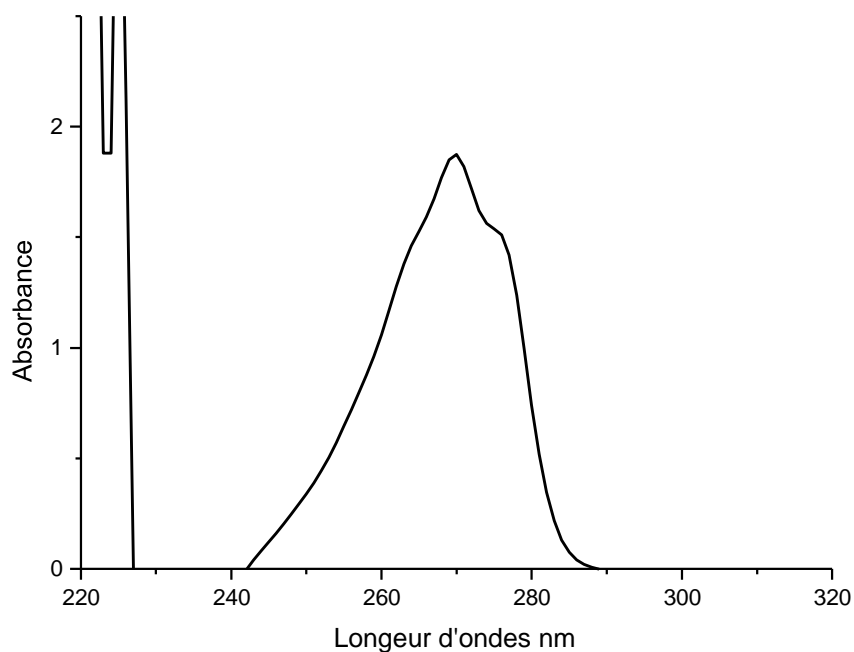
N°	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>C*10<sup>-4</sup>mol/l</b>	10,6	9,78	7,76	5,90	4,04	2,26	1,348	1,06
<b>C mg/l</b>	0,99	0,91	0,72	0,55	0,37	0,21	0,125	0,09

### III.2.2.Spectres UV-Visible du phénol

Nous avons réalisé un balayage de différentes solutions de phénol à différentes concentrations et les spectres montrent que la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale est de 270 nm.

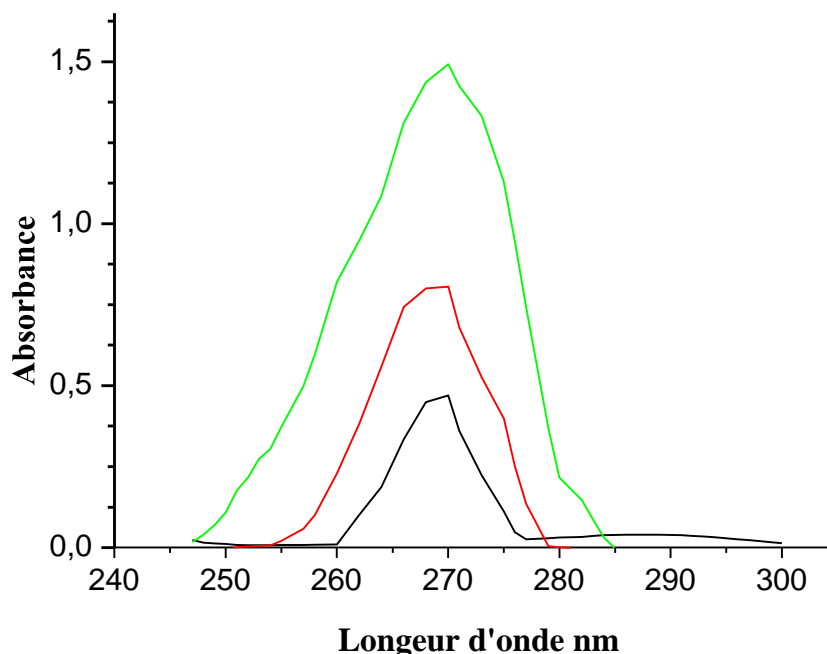


**Figure III-1** : Spectre UV-vis de phénol



**Figure III-2** : Zoom du spectre UV-Visible de phénol

La figure III-1 et III-2, montrent le même spectre UV-VIS d'une solution de phénol à  $C=0,1$  M en milieu aqueux. Il présente une bande d'absorption unique vers  $\lambda_{\max}=270$  nm



**Figure III-3 :** Spectres UV-VIS de phénol à différentes concentrations

La figure III-3 montre des spectres UV-VIS de phénol à des concentrations de 29,9 mmol/l, 46,8 mmol/l et 81,5 mmol/l en milieu aqueux. Ils représentent une bande d'absorption identique vers  $\lambda_{\max} = 270$  nm, et montrent que l'absorption augmente proportionnellement avec la concentration.

### III.2.3. Droites d'étalonnages

**a) Etalonnage** L'étude a porté sur la détection en solutions diluées de phénol. La concentration résiduelle est déterminée à partir de l'absorbance. Une courbe d'étalonnage doit être préalablement établie en analysant par spectrophotométrie UV-visible des solutions de phénol pris comme référence. Cette courbe présente l'absorbance à 270 nm en fonction de la concentration en phénol, Ainsi une solution mère standard de phénol est préparée en dissolvant 0,1g de phénol dans 1L d'eau bi-distillé, dans des fioles jaugées à partir de la solution mère initiale, on prépare plusieurs solutions diluées de différentes concentrations. Leurs absorbances sont mesurées avec un spectrophotomètre de type SHIMADZU, UV1700, PharmaSpec



Tableau III-2 : Etalonnage de phénol à pH=3

N°	1	2	3	4	5
$C \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$	0,314	1,71	3,42	5,58	8
$C \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$	29,5	16	32,1	52,4	75,2
absorbance	0,017	0,161	0,46	1,08	1,46

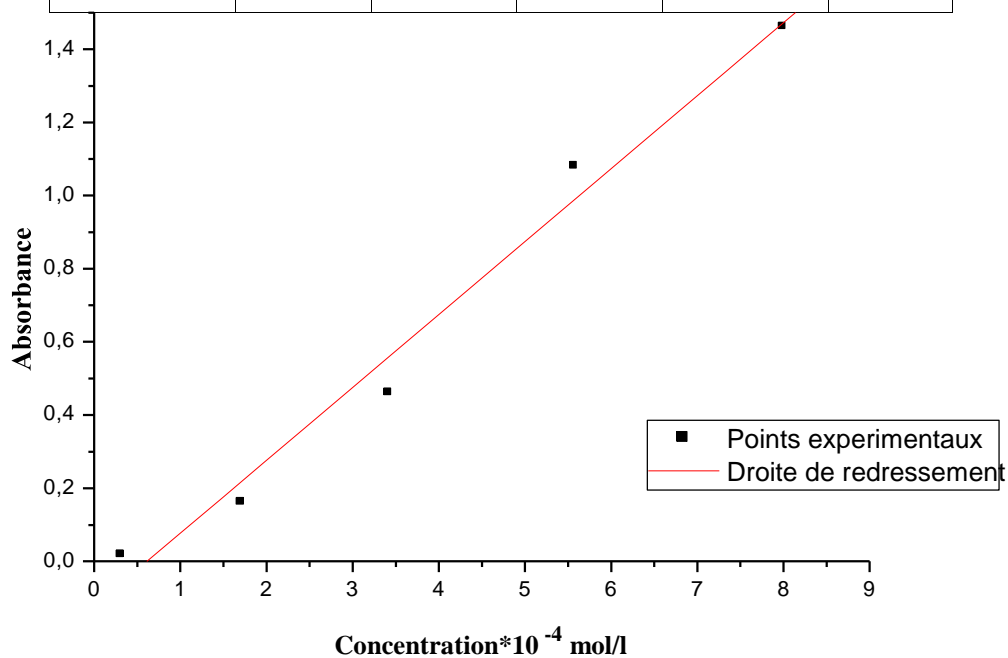


Figure III-4 : Droite d'étalonnage de phénol à pH=3

Tableau III-3 : Etalonnage de phénol par différentes concentrations à pH=8

N°	1	2	3	4	5
$C \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$	5,34	22,6	40,4	59	77,6
$C \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$	4,88	11,09	38,01	55,5	73,02
absorbance	0,0966	0,397	0,72	1,13	1,25

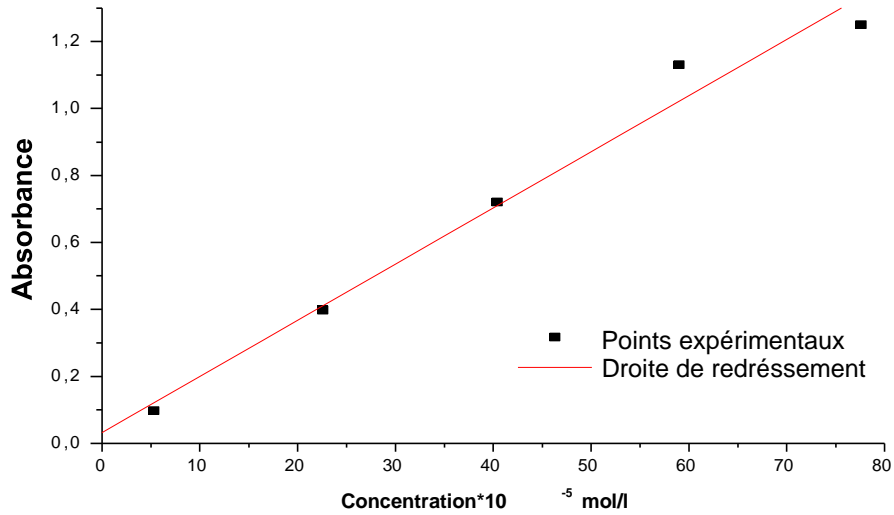


Figure III-4 : Droite d'étalonnage de phénol à pH=8.

Tableau III-4 : Etalonnage de phénol à pH=12

<b>C*10<sup>-3</sup>mol/l</b>	0,001	0,1	0,320	0,578	0,834	1,06
<b>C*10<sup>-3</sup>g/l</b>	0,0941	9,41	30,11	54,38	78,47	99,74
<b>Absorbance</b>	0,002	0,151	0,402	0,853	1,25	1,523

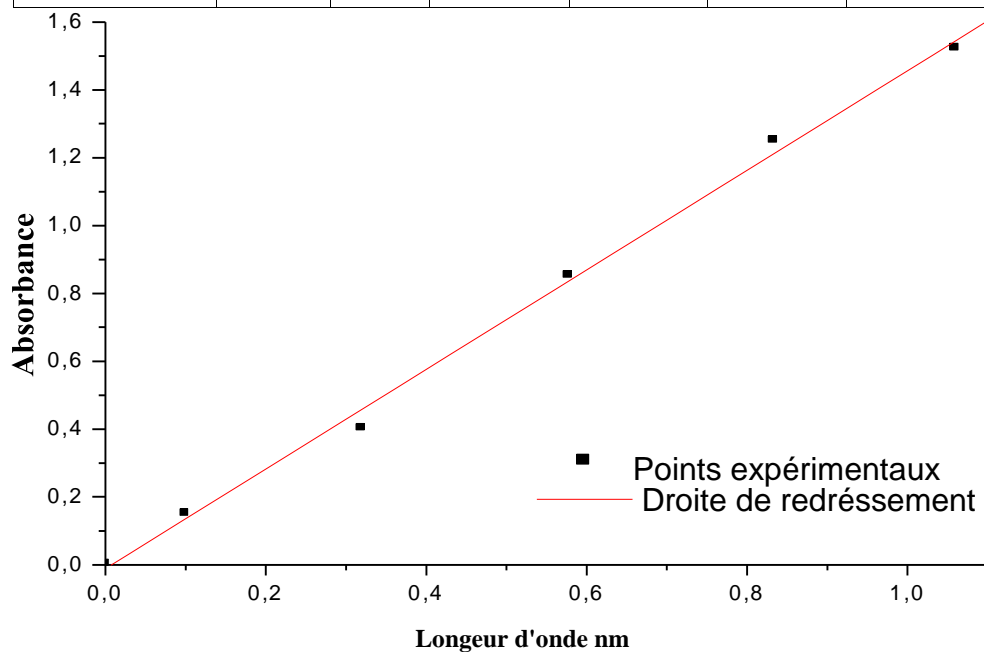
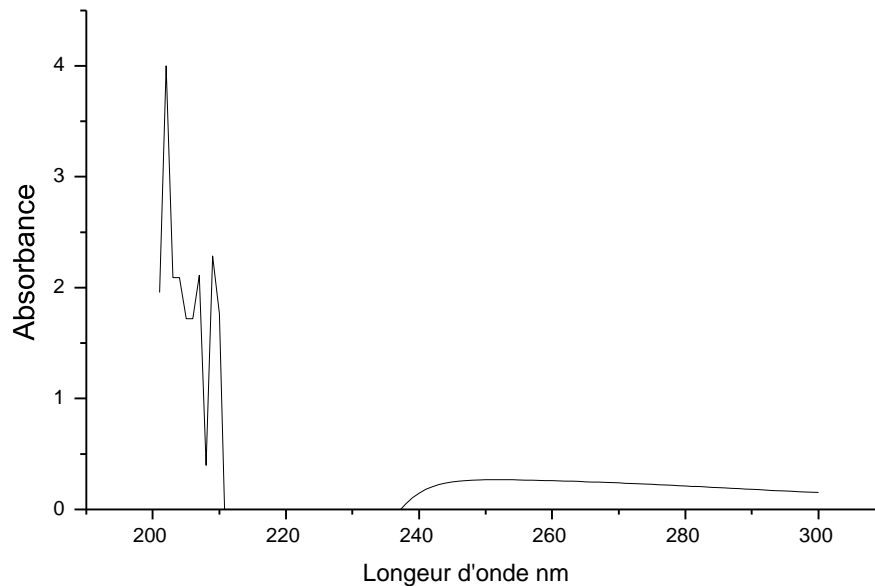


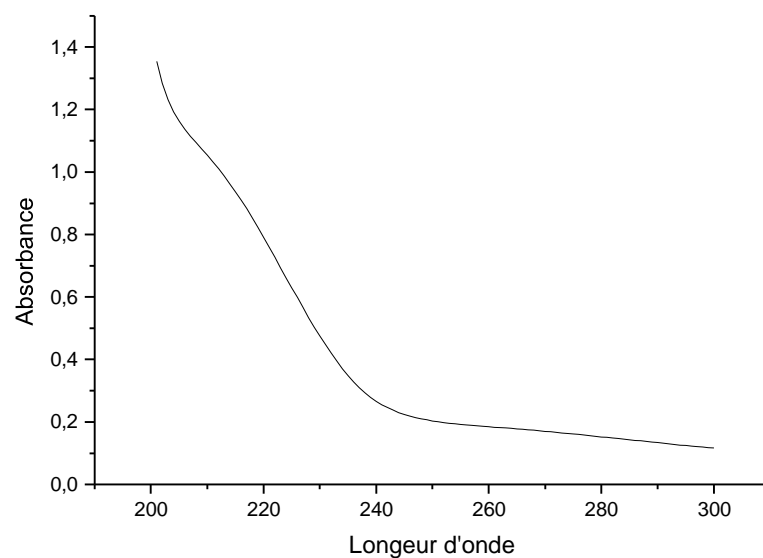
Figure III-5 : Droite d'étalonnage de phénol à pH=12

### III.2.4.Applications

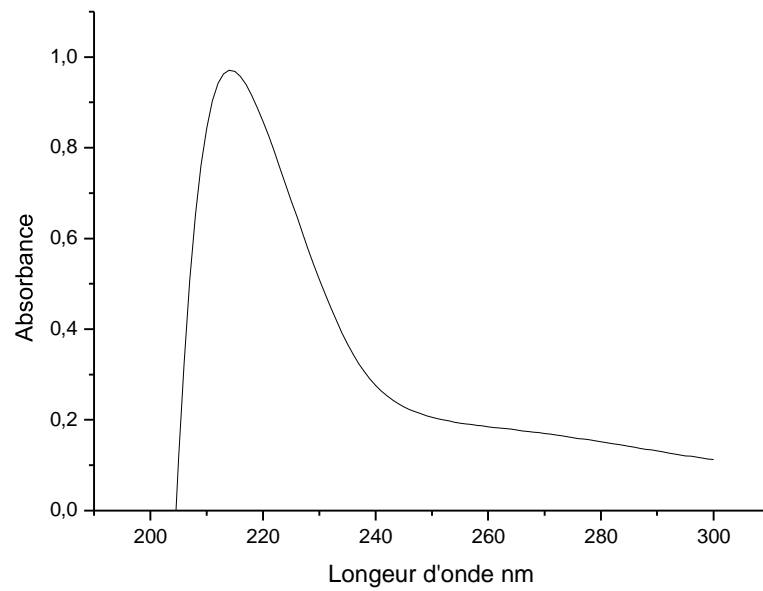
Nous avons pris des échantillons des eaux de différentes places comme le barrage d'Ain zada et la station d'épuration ONA à l'entrée et à la sortie, leurs spectres obtenus sont présentés comme suites :



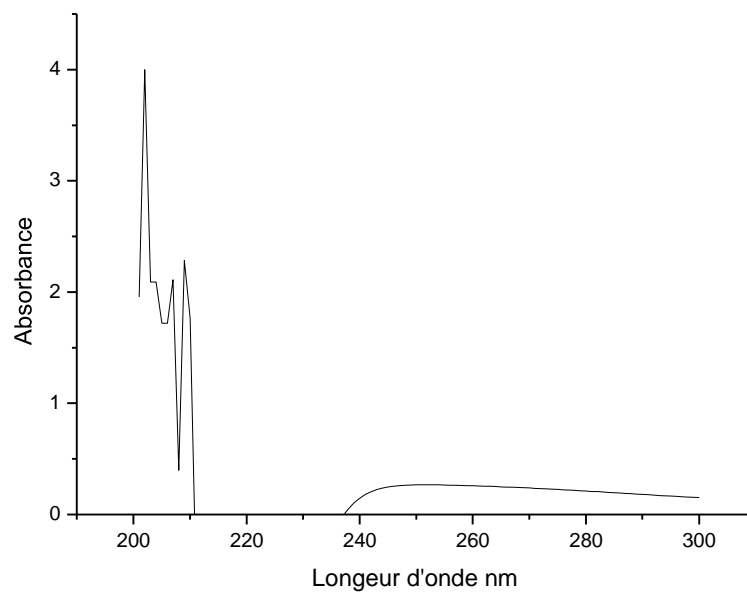
**Figure III-6 :** Spectre UV-vis d'eau ONA à la sortie pH=3



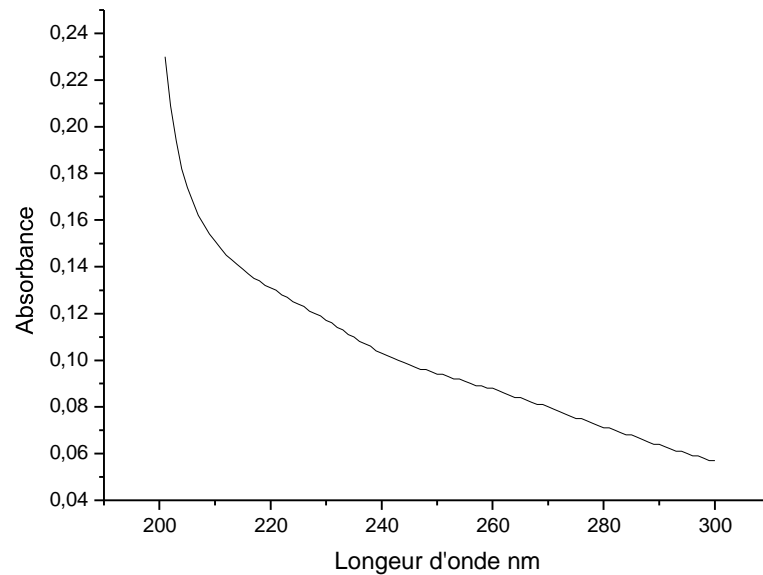
**Figure III-7 :** Spectre UV-vis d'eau ONA à la sortie pH=8



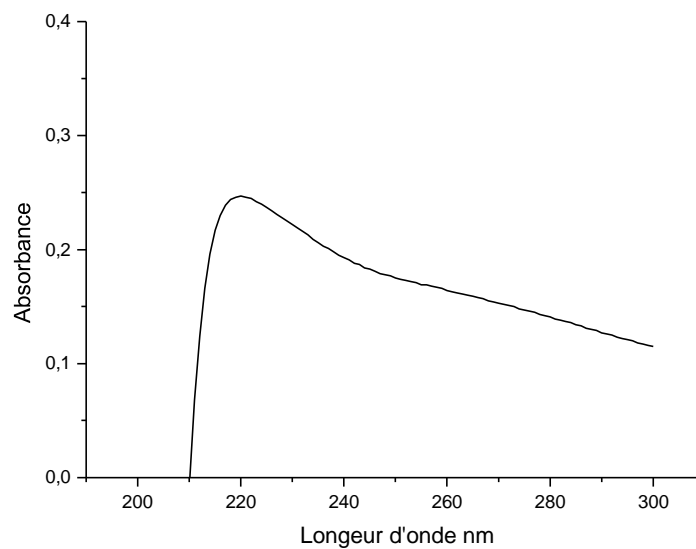
**Figure III-8 :** Spectre UV-vis d'eau ONA à la sortie pH=12



**Figure III-9 :** Spectre UV-vis d'eau de barrage à pH=3



**Figure III-10 :** Spectre UV-vis d'eau barrage à pH=8



**Figure III-11 :** Spectre UV-vis d'eau de barrage à pH=12

Les spectres obtenus, figure III-6 à III-11 présentent des absorptions dans le domaine uv mais ne permettent pas une identification des molécules présentes dans les échantillons analysés, d'autres méthodes d'analyse doivent être utilisées.

### III.3.POLAROGRAPHIE

#### III.3.1.Protocole

##### a) Conditions opératoires :

Paramètres	Valeurs
Mode	HMDE
drop	4
Stirring	400
Wait	10sec
Growth	0,5sec
Electrolyse	0sec
Initial potentiel	0mV
Final potentiel	-800mV
Step amplitud	2mV
Pulse amplitude	-50mV
Step duration	0,1sec
Pulse duration	0,04 sec

##### b) Préparation du tampon :

Pour réaliser cette analyse il était nécessaire de préparer une solution tampon ce qu'on appelle le sel support ou l'électrolyte support de notre molécule qui est le p-nitrophénol comme suite :

- Dans un volume de 1000 ml on prépare la solution tampon d'acétate de sodium et de l'acide acétique, on fixant le pH de la solution à 5,5 par une solution de NaOH à 1N.
- On prépare une solution mère de p-nitrophénol de concentration de  $10^{-3}$  g/l donc  $7,14 \cdot 10^{-6}$  mol/l dans l'eau ultra pure par préparation une solution de 1g/l et faire la dilution par l'eau ultra pure fourni par le laboratoire de l'université jusqu'à l'obtention la solution recherchée
- Mode opératoire : à l'aide d'une micropipette on prend 2ml de solution tampon et la met dans l'éprouvette et une quantité de solution mère et compléter le volume jusqu'à 10 ml avec l'eau ultra pure on met le tous dans la cellule de polarographe, les résultats sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III-5 : Etalonnage de p-nitrophénol

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V*100µl	2	4	6	7	8	10	12	14	16	18
C*10 <sup>-3</sup> g/l	0,02	0,04	0,06	0,07	0,08	0,1	0,12	0,14	0,16	0,18
C*10 <sup>-7</sup> mol/l	1,43	2,87	4,31	5,03	5,75	7,18	8,62	10,06	11,5	12,94
I nA	-5,17	-9,51	-10,6	-13,37	-16,95	-17,94	-22,80	-25,57	-26,69	-30,31
Epic mV	344	344	344	344	344	344	344	344	344	344

### III.3.2. Polarogramme de p-nitrophénol

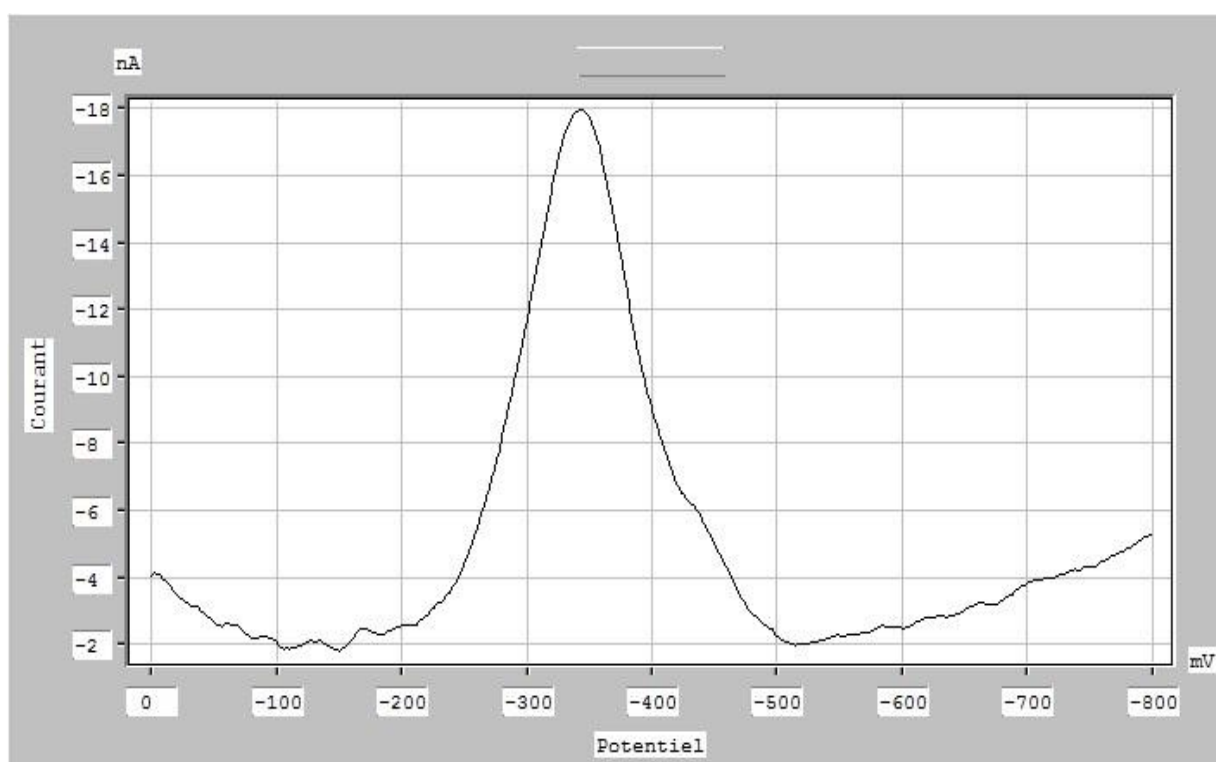
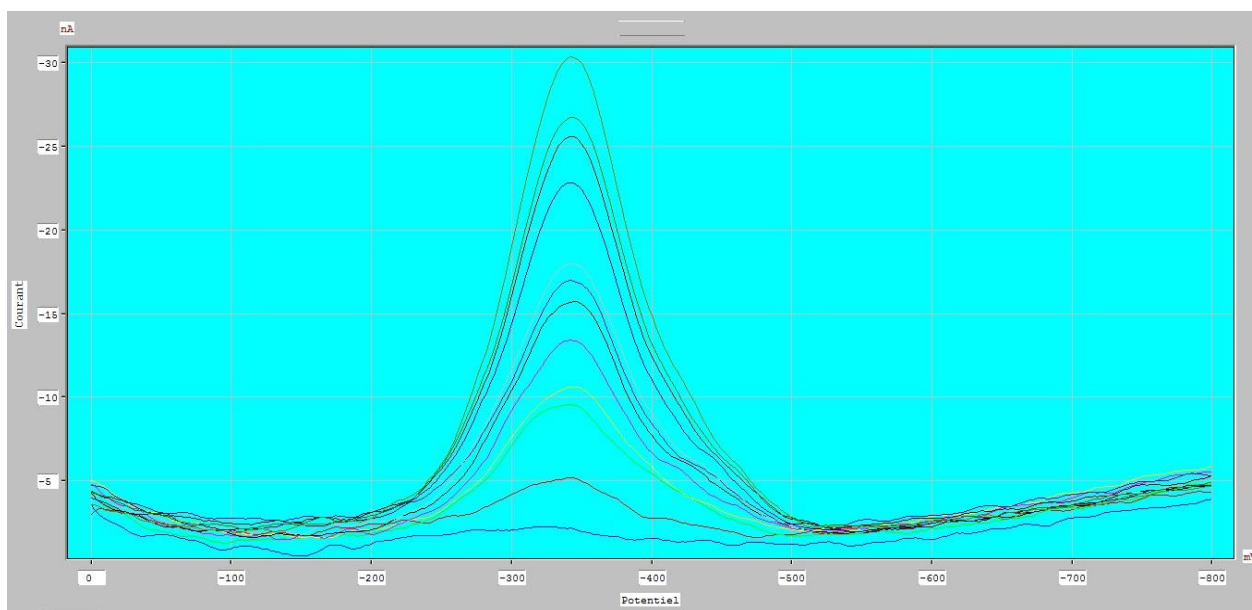


Figure III-12 : Polarogramme de p-nitrophénol

La figure III-12 montre le polarogramme de p-nitrophénol à une concentration de  $10^{-4}$  g/l en milieu tampon de pH=5,5. Il présente un pic dans le max est situé vers  $E = -344$  mV caractéristique de la réduction du p-nitrophénol en p-nitrophénolate.

## III.3.3. Polarogrammes de p-nitrophénol



**Figure III-13 :** Polarogrammes de p-nitrophénol à différentes concentrations

La figure III-13 : montre les polarogrammes de p-nitrophénol de différentes concentrations entre  $0,02 \cdot 10^{-3}$  jusqu'à  $0,18 \cdot 10^{-3}$  g/l. Ils présentent des pics identiques dont le max sont situés environ  $E_{pic} = -344$  mV caractéristique de la réduction de p-nitrophénol en p-nitrophénolate. Ils montrent aussi que l'intensité du courant de réduction augmente proportionnellement avec la concentration dans le domaine -5,17 nA jusqu'à -30,31 nA.



### III.3.4. Droite d'étalonnage

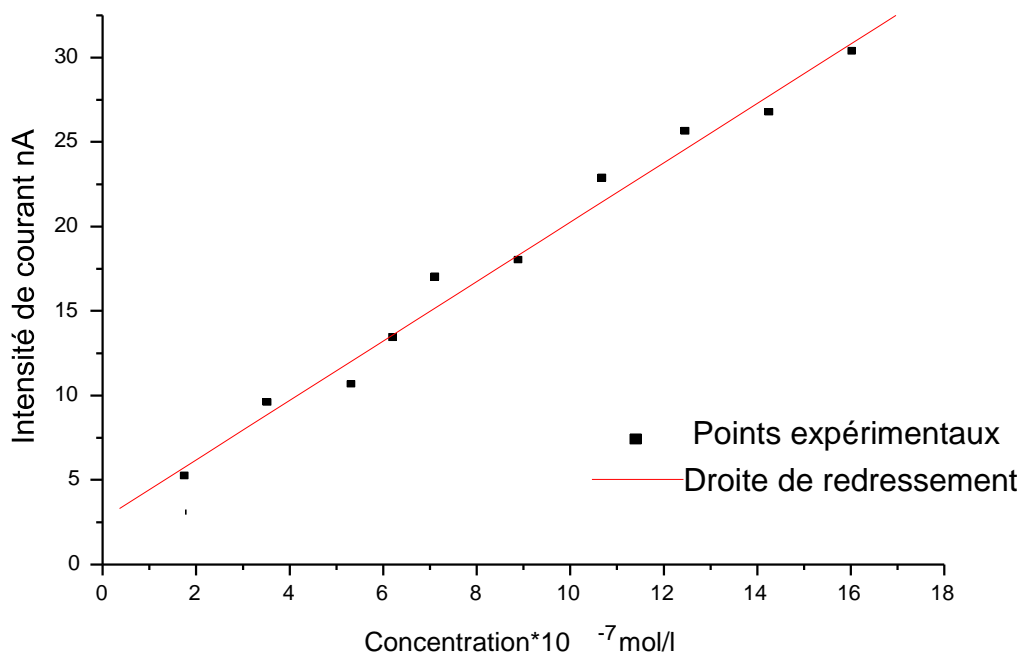


Figure III-14 : Droite d'étalonnage de p-nitrophénol

### III.3.5. Applications

Nous avons effectué d'analyse par polarographie sur les échantillons analysés par UV qui sont les eaux de barrage d'Ain zada et la station d'épuration d'ONA à la sortie et nous avons obtenu les polarogrammes suivants :

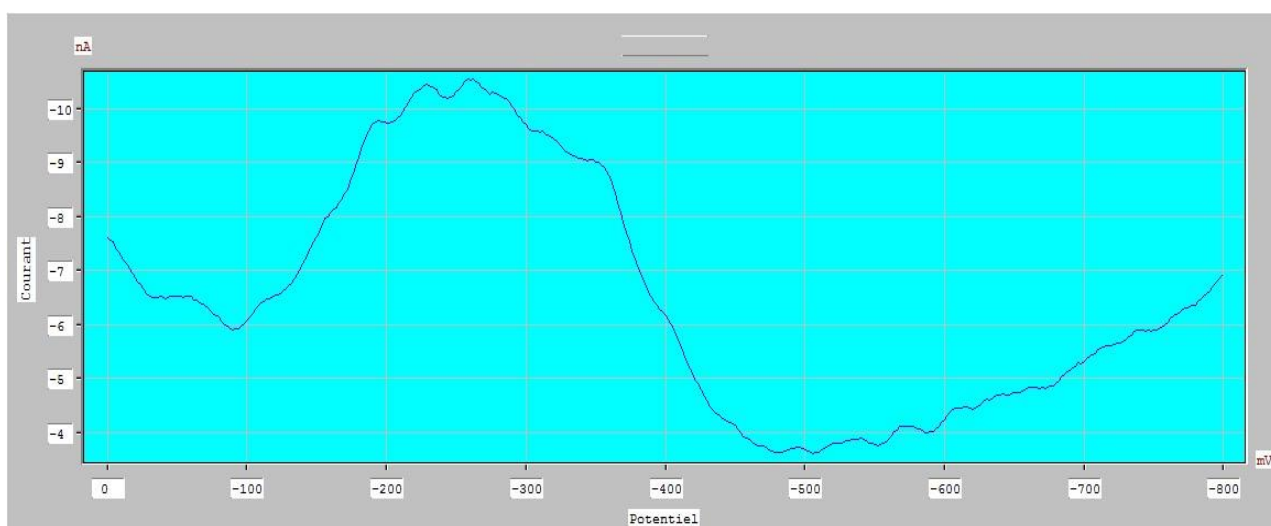
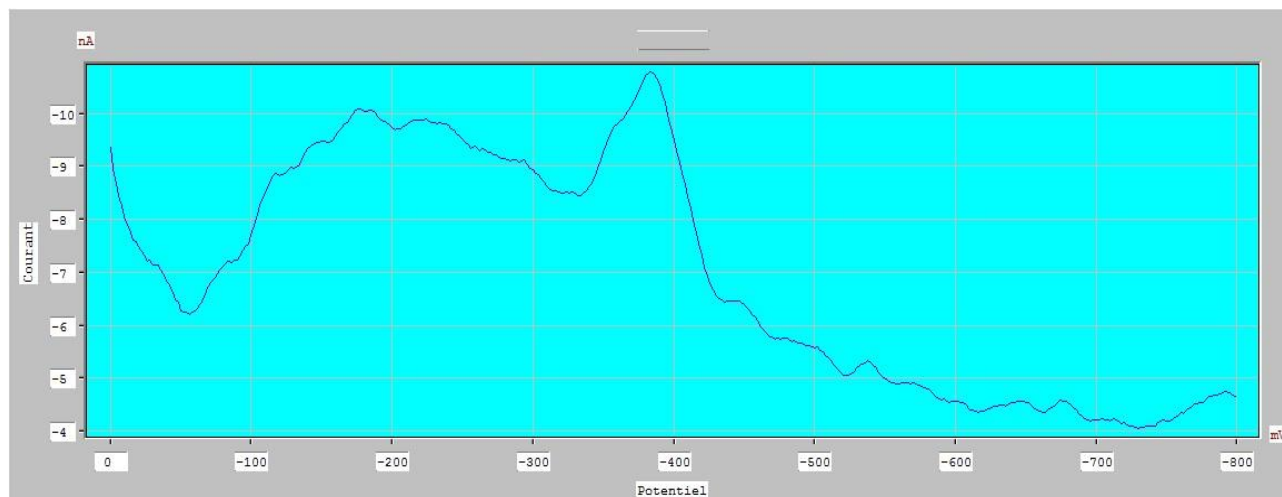


Figure III-15 : Polarogramme de l'eau de barrage



**Figure III-16 :** Polarogramme de la station ONA

Les polarogrammes obtenus, figure III-15 et III-16 présentent des pics de réductions proches de -300 -350 mV mais ne sont pas bien séparés et ne permettent pas une identification des molécules présentes dans les échantillons analysés, d'autres méthodes d'analyse doivent être utilisées.

### III.4.CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

#### III.4.1.Protocole :

##### a) Caractéristiques et conditions opératoires :

##### - La colonne :

Type : DB-5

Longueur : 30 m

Diamètre intérieur : 0,250 mm

Film : 0,25 $\mu$ m

Températures limites : -60°C jusqu'à 325°C

Température : 40°C - 200°C -

##### Le détecteur :

Type : FID (détecteur à ionisation de flamme) Temperature:

220°C

**- L'injecteur :**

Mode : Split

Carrier gaz : N<sub>2</sub>

Flow control mode: pressure

Pression : 75 Kpa

Total flow: 50ml/min

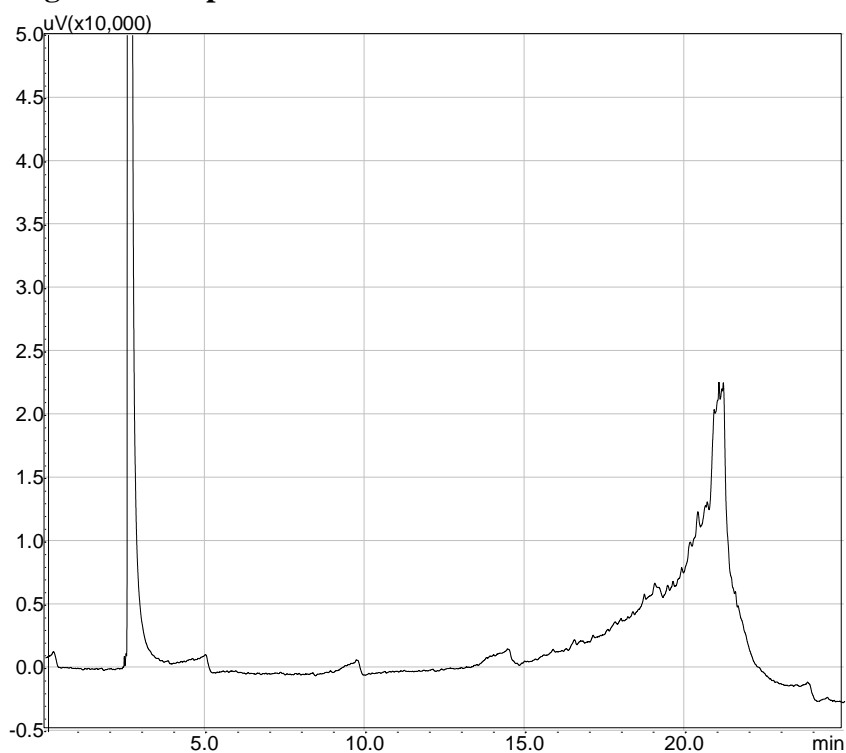
Col flow: 1.01 ml/min

Vitesse lineaire : 25.8 Cm/s

Purge flow: 3.0 ml/min

Split ration : -1

Température : 220°C

**III.4.2.Chromatogramme de phénol****Figure III-17 :** Chromatogramme de phénol à 30mg/l dans le dichlorométhane par CPG-FID

La figure III-17 représente le chromatogramme de phénol à 30 mg/l dans le dichlorométhane par CPG-FID. Il présente deux pics : le premier vers 1,9 min attribué au solvant majoritaire qui est le dichlorométhane et le second vers 21 min attribué au phénol.

### III.4.3. Etalonnage

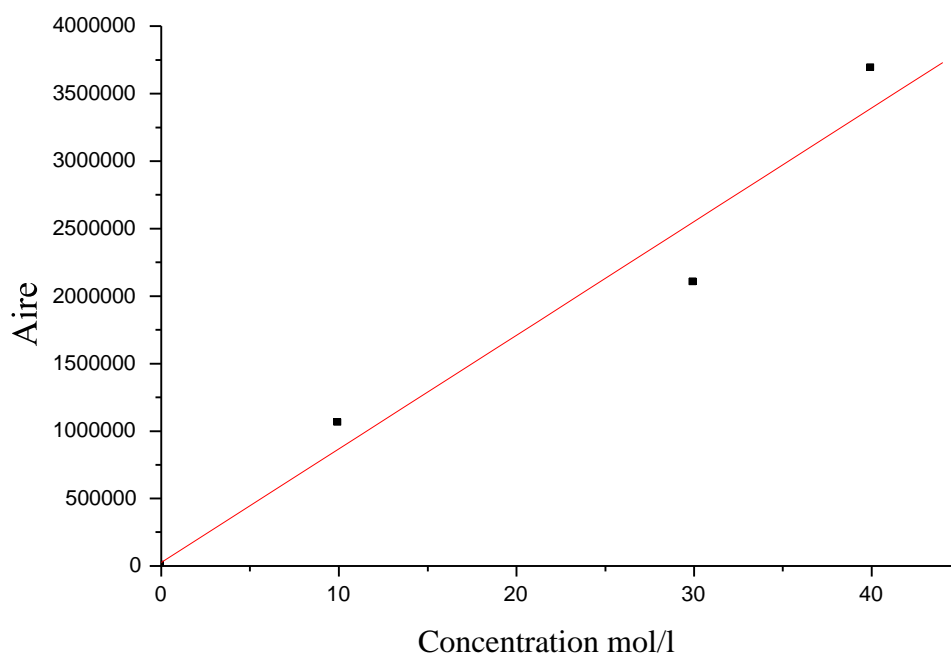
On prépare une solution mère de 1g/l de phénol dans le dichlorométhane et à partir de cette solution on dérive des solutions filles des concentrations suivantes :  $C_1=10\text{mg/l}$ ,  $C_2= 30 \text{ mg/l}$  et  $C_3= 40 \text{ mg/l}$ .

On fait passer les solutions dans le chromatographe et on détermine le temps de rétention et la surface de chaque pique comme c'est présenté dans le tableau suivant :

**Tableau III-6 : Temps de rétention de phénol**

Concentrations	Temps rétention min	Aire pic microvolt*min	Hauteur pic microvolt	Concentration relative
10 mg/l	21.0	1056248.6	8540	2.21
30 mg/l	21.6	2098847.7	4747.7	3.84
40 mg/l	20.9	3687048.9	22781.1	5.33

A partir du tableau on peut tracer la courbe d'étalonnage de phénol par chromatographie en phase gazeuse

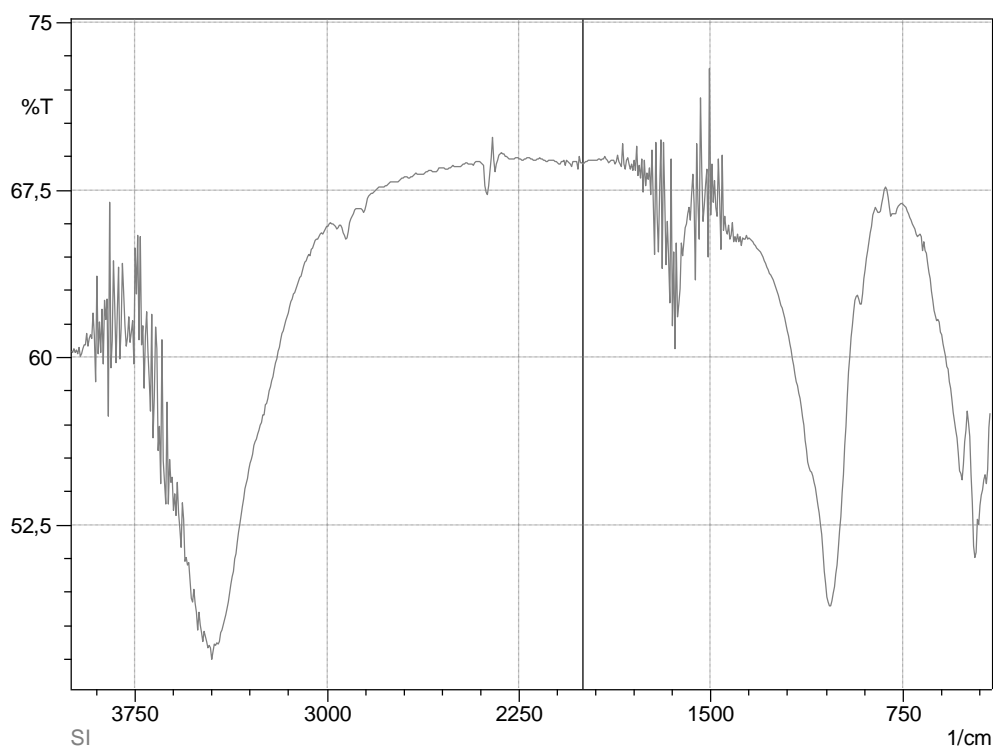


**Figure III-18 : Courbe d'étalonnage de phénol par CPG**

### III.5. SUIVI DE L'ADSORPTION DU PHENOL PAR UV-VIS

#### III.5.1. Caractérisation des adsorbants :

##### a) Argile



**Figure III-19** : spectre infrarouge FTIR de l'argile brute

Le spectre obtenu nous a permis de relever les bandes caractéristiques suivantes :

- Une large bande vers  $3450\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation du groupement OH.
- Une bande vers  $1650\text{cm}^{-1}$  correspond à la déformation de l'H-OH.
- Une bande vers  $1050\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation du groupement T-O-T.
- Les bandes que l'on peut observer sur la région de  $600\text{cm}^{-1}$  correspondent aux l'élongation symétriques du groupement T-O-T.
- Les bandes que l'on peut observer sur la région de  $457-820\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations symétriques  $\nu(\text{T-O})$  de structure, les vibrations sont dites internes et externes aux tétraèdres.

## b) Charbon actif

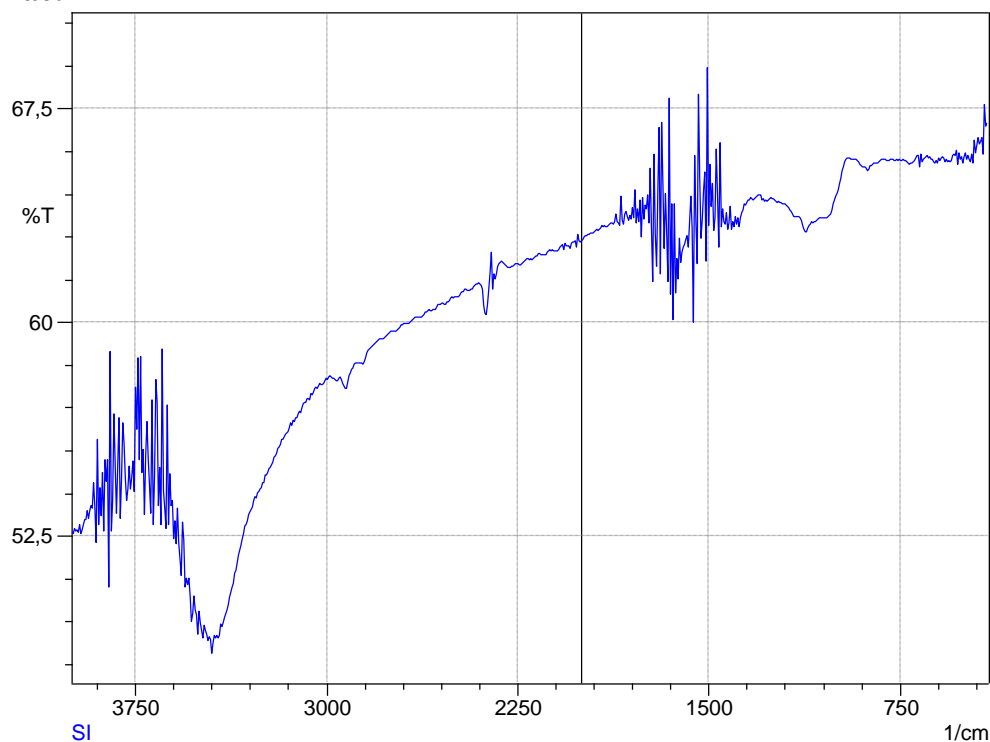


Figure III-20 : Spectre FTIR de charbon actif

Le spectre FTIR de charbon actif montre deux bandes à 3450 et 1050  $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribuées respectivement aux liaisons OH et C-OH étirement des groupes phénoliques. Les bandes observées dans la région entre 1500 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement, aux liaisons C=C des groupements de pyrones et C=O des groupes carboxyliques.

Pour étudier la rétention du phénol on a fait des essais au tour de l'influence de certains paramètres physico chimiques sur le processus de rétention. En maintenant tous les paramètres constants sauf un seul, qu'on fait varier. On détermine, alors, la quantité éliminée en faisant varier le paramètre considéré. Ceux qui ont une influence sur ce phénomène, qu'on a pu considérer, sont le temps de contact, la quantité de l'adsorbant en solution (rapport solide-liquide), et le pH.

### III.5.2.Argile

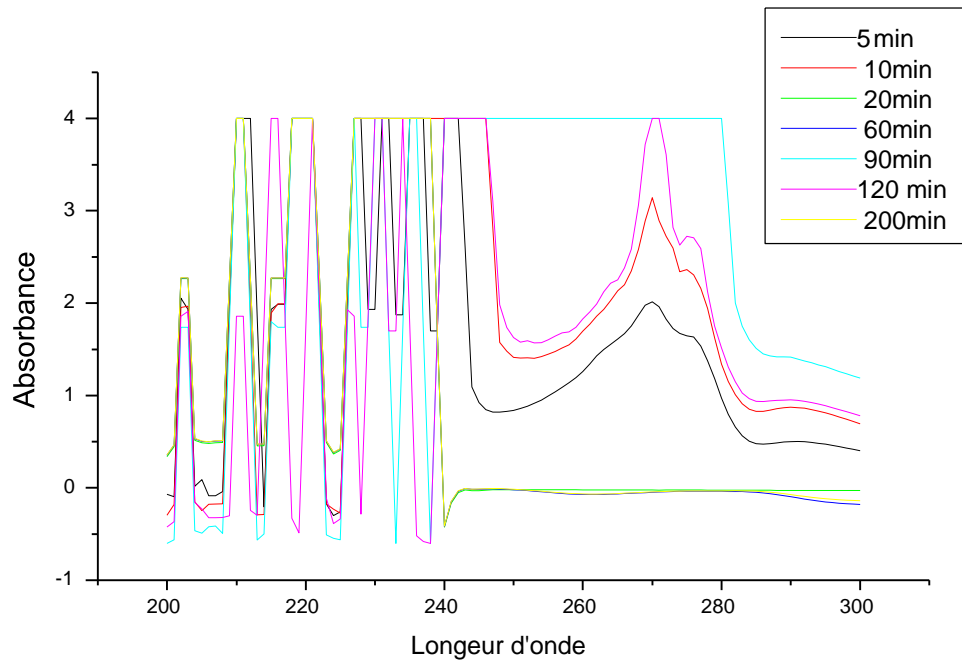
- **Effet de temps** : L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire pour déterminer l'effet de ce dernier.

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue un rôle d'un facteur limitant, pour réaliser l'expérience on a effectué les étapes suivantes :

- Mélange d'une quantité de 100 mg du support avec un volume de 100 ml de la solution préparée de concentration de 1mg/l c'est-à-dire 100 mg/l à pH=4 et pH=10.
- Mettre sous agitation à une température de 28°C et avec une vitesse de 250 tr/min pendant temps varié entre 5 min et 200 min
- Laisser reposer le mélange pendant 5 min
- Filtration de la solution avec de papier filtre
- L'analyse ou le dosage du filtrat par UV (UV-Visible Spectrophotometre UV-3700. Shimadzu) après filtration
- Détermination de la capacité d'adsorption A

**Tableau III-7** : Adsorption de phénol sur l'argile.

t/min	5	10	20	40	60	90	120	200
Abs Vers 270	2,014	3,141	0	0	0	4	4	0



**Figure III-21 :** Spectres UV-vis d'adsorption de phénol sur l'Argile pH=4.

D'après les résultats obtenus on conclut que cette opération n'était pas fiable pour éliminer le phénol des eaux donc nous avons choisi un autre support : le charbon actif.

### III.5.3.Charbon actif

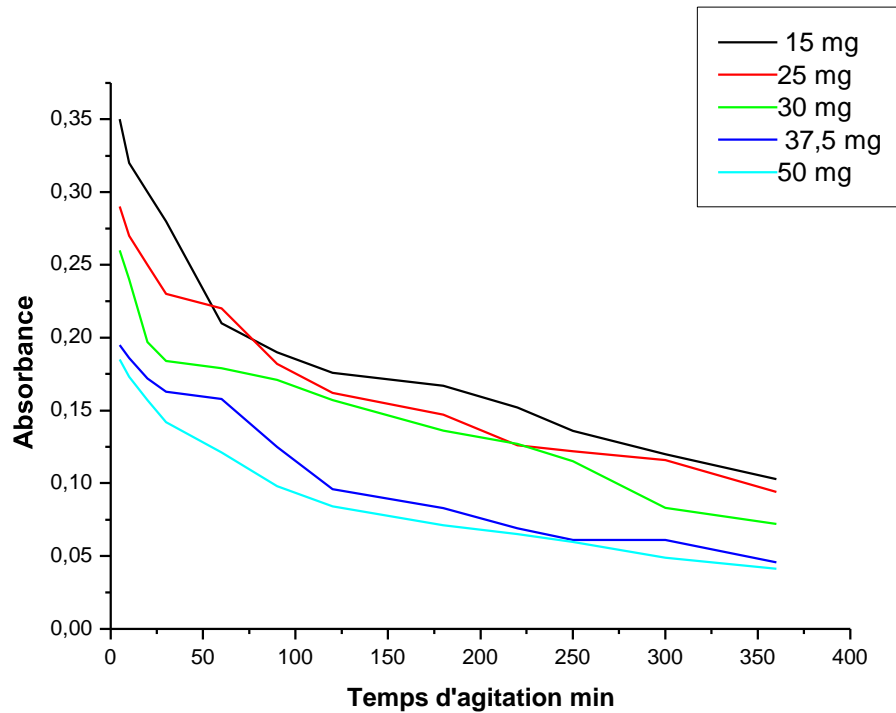
On réalise la même expérience par l'ajout du charbon actif à différentes quantités comme suites : 15 mg ,25 mg, 30 mg, 37,5 mg et 50 mg à des solutions de phénol à concentration fixe de 5,6 g/l c- a-d 0,06 mol/l.

On effectue l'agitation avec un agitateur magnétique avec une vitesse moyenne de 200-250 tr/min.

Après l'agitation on utilise du papier filtre pour filtrer le mélange avant de l'analyser par UV. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau suivant



## ➤ Variation de temps et de masse :



**Figure III-22** : Variation d'absorbance à différentes masses en fonction du temps de contact pH=4

La figure III-22 montre l'évolution de l'absorbance de la solution filtrée, après adsorption de phénol, à différentes masses de charbon actif en fonction du temps de contact en présence d'agitation.

Nous remarquons que l'absorbance du phénol présente en solution (donc la concentration résiduelle) diminue avec l'augmentation du temps de contact avec l'adsorbant (charbon actif). Donc la quantité de phénol adsorbée par le charbon actif augmente avec le temps de contact et avec la masse de charbon actif utilisée. Dans notre étude, la masse a été variée de 15 à 50 mg ; le temps de contact a été de 5 à 350 mn.

### III.6. MODELISATION

#### III.6.1. Cinétique d'adsorption de phénol

On calcule le  $Q_t$  qui est la quantité de phénol adsorbée à l'instant  $t$  par unité de masse de charbon actif (mmol/g) sous la forme suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_t) * V / m \quad (\text{III-1})$$

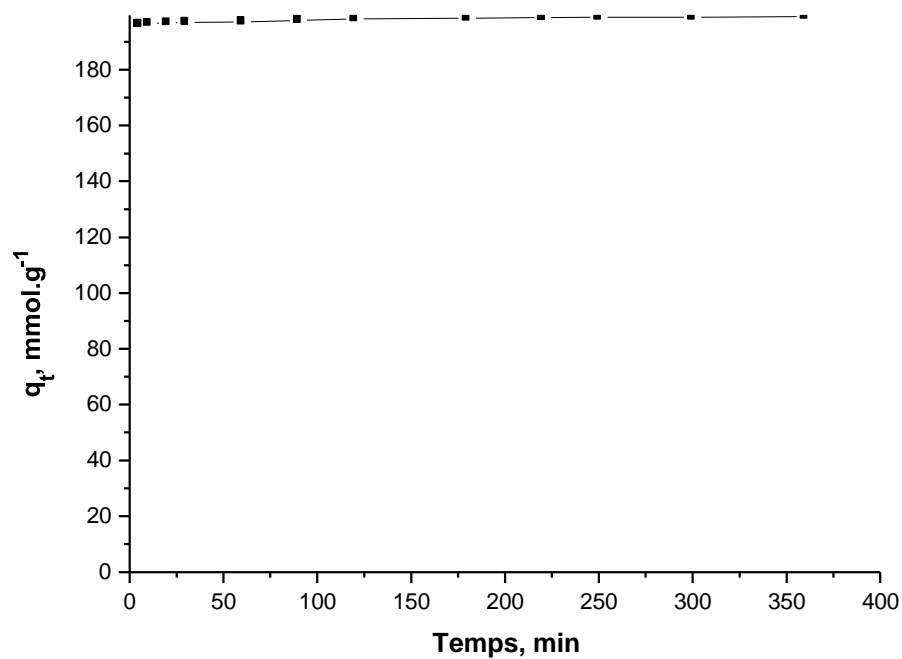
Ou

- $C_0$  : Concentration initiale.
- $C_t$  : Concentration à l'instant  $t$ .
- $V$  : volume de la solution.
- $m$  : masse de charbon actif.

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau III-8 :** Quantité de phénol adsorbée par unité de masse de charbon actif à pH=4

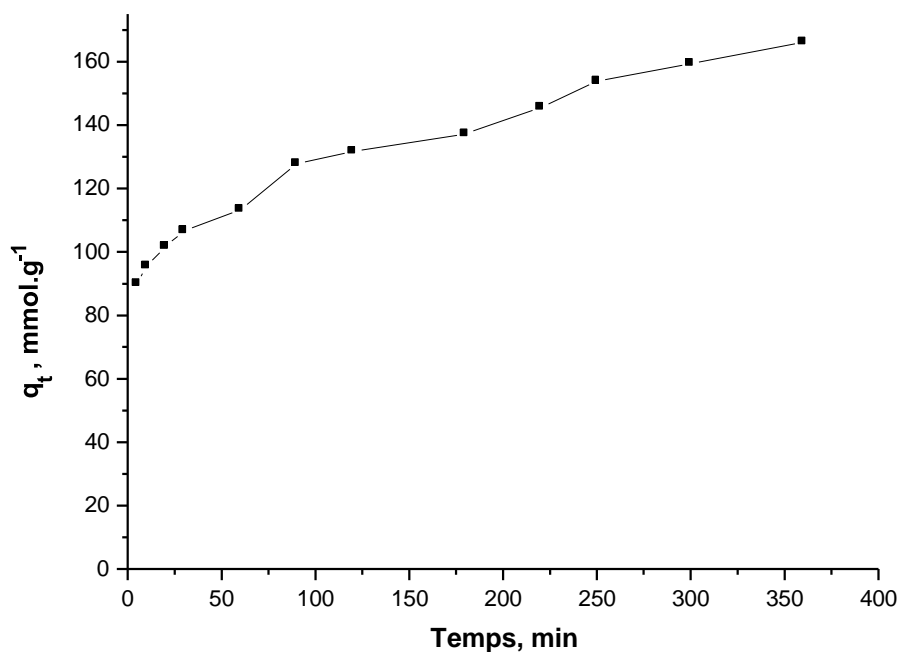
$Q_t$	196,5	196,7	197	197,3	197,7	198,1	198,4	198,6	198,7	198,8	199	199,2
-------	-------	-------	-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-----	-------



**Figure III-23 :** Quantité de phénol adsorbée par unité de masse de charbon actif à pH=4

**Tableau III-9** : Quantité de phénol adsorbée par unité de masse de charbon actif à pH=10

$Q_t$ mmol.g <sup>-1</sup>	120,5	136,1	133,3	148,3	158,8	161,6	168,1	170,5	172,4	172,7	172,8
----------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

**Figure III-24** : Quantité de phénol adsorbée par unité de masse de charbon actif à pH=10.

Les figures III-21 et 22 montrent l'évolution de la quantité adsorbée de phénol par unité de masse de charbon actif à pH = 4 et 10 respectivement. On peut remarquer que :

-A pH =10, la saturation semble être atteinte dès les premières minutes (5 mn) alors qu'à pH = 10, la saturation semble être approchée après un temps de contact plus long (près de 300 mn).

-La quantité adsorbée de phénol par unité de masse de charbon actif à l'équilibre à pH = 4 (195 mmol/g) est plus élevée que celle observée à pH = 10 (160 mmol/g).

-L'adsorption du phénol sur le charbon actif est plus efficace à pH acide (4) qu'à pH alcalin (10).

### III.5.2. Isotherme d'adsorption

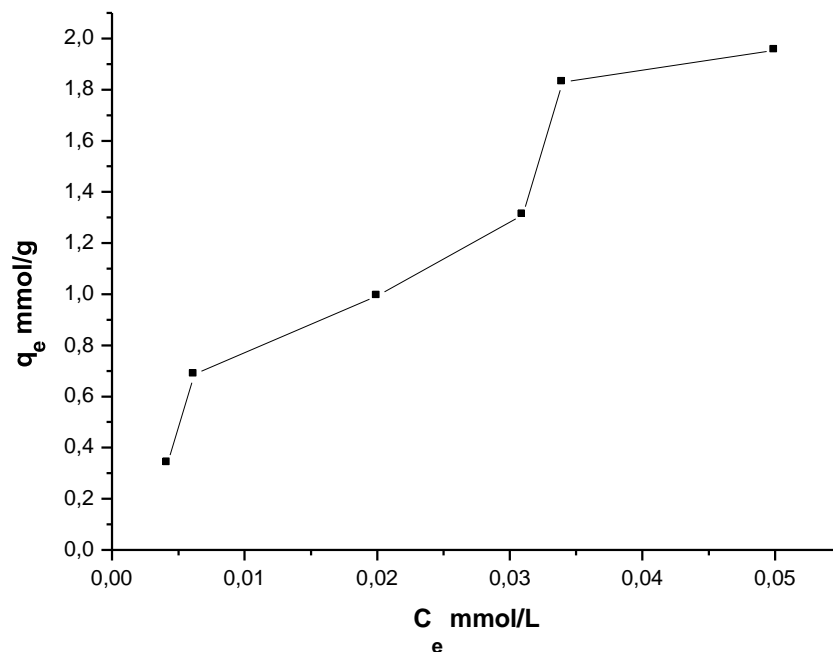
On place une masse  $m=15$  mg de charbon actif en contact avec 50 ml de solution de phénol à différentes concentrations [10- 60mg/l]. Le temps de contacte moyen est fixé à 24 heures, au bout de quel l'équilibre entre les différentes phases est supposé atteint. Les mélanges ont été ensuite filtrés et analysés, dans les mêmes conditions, par spectrométrie d'adsorption UV-visible.

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant ( $q_e$ ) en fonction de la concentration d'adsorbat à l'équilibre ( $C_e$ ).

La quantité de phénol adsorbée ( $q_e$ ) est calculée selon l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * V/m \quad \text{(III-2)}$$

On trace la courbe  $q_e$  en fonction de  $C_e$  et on obtient le graphe suivant :



**Figure III-25** : Isotherme d'adsorption de phénol

Nous avons représenté sur la figure III-25 l'isotherme d'adsorption de phénol sur charbon actif ; l'allure de cette courbe montre une isotherme de type S selon la classification de Gilles et al. De plus, les résultats montrent que le charbon actif possède une bonne affinité pour le phénol. Les modèles d'isothermes d'adsorption sont généralement utilisés afin de décrire les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant lorsque le processus d'adsorption atteint l'équilibre, permettant ainsi d'extraire les paramètres importants pour la conception du système d'adsorption. Les données d'adsorption ont été analysées par les deux modèles de Langmuir et de Freundlich.

- ❖ Modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir, dérivée de la cinétique ou des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz, a pour expression, dans le cas de l'adsorption en solution :

$$q_e = (q_{\max} k_L) / (1 + k_L C_e) \quad (\text{III-3})$$

avec :

- $q_e$  : la quantité adsorbée de phénol à l'équilibre (mmol/g).
- $C_e$  : la concentration à l'équilibre (mmol/l).
- $q_{\max}$  : la capacité maximale d'adsorption (mmol/g).
- $k_L$  : la constante de LANGMUIR, liée à la température et au système adsorbat-adsorbant ( $L \cdot \text{mmol}^{-1}$ ).

La forme linéaire de l'équation de LANGMUIR est :

$$1/q_e = [(1/q_{\max} \cdot k_L) \cdot 1/C_e + (1/q_{\max})] \quad (\text{III-4})$$

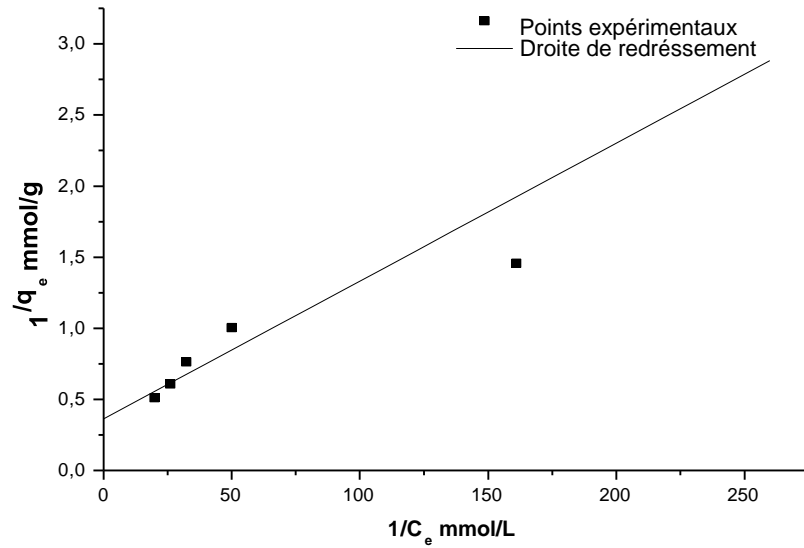
- ❖ Modèle de Freundlich. L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est :

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{III-5})$$

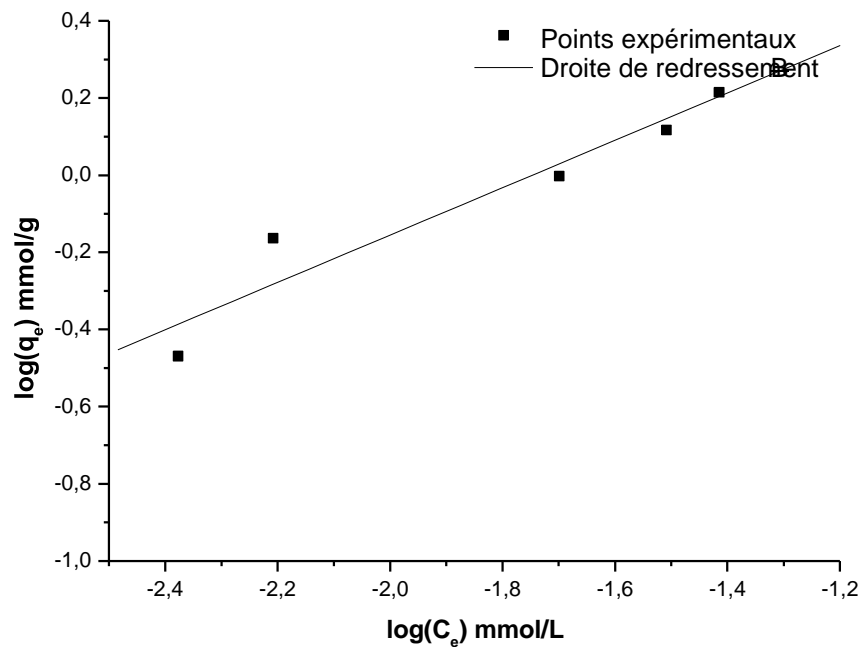
Où :  $k_F$  et  $1/n$  sont les constantes de Freundlich reliées à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption de l'adsorbant, respectivement.

La linéarisation de cette équation implique un passage sous forme logarithmique :

$$\log q_e = \log k_F + 1/n \log C_e \quad (\text{III-6})$$



**Figure III-26 :** transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption de phénol sur charbon actif : Modèle de Langmuir,



**Figure III-27 :** transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption de phénol sur charbon actif : Modèle de Freundlich.

**Tableau III-10** : Constantes de transformée linéaire de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de phénol

Échantillon	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\max}(\text{mmol/g})$	$K_L(\text{mmol}^{-1} \cdot \text{L})$	$R^2$	$1/n$	$K_F(\text{mmol/g})$	$R^2$
phénol	5,40	0,814	0,916	0,1436	0,4932	0,9334

# Conclusion Générale



## CONCLUSION GENERALE

Cette étude porte sur le dosage des composés phénoliques par différentes méthodes tel que l'UV-VIS, la polarographie DPP et la chromatographie en phase gazeuse CPG et aussi sur un essai d'élimination de ces micropolluants par le phénomène d'adsorption sur la bentonite et le charbon actif

Les résultats expérimentaux montrent que le phénol et ces dérivés peuvent être analysés par ces différentes méthodes d'analyses et que le processus d'adsorption sur la bentonite brute n'as pas pu réaliser mais sur le charbon actif, le processus est dépend de pH de la solution et de temps d'agitation

La quantité de phénol adsorbée par une quantité de charbon actif augmente avec le temps d'agitation et diminution de pH de la solution

L'étude cinétique de l'adsorption du phénol sur le charbon actif en milieu acide montre que le processus d'adsorption est très rapide.

Les valeurs des quantités adsorbées montrent que le charbon actif présente une meilleure capacité d'adsorption du fait qu'il renferme des sites oxygénés très actifs

C'est pour cette raison est recommandé dans la plus part des opérations de traitement des eaux

# ANNEXE

Concentration de phénol adsorbé en fonction de temps et de masse à pH=4

Temps min	15mg/50ml	25mg/50ml	30mg/50ml	37,5mg/50ml	50mg/50ml
5	0,35	0,29	0,26	0,195	0,185
10	0,32	0,27	0,24	0,186	0,173
20	0,3	0,25	0,197	0,172	0,157
30	0,28	0,23	0,184	0,163	0,142
60	0,21	0,22	0,179	0,158	0,121
90	0,19	0,182	0,171	0,125	0,098
120	0,176	0,162	0,157	0,096	0,084
180	0,167	0,147	0,136	0,083	0,071
220	0,152	0,126	0,127	0,069	0,065
250	0,136	0,122	0,115	0,061	0,0595
300	0,12	0,116	0,083	0,061	0,0487
360	0,103	0,094	0,072	0,0458	0,0412

Concentration de phénol adsorbé en fonction de temps et de masse à pH=10

Temps min	30mg/100ml	50mg/100ml	60mg/100ml	75mg/100ml	100mg/100ml
5	0,323	0,276	0,241	0,198	0,143
10	0,301	0,261	0,214	0,188	0,115
20	0,287	0,258	0,192	0,177	0,12
30	0,279	0,249	0,181	0,168	0,093
60	0,248	0,226	0,172	0,156	0,074
90	0,228	0,179	0,16	0,13	0,069
120	0,185	0,168	0,139	0,123	0,0573
180	0,176	0,145	0,129	0,113	0,0563
220	0,154	0,133	0,118	0,098	0,0531
250	0,132	0,12	0,112	0,083	0,0496
300	0,126	0,115	0,09	0,073	0,0491
360	0,117	0,097	0,082	0,061	0,0488

Isotherme d'adsorption de phénol sur charbon actif

<b>C<sub>0</sub></b>	<b>C<sub>e</sub></b>	<b>V</b>	<b>m</b>	<b>q<sub>e</sub></b>	<b>1/q<sub>e</sub></b>	<b>1/C<sub>e</sub></b>	<b>log q<sub>e</sub></b>	<b>log C<sub>e</sub></b>
<b>mmol.l<sup>-1</sup></b>	<b>mmol.l<sup>-1</sup></b>	<b>ml</b>	<b>g</b>	<b>mmol.g<sup>-1</sup></b>	<b>mmol<sup>-1</sup>.g</b>	<b>mol<sup>-1</sup>.l</b>	<b>mmol.g<sup>-1</sup></b>	<b>mmol.l<sup>-1</sup></b>
<b>1,06.10<sup>-1</sup></b>	4,20.10 <sup>-3</sup>	0,05	0,015	0,339333	2,946955	2,38.10 <sup>2</sup>	-0,46937	-2,37675
<b>2,12.10<sup>-1</sup></b>	6,20.10 <sup>-3</sup>	0,05	0,015	0,686	1,457726	1,61.10 <sup>2</sup>	-0,16368	-2,20761
<b>3,18.10<sup>-1</sup></b>	2,00.10 <sup>-2</sup>	0,05	0,015	0,993333	1,006711	50	-0,0029	-1,69897
<b>4,24.10<sup>-1</sup></b>	3,10.10 <sup>-2</sup>	0,05	0,015	1,31	0,763359	32,3	0,117271	-1,50864
<b>5,30.10<sup>-1</sup></b>	3,39.10 <sup>-2</sup>	0,05	0,015	1,82922	0,610376	26,0	0,214402	-1,41454
<b>6,36.10<sup>-1</sup></b>	5,00.10 <sup>-2</sup>	0,05	0,015	1,953333	0,511945	20	0,290776	-1,30103

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] Roy M.Harrison, Book «Pollution causes, Effects and control». Fourth edition, 2001, 1p.
- [02] Jacques BEAUCHAMP. « La Pollution littorale ». DESS en Qualité de Gestion de l'Eau, Université de Picardie, juillet 2003.
- [03]Fatiha GALAF et Sanae GHANNAM. « Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site web sur la pollution du milieu marin ». Mémoire de troisième cycle, I.A.V RABAT, juillet 2003.
- [04] Hartemann P et Montiel A. « Pollution des eaux », Rapport d'un comité d'experts de l'OMS, séries n°318, 1966, Toxicologie Pathologie professionnelle, 2003,16-001-K-10, 11 p.
- [05] Jean Claude BOEGLIN. « Analyse des eaux résiduaires : Mesure de la pollution ». Techniques de l'Ingénieur, doc PE 4 200.
- [06] Xavier CRETEUR. « Pollution microbienne des eaux : origine et mécanismes ». Mém. D.U. « Eau et Environnement », D.E.P., Université de Picardie Jules Verne, Amiens, 1998, 60p.
- [07] Gérard MIQUEL. « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé ». Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2001.
- [08] Dictionnaire encyclopédique des Sciences de l'eau – F. Ramade – Ediscience (xénobiotiques : substances d'origine synthétique auxquelles on ajoute certains dérivés de métaux lourds).
- [09] Jérôme CROSNIER, Thèse de doctorat, « Devenir de la pollution métallique drainée par les eaux pluviales » ., Université CLAUDE BERNARD, avril 1999.
- [10] Gérard MIQUEL, Thèse de doctorat « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé ». Faculté des sciences de l'Université de Genève l'Université Montpellier 1,2001.
- [11] Christelle FERNANDEZ-CORNUDET. Thèse de doctorat «Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux».l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon ; juillet 2006.
- [12]Rodolphe GILBIN. « Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité : Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France) ».Thèse de doctorat, Faculté des sciences de l'Université de Genève l'Université Montpellier 1,2001.

## Références bibliographiques

---

- [13] Tapiero H. et al. Trace elements in human physiology and pathology: Copper. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2003, 57 386–398 World Health Organization.
- [14] Verougstraete et Bernard A. Cadmium. *Encycl. Méd Chir (Editions Scientifiques et Médicales Elsevier SAS, Paris, tous droits réservés), Toxicologie-Pathologie Professionnelle*, 16-002-B-30, 2001, 5 p.
- [15] Ministère de la santé du Canada, Santé Canada : La présence de plomb dans l'eau potable .Feuillet d'info, 2007 .site :[www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/doc\\_supappui/lead-plomb/index\\_f.html](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/doc_supappui/lead-plomb/index_f.html)
- [16] Office fédéral de la santé publique, division des produits chimiques (Allemagne) Plomb et composés. Février2006.site Internet : [www.bagchem.com](http://www.bagchem.com)
- [17] A. PICHARD. Cuivre et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS-DRC-02-25590-02DF54.doc, février 2005.
- [18] P. KAMINSKY et al. Physiopathologie de l'intoxication par le plomb inorganique. *Revue de Médecine Interne* ,1993 ; 14 : 163-170.
- [19] State of Ohio Environmental Protection Agency. Zinc and Zinc Compounds. Office of pollution prevention. September 2002, Number 98.
- [20] Flesch F., Tournoud C., Thaon I., Benhassine E. Intoxications par le fer. EMC (Elsevier Masson SAS, Paris), Toxicologie – Pathologie professionnelle, 16-002-F-10.
- [21] Ministère fédéral allemand de la Coopération économique et du Développement (BMZ).
- [22] Sihem CHEBIRA, thèse «Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales».
- [23] BOUGDAH NABIL, Mémoire magister «étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la BENTONITE ».
- [24] Bougdah Nabil, mémoire magister «étude de l'adsorption des micropolluants organiques sur la bentonite », université de SKIKD, (2007).
- [25] Martin KABANTU TSHIKEBA, « Détermination de quelques constantes physiques de l'huile de Safou extraite par hydrothermie » Université de Kinshasa, Graduat 2010.

## Références bibliographiques

---

- [26] BARKA Nouredine, «Étude comparative des propriétés d'adsorption de qlq micropolluants le phosphate naturel et le charbon actif», (2004).
- [27] Fiche toxicologique institut national de recherche et de sécurité INRS.
- [28] Benamraoui Faouzia, mémoire de magister «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture».
- [29] Barka Nouredine, mémoire de magister « étude comparative des propriétés d'adsorption de qlq micro-polluants sur le phosphate naturelle et le charbon actif».
- [30] <https://web.ac-reims.fr/editice/images/stories/STL.../cpgtheorie.doc>
- [31] I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, Polarography, second edition, Volume 1, Interscience publishers, Inc, New York (1952).
- [32] B. Gilbert, "Méthodes électrochimique d'analyse", Faculté des Sciences, Université de Liège (1997).
- [33] P. Rach and H. Seiler in collaboration with F. Oehme, Polarography and voltametry in trace analysis, Heidelberg, Hüthig (1987).
- [34] G.J. Patriarche, J-C Viré, J-M Kauffmann, J.L. Vandebalk, M.G. ChateauGosselin, *Electrochimie - Electroanalyse Applications aux médicaments*, Université libre de Bruxelles.
- [35] Institut NÉEL CNRS/UJF, site internet : <http://neel.cnrs.fr/pip.php?rubriguc-, 16#ancre 10 10>, accédé le 20 janvier 2008.

## Résumé

Le développement technologique a engendré une multitude de produits de synthèse utilisés dans plusieurs domaines. Néanmoins, ces produits ne sont pas tous biodégradables et peuvent se retrouver à la fin de leur utilisation dans les eaux de surfaces et souterraines, réserves d'eaux destinées à la consommation. Nous avons étudié l'application des méthodes chimiques et physico-chimiques étudiés dans ce parcours dans un sujet très essentiel. Nous avons étudié les possibilités d'élimination d'une certaine classe de composés phénoliques, dont les structures chimiques renferment des fonctions, susceptibles d'interagir à la surface de supports solides. L'adsorption de ces micropolluants sur la bentonite, argile et charbon actif disponible dans notre pays, a donné des résultats prometteurs. L'influence d'autres paramètres, a montré qu'à pH acide le rendement d'élimination est élevé.

## Abstract

Technological development has spawned a multitude of synthetic products used in many areas. However, these products are not biodegradable and can all be found at the end of their use in surface water and groundwater, water intended for consumption reserves. We studied the application of chemical and physicochemical methods studied in this course in a very essential topic. We investigated the possibility of removal of a certain class of phenolic compounds whose chemical structures contain functions capable of interacting with the surface of solid supports. The adsorption of micropollutants on bentonite clay and activated carbon available in our country, has shown promising results. The influence of other parameters, showed that acid pH removal efficiency is high.

## ملخص

التطور التكنولوجي قد أنجب العديد من المنتجات الصناعية المستخدمة في العديد من المجالات وهذه المنتجات منها ما هو مضر للبيئة والانسان والحيوان في ان واحد ويمكن ان نجد هذه المنتجات في المياه السطحية والجوفية والمياه المخصصة للاحتياط. درسنا في هذا البحث تطبيق الطرق الكيميائية والفيزيائية والفيزيوكيميائية المطبقة في التحاليل من خلال هذا البحث من خلال هذا البحث قمنا أيضا بالتحقق من إمكانية إزالة فئة معينة من المركبات الفينولية التي تحتوي على دالات قادرة على التفاعل كيميائيا مع أسطح صلبة. امتزاج الملوثات المجهرية على طين البنتونيت والكربون المنشط متوفرة في بلدنا وقد أعطت نتائج واعدة. تأثير العوامل الأخرى أظهرت كفاءة الحمض في إزالة هذه الملوثات