

# République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Année universitaire : 2015-2016

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

## *Étude de matériaux argileux et leur Impact sur l'adsorption de certains polluants.*

**Domaine :** Sciences de la Matière

**Spécialité :** Chimie Analytique et Environnement

**Présentée par :** Mme. KHIREDDINE Ouahida

**Directeur de thèse :** Mr. BOULMOKH Ahmed      Pr.      Université de Annaba

**Devant le jury**

**Président de Jury :** Mr. HAZOURLI Sabir      Pr.      Université de Annaba

**Examineur :** Mr. GHEID Abdelhak      Pr.      Université souk-Ahras

**Examineur :** Mr. GUERFI Kamel      Pr.      Université de Annaba

**Examinatrice :** Mme. HATTAB Zhou      MCA.      Université de Annaba

## **Remerciements**

*Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (LTEVDI) de l'Université d'Annaba (Algérie).*

*Tout d'abord je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur BOULMOKH Ahmed, Professeur à l'Université d'Annaba, pour le temps accordé, les conseils, sa disponibilité ainsi que pour son aide lors de la rédaction de cette thèse.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur HAZOURLI Sabir, Professeur à l'Université d'Annaba, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury.*

*Mes vifs remerciements vont aussi à l'ensemble des membres du jury : Monsieur GHEID Abdelhak (Professeur à l'Université de Souk-Ahras ), Madame HATTAB Zhour (MCA à l'Université d'Annaba) et Monsieur GUERFI Kamel (Professeur à l'Université d'Annaba), pour avoir accepté d'examiner cette thèse.*

*Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire LTEVDI et tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.*

*Mes remerciements spéciaux vont également à ma mère, mon père, mon chers mari Farid , mon fils Ahmed Mohamed, mes frères, mes sœurs et sana ma meilleur amie, pour leur soutien et tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis.*

**Ouahida KHIREDDINE**

# SOMMAIRE

**Remerciement**

**Sommaire**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Abréviation**

**Introduction générale** 1

Références bibliographiques 3

## **Chapitre I. Pollution par les composés phénoliques**

**I.1. Introduction** 6

**I. 2. Les composés phénoliques** 6

I.2. 1. Origine 6

I.2.2. Propriétés des composés phénoliques 6

I.2.3. Les nitrophénols 7

I.2.3.1. Le paranitrophénol (PNP) 7

I.2.3.1.2. Utilisation 9

**I.3. Techniques d'élimination des composés phénoliques** 10

I.3.1. Précipitation 10

I.3.2. Filtration 10

I.3.3. Adsorption 10

**I.4. Conclusion** 11

Références bibliographiques chapitre I 12

## **Chapitre II. Les argiles et leurs applications dans les phénomènes d'adsorption**

**II.1. Introduction** 15

**II.2. Matériaux adsorbants** 15

II.2. 1. Définitions des minéraux argileux 15

II. 2.2. Classification des argiles 16

II.2.2.1. Minéraux de type 1:1 (ou T-O) 16

II.2.2.2. Minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T) 17

II.2.2.3. Minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O) 18

II.2. 3. Espaces interfoliaires 19

II. 2.4. Propriétés des argiles 20

II.2.5.Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement	21
<b>II.3. Adsorption</b>	21
II.3.1.Adsorption physique	21
II.3.2.Adsorption chimique	22
II.3.3. Mécanisme d'adsorption	23
II.3.4. Isothermes d'adsorption	24
II.3.5.Modèles d'adsorption	25
II.3.5.1. Le modèle de Langmuir	25
II.1.6.2. Le modèle de Freundlich	26
<b>II.4.Conclusion</b>	27
Références bibliographiques chapitre II	28

### **Chapitre III. Matériels et Méthodes**

<b>III.1. caractérisation et identification du matériau argileux</b>	30
III .1.1.Purification du matériau argileux	30
III .1.1. 1. Lavage	30
III. 1.1.2. Traitement chimique	31
III.1.2. Préparation de matériau intercalé par différents molécules organiques	33
III.1.2.1. Intercalation d'argile par le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide	33
III.1.2.2. Intercalation d'argile par l'urée	34
III.1.2.3. Intercalation d'argile par la thiourée	34
III.1 .3.Caractérisation physico-chimique de l'argile	36
III .1.3. 1. La composition granulométrique	36
III .1.3.2. L'humidité résiduelle	36
III.1 .3.3. Le pH de la suspension	37
III.1 .3.4. La conductivité électrique	37
III .1.3.5. La composition chimique	38
III.1 .3.6.Diffraction des rayons X (DRX)	38
III.1 .3.7.Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	39
III.1 .3.8.Analyse thermogravimétrique (ATG)	40
III.1.3.8. Spectroscopie infrarouge (IR)	41
III.1.Les'essais de l'adsorption du PNP sur la kaolinite naturel et kaolinite intercalée	41

### **Chapitre. IV. Résultats et Discussion**

IV.1. Caractérisation de l'argile	42
-----------------------------------	----

IV.1.1. Analyse granulométrique	43
IV.1.2. Analyse DRX	44
IV.1.3. Analyse MEB	45
IV.1.4. Spectroscopie Infrarouge IR	46
IV.1.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	53
IV.2. Résultats des essais d'adsorption de sur kaolinite et la kaolinite intercalée par l'urée	56
IV.2.1. Effet de la masse d'adsorbant	56
IV.2.2. Détermination du temps d'équilibre	57
IV.2.3. L'effet du pH	58
IV.2.4. Influence de la température	59
IV.2.5. Modélisation de l'adsorption	61
IV.2.6. Etude cinétique d'adsorption	64
IV.2.7. Paramètres thermodynamiques	67
Références bibliographiques chapitre IV	70
<b>Conclusion générale</b>	73
<b>Résumé</b>	

## Liste des figures

Figures	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
Figure I.1.	Différentes courbes d'absorption du paranitrophénol en fonction du pH	8
<b>Chapitre II</b>		
Figure II.1	Représentation schématique de la structure de la kaolinite	16
Figure II.2	Schéma des structures de la kaolinite et de l'halloysite	17
Figure II.3	Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.	18
Figure II. 4	Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés	19
Figure II. 5	Mécanisme de la formation de la charge de surface pour la kaolinite en suspension dans l'eau.	20
Figure II.6	Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide	23
Figure II.7	Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption.	25
Figure II.8	Modèle d'adsorption en monocouche	26
Figure II.9	Modèle d'adsorption en multicouches	27
<b>Chapitre III</b>		
Figure III.1	Schéma du procédé de préparation de l'argile purifiée	32
Figure III.2	Equipements utilisés pour la purification.	33
Figure III.3	Protocole de la préparation d'une kaolinite intercalée avec des molécules organiques	35
Figure III.4	Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).	39
Figure. III.5	Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB)	40
<b>Chapitre IV</b>		
FigureIV.1	Courbe de distribution granulométrique du matériau argileux.	43

Figure IV.2	Spectre DRX de l'argile purifiée.	44
Figure IV.3	Micrographie MEB de l'argile purifiée	45
Figure IV.4	Spectre infrarouge de l'argile purifiée	46
Figure IV.5	Spectre infrarouge du la kaolinite intercalée avec l'urée	47
Figure IV.6	Spectre infrarouge du la kaolinite intercalée avec DMSO	48
FigureIV.7	Spectre infrarouge du la kaolinite intercalée avec thiourée.	49
Figure IV.8	Spectre infrarouge du la kaolinite intercalée avec DMF.	50
Figure IV.9	courbe ATG d'argile intercale par diffèrent molécules organiques ( kao( a), kao –urée(b), kao –DMSO(c) , kao –thiourée(d) et kao –DMF(f)).	55
FigureIV.10	Influence de la masse sur l'adsorption du PNP.	56
figureIV.11	Cinétique d'adsorption du PNP sur la kaolinite et la kaolinite intercalée avec l'urée.	57
FigureIV.12	Formes limites du paranitrophénol	58
FigureIV.13	Influence du pH sur l'adsorption du PNP.	59
FigureIV.14	Influence de la température sur l'adsorption du PNP sur la kaolinite.	60
FigureIV.15	Influence de la température sur l'adsorption du PNP sur la kaolinite-urée.	60
FigureIV.16	Isothermes d'adsorption du PNP selon le modèle de Langmuir : (a)kaolinite, (b) kaolinite-urée.	62
Figure IV.17	Isothermes d'adsorption du PNP selon le modèle de Freundlich : (a)kaolinite ,(b) kaolinite-urée.	63
Figure IV.18	Cinétique d'adsorption du pseudo- premier ordre : kaolinite et kaolinite-urée	66
Figure IV.19	Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre : kaolinite et kaolinite-urée	66
FigureIV.20	Estimation des paramètres thermodynamiques d'adsorption du PNP.	68

## Liste des tableaux

Figures	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
Tableau I. 1	Propriétés physico-chimiques du paranitrophénol	8
Tableau I.2	les voies d'exposition possibles par le PNP et leurs conséquences sur la santé.	9
<b>Chapitre II</b>		
Tableau II.1	Classification des principaux types de minéraux argileux.	18
Tableau II.2	Comparaison des propriétés physicochimiques de l'adsorption	22
<b>Chapitre IV</b>		
Tableau. IV.1	Principales caractéristiques physico-chimiques du sol argileux	42
Tableau IV.2	Résultat de la granulométrie du sol argileux	43
Tableau IV.3	diagramme des rayons X de la kaolinite.	45
Tableau IV.4	Attribution des bandes de vibration des spectres IR des matériaux argileux	51
Tableau IV. 5	Détermination des paramètres des modèles d'adsorptions de Langmuir et Freundlich.	64
Tableau IV.6	Valeurs des paramètres cinétiques et coefficient de corrélation ( $R^2$ ) pour l'adsorption du paranitrophénol sur la kaolinite et la kaolinite intercalée par l'urée.	67

Tableau. IV.7    Résultats des paramètres thermodynamiques d'adsorption du PNP    69  
sur la kaolinite et la kaolinite intercalée par l'urée

## **Abréviations**

PNP : paranitrophénol

Kao : kaolinite

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

kao-urée : Kaolinite intercalée par l'urée

Kao-thiourée : Kaolinite intercalée par thiourée

kao-DMSO : Kaolinite intercalée par Diméthylsulfoxyde

Kao-DMF : Kaolinite intercalée par Diméthylformamide

EPA : Environmental Protection Agency

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

DRX : Diffraction des Rayons X

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

ATG : Analyse thermogravimétrique

$m$  : masse du sorbant (g).

$V$ : volume de la solution (L).

$q_e$ : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de tiges de palmier (mg/g)

$q_0$ : quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

$K, n$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbant et du adsorbant

$t$  : temps (s)

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-ordre 1 (g/mg.h)

$k_2$  : constante de vitesse apparente du second ordre (g/mg.h)

$\Delta S^\circ$  : variation de l'entropie (J/mol.K)

$\Delta G^\circ$  : variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mol)

$\Delta H^\circ$  : variation de l'enthalpie (kJ/mol)

# *Introduction Générale*

## Introduction générale

Les différentes activités humaines : industrielles, agricoles, et autres génèrent des sous-produits et déchets qui peuvent se retrouver dans l'environnement et compromettent l'équilibre des écosystèmes par les différentes pollutions qu'ils génèrent (Gao and Chen., 2012, Xu et al ., 2014). Les composés phénoliques sont des contaminants courants dans les eaux usées, générés à partir des industries chimique, pétrochimique et agricole. La principale application du paranitrophénol (PNP) est dans la production des pesticides, des colorants, des explosifs, et en tant que fongicide pour protéger le cuir des moisissures fongiques (Aksu, Z. and Yener, J., 2001 ; Rengaraj S. et al ., 2002).

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés chimique floculation-coagulation (Lin,S.H. et Wang, C.S., 2002) , l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires (Li ,Y. and Loh,K.C. 2007 ; Nanoti,A. et al .,1997) et l'adsorption (Su,J. et al .,2011 ; Qin, Z. et al.,2008; Binoy ,S. et al., 2012 ) .

Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine végétaux avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en composés phénoliques. Parmi ces matériaux, les argiles ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption.

L'élimination du PNP à partir de solutions aqueuses est donc importante avant que ces eaux soient rejetées dans le milieu environnemental. Plusieurs études d'adsorption ont été effectuées sur l'élimination du paranitrophénol avec du charbon actif et une variété de matériaux géologiques dont la kaolinite, la montmorillonite et les zéolites (Muñiz-Lopez, C et al.,2009 ; Zermane ,F et al .,2010 ; José C. L-C et al., 2012 ; Hamidouche, S .,2015) .

Les argiles naturelles ne sont pas utilisées directement dans le traitement des eaux. Différentes modifications sont nécessaires pour améliorer leurs capacités sorptionnelles. L'intercalation d'argile par des molécules organiques (l'urée, la thiourée, DMSO,et DMF) permet d'augmenter l'espace interfoliaire et créer aussi de nouveaux sites d'adsorption. En effet, la kaolinite naturelle, une argile de type 1 :1 très répandue sur la croûte terrestre est

souvent utilisée comme matrice de molécules hôtes tels que : l'urée, la thiourée, le formamide, l'acétate de potassium et le diméthylsulfoxyde (Franco et al., 2004 ; Letaief S. et al., 2006 ; Éva Makó et al., 2009 ; Cordeiro Lopes, P. and al., 2003 ; Hongfei, Ch., 2010 ; Hongfei, Cet al., 2015 ; Emerson H. de Faria 2009 ; Qinhua, F 2005).

Ces minéraux peuvent être étudiés et caractérisés avec des méthodes appropriées. La composition minéralogique des argiles est déduite par la diffraction des rayons X (DRX). Le degré d'hydratation des assemblages argileux s'obtient via des analyses thermogravimétriques (ATG). La morphologie des particules et leurs taille, s'observe plutôt au microscope électronique à balayage (MEB). et l'analyse de spectroscopie infrarouge.

Des essais d'adsorption en batch, ont été réalisés avec un plan expérimental bien défini, pour trouver les conditions optimales d'adsorption. A cet égard, plusieurs influences ont été testées comme par exemples les effets du pH, le temps de contact, la température etc. Une modélisation de l'adsorption est prévue pour justifier la démarche et les résultats expérimentaux obtenus.

Cette thèse est organisée en quatre chapitres :

Les deux premiers chapitres concernent la recherche bibliographique, le chapitre I porte sur la pollution des composés phénoliques, le second chapitre traite les argiles et leurs applications dans les phénomènes d'adsorption.

Dans le troisième chapitre de la thèse est consacré aux méthodes et matériels utilisés. Le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions. Enfin, une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats sont résumés.

## Références bibliographiques

**Aksu, Z.** Yener , J . (2001) . A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management*, 21, 695–702.

**Binoy ,S.** Mallavarapu, M.Yunfei, X. Ravi ,N. (2012) . Surface charge characteristics of organo-palygorskites and adsorption of p-nitrophenol in flow-through reactor system. *Chem. Eng.J.* 185– 186 , 35– 43.

**Cordeiro Lopes, P.** Dias, Francisco A. Damasceno da Silva, L.R . (2003). Decomposition kinetics by thermogravimetry for the intercalation of kaolin with dimethylsulphoxide *Materials Letters*, 57, 3397– 3401

**Éva, M.** János ,K. Erzsébet ,H. Veronika ,V. (2009). Kaolinite–urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques—A comparative study . *J. Colloid . Interface Sci* ,330 , 367–373.

**Emerson H. de Faria,** Omar J. Lima a, Katia J. Ciuffi a, Eduardo J. Nassar a, Miguel A. Vicente, Raquel Trujillano, Paulo S. (2009) . Calefi Hybrid materials prepared by interlayer functionalization of kaolinite with pyridine-carboxylic acids. *Journal of Colloid and Interface Science* 335 , 210–215.

**Franco, F.** Ruiz Cruz, M.D.(2004). Factors influencing the intercalation degree (‘reactivity’) of kaolin minerals with potassium acetate, formamide, dimethylsulphoxide and hydrazine. *Clay Minerals* ,39 (2), 193–205.

**Gao X.,** Chen-Tung Arthur Chen. (2012). Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Research*. 46 (6), p 1901–1911.

**Hamidouche, S . B ,O, Zermane, F . Cheknane ,B. Houari, M., Debord ,J., Harel, M. Bollinger J-C , Baudu ,M. (2015) .Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared-clay and activated carbon . Chem. Eng. J. 279 , 964–972**

**Hongfei ,C.Xinjuan ,H.Qinfu,L .Xiaoguang ,L. Ray L. F.(2015) .New insights into the molecular structure of kaolinite–methanol. Applied Clay Science ,109–110 , 55–632**

**José C. L-C , Antonio N-M, Andrés ,J. Ana .L, P-D. Amaya ,R. María ,R. S-K, José Luis ,V .(2011) .Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength. Separation and Purification Technology 80 , 217–224**

**Li ,Y. Loh,K.C. (2007). Continuous phenol biodegradation at high concentrations in an immobilized-cell hollow fiber membrane bioreactor, J. Appl. Polym. Sci. 105,1732–1739**

**Lin,S.H. Wang, C.S. (2002) Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two-step method, J. Hazard. Mater. 90, 205–216.**

**Nanoti,A. Ganguly, S. K. Goswami, A. N. and Rawat B. S. 1997)Removal of Phenols from Wastewater Using Liquid Membranes in a Microporous Hollow -Fiber-Membrane Extractor . Ind. Eng. Chem. Res., , 36 (10), 4369-4373**

**Qin, Z. Hong, P. H. Jian, X. Z., Wei , Sh. Ray, L. F. Peng ,Y. (2008) Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA<sup>+</sup>-pillared montmorillonite-Implications for water purification J. Hazardous. Mater. 154, 1025–1032**

**Qinhua ,F, Shiping ,H , Wenchuan, W. (2005). Intercalation of dimethyl sulphoxide in kaolinite: Molecular dynamics simulation study. Chemical Physics Letters 411, 233–237**

**Rengaraj,S. Moon,S.H. Sivabalan ,R. Arabindoo,B. Murugesan, V. (2002) .Agricultural solidwaste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon, Waste Management, 22, 543–548.**

**Su, J.** Lin, H.-f. Wang, Q.-P. Xie, Z.-M. Chen, Z.-l. (2011). Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite, *Desalination* 269, 163–169

**Xu Y.**, Sun Q., Yi L., Yin X., Wang A., Li Y., Chen J. (2014). The source of natural and anthropogenic heavy metals in the sediments of the Minjiang River Estuary (SE China): Implications for historical pollution. *Science of The Total Environment*. 493(15), p 729–736

**Zermane ,F.** Bouras ,O . Baudu ,M. Basly ,J-Ph . (2010). Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay. *J. of Colloid and Interface Science* 350 , 315–319.

# *Chapitre I*

## *Pollution par les composés phénoliques*

## I. Pollution par les composés phénoliques

### I.1. Introduction

Les composés phénoliques ont des effets toxiques sur les humains, les animaux et les plantes, même à des concentrations très faibles. En particulier, le paranitrophénol (PNP) est inclus dans l'US l'Environmental Protection Agency (EPA) (US-EPA., 2013). Les PNP sont des composés organiques aromatiques très utilisés dans les industries chimiques. Leur rejet dans le milieu environnemental, provoque une pollution néfaste pour la faune et la flore. (Sarkar. M and Acharya,P.K., 2006 ; Jiang J.Q et al .,2002 ; Wu, C.-H.,2007).

### I. 2. Les composés phénoliques

#### I.2. 1. Origine

Les composés phénoliques sont constitués de substances possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques dont au moins l'un des cycles benzéniques possédant un groupe hydroxyle (OH) qui s'est substitué à un atome d'hydrogène. Parmi ces composés phénoliques, il y a les dérivés méthylés (crésols) et les xylénols (ou xylophénols) (Thomas, A. O. and Lester,J.N., 1993) qui sont des dérivés diméthylés. De nombreux composés phénoliques sont chlorés et sont considérés comme polluants (exemple : paranitrophenol ,chlorophénol, para-chlorophénol et pentachlorophénol...).

#### I.2.2. Propriétés des composés phénoliques

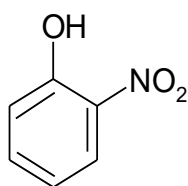
Les composés phénoliques sont peu volatils et peu adsorbés par les sols. Ils sont également plus solubles et biodégradables que la plupart des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). La structure du phénol et des crésols leur permet d'être facilement biodégradables par des processus aérobies et anaérobies (Thomas, A. O. and Lester,J.N,1993).

Les phénols, qui présentent un risque de toxicité aiguë, sont de puissants antiseptiques. Ainsi, des eaux polluées contenant des phénols, peuvent provoquer des lésions ou des brûlures superficielles importantes (Gibbons, J. J. and Soundararajan,R, 1989 ). De plus, la chloration des eaux peut conduire à la formation de chlorophénols incompatibles avec la consommation humaine de l'eau potable.

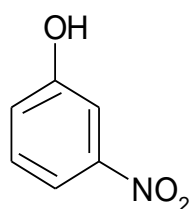
### I.2.3. Les nitrophénols

Les nitrophénols sont des composés nitroaromatiques nocifs. Ils peuvent être des intermédiaires environnementaux de transformation des herbicides phénoliques. L'exposition aux nitrophénols peut causer des effets néfastes aux algues et aux organismes aquatiques.

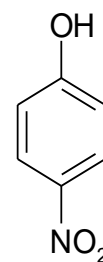
La biodégradation de ces composés n'empêche pas leur accumulation dans le sol et les eaux souterraines pendant les mois d'hiver, qui peuvent endommager le développement des plantes pendant le printemps. Une voie alternative de transformation des nitrophénols dissouts dans les eaux de surface est représentée par les processus photochimiques, parmi eux la photolyse (Albinet, A. et al., 2010).



Orthonitrophénol



Metanitrophénol



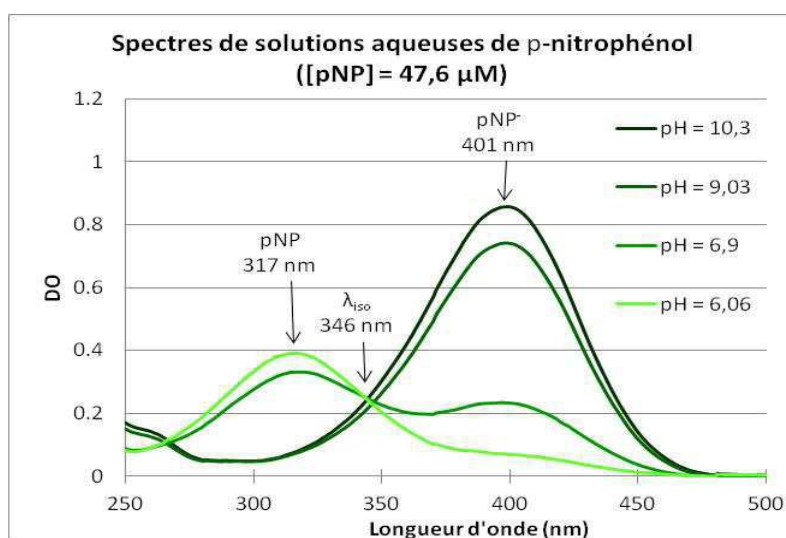
Paranitrophénol

#### Les différents isomères de nitrophénol

##### I.2.3.1. Le paranitrophénol (PNP)

Le paranitrophénol noté PNP est une molécule aromatique contenant un noyau phénolique et un substituant nitro. Elle possède une forme acide et une forme basique qui absorbent à deux longueurs d'onde différentes, respectivement 318 nm et 401 nm (Figure I.1) (Ando, R. A et al., 2007). L'équilibre entre ces deux formes se traduit par la présence d'un point isobestique à 346 nm. La forme acide, notée PNP, est jaune pâle tandis que la forme basique, notée PNP<sup>-</sup>, est jaune très intense. Le passage à la forme phénolate du PNP a un effet bathochrome (décalage vers les grandes longueurs d'onde) et un effet hyperchrome (augmentation du coefficient d'extinction molaire).

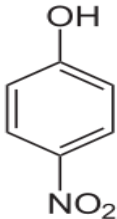
La forme acide absorbe à une faible longueur d'onde (317 nm) et son coefficient d'extinction molaire est plus faible et vaut  $\epsilon_{317\text{nm}} = 8\,300 \pm 410 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  ( $\epsilon_{318\text{nm}} = 9\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) d'après la littérature (Ando, R. A et al., 2007). On lui préférera la détection de la forme basique à 400 nm car elle présente un coefficient d'extinction molaire élevé. Aucune des deux formes du p-nitrophénol n'est fluorescente et par conséquent, une détection en fluorescence ne peut pas être envisagée (Zhang. Wet al ,2008 ; Ando, R. A et al., 2007).



**Figure I.1** – Différentes courbes d'absorption du paranitrophénol en fonction du pH.

Le tableau I.1 présente les propriétés du paranitrophénol.

**Tableau I.1** – Propriétés physico-chimiques du paranitrophénol

<p>paranitrophénol</p> 	<b>Formule brute</b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$
	<b>Nom IUPAC</b>	4-nitrophénol
	<b>Densité</b>	1,27
	<b>pKa (30°C)</b>	7,15
	<b>Masse moléculaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	131,10
	<b>Température de fusion (°C)</b>	111 à 116
	<b>Température d'ébullition (°C)</b>	279
	<b>Solubilité dans l'eau (g.L<sup>-1</sup>)</b>	12,4

### I.2.3.1.2. Utilisation

Le paranitrophénol est largement utilisé pour la fabrication des pesticides, des colorants, des explosifs, des produits pharmaceutiques et aussi en tant que fongicide. (Labana .S et al .,2005 ; Kitagawa. W et al., 2004 ;Boehncke .A et al .,2000 ;Chern, JM et Chien , YW., 2002). Il est également un intermédiaire de synthèse en chimie organique.

Les conséquences de l'exposition au PNP sont traduites dans le tableau I.2 (Liu, Z. et al 2007 ).

**Tableau I.2** – les voies d'exposition possibles par le PNP et leurs conséquences sur la santé.

Voies d'exposition probables	Conséquences
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contact avec les yeux</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Provoque des brûlures aux yeux. La blessure peut être permanente.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contact avec la peau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brûlure de la peau. La blessure peut être permanente. Peut être nocif si absorbé</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inhalation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peut être nocif si inhalé.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ingestion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peut être nocif si avalé.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Organes/systèmes ciblés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cette substance entraînera très probablement des changements dans les cellules sanguines, diminuant le pouvoir oxyphorique du sang. Cet état est appelé méthémoglobinémie. À mesure que ce problème évolue, le manque d'oxygène augmente (une cyanose se produit), ce qui cause des maux de tête, une faiblesse, une irritabilité, une somnolence, un essoufflement et une perte de connaissance. L'apparition de la méthémoglobinémie peut être retardée de six à douze heures au maximum après exposition.</li> </ul>

### I.3. Techniques d'élimination des composés phénoliques

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution ont été développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la filtration, la coagulation, échange d'ions et l'adsorption.

#### I.3.1. Précipitation

En contrôlant le pH, et par addition dans l'eau des réactifs de précipitation (sulfures, carbonates, phosphates, ...), ainsi que des agents de coagulation-floculation (chlorure ferrique, hydroxyde d'aluminium) (Robert, H. et Don., 1999).

#### I.3.2. Filtration

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un liquide qui contient des matières solides en suspension en les faisant passer à travers un milieu poreux. Si l'eau est peu chargée en matières en suspension et en particules colloïdales, les floccs seront retenus au niveau de l'étape de filtration ; celle ci peut-être classique (filtration mono ou multicouche) ou membranaire (microfiltration, ultrafiltration et osmose inverse) (Nanoti , A et al .,1997).

#### I.3.3. Adsorption

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant. Un meilleur pouvoir de rétention est généralement obtenu par des matériaux poreux de surface spécifique très développée. Les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, de l'alumine, les argiles, les zéolites, les gels de silice ou les résines spécifiques.

Dans notre étude sur l'élimination du PNP, nous avons utilisé cette technique de traitement qui sera détaillée dans le prochain chapitre (Su, J. et al ., 2011 ; Tang, D. et al Z. ,2007) .

#### **I.4. Conclusion**

En général, les procédés industriels génèrent des eaux usées très chargées en polluants organiques très nocifs pour les humains et les écosystèmes. Il est important de développer d'avantage de techniques innovantes pour se protéger de ces agresseurs environnementaux.

## Références bibliographiques

**Albinet, A.** Minero, C. D.(2010). Vione, UVA irradiation induces direct phototransformation of 2,4-dinitrophenol in surface water samples, *Chemosphere* .80 , 759-763.

**Ando, R. A.** Borin, A. C. and Santos, P. S. (2007). Saturation of the electron-withdrawing capability of the NO<sub>2</sub> group in nitroaromatic anions: Spectroscopic and quantum-Chemical evidence, *Journal of Physical Chemistry*111, 7194-7199.

**Boehncke,A.** Koennecker,G. Mangelsdorf,I. Wibbertmann,A. (2000). Mononitrophenols, concise international chemical assessment document 20 . Available from: <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad20.pdf>

**Gibbons, J. J.** and Soundararajan,R. (1989).The Nature of Chemical Bonding between Organic Wastes and Organophilic Binders, Part 2. Chemical Bonding continued, , pp. 70-79 .

**Kitagawa, W.** Kimura ,N. Kamagata ,Y. (2004) . A novel p-nitrophenol degradation gene cluster from a gram-positive bacterium, *Rhodococcus opacus* SAO101, *J.Bacteriol.* 186, 4894–4902.

**Jiang ,J.Q.** Cooper, C. Ouki,S. (2002) .Comparison of modified montmorilloniteadsorbents: part I: preparation, characterization and phenol adsorption,*Chemosphere* 47, 711–716.

**Ko,C.** H. Fan, C. Chiang, P. N. Wang,M. K. Lin,K. C. (2007) .P-Nitrophenol, phenol and aniline sorption by organo-clays, *Journal of Hazardous Material* 149 .275-282.

**Labana,S.** Pandey. G, Paul ,D. Sharma,N.K, Basu, A. Jain, R.K. (2005) .Pot and field studies on bioremediation of p-nitrophenol contaminated soil using *Arthrobacter protophormiae* RKJ100, *Environ. Sci. Technol.* 39 , 3330–3337.

**Lippincot,J.** 1990.List of Worldwide Hazardous Chemical and Pollutants, The Forum for Scientific Excellence, New York,.

- Liu,Z.** Yang,C. Qiao,C. (2007) .Biodegradation of p-nitrophenol and 4-chlorophenol by *Stenotrophomonas* sp., *FEMS Microbiol. Lett.* 277, 150–156.
- Liu, Z.** Dub,J. Qiu,C. Huang,L. Ma,H. Shen,D. Ding,Y. (2009) .Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold, *Electrochemistry Communications* .11 1365-1368.
- Nanoti , A.** Ganguly, S.K. Goswami, A.N. Rawat,B.S. (1997) .Removal of Phenols from Wastewater Using Liquid Membranes in a Microporous Hollow-Fiber-Membrane Extractor *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 , 4369.
- Robert, H.** Perry et Don W. Green. (1999). *Perry's chemical engineers'handbook*, 7<sup>ème</sup> Edition McGraw-Hill. 2582 p.
- Sarkar, M.** Acharya,P.K. (2006) Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water, *Waste Manage.* 26 , 559–570.
- Su,J.** Lin,H.-f. Wang,Q.-P. Xie,Z.-M. Chen,Z.-l. (2011) .Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite, *Desalination.* 269 , 163–169.)
- US-EPA,** (2013) List of Priority Pollutants under the Clean Water Act (CWA), published in the Code of Federal Regulations, as Appendix A to Title 40, Part 423.
- Tang, D.** Zheng,Z. Lin,K. Luan,J. Zhang,J. Hazard.J. (2007) Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber *Mater.* 143- 49.
- Thomas, A. O.** (1993).Aucune source spécifiée dans le document actif and Lester,J.N. The Microbial Remediation of Former Gaswork Sites. *Environ. Technol*, Vol. 14, pp. 1-24
- Wu, C.-H.** (2007) .Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium,kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.* 144 , 93–100.

**Zhang, W.** Wilson C. R. and Danielson ,N. D. (2008) .Indirect fluorescent determination of selected nitro aromatic and pharmaceutical compounds via UV-photolysis of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonate, *Talanta*, , 74, 1400-1407 .

**Chern, JM** , Chien , YW. (2002 ). Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves *Water Res.* 36(3):647-55.

## *Chapitre II*

# *Les argiles et leurs applications* *dans les phénomènes*

## II. Les argiles et leurs applications dans les phénomènes d'adsorption

### II.1. Introduction

Les argiles pourraient être des matériaux adsorbants à la fois économiques et moins polluants. Ce sont des phyllosilicates à grande surface spécifique et leur charge de surface.

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant (Arias, M.2002). Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. Il trouve son application dans différentes industries (pétrolière, chimique, pharmaceutique, etc...) (Aksu, Z.2005).

### II.2. Matériaux adsorbants

#### II.2. 1.Définitions des minéraux argileux

Le mot argile vient du grec Argilos dérivé d'argos qui veut dire blanc. Les argiles, en général, sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagréations physique et mécanique puis par altération chimique. Selon Eslinger et Peaver (Mouanga ,M. et al 2009), les argiles sont des particules de phyllosilicates dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres. La fraction fine de l'argile ( $< 2\mu\text{m}$ ) contient souvent des minéraux non phyllosilicates (carbonates, quartz, feldspaths composés minéraux amorphes sous forme d'oxyde ou hydroxyde de fer et d'aluminium). Ces derniers constituent des minéraux dits accessoires ou associés aux minéraux argileux. Les minéraux argileux sont liés entre eux par des liaisons de natures très diverses, en formant des agrégats de tailles beaucoup plus grande (Bitenc, M. et al 2012).

## II. 2.2. Classification des argiles

Les principaux critères de classification des phyllosilicates sont basés sur la combinaison des feuillets, le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire.

### II.2.2.1. Minéraux de type 1:1 (ou T-O)

À une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite (figure II.1). Les minéraux de ce type présentent peu de substitutions isomorphiques et ont par conséquent peu ou pas de cations interfoliaires. Dans ce groupe, l'halloysite est une espèce particulière qui s'apparente à une kaolinite hydratée. Sa morphologie est tubulaire avec un diamètre moyen de 20 nm. Son espace interfoliaire renferme deux couches d'eau et son équidistance à l'état hydraté est de l'ordre de 1 nm (Brigatti et al., 2006).

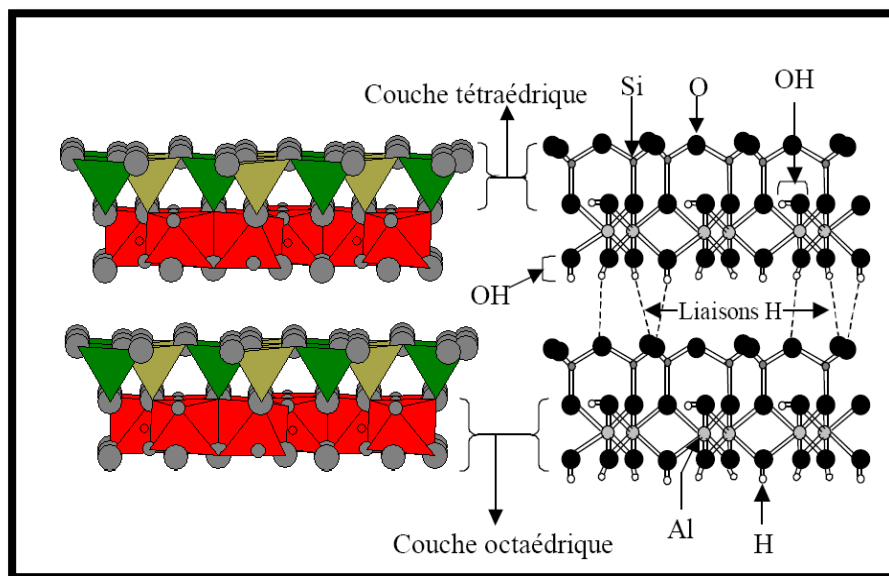
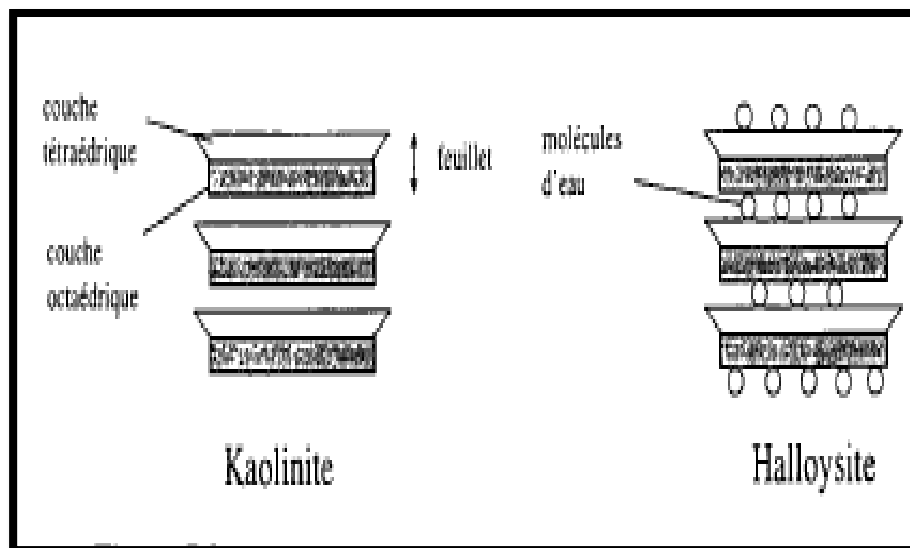


Figure II.1 – Représentation schématique de la structure de la kaolinite.

La figure II.2 représente les molécules d'eau supplémentaires dans l'halloysite en augmentant l'espace interfeuillet .



**Figure II.2** - Schéma des structures de la kaolinite et de l'halloysite (Thierry, M. 1999)

#### II.2.2.2. Minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T):

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, il est qualifié de T:O:T ou de type 2 :1, son épaisseur est d'environ 10Å. Par exemple la Montmorillonite, Illite et le Pyrophyllite (M'bodj O., N. et al 2004).

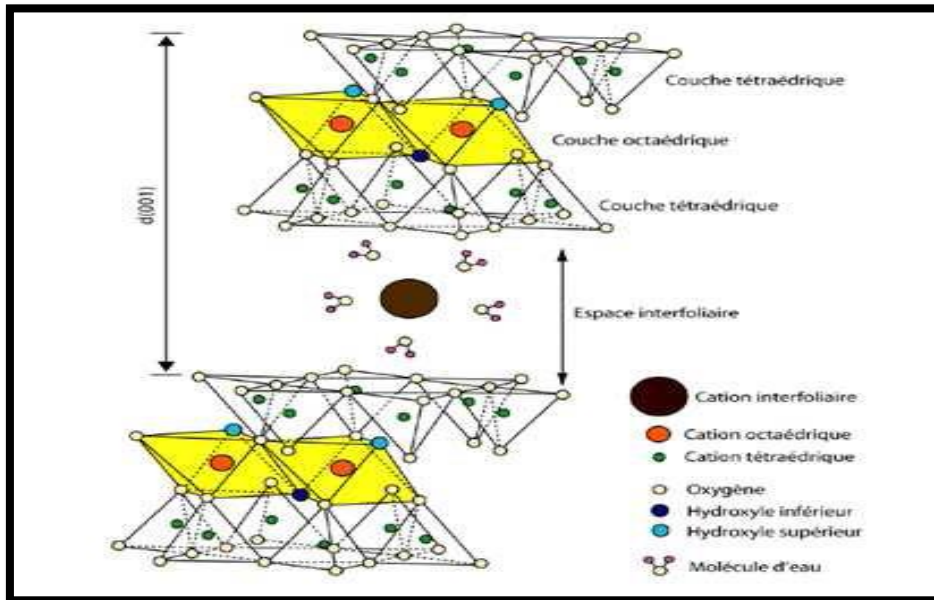


Figure II.3 – Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

**II.2.2.3. Minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)**

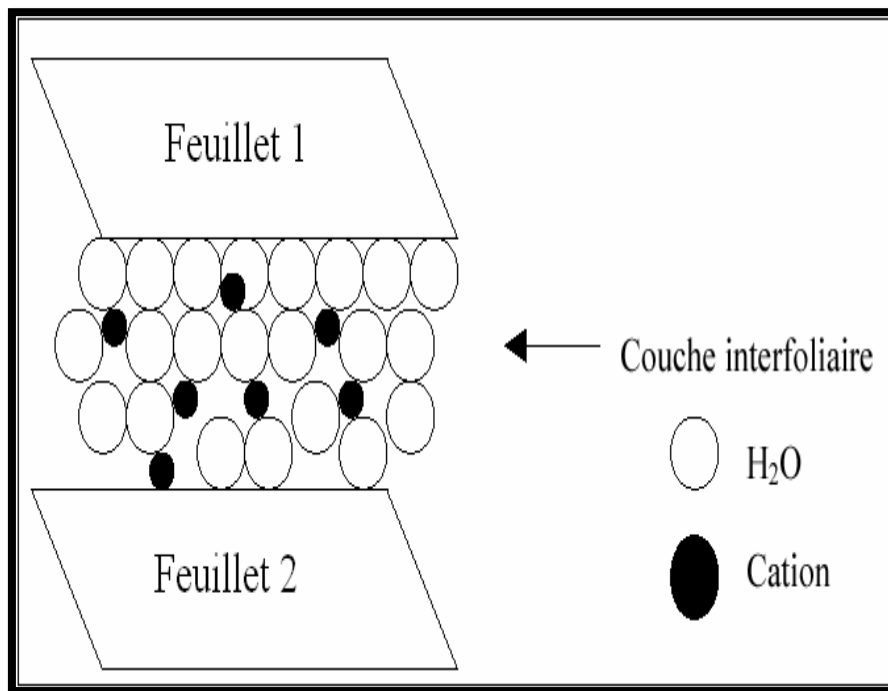
A une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite (Moore, D.M. et Reynolds R.C., 1997).

Tableau II.1 – Classification des principaux types de minéraux argileux.

Type	Groupe	Sous- groupe	Espèces	Formules
1:1	Kaolinite	Kaolinites	dickite, nacrite, kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			métahalloysite, halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$
2:1	Smectites	smectites dioctaédriques	montmorillonite	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
		smectites trioctaédriques	saponite	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
2:1:1	Chlorite	Chlorite dioctaédrique	sudoite	$Al_4(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$
		chlorite trioctaédrique	Espèces différentes	$(Mg,Fe...)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

### II.2. 3.Espaces interfoliaires

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis. Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1:1, ou par des liaisons de Van der Wals dans le cas des minéraux 2:1 type talc ou pyrophyllite (Pedro ,G 1994). Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique. Ces cations peuvent être soit «secs» soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ .



**Figure II. 4–** Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés (Pedro ,G 1994).

## II. 2.4. Propriétés des argiles

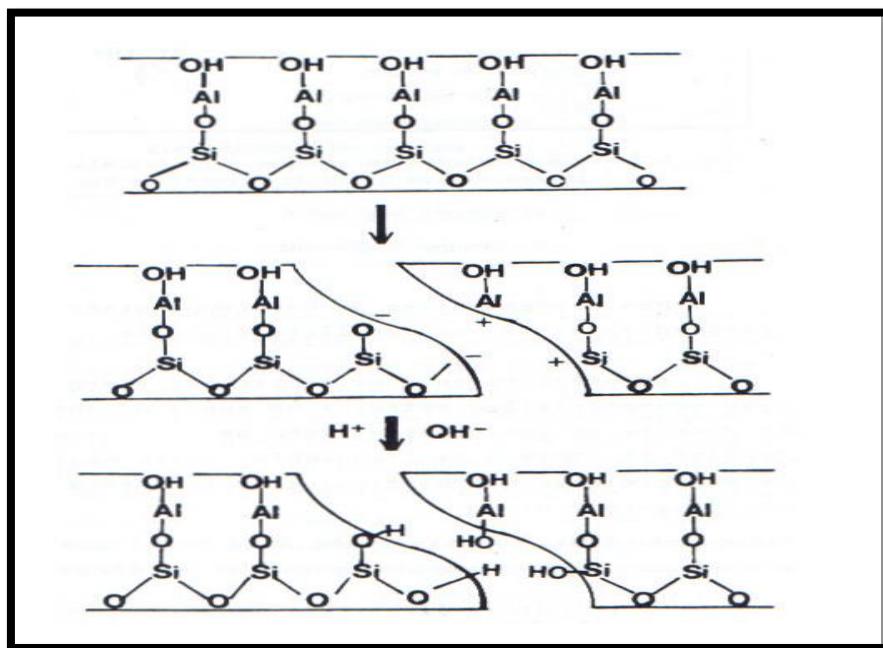
En suspension dans l'eau, les propriétés des minéraux argileux dépendent de quatre caractéristiques essentielles (Morel R, 1996) :

- la dimension des particules ;
- la structure minéralogique particulière (structure phylliteuse) ;
- la densité de charge électrique négative constante sur les surfaces de base ;
- le caractère amphotère des hydroxydes formés aux extrémités des feuillets.

La finesse des particules (inférieure à quelques microns) leur confère les propriétés des substances dites colloïdales. C'est cette propriété qui permet aux autres caractéristiques (charge, structure,...) de se manifester.

La présence de charges électriques induit des propriétés capitales et en particulier :

- la possibilité de fixations ioniques et d'échanges ioniques;
- des propriétés de floculation et de dispersion.



**Figure II. 5**– Mécanisme de la formation de la charge de surface pour la kaolinite en suspension dans l'eau.

### II.2.5. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci (Besq A., 2000).

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs

(Rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl 1986) ;

- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

## II.3. Adsorption

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

### II.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption.

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole (Tomlin, C. D. S., 1997; Lafranque, J. P., 1993).

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (Khan, S.U., 1980 ; Senesi, N. et Chen, Y., 1989). La physisorption est rapide, et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

### II.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique appelée aussi chimisorption est, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions très importantes, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption

élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes atteignant parfois 80 Kcal/mol. (Young, R.N. et al., 1993 ; Weber, W. J. et al., 1980).

Le tableau II.2 résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Millot G., 1964 ; Chitour., 2004).

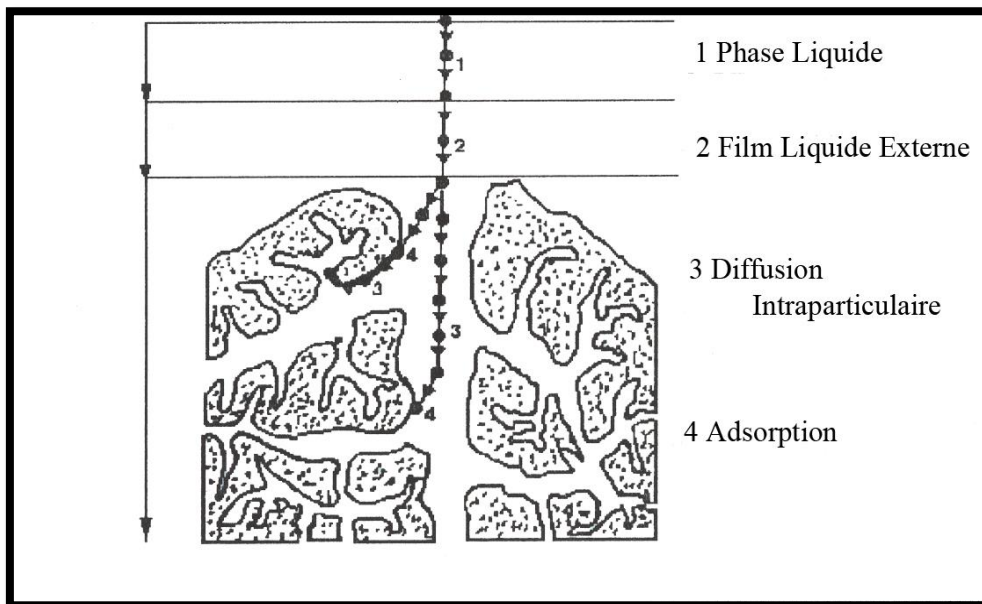
**Tableau II.2** – Comparaison des propriétés physicochimiques de l'adsorption

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Energies mise en jeu	Faible	Elevée
Couches formées	Formation en multicouches et monocouches	formation en monocouche

### II.3.3. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes.

- Diffusion externe : Elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) au sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- Diffusion interne : Les particules de fluide pénètrent dans les pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion de surface : Elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores est donné par La figure II.6



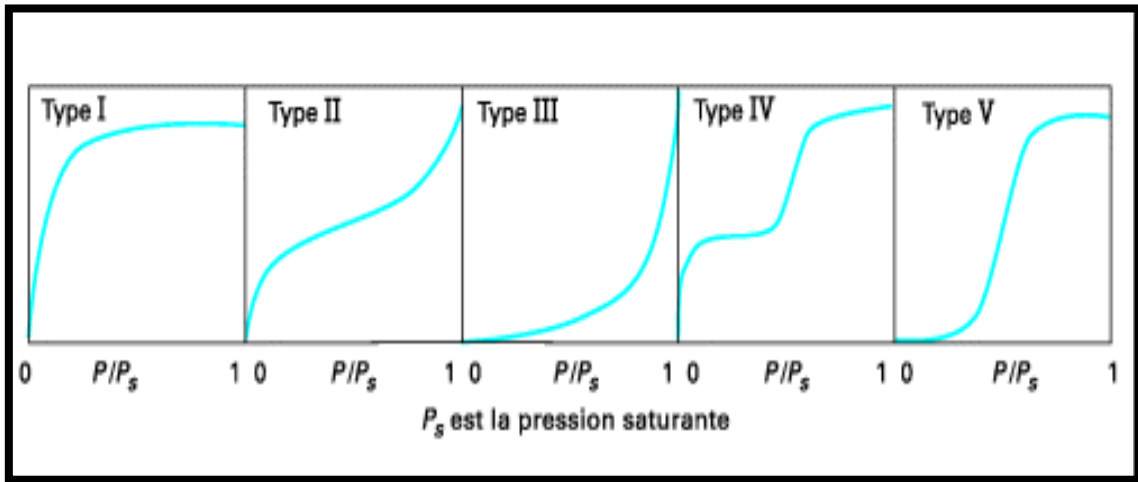
**Figure II.6**– Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide (Weber,W.J. et al  
.,1998).

### II.3.4. Isothermes d'adsorption

L'adsorption solide/gaz ou solide/ liquide est représentée par son isotherme qui est l'expression de la quantité adsorbée  $N$  en fonction de la pression  $P$  à température constante  $T$ , peuvent être représentées sous la forme de courbes isothermes d'adsorption  $N = f(p) T$  (adsorption solide, gaz ou quantité soluté en milieu aqueux adsorbé sur un solide (adsorption solide/liquide). Selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peuvent être classée en six types selon leur allure. Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant (Jankowska., 1991). Les isothermes de type I sont typique d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli.

Ce type d'isotherme est caractéristique pour les charbons microporeux et les zéolithes. Les isothermes de type II, au contraire correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant une isotherme de type II peut aussi résulter de la somme d'isothermes I+II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Les isothermes de types III reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions entre adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbon actifs contenant peu d'oxygène). Les isothermes de types IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. Elles présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface nonporeuse très homogène. C'est le cas de l'eau sur les carbonés riches en oxygène (Stoeckli., 1994, Carrasco-Marin.,1997).

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure. La figure II.7 illustre la classification des isothermes.



**Figure II.7**– Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption.

### II.3.5. Modèles d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

#### II.3.5.1. Le modèle de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir se base sur le fait que tous les sites d'adsorption sont homogènes et qu'il n'existe aucune interaction entre les particules adsorbées en surface, ce qui implique qu'une adsorption d'équilibre maximale correspond à une monocouche saturée de particules adsorbées à la surface ([Langmuir, I. 1916](#)) s'écrit sous la forme suivante.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (II.1)$$

Où  $C_e$ , est la concentration du soluté à l'équilibre en solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q_e$  est la capacité d'adsorption pour le soluté ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_{max}$ : la capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) et  $K_L$  est la constante d'équilibre.

Cette équation sera exploitée sous sa forme linéaire.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (II.2)$$

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (figure. II.8).

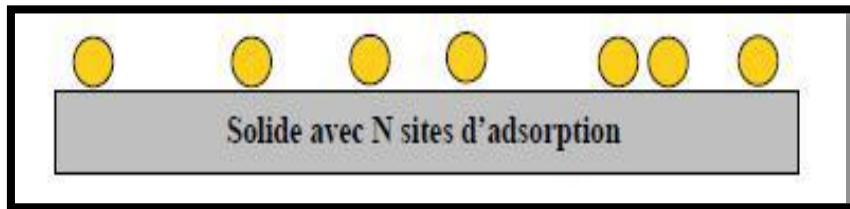


Figure. II.8–Modèle d'adsorption en monocouche (Braz.J,2009 ).

### II.1.6.2. Le modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich (équation II.3) est utilisé dans le cas de formation des multicouches adsorbées sur la surface, avec des sites parfois hétérogènes dont leurs énergies de fixation sont différentes (Freundlich, H., 1926).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (II.3)$$

Où  $q_e$  est la capacité d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  est la concentration résiduelle à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $K_F$  et  $1/n$  sont les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité.

La forme linéaire de la relation de Freundlich s'écrit comme suit :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{II. 4})$$

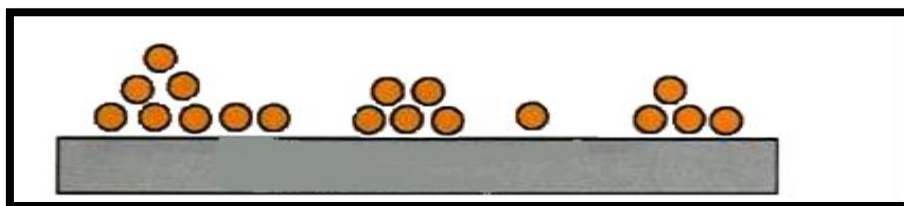


Figure II.9–Modèle d'adsorption en multicouches (Braz, J.,2009).

## II.4.Conclusion

Dans ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Les mécanismes et leurs modélisations sont décrits afin de mieux appréhender et expliquer les résultats obtenus dans nos différents essais caractérisant ce type d'étude. Les argiles sont des matériaux peu onéreux et facilement accessibles qui présentent d'excellentes propriétés d'échanges de cations et qui peuvent être utilisées pour adsorber des contaminants.

## Références bibliographiques

**Aksu Z. (2005).** Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* 40, p 997–1026.

**Arias ,M .Barral M. T., Mejuto ,J. C. ( 2002)***J. Chemosphere*, 48, 1081–1088,

**Besq ,A (2000).** Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers France

**Bitenc,M. (2012).** Podbrscek, P. Dubcek,P. Bernstorff,S. Drazic,G. Orel,B. Orel, Z.C. The growth mechanism of zinc oxide and hydrozincite: a study using electron microscopies and in situ SAXS, *Crystengcomm* 14 , 3080-3088.

**Braz, (2009)** *J. Chem. Eng.* vol.26 no.2 São Paulo Apr.

**Carrasco-Marin ,F. .( 1997).** Mueden A., Centeno T. A., Stoeckli F., Moreno- Castilla C. JJ. *Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, p2211

**Freundlich,H. (1926).***Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London.

**Jankowska H., Swiatkowski A. and Choma J. (1991).** «Active Carbon». Military Technical Academy, Warsaw; Poland.

**Khan,S.U. (1980)** *Fundamental aspects of pollution control and environmental science* 5 Elsevier, New York

**La franque, J. P.** Pollet, N. Garforth, B. Phytoma,(1993).*Phys.Chem.*, 9, 5-49

**Langmuir,I. (1916).***J. Am. Chem. Soc.*38, 2221–2295 , 272–280.

**Weber,W.J.** Vanvliet,B.M. (1998)In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1., 55, 80-115.

**Senesi, N.** Chen, Y. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin ,pp. 37–90

**Stoeckli H.F.,** Currit L., Laederach A. and Centeno. (1994). Water Adsorption in Carbons described by the Dubinin-Astakhov and Dubinin-Serpinsk Equations J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90, p 3689-3691.

**Mouanga, M.** Ricq, L. Douglade, J. Bercot, P. (2009). Corrosion behaviour of zinc deposits obtained under pulse current electrodeposition: Effects of coumarin as additive, Corrosion Science 51, 690-698

**Millot G. 1964** « Géologie des argiles. Edition Masson, Paris »

**M'bodj O.,** N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and Magnin. ( 2004) . Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha J. Colloid Interface Sci. 273, 675-684

**Moore, D.M.** Reynolds R.C.(1997). X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd edition, Oxford University Press.

**Morel R.,** Les sols cultivés, Ed. Lavoisier, Paris, 1996

**Pedro ,G. (1994)** . Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p

**Tomlin, C. D. S.** (1997). The pesticide manual, a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème édition, 68-125

**Thierry, M.** (1999). Thèse Doctorat d'Etat, CEA Grenoble

**Weber, W. J.** Vanvielt., B. M. (1980) .Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor., 1, 15.

**Young, R.N.** (1993) .Galven-Cloutier, R. Wity ,P. Cana. Geot. J., 25, 33-45.

**Young, R.N.** Galven-Cloutier, R. Wity ,P. (1993). Cana. Geot. J., 25, 33-45.

# *Chapitre III*

## *Matériels et Méthodes*

## Matériels et Méthodes

### III.1. caractérisation et identification du matériau argileux

La matière première provient d'un sol argileux, utilisée dans la fabrication des produits rouges. C'est un gisement caractéristique, situé au pied du Mont Maouna de la ville de Guelma (Algérie). Différentes opérations ont été réalisées sur l'échantillon naturel, nous citons le broyage, le lavage avec l'eau distillé, ensuite un traitement chimique approprié. L'échantillon d'argile purifié a subi différents types d'analyses chimique et structurale pour son identification.

#### III .1.1.Purification du matériau argileux

Les argiles telle qu'on les rencontre dans la nature sont habituellement constituées de minéraux argileux associés à des matériaux non argileux (quartz, feldspath, oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, carbonate etc....) ainsi qu'à des substances organiques (humine, acide humique, fulvique, débris de végétaux de microorganismes vivants ect...).

La purification d'argile consiste à avoir des fractions granulométriques bien définies, éliminer les impuretés cristallines, et remplacer tous les cations échangeables par des ions Na<sup>+</sup> (Robert, M. and Tessier, D. 1974).

##### III .1.1. 1. Lavage

Une masse de 100g de sol brut broyée et tamisée à 250 µm et lavée trois fois dans 7 litres d'eau distillée avec agitation mécanique. La séparation des phases se fait par décantation, les grosses particules se précipitent selon la loi de Stokes. La phase argileuse étant en suspension, est centrifugée à 6000 trs/mn pendant 15 minutes. Cette opération est très importante permettant d'obtenir des particules d'argile inférieures à 2µm. L'argile est récupérée puis séchée à l'étuve à 75°C pendant une nuit. Le résultat de la pesée donne un pourcentage de 38.61% (Robert, M. and Tessier, D. 1974).

### III. 1.1.2. Traitement chimique

Les particules d'argile lavées, sont dispersées mécaniquement et chauffées à la température de 60°C en présence d'une solution de bicarbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) à 1M, de citrate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) à 0.3M et de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) à 2M. Cette opération a pour but d'éliminer les composés minéraux, organiques, l'aluminium de l'espace inter-feuillets et les divers cations libres (Robert, M. and Tessier, D. 1974).

#### ➤ Traitement au bicarbonate de sodium

Dans un bécher de 1 litre contenant 50g d'argile lavée, on ajoute 500ml d'une solution (1M) de bicarbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et chauffée à la température de 60°C avec l'agitation mécanique pendant quatre heures après traitement on centrifuge à 6000 tours pendant 15 minutes.

#### ➤ Traitement au citrate de sodium

Il est destiné principalement à enlever l'aluminium placé en position inter-feuillet et qui se trouve lié aux feuillets par des liaisons plus ou moins fortes. On utilise une quantité d'échantillon après traitement par bicarbonate de sodium est traité en bécher de 1L par 500ml de solution de citrate de sodium, on porte à ébullition sur plaque chauffante, et on maintient cet ébullition pendant 4 heures avec agitation mécanique, et séparation des argiles avec une centrifugeuse.

#### ➤ Traitement au chlorure de sodium

En prend la même quantité d'argile avec la solution de ( $\text{NaCl}$ ) à 2 M, la suspension est ensuite agitée à l'aide d'un agitateur mécanique pendant quatre heures à une température de 60°C et on centrifuge.

#### ➤ Destruction des carbonates

La destruction des carbonates a été effectuée par l'action de l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) à 0.5M avec un contact rapide l'agitation pendant 4 heures à froid. On laisse se décanter puis on sépare les deux phases (liquide-solide) après on fait plusieurs lavage avec l'eau

distillée, afin de s'assurer de l'élimination des chlorures par contrôle avec le test au nitrate d'argent. Après destruction des carbonates, nous traitons l'échantillon avec l'eau oxygène ( $H_2O_2$ ) pendant une nuit à froid, ensuite au bain de sable aux alentours de  $60^\circ C$ . Nous rajoutons du  $H_2O_2$  si nécessaire, jusqu'à ce que les bulles de grosse taille provenant de la minéralisation de la matière organique soient remplacées par des bulles très fines dues seulement à  $H_2O_2$ .

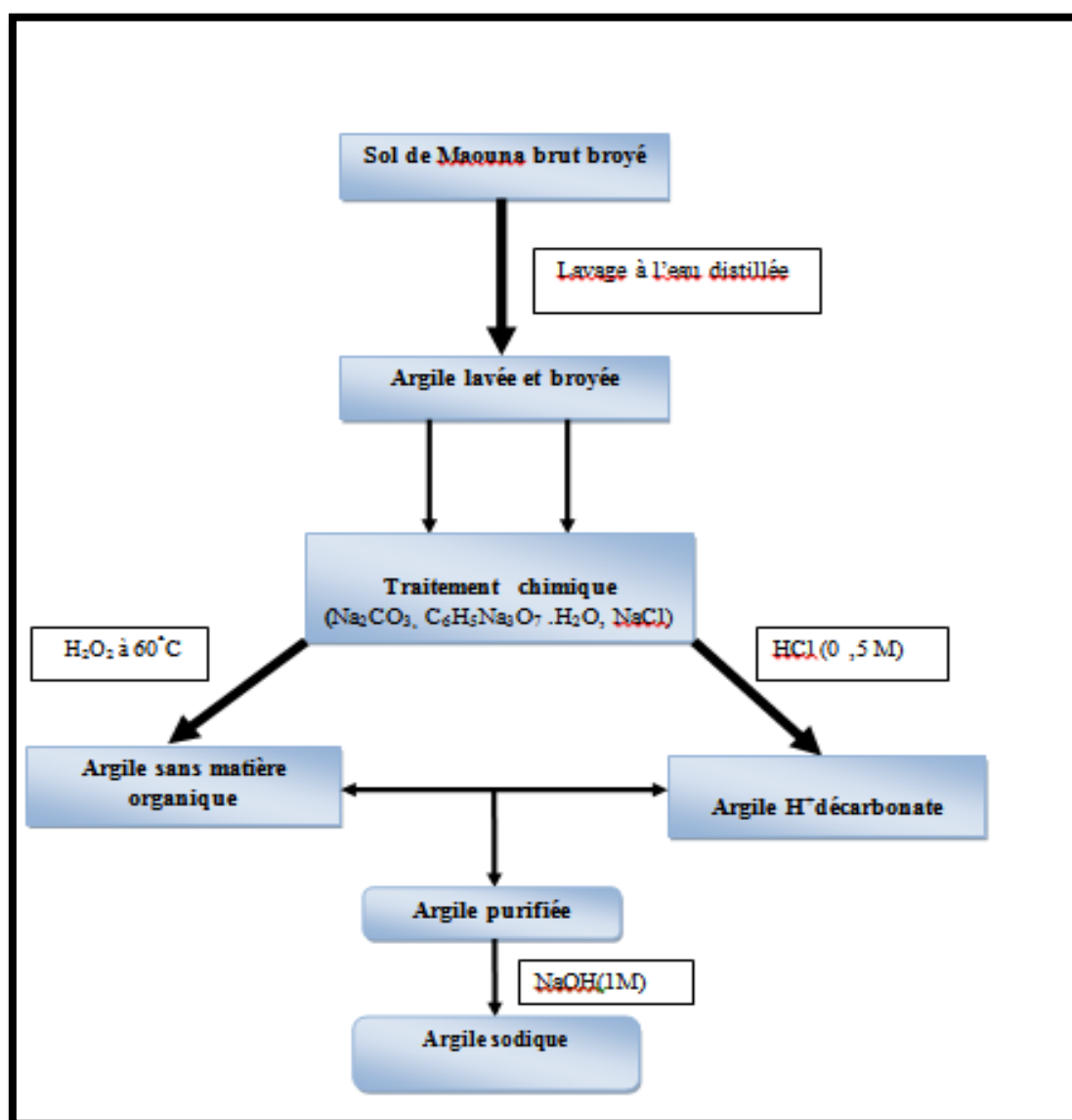


Figure III.1–Schéma du procédé pour l'obtention d'argile sodique (Robert ,M. et al., 1974).

L'eau oxygénée restant, est éliminée par élévation de la température. La saturation de l'argile par l'hydroxyle de sodium et de remplacer tous les cations échangeables de nature diverse par des cations  $\text{Na}^+$ . Cette opération est réalisée sous agitation mécanique à la température ambiante pendant 4 heures. L'argile sodique obtenue est ensuite séchée dans l'étuve à  $75^\circ\text{C}$  puis broyée et tamisée à  $100\ \mu\text{m}$ . Le protocole de traitement d'argile sodique présenté par la Figure III.1.



**Figure III.2**– Equipements utilisés pour la purification.

### III.1.2. Préparation de matériau intercalé par différents molécules organiques

#### III.1.2.1. Intercalation d'argile par le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF)

L'intercalation de l'argile purifiée par DMSO et DMF a été réalisée selon le protocole précédemment décrit ([Letaief S. et al., 2006](#)) et légèrement modifié.

Dans un ballon à fond rond de 250 ml on met on contact 10 grammes d'argile purifiée avec 50 ml de DMSO hydraté (8 % d'eau) à  $T= 80^\circ\text{C}$ . la suspension est agitée magnétiquement pendant quatre jours temps nécessaire pour l'intercalation.

Le solide est séparé par centrifugation, puis lavé deux fois avec le dioxane, afin d'éliminer l'excès du solvant . L'argile intercalée est séchée pendant une nuit à la température de 80<sup>0</sup> C, puis stockée dans un flacon en verre .

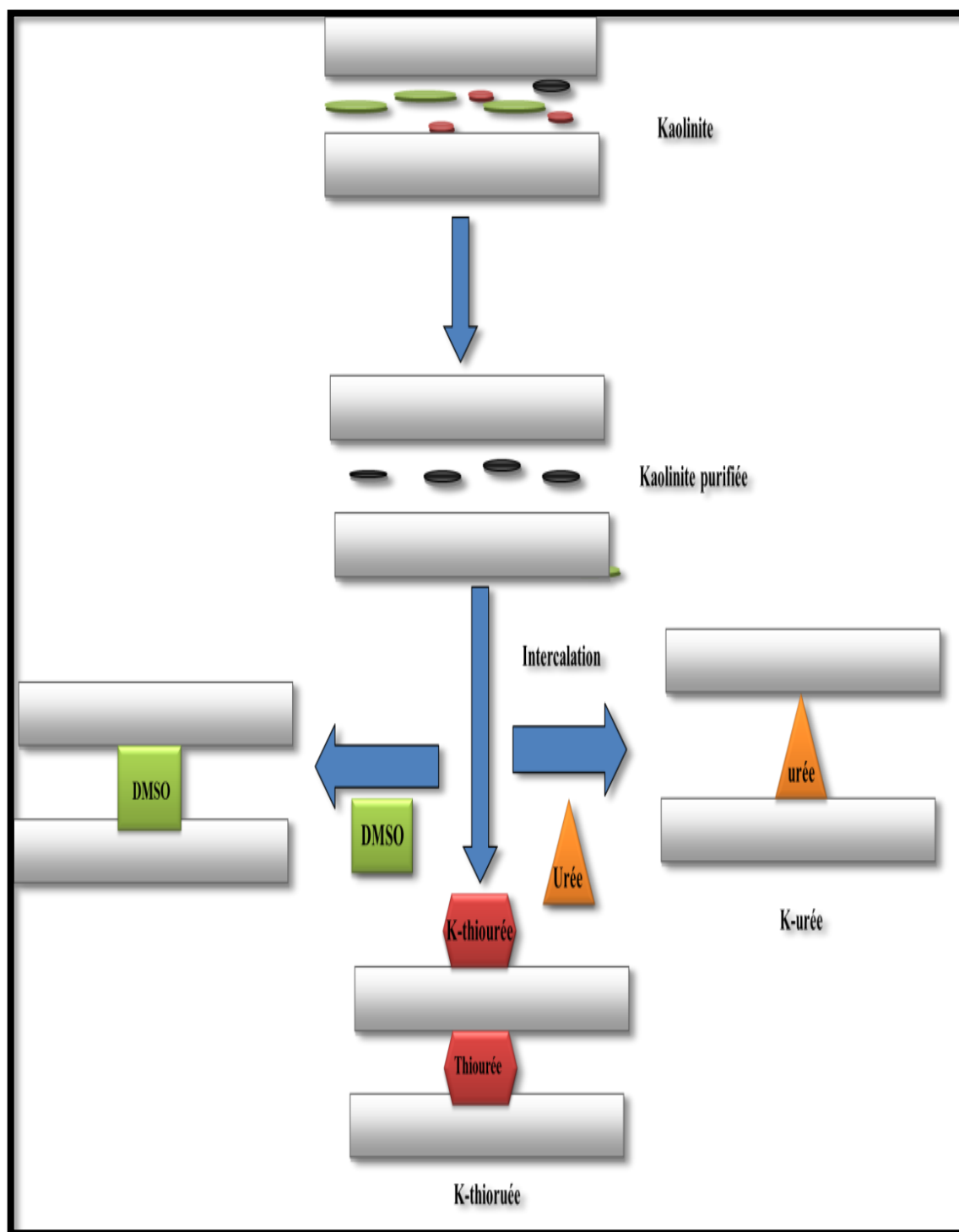
#### **III.1.2.2. Intercalation d'argile par l'urée (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> )**

L'intercalation d'argile avec l'urée est réalisée par réaction solide-solide selon la méthode décrite en littérature ([Sadok, L et al., 2006](#)). Le mélange est constitué de 8g d'urée et 5 g d'argile purifiée, est soumis à un ponçage manuel pendant 3 heures, suivi par broyage mécanique pendant 15 min à température ambiante, puis lavé avec de l'isopropanol afin d'éliminer l'excès d'urée. L'argile intercalée est séchée à la température de 80<sup>0</sup> C, puis stockée dans un flacon en verre pour analyse.

#### **III.1.2.3. Intercalation d'argile par la thiourée (CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)**

nous avons utilisé un mélange d'argile lavée avec 8g de thiourée selon la méthode décrite précédemment ([Nithima ,Kh., 2010](#)). Le mélange d'argile purifié et de thiourée est broyé manuellement dans un mortier à température ambiante pendant une heure.

D'Après les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge et l'analyse thermogravimétrique.



**Figure.III.3** –Protocole de la préparation d’une kaolinite intercalée avec des molécules organiques.

### III.1 .3.Caractérisation physico-chimique de l'argile

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau. Dans ce but, Les matériaux argileux, ont été caractérisés en utilisant différents paramètres de caractérisation avec différentes techniques analytiques brièvement décrites ci-dessous :

#### III .1.3. 1. La composition granulométrique

L'étude de la granulométrie a pour but la détermination des différentes tailles des particules d'une substance solide. En effet, la taille des particules a une influence sur de nombreuses caractéristiques du sol (surface spécifique...) et donc sur le comportement des entités au contact. La détermination de la composition granulométrique consiste un tamisage à sec de l'échantillon terreux au moyen des tamis calibres et emboités les uns sur les autres en colonne, on prend une prise d'essai de l'échantillon de masse bien déterminé (100g) que l'on fait passer à travers les tamis montés en étages pour des particules dont la taille est comprise entre 0,15 et 500  $\mu\text{m}$ .

#### III .1.3.2. L'humidité résiduelle

L'humidité résiduelle est définie comme la masse perdue après séchage à 105 °C d'un échantillon. Sa mesure permet de déterminer le poids sec de l'échantillon sol. La méthode de détermination est normalisée par AFNOR (X 31-102).L'humidité résiduelle H est exprimée en pourcentage massique et elle est calculée par la relation suivante :

$$H = \frac{m_o - m_f}{m_o} * 100 \quad (\text{III.1})$$

Avec  $m_0$  étant la masse initiale d'échantillon séché à 40 °C,  $m_f$  sa masse finale, après séchage à 105 °C et refroidissement.

### III.1 .3.3. Le pH de la suspension

Le pH fait partie d'une des plus importantes caractéristiques physico-chimiques des sols, car la spéciation, et donc la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces métalliques sont liées à sa valeur.

Cette méthode instrumentale de mesure en routine du pH est appliquée à tous les types de sols séchés à l'air. la mesure s'effectue à l'aide un pH- mètre, d'une électrode de verre combinée trempant dans une suspension de sol dans un rapport (M/V) de 1/2,5 : dans l'eau  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  dans le KCl 1mol/L :  $\text{pH}_{\text{KCl}}$

On réalise une mise en équilibre ionique entre la phase solide et la phase liquide .la mesure est effectuée dans des conditions déterminées (rapport sol/ solution=1/2,5) de la différence de potentiel existant entre une électrode de mesure et une électrode de référence plongée dans une solution aqueuse en équilibre avec l'échantillon de sol. Un bon contact entre le sol et la solution est assuré par agitation magnétique pendant 1 heure, puis la suspension est laissée en repos 2 heures avant de mesurer le pH dans le surnageant (3 essais).

### III.1 .3.4. La conductivité électrique

La mesure est réalisée à l'aide d'un conductimètre et la lecture est directe selon l'échelle de lecture sélectionnée. L'appareil est étalonné par rapport à une solution de KCl à 56mg/l dont la conductivité est 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 25°C .sous l'appellation « sels solubles » sont regroupé un ensemble d'anions et de cations présent dans le sol soit sous forme de solide cristallisée, soit sous forme dissoute dans le sol ce qui les oppose aux cations adsorbés à la surface des particules solides qui constituent le sol et font partie du complexe d'échange du sol et avec lesquels ils sont en équilibre. Les sels solubles du sol sont souvent assimilés à un ensemble d'éléments majeurs comprenant les cations et les anions.

### III .1.3.5. La composition chimique

La méthode d'analyse chimique permet la détermination des éléments majeurs du matériau sous forme de pourcentages massiques de leurs oxydes les plus stables.

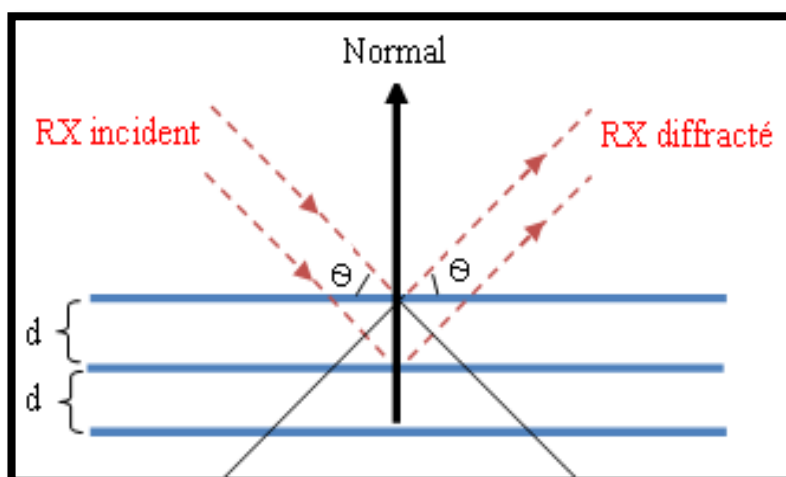
### III.1 .3.6. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de base de la caractérisation et identification la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques (Eberhart ,J.-P.1989). Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée (de longueur d'onde du rayonnement incident  $\lambda$ ) selon des angles définis  $\theta$  dont les valeurs sont directement reliées aux distances "d" entre les plans réticulaires par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (III.2)$$

Où n est l'ordre de la diffraction (nombre entier).

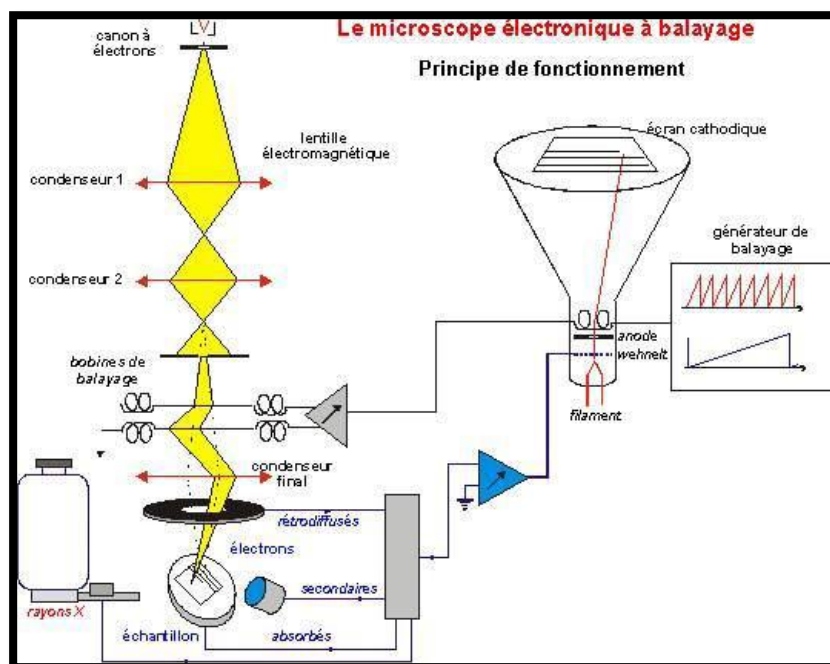
L'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon argileux a été effectuée sur un Diffract AT V3.1 Siemens Instrument associé à un programme graphique EVA. Le diffractomètre utilise une radiation monochromatique  $\text{CuK}\alpha$ , un temps d'accumulation de 5 s/° avec une résolution de 0,03°. La figure III.4 donne le schéma de principe de la diffraction X par une famille de plans réticulaires (hkl).



**Figure. III.4**–Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

### III.1 .3.7. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. La caractérisation par la microscopie électronique à balayage permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et d'en déduire le degré de rugosité de la surface. D'après Feng ([Ning-chuan et al 2012](#)) les micrographes électroniques à balayage indiquent clairement la texture extérieure et la morphologie de l'adsorbant.



**Figure.III.5** –Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB).

### III.1 .3.8.Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il chauffe sous atmosphère contrôlée. Les températures auxquelles la masse produit et modifiée par le départ d'un composant volatil sont mises en évidence. Dans cette technique, l'échantillon est chauffé depuis la température ambiante jusqu'à 1000°C à une vitesse constante de 10°C par minute .le choix de la rampe de température n'influe que sur l'inertie de la perte de masse par rapport à la température réellement appliquée.

Les analyses thermiques sont réalisées sur un appareil TGA 2050 Thermogravimétric Analyser TA Instruments. Les expériences de gravimétrie ont été effectuées au-dessus de la température ambiante entre 30°C et 600°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn. La masse d'échantillons examines varie de 15 à 20 mg en utilisant des capsules en aluminium refroidies par circulation d'argon. Les pertes en poids pendant le chauffage ont été calculées par un logiciel associé.

### III.1.3.8. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les analyses en spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier, dans cette étude, ont été utilisées de façon complémentaire à la diffraction des rayons X, comme outil d'analyse minéralogique et pour l'analyse de l'ordre structural de matériau argileux.

Spectroscopie FTIR a été réalisée l'aide d'un SHIMADZU.IR.FTI8400S sur une gamme de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons sont conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids). La morphologie des poudres a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type JEOL6400F.

### III.1.4. Les essais de l'adsorption du PNP sur la kaolinite naturel et kaolinite intercalée

Pour l'étude de paranitrophénol (PNP) a été suivie avec un spectrophotomètre Techomp UV/vis 8500 Double-Beam. Les mesures de l'absorbance des solutions sont obtenues à la longueur d'onde  $\lambda = 317\text{ nm}$ . Les suspensions argileuses sont préparées dans des tubes en pyrex contenant chacun une masse donnée d'argile avec une solution de  $100\text{ mg.L}^{-1}$  de PNP. Elles sont agitées à l'aide d'un agitateur rotatif ( $60\text{ tr/mn}$ ). Le travail entrepris, consiste à mesurer le pH optimal pour une meilleure

adsorption .On prépare une série de fioles de 50 ml contenant chacune une concentration de  $100\text{mg.L}^{-1}$  de PNP, avec un pH compris entre 2 et 11, que l'on ajuste par ajout de NaOH ou HCl à 0,1M. L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du PNP par les échantillons argileux est effectuée à différentes températures ( $25, 35$  et  $45^\circ\text{C}$ ). Les autres paramètres tels que : le temps d'équilibre, le pH et la masse de l'adsorbant sont conservés. Les quantités adsorbées du PNP sur la kaolinite et la kaolinite intercalée, ont été calculées selon les équations suivantes :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} V \quad (\text{III. 1})$$

Où  $C_0$  et  $C_e$  sont respectivement la concentration initiale et la concentration à l'équilibre du PNP en solution aqueuse.

$m$  : masse du sorbant (g).  $V$  : volume de la solution (L)

# *Chapitre IV*

## *Résultats et Discussion*

## Résultats et Discussion

### IV.1. Caractérisation de l'argile

Les différents paramètres engagés dans la caractérisation de matériau argileux étaient nécessaires pour extraction, identification de cette argile et mieux appréhender et discuter les résultats des essais d'adsorption. L'ensemble des résultats de mesures des paramètres les plus pertinents dans la caractérisation d'un matériau sont représentés dans le tableau IV.1. Comme on peut le constater sur ce tableau, le taux d'humidité reflète bien la caractéristique particulière de ce sol argileux, la capacité de rétention en eau est appréciable (6.31%). La teneur en eau est fonction de la porosité et de la perméabilité du sol. Le volume maximal d'eau qu'un sol peut retenir est « la capacité au champ » ou capacité de rétention du sol qui dépend essentiellement de la granulométrie du sol. La composition chimique montre que le pourcentage du fer est relativement élevé et que les teneurs en silice ( $\text{SiO}_2$ ) et alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont prépondérantes, caractéristique d'un sol argileux. L'importance de la perte au feu s'explique par le caractère naturel de cette poudre qui peut contenir notamment des résidus organiques (Karfa, Tet al., 2007). Le pH du ce matériau dans une solution de KCl est souvent plus acide que le pH dans l'eau car les ions  $\text{H}^+$  du sol étant libérés par échange avec le potassium de la solution.

**Tableau. IV.1**– Principales caractéristiques physico-chimiques du sol argileux

Composition chimique	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	MgO	CaO	$\text{K}_2\text{O}$	Na O	Perte au feu
Pourcentage massique	52.18	29.35	8.08	0.03	0,40	0.15	0.22	0.14	9.45
Paramètres	Taux d'humidité= 6,31% $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 7,73$ ; $\text{pH}_{\text{KCl}} = 7,22$ Conductivité ( $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ ) : 389								

### IV.1.1. Analyse granulométrique

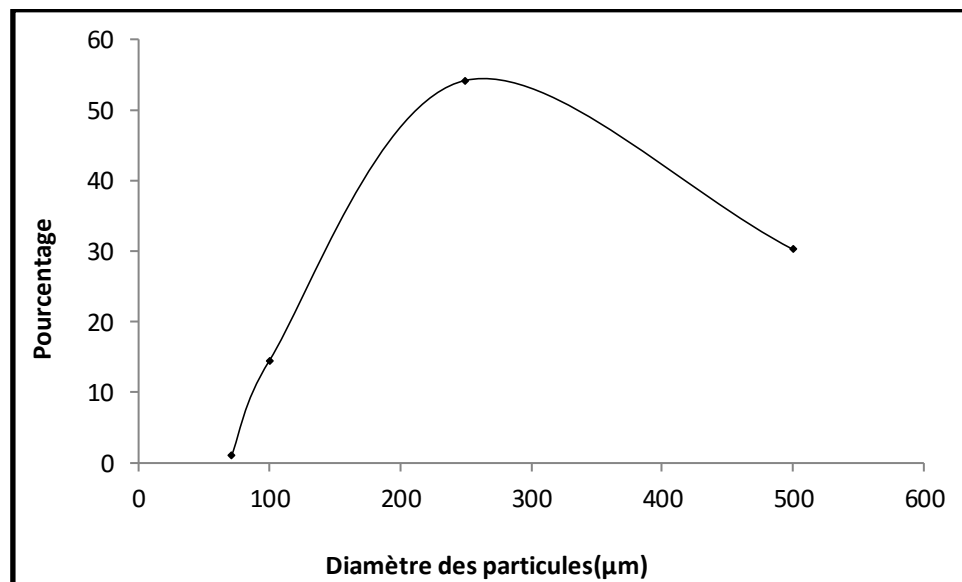
L'analyse granulométrique a pour but de caractériser la distribution de tailles des particules du sol. En effet, la taille des particules a une influence sur de nombreuses caractéristiques (surface spécifique...) et donc sur le comportement des entités au contact.

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2** – Résultat de la granulométrie du sol argileux.

Diamètres des tamis ( $\mu\text{m}$ )	71	100	250	500
Masse de fraction(g)	1,04	14,52	54,19	30,25
Pourcentage non cumulé	1,04%	14,52%	54,19%	30,25%

Le bilan massique des différentes fractions obtenues permet de définir la courbe granulométrique (Figure IV.1).



**Figure IV.1**– Courbe de distribution granulométrique du matériau argileux.

La courbe granulométrique nous permet de choisir la fraction majeure qui est limitée entre 100-250  $\mu\text{m}$ .

### IV.1.2. Analyse DRX

La figure IV.2 représente le diffractogramme de l'échantillon purifié, l'analyse de ce dernier s'effectue à l'aide des fiches JCPDS (012-0447) de la kaolinite (Tableau IV.2).

Nous constatons que l'échantillon argileux est constitué essentiellement de minéraux associés de quartz et de kaolinite, ainsi d'autres phases qui ne sont pas à écarter. Le spectre DRX du composé (Fig. IV.2) indique que la kaolinite n'est pas pure et que l'échantillon contient du quartz en quantité non négligeable. En effet, les pics à 12,35 (2 $\theta$ ), 20,81 (2 $\theta$ ) et 24,80 (2 $\theta$ ), sont bien caractéristiques d'une kaolinite (Cases, J. M., 1982). On observe aussi que la plupart des raies sont larges, ce qui suggère qu'il y a un désordre cristallin (Holtzapffel, T. 1985 ; Toussaint, F et al. 1963).

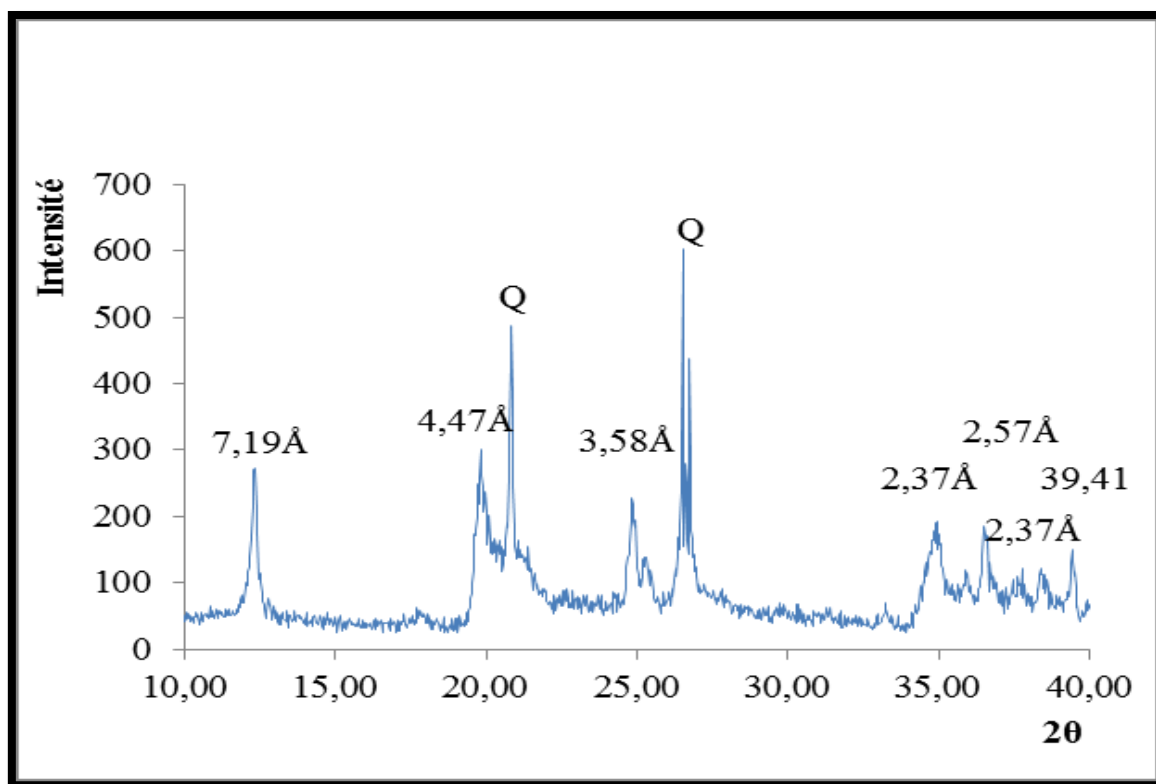


Figure IV.2–Spectre DRX de l'argile purifiée.

Tableau IV.3 – diagramme des rayons X de la kaolinite.

Kaolinite (JCPDS 012-0447)			Kaolinite purifiée		
hkl	d (Å)	Intensité	2θ	d (Å)	2θ
001	7.15	50	12.39	7.19	12.35
020	4.46	75	19.91	4.47	19.79
1 $\bar{1}$ 10	4.34	65	20.46	4.26	20.81
002	3.56	50	25.01	3.58	24.80
111	3.37	12	26.45	3.36	26.84
11 $\bar{3}$	2.33	95	38.61	2.37	38.61
$\bar{2}$ 02	2.28	65	39.41	2.28	39.45

### IV.1.3. Analyse MEB

Les images MEB (Figure. IV.3) de différents agrandissements montrent que la surface basale des grains est de quelques micromètres pour une épaisseur inférieure à 100nm. La forme hexagonale du plan basal d'un grain est caractéristique de la texture classique d'une particule de la kaolinite.

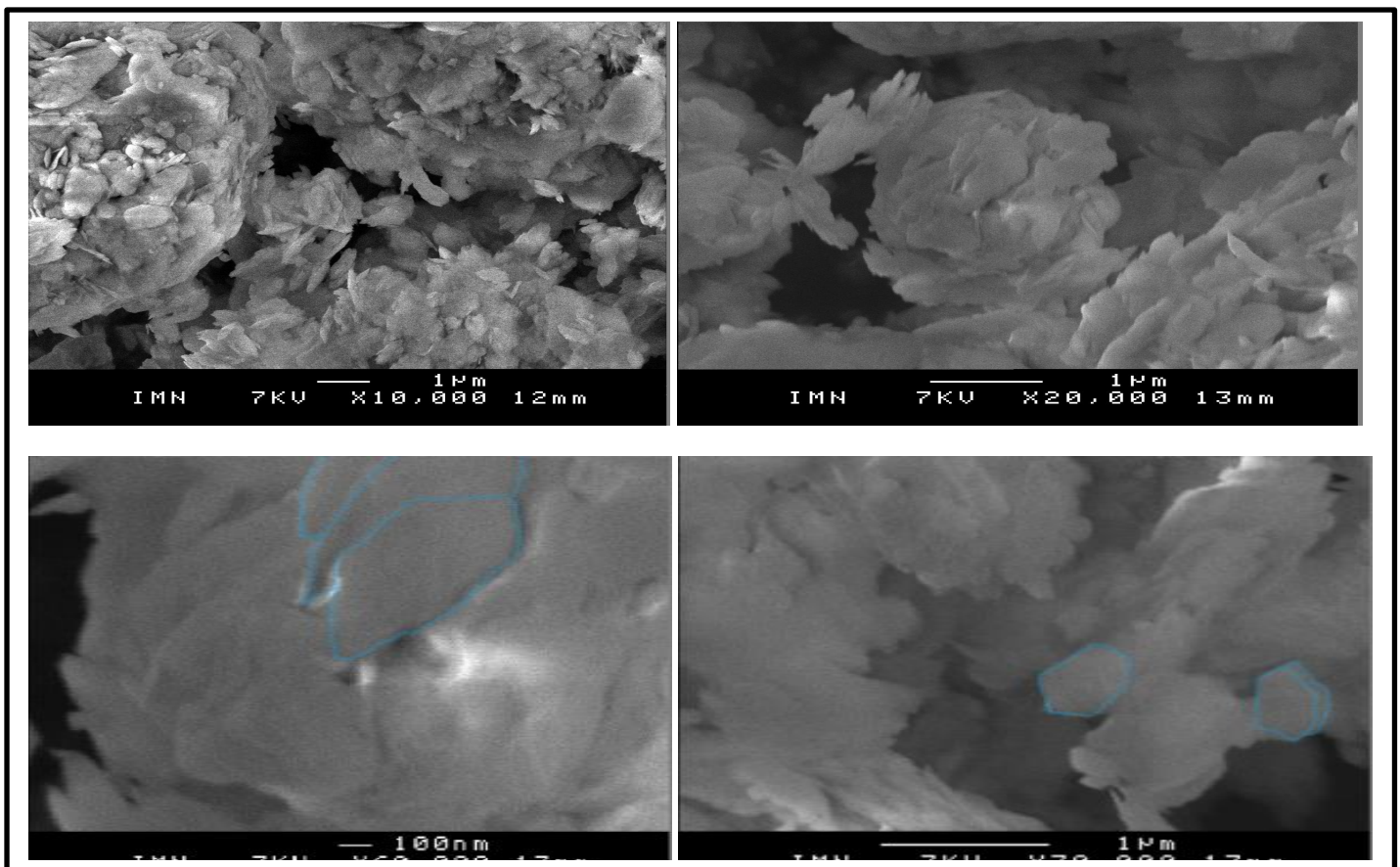


Figure IV.3– Micrographie MEB de l'argile purifiée .

#### IV.1.4.Spectroscopie Infrarouge IR

Le spectre infrarouge (Fig.IV.4) de l'échantillon argileux a permis de connaître les assignements des groupements OH et celles du réseau. En effet, la présence des bandes d'hydroxyle à 3695, 3669, 3652 et 3619  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la kaolinite. Dans le cas de la kaolinite étudiée nous constatons qu'il existe trois bandes de vibration importantes à 3697, 3649 et 3620  $\text{cm}^{-1}$  et celle à 3669 $\text{cm}^{-1}$  de moindre importance, ceci suppose que cette kaolinite extraite de ce sol argileux a une structure désordonnée (Jakub, M et al., 2012). L'argile se caractérise par les bandes de vibrations d'élongation à 3649  $\text{cm}^{-1}$  et 3697  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux groupements hydroxyles interfeuillets. Leurs intensités et leurs positions sont habituellement sensibles à l'intercalation des molécules organiques. Une autre bande caractéristique à 3620  $\text{cm}^{-1}$  serait attribuée aux hydroxyles externes aux feuillets insensibles aux intercalations.

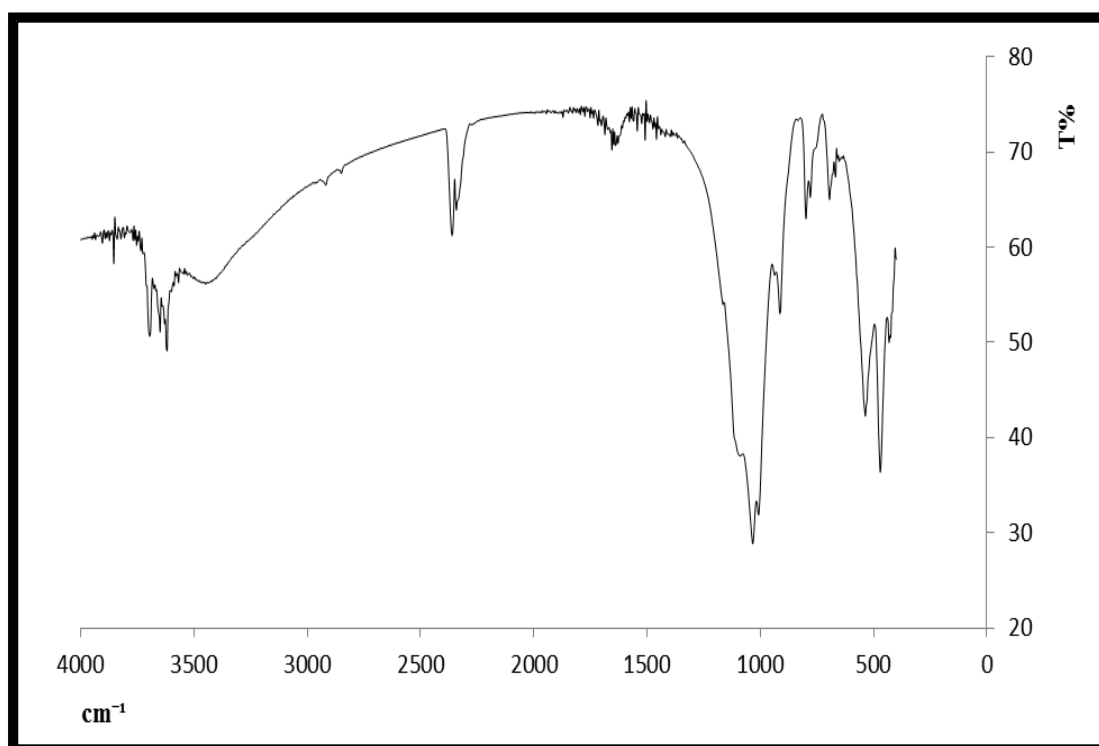
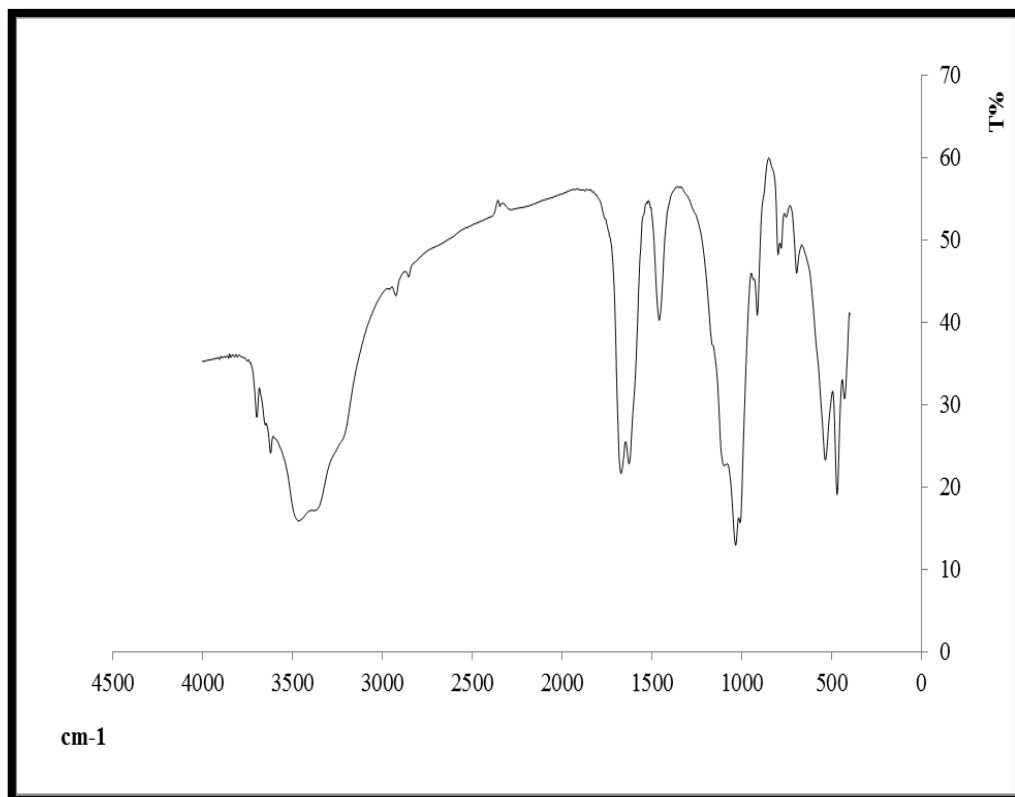


Figure .IV.4 –Spectre infrarouge de l'argile purifiée .

Dans le cas de la kaolinite intercalée par l'urée (Fig.IV.5), les intensités des bandes à  $3649\text{ cm}^{-1}$  et  $3697\text{ cm}^{-1}$  ont subi une diminution significative due aux interactions des OH externes avec le carbonyle de l'urée (Drits, V.A and Tchoubar, C., 1990). La bande de vibration à  $1099\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuées à l'élongation antisymétrique de la liaison C-N. Les bandes situées à  $1030\text{ cm}^{-1}$  et  $1010\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si. Les bandes de vibrations de déformation d'Al-O et Al-OH sont respectivement à  $694\text{ cm}^{-1}$  et  $752\text{ cm}^{-1}$ . Le groupement carbonyle C=O de l'urée, est représenté sur le spectre (Fig.IV.5) par la bande de vibration à  $1670\text{ cm}^{-1}$ . Une nouvelle bande de vibration apparait à  $1627\text{ cm}^{-1}$ , serait attribuée à la liaison hydrogène de  $\text{NH}_2$  avec l'atome de l'oxygène de la couche tétraédrique Si-O. (Lawal,A.O et al., 2010;Slonka,T.1992).



**Figure .IV.5** –Spectre infrarouge de la kaolinite intercalée avec l'urée.

Dans le spectre IR du argile-DMSO (figure.IV.6), la bande de vibration d'OH interfeuillet à  $3697\text{ cm}^{-1}$  est considérablement réduit, mais les hydroxyles intérieurs ne sont pas appelés à réagir ; avec les molécules intercales et par conséquent la bande  $3620\text{ cm}^{-1}$  ne devrait pas être perturbée (Yariv ,S. and I lapides H.W 1976). Les bandes de vibration des OH d'hydratation d'eau à environ  $3755\text{ cm}^{-1}$  et  $3446\text{ cm}^{-1}$ .les bandes de vibration d'élongation du groupe  $\text{CH}_3$  sont observé à  $1099, 35\text{ cm}^{-1}$ ,  $2870\text{ cm}^{-1}$  et  $2930\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations de formation symétriques sont absorbées à  $1440\text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$  (Srasra, E., F.et al., 1994).

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes de vibration  $432, 470$  et  $1110\text{ cm}^{-1}$  dans l'argile purifiée, et pour les bandes de vibrations Si-O-Al sont respectivement à  $536,17\text{ cm}^{-1}$  mais dans le cas de l'argile intercalée par le DMSO, la bande de vibration de  $1110\text{ cm}^{-1}$  a été déplacée vers  $1150\text{ cm}^{-1}$ . Une nouvelle bande apparaisse à  $1099\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à l'élongation antisymétrique des liaisons C-C de molécule organique. Les bandes situées à  $1033$  et  $1010\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si. Les bandes de vibrations de déformation d'Al-O et Al-OH sont respectivement à  $536\text{ cm}^{-1}$  et à  $696, 750\text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, les liaisons Al-OH-Al apparaissent vers  $935$  et  $914\text{ cm}^{-1}$  (Farmer V.C. 1974 ; Percival, H.J, et al 1974; Prost .R.,A.et al 1987).

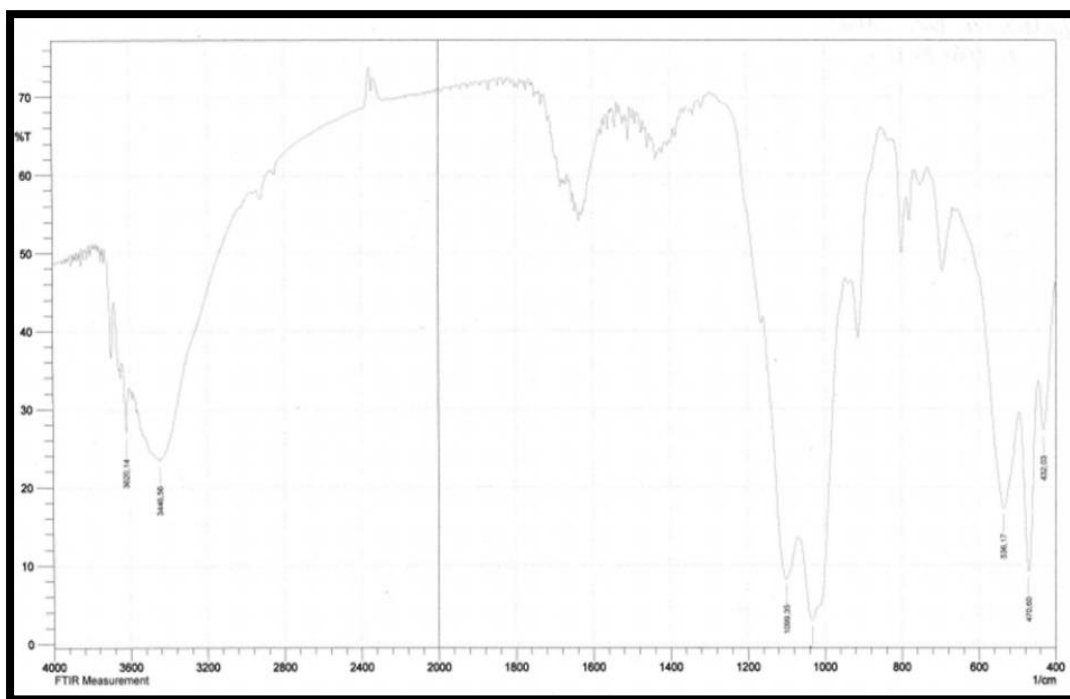


Figure .IV.6 –Spectre infrarouge de la kaolinite intercalée avec DMSO.

Dans le spectre IR de cette argile intercalée par thiourée (figure.IV.7), les bandes de vibration de déformation de la liaison  $\text{NH}_2$  notamment étirement à environ  $3100$  à  $3400 \text{ cm}^{-1}$  et  $1617 \text{ cm}^{-1}$ , les bandes d'élongations du liaisons  $\text{N-C-N}$  étirements à autour de  $1481$  et  $1388 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi que bande de vibration d'élongation  $\text{C} = \text{S}$  étirement à autour de  $717 \text{ cm}^{-1}$  et cette groupe a été déplacée vers la fréquence  $730 \text{ cm}^{-1}$  (Cotton, F.A. and W.D.,1961). confirmant l'intercalation avec thiourée et de situ complexations entre la thiourée et le cation interfoliaire. Bande d'absorption à  $1474 \text{ cm}^{-1}$  été légèrement décalée vers les hautes fréquences à  $1481 \text{ cm}^{-1}$ .

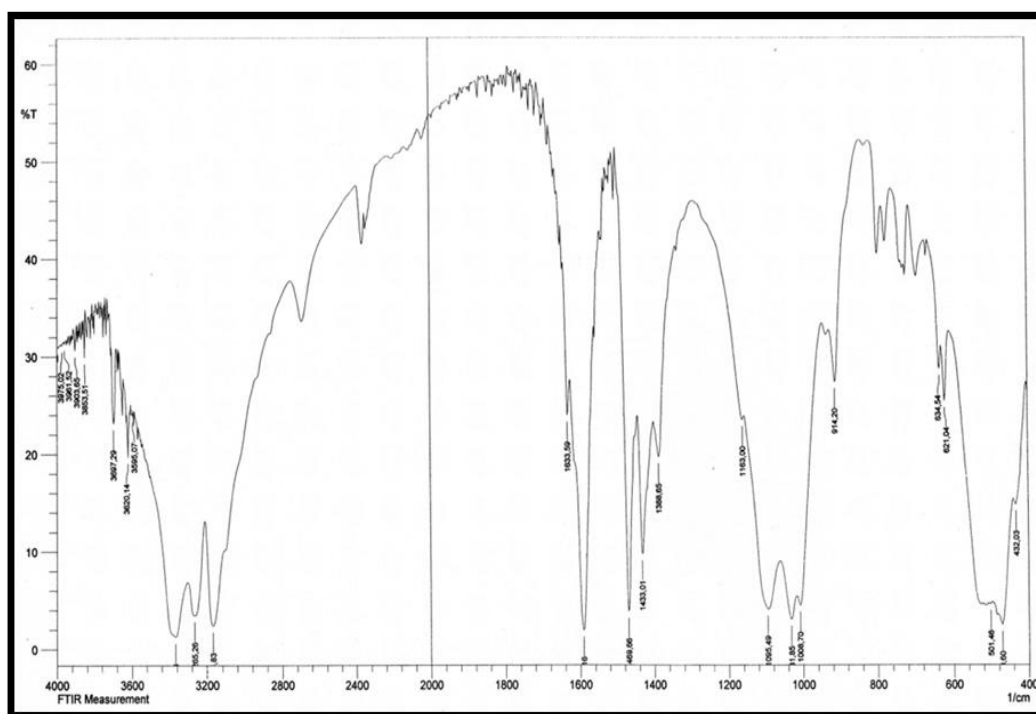
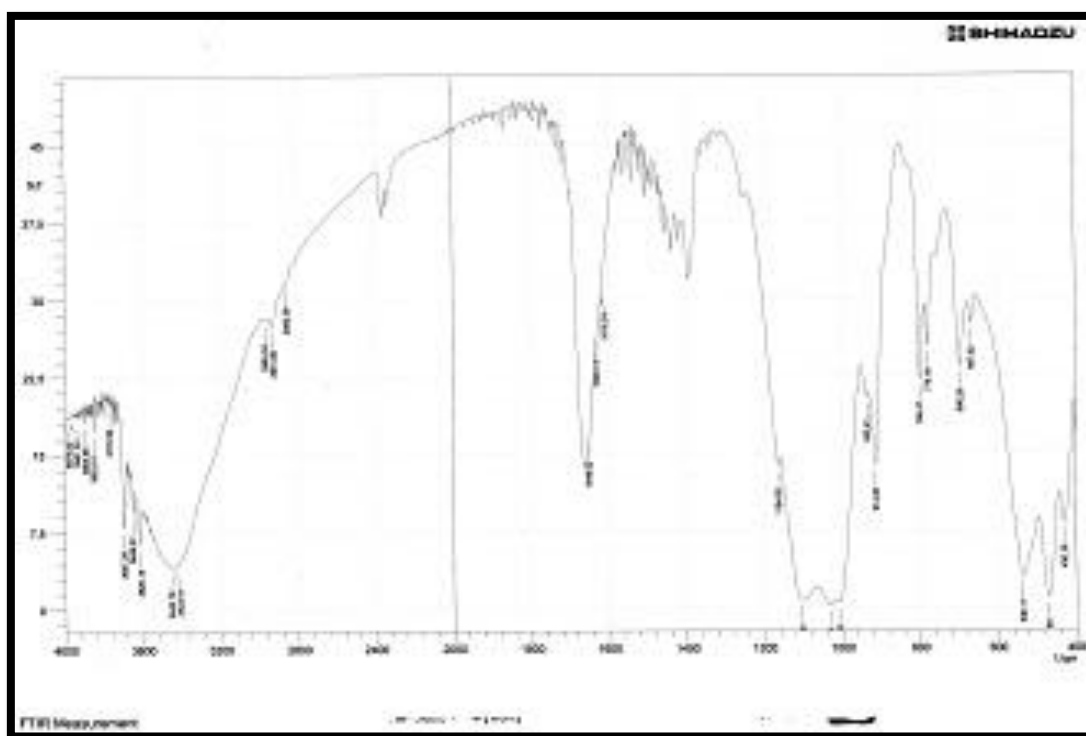


Figure .IV.7 –Spectre infrarouge de la kaolinite intercalée avec la thiourée.

Dans le spectre IR de l'argile-DMF (figure.IV.8) les bandes de vibration d'élongation du groupe  $\text{CH}_3$  sont observé à  $2856, 2931 \text{ cm}^{-1}$ .

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes de vibration  $1105, 460, \text{ et } 430 \text{ cm}^{-1}$ , la bande de vibration de  $1110 \text{ cm}^{-1}$  a été déplacée vers  $1164 \text{ cm}^{-1}$ . Une nouvelle bande apparaisse à  $1450 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée des liaisons C-N de molécule organique. Les bandes de vibrations de déformation d'Al-OH sont respectivement à  $935 \text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, les liaisons Al-O-Si apparaissent vers  $536 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure .IV.8** – Spectre infrarouge du la kaolinite intercalée avec DMF.

Après les spectres on peut résumer les différents pics dans le Tableau IV.3 :

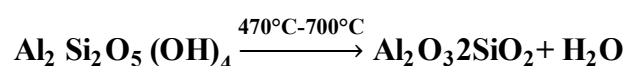
**Tableau IV.4** – Attribution des bandes de vibration des spectres IR des matériaux argileux.

Nombre d'onde V (cm <sup>-1</sup> ) Argile purifié	v (cm <sup>-1</sup> ) kao- thiourée	v (cm <sup>-1</sup> ) kao- urée	v (cm <sup>-1</sup> ) kao- DMSO	v observe dans la littérature	Assignements des bandes de la kaolinite
3697	3697	3695	3697	3699	V O-H interfeuillet ( Ledoux R et J-L White 1964) V O-H de surface de grains
3649	3649	3649	3649	3650	v O-H interfeuillet ( Ledoux R et J-L White ,1964)
3620	3620	3622	3620	3620	v O-H interfeuillet ( Ledoux R et J-L White 1964)
3579	3600	3600	3600	3598	Fe <sup>+3</sup> ...v O-H (Delineau T, 1994 )
3421 3431 3442	3446	3446	3446	3640-3400	v O-H d'hydratation d'eau ( Srasra, E ,1994)
	3382 3275 3177	3363 3384			V N-H d'urée et thiourée asymétrique
	1633	1670	2870 2930	1678  2875 2936	v C=O de l'urée ( Lawal,A.O et al., 2010) vC-H de DMSO
	1618			1617	δ H-N-H de thiourée
	1413	1456			v N-C-N d'urée et thiourée

1110	1163		1150 1099	1109	V Si – O ( Farmer V.C. 1974)
	1095	1099		1096	V C-N d'urée et thiourée
1030	1030	1030	1030	1033	vSi-O-Si (Van der Marel,1976)
1010	1010	1010	1010	1010	vSi-O-Si (Farmer V.C. 1974)
930	937	937	937	937	$\delta$ Al-OH-Al interne au feuillet (Prost. R.,A,1987)
914	907	907	907	912-915	$\delta$ Al-OH-Al externe au feuillet (Van der Marel,1976)
830	880	850	850	857	$\delta$ Al-OH- $Fe^{+3}$ ( Delineau T,1994)
798	800	800	800	800	Si-O du quartz (Prost. R.,A,1987)
779	780	780	780	778	Si-O du quartz (Prost. R.,A,1987)
756	750	750	750	757	Al-OH ( Farmer V.C. 1974)
696	696	700	700	700.1	Al-OH (Farmer V.C. 1974)
535	536	536	536	540	Al-O (Percival, H.J,1974)
470	470	470	470	471	Si-O (Percival, H.J,1974)
430	432	432	432	431	Si-O (Van der Marel,1976)

#### IV.1.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La courbe ATG de l'échantillon argileux purifié, présente deux pertes de masse (Figure.IV.9.a), la première à 85°C correspond à l'eau d'hydratation et la deuxième perte de masse (6,046%), importante se situant à 483°C représente l'eau de structure. Ce pic endothermique observé entre 450°C et 700°C est caractéristique de la déshydroxylation de la kaolinite (Heide, K. and Földvari, M.,2006). La réaction globale de déshydroxylation peut se schématiser ainsi :



Dans le cas de la kaolinite intercalée par l'urée (kao-urée) la courbe ATG (Figure IV.9.b.) présente trois pertes de masse, le premier à 75°C est due à l'eau d'hydratation adsorbée sur la surface externe, les pertes de masse de 182°C à 207°C sont attribuées à la décomposition de l'urée au contact de la surface d'argile. La perte de masse (14,45%) à 306,5°C provient de la décomposition d'urée intercalée de l'espace interfoliaire. Cette importante perte de masse de 14,45% nous permet de confirmer qu'effectivement que l'intercalation a bien eu lieu.

Dans le cas de kaolinite intercalée par la thiourée, la courbe ATG (figure IV.9.c) présente plusieurs pertes de masse, la première à 69 °C est due l'eau d'hydratation adsorbée sur la surface externe, la seconde perte de masse (4.80%) à 179.84°C de thiourée au contact de la surface de la kaolinite. La troisième perte de masse (2.12 %) à 251 °C provient de la décomposition de la thiourée intercalée dans l'espace interfoliaire de l'argile. L'important pic (6.05 %) à 490,67 °C présente l'élimination d'eau de structure caractéristique des kaolinites.

La courbe ATG de d'argile intercaler par DMSO (Figure.IV.d) présente trois pertes de masse ,la première à 190°C (2 ,12%) caractéristique du DMSO intercalé dans l'espace interfoliaire de la kaolinite, la deuxième perte environ 6 ,05% se situant à 485,67°C est liée à la déshydroxylation des OH de la maille cristalline.

L'analyse thermogravimétrique d'argile intercalée par le DMF (FigureIV.9.e) confirme les résultats obtenus précédemment, en effet une première perte de masse à 100 °C correspondant à l'eau physisorbée, la deuxième perte de masse (39,02 %) est due à la décomposition du DMF à

200°C, et un pic de perte de masse (17,72%) à partir de 431°C correspond à la décomposition de la couche octaédrique de la kaolinite.

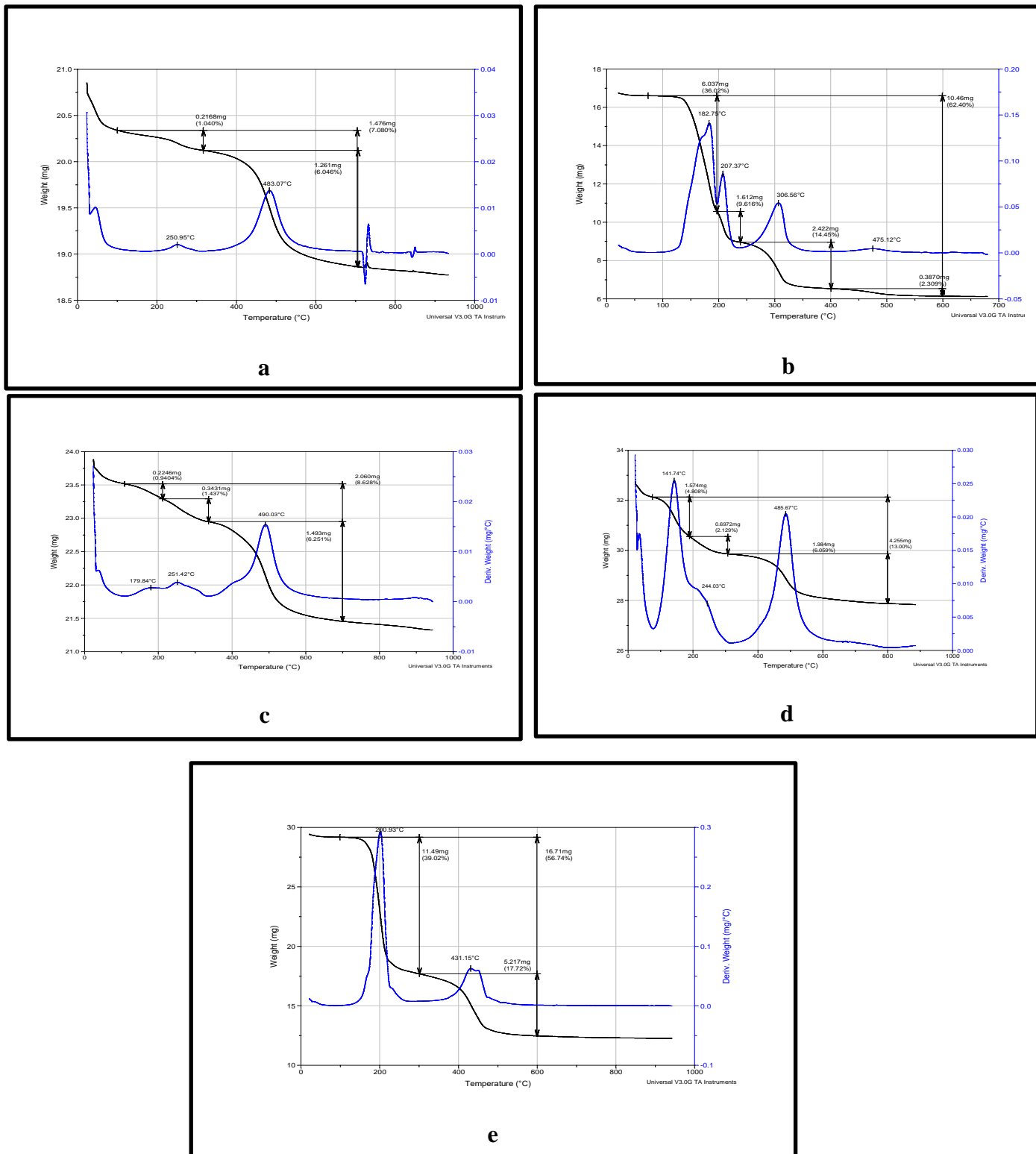


Figure IV.9– courbe ATG d’argile intercale par différent molécules organiques ( kaol( a), kao – urée(b), kao –DMSO(c) , kao –thiourée(d) et kao –DMF(f).

## IV.2. Résultats des essais d'adsorption de sur kaolinite et la kaolinite intercalée par l'urée

L'objectif de cette partie expérimentale est d'appliquer le matériau organo-inorganique à l'étude de l'adsorption du paranitrophénol en fonction de différents paramètres physico-chimiques.

### IV.2.1. Effet de la masse d'adsorbant

Les résultats de l'optimisation de la masse pour la kaolinite et la kaolinite intercalée avec l'urée ont montré que 0,2g de kaolinite et 0,1g pour la kaolinite intercalée suffisent à atteindre l'équilibre d'adsorption du PNP de concentration initiale de 100 mg.L<sup>-1</sup>. Les masses de kaolinite et kaolinite intercalée par l'urée sont comprises entre 0,1 à 1 g (Figure IV.10).

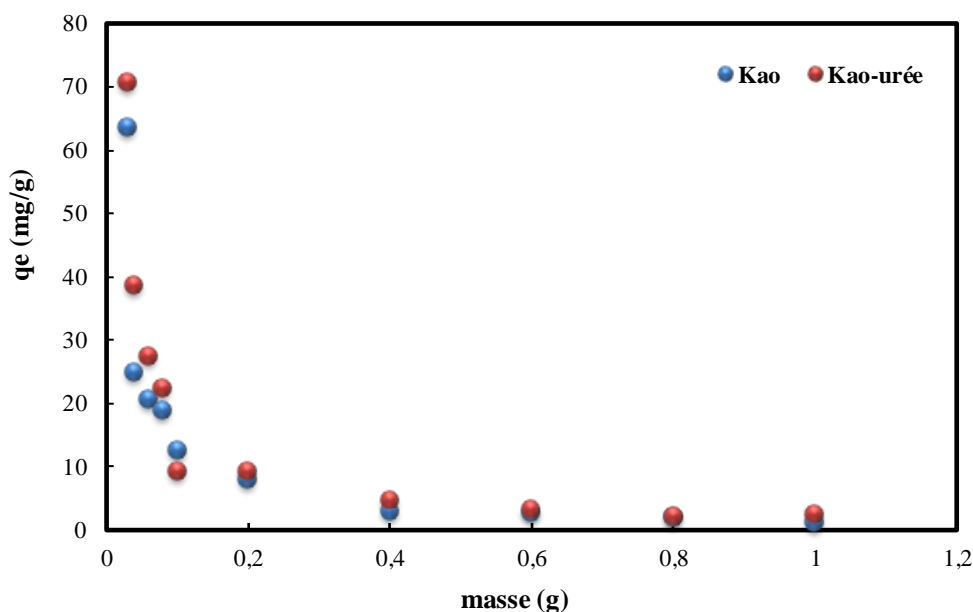
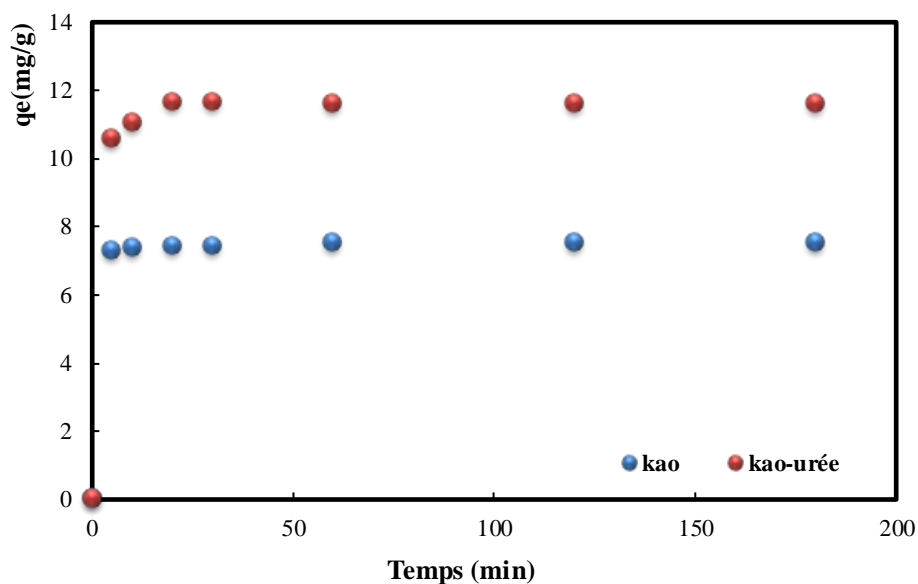


Figure .IV.10–Influence de la masse sur l'adsorption du PNP.

#### IV.2.2. Détermination du temps d'équilibre

La cinétique d'élimination du paranitrophénol par la kaolinite et la kaolinite intercalée avec l'urée en milieu aqueux a été étudié. Les suspensions argileuses sont préparées dans des tubes en pyrex contenant chacun une masse d'argile (0.1-0.2g) avec une solution de 100 mg.L-1 de paranitrophénol, sont agités à l'aide d'un agitateur rotatif (60 tr/mn). A différents temps de contact, les suspensions d'argile sont enlevées et centrifugées à 6000 tr/mn. Les filtrats sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à la longueur :  $\lambda = 317\text{nm}$ . Les résultats obtenus montrent que la cinétique d'adsorption du PNP sur les deux supports argileux est relativement lente.



**Figure.IV.11** –Cinétique d'adsorption du PNP sur la kaolinite et la kaolinite intercalée avec l'urée.

### IV.2.3. L'effet du pH

Les résultats expérimentaux montrent que l'adsorption du PNP par la kaolinite est favorable à pH 6. L'augmentation de la capacité d'adsorption en milieu acide est due à la libération des ions  $H^+$  qui affectent le degré d'ionisation du PNP. En effet, différentes structures limites peuvent exister en milieu réactionnel (figure IV.12.) pouvant inter-réagir avec le support argileux. En milieu basique, l'adsorption est plutôt défavorable, elle peut être expliquée par la présence des  $OH^-$ , qui réagissent avec les hydroxyles de la surface de la kaolinite. Ces interactions argile- ions, augmente la charge négative à la surface du matériau, ce qui provoque de fortes répulsions électrostatique entre la surface de la kaolinite et le paranitrophénol (Frost, R.L., J.T. Kloprogge.,2006 ; Uday F. Alkaram and al.,2009 ;S. K. Nadavala and al.,2009; Guanghai Xue and al.,2013) .Dans le cas de la kaolinite intercalée par l'urée, l'adsorption du PNP est favorable avec l'augmentation du pH , puis stabilisée à cause des interactions du milieu (Figure. IV. 13).

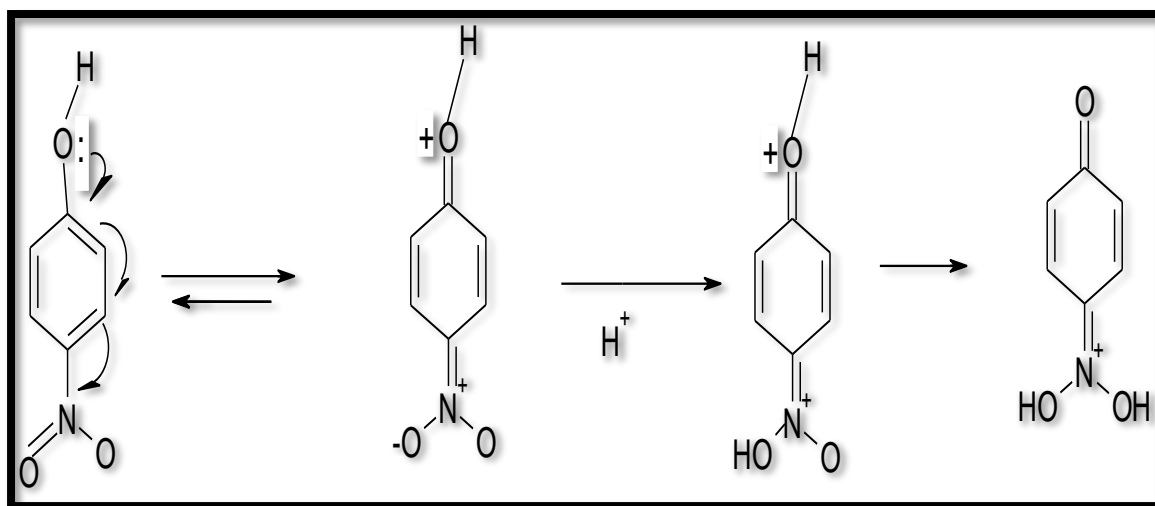


Figure .IV.12–Formes limites du paranitrophénol

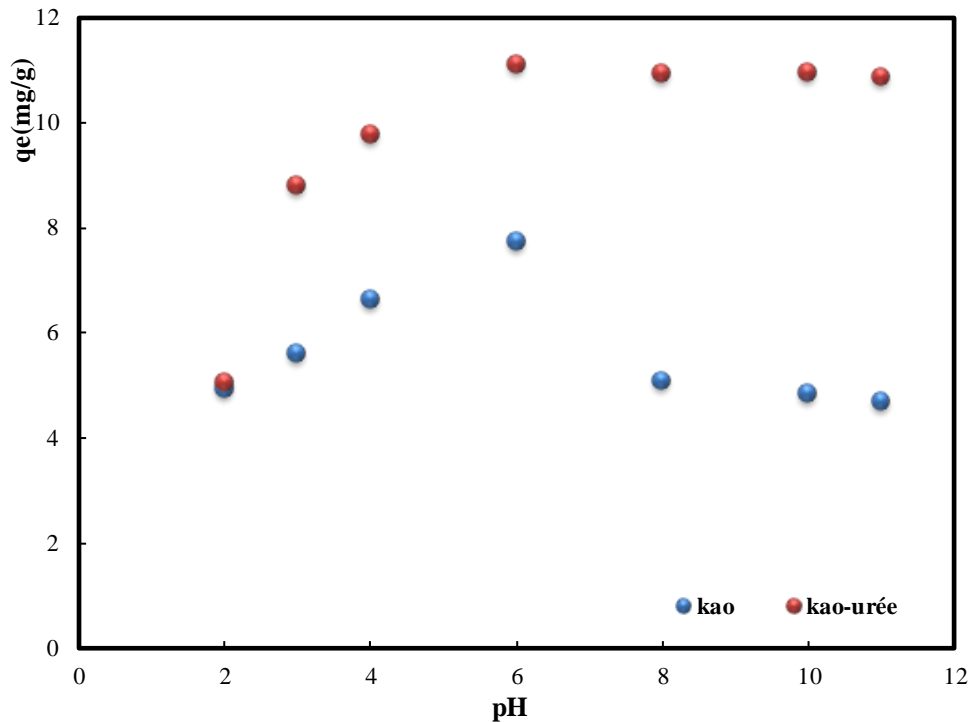


Figure .IV.13– Influence du pH sur l'adsorption du PNP.

#### IV.2.4. Influence de la température

La température du milieu est un paramètre très important dans le processus d'adsorption, car elle exerce une influence considérable sur le taux de sorption. Bien que l'influence de la température sur l'adsorption a été soigneusement étudiée (Jozja, N et al. 2003 ; GÜNGÖR ,N. and KARAĞLAN ,S.2001).

Les résultats obtenus (Figure. IV.14) montrent que l'adsorption du paranitrophénol par la kaolinite augmente avec l'élévation de la température. Ceci explique que l'adsorption du PNP sur ce type de support solide suit un processus endothermique. Dans le cas de la kaolinite intercalée par l'urée (Figure.IV.15), la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température, ce que montre que l'adsorption du paranitrophénol sur l'argile intercalée suit un processus est exothermique.

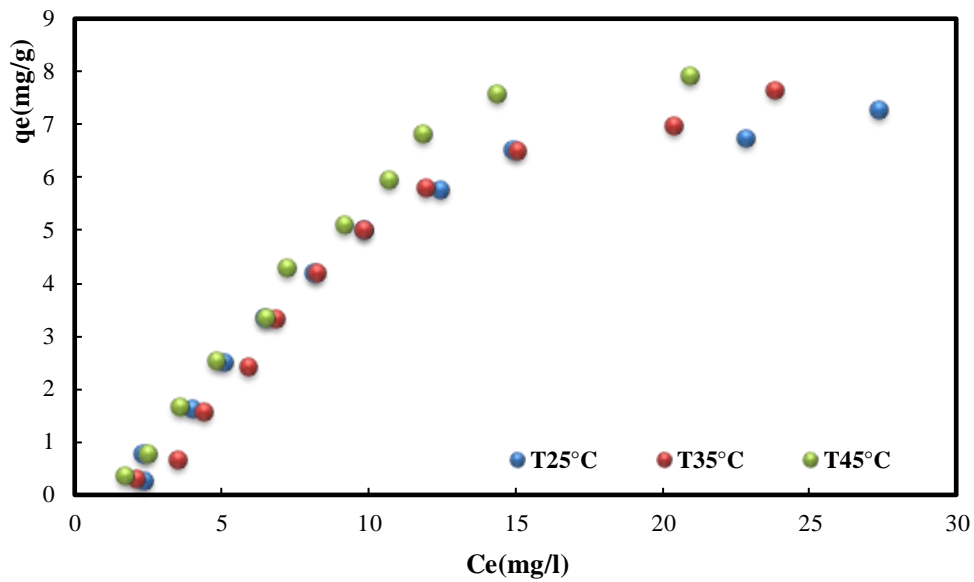


Figure .IV.14–Influence de la température sur l’adsorption du PNP sur la kaolinite.

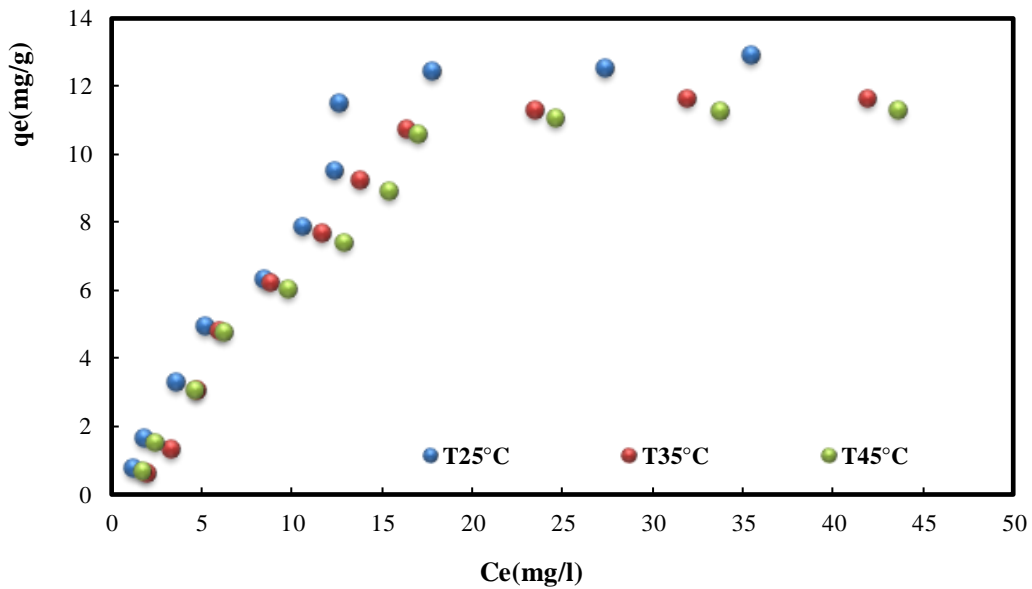


Figure .IV.15– Influence de la température sur l’adsorption du PNP sur la kaolinite-urée.

#### IV.2.5. Modélisation de l'adsorption

Afin d'examiner la possibilité de modélisation des résultats expérimentaux obtenus, nous avons appliqués deux modèles d'adsorption : Langmuir et Freundlich.

L'application des équations linéaires de ces deux modèles (équation IV.1 et IV.2) aux résultats expérimentaux obtenus, donne les représentations graphiques ou isothermes correspondantes au PNP (figures IV.16 et IV.17).

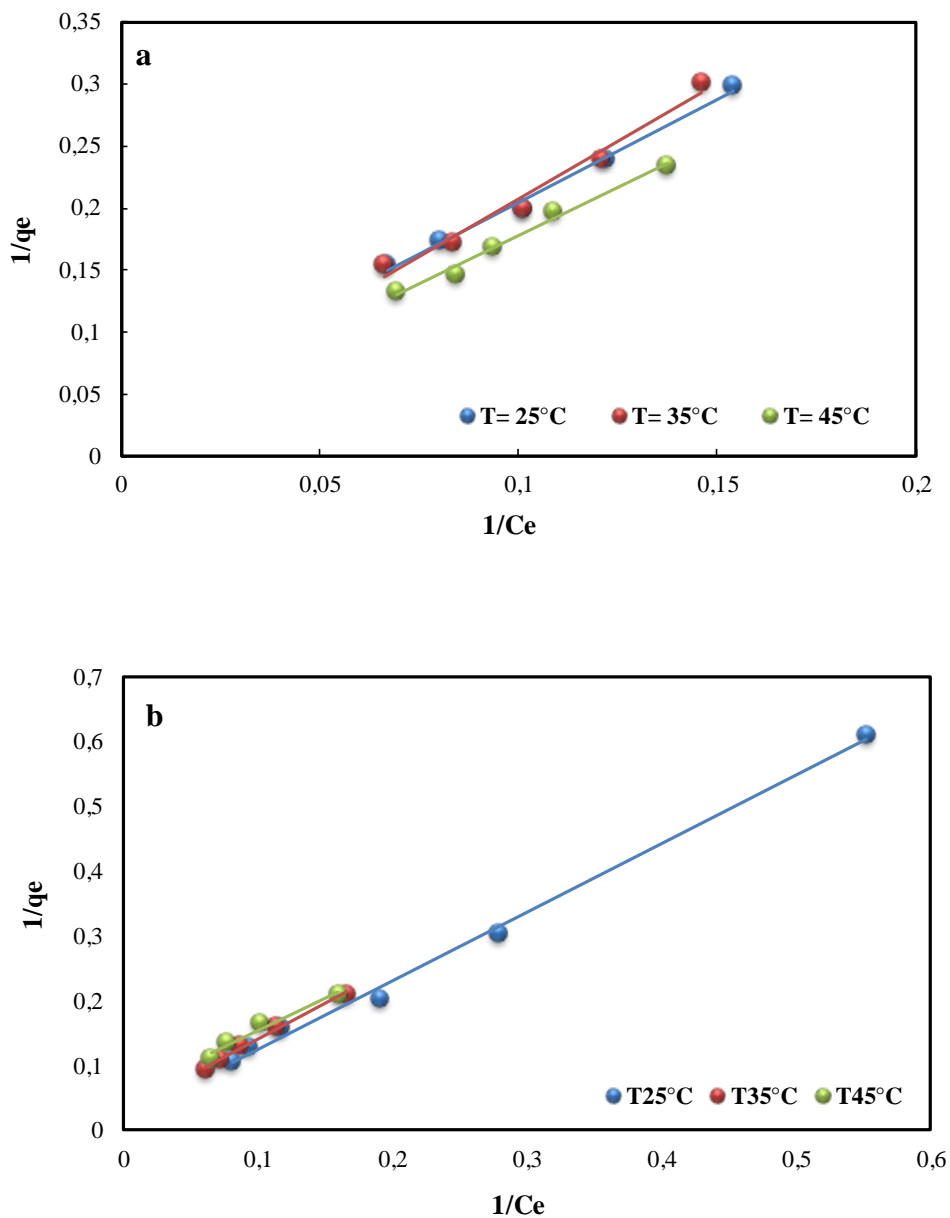
$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (IV.1)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (IV.2)$$

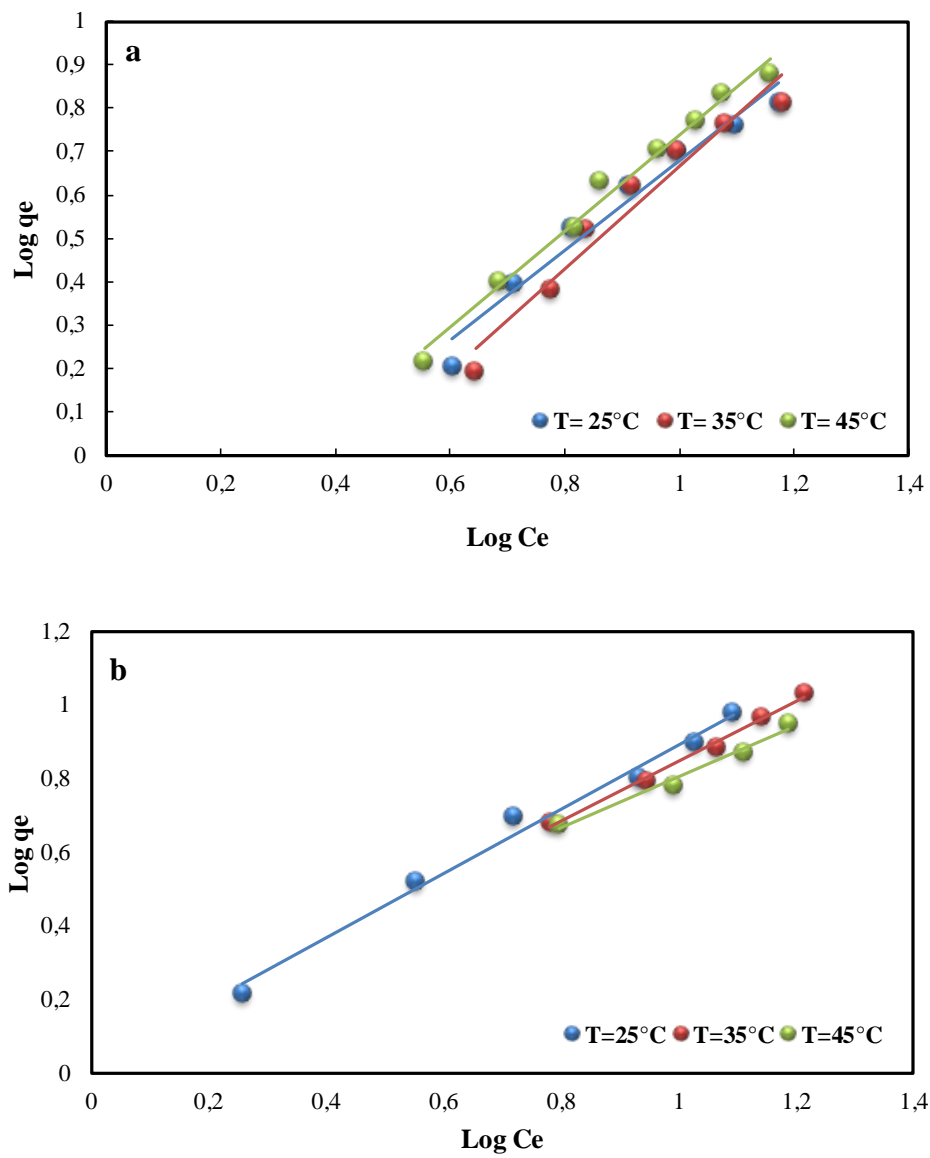
Le tableau IV.5 présente les constantes d'isotherme d'adsorption à différentes températures calculées selon les modèles de Langmuir et de Freundlich. La Figure IV.19 montre que la linéarisation de l'isotherme d'adsorption du paranitrophénol par la kaolinite et la kaolinite intercalée avec l'urée est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation  $R^2$ .

Nous pouvons dire que le modèle de Langmuir et de Freundlich donnent une bonne description de l'isotherme d'adsorption. L'adéquation des deux modèles pour l'adsorption du polluant sur les deux adsorbants indique que l'adsorption se passe en mono et multicouches.

La constante de Freundlich est une mesure de la déviation de la linéarité de l'adsorption. D'autre part, la constante de Freundlich  $n$  comprise entre 1.72 et 1.96 pour l'adsorption du paranitrophénol sur la kaolinite et entre 2.28 et 2.94 pour la kaolinite intercalée avec l'urée, indique une adsorption favorable pour le paranitrophénol sur ces deux supports. Les valeurs de  $n$  obtenus satisfont la condition d'hétérogénéité ( $1 < n < 10$  et  $0 < 1/n < 1$ ) requis par le modèle (Bei, Z et al., 2015; Jiang, J.Q. and al., 2002).



**Figure .IV.16–** Isothermes d’adsorption du PNP selon le modèle de Langmuir :  
 (a)kaolinite, (b) kaolinite-urée.



**Figure.IV.17** – Isothermes d’adsorption du PNP selon le modèle de Freundlich : (a) kaolinite, (b) kaolinite-urée.

**Tableau IV. 5**–Paramètres d'adsorptions des modèles de Langmuir et de Freundlich en fonction de la température.

	Langmuir			Freundlich		
	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n
<b>T.C°</b>	<b>Kao</b>					
25	0.992	19.60	0.063	0.963	0.43	1.96
35	0.976	21.27	0.039	0.952	0.30	1.72
45	0.987	45.45	0.052	0.982	0.42	1.81
<b>T.C°</b>	<b>Kao-urée</b>					
25	0.995	50	0.021	0.987	1.035	2.28
35	0.988	32.25	0.033	0.992	1.16	2.57
45	0.969	18.18	0.054	0.978	1.32	2.94

#### IV.2.6. Etude cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption du paranitrophénol sur les deux matériaux étudiés, nous avons menées les expériences en tenant compte des principaux paramètres d'adsorption déjà optimisés (la masse de l'adsorbant, le pH et la température).

Le pseudo-ordre de la réaction est estimé par les modèles cinétiques de Lagergren et de Blanchard (Binoy, S et al. 2012 ; Ho, Y.S., 2004)

Le modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren, est représenté par l'équation IV.1.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (\text{IV. 1})$$

Où  $k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_t$  est la quantité de paranirophénol adsorbée ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) au temps (t), et  $q_e$  est la quantité de paranitrophénol adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation 6 pour les conditions aux limites : ( $t=0 \rightarrow t$  and  $q_t=0 \rightarrow q_e$ )

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{IV. 3})$$

Le modèle pseudo-second ordre de Blanchard, est présenté par l'équation IV.2.

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont les capacités d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $k_2$  est la constante de vitesse ( $\text{g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV. 4})$$

La forme intégrée de l'équation linéarisée IV.3 devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{IV. 5})$$

Les paramètres cinétiques calculés par la régression linéaire sont consignés dans le tableau IV.6. A partir de ces résultats, il peut être conclu que les coefficients de corrélation  $R^2$  pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est plus faible que celui de pseudo-second ordre (Figure. IV.18 et figure.IV.19).

Ce qui indique que le modèle pseudo-second ordre décrit mieux le processus d'adsorption du PNP sur la kaolinite et la kaolinite intercalée. Il peut être déduit aussi que le processus gouvernant l'adsorption du PNP sur la surface de la kaolinite et la kaolinite intercalée serait une chimisorption qui impliquerait des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cette hypothèse a été décrite par plusieurs auteurs dans le cas d'une cinétique du pseudo-second ordre (Zhang, B. et al., 2015 ; Ho ,Y.S.,2006 ; Ioannou, Z. Simitzis, J., 2009).

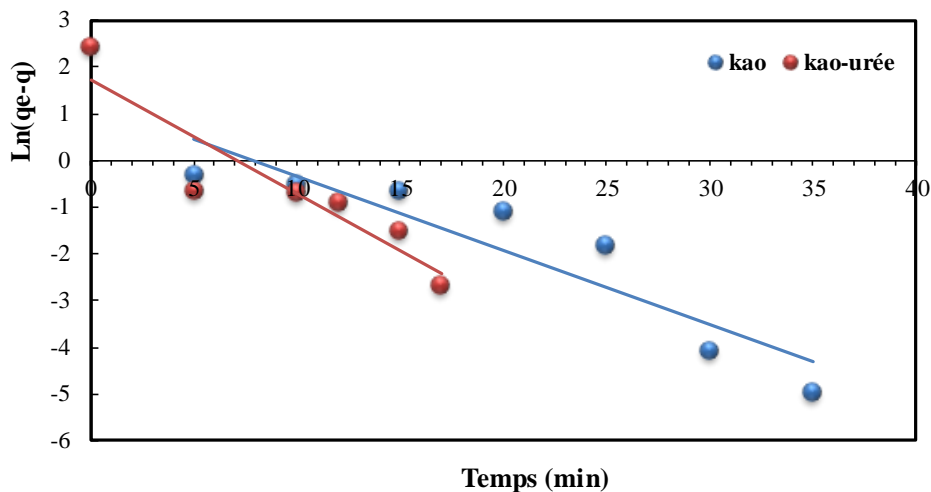


Figure.IV.18 –Cinétique d’adsorption du pseudo- premier ordre : kaolinite et kaolinite-urée.

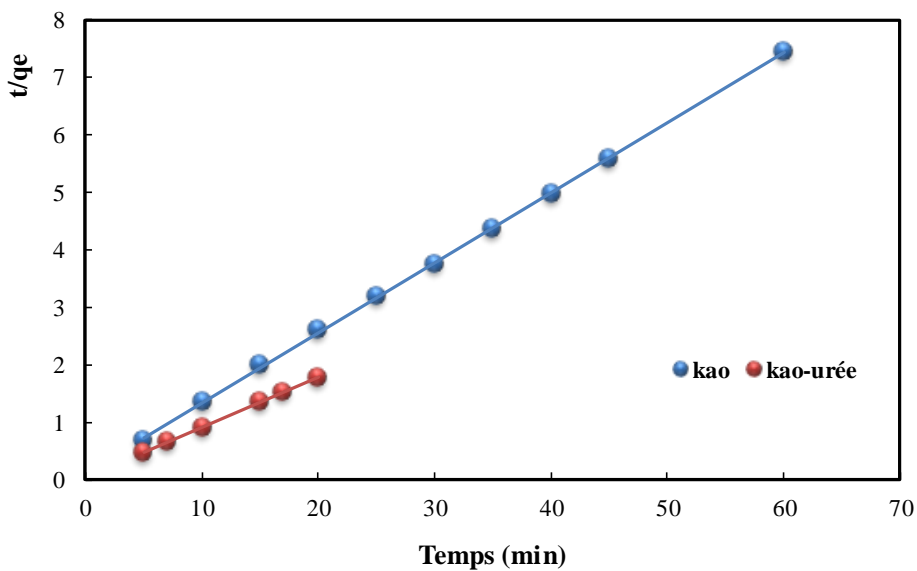


Figure.IV.19 –Cinétique d’adsorption du pseudo second ordre : kaolinite et kaolinite-urée.

**Tableau IV.6**–Résultats des paramètres cinétiques et coefficient de corrélation des deux modèles.

	$q_{\text{exp}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		$K_1$	$q_{\text{ecal}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$K_2$	$q_{\text{ecal}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$R^2$
<b>Kao</b>	7.90	0.15	3.50	0.851	0.10	8.26	0.9998
<b>Kao-urée</b>	11.07	0.24	5.65	0.846	0.01	25.44	0.9997

#### IV.2.7. Paramètres thermodynamiques

La quantité du paranitrophénol adsorbée sur la kaolinite et sur la kaolinite intercalée avec l'urée, est mesurée aux températures 25°C, 35°C et 45°C. La constante d'équilibre K dans le processus d'adsorption pour chacune des températures, est calculée selon l'équation de Langmuir (Nayak, P.S and Singh, B.K., 2007).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{K}{q_{\text{max}}} + \frac{C_e}{q_{\text{max}}} \quad (\text{IV. 6})$$

Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$ ) de sorption, sont utiles pour définir la nature du processus thermique (endothermique ou exothermique et spontanéité). Ces paramètres peuvent être calculés à partir des équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{IV. 7})$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{IV. 8})$$

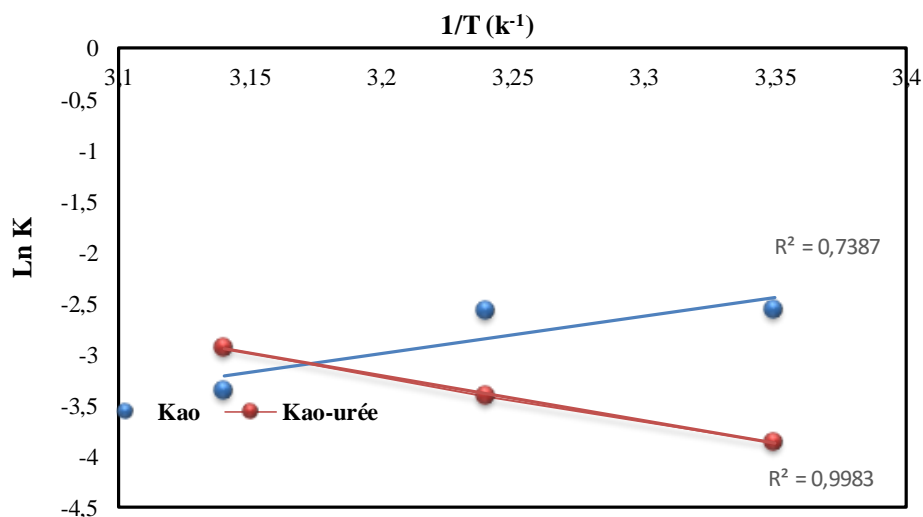
Les valeurs de l'enthalpie, l'enthalpie libre et l'entropie de paranitrophénol sur la kaolinite et la kaolinite modifiée sont présentées sur le tableau IV.7.

La valeur positive de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) confirme que l'adsorption du paranitrophénol sur la kaolinite est un processus endothermique, et pour la kaolinite intercalée par l'urée est négative, ceci indique que le processus d'adsorption est exothermique. Généralement, pour la physisorption la variation de  $\Delta H^\circ$  est  $<40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (McBride, M.B., 1994) mais pour une chimisorption la variation de l'enthalpie est entre  $-80 \text{ J.mol}^{-1}$ . et  $-400 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Jaycock, M.J and Parifft, G.D. ,1981).

La variation d'enthalpie est liée à la quantité adsorbée à l'équilibre, associée à l'hétérogénéité des sites d'adsorption sur la surface de la kaolinite.

La valeur positive de la variation de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) montre que l'adsorption de l'adsorbat sur la kaolinite est accompagnée par un désordre du milieu, et pour la kaolinite intercalée avec l'urée la valeur ( $\Delta S^\circ$ ) est négative, ce qui signifie que les molécules de paranitrophénol à l'interface solide-liquide sont plutôt organisées que celle de la face liquide.

Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  montrent que le processus d'adsorption du paranitrophénol sur les supports argileux est spontané dans la gamme de températures étudiées (Akçay, M., 2006).



**Figure.IV.20** – Estimation des paramètres thermodynamiques d'adsorption du PNP.

**Tableau. IV.7**—Résultats des paramètres thermodynamiques d'adsorption du PNP sur la kaolinite et la kaolinite intercalée par l'urée.

	$\Delta G$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
	298K	308K	318K		
<b>Kao</b>	-6.24	-6.58	-8.85	30.71	0.12
<b>Kao-urée</b>	-9.56	-8.73	-7.74	-36.60	-0.09

## References bibliographiques

- Akcay, M.** (2006). Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: thermodynamic and kinetic calculations, *J. Colloid Interface Sci.*, 296, 16–21.
- Bei, Z.** Feng, L. Tao, W. Dejun, S. Yujiang, L. (2015). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions using nanographite oxide. *Colloids and Surfaces A. Phys. chem. Eng. Aspects*, 464, 78–88.
- Cases, J.M.** Lietard, O. Yvon, J. Delon, J.F. (1982). Etude des propriétés cristallochimique morphologique superficielles de kaolinites désordonnées. *Bull. Minéral.* 105, 439-455.
- Cotton F.A.** and W.D. (1961) Horrocks, *Spectrochim. Acta*, 17, 134
- Cordeiro Lopes, P.** Dias, Francisco A. Damasceno da Silva, L.R. (2003). Decomposition kinetics by thermogravimetry for the intercalation of kaolin with dimethylsulphoxide *Materials Letters*, 57, 3397–3401.
- Dengyong, T.** Zheng, Z. Kui, L. Jingfei, L. Jibiao, Z. (2007). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber, *J. Hazardous Mater.*, 143, 49–56
- Drits, V.A.** and Tchoubar, C. (1990). X-Ray diffraction by disordered lamellar structures : theory and application to micro-divided silicates and carbons Springer Verlag Berlin, 371.
- Delineau T,** Allard T, Muller J-P., Barres O, Y von J, cases J-M (1994) FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinite. *Clays and Clay Mineral Vol. 42*, p 308-320.
- Eberhart, J.-P.** (1989). Analyse structurale et chimique des matériaux. Edition Bordas, Paris, p 614
- Guanghai, X.** Manglai, G. Zheng, G. Zhongxin, L. Zhaochao, H. (2013). The removal of p-nitrophenol from aqueous solutions by adsorption using gemini surfactants modified montmorillonites. *Chem. Eng. J.*, 218, 223–231
- Güngör, N.** and Karaoglan, S. (2001). Interaction of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems. *Materials Letters*, 48, 168-175.

- Heide, K.** Földvari, M. (2006). High temperature mass spectrometric gas-release studies of kaolinite.  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  decomposition, *Thermochimica Acta*, 446, 106–112.
- Holtzapffel, T.** (1985). Les minéraux, préparation, Analyse diffractométrique et détermination. Editions des sociétés Géologique du Nord.
- Jaycock, M.J.** Parfitt, G.D. (1981). *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood Ltd., Onichester.
- Jozja, N.** Baillif, P. Touray, J.S. (2003). Pons C.H. Muller F. Burgevin C. Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Géoscience*, 335, 729–736.
- Karfa, T.** Philippe, B., Jean-Paul, J. Moussa, G. (2007). Caractérisation physicochimique et mécanique des matériaux céramiques obtenus à partir d'une argile kaolinique du Burkina Faso. *C. R. Chimie*, 10, 511- 517
- Lawal, A.O.** Lori, J.A. and Ekanem, E.J. ( 2010). Production of Biomass Carbon-Aluminosilicate Hybrid Sorbent via Urea Intercalation into Deferrated Kaolinite. *J. Applied Sci. Research*, 6(11), 1662-1668.
- Ledoux R** et J-L White (1964) infrared study of the OH groups in expanded Kaolinite. *Science* Vol.143, 244-246.
- McBride, M.B.** (1994). *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press,
- Nadavala, S. K.** Swayampakula, K. Boddu, V. M. and Abburi, K. (2009). "Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads." *J. Hazardous Materials*, 162(1), 482-489.
- Nithima, K. h.** ( 2010). In situ complexation of thiourea in the interlayer space of copper(II)-montmorillonite. *Applied Clay Sci*, 50, 414-417
- Ning-chuan, F.** Xue-yil, G. (2012). Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22, 1224-1231

- Prost, R., A. Daméme, E. Haurd, J. Driard.** (1987). Infrared Study of structural OH in kaolinite dickite, and Nacrite at 300 to 5 K. *Proceeding of the International Clay Conference, Denver*, p.17-23
- Percival, H.J., J.F. Duncan, P.K. Foster.** (1974). Interpretation of the kaolinite –mullite reaction Sequence from infrared absorption Spectra. *J. AM Ceramic Soc Vol.57*, p.57-61
- Robert, M. and Tessier, D.** (1974). Méthode de préparation des argiles des sols pour études minéralogiques. *Ann. Agrom*, 25, 859.
- Sadok, L. Tamer A. Elbokl, Christian Detellier.** (2006) Reactivity of ionic liquids with kaolinite: Melting intercalation of ethylpyridinium chloride in an urea-kaolinite pre-intercalate. *Journal. Colloid Interface. Sci*, 302, 254–258.
- Srasra, E., F. Bergaya, J.J. Fripiat.** (1994). Infrared Spectroscopy Study of Tetrahedral and octahedral substitution in an interstratified illite – smectite clay. *Clays and Clay Mineral Vol.42*, 237-241.
- Slonka, T.** (1992). Simple model of intercalation reaction of polar organic molecules into kaolinite. *Materials Science Forum*, 91-93, 231-238
- Toussaint, F. Fripiat, J. J. and Gastuche, M. C.** (1963). Dehydroxylation of kaolinite. I. Kinetics. *Phys. Chem.*, 67, 26–30.
- Uday, F. Alkaram. Abduljabar, A. Mukhlis, H. Ammar. Al-Dujaili.** (2009). The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *J. Hazardous Materials*, 169, 324–332.
- Van der Marel, H.W., H. Beutelspacher.** (1976). Atlas of infrared spectroscopy on Clays Minerals and their Admixtures. Elsevier edition. Amsterdam, p.366.
- Yariv, S. and I. Lapidot H.W. (1976).** van der Marel, H. Beutelspacher. Atlas of infrared spectroscopy of clay mineral, Elsevier, Amsterdam.

# *Conclusion Générale*

## Conclusion générale

Les résultats obtenus par les différentes techniques confirment bien qu'on a une kaolinite. En effet, selon le spectre DRX, toutes les raies sont la signature d'une kaolinite désordonnée dont la raie principale  $d_{(001)}$  est égale à 7.2 Å. L'analyse infrarouge de la kaolinite intercalée par les molécules organiques (l'urée, la thiourée, DMSO et DMF) montre que l'intensité de la bande de vibration des OH internes ( $3697\text{cm}^{-1}$ ) est décalée et réduite et que l'intensité du pic à  $3620\text{cm}^{-1}$  des OH externes reste insensible aux intercalations. Les courbes ATG des échantillons argileux montrent que les valeurs de différentes pertes de masse et leurs températures dérivées ne sont pas les mêmes et confirmée par images de MEB montrons des formes hexagonales caractéristiques de l'argile.

L'évaluation de l'adsorption du PNP sur la kaolinite et la kaolinite intercalée avec l'urée indique que la modification apportée, favorise l'adsorption aux pH acide. L'augmentation de la température permet d'accroître la capacité d'adsorption du PNP sur la kaolinite ( $7.90\text{mg.g}^{-1}$ ) mais limitant dans le cas de la kaolinite intercalée par l'urée ( $11.06\text{mg.g}^{-1}$ ). Les valeurs expérimentales des isothermes estimées d'après les modèles de Langmuir et de Freundlich. La cinétique d'adsorption suit le modèle pseudo-second ordre et décrit bien le processus d'adsorption du PNP sur la kaolinite et la kaolinite intercalée. Les paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption du PNP sur la kaolinite et la kaolinite intercalée avec l'urée était thermodynamiquement possible, qu'il s'agit d'un processus spontané.

# *Résumés*

## Résumé

Le travail que nous proposons consiste à une valorisation d'argile localement disponible. La matière première est un sol argileux provenant d'une région au sud de la ville de Guelma (Algérie). Différents traitements physico-chimiques ont été nécessaires à l'obtention d'argile purifiée. La caractérisation de l'échantillon argileux effectuée par DRX, IR, ATG et MEB, a permis de déterminer sa morphologie et sa texture. En effet, les résultats corrélés de ces analyses structurales, ont montré que cette argile est une kaolinite de type 1 :1. Les études d'adsorption du parnitrophénol (PNP) en milieux aqueux ont été effectuées sur la kaolinite naturelle et la kaolinite intercalée par l'urée. La capacité d'adsorption du PNP sur la kaolinite intercalée est plus importante que celle de la kaolinite naturelle. Les valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption évaluées, sont en accord avec les modèles de Langmuir et de Freundlich. Dans tous les cas, la cinétique d'adsorption suit un mécanisme de pseudo-second ordre. En outre, l'étude thermodynamique indique que l'adsorption du PNP sur la kaolinite et la kaolinite intercalée avec l'urée est un processus spontané.

Mots clés : Sol, Caractérisation, Kaolinite, Intercalation, Adsorption, Paranitrophénol.

## **Abstract**

The present work consists to a valorization of available local clay for water remediation. The used raw material is a clay soil from a region in the south of the Guelma city (Algeria). Several physico-chemical treatments have been realized in order to obtain purified clay. The characterization of the sample clay, performed using XRD, FT-IR, DTA and SEM, show its morphology and its texture. Furthermore, the results correlated to the structural analysis, demonstrated that this clay is a disordered kaolinite of type 1:1. The adsorption experiments of parnitrophenol (PNP) in aqueous medium have been carried out using raw kaolinite and urea-intercalated kaolinite. The results showed that the capacity of PNP adsorption on the intercalated kaolinite is more important than that of raw one. The evaluated experimental values of the adsorption isotherms are in agreement with Langmuir and Freundlich models. In all cases, the adsorption kinetics follows the mechanism of pseudo-second order. In addition, the thermodynamic study indicates that the adsorption of PNP on raw kaolinite and urea-intercalated kaolinite is a spontaneous process.

**Keywords:** Soil, Characterization, Kaolinite, Intercalation, Adsorption, Paranitrophenol.

## ملخص

يهدف العمل المقدم في هذه الأطروحة إلى معالجة الطين المحلية و استخدامها لإزالة نيتروفيبول من المياه. المادة الأولية مأخوذة من نواحي مدينة قالمة، كخطوة أولى درسنا الخصائص الكيميائية والفيزيائية لهذه المادة بعدة طرق ، من أجل الحصول على الطين النقي ، وتبين النتائج التي تم الحصول عليها ان نوع الطين المعالج هو كولينيت .

لتحديد خصائصها تم استخدام تقنيات تجريبية مختلفة (MEB و DRX, IR, ATG) التي تؤكد أن المواد المنفات كولينيت غير منتظم حيث الخط الرئيسي يساوي 7.2 انقش ترون.

الدراسات التي اجريت على امتصاص بارانيتروفيبول في وسط مائي على عينات الكولينيت الطبيعية والمعالجة . تبين ان الامتصاص كولنيت المعالجة باليوري فعال جدا (11.06مغ/غ) مقارنة بالكولنيت الطبيعية (7.90مغ/غ).

**الكلمات المفتاحية :** التربة , الخصائص, كولينيت , المعالجة , الامتصاص, نيتروفيبول.



# Removal of Paranitrophenol by Adsorption on Intercalated Natural Clay

Ouahida Khireddine<sup>1,\*</sup>, Yamina Berredjem<sup>2</sup>, Ridha Djellaibi<sup>1</sup>, Farhi Hailaimia<sup>1</sup>,  
Nadia Bensid<sup>1</sup>, and Ahmed Boulmakh<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes, Chemistry Department, Faculty of Sciences,  
Badji-Mokhtar University, BP12 2300 Annaba, Algeria

<sup>2</sup>Mohamed-Cherif Messaadia University, 41000 Souk Ahras, Algeria

(Received: 1 October 2015. Accepted: 30 November 2015)

The present work aims to the valorization of locally available clay for water remediation. The used raw material is a clay soil from the region of Guelma (Algeria). Several physico-chemical treatments have been realized in order to obtain purified clay. The characterization of the sample clay, performed using XRD, FT-IR, DTA and SEM, showed its morphology and its texture. Furthermore, the results correlated to the structural analysis, demonstrated that this clay is a disordered kaolinite of type 1:1. The adsorption experiments of parnitrophenol (PNP) in aqueous medium have been carried out using the raw kaolinite and the urea-intercalated kaolinite. The results showed that the capacity of PNP adsorption on the intercalated kaolinite is more important than that of raw material, where it is  $11.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  and  $7.90 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  for the urea-intercalated kaolinite and the raw kaolinite respectively. The evaluated experimental values of the adsorption isotherms are in agreement with Langmuir and Freundlich models. In all cases, the adsorption kinetics follows the mechanism of pseudo-second order. In addition, the thermodynamic study indicates that the adsorption of PNP on raw kaolinite and urea-intercalated kaolinite is a spontaneous process.

**Keywords:** Soil, Characterization, Kaolinite, Intercalation, Adsorption, Paranitrophenol.

## 1. INTRODUCTION

Phenolic compounds are common contaminants in wastewaters, usually generated from the petrochemical industries. Frequently, paranitrophenol (PNP) is applied for the production of pesticides, dyes, explosives and as a fungicide to protect leather against mildew and Fungus.<sup>1,2</sup> The exposition to PNP may lead to kidney disease, liver failure, skin and eyes alteration and systemic poisoning.<sup>3</sup> Therefore, the removal of PNP from wastewaters is necessary before being discharged into the environment. Many processes are available for removing of soluble chemical species from water such as adsorption, oxidation and filtration. The choice of the technique depends on its cost as well as the type of pollutants to be removed. Adsorption process is an economical process which mainly used for wastewater treatment.

Several studies of adsorption have been performed for removing of paranitrophenol from water using granular activated carbon and a variety of natural materials including kaolinite, montmorillonite and zeolites.<sup>4–11</sup>

Usually, natural clays are not directly applied for water and wastewater treatments. Prior to use them, various physico-chemical modifications are preferable in order to improve their adsorptive capacities. Among them, intercalation of natural clays by organic molecules can increase the interlayer space and also creates new adsorptive sites.

Natural kaolinite (clay of type 1:1), which is very available on the crust, is often used as a host matrix of molecules such as urea, formamide, potassium acetate and dimethyl sulfoxide.<sup>12–17</sup>

In the present work, we studied the adsorption of PNP using a local raw kaolinite and urea-intercalated kaolinite. These materials have been characterized using XRD, IR, DTA and SEM. Different operating parameters have been investigated followed by a thermodynamic kinetic study.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Materials

The raw material used in this study, which comes from a local clay soil, is applied in the manufacturing of red

\*Corresponding author; E-mail: ouahidakhireddine@yahoo.com

products. It is a characteristic deposit located at the region of Mont Maouna, Guelma (Algeria). A chemical purification of this material has been performed according to the protocol described by Robert and Tessier.<sup>18</sup> The clay intercalation by urea was carried out employing a solid–solid reaction according to the method described by Sadok et al.<sup>13</sup> A mixture of 8 g of urea and 5 g of purified clay was subjected to a manual sanding for 3 h, followed by a mechanical grinding during 15 min at ambient temperature, and then washed with isopropanol in order to eliminate the excess of urea. The intercalated clay was dried at a temperature of 800 °C, and then stored in a glass vial before analysis and uses.

The XRD analysis of clay sample was realized on a diffractometer AT V3.1 Siemens Instrument associated to a graphic program EVA. This diffractometer applied a monochromatized CuK $\alpha$  radiation, with an accumulation time of 5 s/° and a resolution of 0.03°.

The thermal analysis was performed using a DTA 2050 Thermogravimetric Analyze TA Instruments at a heat rate of 10 °C/min from 30 to 700 °C under air atmosphere. The mass of examined samples varies from 15 to 20 mg by using aluminum caps cooled by circulation of argon. The losses in weight during the heating were calculated by an associated program.

Fourier transform infrared (FT-IR) analysis was recorded to identify the functional groups of kaolinite sample in the range of 400–4000 cm<sup>-1</sup> with a resolution of 2 cm<sup>-1</sup> using FTIR spectrometer (8400S SHIMADZU). The samples are conditioned in the form of dispersion in a pellet of KBr (1/200 in weight).

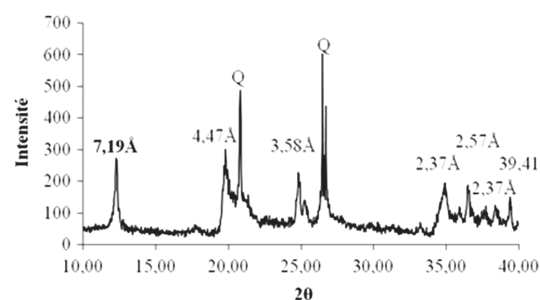
The morphology of kaolinite samples was observed by Scanning Electron Microscopy (JEOL6400F).

## 2.2. Methods

The paranitrophenol (PNP) is a phenolic compound which contains nitro group in its structure. Its molecular formula is HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>. The analysis of PNP during adsorption experiments was realized using a spectrophotometer Techompuv/screws 8500 Double-Beam at a maximal wavelength of  $\lambda = 317$  nm. The pH solution was monitored by pHmeter HANNA HI 9812-5.

**Table I.** Main physico-chemical characteristic of clay material.

Chemical composition	Mass rate	Physical parameters
SiO <sub>2</sub>	52.18	pH of solution: 7.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.35	Granulometry: 15% < 100 $\mu$ m
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.08	Humidity = 6.31%
MnO	0.03	BET specific surface area: 5.3 m <sup>2</sup> /g.
MgO	0.40	
CaO	0.15	
K <sub>2</sub> O	0.22	
Na <sub>2</sub> O	0.14	
Loss of ignition	9.45	



**Fig. 1.** Diffractogram of clay material, Q (quartz).

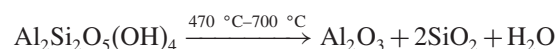
## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Characterization of Materials

The results of physico-chemical composition of this clay material are reported in Table I. From this table, we note that the content rate of iron is relatively high. Furthermore, the content of silica (SiO<sub>2</sub>) and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are predominant which is characteristic of a clay soil composition. The importance of the loss on ignition may be explained by the natural character of this powder and may contain particularly some organic residues.<sup>19</sup>

Figure 1 represents the diffractogramme of clay sample. The analysis of this latter was carried out using data of JCPDS (012-0447) of standard kaolinite (Table II). It is important to note that the sample clay is composed mainly of associated minerals of quartz and kaolinite, together with the presence of traces of other minerals. The amount of quartz is not negligible compared to that of kaolinite. Therefore, peaks at  $2\theta$ : 12.35, 20.81 and 24.80 are clearly characteristics of a kaolinite.<sup>20</sup> In addition, it can be seen that most of peaks are wide which suggests that there is a disorders in the kaolinite crystalline.<sup>21,22</sup>

The DTA curve of raw kaolinite sample presents weight loss in two stages (Fig. 2(a)). The first stage until 85 °C corresponds to a weight loss of physisorbed water. The second which is more important (6.046%) is due to desorption of adsorbed water of structure where the observed endothermic peak between 450 and 700 °C is characteristic of kaolinite dehydroxylation.<sup>23</sup> The reaction of dehydroxylation of kaolinite can be written as following:



**Table II.** Standard list of XRD peak intensities of kaolinite material.

Kaolinite (JCPDS 012-0447)			Kaolinite material		
hkl	d (Å)	Intensity	2 $\theta$	d (Å)	2 $\theta$
001	7.15	50	12.39	7.19	12.35
020	4.46	75	19.91	4.47	19.79
110	4.34	65	20.46	4.26	20.81
002	3.56	50	25.01	3.58	24.80
111	3.37	12	26.45	3.36	26.84
11 $\bar{3}$	2.33	95	38.61	2.37	38.61
$\bar{2}02$	2.28	65	39.41	2.28	39.45

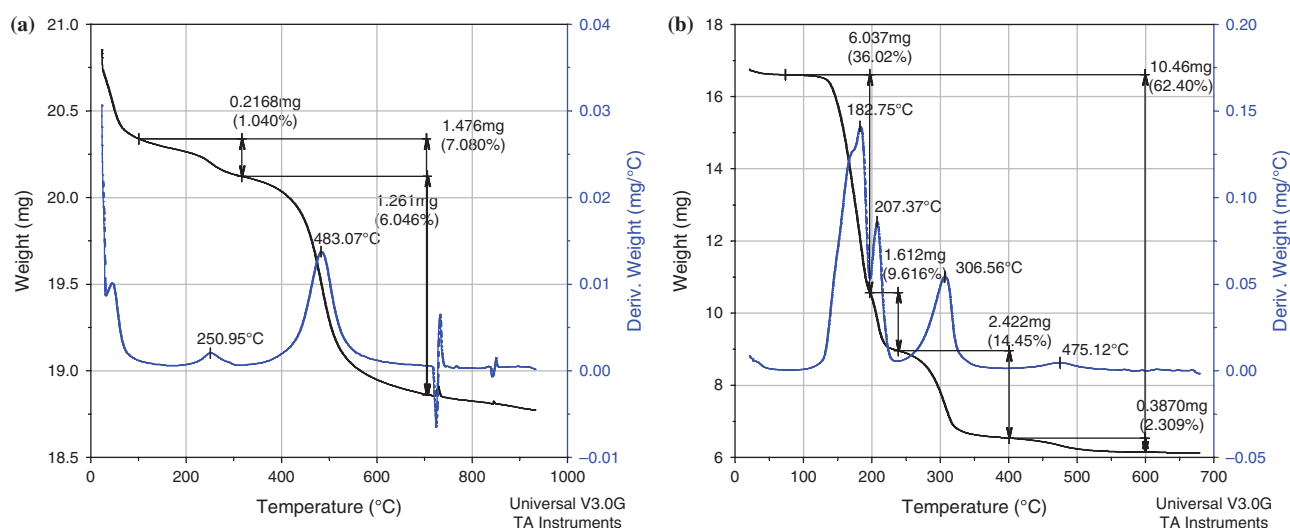


Fig. 2. DTA curves (a) raw kaolinite (b) urea-intercalated kaolinite.

In the case of urea-intercalated kaolinite (Fig. 2(b)), DTA curve presents three weight loss stages. The first until 75 °C is due to surface water evaporation. The second (182–207 °C) may be assigned to the decomposition of urea molecules in the kaolinite surface. The third stage between 182 and 207 °C, which corresponds to an important weight loss of 14.45% at 306.5 °C, can be explained by the decomposition of intercalated urea in the interlayer species of kaolinite. This latter important loss in mass allows us to confirm effectively the intercalation of kaolinite by urea molecules.

Furthermore, the results of FT-IR analysis (Fig. 3) confirm the results obtained by DTA. Similar research studies achieved by other researchers,<sup>14</sup> for the case of pure kaolinite intercalated by urea, have shown that the principal peak at  $d_{001}$  increases and passes from 7.2 to 10.7 Å.

The FT-IR spectrum of raw kaolinite (Fig. 3(a)) allowed us to know the assignments of OH and different functional groups. Bands of hydroxyls at 3695, 3669, 3652 and 3619  $\text{cm}^{-1}$  are characteristics of the kaolinite. In the case of our kaolinite sample, there are three major vibration bands at 3697, 3649 and 3620  $\text{cm}^{-1}$  which indicate that the

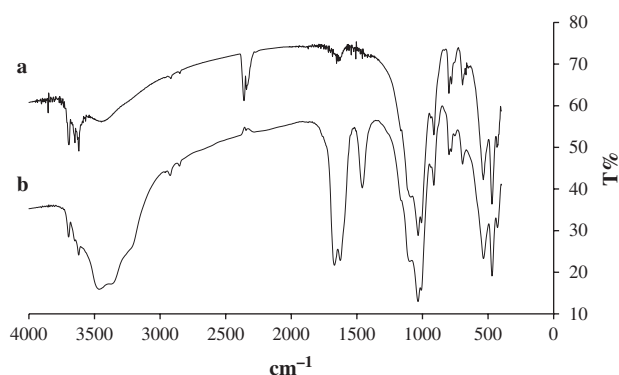


Fig. 3. FT-IR spectrum (a) raw kaolinite (b) urea-intercalated kaolinite.

used clay soil has a disordered structure.<sup>24</sup> In general, clay is characterized by bands of elongation vibrations at 3649 and 3697  $\text{cm}^{-1}$ , assigned to hydroxyl groups in the interlayers. Their intensities and their positions are usually susceptible for the intercalation of organic molecules. Another characteristic band at 3620  $\text{cm}^{-1}$  could be attributed to external hydroxyl sheets which are not susceptible for the intercalation process.

In the case of the urea-intercalated kaolinite (Fig. 3(b)), the intensities of bands at 3649 and 3697  $\text{cm}^{-1}$  have undergone a significant decrease due to interactions of OH external with the carbonyl of the urea.<sup>25</sup> Band of vibration at 1099  $\text{cm}^{-1}$  may be attributed to anti-symmetric elongation of C–N group. Bands at 1030 and 1010  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the deformation vibrations of Si–O–Si groups. Bands of deformation vibrations of Al–O and Al–OH are respectively at 694 and 752  $\text{cm}^{-1}$ . Carbonyl group C=O of urea is represented by the vibration band at 1670  $\text{cm}^{-1}$ . It is important to note that a new vibration band was appeared at 1627  $\text{cm}^{-1}$  which could be attributed to hydrogen bonding of  $\text{NH}_2$  with oxygen atom of tetrahedral sheet of O–Si–O.<sup>26,27</sup>

SEM image, at different scales (Fig. 4), shows that the basal space of material particles is in order of a few micrometers for a thickness less than 100 nm. On the other hand, the hexagonal shape of the basal space is characteristic of the typical texture of a kaolinite particle.

### 3.2. Effect of Adsorbent Mass on the PNP Adsorption

In order to compare the efficiency of raw and intercalated kaolinite samples, experiences with the same concentration of PNP were performed by the use of different masses of both adsorbents. The results of mass optimization show that 0.2 g of raw kaolinite and 0.1 g of urea-intercalated kaolinite are enough to obtain the adsorption equilibrium of PNP at an initial concentration of 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

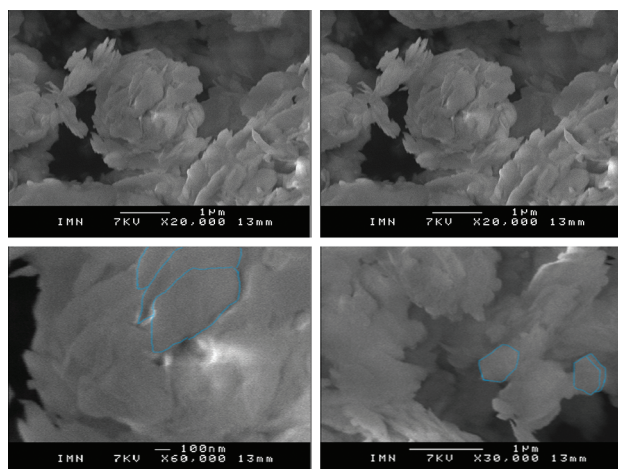


Fig. 4. SEM image of clay material.

### 3.3. Determination of Equilibrium Time

The optimized time for the elimination of PNP by raw kaolinite and urea-intercalated kaolinite was studied (Fig. 5). The solutions were prepared in Pyrex tubes containing a given mass of adsorbent with a solution of PNP at  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  under magnetic stirring at 60 rpm. The obtained results demonstrate that the equilibrium time is reached after 20 min for raw kaolinite and 60 min for urea-intercalated kaolinite.

### 3.4. Effect of pH

In general, the effect of pH solution is an important parameter for the adsorption process. It can affect both the ionization of adsorbent surface and adsorbate species in the solution. Adsorption experiments of a series of 50 mL flasks containing solutions of PNP at a concentration of  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  with different pH values at 2–11 range were operated. The experimental results show that the adsorption of PNP by raw kaolinite is favorable at pH 6 (Fig. 6). The increase in the adsorption capacity in acidic medium may be due to the increase of  $\text{H}^+$  ions which affect the

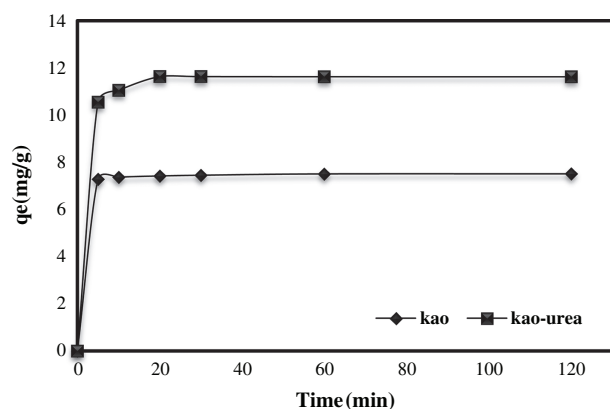


Fig. 5. Adsorption kinetics of PNP on raw kaolinite and urea-intercalated kaolinite.

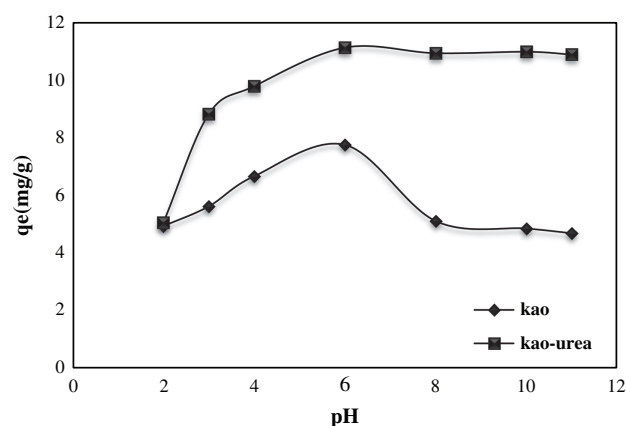


Fig. 6. Effect of pH on PNP adsorption on raw kaolinite and urea-intercalated kaolinite.

ionization degree of PNP. Hence, different PNP structures can be presented in the mixture that can inter-react with the clay support. However, in acidic medium, the adsorption is unfavorable which can be explained by the presence of  $\text{OH}^-$ . These species can react with hydroxyls of the kaolinite surface. These interactions clay-ions increase the negative charge of material surface leading to a strong electrostatic repulsion between kaolinite surface and PNP molecules.<sup>9,28,29</sup> In the case of urea-intercalated kaolinite, the adsorption of PNP is favorable with pH increasing, and then it remains constant which is due to different interactions in the medium.

### 3.5. Effect of Temperature

The temperature of the solution is a very important parameter in the adsorption process, because it has a considerable influence on the energy of interaction between the adsorbate and adsorbent. Although the effect of temperature on the adsorption process has been studied carefully, no universal law was however found.<sup>30,31</sup> We studied the effect of temperature on PNP adsorption on clay samples at different values (25, 35 and 45 °C) by conserving the other parameters such as: equilibrium time, pH and adsorbent mass. The obtained results (Fig. 7) show that the adsorption of PNP by kaolinite increases with the increase of temperature. This is can be explained that the adsorption of PNP on this type of solid support follows an endothermic process.

### 3.6. Adsorption Isotherms

The adsorption isotherms play an important role for the determination of the maximum capacities of adsorption and for the conception of new adsorbents. Therefore, it is important to investigate this point. The adsorbate quantities were determined using the rest method.<sup>32</sup>

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

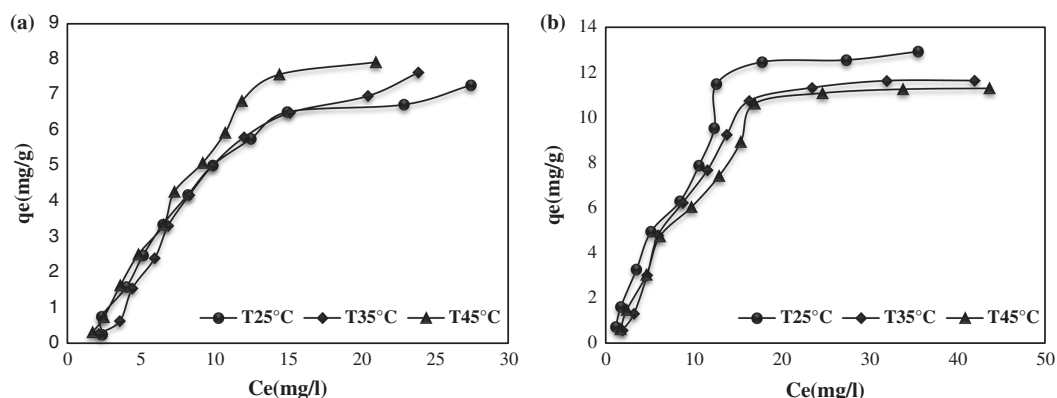


Fig. 7. Effect temperature on PNP adsorption (a) raw kaolinite (b) urea-intercalated kaolinite.

Where,  $C_i$  and  $C_e$  are the concentrations of initial solution and at the equilibrium respectively ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $q_e$  is the adsorption capacity for the solute ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $V$  is the solution volume ( $L$ );  $m$  is the adsorbent dose ( $g$ ).

In our work, we applied two models for studying the adsorption of PNP on raw and urea-intercalated kaolinite samples.

The Langmuir isotherm focuses on the fact that all sites of adsorption are homogeneous and there is no interaction between adsorbed particles on the adsorbent surface which implies, at the maximum adsorption, a saturated monolayer of adsorbed particles on the surface.<sup>33</sup> It is written by the following equation:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Where,  $C_e$  is the concentration of solution at the equilibrium ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $q_e$  is the adsorption capacity for the solute  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_{\max}$  is the maximum capacity of adsorption  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  and  $K_L$  is the equilibrium constant.

This equation will be exploited under its linear form:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3)$$

The Freundlich model (Eq. (4)) is used in the case of the formation of multilayers adsorbed molecules on the surface, with sites sometimes heterogeneous which their energies of fixation are different.<sup>34</sup>

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$q_e$  is the adsorption capacity for the solute  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $C_e$  is the concentration of solution at the equilibrium ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $K_F$  and  $1/n$  are the constants of Freundlich associated to the adsorption and to the affinity.

The linear form of the equation of Freundlich is written as follows:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Table III presents the constants of adsorption isotherm at different temperature values which were calculated based

on Langmuir and Freundlich models. Figure 8 shows that the isotherm linearization of PNP adsorption by raw kaolinite and urea-intercalated kaolinite is satisfactory with good correlation coefficients  $R^2$ . We can say that both models of Langmuir and Freundlich give a good description of PNP adsorption isotherm. Hence, the adequacy of both models for the adsorption of PNP on these adsorbents indicates that the adsorption is occurred both in mono and multilayer. The Freundlich constant is a measure of the linearity of the adsorption. On the other hand, the Freundlich constant,  $n$  is in the range 1.72–1.96 and 2.28–2.94 respectively for PNP adsorption on raw kaolinite and on urea-intercalated kaolinite which indicates a favorable adsorption of PNP on both materials. Furthermore, the obtained values of  $n$  satisfy the condition of heterogeneity ( $1 < n < 10$  and  $0 < 1/n < 1$ ) required by the model<sup>11,35</sup> (Table III).

### 3.7. Study of Adsorption Kinetics

In order to study the adsorption kinetics of PNP on both materials, experiments have been realized using the optimized parameters including adsorbent mass, pH and temperature. The pseudo-order reaction is estimated by the kinetic model of Lagergren and Blanchard.<sup>36,37</sup> The model of pseudo-first order of Lagergren is

Table III. Determination of the parameters of adsorption models of Langmuir and Freundlich.

Langmuir		Freundlich				
	$R^2$	$q_{\max}$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$n$
T.C°	Kao					
25	0.992	19.60	0.063	0.963	0.43	1.96
35	0.976	21.27	0.039	0.952	0.30	1.72
45	0.987	45.45	0.052	0.982	0.42	1.81
T.C°	Kao-urea					
25	0.995	50	0.021	0.987	1.035	2.28
35	0.988	32.25	0.033	0.992	1.16	2.57
45	0.969	18.18	0.054	0.978	1.32	2.94

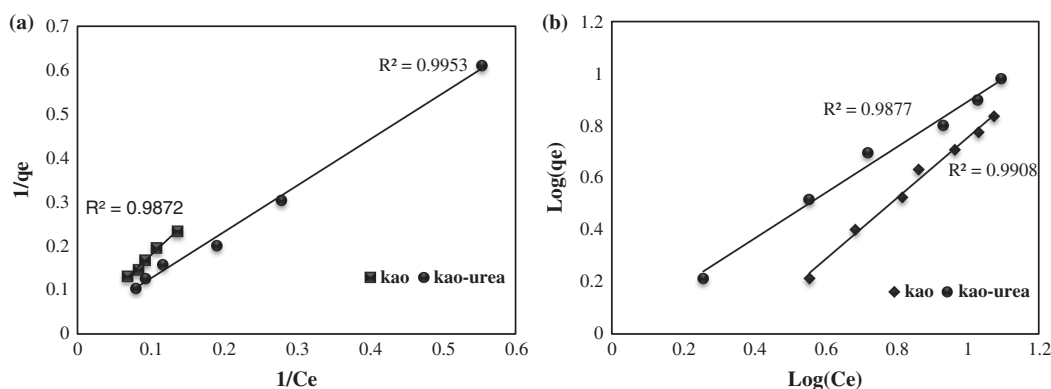


Fig. 8. Isotherms of PNP adsorption based on Langmuir (a) and Freundlich (b) models.

represented by Eq. (6).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \times (q_e - q) \quad (6)$$

Where,  $K_1$  is the apparent rate constant ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_t$  is the PNP adsorbed quantity ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) at a time  $t$ ,  $q_e$  is the PNP adsorbed quantity at the equilibrium ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

The integration of Eq. (6) in boundary conditions: ( $t = 0 \rightarrow t$  and  $q_t = 0 \rightarrow q_e$ )

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

The model of pseudo-second order of Blanchard is represented by Eq. (8).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Where,  $q_t$  and  $q_e$  are the PNP adsorbed quantity ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) at a time  $t$  and at the equilibrium respectively ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $K_2$  is the apparent rate constant ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

The integrated form of Eq. (9) becomes:

$$\frac{t}{dq_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

The kinetic parameters calculated by the linear regression (Fig. 9) are recorded in Table III. From these results, it

Table IV. Values of kinetic parameters and correlation coefficient ( $R^2$ ) of PNP adsorption on raw kaolinite and urea-intercalated kaolinite.

	$q_{\text{exp}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
		$K_1$	$q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$K_2$	$q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
Kao	7.90	0.15	3.50	0.851	0.10	8.26	0.9998
Kao-urea	11.07	0.24	5.65	0.846	0.01	25.44	0.9997

can be concluded that the correlation coefficients  $R^2$  for the kinetic model of pseudo-first order are lower than that of pseudo-second order which proves that the model of pseudo-second order best describes the PNP adsorption process on both materials. On the other hand, it can be seen that the process governing the PNP adsorption on both adsorbents would be chemisorption which involves electrostatic forces and electron exchange between adsorbent and adsorbate. This hypothesis has been described by several authors in the case of pseudo-second order kinetics.<sup>38,39</sup>

### 3.8. Thermodynamic Parameters

The quantity of adsorbed PNP on raw kaolinite and urea-intercalated kaolinite was measured at different applied temperatures 25, 35 and 45 °C.

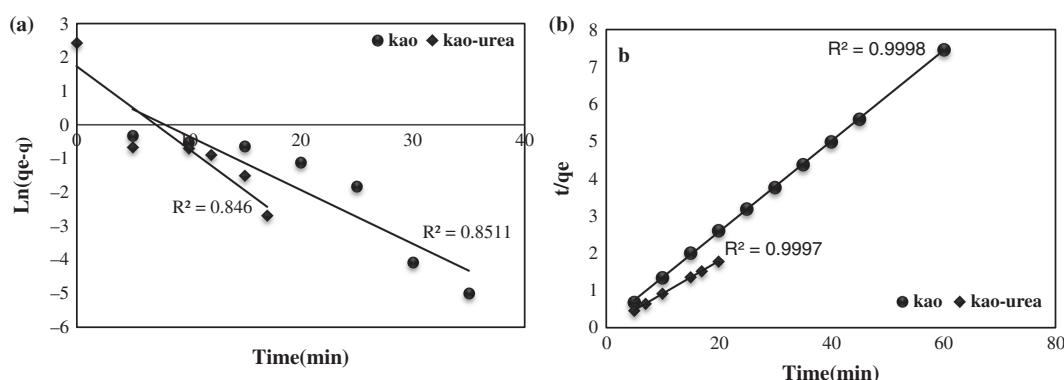


Fig. 9. Linear regressions of PNP adsorption kinetics on raw kaolinite and urea-intercalated kaolinite.

**Table V.** Results of thermodynamic parameters of PNP adsorption on raw kaolinite and urea-intercalated kaolinite.

	$\Delta G$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
	298 K	308 K	318 K		
Kao	-6.24	-6.58	-8.85	30.71	0.12
Kao-urea	-9.56	-8.73	-7.74	-36.60	-0.09

The equilibrium constant  $K$  of the adsorption process for each temperature value is calculated using Langmuir equation.<sup>40</sup>

The thermodynamic parameters ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  and  $\Delta G^\circ$ ) are useful for the identification of the nature of thermal process (endothermic or exothermic and spontaneity). These parameters can be calculated from the following equations:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (10)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

The values of the enthalpy, the free enthalpy and entropy of PNP adsorption on both adsorbents are represented in Table V.

The positive value of the enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) confirms that the PNP adsorption on raw kaolinite is an endothermic process. However, for the case of urea-intercalated kaolinite, the enthalpy is negative which indicates that the adsorption process on this latter is exothermic.

Generally, for the physisorption, the variation of  $\Delta H^\circ$  is <40 kJ.mol<sup>-1</sup>, however, for the chemisorption, the enthalpy variation is between -80 and -400 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.<sup>41,42</sup> The enthalpy variation is associated to the adsorbed amount at equilibrium which depends on the heterogeneity of adsorption sites kaolinite surface.

The positive value of the entropy variation ( $\Delta S^\circ$ ) shows that the PNP adsorption on kaolinite is accompanied by a medium disorder. Nevertheless, for the urea-intercalated kaolinite, the value ( $\Delta S^\circ$ ) is negative, which means that the PNP molecules in solid-liquid interface are organized more than that of the liquid phase.

The negative values of  $\Delta G^\circ$  demonstrate that the PNP adsorption process on these clay supports is spontaneous in the range of studied temperatures.<sup>43</sup>

#### 4. CONCLUSIONS

In the present work, we valorized a local clay soil coming from the region of Guelma (Algeria) for water treatment. The characterization results show that the used material is a disordered kaolinite. In order to enhance the adsorption capacity, this kaolinite was intercalated by urea.

FTIR analysis of urea-intercalated kaolinite shows that the intensity of vibration band of internal OH group (at 3697 cm<sup>-1</sup>) is displaced and reduced. However, the peak of external OH at 3620 cm<sup>-1</sup> was not changed during intercalation process.

DTA curves of both clay samples show that the values of different weight losses and their derived temperatures are not the same.

The evaluation of PNP adsorption on raw kaolinite and urea-intercalated kaolinite indicates that the intercalation favors the adsorption of PNP in acidic medium. The increase of temperature leads to increase the adsorption capacity of PNP on the kaolinite (7.90 mg · g<sup>-1</sup>), however, in the case of the urea-intercalated kaolinite, is 11.06 mg · g<sup>-1</sup>.

The experimental values of adsorption isotherms were estimated using Langmuir and Freundlich models. On the other hand, the results demonstrate that the adsorption kinetics follow the model of pseudo-second order which describes well the PNP adsorption process of the on natural and urea-intercalated kaolinite samples. Finally, the study of thermodynamic parameters indicates that the PNP adsorption on both materials is a spontaneous process.

#### References and Notes

1. Z. Aksu and J. Yener, *Waste Manage.* 21, 695 (2001).
2. S. Rengaraj, S. H. Moon, R. Sivabalan, B. Arabindoo, and V. Murugesan, *Waste Manage.* 22, 543 (2002).
3. Z. Liu, C. Yang, and C. Qiao, *FEMS Microbiol. Lett.* 277, 150 (2007).
4. T. Dengyong, Z. Zheng, L. Kui, L. Jingfei, and Z. Jibiao, *J. Hazardous Mater.* 143, 49 (2007).
5. T. S. Anirudhan, S. Jalajamony, and S. S. Sreekumari, *J. Chem. Eng.* 184, 178 (2012).
6. C. Muñiz-Lopez, J. Duconge, and R. Roque-Malherbe, *J. Colloid Interface Sci.* 329, 11 (2009).
7. P. Yuri, A. A. Godwin, and L. Frost, *Ray. J. Colloid Interface Sci.* 360, 440 (2011).
8. K. Hülya, Y. Nuray, S. Uğur, K. Fatmanur, and C. Ayla, *J. Hazardous Mater.* 185, 1332 (2011).
9. X. Guanghai, G. Manglai, G. Zheng, L. Zhongxin, and H. Zhaochao, *Chem. Eng. J.* 218, 223 (2013).
10. Z. Qin, P. H. Hong, X. Z. Jian, S. Wei, L. F. Ray, and Y. Peng, *J. Hazardous Mater.* 154, 1025 (2008).
11. B. Zhang, F. Lia, T. Wub, D. Sunb, and Y. Lia, *Physicochem. Eng. Aspects* 464, 78 (2015).
12. F. Franco and M. D. R. Cruz, *Clay. Miner.* 39, 193 (2004).
13. L. Sadok, T. A. Elbokl, and C. Detellier, *J. Colloid Interf. Sci.* 302, 254 (2006).
14. M. Éva, K. János, H. Erzsébet, and V. Veronika, *J. Colloid Interface Sci.* 330, 367 (2009).
15. P. C. Lopes, A. Dias, Francisco, and L. R. D. da Silva, *Mater. Lett.* 57, 3397 (2003).
16. Kh. Nithima, *Appl. Clay Sci.* 50, 414 (2010).
17. C. Hongfei, H. Xinjuan, L. Qinfu, L. Xiaoguang, and L. F. Ray, *Appl. Clay Sci.* 109, 55 (2015).
18. M. Robert and D. Tessier, *Ann. Agrom.* 25, 859 (1974).
19. T. Karfa, B. Philippe, J. Jean-Paul, and G. Moussa, *C. R. Chimie* 10, 511 (2007).
20. J. M. Cases, O. Lietard, J. Yvon, and J. F. Delon, *Bull. Minéral.* 105, 439 (1982).
21. T. Holtzapffel, Editions des sociétés Géologique du Nord (1985)
22. F. Toussaint, J. J. Fripiat, and M. C. Gastuche, *Phys. Chem.* 67, 26 (1963).
23. K. Heide and M. Földvari, *Thermochim. Acta* 446, 106 (2006).
24. M. Jakub, G. Adam, and B. Krzysztof, *Appl. Clay Sci.* 56, 63 (2012).
25. V. A. Drits and C. Tchoubar, 371 (1990).

26. A. O. Lawal, J. A. Lori, and E. J. Ekanem, *J. Applied Sci. Research* 6, 1662 (2010).
27. T. Slonka, *Mater. Sci. Forum* 91–93, 231 (1992).
28. F. Uday Alkaram, A. Abduljabar, H. Mukhlis, and A. Al-Dujaili, *J. Hazard Mater.* 169, 324 (2009).
29. S. K. Nadavala, K. Swayampakula, V. M. Boddu, and K. Abburi, *J. Hazard Mater.* 162, 482 (2009).
30. N. Jozja, P. Baillif, and J. S. Touray, *Comptes Rendus Géoscience* 335, 729 (2003).
31. N. Güngör and S. Karaoglan, *Mater. Lett.* 48, 168 (2001).
32. Y. Huang, X. Ma, G. Liang, and H. Yan, *Chem. Eng. J.* 141, 1 (2008).
33. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 38, 272 (1916).
34. H. Freundlich, Methuen, London (1926).
35. J. Q. Jiang, C. Cooper, and S. Ouki, *Chemosphere* 47, 711 (2002).
36. S. Binoy, M. Mallavarapu, X. Yunfei, and N. Ravi, *Chem. Eng. J.* 185–186, 35 (2012).
37. Y. S. Ho, *Scientometrics* 59, 171 (2004).
38. Y. S. Ho, *Water Res.* 40, 119 (2006).
39. Z. Ioannou and J. Simitzis, *J. Hazardous Mater.* 171, 954 (2009).
40. P. S. Nayak and B. K. Singh, *Desalination* 207, 71 (2007).
41. M. B. McBride, Oxford University Press (1994).
42. M. J. Jaycock and G. D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood Ltd., Onichester (1981).
43. M. Akcay, *J. Colloid Interface Sci.* 296, 16 (2006).