



Adsorption du Phénol en Milieu Aqueux par une Pyrophyllite Marocaine Brute et Traitée (Adsorption of Phenol in Aqueous Medium by a Raw and Treated Moroccan Pyrophyllite)

A. El Gaidoumi ^{a*}, A. Chaoui Benabdallah ^a, A. Lahrichi ^b, A. Kherbeche ^a

^a Laboratoire de Catalyse, Matériaux et Environnement, Ecole Supérieure de Technologie, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, BP 2427, Route d'Imouzzer 30000 Fès, Maroc

^b Laboratoire de Biochimie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah BP 1893, Route Sidi Hrazem Fès, Maroc

Received 22 Feb 2015, Revised 30 Jun 2015, Accepted 02 Jul 2015

*Corresponding author: E-mail: elgaidoumi.abdelali@hotmail.fr; Tel : (+2120652206015)

Résumé

Le présent article a pour objectif l'application d'une pyrophyllite marocaine sur l'adsorption du phénol en milieu aqueux. L'argile étudiée a été caractérisée par : Diffraction des rayons X, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, Spectroscopie de Fluorescence des Rayons X, Microscopie Electronique à Balayage et Microscopie Electronique à Transmission. Les résultats expérimentaux montrent que la capacité d'adsorption de la pyrophyllite brute atteint 11,22 mg.g⁻¹ pour une dose optimale de 2 g.L⁻¹ à une concentration initiale de 40 mg.L⁻¹ du phénol et 13,42 mg.g⁻¹ pour la même dose de la pyrophyllite traitée dans 25 minutes de contact. Aux conditions optimales du pH, de la température, de la vitesse d'agitation et de la masse d'adsorbant, les capacités d'adsorption sont 11,6 mg.g⁻¹ et 14,21 mg.g⁻¹ pour le matériau brut et traité respectivement. La régénération thermique à 500°C des adsorbants après adsorption a montré que la pyrophyllite est réutilisable pour plusieurs cycles d'adsorption. La description des résultats d'adsorption a été évaluée par une étude cinétique et thermodynamique, et ainsi par une modélisation par l'isotherme de Langmuir et de Freundlich.

Mots clés : Argile, Pyrophyllite, Adsorption, Matériau, Régénération, Isotherme, Modélisation.

Abstract

This article aims to apply a Moroccan pyrophyllite on the adsorption of phenol in aqueous medium. The clay studied was characterized by X-Ray Diffraction, Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, X-Ray Fluorescence, Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy. The experimental results show that the adsorption capacity of raw pyrophyllite reaches 11,22 mg.g⁻¹ for an optimal dose of 2 g.L⁻¹ at initial concentration of 40 mg.L⁻¹ of phenol and 13,42 mg.g⁻¹ for the same dose of treated pyrophyllite in 25 minutes of contact time. On the optimal conditions of pH, temperature, stirring speed and mass of adsorbent, the adsorption capacities are 11,604 mg.g⁻¹ and 14,21 mg.g⁻¹ for raw and treated material respectively. The thermal regeneration at 500°C of adsorbents after adsorption showed that the pyrophyllite studied is reusable for several cycles of adsorption. The description of the results of adsorption was evaluated by a kinetic and thermodynamic study and a modeling by Langmuir and Freundlich isotherm.

Keywords : Clay, Pyrophyllite, Adsorption, Material, Regeneration, Isotherm, Modeling.

1. Introduction

Les phénols sont des composés organiques aromatiques de grand intérêt environnemental, leur détermination a augmenté au cours des dernières années en raison de leur toxicité. Les composés phénoliques sont souvent issus de divers procédés de fabrication tels que les produits pharmaceutiques, les raffineries de pétrole, usines de coke, et les plantes de résine phénolique [1, 2, 3]. Ils émettent une odeur et un goût désagréables à une concentration de 5µg.L⁻¹ et sont toxiques pour la vie aquatique, les plantes et les humains [4]. L'ingestion des

phénols dont la concentration varie entre 10 et 240 mg L⁻¹ pendant de longues périodes provoque une irritation de la bouche, troubles de la vision, et la diarrhée [5]. Ils sont considérés comme l'un des polluants prioritaires par l'agence américaine de protection de l'environnement [1, 6]. La concentration maximale admissible de phénol dans l'eau potable est de 1 µg.L⁻¹ (L'Organisation Mondiale de la Santé) [7]. En conséquence, diverses études ont été effectuées pour l'élimination des composés phénoliques avant d'être rejetées au milieu récepteur [8, 9, 10].

Les méthodes classiques pour l'élimination des polluants phénoliques des solutions aqueuses peuvent être divisées en trois grandes catégories: physique, chimique et biologique [11]. Les techniques les plus souvent utilisées sont : l'extraction par solvant, l'adsorption, la filtration, la précipitation, la coagulation, échange d'ions, des techniques destructrices telles que l'ozonation et de l'oxydation chimique [12, 13, 14]. L'adsorption est l'une des techniques largement utilisées pour l'élimination des polluants à partir des phases gazeuses et liquides en utilisant charbon actif. Les principaux inconvénients associés à cet adsorbant sont le coût de régénération, la résistance intraparticulaire dans le processus de l'adsorption et la faible résistance mécanique [15, 16]. Par conséquent l'utilisation des matériaux inorganiques naturels comme adsorbants est devenu un champ de recherche plus visé pour nombreux chercheurs. Bien que les adsorbants utilisés peuvent varier en raison de la variation des conditions d'adsorption en fonction de type et de nombre de polluants, et des propriétés qui affectent l'efficacité d'un adsorbant telles que la surface spécifique, la taille et l'homogénéité des pores, les propriétés structurales, la capacité d'adsorption sélective et la facilité de la régénération [17].

Parmi les matériaux naturels inorganiques les plus utilisés pour l'élimination ou la dégradation des polluants organiques on trouve l'argile [16, 18], c'est une matière première abondante qui a une étonnante variété d'utilisations et des propriétés qui dépendent en grande partie de leur structure minérale et de leur composition. Le but de ce présent article est d'étudier la capacité d'adsorption d'une argile de type pyrophyllite à l'état brut et traité vis-à-vis du phénol en milieu aqueux et d'étudier les effets des paramètres physicochimiques sur le phénomène d'adsorption, et trouver alors les conditions optimales. En outre, la régénération thermique a été réalisée afin d'étudier l'efficacité d'adsorbant à réutiliser. La validation des résultats expérimentaux a été adoptée par une étude cinétique et thermodynamique d'une part et d'autre part par une modélisation par l'isotherme de Langmuir et de Freundlich.

2. Matériels et Méthodes

2.1 Préparations des matériaux adsorbants

2.1.1 L'argile brute

L'argile étudiée est une pyrophyllite grise naturelle de la région de Tata (Sud du Maroc). Cette argile a été lavée et purifiée par décantation dans l'eau distillée (préparée par distillateur DIRECT-Q UV3) et par centrifugation (HETTICH ZETRIFUGEN Universal 32) pendant une heure à 3000 tours par minute. On obtient ainsi des particules argileuses de diamètre inférieur à 2 µm [19]. Ensuite l'argile obtenue notée PB est séchée à 105°C pendant 24 h à l'étuve (Memmert, CHIMILABO) et broyée (IKA M 20 Universal Mill).

2.1.2 L'argile Traitée

L'argile précédente a été traitée par l'acide chlorhydrique 0,5 M à froid (37%, MERCK) sous agitation magnétique (FISHERBRAND) jusqu'à la disparition de l'effervescence indiquant l'élimination des carbonates et par l'eau oxygénée (30%, MERCK) à 70°C pendant 24 heures sous agitation magnétique pour éliminer la matière organique [20]. On obtient alors une argile traitée notée PT après séchage pendant 24 h à 105°C.

2.2 Caractérisation des adsorbants

2.2.1 Analyses physicochimiques

Les analyses physicochimiques des adsorbants effectuées sont : le pH (pH ISE Meter Hach Sension 2), le pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) en utilisant le sel NaCl (99,5%, FLUKA), La densité déterminée par pycnomètre (BECKMAN 930) et la conductivité (WTW LF538 avec électrode TetraCon 323).

2.2.2 Techniques d'analyses instrumentales

2.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractomètre des rayons X utilisé est X'Pert PRO PANALATYCAL équipé d'un détecteur à scintillation X'Celerator Ultrarapide avec Faisceau de rayonnement K α ($\lambda = 0,154060$ nm), fonctionnant à la tension 40 kV et au courant 30 mA avec une cible de cuivre. Les données en 2θ ont été recueillies entre 10 et 80 degrés sur des échantillons en poudre.

2.2.2.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les échantillons sous forme d'une lame très mince (de 10 à 100 nm) ont été analysés par un microscope électronique à transmission FEI TECNAI G2 couplé avec un spectromètre X pour microanalyse chimique, fonctionnant avec une résolution de 0,35 nm, une tension de 120 KV, et un agrandissement de 150 à 500.000 fois.

2.2.2.3 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les échantillons en poudre ont été analysés par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (BRUKER VERTEX 70) avec résolution de 4 cm^{-1} où la gamme de bande varie de 400 à 7500 cm^{-1} .

2.2.2.4 Spectroscopie de Fluorescence X (FRX)

L'analyse chimique élémentaire des matériaux en pastilles a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X séquentiel AXIOS PANALYTICAL avec un canal de mesure basé sur un seul goniomètre couvrant la gamme complète de mesure du Bore au Uranium.

2.3 Procédure d'adsorption du phénol

Le phénol commercial utilisé (99%, MERCK) n'a subi aucun traitement au préalable. La solution mère du phénol (100 mg.L^{-1} ; $\text{pH} = 6,6$) pour chaque mode opératoire est préparée en utilisant l'eau ultra pure. Toutes les expériences d'adsorption ont été effectuées en system batch dans des béchers (PYREX) de 400 ml sous agitation magnétique en utilisant un volume de 250 mL de la solution phénolique, les prélèvements de 4mL se font par des seringues munies d'un filtre millipore (INLET FA $0,45\mu\text{m}$), la détermination de la concentration résiduelle de chaque prélèvement après filtration se fait par spectrophotomètre UV visible (JASCO V-530) à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$. La capacité d'adsorption Q_{ads} (mg.g^{-1}) dans toutes les expériences se détermine par la formule suivante [21] :

$$Q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

V : volume de la solution (mL)

m : masse d'adsorbant (g)

C_0 : concentration initiale du phénol en solution (mg.L^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre du phénol en solution (mg.L^{-1})

2.4 L'effet des paramètres physicochimiques

L'effet de quelques paramètres physicochimiques sur l'adsorption du phénol a été étudié en fixant la concentration initiale du phénol à 40 mg.L^{-1} : l'effet de la température de 20°C à 60°C en utilisant le thermomètre ASSISTENT, l'effet de la vitesse d'agitation de 200 tr/min à 900 tr/min , l'effet du pH de 2 à 12 en utilisant HCl (37%, Riedel de Haën) et NaOH (97%, FLUKA) pour l'ajustement et l'effet de la masse d'adsorbant de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ à 3 g.L^{-1} . Ainsi l'influence de la concentration initiale de phénol a été réalisé où la gamme de concentration varie de 10 mg.L^{-1} à 40 mg.L^{-1} avec même masse d'adsorbant.

2.5 Régénération thermique des adsorbants

La régénération des différents adsorbants a été effectuée par leur traitement thermique à 500°C pendant 6h dans le four (NABERTHERM P310) après adsorption à 40 mg.L^{-1} du phénol aux conditions ambiantes en utilisant une masse de 2 g.L^{-1} de chaque adsorbant. Une réadsorption du phénol dans les mêmes conditions opératoires a été réalisée sur les adsorbants régénérés.

2.6 Cinétique, thermodynamique et modélisation d'adsorption

La validation des résultats expérimentaux d'adsorption a été évaluée par une étude cinétique en se basant sur le modèle de pseudo premier ordre et le modèle de pseudo deuxième ordre, par une étude thermodynamique où la gamme de la température varie de 20°C à 50°C et par une modélisation par le modèle de Langmuir et de Freundlich en utilisant un intervalle de concentrations en phénol s'étendant de 3 mg.L^{-1} à 40 mg.L^{-1} à température ambiante et à une vitesse d'agitation de 400 tr/min .

3. Résultats et Discussions

3.1 Analyses physicochimiques et instrumentales des adsorbants

3.1.1 Analyses physicochimiques

Les résultats des analyses physicochimiques sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Analyses physicochimiques des adsorbants PB et PT

Adsorbant	Densité	Conductivité ($\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$)	pH	pH _{PCN}
PB	2,81	19	7,13	7,3
PT	2,84	18	7,11	7,1

3.1.2 Analyses instrumentales

3.1.2.1 Analyse par Diffraction des rayons X

Les spectres DRX de PB et PT sont presque superposables (figure 1) et montrent que l'argile étudiée contient principalement la pyrophyllite-2M ($\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) associé au quartz (SiO_2).

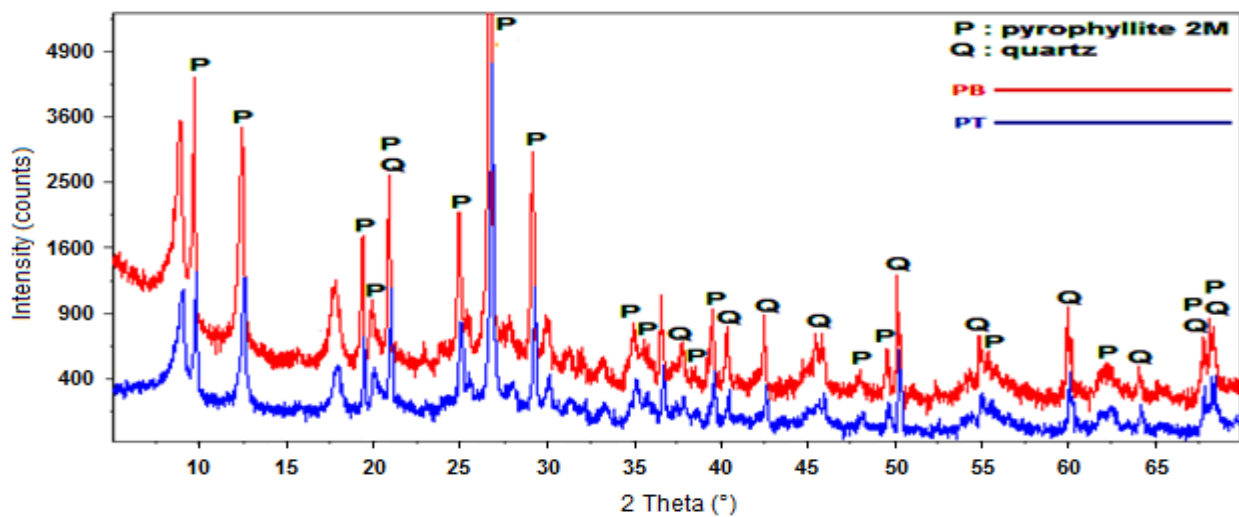


Figure 1 : Spectres DRX du PB et PT

3.1.2.2 Analyse par microscopie électronique à transmission

Les images MET (figure 2) montrent que les adsorbants étudiés sont des matériaux lamellaires confirmant la forme feuilletée TOT (tétraèdre-octaèdre-tétraèdre) de la pyrophyllite où chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique (O) d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_6$) empoisonnée entre deux couches tétraédriques (T) de silicium (SiO_4).

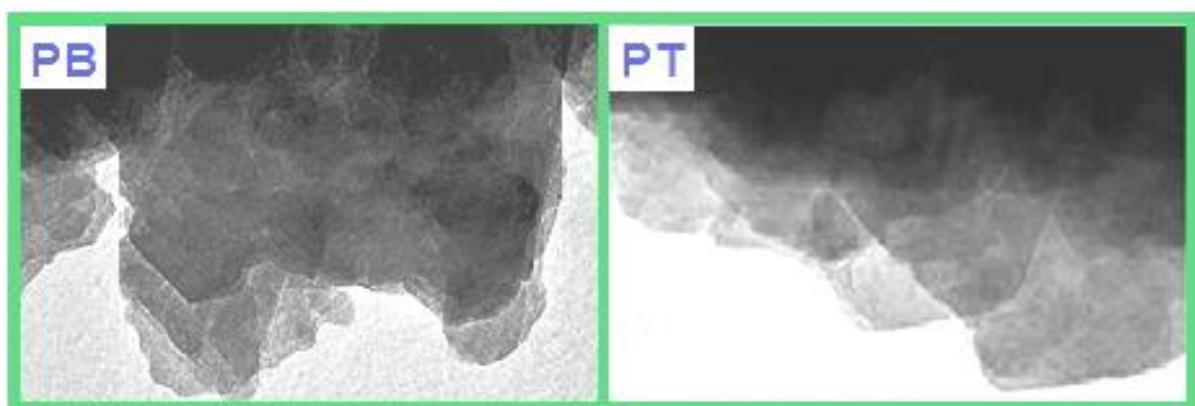


Figure 2 : Images MET de PB et PT

3.1.2.3 Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres IRTF des matériaux PB et PT sont illustrés dans la figure 3. Les bandes d'absorption observées soit pour PB ou pour PT sont relatives aux liaisons caractéristiques de la pyrophyllite : vibration d'élongation O-H de l'eau de structure (3620 cm^{-1} ; 3695 cm^{-1}), vibration de déformation O-H de l'eau adsorbée (1635 cm^{-1} , 1641 cm^{-1}) [21], vibration de valence Si-O (778 cm^{-1} ; 832 cm^{-1} ; 984 cm^{-1}), vibration de déformation O-Si-O (797 cm^{-1}) [21], et vibration de déformation Si-O-Al (439 cm^{-1} ; 517 cm^{-1} ; 519 cm^{-1} ; 693 cm^{-1}). Le traitement chimique de PT est justifié par l'absence de la bande caractéristique de carbonate apparaît dans le cas de PB à 1431 cm^{-1} .

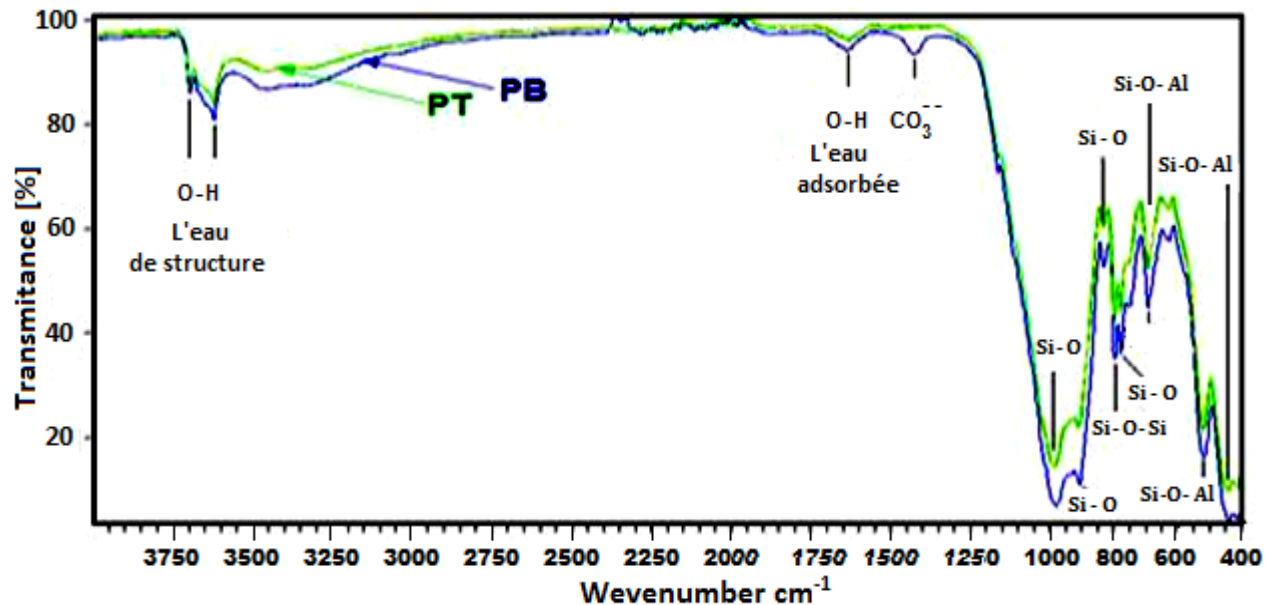


Figure 3 : Spectres infrarouge du PB et PT

3.1.2.4 Analyse élémentaire par spectrométrie de Fluorescence X

Les résultats sont résumés dans le tableau 2. L'élimination des carbonates et de la matière organique par traitement chimique est justifiée par la diminution de la perte au feu et de la teneur en carbone de 7,26% au 0,17% et de 1,98% au 0,03% respectivement.

Tableau 2 : Analyses chimiques par la fluorescence X des argiles PB et PT

Composé	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	P.A.F	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Total
PB	57,9	25,5	2,71	1,61	1,6	1,53	0,83	0,64	0,12	0,12	7,26	2,27	99,82
PT	58,75	26,31	3,44	2,53	1,65	2,29	1,6	1,41	0,79	0,84	0,17	2,23	99,79
Elément	O	Si	Al	Fe	S	K	Na	Mg	Ti	Ca	C	Cl	Total
PB	51,3	27,1	13,5	1,89	0,64	1,33	1,13	0,5	0,38	0,087	1,98	0,089	99,93
PT	51,47	27,28	13,69	2,07	0,81	1,51	1,31	0,683	0,563	0,26	0,03	0,091	99,77

P.A.F : la perte au feu à 900°C

3.2 Influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption

3.2.1 Influence de la masse d'adsorbant

L'influence de la masse du PB et PT sur la quantité du phénol adsorbée à l'équilibre Q_e a été étudiée est représentée par les courbes de la figure 4. On constate que la capacité d'adsorption diminue en fonction de la dose d'adsorbant dans la gamme $0,5\text{ g.L}^{-1}$ à 2 g.L^{-1} , au delà de 2 g.L^{-1} aucun changement significatif n'a été observé ce qui confirme que la dose optimale du PB et PT à une concentration de 40 mg.L^{-1} est 2 g.L^{-1} .

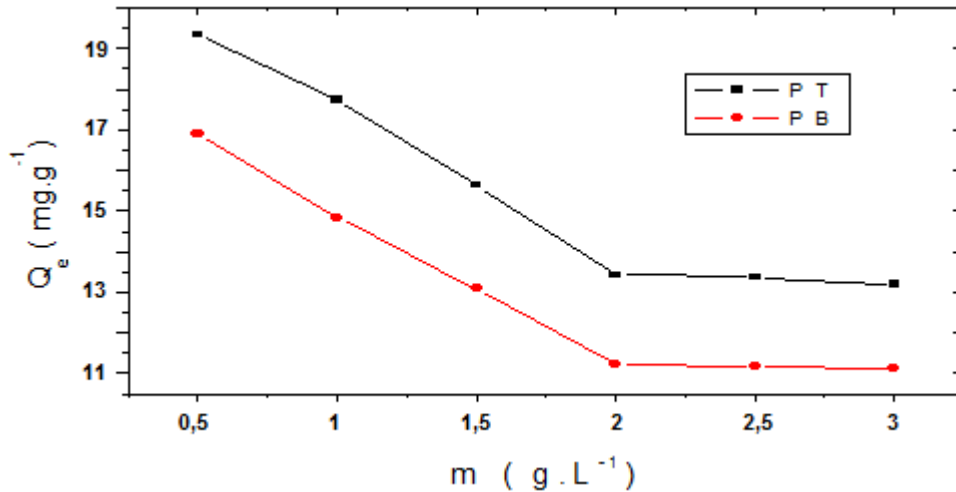


Figure 4 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant [phénol] = 40 mg.L^{-1} ; T = 20°C ; pH = 6,5 ; Volume = 250mL ; Vitesse d'agitation = 400 tr/min

3.2.2 Influence de la concentration initiale

On constate d'après la figure 5 que la capacité d'adsorption du phénol par les deux adsorbants PB et PT augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du phénol. L'augmentation de la concentration provoque l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion moléculaire du phénol en solution dans la surface de l'adsorbant [22]. Les courbes de la figure 6 indiquent que la concentration initiale n'a aucun effet sur le temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption à l'interface adsorbant/adsorbant où le support est saturé par le soluté. Pour les adsorbants PB et PT le temps de contact est 25 min qui correspond à un taux d'abattement de 56% pour PB (capacité d'adsorption de 11,226 mg.g^{-1}) et 67% (capacité d'adsorption de 13,427 mg.g^{-1}) pour PT en cas de concentration initiale de 40 mg.L^{-1} .

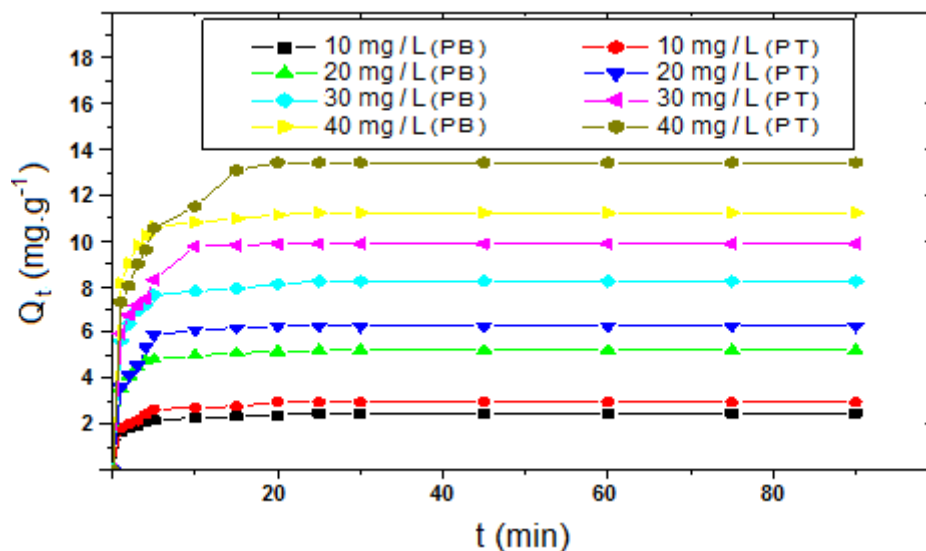


Figure 5 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de temps à différentes concentrations [PB] = [PT] = 2 g.L^{-1} ; T = 20°C ; pH = 6,5 ; Vitesse d'agitation = 400 tr/min ; Volume = 250 mL

3.2.3 Influence du pH

La figure 6 montre l'effet du pH sur l'adsorption du phénol, on constate que la capacité d'adsorption est maximum à pH = 2. A l'état acide, la charge positive est dominante sur la surface de l'adsorbant et ainsi une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives des phénolates formées ce qui favorise l'adsorption suivant la réaction suivante :



Par contre à l'état basique, la charge dominante de la surface de l'adsorbant est négative ce qui diminue l'adsorption des phénolates portant la même charge.

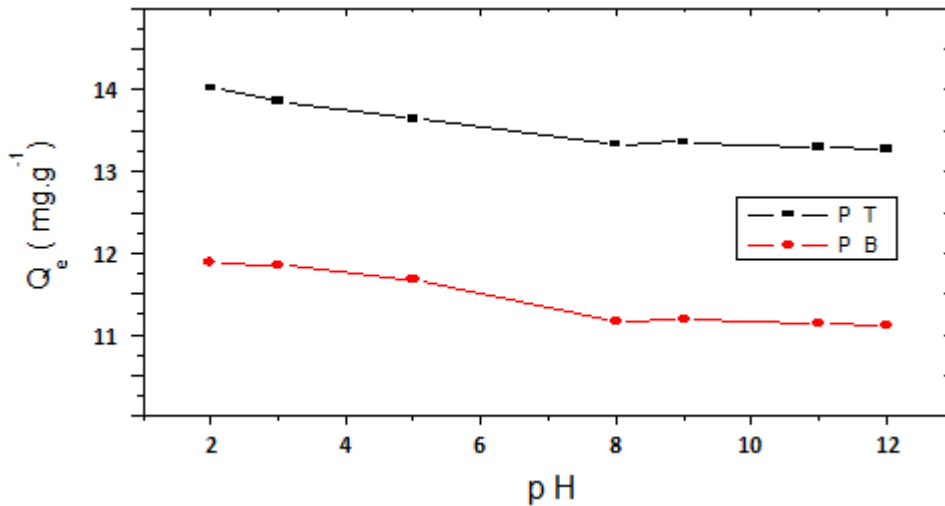


Figure 6 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH
 [phénol] = 40 mg.L⁻¹ ; [PB] = [PT] = 2g.L⁻¹ ; T = 20°C ; Volume = 250 mL ; Vitesse d'agitation = 400 tr/min

3.2.4 Influence de la température

La figure 7 montre que l'augmentation de température entre 20°C à 50°C fait augmenter légèrement la capacité d'adsorption, puis sa diminution au-delà de 50°C. La température supérieure à 50°C a pour incidence de déstabiliser les forces d'adsorption mises en jeu, alors elle constitue la valeur optimale pour favoriser l'adsorption du phénol et ce qui signifie que le processus d'adsorption pourrait être endothermique conduirait à une chimisorption.

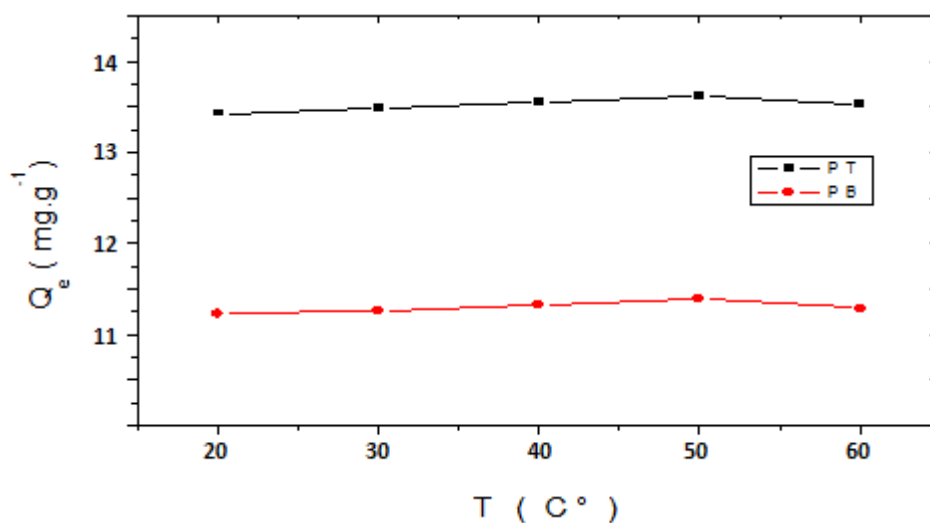


Figure 7 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la température
 [phénol] = 40 mg.L⁻¹ ; [PB] = [PT] = 2g.L⁻¹ ; pH = 6,5 ; Volume = 250 mL ; Vitesse d'agitation = 400 tr/min

3.2.5 Influence de la vitesse d'agitation

Les résultats représentés sur la figure 8 montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 700 tr/min fait augmenter légèrement la capacité d'adsorption du phénol pour les deux adsorbants. Au-delà de 700 tr/min la capacité d'adsorption diminue, nous considérons donc 700 tr/min comme une vitesse d'agitation optimale suffisante pour favoriser le contact entre les particules de l'argile et les molécules de phénol sans priver les forces d'adsorption.

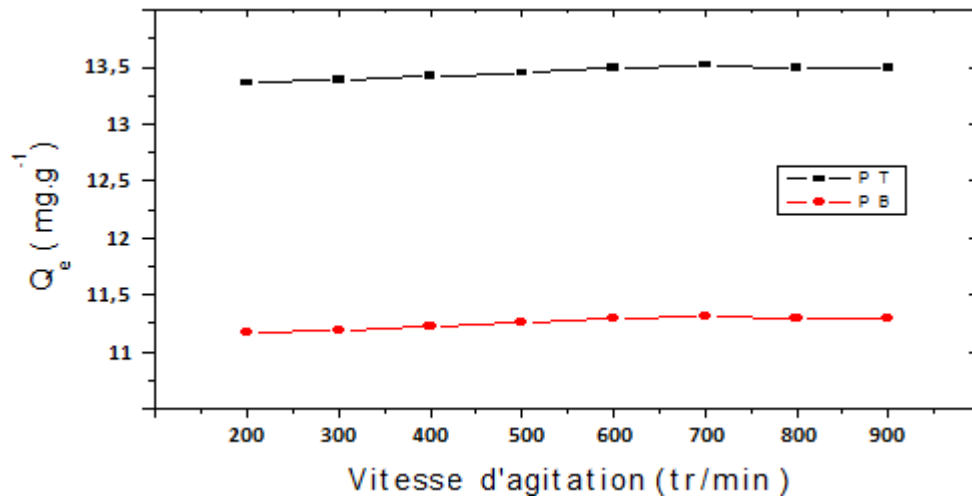


Figure 8 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation [phénol] = 40 mg.L⁻¹ ; [PB] = [PT] = 2 g.L⁻¹ ; T = 20°C ; pH = 6,5 ; Volume = 250 mL

3.3 Taux d'abattement du phénol aux conditions optimums des paramètres physicochimiques

L'objectif de cette étude est de déterminer le rendement d'élimination du phénol par PB et PT aux conditions optimisés des paramètres physicochimiques à une concentration de 40 mg.L⁻¹ et à une durée de contact de 90 min : Masse d'adsorbant = 2 g.L⁻¹, Vitesse d'agitation = 700 tr/min, pH = 2, et T = 50°C. L'évolution du rendement en fonction du temps est illustrée dans la figure 9. Les rendements atteints 58% (capacité d'adsorption de 11,604 mg.g⁻¹) et 71% (capacité d'adsorption de 14,214 mg.g⁻¹) pour PB et PT respectivement.

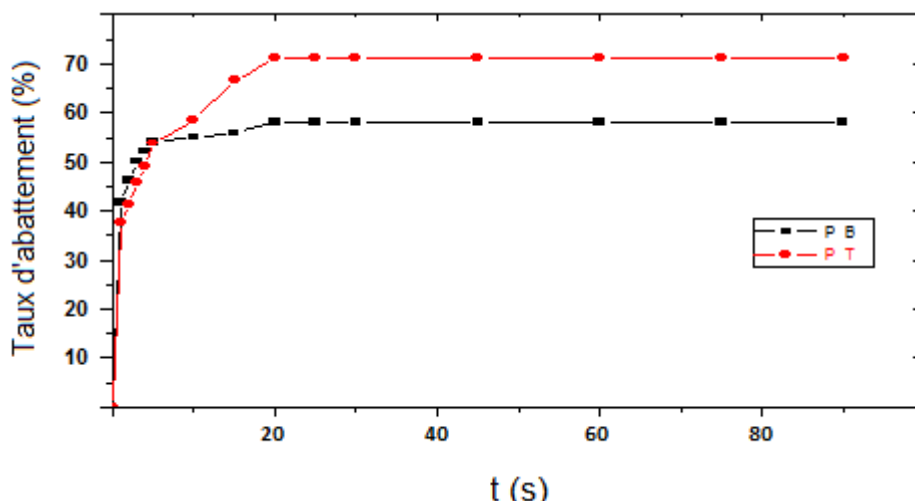


Figure 9 : Evolution du rendement en fonction du temps aux conditions optimales [phénol] = 40 mg.L⁻¹ ; [PB] = [PT] = 2 g.L⁻¹ ; T = 50°C ; pH = 2 ; Volume = 250 ml ; Vitesse d'agitation = 700 tr/min

3.4 Régénération des adsorbants

Comme pour les charbons actifs, les argiles peuvent être régénérées après adsorption de la matière organique par désorption thermique où une fraction du carbone est éliminée à chaque cycle de régénération.

L'effet de la régénération sur la capacité d'adsorption des matériaux PB et PT a été étudié par le traitement thermique des différents adsorbants à 500°C pendant 6h de calcination dans le four (flux de 10⁹/min) après adsorption à une concentration initiale de 40 mg/L du phénol aux conditions ambiantes. Une réadsorption du phénol dans les mêmes conditions opératoires a été réalisée sur les adsorbants régénérés après quatre cycles de sorption. Pour une concentration initiale de 40 mg/L, des nouvelles capacités d'adsorption ont été obtenues qui sont relativement moins importantes à celles obtenues avant régénération (Tableau 3).

Tableau 3 : Régénération des adsorbants PB et PT après calcination à 500°C

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)				
	Avant régénération	Après régénération			
		1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle	3 ^{ème} cycle	4 ^{ème} cycle
PB	11,226	11,198	11,165	11,121	11,089
PT	13,427	13,395	13,371	13,337	13,301

3.5 Cinétique d'adsorption

Cette étude a pour objectif de déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption, les modèles les plus utilisés sont le modèle de pseudo premier ordre et le modèle de pseudo deuxième ordre.

Le modèle de pseudo premier ordre est plus compatible avec des faibles concentrations de soluté. Ce modèle est représenté par la relation suivante [21]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (2)$$

Avec Q_t est la capacité d'adsorption au temps t (mg.g⁻¹) et K_1 est la constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-premier ordre (min⁻¹). Si cette équation est vérifiée, en traçant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de t (figure 10), nous devons obtenir une droite de pente $-K_1$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln(Q_e)$. Les paramètres du modèle de pseudo premier ordre et les coefficients de corrélation sont résumés dans le tableau 4.

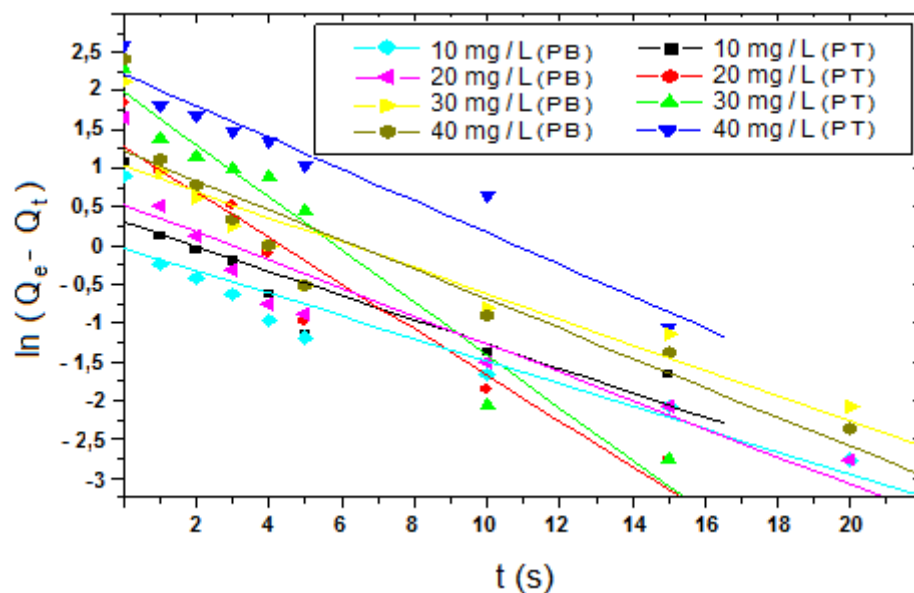


Figure 10 : Cinétiques de pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo-deuxième-ordre peut être représenté sous la forme suivante [21] :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

Avec K_2 est la vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième ordre ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Les paramètres du modèle pseudo-deuxième ordre et les coefficients de corrélation sont résumés dans le tableau 4. Les coefficients de corrélation calculés sont plus près de l'unité pour le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre que pour le modèle cinétique de pseudo premier ordre et même chose pour les capacités d'adsorption théoriques qui sont plus proches à celles obtenues expérimentalement. Cela indique que les résultats expérimentaux de l'adsorption du phénol sur les deux adsorbants sont bien décrits par le modèle cinétique du deuxième-ordre.

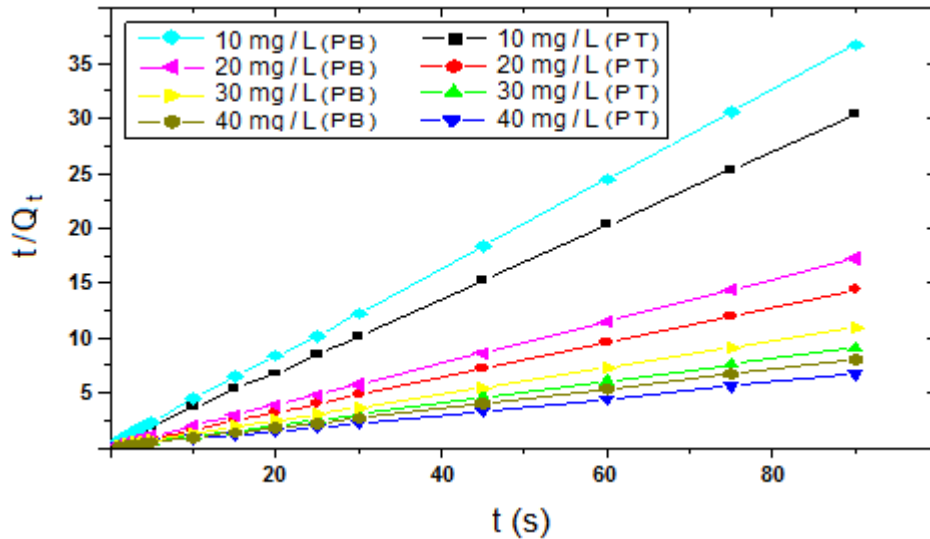


Figure 11 : Cinétiques de pseudo deuxième ordre

Tableau 4 : Les paramètres caractéristiques des cinétiques de premier et de deuxième ordre (PB et PT)

C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$Q_{e,exp}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)		Cinétique de 1 ^{er} ordre						Cinétique de 2 ^{ème} ordre					
			$Q_{e,cal}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)		K_1		R^2		$Q_{e,cal}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)		K_2		R^2	
	PB	PT	PB	PT	PB	PT	PB	PT	PB	PT	PB	PT	PB	PT
10	2,45	2,96	0,74	1,02	0,13	0,13	0,9670	0,8352	3,02	3,02	0,58	0,4	0,9991	0,9977
20	5,22	6,26	1,24	3,6	0,16	0,3	0,9379	0,9319	5,29	6,46	0,43	0,22	0,9997	0,9984
30	8,24	9,87	2,03	7,29	0,14	0,34	0,9207	0,9608	8,34	10,3	0,24	0,11	0,9996	0,9976
40	11,23	13,43	2,38	9,21	0,16	0,21	0,9304	0,9365	11,4	14	0,23	0,06	0,9998	0,9950

3.6 Thermodynamique d'adsorption

L'adsorption peut avoir pour conséquence de diminuer ou augmenter l'énergie de surface du matériau adsorbant. Les paramètres qui peuvent décrire la thermodynamique d'adsorption sont l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert du soluté vers l'interface solide-liquide. Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été calculées en utilisant l'équation suivante [21] en traçant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4)$$

R : constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T : température absolue de solution (k)

K_d : coefficient de distribution égale à Q_e/C_e

Les valeurs de ΔG° ont été calculées en utilisant la formule suivante [21] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (5)$$

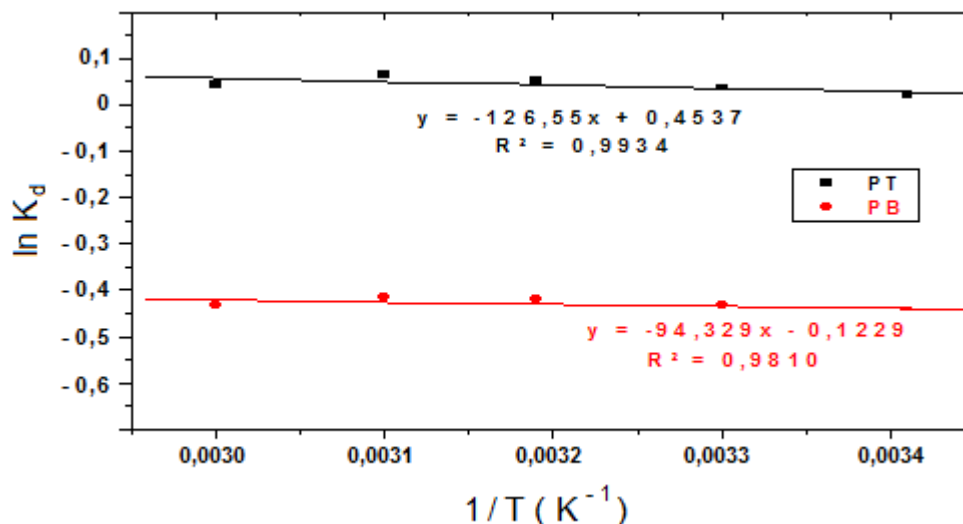


Figure 12 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour PB et PT

Tableau 5 : Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du phénol sur PB et PT

Adsorbant	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)				
			20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
PB	784,25	-1,02	1083,11	1093,31	1103,51	1113,71	1123,91
PT	1052,14	3,77	-52,47	-90,17	-127,87	-165,57	-203,27

Les valeurs positives élevées de l'enthalpie standard (ΔH°) confirment que l'adsorption des molécules du phénol aux sites de chaque adsorbant est de nature endothermique et qui est également indiquée par l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la température, et que les interactions molécule/particule est de nature chimique.

3.7 Modélisation d'adsorption

Parmi les modèles les plus utilisés pour la modélisation d'adsorption des effluents organiques en milieu aqueux sont le modèle de Langmuir qui indique l'adsorption chimique en monocouche sur une surface homogène et le modèle de Freundlich qui indique l'adsorption physique en multicouche sur une surface hétérogène.

La formule mathématique linéaire de Langmuir [23] est représentée comme suit :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (6)$$

Où K_L est le coefficient de Langmuir caractéristique du couple adsorbat-adsorbant, et Q_{\max} est la capacité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche. Ce modèle de Langmuir a été appliqué aux résultats expérimentaux de l'adsorption du phénol sur PB et PT par le tracé de Q_e^{-1} en fonction de C_e^{-1} (figure 13).

La "favorabilité" de l'isotherme de Langmuir pour une concentration initiale C_0 est vérifiée par le paramètre de Hall (R_L) qui se présente sous la forme suivante [21] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

Pour $0 < R_L < 1$ l'isotherme est favorable et pour $R_L > 1$ l'isotherme est défavorable. Les paramètres K_L , Q_{\max} , R_L et les coefficients de corrélation R^2 sont consignés dans le tableau 6.

Les coefficients de corrélation sont élevés montrant une bonne linéarité pour les deux adsorbants et les capacités maximales d'adsorption Q_{\max} qui sont très proches aux celles calculées expérimentalement et ainsi les valeurs de R_L montrent la validité du modèle de Langmuir.

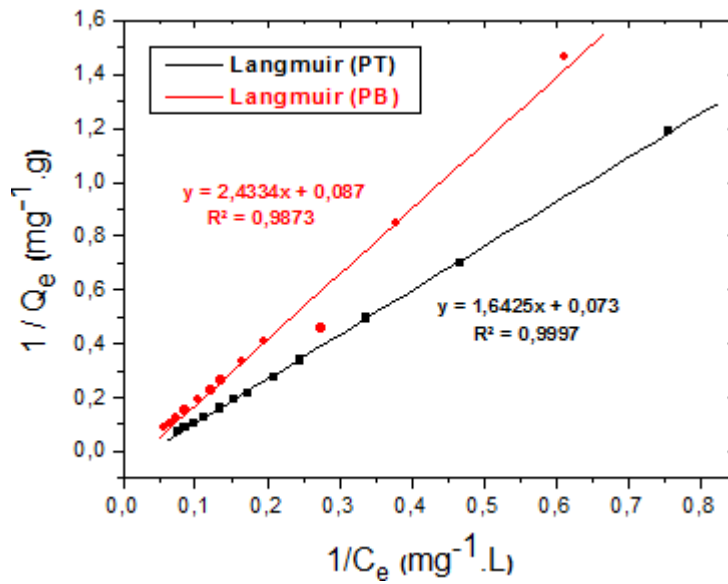


Figure 13 : Modélisation par équation de Langmuir pour PB et PT

L'équation linéaire de Freundlich [24] est donnée sous la forme suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (8)$$

Avec K_F et n_F sont des coefficients caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant. Ces paramètres (tableau 6) sont déterminés en traçant $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ à partir les points expérimentaux à l'équilibre (Q_e et C_e). Il est généralement affirmé que pour les valeurs de n_F inférieur à 1, l'adsorption est faible et si les valeurs de n_F appartiennent à l'intervalle 1 à 2, l'adsorption est modérément difficile. Les valeurs de paramètre n_F et les coefficients de corrélation R^2 obtenus montrent que l'adsorption n'est pas descriptive selon le modèle de Freundlich.

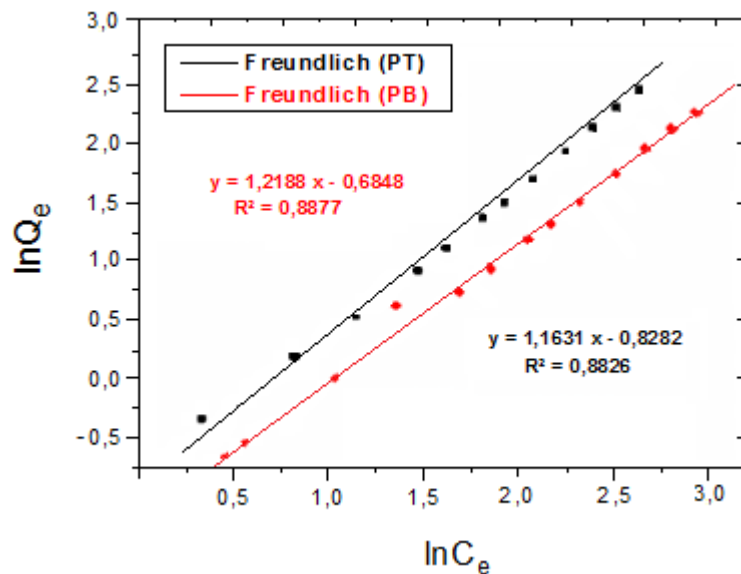


Figure 14 : Modélisation par équation de Freundlich pour PB et PT

Tableau 6 : Paramètres du modèle de Langmuir et de Freundlich

	Langmuir							Freundlich			
	Q_{exp} (mg.g ⁻¹)	Q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_L	R_L				R^2	K_F	n_F	R^2
				10mg.L ⁻¹	20mg.L ⁻¹	30mg.L ⁻¹	40mg.L ⁻¹				
PB	11,23	11,49	0,0358	0,736	0,064	0,344	0,068	0,9873	0,3949	0,8635	0,9925
PT	13,43	13,7	0,0444	0,693	0,067	0,331	0,07	0,9997	0,5572	0,8206	0,9977

Conclusion

L'adsorption du phénol sur la pyrophyllite quartzique de Tata a été étudiée en system batch en milieu aqueux. Cette adsorption dépend des paramètres physicochimiques mises en jeu (pH, température, vitesse d'agitation, et masse d'adsorbant).

Les résultats expérimentaux ont été adaptés par une étude cinétique et thermodynamique indiquant que l'adsorption est suit la cinétique de deuxième ordre et de façon endothermique respectivement, et ainsi par une modélisation par le modèle de Langmuir et de Freundlich où le modèle de Langmuir est plus descriptif de l'adsorption étudiée. Le traitement thermique des matériaux adsorbants indique que l'argile étudiée est réutilisable pour plusieurs tests d'adsorption.

Références

- Uddin M. T., Islam M. S., Abedin M. Z., *J. Eng. Appl. Sci.* 2(2) (2007) 11-1.
- Ahmaruzzaman M., *Colloid Interface Sci.* 143 (2008) 48-67.
- Yamasaki H., Makihatal Y., Fukunaga K., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 991-997.
- Okasha A. Y., Ibrahim G. H., *EJEAF Che.* 9 (4) (2010) 796-807.
- Kumar S. D., Subbaiah V. M., Reddy A. S., Krishnaiah A., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 972-981.
- Yan J., Jianping W., Jing B., Daoquan W., Zongding H., *Biochem. Eng. J.* 29 (2006) 227-234.
- Kumaran P., Paruchuri Y. L., *Water Res.* 31 (1996) 11-22.
- Li Z., Burt T., Bowman R.S., *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3756-3760.
- Yapar S., Klahre P., Klumpp E., *Turkish. J. Eng. Env. Sci.* 28 (2004) 4-48.
- Akcay M., *J. Colloid Interf. Sci.* 280 (2004) 299-304.
- Hao O. J., Kim H., Chiang P. C., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30 (2000) 449- 505.
- M. Idrissi., Y. Miyah., M. Chaouch., A. El Ouali Lalami., S. Lairini., V. Nenov., F. Zerrouq., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2309-231.
- Roostaei N., Tezel H., *J. Environ. Manage.* 70 (2) (2004) 157-164.
- Hameed B. H., Rahman A. A., *J. Hazard Mater.* 160 (2008) 576-581.
- Aravindhan R., Rao J. R., Nair B. U., *J. Environ. Manage.* 90 (5) (2009) 1877-83.
- Sadki H., Ziat K., Saidi M., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2060-2065
- Ihsan Habib Dakhil., *Int. J. Eng. Sci.* 3 (1) (2013) 25-31.
- Idrissi M., Lamonier J.-F., Chlala D., Giraudon J.-M., Chaouch M., Miyah Y., Zerrouq F., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2303-2308.
- Robert M., *Ann. Agron.* 25 (1974) 859-882.
- Meçabih Z., Kacimi S., Bouchikh B., *J. Water.Sci.* 19 (1) (2006) 23-31.
- Miyah Y., Idrissi M., Zerrouq F., *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (3) (2015) 699-712.
- Hasnain Isa M., Lee Siewlang., Faridha A. H., Asaari, Hamidi. A. Aziz., Azam Ramli N., Jaya Paul A. Dhas., *Dyes. pigments.* 74 (2) (2007) 446-453.
- Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.* 40(9) (1916) 1361-1403.
- Freundlich H. M. F., *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385- 470.

(2015) ; <http://www.jmaterenvirosnci.com>