

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Ibn Khaldoun–Tiaret  
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Nature et de la vie



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Domaine : « Science de la Nature et de la Vie »

Filière : « Sciences biologiques »

Spécialité : « Biotechnologie microbienne »

Présenté par :

M<sup>elle</sup> Bensakhria Turkya

Thème

*Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption  
de composés organiques par une argile modifiée par  
le diméthyle-sulfoxyde*

Soutenu publiquement le 27/06/2019.

Jury:

Président: Mr M.Sassi

Encadreur: Mr S.kadi

Examinatrice: Mme S. Rais

Année universitaire 2018/2019

# REMERCEMENTS

Avant tout, je remercie **Dieu** pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur

Monsieur **kadi. S** de pour son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **SASSI.M**, pour avoir d'accepter de présider le jury.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à madame **Rais. S**. D'avoir accepté d'examiner mon travail.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire d'écologie animale et végétale, c'est pourquoi je tiens à remercier Mr **Maarouf** responsable de laboratoire d'écologie animale de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

A toutes les personnes qui nous ont aidées de près ou de loin.

# *DEDICACES*

*A mon très cher père*

*A ma très chère mère*

*A mes frères et sœurs*

*A toute ma famille*

*A tous ceux qui me sont chers*

*A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour*

## *LISTE DES ABRÉVIATIONS*

**Abs** : absorbance

**AgNO<sub>3</sub>** : Nitrate d'argent

**BP** : Bentonite purifiée

**BD** : Bentonite DMSO

**C<sub>i</sub>** : concentration initial

**C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre

**DO** : densité optique

**DMSO** : diméthylsulfoxyde

**DRX** : diffraction des rayons X

**HCl** : Acide chlorhydrique

**IFTR** : spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier.

**MEB** : Microscopie Electronique à balayage

**NaOH** : hydroxyde de sodium

**Q<sub>e</sub>** : quantité adsorbée a l'équilibre

**TCP** : 2,4,6 trichlorophénol

# *LISTE DES TABLEAUX*

**Tableau II.1:** Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre.

**Tableau II.2 :** Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption TCP par BP et BD.

**Tableau II.3 :** Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption 2,4,6-TCP par BP et BD

**Tableau II.5 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par BP et BD

**Tableau II.6 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par BP et BD

**Tableau II.8 :** Les paramètres d'optimisation du modèle Sips

**Tableau II.9:** Grandeurs thermodynamiques de la bentonite purifiée et modifiée

# *LISRE DES FIGURES*

**Figure I.3 :** Protocole expérimentale.

**Figure I.1 :** la structure de Diméthylsulfoxyde

**Figure I.2 :** la structure de 2, 4,6-trichlorophénol

**Figure I.3.**protocole expérimental

**Figure II.1:** Spectres FTIR de la bentonite purifiée et traitée chimiquement

**Figure II.2 :** Spectre DRX de la bentonite purifiée et modifiée

**Figure II.3 :** Photo M.E.B de la bentonite purifiée et modifiée

**Figure II.4:** l'évolution de l'absorbance du 2,4,6-TCP en fonction de la longueur d'onde

**Figure II.5:** Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du 2,4,6-TCP

**Figure II.6 :** L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de 2,4,6-TCP par Bentonite purifiée et modifiée

**Figure II.7 :** Effet du pH sur l'adsorption du 2,4,6-TCP par BP et BD

**Figure II.8 :** L'effet du temps de contact sur la fixation de 2,4,6-TCP par BP

**Figure II.9 :** L'effet du temps de contact sur la fixation de 2,4,6-TCP par BD

**Figure II.10 :** Application du modèle de pseudo- ordre 1 à l'adsorption 2,4,6-TCP par BP

**Figure II.11 :** Application du modèle de pseudo- ordre 1 à l'adsorption 2,4,6-TCP par BD

**Figure II.12 :** Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée (BP) et modifiée(BD).

**Figure II.13 :** Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption 2,4,6-TCP par BP et BD

**Figure II.14:** Isothermes d'adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée

**Figure II.15:** Isothermes d'adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite modifiée

**Figure II.16:** Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite purifiée lors de l'adsorption de 2,4,6-TCP, 25, 40 et 55°C. Conditions expérimentales: pH = 2, R= 1g/l, t= 60 min.

**Figure II.17:** Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite modifiée lors de l'adsorption de 2,4,6-TCP, 25, 40 et 55°C. Conditions expérimentales: pH = 2, R= 1g/l, t= 60 min.

**Figure II.19:** Variation du coefficient de distribution en fonction de  $1/T$  de la bentonite purifiée et modifiée

# SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

## *CHAPITRE I : Matériels et Méthodes d'analyse*

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| I.1.Objectif du travail                                           | 1  |
| I.2.date et lieu de travail                                       | 1  |
| I.3 Produits et matériels utilisés                                | 1  |
| I.3.1 Produits chimiques                                          | 1  |
| I.3.2 Les dispositifs expérimentaux                               | 1  |
| I.4.argile utilisée                                               | 2  |
| I.5. Le diméthylsulfoxyde                                         | 2  |
| I.6. Le 2, 4,6-trichlorophénol                                    | 3  |
| I.7.protocole expérimental                                        | 4  |
| I.7.1purification d'argile                                        | 5  |
| I.7.1.1 Sédimentation                                             | 5  |
| I.7.1.2 Décarbonatation du minerai                                | 5  |
| I.7.1.3 Séchage et tamisage                                       | 5  |
| I.7.2.Modification de la bentonite par DMSO                       | 5  |
| I.7.3. Techniques physicochimiques                                | 5  |
| I.7.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)                           | 6  |
| I.7.3.2.spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IFTR)  | 6  |
| I.7.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)                | 7  |
| I.8.Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol                           | 8  |
| I.8.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique de TCP      | 8  |
| I.8.2. Courbe d'étalonnage du 2,4,6TCP                            | 8  |
| I.8.3 Optimisation des Paramètres influencent l'adsorption de TCP | 8  |
| I.8.3.1. Le rapport solide liquide                                | 8  |
| I.8.3.2.Effet de pH                                               | 9  |
| I.8.3.3.Effet de temps de contact                                 | 9  |
| I.8.3.4. Effet de la concentration et la température              | 10 |
| I.9.Etude cinétique                                               | 10 |
| I.9.1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre                   | 10 |
| I.9.2. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre                  | 11 |
| I.9.3.Modèle de la diffusion intra particulaire                   | 11 |
| I.10.Description des isothermes d'adsorption                      | 12 |
| I.11.1.Modèle de Langmuir                                         | 13 |
| I.11.2.Modèle de Freundlich                                       | 13 |
| I.11.3. Isotherme de Sips                                         | 14 |
| I.12. Les grandeurs thermodynamiques                              | 14 |

## *CHAPITRE II : Résultats et discussions*

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| II.1. Caractérisation de la bentonite purifiée et modifiée          | 18 |
| II.1.1 Analyse par FTIR                                             | 18 |
| II.1.2. Analyse par diffraction des rayons X                        | 19 |
| II.1.3. Microscopie électronique à balayage                         | 21 |
| II.2. Adsorption du 2,4,6 TCP par la bentonite purifiée et modifiée | 22 |
| II.2.1.Détermination de la longueur d'onde spécifique               | 22 |
| II.2.2. Courbe d'étalonnage                                         | 23 |
| II.2.3. Rapport solide-liquide                                      | 24 |
| II.2.4. Effet du pH                                                 | 25 |
| II.2.5 Temps de contact                                             | 26 |
| II.2.6. Etude cinétiques                                            | 27 |
| II.2.6.1. Modèle de pseudo premier ordre                            | 27 |
| II.2.6.2. Modèle de pseudo-second ordre                             | 30 |
| II.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire                    | 32 |
| II.3. Isotherme d'adsorption                                        | 34 |
| II.5.Description des isothermes d'adsorption                        | 35 |
| II.4.1. Les modèles d'adsorption                                    | 35 |
| II.4.1.1. Modèle du Langmuir                                        | 35 |
| II.4.1.2. Modèle du Freundlich                                      | 36 |
| II.4.1.4. Modèle de Sips                                            | 37 |
| II.5.les Grandeurs thermodynamiques                                 | 38 |
| Conclusion générale                                                 |    |
| Résumé                                                              |    |

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

# Introduction générale

---

## **Introduction :**

Le problème de la pollution des eaux représente sans aucune doute l'un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel. Celle-ci se définit comme une dégradation de la qualité des eaux [1] causée par les rejets issus de toute la surface du territoire et transmis au milieu aquatique de façon indirecte [2].

Les polluants présents dans l'eau même à des quantités infinitésimales ; modifier sa saveur, sa couleur et son odeur. La rendre impropre à la consommation voire toxique et posent les problèmes les plus difficiles à résoudre [1].

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc. [3].

Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants ; en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents. Leurs petites tailles en conditions naturelles fait que ces minéraux développent de grande surface spécifique, du fait de leurs réactivités vis-à-vis des cations inter-foliaires, du gonflement, de la plasticité, ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. En conséquence ces minéraux sont considérés comme des puits naturels vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques. [4.5]

L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de bentonite ; elle désigne généralement une poudre minérale constituée de la montmorillonite. Dans leurs états naturels la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites interstratifiées avec l'illite et/ou kaolinite et d'autres impuretés.

Dans le but de valoriser les matériaux naturels et d'améliorer leurs propriétés adsorbantes ; les bentonites peuvent aussi acquérir d'autres propriétés par différentes modifications qui peuvent être chimiques ou physiques. [6]

# Introduction générale

---

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour objectif principal de valoriser la bentonite intercalée par le DMSO et de l'appliquée dans le domaine de l'adsorption de trichlorophénol .Ce travail s'article sur deux chapitres

Le premier chapitre explique les différentes techniques de traitement effectué pour la préparation de l'argile. et les différents techniques de caractérisation pour identifier notre matériau, ainsi que les différents paramètres influencent sur l'adsorption de 2, 4,6 TCP. Le deuxième chapitre est consacré à la discussion des résultats.

## Introduction générale

---

### Références bibliographiques :

[1]Eckenfelder WW.1982«Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, techniques et documentation Lavoisier Paris »

[2]Bonnet M.2007«Evaluation des actions de lutte contre la pollution diffuse agricole (curatifs/préventifs) école des hautes études en santé publique ,62p»

[3] DERAFA G.2014 «Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée Application à l'adsorption des colorants cationiques.»

[4] Pedro.1994« les minéraux argileux. Constituant et propriétés du sol édition Masson».

[5]Michel D.2003«Annuaire des minéraux du Canada».

[6]Min- Yu T; Su Hsia, L 2006«Removal of basic dye from water onto pristine and HCL activated montmorillonite in fixed beds.desalination 194-156-165. »

# *CHAPITRE I*

## *MATÉRIELS ET MÉTHODES D'ANALYSES*

**I.1.Objectif du travail :**

Notre but de travail sera focalisé principalement sur la valorisation d'un matériau argileux local, à savoir la bentonite de M'ZILA dans le but de l'utiliser comme adsorbants pour l'élimination du trichlorophénol.

**I.2.date et lieu de travail :**

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoires d'écologie animale et de forestier de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret à partir de 21 janvier au 21 mars 2019.

**I.3 Produits et matériels utilisés****I.3.1 Produits chimiques**

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont :

- Eau distillée
- 2,4,6 trichlorophénol
- Acide chlorhydrique (HCL 0.1N)
- Nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ )
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Diméthylsulfoxyde (DMSO)

**I.3.2 Les dispositifs expérimentaux**

- Eprouvette graduée
- La balance analytique
- Verre de montre
- Spatule
- Seringue
- Bécher
- Cristalliseur
- Etuve
- Barreau magnétique
- Agitateur
- Entonnoir

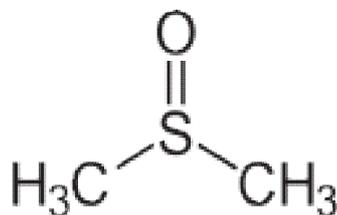
- Fiole jaugée
- Centrifugeuse
- Papier filtre
- Tamis
- pH-mètre : HANNA HI 2211

#### I.4.L'argile utilisée :

L'argile que nous avons utilisée est une bentonite riche en montmorillonite et provenant du Nord-ouest de l'Algérie. La bentonite provient des gisements de M'Zila (Mostaganem). Ce matériau est commercialisé sans additifs par la société BENTAL. C'est une bentonite calcique, de couleur gris clair, dans les sols l'argile se trouve mélangé avec d'autres particules comme les sables, les limons et d'autres (carbonates, composés organiques, des composés minéraux...etc.). La capacité d'échange cationique (CEC) de la bentonite naturelle a été évaluée à 48 meg/ 100 g en appliquant la méthode de titrage par conductimétrie [1].

#### I.5. Le diméthylsulfoxyde :

Le diméthylsulfoxyde noté aussi DMSO est un solvant polaire organosulfuré, aprotique, de formule  $C_2H_6OS$ . Il se présente comme un liquide incolore, qui dissout à la fois des composés polaires et non-polaires, et qui est miscible dans une large gamme de solvants organiques, ainsi que dans l'eau. Il pénètre très facilement et rapidement la peau avant de diffuser dans tout l'organisme, ce qui explique qu'une personne en ayant reçu sur la peau peut ensuite rapidement ressentir un goût d'ail dans la bouche [2]



**Figure I.1** : la structure de Diméthylsulfoxyde

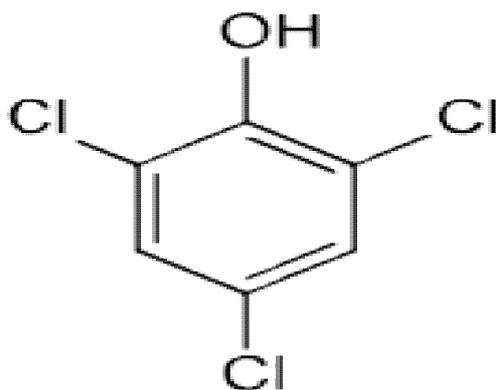
Il aurait été synthétisé pour la première fois en 1866 par le chimiste russe Alexander Zaytsev qui a décrit cette expérience en 1867. Le diméthylsulfoxyde est aujourd'hui un

produit secondaire de l'industrie papetière ; issu de la production de pâte à papier à partir de bois[3].

Le Diméthylsulfoxyde est utilisé en chimie et en pharmaceutique pour sa capacité à solubiliser de nombreux composés organiques, mais également des sels du fait de sa forte polarité [4]. Il est utilisé comme dégraissant industriel [5]

### I.6. Le 2, 4,6-trichlorophénol:

Le 2,4,6-trichlorophénol (noté aussi 2,4,6-TCP) est un chlorophénol de formule brute  $C_6H_3Cl_3O$ . C'est un fongicide utilisé pour la conservation du bois ainsi qu'un intermédiaire dans la synthèse de nombreux composés chimiques. C'est un fongicide qui conserve le bois et un antiseptique plus puissant que le phénol. Il est également utilisé comme intermédiaire dans la fabrication de produits phytosanitaires tel le pentachlorophénol ou le 2,3,4,6-tétrachlorophénol. [6]



**Figure I.2** : la structure de 2, 4,6-trichlorophénol

## I.7. protocole expérimental :

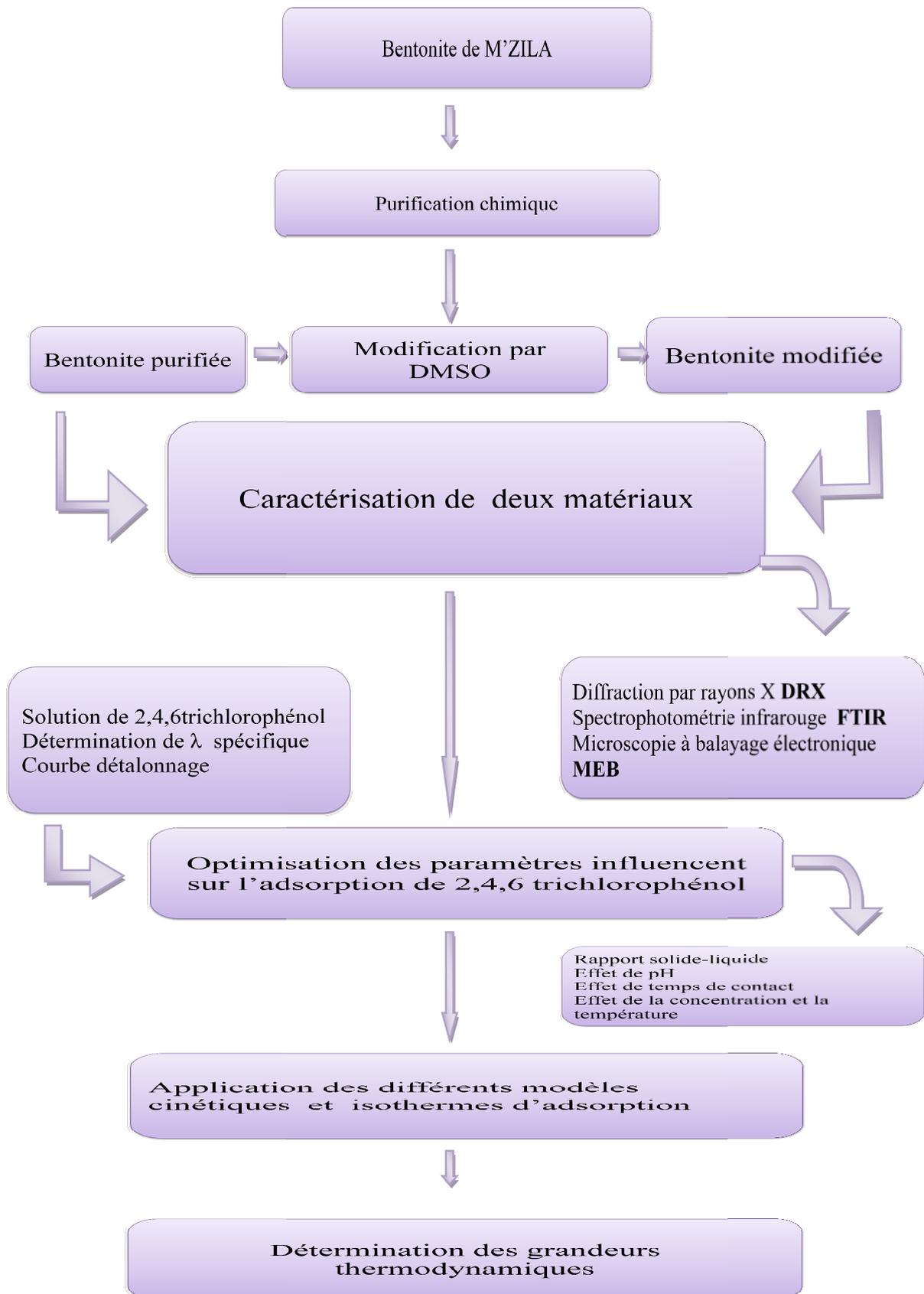


Figure I.3 : Protocole expérimentale

Pour réaliser ce travail, nous avons suivi les démarches suivantes :

### **I.7.1 purification d'argile :**

#### **I.7.1.1 Sédimentation :**

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant entre la taille des particules et leur vitesse de chute dans un liquide donné, et qui permet l'élimination des matières solubles dans l'eau.

10 g d'argile sont dispersés dans 500ml d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 15 min à température ambiante. Après décantation 24 heures, la partie surnageant est filtrée puis séchée à 80°C. Le produit obtenu est broyé au mortier

#### **I.7.1.2 Décarbonatation du minerai :**

10g d'argile en poudre est attaquée par de l'acide chlorhydrique HCl 0,1N (250 ml) pendant 4 heures. Après filtration, on lave par l'eau distillée.

Le but de ce traitement est de dissoudre les carbonates les oxydes et les hydroxydes qui relient les cristaux argileux entre eux.

#### **I.7.1.3 Séchage et tamisage :**

On récupère notre argile et on la met dans un mortier et broyer après on le met dans le tamis de 0.2 mm

### **I.7.2.Modification de la bentonite par DMSO :**

Pour modifier la montmorillonite nous avons procédé comme suit [7,8]:

- On prend 4mg de l'argile purifiée avec 54 ml de DMSO.
- Agitation pendant 80 heures à température ambiante.
- Centrifugation pendant 10 min (4500tours /min).
- Séchage à 60°C pendant 24heures, broyage et tamisage à 106µm.

**I.7.3. Techniques physicochimiques :**

A l'issue de toute synthèse, la caractérisation physico-chimique se révèle nécessaire. Nous avons utilisé essentiellement la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage.

**I.7.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) :**

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques. Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{I.1})$$

Avec

$\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau incident.

$\theta$ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

$d$ : la distance réticulaire entre les plans diffractant.

À partir de cette relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances inter-réticulaires de la famille de plans {hkl} qui diffractent ces rayons, on peut calculer les distances inter-foliaires  $d_{001}$  et les plans hkl correspondants.

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X à poudre [9.10].

**I.7.3.2. spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IFTR) :**

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales.

Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types :

- L'élongation avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement électromagnétique. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance.

Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou greffées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental [11.12.13].

#### **1.7.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La microscopie électronique à balayage, M.E.B., est l'une des méthodes d'observation et d'analyse les plus utilisées en géologie, science des matériaux et biologie. Elle a permis, du fait de la profondeur de champ exploré, l'observation du relief d'échantillon massif. Les microscopes électroniques à balayage ne fournissent pas, comme les microscopes électroniques à transmission, une image simultanée de l'ensemble du champ. Ils la forment, point par point, en balayant, le champ, par un pinceau d'électrons très fin. Pratiquement, en microscopie par transmission (A), un objectif forme sur l'objet une image très fine, de l'ordre de 0,2 nm, du faisceau d'électrons. Des bobines défléctrices assurent la déviation périodique du faisceau dans deux directions perpendiculaires, pour que ce spot électronique balaie la partie observée de l'objet. Les électrons transmis, soumis à l'action de nouvelles bobines défléctrices, sont orientés vers un multiplicateur d'électrons ou une surface photosensible, émettrice de photons transmis par un guide d'onde à un photomultiplicateur. L'intensité du signal de ce récepteur est adressée à un moniteur à balayage synchrone de celui du faisceau d'électrons. Ce type d'instrument est plus répandu dans sa version travaillant en microscopie par réflexion (B)

Les images produites sont formées par les électrons secondaires, émis par l'objet au cours des bombardements par le faisceau d'électrons incidents. Il est aussi possible de recueillir

d'autres types d'information et de former des images dues à la rétrodiffusion des électrons, dans une direction donnée, ou à leur absorption. Il est de même possible d'analyser le rayonnement X, émis par l'échantillon, ou de détecter le rayonnement photonique ou infrarouge émis par l'échantillon, bombardé par le faisceau d'électrons. La tension d'accélération des électrons incidents est réglable entre 100 V et 30 kV, environ, pour répondre aux différents types d'analyse [14].

### **I.8. Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol :**

#### **1.8.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique de TCP :**

Pour une bonne adsorption du TCP, il faut déterminer la longueur d'onde spécifique qui correspond à l'absorbance maximale. Pour cela une solution de (10g/l) de TCP sera soumise à un balayage entre 180 nm et 300nm.

#### **1.8.2. Courbe d'étalonnage du 2,4,6 TCP :**

Pour tracer la courbe d'étalonnage de 2,4,6 TCP, on a préparé des solutions de 1, 2,3, 4, 5 et 6 mg/l de ce polluant. On mesure par la suite, la variation de la densité optique en fonction de la concentration de ces solutions et cela à 294nm

#### **1.8.3 Optimisation des Paramètres influencent l'adsorption de TCP :**

##### **1.8.3.1. Le rapport solide liquide :**

Les différentes masses de l'adsorbant utilisé a pour objet d'étudier l'effet de ce paramètre sur le processus d'adsorption du trichlorophénol sur le matériau argileux utilisé, pour cela une série d'expérience a été réalisée à différentes masses (20, 40, 80, 120, et 160 mg) et avec un volume  $V= 20$  ml de la solution du TCP de concentration 40 mg/l à pH=2

La suspension est mise sous agitation à une vitesse d'agitation constante pendant deux heures et avec une température constante (25°C).suivi par une centrifugation 05min/1000tr. Le surnageant est analysé par UV- visible.

$$R(S/L)=m/V \dots\dots\dots(L2)$$

On trace le graphe qui représente la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  (mg/g)

en fonction du rapport solide-liquide. La quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  (mg/g) est déterminée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) * V / m \dots \dots \dots (I.3)$$

$Q_e$  : quantité adsorbée a l'équilibre

$C_i$  : la concentration initiale

$C_e$  : la concentration à l'équilibre

$V$  : le volume

$m$  : la masse d'argile

### **I.8.3.2.Effet de pH :**

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats minéraux, Le potentiel de charges de surface des adsorbants, le comportement de l'adsorbat et le mécanisme d'interaction avec adsorbant utilisé changent selon le pH de la solution.

Pour mieux comprendre les études d'adsorption des différents types de l'argile, il est nécessaire de déterminer le meilleur pH qui favorise l'adsorption du TCP.

Les pH acides et basiques obtenus sont justifiés par l'addition de HCl(0,1N) pour acidifier ou de NaOH(0,1N) pour basifier. Dans une série de flacons nous introduisons une masse constante (20mg) de chaque adsorbant argileux, nous ajoutons le même volume (20ml) de solution de TCP de même concentration (40mg/l) et de pH différent (2, 4, 6,8et10). Ces flacons sont placés dans un bain marri secoueur à une température constante (25°C) pendant deux heures. Par la suite le contenu des différents flacons est centrifugé (5min/2000tr) et le surnageant est analysé par UV- visible.

### **I.8.3.3.Effet de temps de contact :**

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat, alors l'étude cinétique de processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable, il donne des information sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant) .

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation:

$$Q_t = (C_0 - C_t) * V / m \dots \dots \dots (I.4)$$

Des essais d'adsorption ont été réalisés pour différents temps de contact de 1 min à 2h pour la détermination du temps correspondant à l'équilibre d'adsorption.

Les conditions fixées pour l'étude ce paramètre sont : température ambiante de 25°C, R(S/L) égal à 1, pH =2.

#### **I.8.3.4. Effet de la concentration et la température :**

L'étude de l'effet de la concentration initiale du TCP et la température sur l'adsorption a été réalisée sous les conditions suivantes:

20mg de bentonite purifiée ou modifiée sont dispersés dans 20 ml du 2, 4,6-TCP à des concentrations allant de 10 à 400mg/l, pendant 60min et à pH=2et cela à des températures (25°C, 40°C et 55°C).

#### **I.9.Etude cinétique :**

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée  $Q_t$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$ [15].

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit:

##### **I.9.1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre :**

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$dQ_t / dt = k_1 (Q_e - Q_t) \dots \dots \dots (I.5)$$

Avec

$k_1$  la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [ $\text{min}^{-1}$ ],

$Q_t$  et  $Q_e$  les capacités d'adsorption à l'instant  $t$  [mg d'adsorbat / g d'adsorbant] et à l'équilibre [mg

d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement.

L'intégration de l'équation donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_2 t \dots \dots \dots (I.6)$$

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps est une droite de pente  $k_1/2,303$

### I.9.2. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre :

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimie-sorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide[16]. Il est représenté par la formule suivante :

$$dQ_t / dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \dots \dots \dots (I.7)$$

Avec

$k_2$  la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [ $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ],  $q_t$  et  $q_e$  les capacités d'adsorption à l'instant  $t$  [ $mg$  d'adsorbat /  $g$  d'adsorbant]) et à l'équilibre [ $mg$  d'adsorbat /  $g$  d'adsorbant], respectivement. L'intégration de l'équation donne :

$$t = 1 + 1t$$

$$t / Q_t = (1 / k_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \dots \dots \dots (I.8)$$

Où

$k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ( $/mg \cdot min$ )

La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , à  $t \rightarrow 0$  est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \dots \dots \dots (I.9)$$

$h$ ,  $Q_e$  et  $k_2$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $t / Q_t$  en fonction de  $t$

### I.9.3. Modèle de la diffusion intra particulaire :

Généralement il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux, comme il est déjà mentionné et qui sont les suivantes:

- 1- le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- 2- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- 3- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les

micros et macros pores;

4- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris (1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif, où ils ont montré que la concentration en adsorbat ( $C_t$ ) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ( $t^{1/2}$ ), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse ( $k_{int}$ )[17].

Le modèle de diffusion intraparticulaire est représenté par l'équation suivante:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + I \dots \dots \dots (I.10)$$

Avec

$k_{int}$  la constante de la diffusion intraparticulaire en ( $mg/g \text{ min}^{1/2}$ ), elle est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

#### I.10. Description des isothermes d'adsorption :

Une grande partie des études d'adsorption d'un polluant sur un matériau naturel s'effectue à l'aide d'« isothermes d'adsorption ». Ceux-ci sont des représentations graphiques des résultats expérimentaux à une température donnée, reliant la quantité de produit adsorbée par une masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption, donc on peut dire que l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et adsorbat[18].

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation:

$$Q_e = (C_0 - C) \cdot V / m \dots \dots (I.11)$$

Avec

$C_0$ : concentration initial en ( $mg/l$ ).

$C_e$ : concentration du surnageant à l'équilibre en ( $mg/l$ ).

$C_t$ : concentration du surnageant à l'instant  $t$  en ( $mg/l$ ).

$m$ : masse d'argile introduite en ( $g$ ).

$V$ : Volume total de l'échantillon en  $L$ .

**Q<sub>e</sub>**: Quantité de polluant par unité de masse de l'argile en (mg/g).

### I.11.1. Modèle de Langmuir :

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (1918) et dont les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée ( $Q_m$ ), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées[19].

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots(I.12)$$

Avec :

**Q<sub>e</sub>** : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

**Q<sub>m</sub>** : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre (mg/L).

**K<sub>L</sub>** : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

### I.11.2. Modèle de Freundlich :

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres ( $K_f$  et  $n$ ) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées[20]. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \dots(I.13)$$

**Q<sub>e</sub>** : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/L).

$K_F$  : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g).

$n$  : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

### I.11.3. Isotherme de Sips :

L'isotherme de Sips est une combinaison des isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle a l'avantage de réduire l'isotherme de Freundlich aux basses pressions et se rapproche de la capacité à former une monocouche à hautes pressions, similaire à l'isotherme de Langmuir.

Afin de résoudre le problème de l'augmentation continue de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration relativement à l'équation de Freundlich, Sipsa proposé de modifier de cette équation. Mais il a une limite finie lorsque la concentration est suffisamment élevée. L'équation est la suivante :

$$Q_e = Q_{\max} \cdot K_s \cdot C_e^{1/n} / (1 + K_s \cdot C_e^{1/n}) \dots (I.14)$$

Avec :

$K_s$  : constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

$n$  : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption (pour  $n=1$  cette équation renvoie au modèle de Langmuir).

### I.12. Les grandeurs thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots (I.15)$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpie que ( $\Delta H$ ) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la

surface adsorbante, et un terme entropique ( $\Delta S$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface [21].

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van'tHoff :

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \dots (I.16)$$

Avec :

**$K_d$**  : coefficient de distribution.

**$\Delta H$**  : enthalpie (joule/mole).

**$\Delta S$**  : entropie (joule/mole K).

**$T$**  : température absolue (k).

**$R$**  : constante des gaz parfaits (8,314 joule/mole.K).

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbé à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :  **$K_d = Q_e/C_e$**

**Références bibliographiques :**

- [1]. Kathrin-Maria Roy, «Sulfones and Sulfoxides, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry» 2002
- [2] N.Mahrez et al , improving of the adsorption capacity of halloysite nanotube intercalated with dimethylsulfoxid ,article (2015).
- [3].Kathrin-Maria Roy, «*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*,Sulfones and Sulfoxides, Wiley-VCH Verlag» 2000
- [4]. Michael E.Weiser et MichealBerglund. «Atomic weights of the éléments». 2007
- [5]. Fatiadi AJ; « Environ Inter». 1984
- [6]. Pekari K et al; «Int ArchOccup Environ Health». 1991
- [7]. Agramunt C et al; « Organohalogen Compounds ».2004
- [8]. Bradman A et al; « Environ Health ». 2003
- [9]. K. M. Novak, *Drug Facts and Comparisons*, St. Louis, Missouri, «Wolters Kluwer Health», 2002
- [10] A. Anliker.1979 « Ecotoxicology of dye stuffs A joint effort by industry. Ecotoxicol.Environ.Safety, vol 3, pp 59-74 ».
- [11] « DEPA (Danish Environmental Protection Agency), 2000, Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes ».  
Masson ».
- [12] Michel D.2003 « Annuaire des minéraux du Canada  
».
- [13] Aipea.1996 « Association Internationale Pour l'Etude des Argiles.  
Newsletter n°32. February ».
- [14] Jean Cos. et Guy sanglera.1981 « Cours pratiques de mécanique des sols.  
3eme édition.
- [15] G. Sposito, D. Grasso.1999 « Surfactant Science Séries, 85, 207-249  
».
- [16] M. Deribere, A. Esme.1943 « La Bentonite, Dunod », Edition2
- [17]BrindleyG.W.and G Brawn.1980«crystal structure of clay minéraux and their

identification mineralogical society monograph .london.»

[18]Guinier .A.1964« théorie et technique de la radiocristallographie .Dunned. Paris »

[19] A.Fina.H.C.L.Abbenhuis .2006«poymer degradation and stability»

[20]Tomas .N.W.2008«The physics of selecting ball clay ceramic .Forum international»

[21]Faemer V.C.1974«The infrared sector mineralogical society. monograph. london

# *CHAPITRE II*

*RESULTATS ET*

*DISCUSSIONS*

**II.1. Caractérisation de la bentonite purifiée et modifiée :****II.1.1 Analyse par FTIR:**

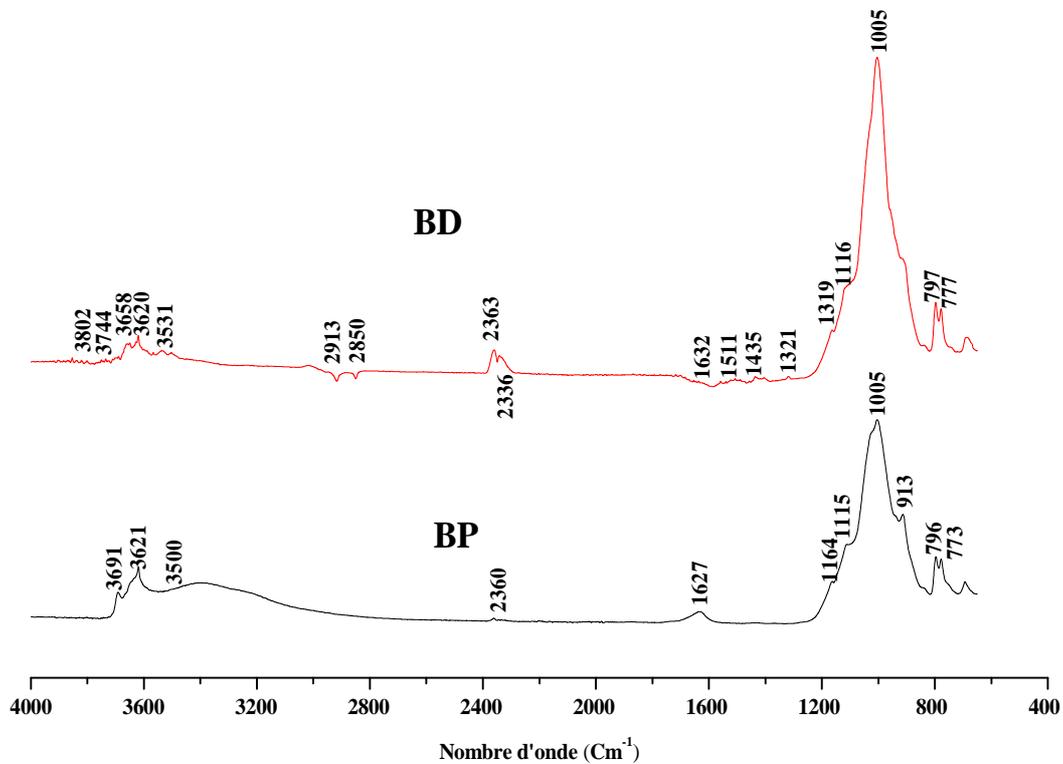
Les spectres FTIR des deux échantillons sont présentés sur la figure II.1. Le spectre de la bentonite met en évidence deux bandes dans la région  $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ .

Cette région est particulièrement reliée aux vibrations d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles. La bande à  $3691\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations  $\text{-OH}$  de la surface interne. La bande à  $3621\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation des hydroxyles internes [1]. L'eau interfoliaire est représentée par la bande à  $3550\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1627\text{ cm}^{-1}$  est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée [2], tandis que celle à  $1115\text{ cm}^{-1}$  est due au mode stretching de Si-O apical. Les bandes entre  $1005$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations Si-O-Si, Al-OH et OH. Les bandes observées à  $2899$  et  $2337\text{ cm}^{-1}$  sont dues à la présence de calcite et de quartz, respectivement [3]. La présence de ces deux minéraux a aussi été mise en évidence par diffraction des rayons X. Ce résultat n'est pas étonnant, étant donné que la majorité des argiles contiennent du quartz à l'état de traces [3]. La présence de quartz dans tous les échantillons a été confirmée par le doublet autour de  $800$  et  $773\text{ cm}^{-1}$ .

Lorsque la bentonite est intercalée avec DMSO, des changements significatifs se produisent dans les spectres vibratoires. La réaction d'intercalation détruit la liaison hydrogène inhérente du matériau de départ et souligne de nouvelles liaisons, ce qui modifie l'intensité et l'emplacement des bandes caractéristiques des groupes hydroxyle de la surface interne. Sur la base de la disparition de la bande à  $3691\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition de trois bandes à  $3802$ ,  $3774$  et  $3658\text{ cm}^{-1}$ .

Nous pouvons affirmer que  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  interagit avec les hydroxyles de la surface interne de l'argile, à travers de nouvelles liaisons hydrogène avec les groupes S = O. Comme prévu, la bande à  $3620\text{ cm}^{-1}$  n'est pas affectée de manière significative. Puisque les groupes OH correspondants sont situés entre les feuilles tétraédriques et octaédriques, ils ne sont pas perturbés par le processus d'intercalation. La bande à  $3531\text{ cm}^{-1}$  est également la conséquence de la formation de la liaison hydrogène entre l'hydrogène de l'eau et les paires d'électrons isolés sur l'atome de soufre dans le DMSO [4]; l'eau étant présente à l'origine dans la montmorillonite avant l'intercalation (Figure 2, spectre BP, bandes à  $3500$  et  $1664\text{ cm}^{-1}$ ). La présence de DMSO intercalaire est également mise en évidence par les vibrations d'étirement asymétriques ( $\nu_a\text{ CH}_3$ ) et symétriques ( $\nu_s\text{ CH}_3$ ) du

C-H du groupe méthyle à 2913 et 2850  $\text{cm}^{-1}$ s  $\text{CH}_3$ ), respectivement. Les bandes entre 1511 et 1321  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à  $\delta_{\text{as}}$  comme  $\text{CH}_3$  et  $\delta_{\text{s}}\text{CH}$ . [5].

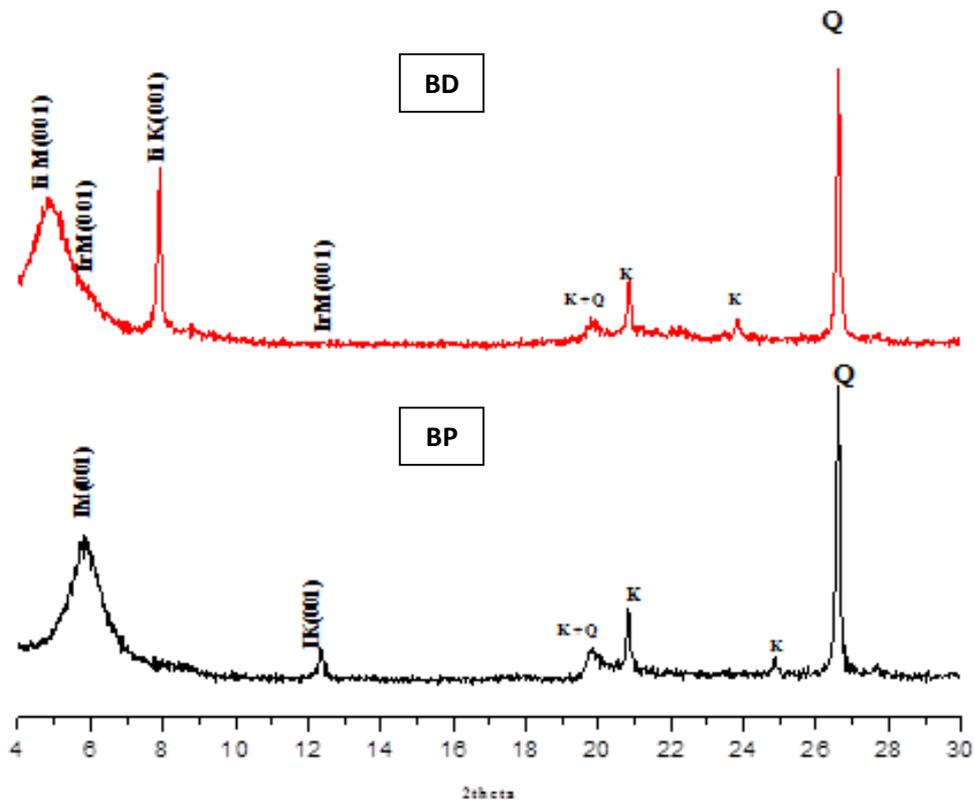


**Figure II.1:** Spectres FTIR de la bentonite purifiée et traitée chimiquement

### II.1.2. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse minéralogique de la montmorillonite purifiée et modifiée, a été réalisée par diffraction de rayons X. L'appareil consiste en un diffractomètre de type Brukerphaser 2, utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha$ , de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ nm}$ , fonctionnant à 40 kV et 25 mA. Les données DRX ont été recueillies sur un intervalle de  $2\theta$  allant de 5 à 30°.

Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la figure II.2. Le spectre DRX du matériau de départ (figure II.2(A)), BP, montre une intensité importante à  $2\theta = 5,887^\circ$ , qui correspond à la distance interarticulaire du plan (001) qui est égale à 15 Å caractéristique de montmorillonite [6]. D'autres pics relatifs à la kaolinite sont observés à  $2\theta$  égal à 12,33, 19,803 et à 23,094° qui correspondent aux plans réticulaires (011), (020) et (0-21) respectivement. Les pics remarquables à  $2\theta$  égale à 20,827 et 26,594° sont caractéristiques du quartz.



**Figure II.2 :** Spectre DRX de la bentonite purifiée et modifiée

Le traitement chimique par DMSO a provoqué un changement considérable au sein de notre argile. Effectivement, la diffraction des rayons X montre une augmentation l'espacement basal de la réflexion des plans réticulaires 001 de la montmorillonite et de la kaolinite, de 15,05Å à 18,34 et de 7,20 à 11,20Å respectivement. Cette augmentation de la distance basale est due à l'intercalation du DMSO dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite et la kaolinite de notre argile. Pour calculer le taux d'intercalation, nous avons utilisé la relation de Wiewióra et Brindley[7] qui est donnée par l'équation suivante:

$$IR = \frac{I_{i001}}{(I_{i001} + I_{r001})}$$

Avec  $I_{i001}$  se réfère à la première réflexion de la phase intercalée et  $I_{r001}$  est la réflexion résiduelle (0 0 1) dans l'intercalaire.

Avec un taux d'intercalation de 71,66% pour la montmorillonite et de 94,61% pour la kaolinite, on peut dire que notre argile est facilement intercalée par rapport aux autres kaolinites. En effet, Mbey et al. [8] ont trouvé un ratio de 62,4% pour l'intercalation de DMSO dans une kaolinite camerounaise. Zhang et Xu [9] ont atteint un taux d'intercalation de 80% lors de la préparation de composite kaolinite / DMSO sous rayonnement micro-ondes activé

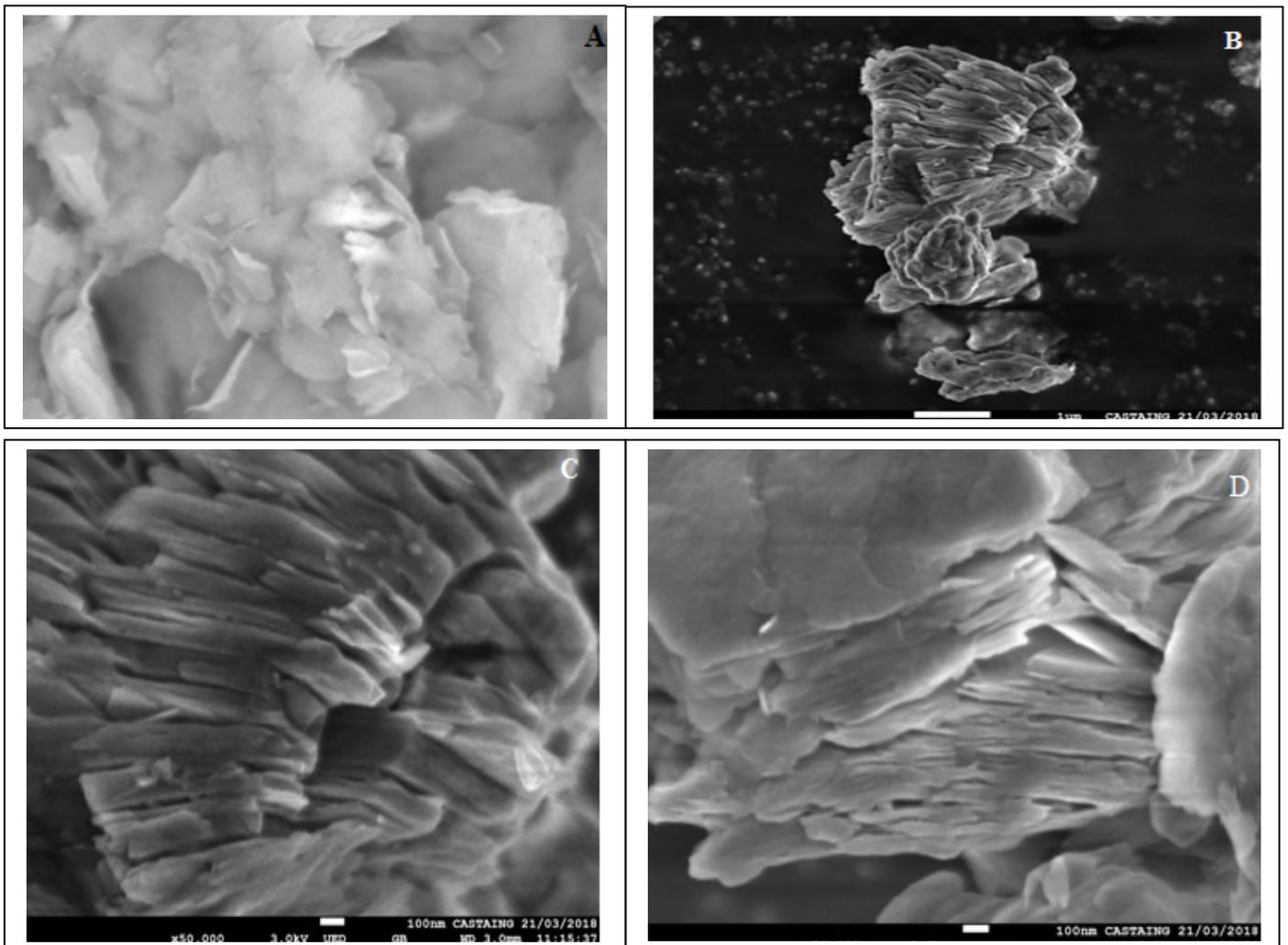
### II.1.3. Microscopie électronique à balayage

L'analyse morphologique de la bentonite purifiée et modifiée est réalisée par un microscope électronique à balayage JSM-7200F à canon à effet de champ (Schottky).

Les images réalisées par le microscope électronique à balayage (M.EB) de BP et BD (nanocomposite) sont présentées sur la figure II.3. La figure (II.3.A) montre la présence des agrégats hétérogènes de forme et de taille différente. Il apparaît que ces grains constituent un empilement de feuillets représentant vraisemblablement les couches argileuses [10].

Les figures II.3.B, II.3.C et II.3.D, montrent qu'il y a un réarrangement des feuillets de l'argile.

Il est clair que l'argile s'est intercalée avec succès avec DMSO, il y a intercalation homogène entre les particules d'argile et les molécules du diméthyle-sulfoxyde conduisant ainsi à la formation de nanocomposites.

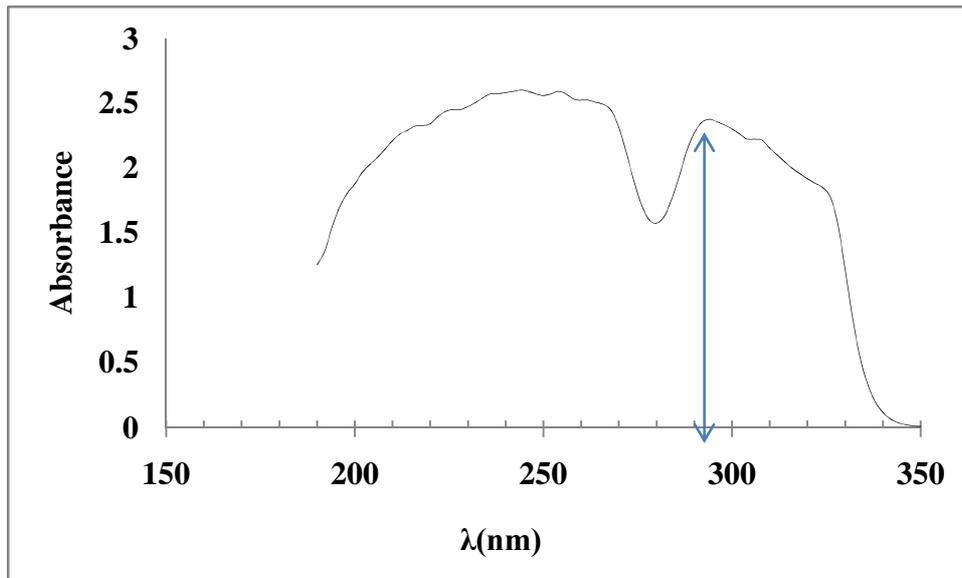


**Figure II.3 :** Photo M.E.B de la bentonite purifiée et modifiée

## II.2. Adsorption du 2,4,6 TCP par la bentonite purifiée et modifiée

### II.2.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique :

Afin de déterminer la longueur spécifique du 2,4,6 TCP, une solution (10g/l) de BT a été soumise à un balayage entre 500 nm et 700nm. La figure II.4, montre l'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde. Cette figure a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 580 nm.



**Figure II.4:** l'évolution de l'absorbance du 2,4,6-TCP en fonction de la longueur d'onde

### II.2.2. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage montre l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du 2,4,6-TCP, qui est représentée dans la figure II.5

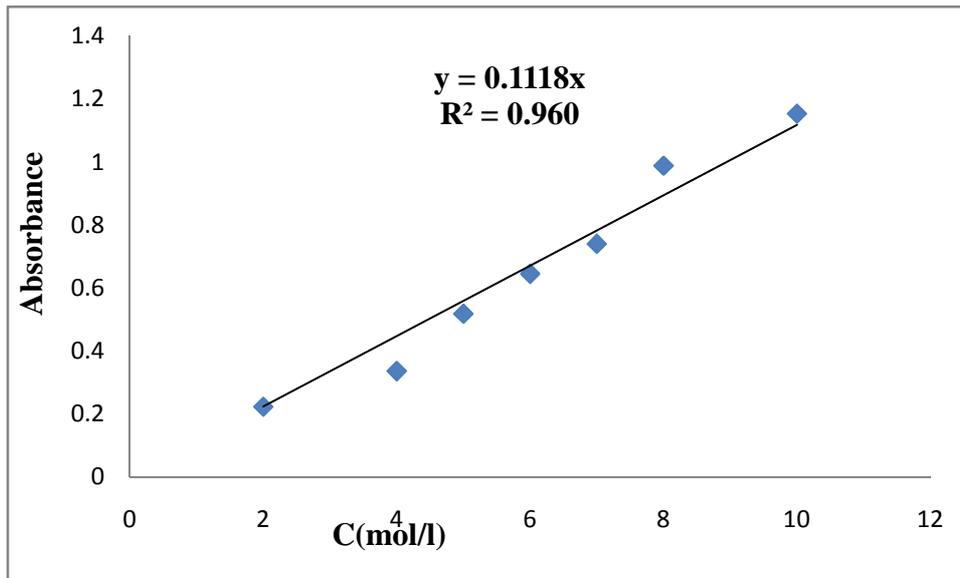
Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du 2,4,6-TCP avec un coefficient de corrélation égale à  $R^2 = 0,96$  et cela suivant l'équation ci-dessous :

$$Y = 0,1118 X$$

Où :

Y : Absorbance à  $\lambda = 294$  nm.

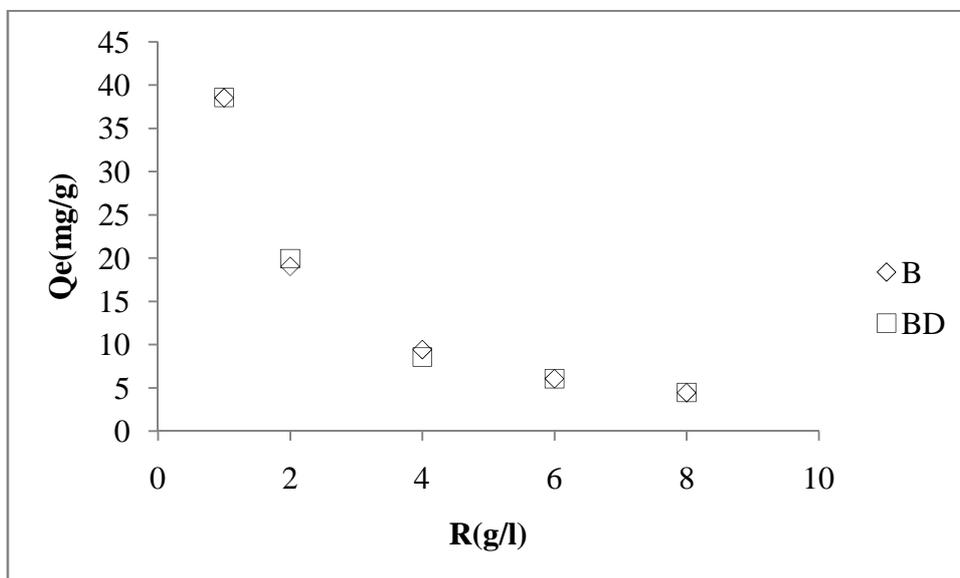
X : Concentration 2,4,6-TCP en mg/l.



**Figure II.5:** Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du 2,4,6-TCP

### II.2.3. Rapport solide-liquide :

La figure II.5, reflète l'évolution de la quantité du 2,4,6-TCP adsorbée à l'équilibre,  $Q_e$ , exprimé en (mg) de 2,4,6-TCP par (g) d'argile) en fonction de la concentration d'argile en g/l.



**Figure II.6 :** L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de 2,4,6-TCP par Bentonite purifiée et modifiée

**Conditions :** V=20 ml, C= 40ml, T= 25°C, t= 2H

D'après la figure II.6, on remarque, une diminution de la quantité du 2,4,6-TCP adsorbée à l'équilibre au fur et à mesure que la concentration solide/solution augmente, et cela pour l'ensemble des échantillons. La meilleure quantité adsorbée à l'équilibre,  $Q_e$ , est observée pour un rapport égal à 1. Ceci peut être expliqué par les hypothèses suivantes :

- 1- Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de polluant est faible, les cations du 2,4,6TCP peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du 2,4,6TCP ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement;
- 2- Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant [11].

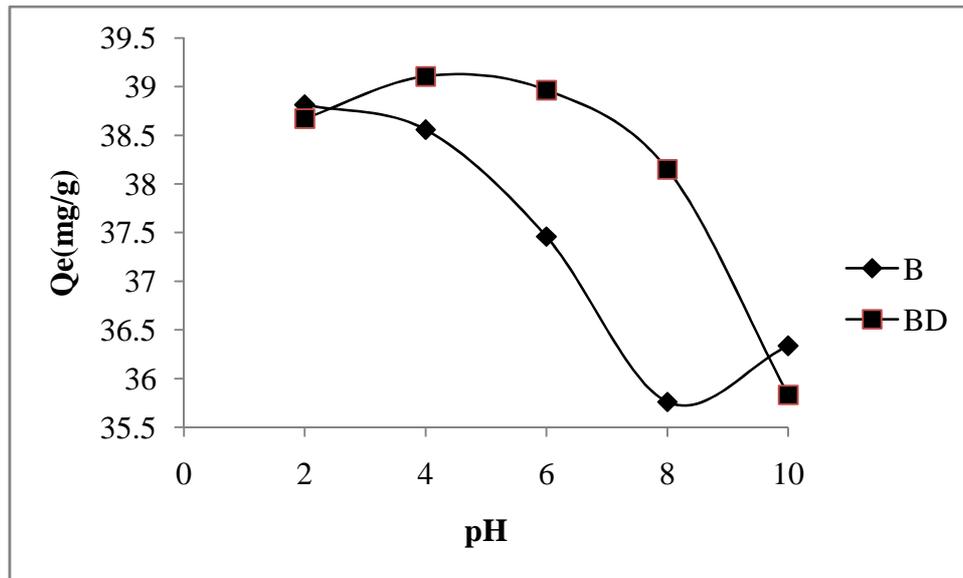
#### **II.2.4. Effet du pH :**

Le pH est un des paramètres les plus critiques qui peut avoir une incidence sur l'étendue de l'adsorption, car il influe sur l'adsorbat en solution, ainsi que les propriétés de la surface de l'adsorbant [12] [13].

Nous avons examiné l'influence du pH pour des valeurs comprises entre 2 et 10. Pour cela, 20 mg d'adsorbant sont introduits dans 20 ml de solution de 2,4,6-TCP à une concentration initiale égale à 40mg/l . La (figure II.7) met évidence l'évolution de la quantité du 2,4,6-TCP adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  (m/g) en fonction du pH par BP et BD.

D'après la figure II.7, on peut remarquer que la plus grande capacité d'adsorption est observée pour un pH égal à 2. Des résultats similaires ont été observé lors de l'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol par une halloysite modifiée [14] .

Le 2,4,6-TCP est anionique et son degré de dissociation dépend du pH de la solution. Par conséquent, le TCP a tendance à être adsorbé à la surface d'un solide chargé positivement dans un milieu acide.

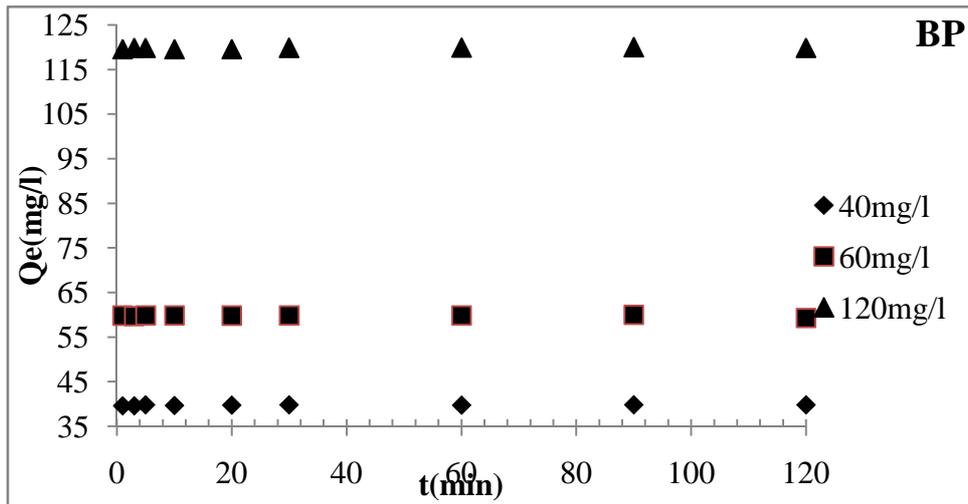


**Figure II.7 :** Effet du pH sur l'adsorption du 2,4,6-TCP par BP et BD  
**Conditions** ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0 = 40 \text{ mg/l}$ ,  $R \text{ s/l} = 1$ ).

Par ailleurs, le 2,4,6-TCP est un composé organique hydrophobe ionisable avec un  $pK_a$  égal à 6,15. Par conséquent, le 2,4,6-TCP est neutre, sous sa forme non dissociée, à un pH inférieur à 6,15 et il est anionique lorsque le pH est supérieur à 6,15 [15]. Lorsque le pH de la solution dépasse la valeur de 6,15, la force de répulsion électrostatique, entre l'anion chlorophénolate chargé négativement et le site de surface chargé négativement du matériau de biomasse, ou entre les anions chlorophénolate-chlorophénolate, conduit à une capacité d'adsorption réduite [16].

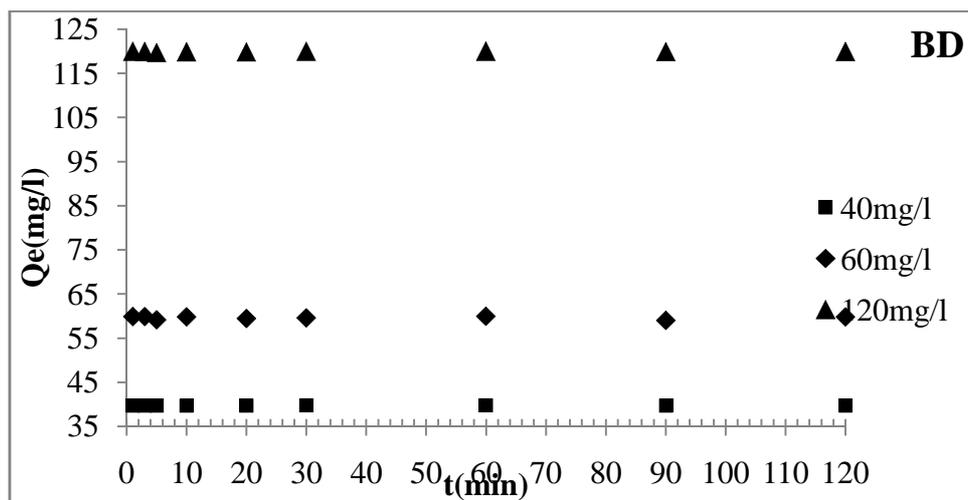
### II.2.5 Temps de contact :

Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé est d'une importance significative pour une application pratique dans le procédé de traitement des eaux usées. L'évolution de la quantité du 2,4,6-TCP adsorbée, par la bentonite purifiée et modifiée, en fonction du temps d'agitation sont représentées sur les figures II.8 et II.9 et cela à différentes concentrations initiales de ce polluant (40, 60 et 120 mg/l) .



**Figure II.8 :** L'effet du temps de contact sur la fixation de 2,4,6-TCP par BP .

**Conditions :** V=20ml, R( S /L)=1, T=25°C, pH=2 ,



**Figure II.9 :** L'effet du temps de contact sur la fixation de 2,4,6-TCP par BD

**Conditions :** V=20ml, R( S /L)=1, T=25°C, pH=2 ,

D'après le cheminement de la courbe, on observe une augmentation rapide de la quantité adsorbée du 2,4,6-trichlorophénol dans les premières minutes et cela l'ensemble des matériaux et quelle que soit la concentration initiale. Par la suite, la variation n'est plus significative. Le temps d'équilibre est de 60 minutes pour l'ensemble des échantillons.

**II.2.6. Etude cinétiques :**

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique...), nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux. Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature sont appliqués, dans le but de décrire le phénomène de transport de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant.

Trois modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption : le pseudo-premier-ordre, le pseudo-second-ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire et cela pour des concentrations initiales égales à 40, 60 et 120mg/l du 2,4,6-TCP par BP et BD. La conformité entre les résultats expérimentaux et le modèle appliqué est exprimée en fonction du facteur de corrélation empirique  $R^2$  et l'erreur relative moyenne. Un facteur de corrélation relativement élevé (proche de l'unité) et une l'erreur relative moyenne faible indiquent que le modèle décrit bien les résultats empiriques.

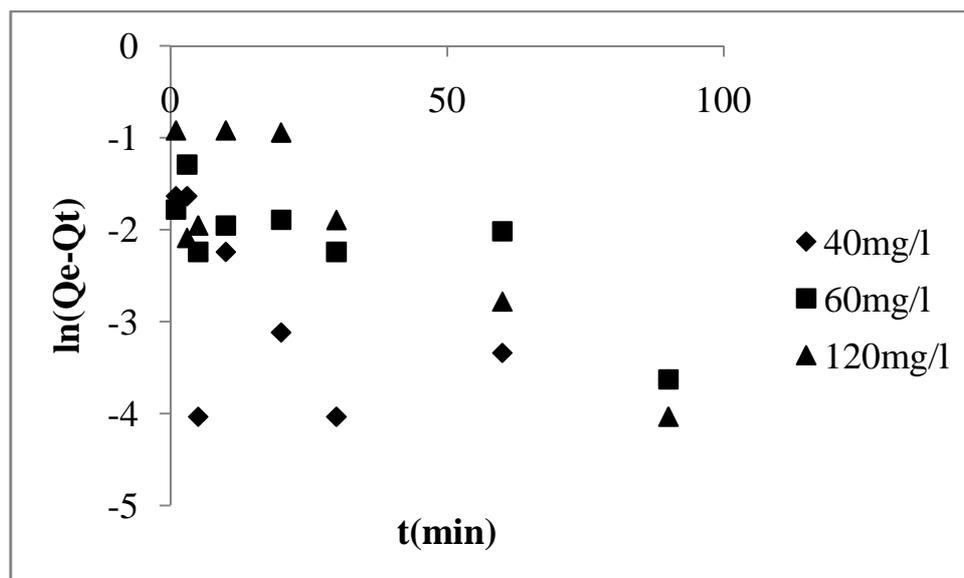
**II.2.6.1. Modèle de pseudo premier ordre :**

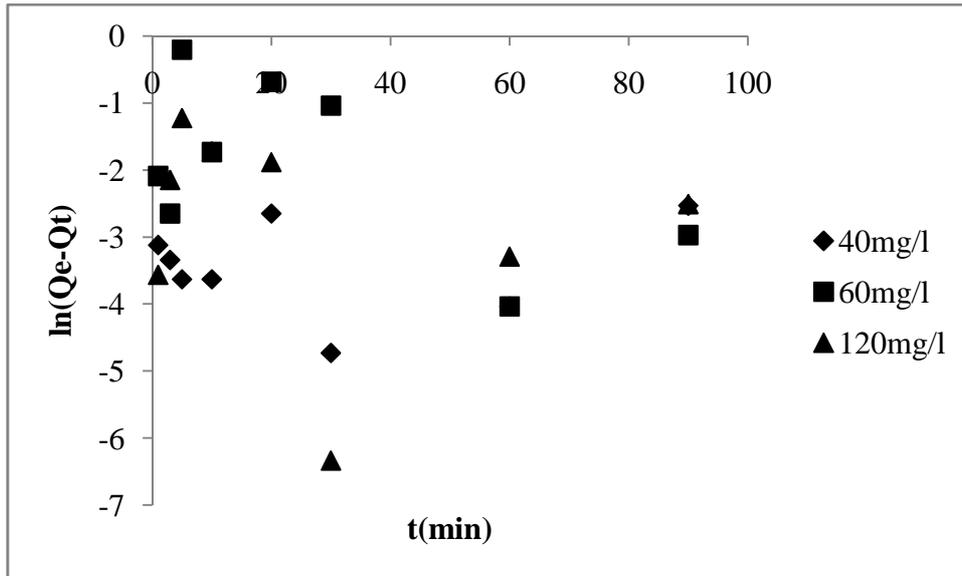
Ce modèle a été utilisé dans le but d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel. D'après nos résultats le modèle n'est pas en bonne adéquation, car au lieu d'avoir des droites nous avons obtenu des courbes pour BP et BD (figures II.10 et II.11).

Les paramètres du modèle pseudo-premier ordre pour la bentonite purifiée (BP) et modifiée (BD) sont représentés dans le tableau suivant.

**Tableau II.1:** Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre.

| Adsorbant | $C_0$ (mg/l) | $Q_{e_{exp}}$<br>(mg/g) | $Q_{e_{cal}}$<br>(mg/g) | $K$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ) | $R^2$ | ERM%  |
|-----------|--------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------|-------|
| BP        | 40           | 39,84                   | 0,079                   | /                              | 0,251 | 6,13  |
|           | 60           | 59,99                   | 0,189                   | /                              | 0,617 | /     |
|           | 120          | 119,84                  | 0,316                   | /                              | 0,729 | /     |
| BDP       | 40           | 39,73                   | 0,028                   | 0,003                          | 0,024 | 99,99 |
|           | 60           | 59,86                   | 0,270                   | /                              | 0,318 | /     |
|           | 120          | 119,99                  | 0,074                   | /                              | 0,031 | 99,98 |

**Figure II.10 :** Application du modèle de pseudo- ordre 1 à l'adsorption 2,4,6-TCP par BP

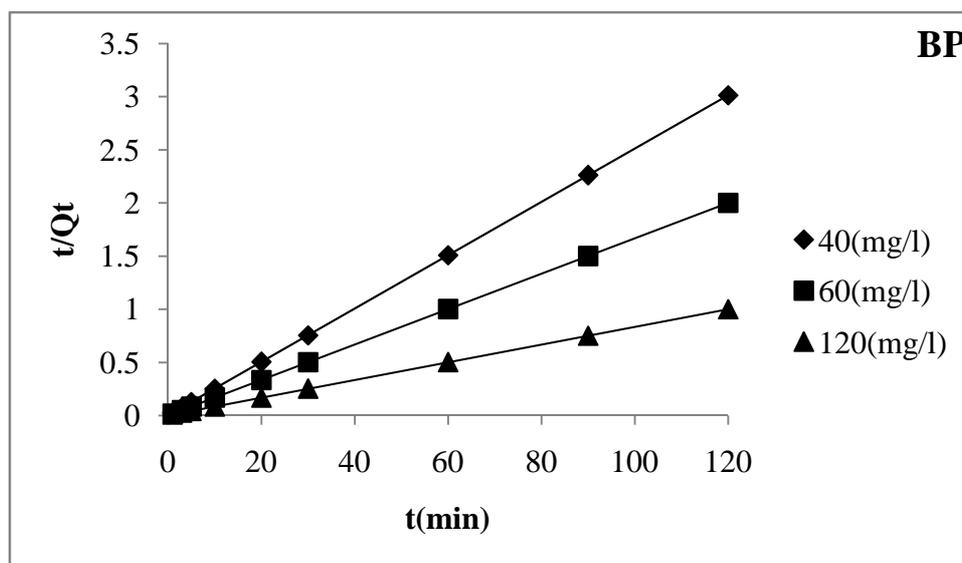


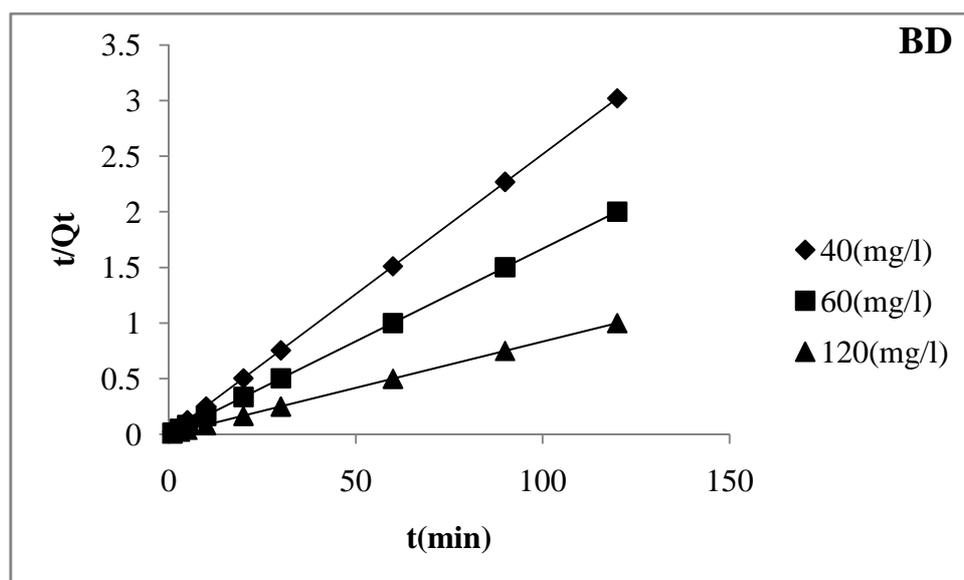
**Figure II.11 :** Application du modèle de pseudo- ordre 1 à l’adsorption 2,4,6-TCP par BD

Les valeurs consignées sur les tableaux confirment la non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales,  $Q_{eexp}$ , et calculées,  $Q_{ecal}$ . En plus les coefficients de détermination sont très faibles et l’erreur relative moyenne élevée.

**II.2.6.2. Modèle de pseudo-second ordre :**

Les paramètres de linéarisation du modèle de pseudo second-ordre figurent dans le tableau II.2 et sur la figure II.12





**Figure II.12 :** Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée (BP) et modifiée (BD).

**Tableau II.2 :** Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption TCP par BP et BD.

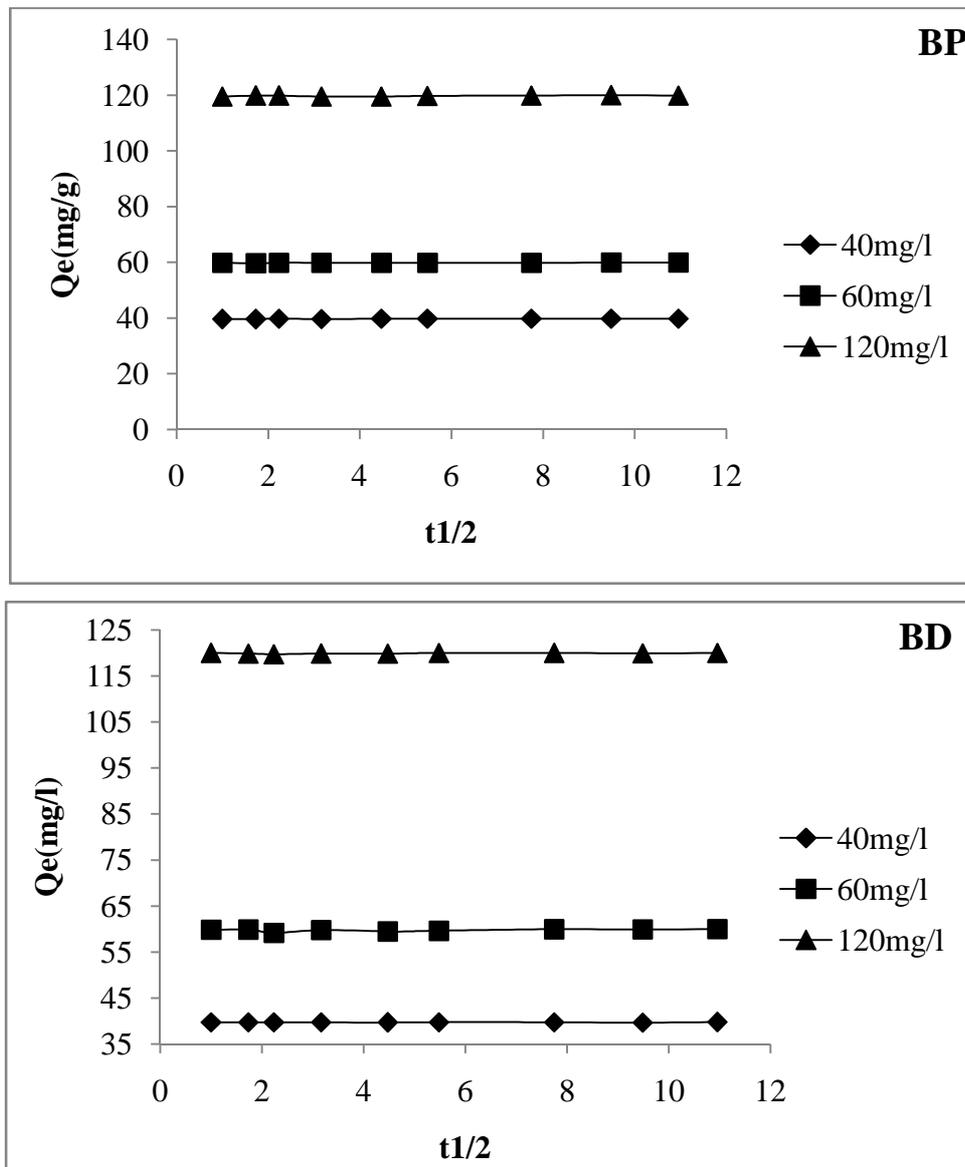
| Adsorbant | Modèle de pseudo-second ordre |                  |                   |                |                                               |       |       |
|-----------|-------------------------------|------------------|-------------------|----------------|-----------------------------------------------|-------|-------|
|           | $C_0$ (mg/g)                  | $Q_{exp}$ (mg/g) | $Q_{ecal}$ (mg/g) | $h$ (mg/g.min) | $K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | $R^2$ | ERM%  |
| BP        | 40                            | 39,84            | 39,82             | 2500           | 1,757                                         | 1     | 0,865 |
|           | 60                            | 59,99            | 59,88             | 2000           | 0,558                                         | 1     | 0,552 |
|           | 120                           | 119,84           | 120,48            | 10000          | 0,689                                         | 1     | 0,471 |
| BD        | 40                            | 39,73            | 39,68             | 5000           | 3,175                                         | 1     | 0,213 |
|           | 60                            | 59,86            | 59,88             | 909,09         | 0,25                                          | 1     | 0,651 |
|           | 120                           | 119,99           | 120,48            | 12500          | 0,861                                         | 1     | 0,420 |

Les résultats montrent que l'adsorption 2,4,6-TCP suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination,  $R^2$ , tendent vers 1 et une erreur relative très faible. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption.

En considérant la vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , le solide B adsorbe très rapidement le 2,4,6-TCP. La vitesse d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, pour les deux matériaux. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du 2,4,6-TCP par la biomasse[17].

### II.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption 2,4,6-TCP par la bentonite modifiée et purifiée sont représentés sur la figure II.12 et dans le tableau II.3.



**Figure II.13 :** Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption 2,4,6-TCP par BP et BD

Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau II.3 sont égaux à 1 avec une erreur relative moyenne faible. Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire,  $k_{id}$ , l'ordonnée à l'origine,  $l$ , représentant l'épaisseur de la couche limite.

Généralement les valeurs  $k_{id}$  augmentent au fur et à mesure que la concentration initiale du TCP augmente. L'épaisseur de la couche limite  $l$  demeurent presque inchangées entre B et BDP quel que soit la concentration du TCP, cela suggère que la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul facteur responsable de la vitesse d'adsorption.

Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption 2,4,6-TCP une montmorillonite modifiée par un tension actif [14].

**Tableau II.3 :** Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption 2,4,6-TCP par BP et BD

| Adsorbants | Diffusion intra-particulaire |                         |                          |                                    |            |       |       |
|------------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------|-------|-------|
|            | $C_0$ (mg/l)                 | $Q_{e_{exp}}$<br>(mg/g) | $Q_e$<br>$_{cal}$ (mg/g) | $k_{id}$ (mg/g<br>$_{min}^{1/2}$ ) | $l$ (mg/g) | $R^2$ | ERM%  |
| BP         | 40                           | 39,84                   | 39,95                    | 0,026                              | 39,81      | 1     | 0,159 |
|            | 60                           | 59,99                   | 59,14                    | 0,333                              | 59,14      | 1     | 1,774 |
|            | 120                          | 119,84                  | 118,49                   | 0,238                              | 118,49     | 1     | 0,497 |
| BD         | 40                           | 39,73                   | 39,39                    | 0,062                              | 39,39      | 1     | 0,433 |
|            | 60                           | 59,86                   | 59,22                    | 0,333                              | 51,39      | 0,996 | 50777 |
|            | 120                          | 119,99                  | 119,17                   | 0,149                              | 119,17     | 1     | 0,308 |

### II.3. Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol à 25°C, 40°C et 55°C, par la bentonite purifiée et modifiée sont représentées sur les figures II.13 et II.14 respectivement. En coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) en fonction de la quantité de 2,4,6-TCP restant dans la solution d'équilibre (mg/l).

Dans l'intervalle des températures considérées, les isothermes mettent en évidence une légère augmentation de quantité adsorbée à l'équilibre entre 25 et 40°C suivi d'une forte diminution de la quantité adsorbée à 55°C et cela pour les matériaux.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [18] en 4 principales classes, pour les solutés à solubilité limitée. En utilisant cette classification (figure II.14 et II.15), les isothermes expérimentales obtenues sont de type **S**.

Les courbes de type **S** se présentent lorsque l'adsorption du solvant est appréciable du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît, l'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale adsorbat-adsorbat. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

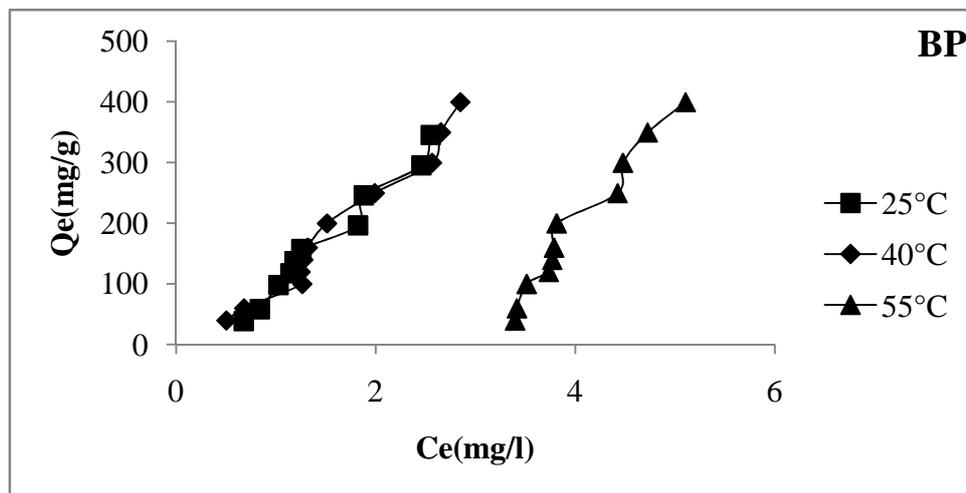
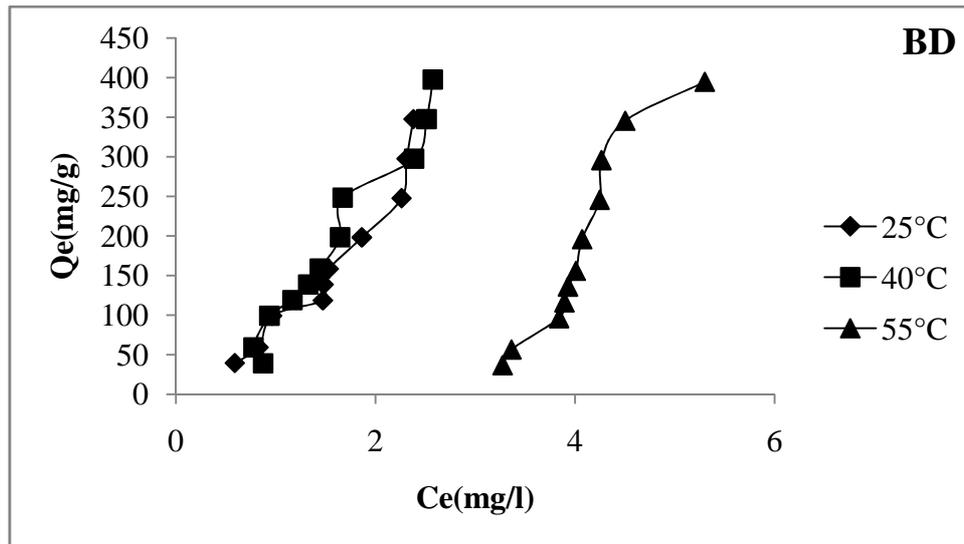


Figure II.14: Isothermes d'adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée



**Figure II.15:** Isothermes d'adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite modifiée

#### II.4. Description des isothermes d'adsorption :

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous commencerons par examiner ces trois modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales. Nous allons aussi recourir à l'équation de Sips qui est un modèle mathématique à trois paramètres qui prennent en considération les propriétés de surface du matériau. Ces paramètres sont ajustés par régression non linéaire.

#### II.4.1. Les modèles d'adsorption

##### II.4.1.1. Modèle du Langmuir :

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire. Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées  $C_e/Q_e = f(C_e)$  une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot K_L$ . Les principaux résultats figurent dans le tableau II.5.

Les paramètres de linéarisation de ce modèle sont consignés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau II.5** : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par BP et BD

| Echantillon | T (°C) | $Q_m$ (mg/g) | $K_L$<br>(L/mg) | $R^2$ | E.R.M |
|-------------|--------|--------------|-----------------|-------|-------|
| BP          | 25     | /            | /               | 0,464 | 16,58 |
|             | 40     | /            | /               | 0,582 | 10,55 |
|             | 55     | /            | /               | 0,513 | 30,80 |
| BD          | 25     | /            | /               | 0,794 | 11,26 |
|             | 40     | /            | /               | 0,399 | 16,38 |
|             | 55     | /            | /               | 0,645 | 43,47 |

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales de B et BD, car l'ensemble des coefficients de corrélation  $R^2$  ne dépasse pas 0,794 et l'erreur relative moyenne élevée).

La très faible représentativité de ce modèle pourrait s'expliquer par le fait que l'équation de Langmuir ne prend pas en considération les interactions adsorbant-adsorbé.

#### II.4.1.2. Modèle du Freundlich

La relation de type Freundlich est souvent utilisée pour restituer graphiquement les données d'adsorption empirique dans une représentation graphique  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ .

Les paramètres linéarisation de ce modèle sont représentés sur le tableau ci-dessous

**Tableau II.6** : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par BP et BD

| Echantillon | T (°C) | $K_F$  | N     | $R^2$ | E.R.M  |
|-------------|--------|--------|-------|-------|--------|
| BP          | 25     | 87,795 | 0,681 | 0,953 | 13,128 |
|             | 40     | 97,222 | 0,764 | 0,971 | 08,89  |
|             | 55     | 0,848  | 0,231 | 0,845 | 22,31  |
| BD          | 25     | 83,263 | 0,672 | 0,969 | 10,03  |
|             | 40     | 83,700 | 0,608 | 0,910 | 16,40  |
|             | 55     | 0,290  | 0,224 | 0,880 | 96,11  |

D'après les valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  qui dépasse 0,971 et les fortes valeurs de l'erreur relative moyenne, on peut dire que le modèle de Freundlich décrit mieux les isothermes expérimentales comparativement au modèle de Langmuir.

#### II.4.1.4. Modèle de Sips :

L'ajustement des paramètres  $Q_s$ ,  $K_s$  et  $n$ , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience. Les figures II.16 et II.17, montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Sips. Les paramètres d'optimisation du modèle de Sips sont représentés dans le tableau ci-dessous.

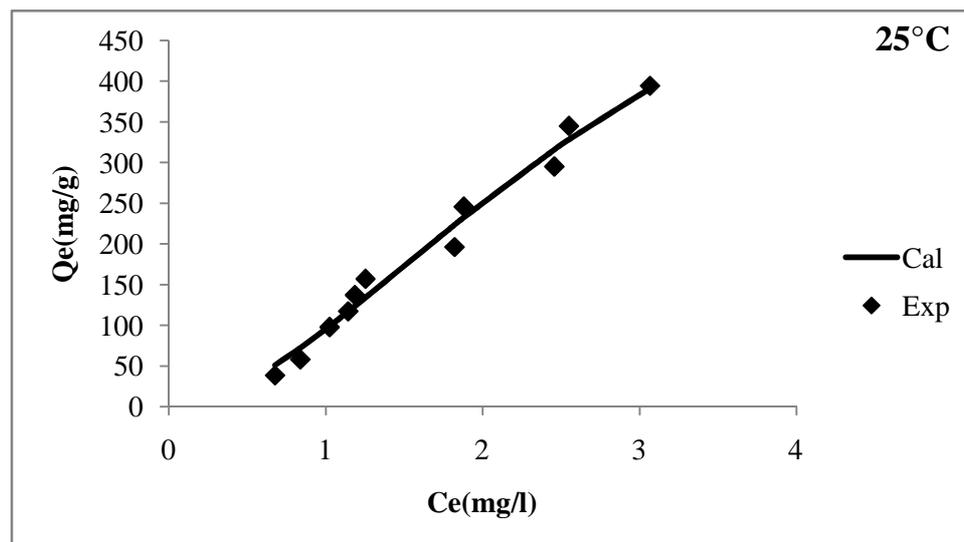
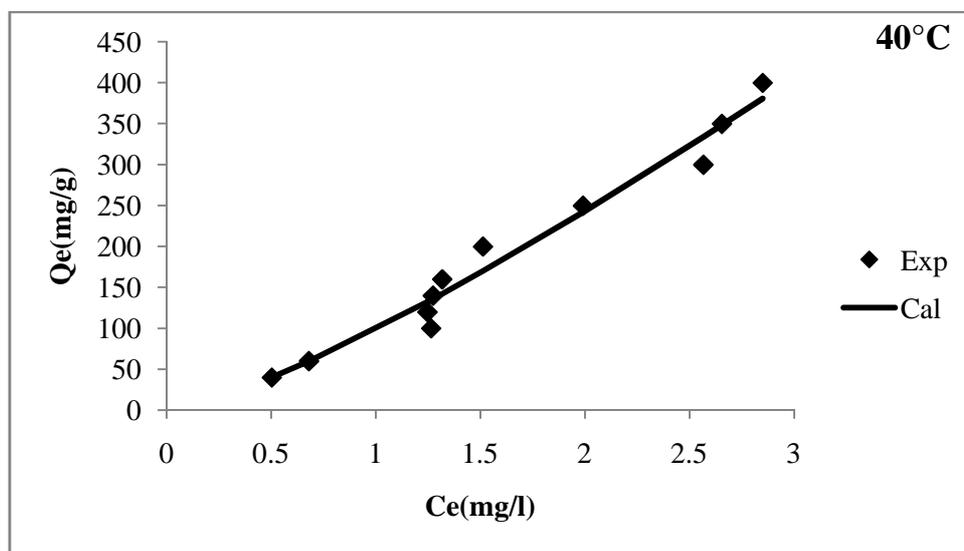
**Tableau II.8** : Les paramètres d'optimisation du modèle Sips

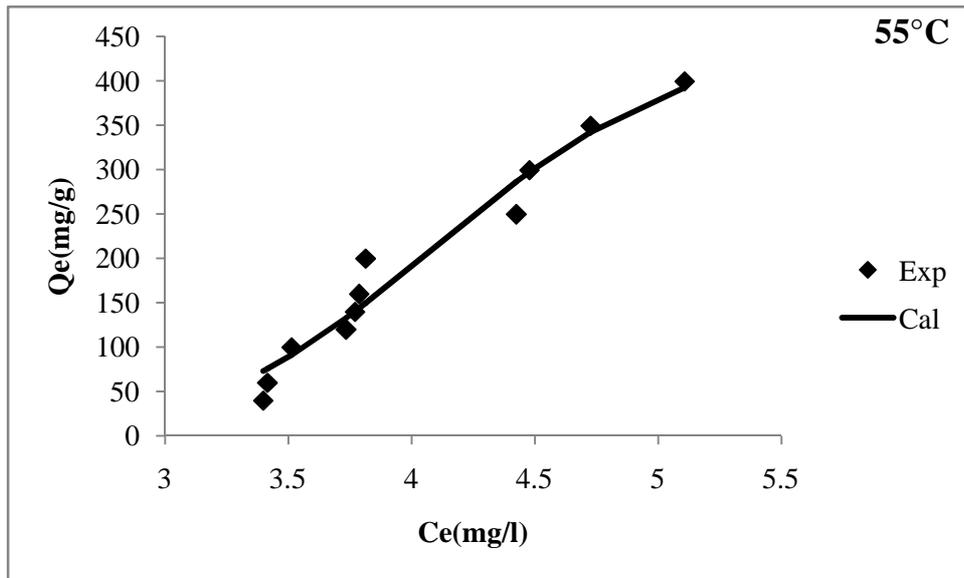
| Adsorbants | T (°C) | $Q_s$    | $K_s$                | $n$   | $R^2$ | ERM % |
|------------|--------|----------|----------------------|-------|-------|-------|
| BP         | 25     | 776,002  | 0,140                | 0,565 | 0,99  | 10,31 |
|            | 40     | 5733,820 | 0,017                | 0,748 | 0,97  | 9,587 |
|            | 55     | 473,369  | $9,35 \cdot 10^{-6}$ | 0,124 | 0,96  | 16,80 |
| BDP        | 25     | 775,256  | 0,140                | 0,565 | 0,98  | 10,30 |
|            | 40     | 4712,286 | 0,021                | 0,742 | 0,97  | 8,63  |
|            | 55     | 2052,466 | 0,050                | 0,694 | 0,97  | 9,25  |

D'après le tableau II.8, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Sips montre qu'il est applicable vu les valeurs de coefficients de corrélation qui dépasse 0,97 et les faibles valeurs de l'erreur relative moyenne.

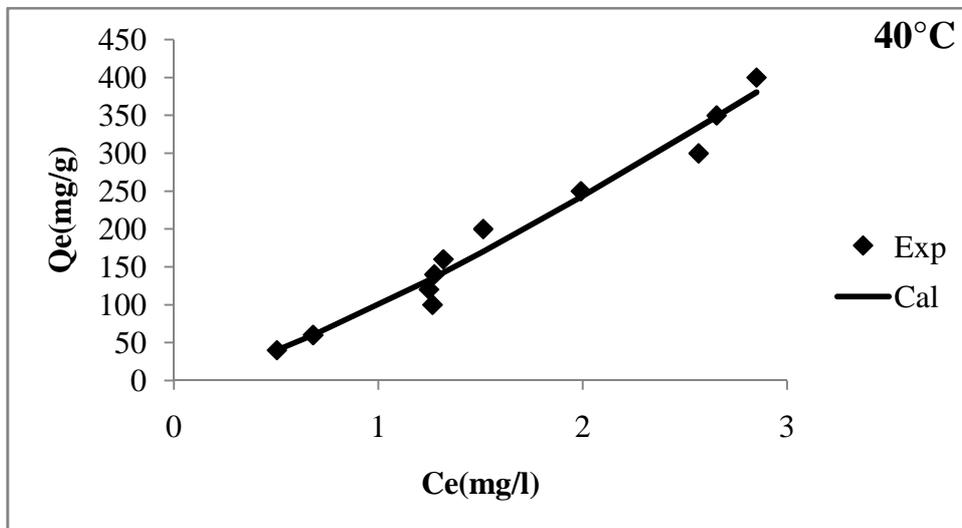
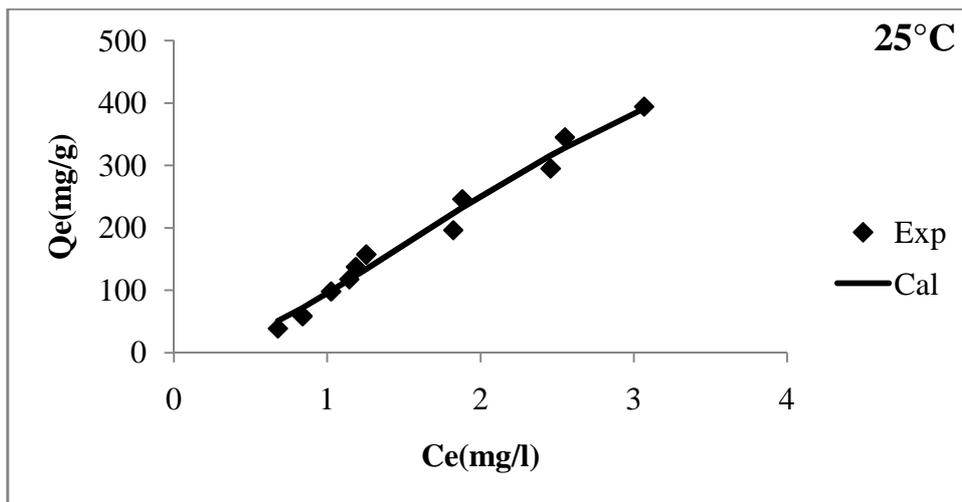
**II.5.les Grandeurs thermodynamiques:**

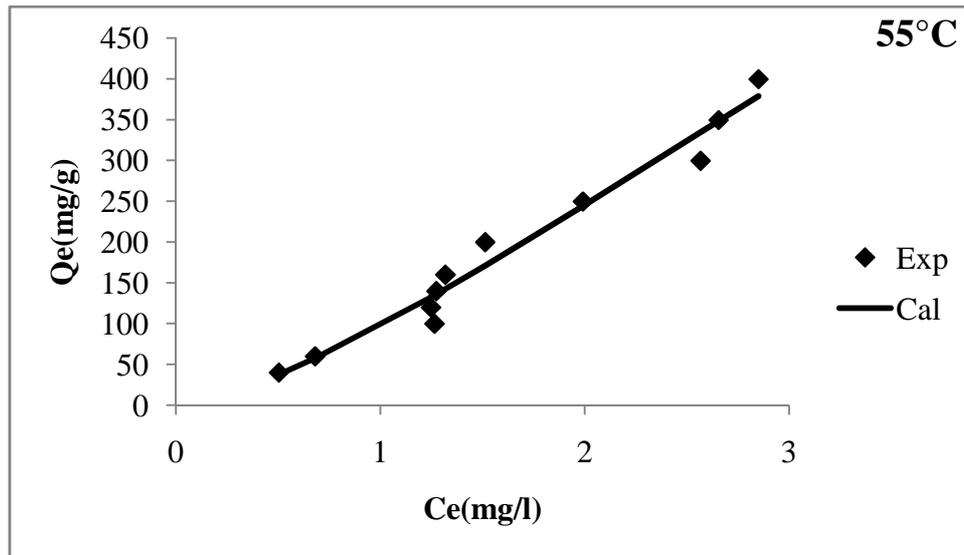
Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ( $\Delta G$ ), l'enthalpie standard ( $\Delta H$ ) et l'entropie standard ( $\Delta S$ ) permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [19] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). Dont La mesure de la chaleur  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.





**Figure II.16:** Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite purifiée lors de l'adsorption de 2,4,6-TCP, 25, 40 et 55°C. Conditions expérimentales: pH = 2, R= 1g/l, t= 60 min.





**Figure II.17:** Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite modifiée lors de l'adsorption de 2,4,6-TCP, 25, 40 et 55°C. Conditions expérimentales: pH = 2, R= 1g/l, t= 60 min.

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés en utilisant l'équation de Van'tHoff :

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R)$$

Où :

$K_d$ : Coefficient de distribution

$\Delta H$ : Enthalpie (Joule/mole)

$\Delta S$ : Entropie (Joule/mole K)

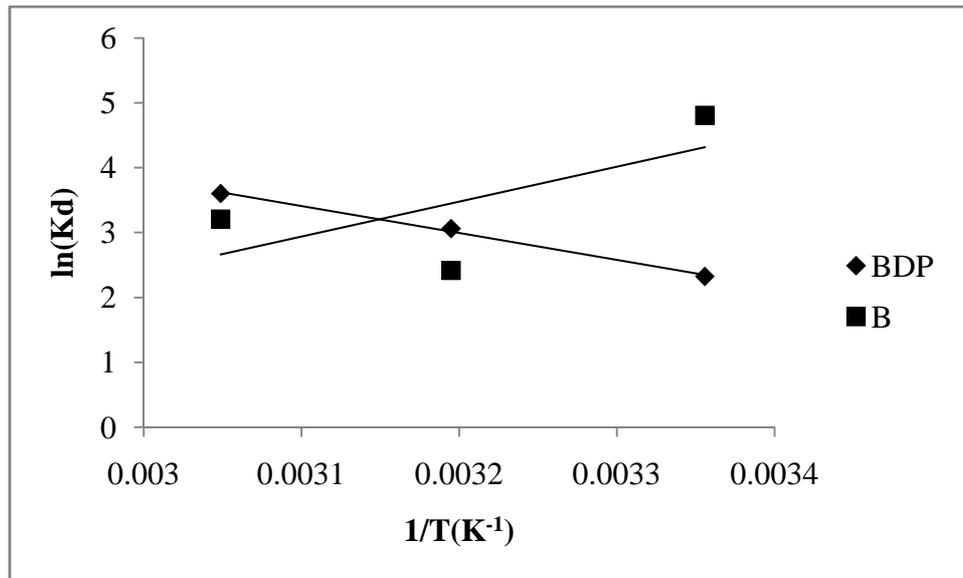
T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e$$

La figure II.18 présente l'influence de l'inverse de la température sur le coefficient de distribution



**Figure II.18:** Variation du coefficient de distribution en fonction de  $1/T$  de la bentonite purifiée et modifiée

Le tableau suivant regroupe les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas de bentonite purifiée et modifiée.

**Tableau II.9:** Grandeurs thermodynamiques de la bentonite purifiée et modifiée

| Echantillon | $\Delta H$<br>(kJ/mole) | $\Delta S$<br>(kJ/mole.K) | $\Delta G$ (kJ/mole) |        |        |
|-------------|-------------------------|---------------------------|----------------------|--------|--------|
|             |                         |                           | 25°C                 | 40°C   | 55°C   |
| <b>BP</b>   | -13,151                 | 0,098                     | -42,38               | -42,79 | -45,26 |
| <b>BDP</b>  | 2,401                   | 0,136                     | -0,136               | -40,05 | -42,08 |

Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimi-sorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole][17]. Les valeurs négatives de l'énergie libre,  $\Delta G$ , impliquent la spontanéité du processus de physisorption. Cependant, l'énergie de Gibbs diminue avec l'augmentation de la température pour la bentonite purifiée, indiquant la diminution de ce caractère spontané. Par contre pour la bentonite modifiée, l'élévation de la température va accentuer le caractère spontané.

Les valeurs négatives de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  observées pour la bentonite purifiée, indiquent que l'adsorption serait spontanée à faibles températures. Elles montrent également la nature exothermique du processus d'adsorption. La fixation du 2,4,6-TCP sur la surface de l'argile par ailleurs, abouti à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné ( $\Delta S < 0$ ).

Les valeurs positives  $\Delta H^\circ$  indiquent que l'adsorption 2,4,6-TCP par la bentonite modifiée est endothermique et qu'une augmentation de la température avantage le processus. Les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  suggèrent des systèmes d'adsorbat-adsorbant beaucoup plus désordonnés, pour lesquels le nombre de degrés de liberté à l'interface solide-liquide augmente avec l'adsorption. La stabilité étant associée à un arrangement ordonné, les molécules du 2,4,6-trichlorophénol sont beaucoup plus chaotiques à l'état adsorbé que dans la solution [17][11].

**BIBLIOGRAPHIE.**

- [1] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Kloprogge, J. Colloid Interface Sci. 226 (2000) 318–327.
- [2] R.L. Frost, J. Kristof, G.N. Paroz, J.T. Kloprogge, J. Colloid Interface Sci. 208 (1998) 216–225.
- [3] M.J. Wilson, Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods, Chapman & Hall, Londres, 1995.
- [4] C. Breen, N. D’Mello, J. Yarwood, A TG–EGA and VT-DRIFTS study, J.Mater.Chem. 12 (2002) 273.
- [5] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, Spectrometric Identification of the Organic Compounds, 5th ed. De BoeckUniversité, Brussels, 1998 (in French).
- [6] I. Poljanšek, M. Krajnc, ActaChim. Slov. 52 (2005) 238–244.
- [7] F. Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, J. Mater. Environ. Sci, 12(2017) 44523-4531.
- [8] N. Boudouara, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, Desalin. water treat, 57 (2016) 21045.
- [9] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res, 8(1993)1179–1184.
- [10] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott J and A. Khelifa, Desalin water Treat 113(2018)213–226.
- [11] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott J and A. Khelifa, Desalin water Treat 113(2018)213–226.
- [12] S. Sahnoun, M. Boutahala, H Zaghouane-Boudiaf, L. Zerroual. Desalin water Treat 1 (2015)1–11
- [13] S. Sahnoun, M. Boutahala, H Zaghouane-Boudiaf, L. Zerroual. Desalin water Treat 1 (2015)1–11

[14] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Academic Press, New York, NY, 1991.

[15] B.H. Hameed, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 307(2007) 45–52.

F.Ouadjenia , R.Marouf and A. Berrazoum. Int. J. Environ.St (2019)

[17] C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, J. Chem. Soc. 93 (1960) 3973.

[18]S. S. Gupta, K.G. Bhattacharyya , J. Environ. Manage, 87 (2008) 46–58.

*CONCLUSION  
GENERALE*

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons traité la modification, la caractérisation et l'application la bentonite de M'zila pour l'élimination d'un dérivé phénolique qui est 2,4,6-trichlorophénol .

La bentonite de M'zila a été modifiée par DMSO. Cette modification a provoqué des changements considérables dans la structure de l'argile. Effectivement, on a remarqué déplacement du pic caractéristique de la montmorillonite vers les  $2\theta$  faible, conduisant à l'augmentation de la distance des plans réticulaires 001 de la montmorillonite de  $15\text{Å}$  à  $18,34\text{ Å}$ . Cela nous laisse suggérer qu'il y a une intercalation de l'argile

La bentonite purifiée et modifiée ont été utilisées comme support adsorbant du 2,4,6-trichlorophénol. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont un ratio solide/solution: 1g/L, pH =2, temps de contact à l'équilibre: 1 h.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soient les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire. L'étude cinétique montre que la fixation du 2,4,6-TCP suit parfaitement le modèle de pseudo-ordre 2. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. . La diffusion intra-particulaire contribue également. Les isothermes sont De type S d'après la classification de Giles et al. Le modèle de Sips reflète mieux nos isothermes expérimentales

Les valeurs négatives de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  observées pour la bentonite purifiée, indiquent que l'adsorption serait spontanée à faibles températures. Elles montrent également la nature exothermique du processus d'adsorption. La fixation du 2,4,6-TCP sur la surface de l'argile par ailleurs, abouti à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné ( $\Delta S < 0$ ).

Les valeurs positives  $\Delta H^\circ$  indiquent que l'adsorption 2,4,6-TCP par la bentonite modifiée est endothermique et qu'une augmentation de la température avantage le

## Conclusion générale

---

processus. Les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  suggèrent des systèmes d'adsorbat-adsorbant beaucoup plus désordonnés,.

Comme perspectives, on essayera en premier lieu de faire une caractérisation complémentaire de la bentonite brute et modifiée (MEB, BET, ATD et ATG) à fin de connaître leurs propriétés à l'état brut et modifié. En second lieu, on envisage d'utiliser ces adsorbants pour l'élimination d'autres polluants organiques tel que les colorants ou métalliques tel que le plomb, le cadmium et le zinc.

## Résumé

L'objectif de notre travail est d'étudier la modification et l'application de la bentonite de m'zila pour l'élimination du 2,4,6-TCP. L'argile a été modifiée par DMSO. L'analyse par FTIR, DRX ont affirmé l'intercalation de la montmorillonite et la kaolinite conduisant à la l'augmentation de leurs distance basale de 15 et 7Å à 18,34 et 11Å. L'adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée et modifiée a été réalisée à pH=2, pour un rapport solide/ liquide =1 et un temps de contact 1H et cela à différentes concentrations (de 40 à 400 mg/l) et à différentes température (25, 40 et 55°C). La cinétique d'adsorption suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre, ainsi que celui de la diffusion intra particulaire. Les isothermes d'adsorption sont de type S, elles sont bien décrites par le modèle de Sips. L'adsorption du 2,4,6-TCP est spontanée pour les deux matériaux. Elle est exothermique ordonnée pour la bentonite purifiée et endothermique désordonnée pour la bentonite modifiée.

**Mots clés :** bentonite-DMSO-2,4,6-TCP- adsorption

## الملخص:

الهدف من عملنا هو دراسة تعديل و تطبيق البنتونيت ( مزيلة ) لإزالة 6.4.2.فينول ثلاثي الكلور . تم تعديل الطين بواسطة ثنائي ميثيل سيلفوكسيد أكد التحليل عن طريق FTIR و DRX إلى تقاطع المونتموريلونيت والكاولينيت مما أدى إلى انخفاض تلوثهم من المسافة 15 و 7Å إلى 18.34 و 11Å. أكد التحليل الذي أجريته بواسطة البنتونيت المنقى والمعدل عند درجة حموضة =2 لنسبة صلب/سائلة=1 ووقت اتصال قدره 1سا وذلك بتراكيز مختلفة (من 40 إلى 400مغ/لتر) وفي درجات حرارة مختلفة (25 و 40 و 55 درجة مئوية) تتبع حركية الامتزاز نموذج الحركة الثانية الزائفة وكذلك نموذج الانتشار داخل الجسيمات. الامتزاز من النوع S ويتم وصفه جيدا من قبل نموذج سيس . امتزاز 6.4.2.فينول ثلاثي الكلور هو عفوي لكلا المواد . هو أمر متساوي طارد للحرارة من اجل البنتونيت المنقى وغير متساوي وخافض للحرارة بالنسبة للبنتونيت المعدل.

**الكلمات الرئيسية:** بنتونيت-ثنائي ميثيل سيلفوكسيد- 6.4.2.فينول ثلاثي الكلور-الامتزاز.