

**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 : Sciences de la Nature et de la Vie**

**Filière : Biotechnologie**

**Spécialité : Biotechnologie Microbienne**

**Thème**

**Synthèse et application d'un complexe argile-polymère  
pour l'élimination d'un composé organique**

**Présenté par :**

**MECIEB Habiba**

**YOUCEFI Amina**

**Soutenu publiquement le 27/06/2019**

**Jury:**

**Président: Mr. SASSI. M**

**Encadreur: Mr .KADI.S**

**Co-encadreur : Mme. LELLOU.S**

**Examineur 1: Mme. RAIS.S**

**Grade**

**MCA**

**MCB**

**MAA**

**MAA**

**Année universitaire 2018/2019**

## *Remerciements*

Avant tout, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

On tient à exprimer nos profondes reconnaissances à notre encadreur Monsieur KADI Samir, Professeur à l'Université de Tiaret, pour le temps accordé, les conseils, sa disponibilité ainsi que pour son aide lors de la réalisation de ce mémoire.

On remercie profondément Madame LELLOU Salima , Professeur à l'Université de Tiaret pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail en acceptant de codiriger cette étude .

On tient à remercier très sincèrement Monsieur SASSI Mohamed, Maître de conférences A à l'Université d'Ibn-Khaldoun Tiaret, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de ce jury.

On tient à remercier très sincèrement Madame RAISSanaa, Professeur à l'Université de Tiaret, pour avoir accepté d'examiner et évaluer notre travail.

On voudrait également remercier tous les personnels de laboratoires de la faculté des sciences de la nature et de la vie ainsi tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

## *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents

A mon mari qui est tout le temps été à mes cotés ;

Et qui m'a encouragé à poursuivre mes études et mes chers enfants :

Tasnim ,Lyna , Ahmed et Alaa

A mes frères et mes sœurs

A Bouthaina , Ilyes et Widad

A Antar Hanane

A tous ceux qui me sont chers

A ceux qui m'ont toute donné sans rien en retour

*Amína*

## *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents qui m'ont soutenu tout au long de mes études.

A mon cher frère Abdenour

A mes chères sœurs Fatima , Assia ,Nour El Iman et Sanaa

A Ibrahim et Mehdi

A Riham , Ines ,Nihal

A tous mes amis

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

*Habiba*

# Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I : Matériels et Méthodes</b>	
I.1. Objectif de travail.....	3
I.2. Date et lieu de travail.....	3
I.3. Produits et matériels utilisés .....	3
I.3.1. Produits chimiques.....	3
I.3.2. Les dispositifs expérimentaux.....	4
I.3.3. L'argile.....	4
I.3.4. Le polluant 2,4,6 Trichlorophénol.....	5
I.3.4.1. Propriétés du 2,4,6 Trichlorophénol.....	5
I.4. Protocol expérimental.....	6
I.4.1. Purification de la bentonite .....	7
I.4.1.1. Sédimentation .....	7
I.4.1.2. Décarbonatation du minerai .....	7
I.4.1.3. Séchage et tamisage.....	7
I.4.2. La modification de la bentonite avec le P-hydroxy-benzoïque acide (PHBA).....	7
I.5. Méthodes de caractérisation .....	10
I.5. 1. Point de zéro charge PZC .....	10
I.5.2. Diffraction des rayons X .....	10
I.5.3 Microscopie électronique à balayage M.E.B.....	12
I.5.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR.....	12
I.5.5. Spectrophotométrie UV /visible.....	12
I.6. Adsorption du 2,4,6 -trichlorophénol.....	13
I.6.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique de 2,4,6 -trichlorophénol.....	15
I.6.2. Courbe d'étalonnage .....	15
I.6.3. Optimisation des paramètres influençant sur l'adsorption.....	15

I.6.3.1. Rapport solide /liquide .....	15
I.6.3.2. Effet de pH .....	16
I.6.3.3. Temps de contact .....	16
I.6.3.4. Effet de la concentration et la température .....	17
I.7. Modélisation des cinétiques .....	17
I.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre .....	17
I.7.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre .....	18
I.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	18
I.8. Isothermes d'adsorption .....	19
I.8.1 Modélisation des Isothermes d'adsorption .....	20
I.8.1.1 Modèles d'isothermes linéaires .....	20
• Isotherme de Langmuir.....	20
• Isotherme de Freundlich .....	21
I.8.1.2. Modèles d'isothermes non linéaires.....	22
• Isotherme de Sips .....	22
I.9. Les grandeurs thermodynamiques .....	22
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	
<b>Chapitre II : Résultats et Discussion</b>	
II.1. Caractérisation de la bentonite purifiée et modifiée .....	24
II.1.1. Analyse par FTIR .....	24
II.1.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	25
II.1.3. Microscopie électronique à balayage ( MEB).....	27
II.1.4. Point de Zéro Charge PZC.....	29
II.2. Adsorption de 2,4,6 trichlorophenol par la bentonite purifiée et modifiée.....	30
II.2.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique .....	30
II.2.2. Courbe d'étalonnage .....	30
II.2.3. Rapport solide-liquide .....	31
II.2.4. Effet du pH .....	32
II.2.5 Temps de contact .....	34

II.2.6. Etude de la cinétique.....	36
II.2.6.1 Modèle de pseudo premier ordre.....	36
II.2.6.2 Modèle de pseudo-second ordre .....	37
II.2.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire.....	39
II.3. Isothermes d'adsorption.....	42
II.4. Description des isothermes d'adsorption.....	43
II.4.1. Les modèles d'adsorption.....	43
II.4.1.1. Isotherme de Langmuir.....	43
II.4.1.2. Isotherme de Freundlich .....	44
II.4.1.3. Isotherme de Sips .....	45
II.5. Les grandeurs thermodynamiques .....	48
Références bibliographiques	
Conclusion générale.....	50

## Liste des abréviations

**Abs** : Absorbance

**B** : bentonite

**BP** : bentonite polymère

**C<sub>e</sub>** : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de l'adsorbat

**DRX** : Diffraction par rayon X

**FTIR** : Infrarouge à Transformée de Fourier

**g** : gramme

**h** : heure

**m** : masse

**MEB** : microscope électronique à balayage

**min** : minute

**ml** : millilitre

**mg** : milligramme

**MP** : Montmorillonite polymère

**nm** : nanomètre

**PHBA** : para hydroxybenzoïque acide

**PZC** : Point de zéro charge

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

**Q<sub>m</sub>** : quantité adsorbée à saturation

**Q<sub>t</sub>** : quantité adsorbée à l'instant t

**R S/L** : Rapport solide /liquide

**T** : température

**TCP** : Trichlorophénol

**Trs** : tours

**V** : volume

**θ** : angle de diffraction

**µm** : micromètre



## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Structure du 2,4,6trichlorophénol	05
<b>Tableau I.2</b> : Le para-hydroxy benzoïque acide	08
<b>Tableau II.1</b> : Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre	37
<b>Tableau II.2</b> : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption 2,4,6-TCP par B et BP.	39
<b>Tableau II.3</b> : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de TCP par BP et BM	41
<b>Tableau II.4</b> : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par B et BP	44
<b>Tableau II.5</b> : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par B et BP	44
<b>Tableau II.6</b> : Les paramètres d'optimisation du modèle Sips	45
<b>Tableau II.7</b> : Grandeurs thermodynamiques de la bentonite purifiée et modifiée	49

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Protocole expérimentale	06
<b>Figure I.2</b> : Dispositif expérimental de polymérisation in situ du matériau argileux	09
<b>Figure I.3</b> : Bentonite M'Zila Purifiée	09
<b>Figure I.4</b> : Bentonite après modification par PHBA	09
<b>Figure I.5</b> : Illustration de la loi de Bragg	11
<b>Figure I.6</b> : Paramètres influençant sur l'adsorption	14
<b>Figure I.7</b> : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Al	20
<b>Figure II.1</b> : Spectres FTIR de la bentonite purifiée et traitée chimiquement	25
<b>Figure II.2</b> : Spectre DRX de la bentonite purifiée et modifiée	26
<b>Figure II.3</b> : Photo M.E.B de la bentonite purifiée et modifiée	28
<b>Figure II.4</b> : Détermination du point charge zéro de la bentonite purifiée (B) et modifiée (BP).	29
<b>Figure II.5</b> : l'évolution de l'absorbance du 2,4,6-TCP en fonction de la longueur d'onde	30
<b>Figure II.6</b> : Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du 2,4,6-TCP	31
<b>Figure II.7</b> : L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de 2,4,6-TCP par bentonite purifiée	31
<b>Figure II.8</b> : L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de 2,4,6-TCP par bentonite modifiée	32
<b>Figure II.9</b> : Effet du pH sur l'adsorption de 2,4,6-TCP par la B et BP	33
<b>Figure II.10</b> : L'effet du temps de contact sur la fixation de 2,4,6-TCP par B et BP	35
<b>Figure II.11</b> : Application du modèle de pseudo premier- ordre à l'adsorption de TCP par B et BP	36
<b>Figure II.12</b> : Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption 2,4,6 par B et BP	38
<b>Figure II.13</b> : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption 2, 4,6-TCP par B et BP	40
<b>Figure II.14</b> : Isothermes d'adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée et modifiée	42
<b>Figure II.15</b> : Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite purifiée lors de l'adsorption de 2,4,6 TCP à 25, 40 et 55°C	46
<b>Figure II.16</b> : Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite modifiée lors de l'adsorption de 2,4,6 TCP à 25, 40 et 55°C.	47
<b>Figure II.17</b> : Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T de la bentonite purifiée et modifiée	48

# Introduction générale

## **Introduction générale**

La pollution est l'une des principales préoccupations de la communauté scientifique dans le monde entier. Son impact sur l'environnement a conduit au développement des différentes approches pour détecter, prévenir et minimiser ses effets néfastes sur la santé humaine et l'écosystème [1].

Les différentes activités humaines : industrielles, agricoles et urbaines constituent des sources multiples de la pollution de l'eau par différents produits chimiques qui représentent un véritable danger pour l'environnement.

Parmi les polluants organiques les plus courants, les chlorophénols qui font l'objet de nombreuses recherches et d'une attention toute particulière durant ces dernières années[2] à cause de leur toxicité élevée et leur rémanence dans le milieu [3].

Les chlorophénols et particulièrement le 2,4,6, trichlorophenol, sont largement employés dans la production des pesticides, herbicides , préservation des bois et en tant que fongicides pour protéger le cuir [4].

La protection de l'environnement est devenue donc aujourd'hui une nécessité pour la protection de notre vie et celle du monde aquatique. Par conséquent il est intéressant de développer et améliorer les techniques de dépollution pour l'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels et domestiques.

Les techniques classiques de traitement d'effluents contaminés par les phénols sont nombreuses, en citant notamment les procédés chimiques floculation-coagulation, techniques membranaires, oxydoréduction, électrolyse, les techniques d'échange d'ions et notamment l'adsorption [2,5]

Cette dernière présente d'avantage de pouvoir d'être appliquée au traitement de divers effluents et apporte ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement où plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement des effluents aqueux[6].

Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé en raison de sa grande adsorption des contaminants organiques mais son cout élevé limite son utilisation dans le traitement de volumes importants d'eaux polluées [7,8].

Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturels avait l'aptitude de fixer des quantités importantes de composés phénoliques [5].

Parmi ces matériaux naturels, les argiles ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption [5,6].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et à leur pouvoir échangeur de cations [8-9].

L'argile que nous l'avons utilisé dans ce travail est connu sous le nom de bentonite et constitué essentiellement de la montmorillonite [6-8].

Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont les argiles modifiées qui sont utilisées dans le traitement des polluants [10]

Dans ce contexte ; Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectif :

- La caractérisation et l'application d'un nanocomposite synthétisé à partir d'une bentonite de M'zila qui a subi une modification par polymérisation in situ d'un monomère désignée par para hydroxy benzoïque acide en vue d'éliminer un polluant organique : 2,4,6-trichlorophenol .
- La réalisation d'une étude paramétrique expérimentale d'adsorption de 2,4,6-trichlorophenol et comprendre les mécanismes et les interactions à l'état naturel ou après modification de nos matériaux argileux .
- Une modélisation de l'adsorption pour justifier la démarche et les résultats expérimentaux obtenus.

Notre travail s'organise en deux chapitres :

**Le premier chapitre** est consacré aux matériels et méthodes utilisés. Il présente les procédés de purification et modification de la bentonite de M'Zila pour l'élimination du 2,4,6-trichlorophenol et les techniques de caractérisation pour identifier nos matériaux.

**Le deuxième chapitre** regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

## Références bibliographiques

- [1]K.Jhimi , Adsorption du pentachlorophenol par des nanomatériaux à base d'argile , mémoire de Maitrise en génie de l'environnement ,Montréal ,2018
- [2]C.Tiar , Etude de l'élimination du 2,4,5 – trichlorophenol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles ,mémoire de Magister , Setif ,2010
- [3]S. Bouzid , Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums ,thèse de Doctorat , Oran , 2015
- [4]S.Ghezali,A.Mahdad-Benzerdjeb , Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol : DFTcalculations , AcebInt.J.Sci.Technol, 6(3) :141-152 , 2017
- [5]O.Khireddine, Etude de matériaux argileux el leur impact sur l'adsorption de certains polluants, thèse de Doctorat, Annaba , 2016
- [6]H.Ziani ,F.ZOuazzani , Etude de l'adsorption du Cuivre (II) sur des argiles de Maghnia et de Saida ,, mémoire de Master académique , Saida , 2016
- [7]JinlinFan ,Jian.Zhang , Chenglu.Zhang, Liang.Ren ,Qianqian.Shi , Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution onto activated carbon derived from loosestrife, Desalination267,139-146,2011
- [8] G. Derafa , Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques ,mémoire de Magister , Setif , 2014
- [9]N. Choufa , Epuration des eaux usées : l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux , mémoire de Magister , Souk Ahras, 2013
- [10]M.Djebbar ,Argile de Maghnia :Purification et adsorption de polluants ,thèse de Doctorat , Oran , 2014

# **Chapitre I**

## **Matériels Et Méthodes**

## I. Chapitre I : Matériels et méthodes

Ce chapitre décrit les matériaux et les réactifs utilisés, le protocole de synthèse et préparation des matériaux argileux ainsi les différentes techniques de caractérisation de l'adsorbant et les méthodes expérimentales utilisées pour l'adsorption du polluant 2,4,6trichlorophénol. Les conditions de réalisation des essais cinétiques et isothermes à l'équilibre sont ensuite présentées.

### I.1. Objectif de travail

L'objectif de cette étude est de synthétiser et d'appliquer un complexe argile-polymère, à partir d'une bentonite qui a subi une modification chimique par polymérisation in situ d'un monomère para-hydroxybenzoïque acide et l'utiliser comme adsorbant pour l'élimination d'un polluant organique qui est le 2,4,6 trichlorophénol .

### I.2. Date et lieu de travail

L'étude expérimentale a été réalisée au sein des laboratoires de la faculté des sciences de la nature et de la vie de l'université d'Ibn Khaldoun Tiaret durant la période du **28 janvier 2019** au **27 Mars 2019**.

### I.3. Produits et matériels utilisés

#### I.3.1.Produits chimiques

Les différents réactifs utilisés au cours de cette étude sont :

• Eau distillée	• 2,4,6 trichlorophénol
• Argile « bentonite de M'Zila »	• Acide chlorhydrique(HCl)
• Para hydroxybenzoïque acide (PHBA)	• Nitrate d'argent (AgNO <sub>3</sub> )
• Formaldéhyde(CH <sub>2</sub> O)	• Ammoniac(NH <sub>4</sub> OH)
• Hydroxyde de sodium(NaOH)	• Nitrate de potassium (KNO <sub>3</sub> )



**I.3.2. Les dispositifs expérimentaux**

• Eprovettes graduées	• Fiole jaugée
• Balance analytique	• Papier filtre
• Verre de montre	• Tamis
• Spatule	• Mortier
• Seringue	• Agitateur
• Bécher	• Etuve
• Cristalliseur	• Broyeur à billes
• Entonnoir	• Centrifugeuse
• Barreau magnétique	• Bain marie secoueur

**I.3.3. L'argile**

Le matériau minéral qui est servi comme adsorbant dans cette étude est une bentonite riche en montmorillonite et provenant du Nord-ouest de l'Algérie. La bentonite brute provient des gisements de M'Zila (Mostaganem) et commercialisée sans additifs par la société BENTAL. C'est une bentonite dans laquelle le cation majoritaire est le calcium, donc elle est calcique, de couleur gris clair.

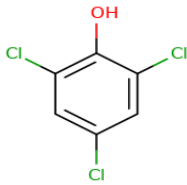
Dans les sols, l'argile se trouve mélangé avec d'autres particules comme les sables, les limons et d'autres (carbonates, composés organiques, des composés minéraux...etc.). La capacité d'échange cationique (CEC) de la bentonite naturelle a été évaluée à 48 meq / 100g en appliquant la méthode de titrage par conductimétrie [1].

**I.3.4. Le polluant 2,4,6 Trichlorophénol :**

Le 2,4,6 trichlorophénol, est un composé organique aromatique, constitué d'un cycle benzénique substitué par un groupe hydroxyle (phénol) dans lesquels trois atomes d'hydrogène du noyau sont remplacés par trois atomes de chlore .

La structure de ce composé est représenté dans le tableau suivant :

**Tableau I.1** : Structure du 2,4,6trichlorophénol [2].

Nom	Formule moléculaire	Masse molaire	Représentation
2,4,6-trichlorophénol 2,4,6 TCP	$\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	197.45 g/mol	

#### I.3.4.1. Propriétés du 2,4,6 trichlorophénol :

Le 2,4,6-trichlorophénol est un solide cristallin incolore, synthétique, légèrement soluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques. Il a été utilisé principalement dans les formulations de pesticides et comme agent de préservation du bois.

#### I.3.4.2. Effet sur la santé :

Les trichlorophénols sont rapidement absorbés par la peau, les poumons et le tractus gastro-intestinal en cas d'exposition par voie respiratoire, digestive ou cutanée.

Les trichlorophénols provoquent des rougeurs au contact de la peau et lors d'une exposition prolongée des brûlures chimiques légères à modérées de la peau, provoquent aussi des irritations de la conjonctive et parfois des lésions cornéennes et des iritis.

L'exposition des humains au 2,4,6-TCP par inhalation aurait des effets irritants sur les poumons et il ne peut être exclu qu'une exposition prolongée puisse provoquer une fibrose pulmonaire.

## I.4. Protocole expérimental

La figure 1.1 représente le Protocole expérimental suivi, pour la réalisation de ce travail :

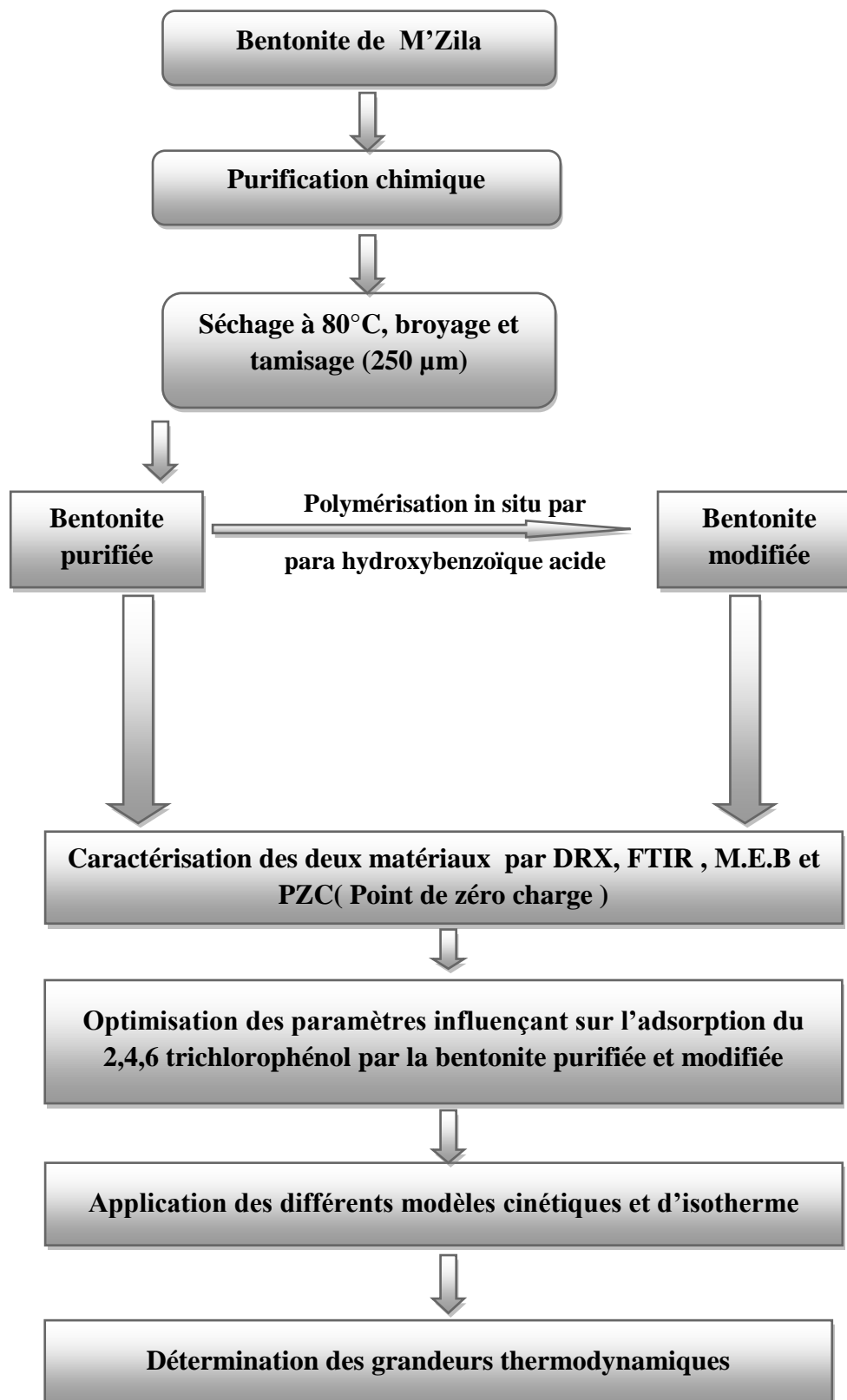


Figure I.1 : Protocole expérimentale

### **I.4.1. Purification de la bentonite**

La purification de la bentonite a été réalisée pour éliminer les impuretés cristallines (quartz, feldspath...) et avoir des fractions granulométriques bien définies.

Le procédé comprenant les étapes successives suivantes :

#### **I.4.1.1. Sédimentation :**

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

La méthode consiste à disperser une masse 20 g d'argile dans 1 litre d'eau distillée, en maintenant ce mélange sous l'agitation magnétique pendant 15 min à température ambiante. Après décantation 24 heures, le surnageant récupéré est filtré puis séché à 80°C. Le solide obtenu est broyé à l'aide du broyeur à billes.

#### **I.4.1.2. Décarbonatation du minerai :**

Afin de dissoudre les carbonates, les oxydes et les hydroxydes qui relient les cristaux argileux entre eux ; notre argile ayant subi une attaque par acide selon le procédé suivant :

10g d'argile en poudre est mise en contact avec une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,1N (250ml) sous agitation magnétique pendant 4 heures. Après décantation, on siphonne le liquide et en lave par l'eau distillée plusieurs fois afin d'assurer l'élimination des chlorures (test négatif en présence de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ ).

#### **I.4.1.3. Séchage et tamisage**

Le filtrat a été séché puis broyé dans un mortier , puis passé dans un tamis de 250 $\mu\text{m}$ .

### **I.4.2. La modification de la bentonite avec le Para-hydroxy-benzoïque acide(PHBA)**

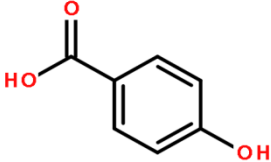
#### **(nanocomposite)**

Pour la modification de la bentonite de M'Zila, nous avons incorporé dans l'argile un polymère sous forme de monomère qui est le para-hydroxy benzoïque acide et qui est ensuite polymérisé in situ selon les étapes décrites ci-dessous.

**Le para hydroxybenzoïque Acide :**

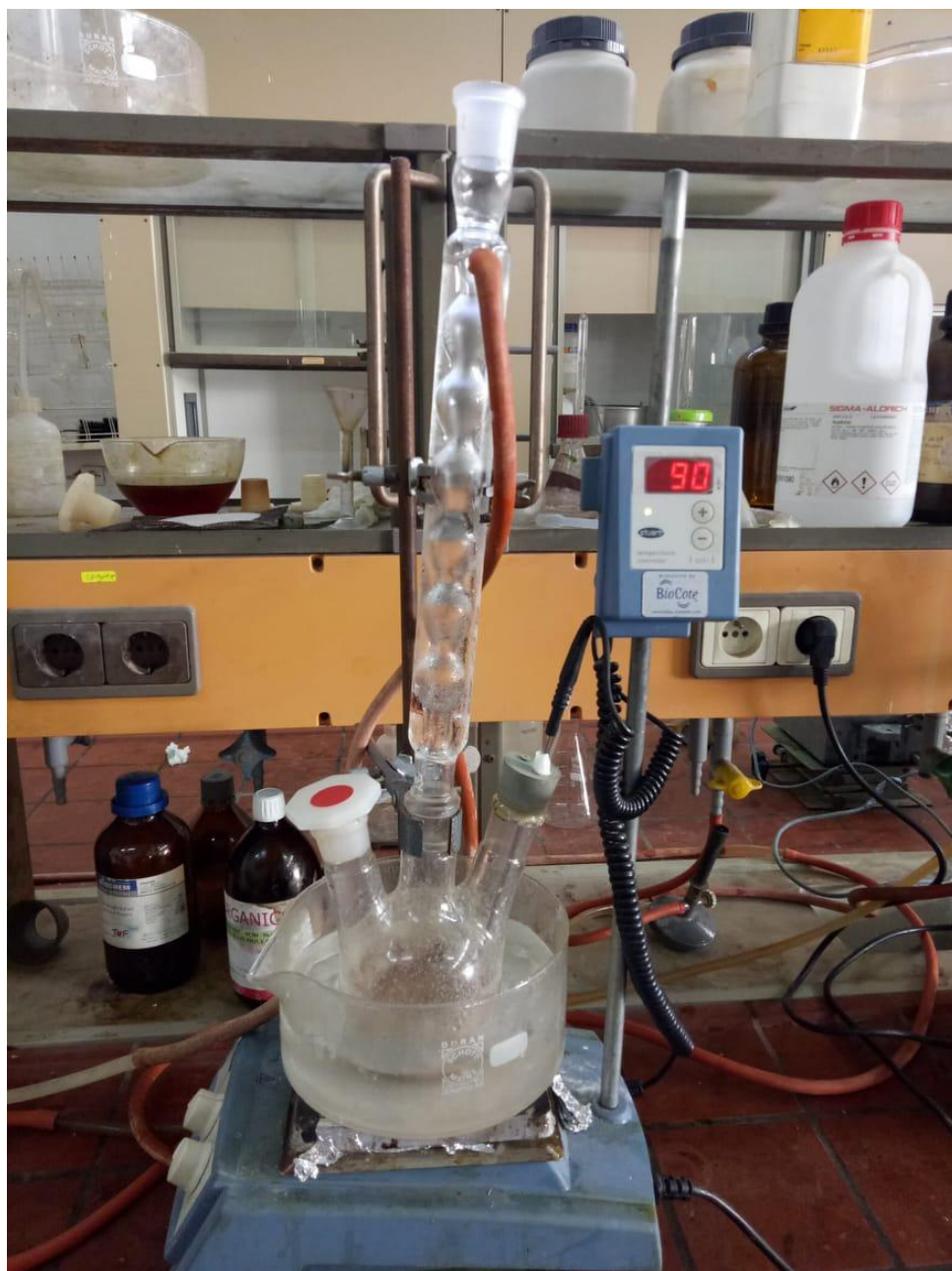
L'acide-para-hydroxybenzoïque est un composé organique aromatique, constitué d'un cycle benzénique substitué par un groupe carboxyle (acide benzoïque) et un groupe hydroxyle (phénol).

**Tableau I.2 :** Le para-hydroxybenzoïque acide

Nom	Formule moléculaire	Autre nom	Représentation
4-hydroxy benzoïque acide	$C_7H_6O_3$	acide p-hydroxybenzoïque PHBA	

Pour modifier la montmorillonite par le PHBA nous avons procédé comme suit:

- Dans un ballon tricol, muni d'un réfrigérant (montage de flux) on introduit 27.6g d'argile avec 0.1 moles de p-hydroxybenzoïque acide et 0.15 moles de formaldéhyde 37% et 70 ml d'eau distillée.
- Le mélange est porté à la température de 90°C pendant 10 min.
- A l'aide d'une ampoule on ajoute 7g de  $NH_4OH$  34%, l'ensemble est laissé sous agitation pendant 3h.
- Après filtration, le filtrat est lavé plusieurs fois avec de l'eau froide et puis une seconde fois avec l'eau chaude pour éliminer les traces de p-hydroxybenzoïque acide.
- Le complexe est séché à 70°C puis broyé et tamisé.



**Figure I.2** Dispositif expérimental de polymérisation in situ du matériau argileux



**Fig I.3** Bentonite M'Zila Purifiée



**Fig I.4** Bentonite après modification par PHBA

**I.5. Méthodes de caractérisation :**

Afin de connaître les propriétés structurales des matériaux préparés, divers techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons :

**I.5. 1. Point de zéro charge PZC :**

Le point de zéro charge est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge électrique nulle .Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro-Garcia et al et Sontheimer et al, pour déterminer le PZC .

Cette méthode consiste à préparer une série de solutions à différentes valeurs de pH allant de (1-12) en ajustant par addition de l'acide chlorhydrique HCL (1N) ou la soude NaOH (1N) , à une solution de  $KNO_3$  (0.01M) de volume 20 ml, à la température ambiante .

Lorsque le pH de la solution de  $KNO_3$  est fixe , on y additionne 0.1 g d'argile . L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures , et le pH final est alors noté .

On trace le graphe qui montre l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté,le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de l'échantillon correspond au PZC de notre matériau.

**I.5.2. Diffraction des rayons X :**

La diffraction des rayons X, c'est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) [4].

Cette méthode spectrale d'analyse consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide orientée. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons. [6]

Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayon X et la matière, la propriété cristalline de cette dernière exige des directions privilégiées au faisceau de rayons X incident. [7] et [9]

L'indexation des différents pics de diffraction du diagramme de rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentes, en se référant aux fiches ATSM( American Society for Testing Materials ) appelées aussi JCPDS(joint committee on powder Diffraction Standard)[10].

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg (figure I.5) qui est exprimé par l'équation suivante :

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

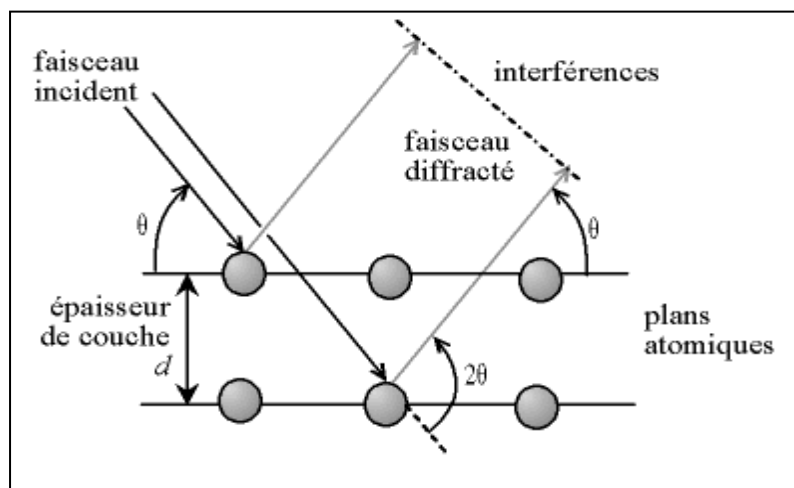
Dont :

$\lambda$ : longueur d'onde du rayonnement utilisé ( $\text{cm}^{-1}$ )

$n$  : nombre de plan ou nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction

$d$  : distance entre les plans réticulaires

$\theta$  : angle de diffraction ( $^{\circ}$ )



**Figure I.5** : Illustration de la loi de Bragg



### **I.5.3. Microscopie électronique à balayage :**

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante de visualisation de la topographie des surfaces des échantillons solides .Elle occupe une place privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet de donner des renseignements sur l'échantillon relatif à la morphologie.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron engendré par un " canon à électrons " et une matrice cristalline ou non. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. [11]

Le balayage du faisceau sur l'échantillon est utilisé pour en obtenir une image point par point, ligne par ligne, selon un processus séquentiel [10].

### **I.5.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

La spectroscopie IR à transformée de Fourier est l'une des méthodes spectrales qui est considérée comme une technique complémentaire à la diffraction X pour l'étude des matériaux mal cristallisés .Elle résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels d'une liaison moléculaire, elle fournit des informations précieuses sur les groupements fonctionnels et permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau, permet aussi d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence des espèces absorbées ou intercalées [12].

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie d'énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation)[12].

### **I.5.5. Spectrophotométrie UV /visible**

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales , mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative .Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituant la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible [13].

### **I.5.5.2.Principe de la loi de Beer-Lambert :**

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu [12]

La loi de Beer Lambert est représentée comme suit :

$$\log (I_0/I) = A = DO = \varepsilon.C.I \dots \quad (I.2)$$

Où :

**A** : désigne l'absorbance

**$\varepsilon$**  : coefficient d'extinction molaire ( $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

**I** : chemin optique, longueur de la cuve d'échantillon (cm).

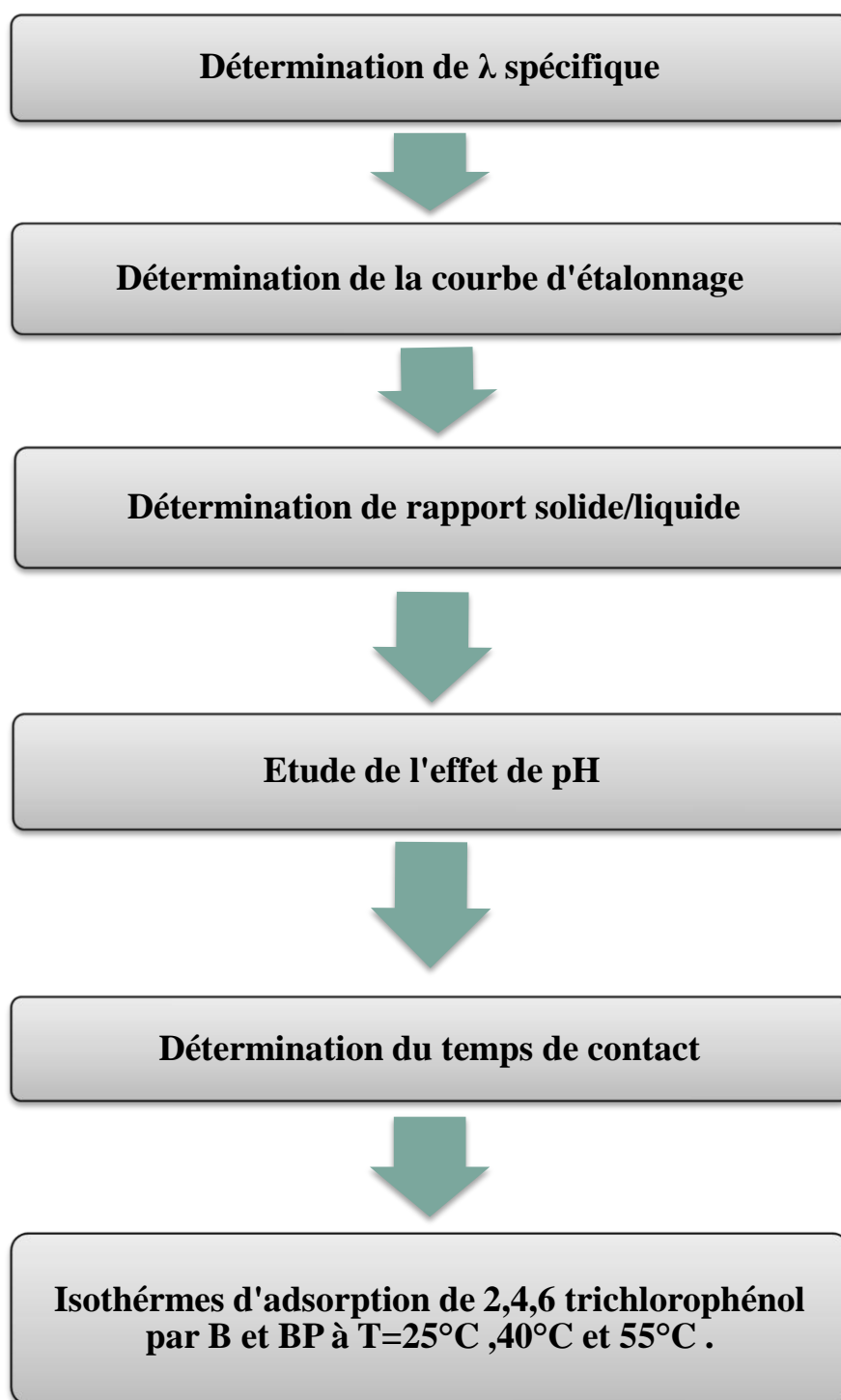
**C** : concentration de la solution (mol/l).

**$I_0$**  : intensité de faisceau lumineux incident.

**I** : intensité de faisceau lumineux sortant.

### **I.6. Adsorption du 2,4,6 Trichlorophénol**

Afin d'optimiser les paramètres qui influencent sur l'adsorption du TCP par la montmorillonite purifiée et modifiée, nous avons procédé comme suit (figures I.6) :



**Figure I.6 :** Paramètres influençant sur l'adsorption

**1.6.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique de 2,4,6 Trichlorophénol :**

Pour déterminer la longueur d'onde spécifique qui correspond à l'absorbance maximale du 2,4,6 trichlorophénol. Nous avons préparé une solution de (10 mg/l) de TCP qui a été soumise à un balayage entre 190 nm et 350 nm.

On note la valeur de l'absorbance correspondante à chaque longueur d'onde puis on trace la courbe de balayage  $DO = f(\lambda)$

La valeur de la densité optique (DO maximale) correspond à ( $\lambda$ ) spécifique.

**1.6.2. Courbe d'étalonnage :**

On prépare une gamme de solutions à différentes concentrations (de 1 à 10 mg/l) de 2,4,6 trichlorophénol. On mesure par la suite la densité optique de ces solutions en fixant  $\lambda$  à **294 nm** et on trace la courbe d'étalonnage  $DO = f(C)$

**1.6.3. Optimisation des paramètres influençant sur l'adsorption****1.6.3.1. Rapport solide /liquide:**

Le rapport solide- liquide est la concentration du solide dans un volume donné. A partir de la formule suivante, on peut déterminer la masse d'adsorbant nécessaire pour chaque rapport étant le volume fixe :

$$R(S/L)=m/V \quad (I.3)$$

On prépare cinq séries de tubes dans lesquelles on place des différentes masses de la bentonite purifiée ou modifiée (20 mg ,40 mg ,80mg ,120 mg, 160 mg) au quels on ajoute le même volume (20 ml) de trichlorophénol de concentration 40 mg/l qui ont été soumises à une agitation modérée pendant 2heures à une température ambiante (25°C). Par la suite on effectue une centrifugation pendant 10 min à 4500 tr/min. A la fin, on analyse le surnageant par un spectrophotomètre UV/Visible et 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 capacité d'adsorption du solide à l'équilibre  $Q_e$  est exprimé en (mg /g) est déterminée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) * V / m \dots (I.4)$$

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

**C<sub>i</sub>** : La concentration initiale ( mg/l )

**C<sub>e</sub>** : La concentration à l'équilibre (mg/l )

**V** : Le volume de la solution de TCP(L)

**m** : La masse d'argile ( g)

### **I.6.3.2. Effet de pH :**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il permet le contrôle de ce processus et il peut influencer à la fois sur la structure de l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur l'adsorption de TCP par la montmorillonite purifiée et modifiée, nous avons procédé au calcul du pouvoir adsorbant de chaque gamme de matrice sélectionnée à différentes valeurs de pH. 20mg d'argile est dispersée dans 20ml de TCP de concentration 40mg/l.

On prépare une série de solutions à différentes pH allant de 2 à 10, (on ajuste le pH par l'addition de quelques gouttes d'une solution HCl(0,1N) ou NaOH (0,1N). Par la suite le mélange est soumis à une agitation pendant 120 min, à température ambiante de 25°C suivi d'une centrifugation et analyse spectrométrique du surnageant.

### **I.6.3.3. Temps de contact :**

L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

La réalisation de cette expérience a été faite en agitant des masses de 20mg d'argiles purifiées et modifiées avec 20ml de polluant à trois différentes concentrations respectivement à 40, 60 , 120 mg/l pour différents temps de contact de 1min à 120 min à une température ambiante 25 ° C et au pH = 2 , suivi par une centrifugation et analyse spectrométrique .

**I.6.3.4. Effet de la concentration et la température :**

Pour étudier l'influence de la température et la concentration initiale sur l'adsorption de 2,4,6 trichlorophenol par les deux types de bentonites , une série d'expériences a été réalisée à différentes températures ( 25°C , 40°C et 55°C ) et à différentes concentrations initiales de TCP allant de 40 à 600 mg/l sous les conditions opératoires suivantes : 20 mg de bentonite , 20ml de TCP , ( R=1) , pH= 2 , temps de contact 60 min sous agitation . Les mélanges ont été centrifugés et les surnageants ont été analysés par UV visible à longueur d'onde ( $\lambda = 294$  nm).

**I.7.Modélisation des cinétiques :**

Différents modèles peuvent être appliqués pour décrire et comprendre le mécanisme de la cinétique d'adsorption, nous citerons le modèle du pseudo- premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre, le modèle de la diffusion intra particulaire.

La conformité des résultats expérimentaux avec ceux de la modélisation est mesurée par les coefficients de corrélation  $R^2$  et l'erreur relative moyenne ERM.

**I.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre :**

L'équation de pseudo-premier ordre proposée par Lagergren[14], est basée sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps.

L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité adsorbée  $Q_t$ , soit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (I.5)$$

Où

$Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'intégration de l'équation I.5 donne :

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (I.6)$$

$Q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$Q_t$ : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

$k_1$ : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

t : Temps de contact (min)

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.7.2.Modèle du pseudo-deuxième ordre :**

Le modèle cinétique du deuxième ordre ou modèle de Ho et McKay (1999) peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (I.7)$$

En notant que  $Q_t = 0$  à  $t = 0$  et après intégration de l'équation I.7, l'équation obtenue devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (I.8)$$

Où  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)

$Q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre

$Q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant t

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

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

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

**I.7.3.Modèle de diffusion intra-particulaire**

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris, d'après ce modèle le processus d'adsorption peut être caractérisé par quatre étapes [10-15]:

- Transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide lié à la particule solide (diffusion externe). C'est une étape très rapide dans la solution.
- Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant, étape rapide aussi.
- Cette étape est lente, elle se fait par diffusion à l'intérieur de la particule de l'adsorbant (vers les sites actifs), par diffusion dans les pores, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- Réaction d'adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites actifs.

Les deux premières étapes sont généralement rapides du fait de l'agitation de la solution qui va éliminer les gradients de concentration pouvant s'établir au voisinage de la particule : la diffusion intraparticulaire devient alors l'étape limitante [8]

Des études antérieures ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse [16].

La diffusion intraparticule est représentée par l'équation suivante :

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

Où  $k_{id}$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ )

L'ordonnée à l'origine,  $l$ , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de  $l$  correspond à une couche limite épaisse.

### I.8. Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration restante (résiduelle) en soluté dans un solvant donné à une température constante.

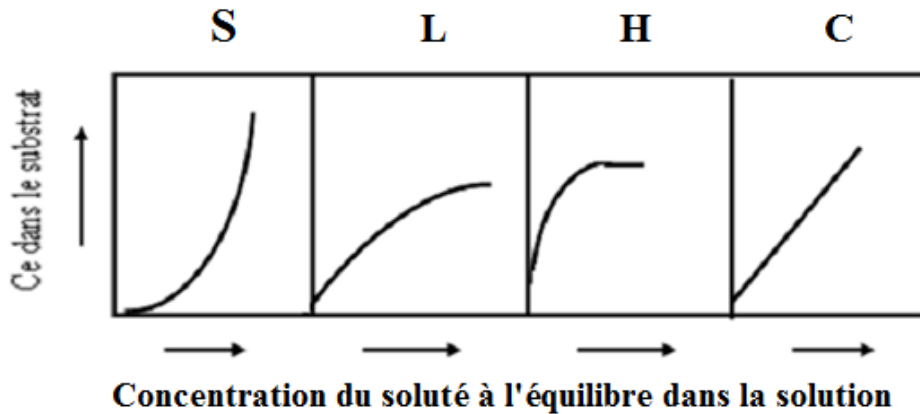
L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité maximale et de la nature d'adsorption [17].

En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non... [18]

On distingue quatre classes principales d'isotherme nommées : S ( sigmoïde ), L ( Langmuir ), H ( Haute affinité ) et C ( partition Constante ) .

La **figure I.7** illustre la forme de chaque type d'isotherme [19].





**Figure I.7 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Al , 1974[20]

## I.8.1 Modélisation des Isothermes d'adsorption

### I.8.1.1 Modèles d'isothermes linéaires

#### ➤ Isotherme de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [3].

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- l'adsorption se produit en monocouche;
- tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité

Le modèle de Langmuir se traduit par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots(I.11)$$

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).

Une caractéristique essentielle de l'équation de Langmuir exprimée par le facteur de séparation **R<sub>L</sub>** est définie par l'expression

$$R_L = 1 / (1 + k_L \cdot C_0) \dots\dots (I.12)$$

- Défavorable pour :  $R_L > 1$
- Linéaire pour :  $R_L = 1$
- Irréversible pour :  $R_L = 0$
- Favorable pour :  $0 < R_L < 1$

➤ **Isotherme de Freundlich :**

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926, elle est utilisée dans le cas de formation des multicouches adsorbées sur la surface, avec des sites parfois hétérogènes dont leurs énergies de fixation sont différentes [5].

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

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

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

**C<sub>e</sub>** : 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.8.1.2. Modèles d'isothermes non linéaires

#### ➤ Isotherme de Sips :

L'isotherme de Sips pour de faibles concentrations est réduite au modèle de Freundlich. A de fortes concentrations, le modèle de Sips prédit la capacité d'adsorption en monocouche, qui est la spécificité de l'isotherme de Langmuir [21].

Le modèle de Sips est exprimé par l'équation 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.9. Les grandeurs thermodynamiques :

La détermination des paramètres thermodynamiques constitue un critère de choix, pour une meilleure compréhension de la relation entre la température et l'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur  $\Delta H$  permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Par ailleurs, l'évaluation de  $\Delta G$  (énergie libre de Gibbs) permet de prévoir la spontanéité ou pas d'un processus, tandis que grâce à  $\Delta S$ , on peut apprécier le degré de désordre du couple adsorbant-adsorbant [16].

Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots (I.16)$$

Et l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{R.T} + \frac{\Delta S}{R} \dots (I.17)$$

Avec :

**K<sub>d</sub>** : coefficient de distribution.

**ΔH** : enthalpie (joule/mole).

**ΔS** : 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<sub>d</sub>=Q<sub>e</sub>/C<sub>e</sub>**

**Références bibliographiques**

- [1] F. Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, J. Mater. Environ. Sci, 12(2017) 44523-453
- [2] B.H.Hameed, Equilibrium and Kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects 307 (2007) 45-52.
- [3] S. Bouzid, Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, thèse de Doctorat, Oran, 2015
- [4] L. Braham Chaouch, Synthèse et caractérisation des hydrotalcites : Adsorption des micropolluants, mémoires de Magister, Setif, 2007
- [5] O. Khireddine, Etude de matériaux argileux et leur impact sur l'adsorption de certains polluants, thèse de Doctorat, Annaba, 2016
- [6] N. Gaid, Effet de l'intercalation d'une bentonite sur l'adsorption d'un composé organique, mémoire de Master académique, Tiaret, 2018
- [7] S. Bouzid, Adsorption des différents polluants sur des argiles, mémoire de Magister, Oran, 2010
- [8] G. Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, mémoire de Magister, Setif, 2014
- [9] Y. Bentahar, Caractérisation physicochimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2016
- [10] J.L. Bouna, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine Marocaine par  $\text{TiO}_2$  en vue d'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, thèse de Doctorat, Toulouse, 2012
- [11] M. Ghayaza, Réactivité argiles – polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets, thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2012

[12] F. Bouazza , Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées ,mémoire de Magister , Tlemcen , 2012

[13] F. Gomri , Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anionique organophiles . Elimination des chlorophenols , mémoires de Magister , Setif , 2010

[14] E.Abdellahy , Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux , thèse de Doctorat, Université de Limoges , 2010

[15] D.Chawki , Expérimentation , modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles ,thèse de Doctorat , Biskra , 2014

[16]S. Ziane , Etude des équilibres de coadsorption de polluants par des solides dolomitiques ,, thèse de Doctorat , Mostaganem , 2015

[17]N. Gherbi , Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels ,thèse de Doctorat , Constantine , 2008

[18] Ming-qin Jiang , Qing-pingWang ,Xiao-yingJin , Zu-liang Chen .Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay , hazardous Materials , 170 (2009) 332-339 .

[19] N .Bougdah , Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels , thèse de Doctorat , Skikda , 2016

[20]Charles.H.GILES , ANTHONY P . D'SILVA , and IAN A. EASTON , Journal of Colloid and Interface Science , Vol.47 ,No. 3, June 1974 .

[21]S. Bekkouche , Etude de dégradation photocatalytique et de l'adsorption do Phénol sur TiO<sub>2</sub> P25 . Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons, thèse de Doctorat, Constantine, 2012

# **Chapitre II**

## **Résultats et discussion**

## II.1. Caractérisation de la bentonite purifiée et modifiée :

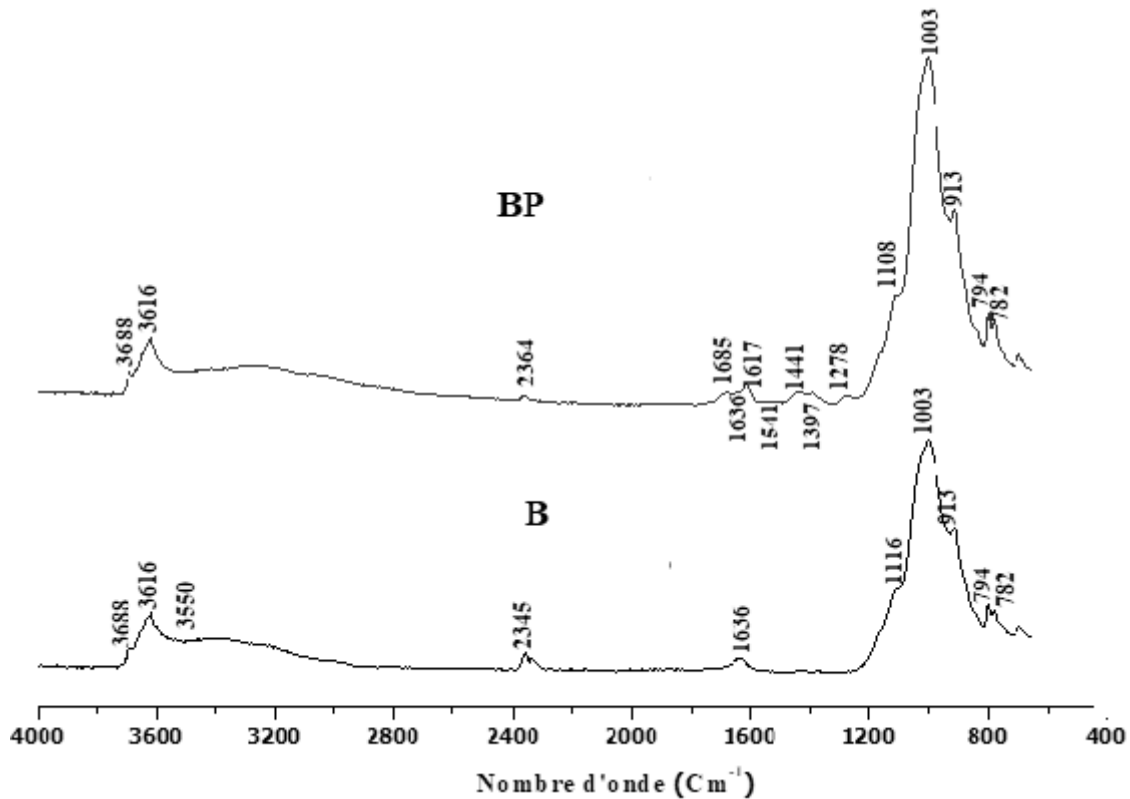
### II.1.1 Analyse par FTIR:

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  $3688\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations  $\text{-OH}$  de la surface interne. La bande à  $3616\text{ cm}^{-1}$  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  $1630\text{ cm}^{-1}$  est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée [2], tandis que celle à  $1116\text{ cm}^{-1}$  est due au mode stretching de Si-O apical. Les bandes entre  $1000$  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 bentonite modifiée présente de nouvelles bandes dans le domaine de  $1685$  à  $1165\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation aromatique de la liaison C=C. La bande  $1278\text{ cm}^{-1}$  est affiliée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-C-O [4]. La bande observée à  $1165\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la fois aux vibrations d'élongation de la liaison C-O du cycle aromatique et de l'acide carboxylique. La bande à  $1685\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations d'élongation de la liaison C=O de l'acide carboxylique. La bande  $1397\text{ cm}^{-1}$  est octroyé aux vibrations C-OH.



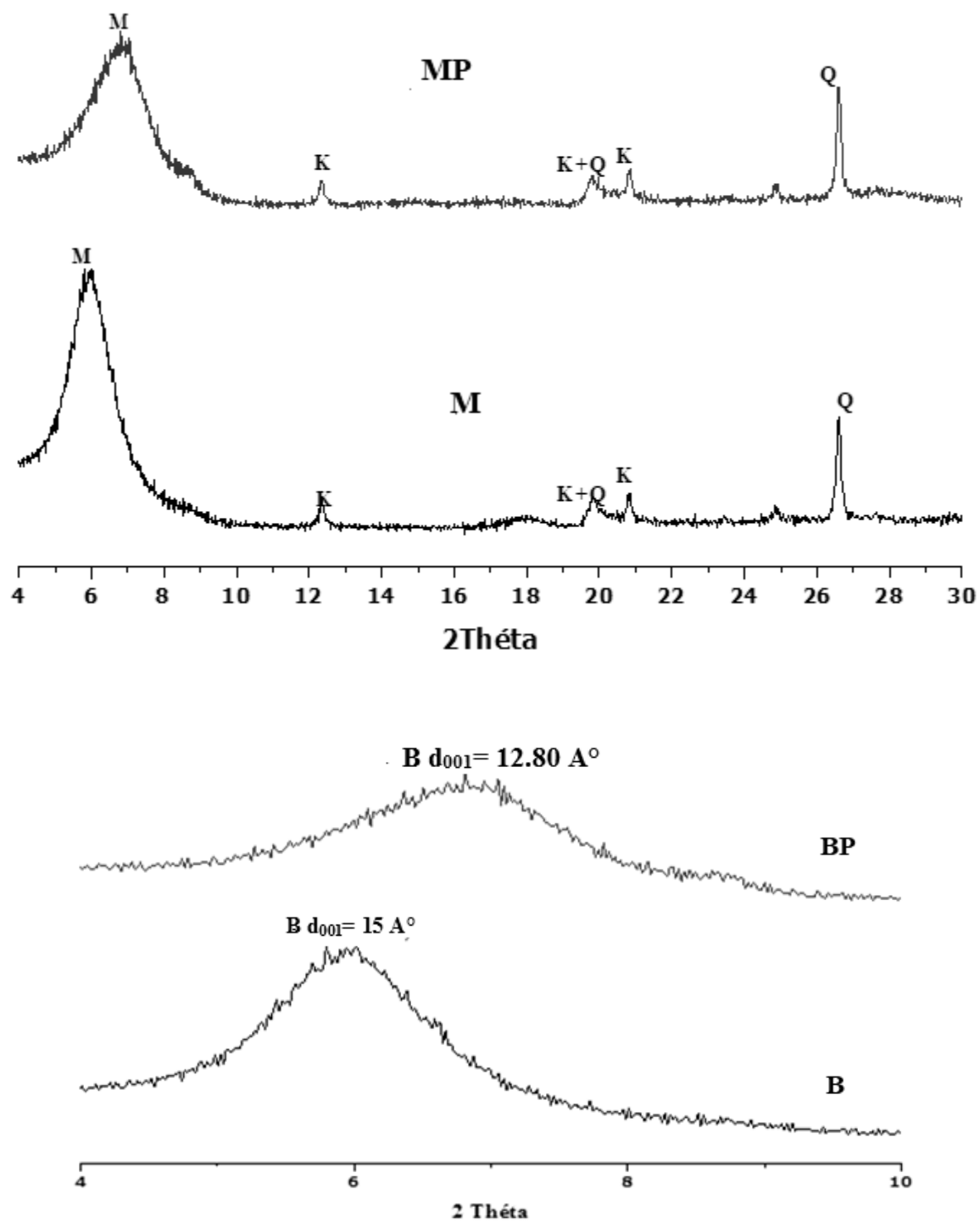


**Figure II.1:** Spectres FTIR de la bentonite purifiée et traitée chimiquement

### 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)), B, 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 [5]. 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.



M :montmorillonite, K : kaolinite, Q : quartz.

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

Pour la bentonite modifiée par le p-hydroxybenzoïque acide, on remarque que ce dernier a provoqué des changements considérables au sein de la montmorillonite. On observe une diminution de l'intensité, un élargissement du pic et diminution de la distance basale de 15Å à 12,80Å pour la bentonite modifiée. Ceci révèle une structure mal organisée et une amorphisation progressive de la structure, due vraisemblablement à l'insertion et à la polymérisation du monomère in situ de l'espace interfoliaire de la montmorillonite [6-8]. On peut suggérer qu'il y a exfoliation partielle de l'argile.

### 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.E.B) des deux matériaux B et BP, sont présentées sur la figure II.3. La figure (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.

Les figures 3.B, 3.C et 3.D, montrent un degré de désordre dans la morphologie de l'argile. Les plaquettes sombres correspondent aux monocouches, appelées également nanocouche de silicates. Les nanoplaquettes de silicate sont orientées dans toutes les directions, mais elles ne sont pas séparées les unes des autres ce qui est en faveur d'une structure exfoliée [10]. Les nanocouches de silicate sont de longueur 55,625nm, de largeur de 33,75 et de diamètre de 65,063. Les figures 3.E et 3.F, montrent qu'une partie de l'argile n'a pas été exfoliée, ce qui est en adéquation avec la diffraction des rayons X.

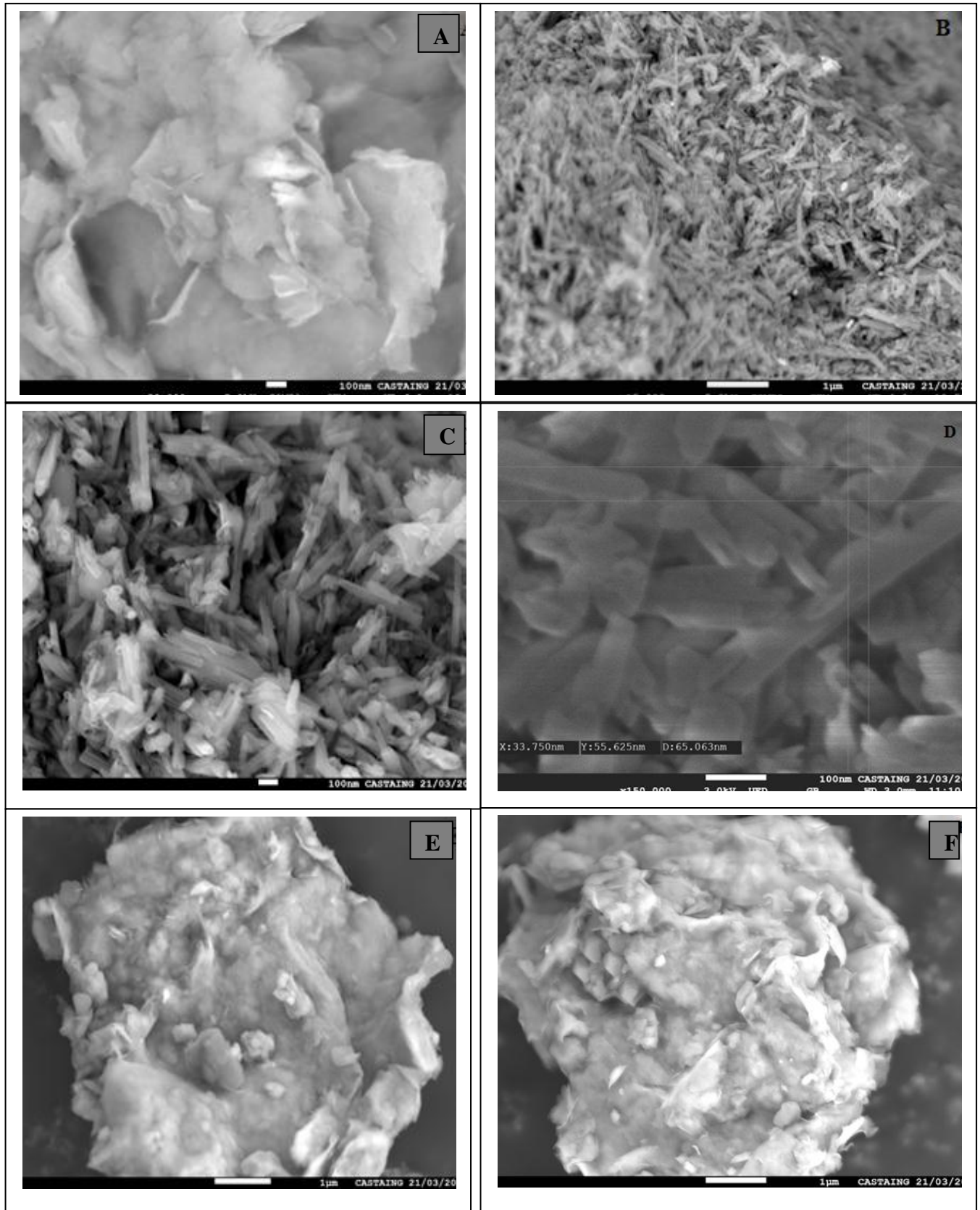
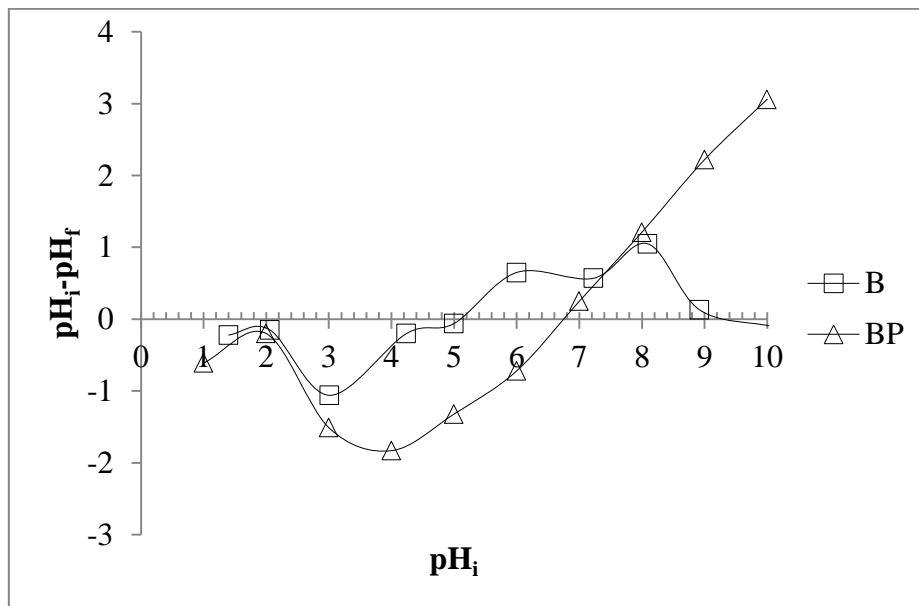


Figure II.3 : Photo M.E.B de la bentonite purifiée et modifiée

### II.1.4 Point de charge zéro

La figure II.4 représente l'évolution du  $pH_i - pH_f$  en fonction du  $pH_i$ . Le point d'intersection du graphe avec l'abscisse des x, représente le point de charge zéro ( $pH_{PZC}$ ) ou pH de neutralité de la charge. Connue aussi sous le nom le point isoélectrique (I.E.P). C'est le point où le potentiel de surface s'annule. La charge de surface du solide est alors globalement neutralisée.



**Figure II.4 :** Détermination du point charge zéro de la bentonite purifiée (B) et modifiée (BP).

D'après le graphe, la bentonite de M'zilaa a un point de charge zéro égale à 5. Pour la bentonite modifiée, le point isoélectrique est remarqué à  $pH=6,9$ . Ce qui montre que le poly-p hydroxy benzoïque acide a provoqué des changements au sein de notre argile.

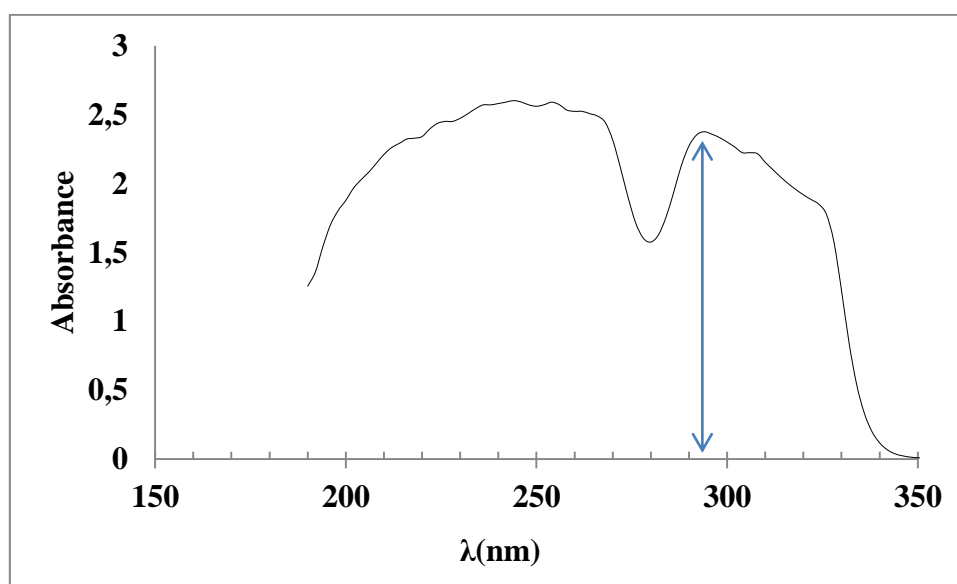
Les surfaces des bentonites sont chargées positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à  $pH_{PZC}$ ; alors qu'elles sont chargées négative lorsque le pH de la solution est supérieur au  $pH_{PZC}$  [11]. La raison de la génération de la charge de surface négative peut être attribuée comme suit: la surface de la bentonite, abondante en  $Si - OH$  et  $Al - OH$ ; qui peut être ionisé de la manière suivante :



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

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

Pour déterminer la longueur d'onde spécifique de 2,4,6-Trichlorophénol, une solution (10mg/l) de TCP a été soumise à un balayage entre 190 nm et 350nm. Le spectre de l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde est présenté sur La figure II.5. Cette figure présente un maximum qui se situe à 294 nm. Sahnoun et al, ont étudié l'adsorption 2,4,6-tichlorophénol par une halloysite modifiée et cela à une longueur d'onde de 290 nm [12]. Cette  $\lambda$  spécifique sera utilisée pour établir la courbe d'étalonnage.



**Figure II.5:** 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.6

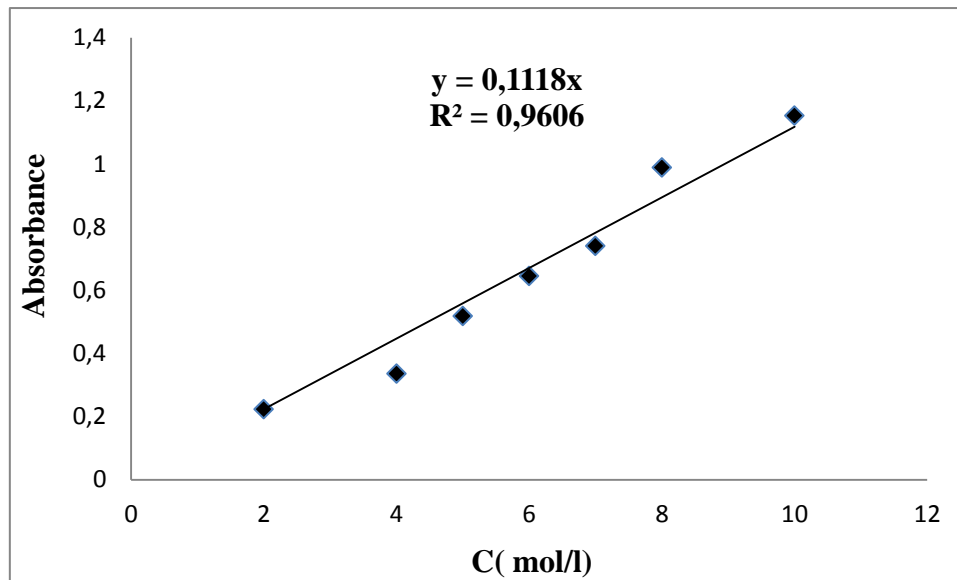
Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du 2,4,6-TCP avec un coefficient de corrélation égale à  $R^2 = 0,96$  et cela suivant l'équation ci-dessous :

$$Y = 0,1118 X$$

Où :

Y : Absorbance à  $\lambda=294$  nm.

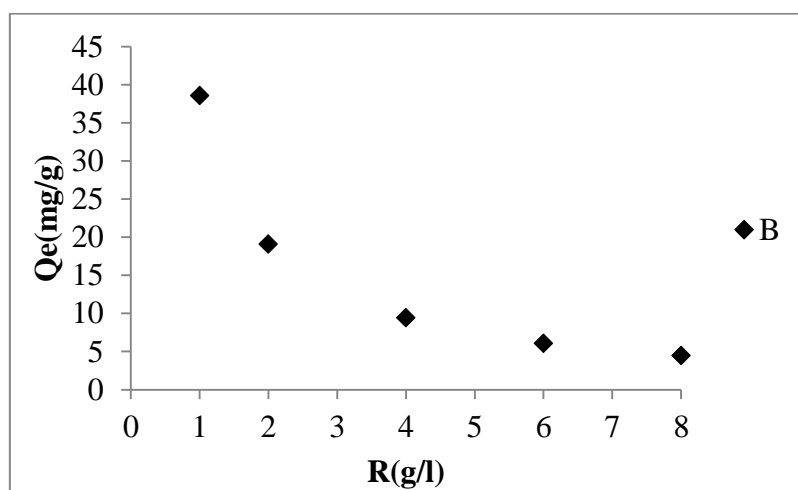
X : Concentration 2,4,6-TCP en mg/l.



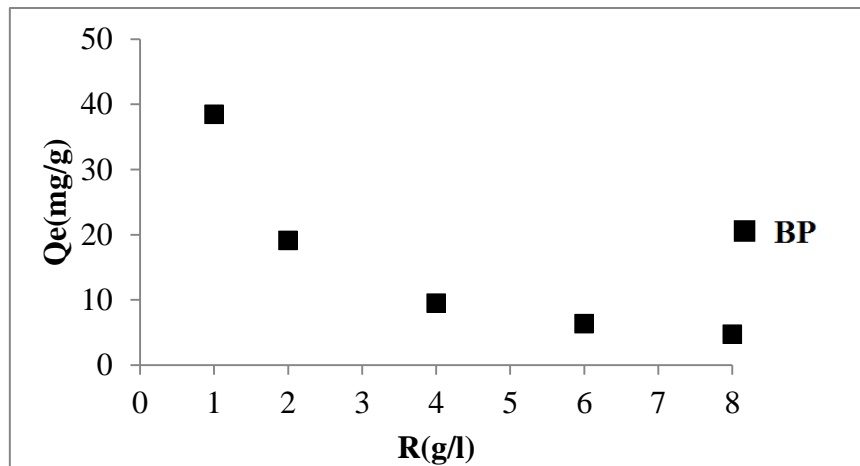
**Figure II.6:** Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du 2,4,6-TCP

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

Les figures II.7 et II.8, reflètent l'évolution de la quantité du 2,4,6-trichlorophénol adsorbée à l'équilibre exprimé en (mg) de TCP par (g) d'argile  $Q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration d'argile en g/l.



**Figure II.7 :** L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de 2,4,6-TCP par bentonite purifiée  
Conditions :  $V=20$  ml,  $C=40$  mg/l,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t=2$  H



**Figure II.8 :** L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de 2,4,6-TCP par bentonite modifiée.

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

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, **Qe**, est observée pour un rapport égal à 1.

L'efficacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. La réduction de la capacité d'adsorption peut être due à l'aggrégation de particules, résultant d'une masse élevée d'adsorbant [13]. Une telle aggrégation conduirait à une diminution des sites actifs totaux sur la surface de l'adsorbant et conduirait aussi à une augmentation de la longueur du trajet de diffusion [13]. La difficulté à approcher ces sites à cause de l'encombrement.

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

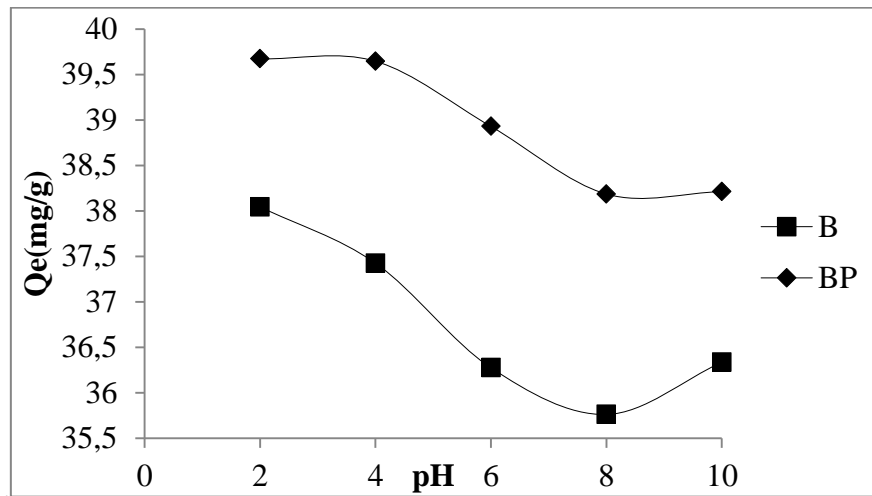
C'est un paramètre critique qui affecte le processus de l'adsorption en influençant l'interaction entre l'adsorbate et l'adsorbant.

En effet, le pH de la solution polluante affecte plusieurs éléments tels que: la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation des matériaux, la dissociation des groupes fonctionnels sur les sites actifs de l'adsorbant et la structure de l'adsorbant [14].

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 égale à 40 mg/l.



La (figure II.9) met en évidence l'évolution de la quantité du 2,4,6-TCP adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  (mg/g) par la bentonite purifiée et modifiée en fonction du pH.



**Figure II.9 :** Effet du pH sur l'adsorption de 2,4,6-TCP par la B et BP

**Conditions :** V=20ml, C=40mg/l, R( S /L)=1, T=25°C , t=2H

Les résultats montrent que l'adsorption du TCP est largement affectée par le pH du milieu. Les quantités adsorbées maximales sont respectivement de l'ordre de 39,67 et 38,04 mg/g pour la bentonite modifiée et purifiée respectivement.

L'adsorption atteint son maximum au pH acide qu'au pH basique, nous avons remarqué que la quantité fixée la plus élevée se situe au pH = 2 et décroît au-delà de cette valeur de pH. Des résultats similaires ont été observés lors de l'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol par une bentonite modifiée par un tensioactif.[12]

Selon Eq. (II.1), lorsque le pH de la solution est inférieur au  $pH_{pzc}$ , la charge totale à la surface serait positive, alors qu'à pH plus élevé, elle serait négative.

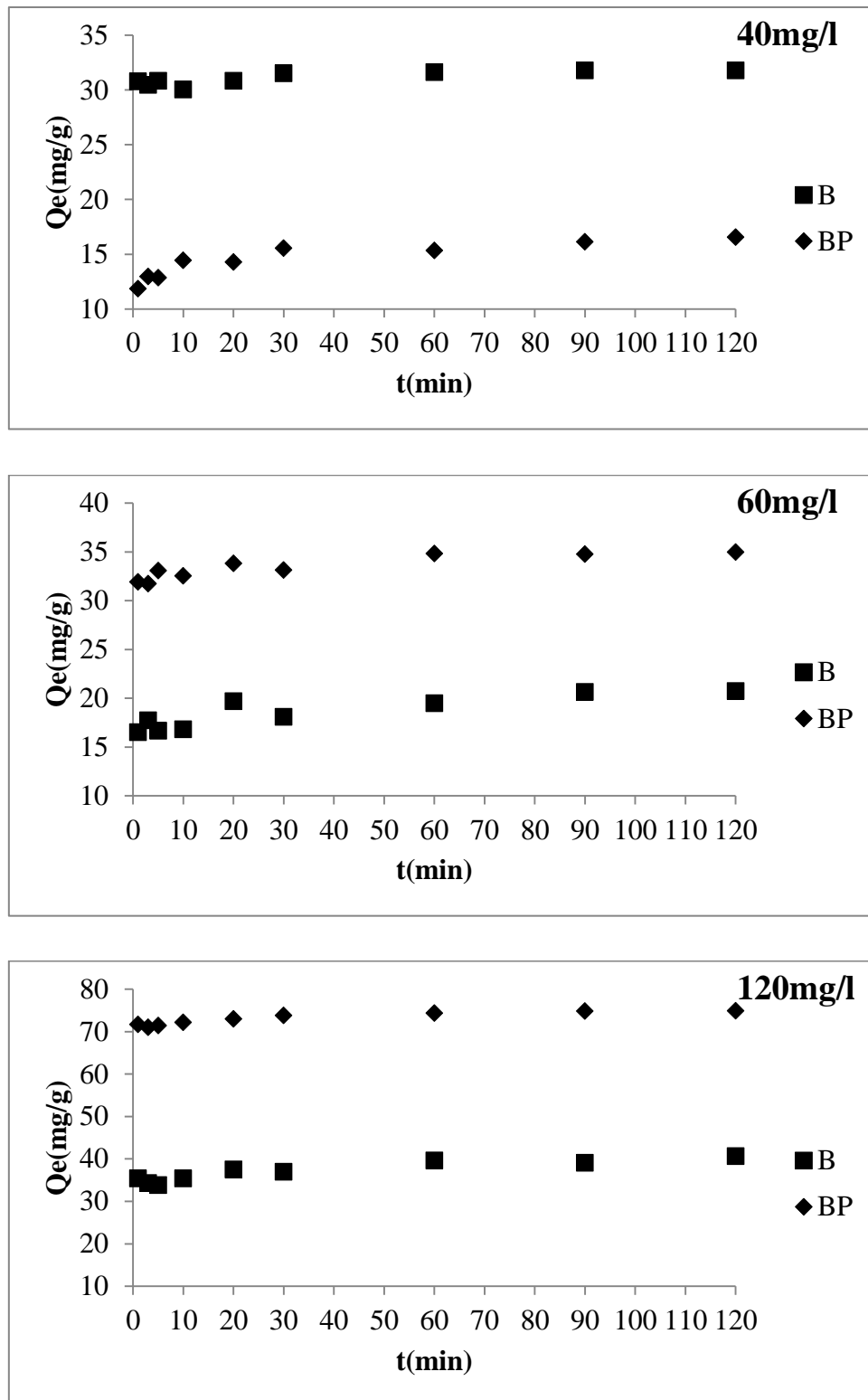
L'absorption d'adsorbat était la plus élevée lorsque le pH était inférieur au pKa du 2,4,6-TCP [6-15] et inférieur au  $pH_{pzc}$  de l'adsorbant. À  $pH < pH_{pzc}$ , la surface d'adsorbant était chargée positivement, alors qu'à  $pH > pH_{pzc}$ , la surface présentait une charge négative. Le TCP est un acide faible ; en solution acide, le TCP était non dissocié, alors que dans le milieu

basique, le TCP dissociés, forme des anions phénolés. La faible élimination du TCP à pH élevé peut également être le résultat de la compétition entre les ions  $\text{OH}^-$  et les anions TCP. Les résultats ont montré que la forme non dissociée de TCP était préférée par les surfaces chargées des adsorbants. Une augmentation du pH supérieure à 7,0 augmentait la fraction des espèces TCP chargées négativement et le nombre de charges négatives sur la surface adsorbante. Par conséquent, la répulsion électrostatique entre les mêmes charges diminue la capacité d'adsorption. Une tendance similaire a été observée pour la sorption du TCP sur certains autres matériaux [15].

### II.2.5 Temps de contact :

Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant 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 la figures II.10 et cela à différentes concentrations initiales de ce polluant (40, 60 et 120mg/l) .

D'après le cheminement de la courbe, on observe une augmentation de la quantité adsorbée du 2,4,6-trichlorophénol à 25°C dans les dix premières minutes pour les deux matériaux, au-delà elle se stabilise. Ce comportement a été observé quelle que soit la concentration initiale. Le temps d'équilibre est de 60 minutes pour l'ensemble des échantillons. Des résultats similaires ont été trouvés par F. Ouadjenia et al [16] lors de l'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol par une biomasse .



**Figure II.10 :** L'effet du temps de contact sur la fixation de 2,4,6-TCP par B et BP

**Conditions :**  $V=20\text{ml}$ ,  $C=40\text{mg/l}$ ,  $60\text{ mg/l}$  et  $120\text{ mg/l}$ ,  $R(S/L)=1$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=2$ ,  $t=2\text{H}$

### II.2.6. Etude cinétiques :

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais de trois modèles : Modèle de pseudo premier ordre, Modèle de pseudo-second ordre, Modèle de diffusion intra-particulaire.

#### 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 B et BP (figures II.11).

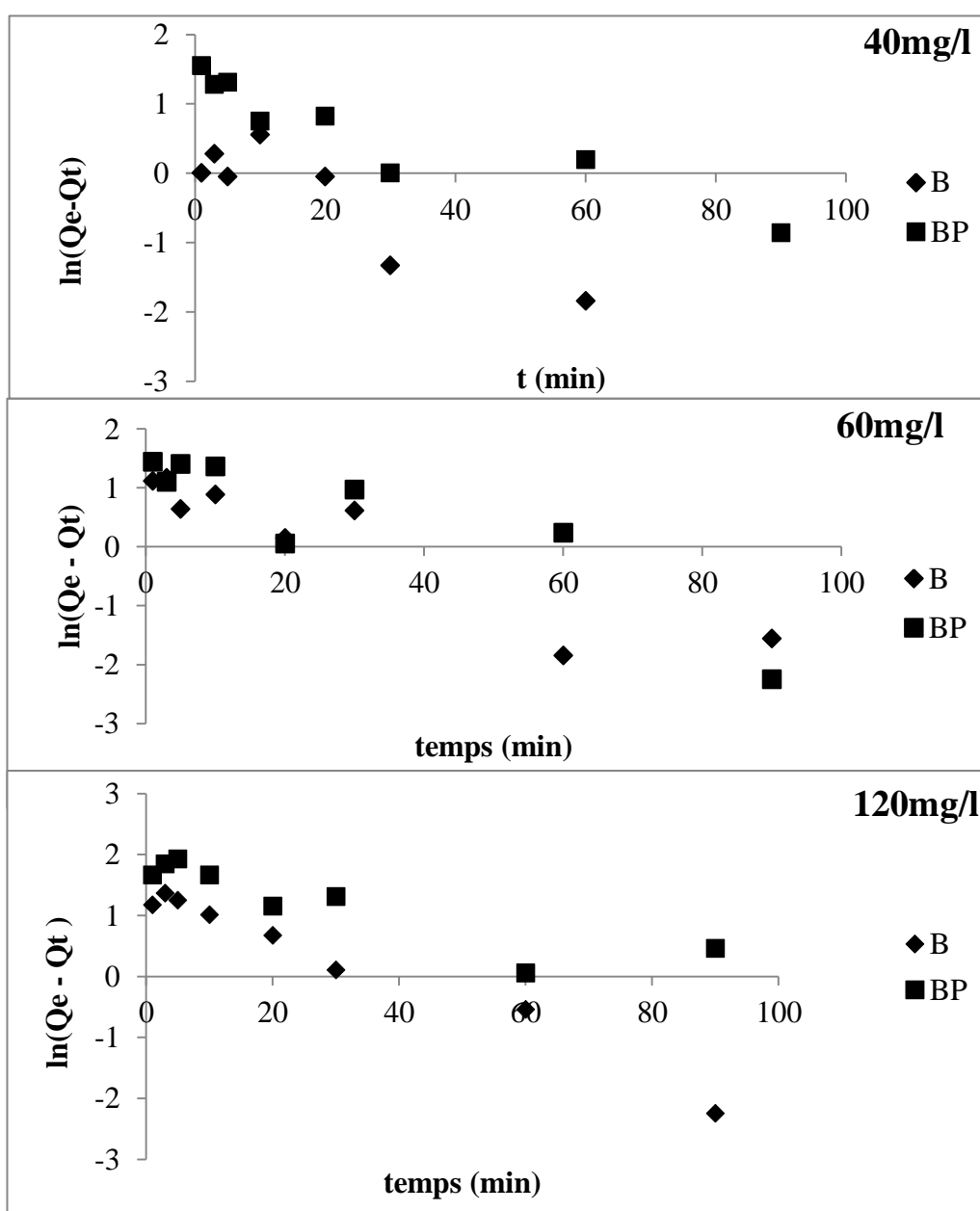


Figure II.11 : Application du modèle de pseudo-ordre 1 à l'adsorption de TCP par B et BP

Les paramètres de linéarisation pour les adsorbants utilisés B et BP déterminés à partir de ces courbes sont donnés dans le tableau suivant :

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

Adsorbant	$C_0$ (mg/l)	$Q_{e_{exp}}$ (mg/g)	$Q_{e_{cal}}$ (mg/g)	$K$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	$R^2$	ERM%
B	40	31,80	1,04	0,805	0,866	99,42
	60	34,97	2,97	0,079	0,851	91,58
	120	74,86	5,93	0,043	0,797	94,84
BP	40	16,56	1,04	0,054	0,862	91,55
	60	20,73	4,44	0,081	0,081	89,12
	120	40,63	5,65	0,037	0,836	/

Les valeurs sur les tableaux confirment la non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales,  $Q_{e_{exp}}$ , et calculées,  $Q_{e_{cal}}$ . 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.

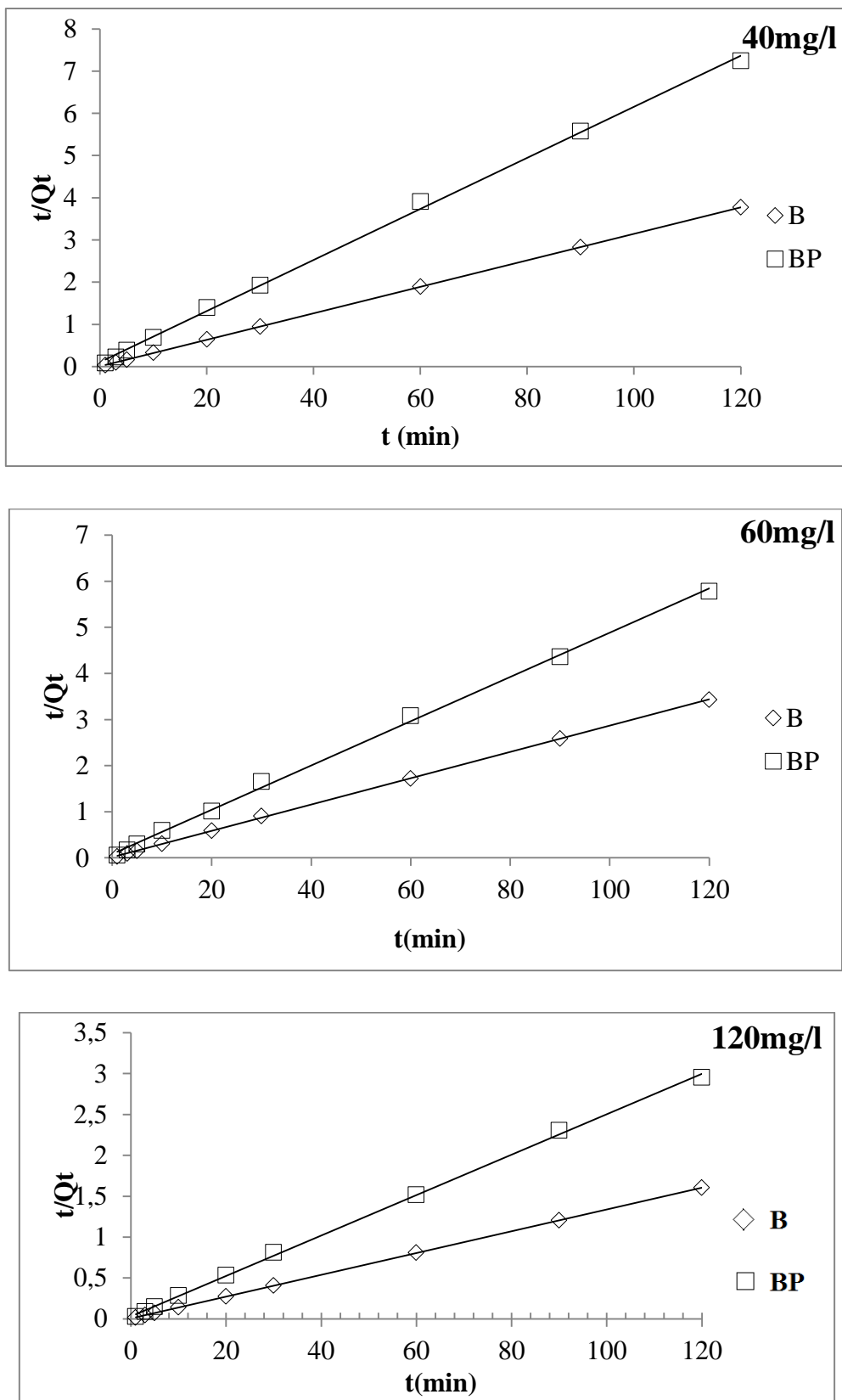


Figure II.12 : Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption 2,4,6 par B et BP

**Tableau II.2:** Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption 2,4,6-TCP par B et BP.

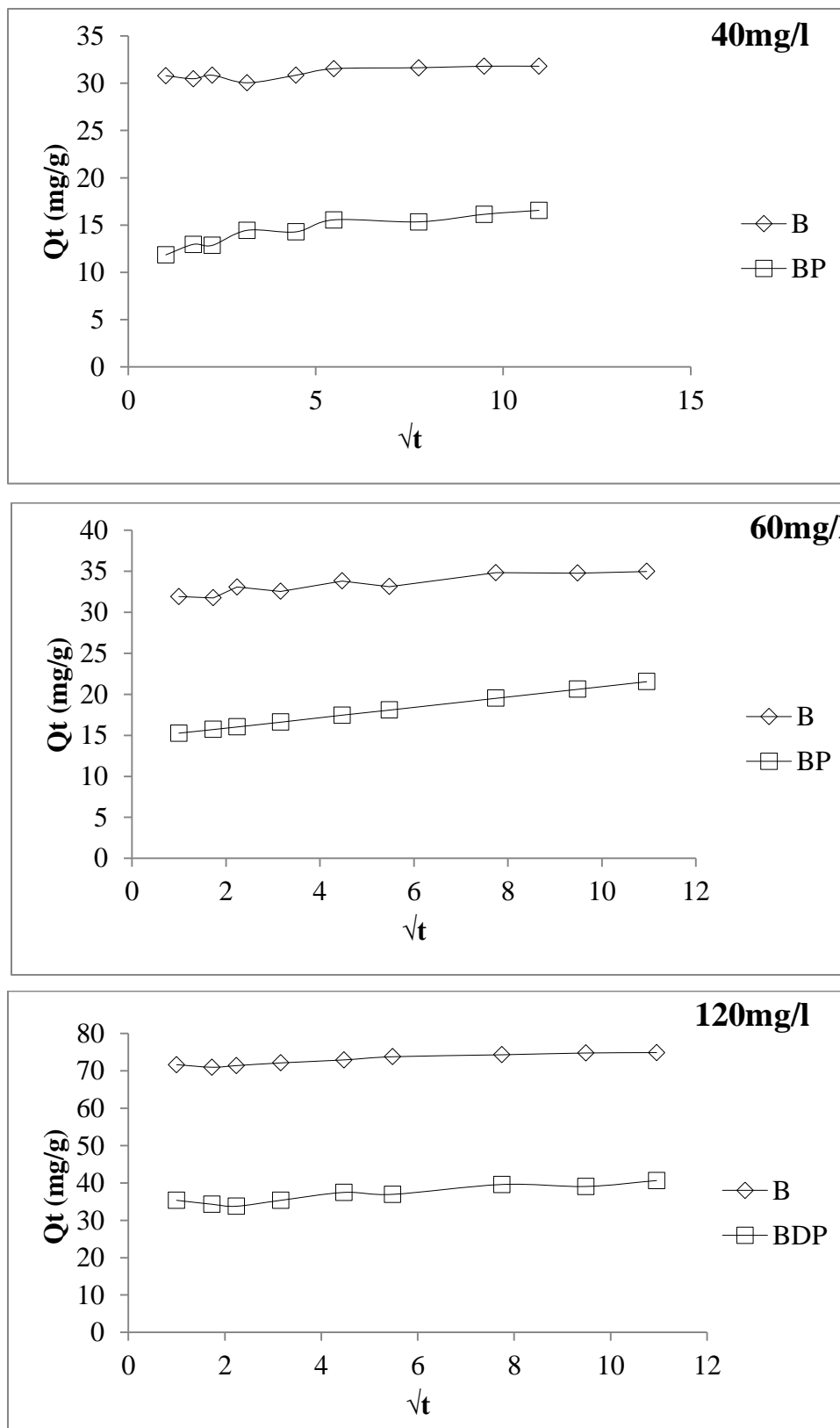
Adsorbant	C <sub>0</sub> (mg/g)	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	Q <sub>ecal</sub> (mg/g)	h(mg/g.min)	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	ERM%
B	40	31,80	31,85	101,01	0,099	1	1,339
	60	34,97	35,08	58,15	0,047	0,999	5,740
	120	74,86	40,18	31,85	0,019	1	9,249
BP	40	16,56	16,53	94,70	0,347	0,999	4,893
	60	20,73	20,83	11,80	0,027	0,999	6,249
	120	40,63	40,48	31,87	0,019	0,999	9,249

Les résultats montrent que l'adsorption 2,4,6-TCP suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R<sup>2</sup>, 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, on remarque une diminution de la vitesse au fur et mesure que la concentration initiale augmente. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du 2,4,6-TCP par une biomasse [16].

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

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption 2,4,6-trichlorophénol par la bentonite modifiée et purifiée sont représentés sur la figure II.13 et dans les tableaux II.3.



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



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.

Les valeurs  $k_{id}$  et  $l$  augmentent au fur et mesure que la concentration initiale augmente. Pour la vitesse d'adsorption, on remarque que 2,4,6-TCP s'adsorbe rapidement par la bentonite modifiée comparativement à la bentonite purifiée. Par contre, l'épaisseur de la couche limite de la bentonite purifiée est supérieure à celui de la bentonite modifiée.

Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du 2,4,6-TCP par la montmorillonite modifiée par différents agents tensioactifs [17].

**Tableau II.3** : Paramètres cinétiques du modèle de de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de TCP par B et BP.

Adsorbant	$C_0$ (mg/l)	$Q_{e_{exp}}$ (mg/g)	$Q_{e_{cal}}$ (mg/g)	$k_{id}$ (mg/g $\text{min}^{1/2}$ )	$l$ (mg/g)	$R^2$	ERM%
<b>B</b>	<b>40</b>	31,80	31,89	0,065	31,15	0,964	1,34
	<b>60</b>	34,91	37,21	0,746	20,03	1	7,33
	<b>120</b>	75,11	75,01	0,249	72,27	0,998	3,34
<b>BP</b>	<b>40</b>	16,29	22,35	1,263	8,64	1	4,89
	<b>60</b>	20,53	21,54	0,632	14,62	0,999	6,27
	<b>120</b>	40,48	43,31	1,661	30,54	1	12,39

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

Les isothermes d'adsorption de 2,4,6-trichlorophénol 25°C, 40°C et 55°C, par la bentonite purifiée et modifiée sont représentées sur la figure II.14. 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, mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée entre 25 et 55°C et cela pour la bentonite purifiée et modifiée. l'adsorption 2,4,6- TCP est exothermique pour les deux matériaux

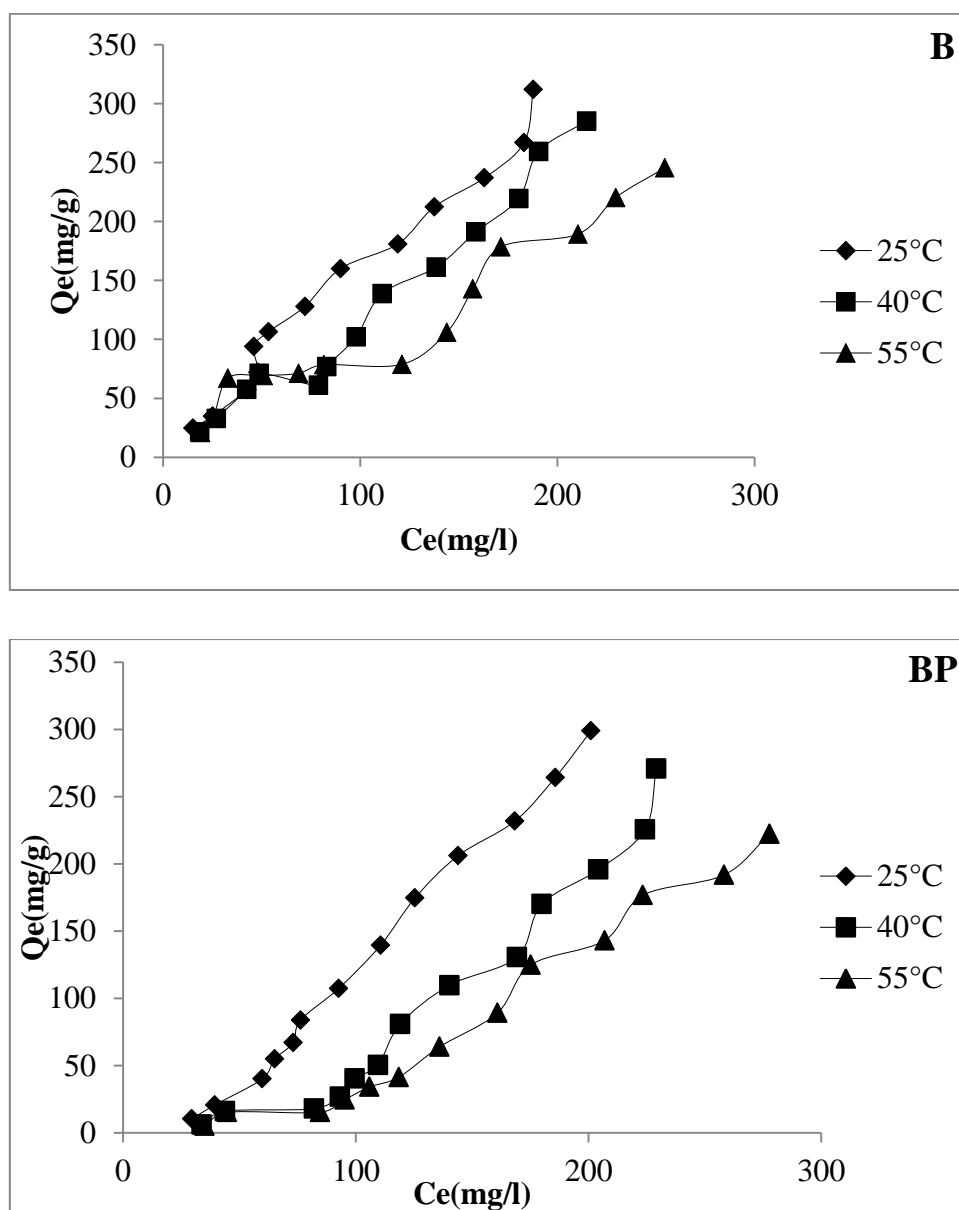


Figure II.14: Isothermes d'adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée et modifiée

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, 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.

#### **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 deux 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 ce modèle est vérifié, on doit obtenir en coordonnées  $C_e/Q_e=f(C_e)$ , des droites.

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

**Tableau II.4** : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par B et BP

Echantillon	T (°C)	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	E.R.M
B	25	5000	0,027	0,027	10,19
	40	/	/	0,034	37,86
	55	625	0,248	0,248	17,41
BP	25	/	/	0,568	17,41
	40	/	/	0,692	34,42
	55	/	/	0,642	37,05

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales de B et BP, car l'ensemble des coefficients de corrélation R<sup>2</sup> ne dépasse pas 0,692.

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<sub>e</sub>) en fonction de Ln (C<sub>e</sub>).

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

**Tableau II.5** : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par B et BP

Echantillon	T (°C)	K <sub>F</sub>	N	R <sup>2</sup>	E.R.M
B	25	0,985	1,860	0,972	10,47
	40	1,009	8,210	0,954	12,72
	55	0,722	1,031	0,904	16,75
BP	25	1,713	/	0,982	14,63
	40	1,921	/	0,943	21,20
	55	1,794	/	0,947	26,56

D'après les faibles valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  qui ne dépasse pas 0,982, pour B et BP, le modèle de Freundlich ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales relatives à l'adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée et modifiée.

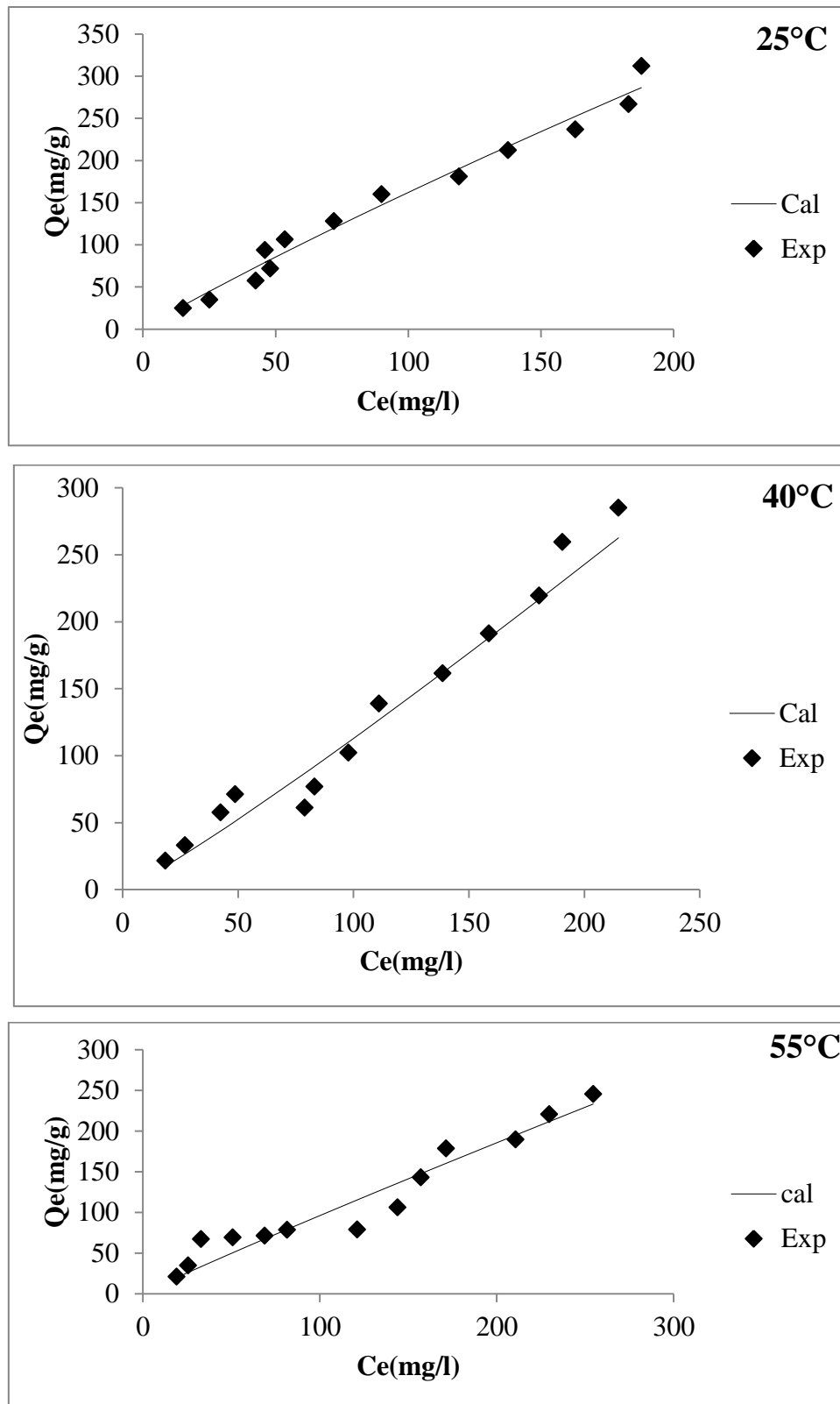
#### II.4.1.3. Modèle de Sips :

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.15 et II.16, 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

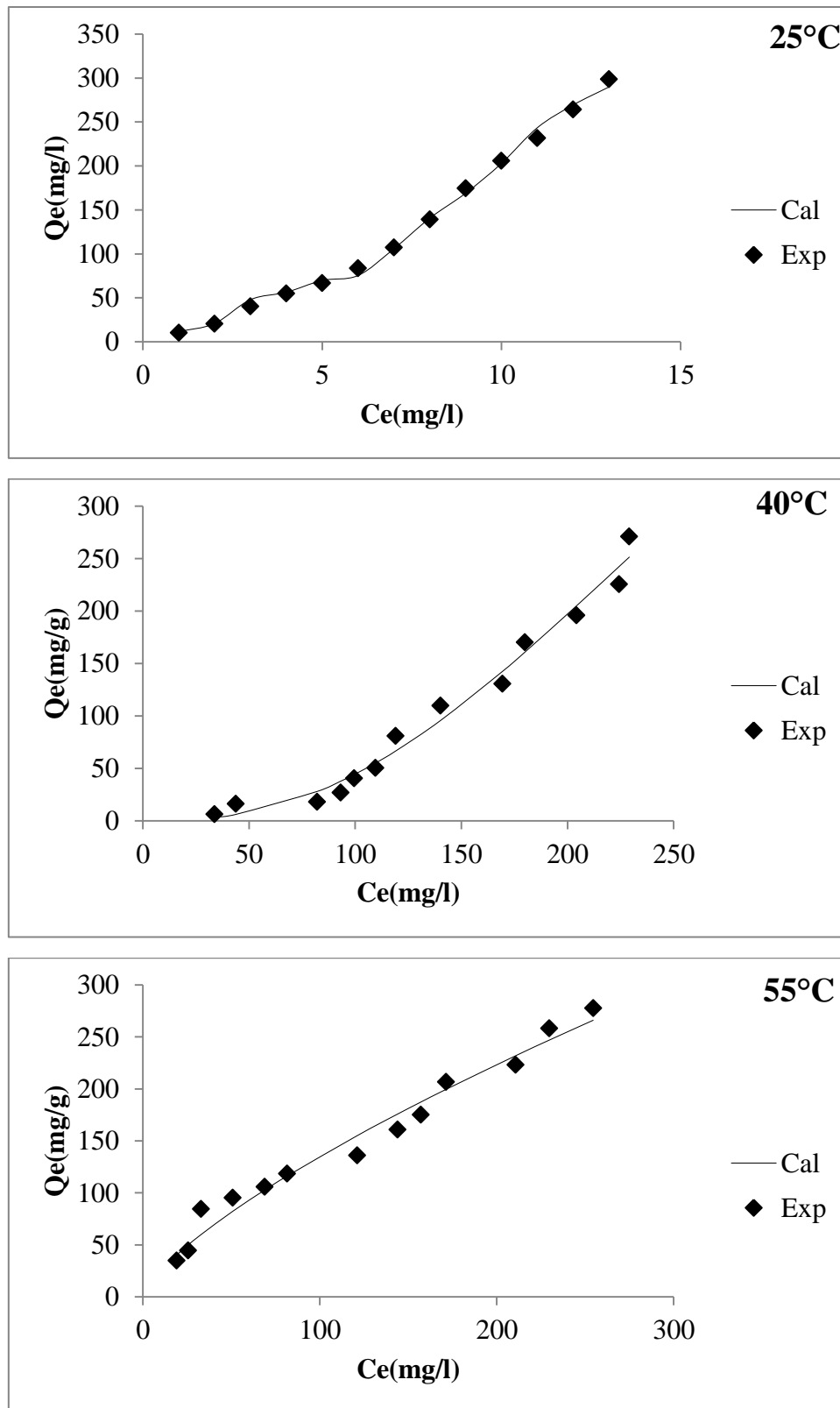
**Tableau II.6 :** Les paramètres d'optimisation du modèle Sips

Adsorbants	T (°C)	$Q_s$	$K_s$	$n$	$R^2$	ERM %
B	25	4881,59	$4,85 \cdot 10^{-4}$	1,05	0,98	11,88
	40	87632,76	$7,89 \cdot 10^{-6}$	0,96	0,97	14,69
	55	28309,88	$4,21 \cdot 10^{-5}$	1,048	0,93	16,39
BP	25	493,91	$1,77 \cdot 10^{-5}$	0,47	0,99	04,93
	40	822,92	$6,96 \cdot 10^{-7}$	0,41	0,98	22,17
	55	42003,91	$1,11 \cdot 10^{-4}$	1,37	0,98	9,30

D'après le tableau II.6, 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.



**Figure II.15:** Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite purifiée lors de l'adsorption de 2,4,6 TCP à 25, 40 et 55°C. Conditions expérimentales: pH = 2, R= 1g/l, t= 60 min.



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

### II.5. 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 [18] 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. 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)

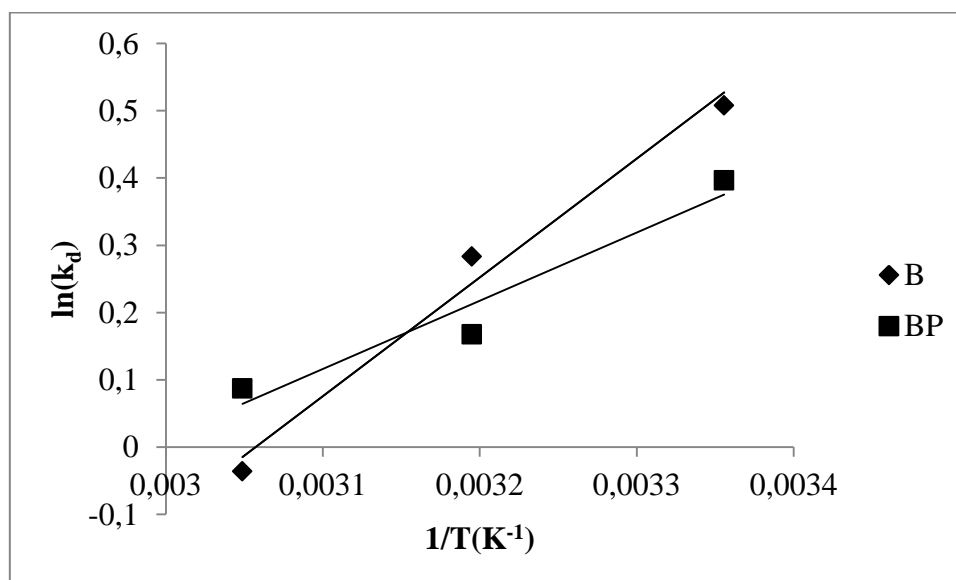
T: Température absolue (K)

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.17 présente l'influence de l'inverse de la température sur le coefficient de distribution.



**Figure II.17:** 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.7:** Grandeurs thermodynamiques de la bentonite purifiée et modifiée

Echantillon	$\Delta H$ (kJ/mole)	$\Delta S$ (kJ/mole.K)	$\Delta G$ (kJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
<b>B</b>	-14,683	0,045	-1,306	-0,632	0,041
<b>BP</b>	-8,43	0,014	-15,333	-16,318	-16,688

Les valeurs négatives  $\Delta H^\circ$  indiquent que l'adsorption 2,4,6-TCP est exothermique et qu'une augmentation de la température désavantage 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 [18][19]. Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [19]. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  impliquent la spontanéité du processus de physisorption. Cependant, l'énergie de Gibbs diminue, pour la bentonite purifiée, avec l'augmentation de la température, indiquant la diminution de ce caractère spontané. Par contre, pour la bentonite modifiée, l'énergie de Gibbs augmente avec l'augmentation de la température ce qui a pour effet d'accroître l'effet spontané.

**Références bibliographiques**

- [1] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Klopogge, *J. Colloid Interface Sci.* 226 (2000) 318–327.
- [2] R.L. Frost, J. Kristof, G.N. Paroz, J.T. Klopogge, *J. Colloid Interface Sci.* 208 (1998) 216–225.
- [3] M.J. Wilson, *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*, Chapman & Hall, Londres, 1995.
- [4] I. Poljanšek, M. Krajnc, *ActaChim. Slov.* 52 (2005) 238–244.
- [5] F. Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, *J. Mater. Environ. Sci.* 12(2017) 44523-4531.
- [6] N. Boudouara, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, *Desalin. water treat.* 57 (2016) 21045.
- [7] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8(1993)1179–1184.
- [8] P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* 6(1994) 1719–1725
- [9] H.S. Xia, Q. Wang Q, *J. Appl. Polym. Sci.* 87(2003) 811–1817.
- [10] C. Chen, T. B. Tolle, *J. Polym. Sci.* 42(2004)3981-3986.
- [11] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 387–395.
- [12] S. Sahnoun, M. Boutahala, H. Z. Boudiaf, L. Zerroual, *Desalin. water treat.* 1944-3986 (2015) 1-11.
- [13] Y. Safa, H.N. Bhatti, Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste : application of factorial design analysis . *Chem Eng* , 2011 .
- [14] I. D. Mall, V.C. Srivastava, N. K. Ararwal, I. M. Mishra, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng.* 264(2005) 17–28.
- [15] K. Kusmierk, A. Swlatkowski, L. Dabek, Removal of 2,4,6 trichlorophenol from aqueous solutions using agricultural waste as low –cost adsorbents . *Environment protection engineering* , Vol.43 , 2017 .
- [16] F. Ouadjenia, R. Marouf and A. Berrazoum. *Int. J. Environ. St* (2019).
- [17] Q. Yang, M. Gao, W. Zang, *Colloids Surf, A Physicochem. Eng, Asp* 520 (2017) 805–816.
- [18] C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.
- [19] S. Kadi, S. Lellou, K. M. Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, *Desalin. water treat.* 113 (2018) 213-226.
- [20] C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.

# Conclusion générale

## Conclusion

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

La modification de la bentonite de M'zila par l'acide poly para hydroxy benzoïque a provoqué des changements considérables dans la structure de l'argile. Effectivement, on a remarqué un élargissement et une diminution du pic caractéristique de la montmorillonite conduisant à la diminution de la distance des plans réticulaires 001 de la montmorillonite de 15 Å à 12,80 Å. Cela nous laisse suggérer qu'il y a une exfoliation partielle de l'argile. Ce qui est confirmé par le MEB.

La bentonite purifiée et modifiée ont été utilisées comme support adsorbant du 2,4,6-trichlorophénol. L'optimisation des paramètres influençant l'adsorption donne les résultats suivants un rapport solide liquide : 1, pH =2, temps de contact à l'équilibre: 1 h.

Trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et la diffusion intra-particulaire, pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption. L'étude cinétique montre que la fixation du 2,4,6-TCP suit parfaitement le modèle de pseudo second ordre. 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 isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée entre 25 et 55°C pour la bentonite purifiée et modifiée; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique.

Les grandeurs thermodynamique ont révélé que l'adsorption du 2,4,6-TCP est spontanée, exothermique, désordonnée pour les deux matériaux.

Comme perspectives, on essaiera en premier lieu de faire une caractérisation complémentaire de la bentonite brute et modifiée (BET, ATD et ATG) à fin de connaître leurs propriétés à l'état brut et modifiée. 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

Ce travail porte sur l'étude expérimentale d'adsorption de 2,4,6 trichlorophénol par une bentonite de M'Zila qui a subi une modification par un polymère (poly para-hydroxy benzoïque acide ) afin d'améliorer son pouvoir adsorbant..

Ces argiles ont été synthétisées, puis caractérisées par différentes techniques : DRX, IRTF et MEB. L'analyse par les différentes méthodes nous permet de confirmer les changements considérables de la structure des argiles modifiées par le polymère. Effectivement, on a remarqué un élargissement, une diminution de l'intensité du pic caractéristique de la montmorillonite conduisant à la diminution de la distance basale.

Cela nous laisse suggérer qu'il y a une exfoliation partielle de l'argile. Ce qui a été confirmé par le MEB.

La bentonite purifiée et modifiée ont été utilisées comme support adsorbant du 2,4,6-TCP. L'optimisation des paramètres influençant l'adsorption donne les résultats suivants un rapport solide liquide : 1, pH =2, temps de contact à l'équilibre: 1 h.

La cinétique d'adsorption suit parfaitement le modèle du pseudo second ordre ainsi que celui de la diffusion intraparticulaire . Les isothermes sont de type S, elles sont bien décrites par le modèle de Sips. Les paramètres thermodynamiques relatifs au système adsorbat/adsorbant étudié indiquent que le processus d'adsorption est spontané et exothermique.

**Mots clés :** Adsorption, bentonite, exfoliation 2, 4,6 TCP, polymère poly para hydroxy benzoïque acide.

## المخلص

يتناول هذا العمل الدراسة التجريبية لادمصاص 6,4,2 التريكلوروفينول بواسطة طين مزيلة التي خضعت لتعديل بواسطة بوليمر (متعدد هيدروكسي البنزويك الحمضي) من أجل تحسين خاصيته للادمصاص.

تم تغيير هذه الطين و تحديده بتقنيات مختلفة (MEB,DRX,IRTF) مما سمح لنا بتأكيد التغييرات الكبيرة في بنية الطين المعدلة بواسطة البوليمر. هذا يشير إلى أن هناك تقشير جزئي للطين (exfoliation). وهو ما أكده MEB.

تم استخدام البنتونيت المنقى والمعدل كدعم ماص لـ 6,4,2 TCP . أوضحت اختبارات الادمصاص أن الشروط التجريبية المثالية تتمثل في : نسبة صلب/سائل = 1 ، درجة الحموضة = 2 الزمن : 1 ساعة.

و قد أوضحت نتائج الدراسة الحركية للادمصاص بأنها تتبع نموذج النظام الزائف الثاني تمامًا و كذلك نموذج الانتشار الداخلي و أن التفاعل ناشر للحرارة .

**الكلمات المفتاحية :** الادمصاص ،البنتونيت، 2 ، 6,4 TCP ، بوليمر ، متعدد هيدروكسي البنزويك الحمضي.