



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

Guezouli fatima zohra

Lellou Ali

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des matériaux

Sujet :

**Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un
composé organique avec une argile modifiée**

Soutenu le : 23/06/2019

Devant le jury:

Belkassa Kheira	Présidente	UNIV .Tiaret
Boumethred Torkia	Examinatrice	UNIV .Tiaret
Kadi Samir	Encadreur	UNIV .Tiaret
Benhebal El Hadj	Co-Encadreur	UNIV .Tiaret

Dédicaces

Ce modeste manuscrit voit en fin le jour

Je le dédie à mes deux adorables et agréables parents, mon guide dans ma vie, le symbole

de tendresse ma chère mère et le généreux père

A mes sœurs Sara et Sihem

A mes frères Mohamed et Said

A toute mes amies et mes collègues le long de mes études et que ce manuscrit soit utile

pour tous ceux qui en auront besoin.

Fatima Lohra

Dédicaces

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mes chères sœurs, pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A mes chers frères, pour leur appui et leur encouragement.

A tous mes amis et collègues.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible.

Merci d'être toujours là pour moi

Asi

REMERCIEMENTS

Au terme de ce modeste travail, nous tenons à exprimer nos remerciements les plus sincères, tout d'abord au « BON DIEU » pour la patience et la santé qui nous a été utile tout au long de notre parcours.

Nous tenons à exprimer notre gratitude envers notre encadreur Mr KADI Samir qui nous a fait bénéficier de son savoir scientifique, de sa compétence et leur disponibilité à tout moment.

Nous voudrions adresser nos vifs remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger notre travail.

Nous voudrions également remercier tous les membres du laboratoire.

Nous n'oublions pas tous nos chers amis que nous avons croisés lors de cette aventure et que nous avons partagés avec eux des bons moments. Nous remercions pour votre sympathie et vos encouragements.

Cela va de soi, nous remercions évidemment nos famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien

Un grand merci pour nos chers parents.

Merci à tous

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-Généralité sur les argiles	8
I.1- Introduction.....	8
I.2- Définition	8
I.3- Structures des minéraux argileux	9
I.3.1- La couche tétraédrique.....	9
I.3.2- La couche octaédrique.....	9
I.4- Classification des argiles	10
I.4.1- La famille des Kaolins ou série 1.1 (T/O).....	10
I.4.2- La famille des smectites et des Micas ou série 2.1 (T/O/T)	11
I.4.3- La famille de chlorite ou série 2.1.1 (T/O/T/O).....	11
I.4.4- Principaux groupes d'argiles.....	12
I.5- Propriétés des minéraux argileux	13
I.5.1- La surface spécifique	13
I.5.2- La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau.....	13
I.5.3- Capacité d'échange cationique.....	14
I.6- Les résines phénoliques	14
I.6.1- Introduction	14
I.6.2 - Dérivés des résines phénoliques.....	15
I.6.3- Acide parahydroxybenzoïque.....	15
I.6.4- Résine p-hydroxybenzoïque acide/formol.....	16
I.7- Les nanocomposites	16
I.7.1- Introduction	16
I.7.2- Définition	16
I.7.3- Types des nanocomposites	17
I.7.4- Préparation des nanocomposites	17
I.7.4.1- La polymérisation in-situ	18
I.7.4.2- L'utilisation des solvants polaires.....	18

I.7.4.3- La Melt-intercalation	18
I.7.5- Les applications des nanocomposites.....	18
I.8- Les polluants organiques	19
I.8.1- Introduction.....	19
I.8.2- Le 2,4,6-trichlorophénol.....	19
I.8.3- Principe de production.....	20
I.8.4- Utilisation du 2,4,6 trichlorophénol.....	20
I.8.5- Effet sur la santé	20
I.9 L'adsorption.....	20
I.9.1 – Introduction.....	20
I.9.2- Définition.....	20
I.9.3- Types d'adsorption	21
I.9.3.1- L'adsorption physique.....	21
I.9.3.2- L'adsorption chimique.....	21
I.9.4- Principaux facteurs influant sur l'adsorption	21
I.9.5- Isotherme d'adsorption.....	21
I.9.5.1- Classification des isothermes d'adsorption	21
I.9.6- Modélisation des isothermes et des équilibres d'adsorption	23
I.9.6.1- Modèle de Langmuir.....	24
I.9.6.2- Modèles de Freundlich (1906).....	25
I.9.6.3- Isotherme de Sips.....	25
I.9.6.4- Isotherme de Redlich-Peterson	26
I.9.7- Cinétique d'adsorption	26
I.9.7.1- Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren).....	26
I.9.7.2- Modèle cinétique du deuxième ordre.....	27
I.9.7.3- Modèle de diffusion intra-particulaire.....	27
I.9.8- Etude thermodynamique	28
I.10- Conclusion	29
Référence bibliographiques.....	30

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1 Date et lieu de travail	34
II.2 Produits et matériels utilisés.....	35
II.2 .1 Produits chimiques	35
II.2.2 Les dispositifs expérimentaux.....	35
II.2.3 l'argile	36
II.2.4 Diméthylsulfoxyde.....	37
II.3 Protocole expérimental	37
II.4 Préparation des adsorbants.....	37
II.4.1 Purification de la bentonite.....	37
II.4.1.1 Sédimentation	39
II.4.1.2 Décarbonatation du minerai	39
II.4.1.3 Séchage et tamisage.....	39
II.5 Modification de la bentonite	39
II.5.1 Modification avec DMSO.....	39
II.5.2 Modification avec PHBA.....	39
II.6 Méthodes de caractérisation.....	40
II.6.1 Diffraction des Rayons X (DRX.....	40
II.6.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	41
II.6.3 Spectrophotomètre UV-visible	41
II.6.3.1 Principe de la loi de Beer-Lambert.....	41
II.7 Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol.....	43
II.7.1 Détermination de la longueur d'onde spécifique de 2,4,6 TCP	43
II.7.2 Courbe d'étalonnage de 2,4,6-trichlorophénol	44
II.7.3 Optimisation des paramètres influençant sur la l'adsorption du 2,4,6 TCP.....	44
II.7.3.1 Rapport solide/liquide	44
II.7.3.2 Effet de PH.....	44
II.7.3.3 Temps de contact	44
II.7.3.4 Effet de la concentration initiale et de la température.....	45

Références bibliographiques.....	46
----------------------------------	----

CHAPITRE III : RESULTATS ET DESCUSSIONS

III.1.Caractérisation de la bentonite purifiée et modifiée	47
III.1.1 Analyse par FTIR.....	47
III.1.2- Analyse par diffraction des rayons X.....	48
III.2. Adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée et modifiée.....	49
III.2.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique.....	50
III.2.2. Courbe d'étalonnage	50
III.2.3. Rapport solide-liquide	51
III.2.4. Effet du pH.....	52
III.2.5 Temps de contact	53
III.2.6. Etude cinétiques	55
III.2.6.1. Modèle de pseudo premier ordre	55
III.2.6.2. Modèle de pseudo-second ordre	57
III.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	58
III.3. Isotherme d'adsorption	60
III.4.Description des isothermes d'adsorption	62
III.4.1. Les modèles d'adsorption.....	62
III.4.1.1. Modèle du Langmuir.....	62
III.4.1.2. Modèle du Freundlich.....	63
III.4.1.3. Modèle de Sips.....	64
III.5. Grandeur thermodynamiques	64
Références bibliographiques.....	70
Conclusion générale	72

Liste des abréviations

2,4,6-TCP 2,4,6-trichlorophénol.

BDP Bentonite modifié par DMSO et PHBA.

BM Bentonite modifié.

BP Bentonite purifiée.

C₀ Concentration initiale de l'adsorbat (mg.L⁻¹).

C_e Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L⁻¹).

d Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l

DMSO Diméthylsulfoxyde.

DRX Diffraction des Rayons X.

ΔG Variation de l'énergie libre (kJ.mol⁻¹)

ΔH Variation de l'enthalpie (kJ.mol⁻¹)

ΔS Variation de l'entropie (KJ.mol⁻¹.K⁻¹)

ERM Erreur relative moyenne.

IRTF Infrarouge à Transformée de Fourier.

k₁ Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-ordre un (g/mg.h)

k₂ Constante de vitesse apparente du second ordre (g/mg.h)

k_F Constante de Freundlich.

k_{int} Constante de la diffusion intra particule (mg g⁻¹ min^{-1/2}).

k_L Constante de Langmuir

K_{ads} Constante de distribution de la quantité adsorbée à la surface

m Masse d'adsorbant (g)

m Nombre des paramètres de modèle

MEB Microscopie Electronique à Balayage

n Nombre de données expérimentales

n Facteur d'hétérogénéité (isotherme de Freundlich)

n L'ordre de la diffraction (nombre entier)

PHBA para-hydroxybenzoïque acide

Q_t Quantité d'adsorbat au temps t (mg.g⁻¹)

Q_e Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg.g⁻¹)

q_m Quantité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹)

R Rendement %

R Constante des gaz parfaits 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

R² Coefficient de régression linéaire

R_L Facteur de séparation

T_{1/2} Temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre)

t Temps de contact (min)

T Température absolue (K)

V Volume de la solution (L)

Liste des Figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
	Chapitre I :	
Fig. I.1	Représentation des couches tétraédrique et octaèdre.....	10
Fig. I.2	Structure de la Kaolinite.....	11
Fig. I.3	Structure des smectites et micas.....	11
Fig. I.4	Structure des Chlorites.....	12
Fig. I.5	Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique.....	14
Fig. I.6	Résine p-hydroxybenzoïque acide/formol.....	16
Fig. I.7	Représentation de la structure des nanocomposites.....	17
Fig. I.8	Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	23
	Chapitre II :	
Fig. II.1	Bentonite M'Zila.....	36
Fig. II.2	Protocole expérimental.....	38
Fig. II.3	Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.....	41
Fig. II.4	Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible.	42
	Chapitre III :	
Fig. III.1	Spectre FTIR.....	48
Fig. III.2	Spectres DRX de la BP et BDP.....	49
Fig. III.3	l'évolution de l'absorbance du 2,4,6-TCP en fonction de la longueur d'onde....	50
Fig. III.4	Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du 2,4,6-TCP.....	51
Fig. III.5	L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de 2,4,6-TCP par Bentonite purifiée.....	51
Fig. III.6	Effet du pH sur l'adsorption du 2,4,6-TCP par BP et BDP.....	53
Fig. III.7	L'effet du temps de contact sur la fixation de 2,4,6-TCP par B.....	54
Fig. III.8	L'effet du temps de contact sur la fixation de 2,4,6-TCP par BDP.....	54
Fig. III.9	Application du modèle de pseudo – ordre 1 à l'adsorption 2,4,6-TCP par B.....	55
Fig. III.10	Application du modèle de pseudo – ordre 1 à l'adsorption 2,4,6-TCP par BDP..	56
Fig. III.11	Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée (B) et modifiée(BDP).....	57
Fig. III.12	Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption 2,4,6-TCP par B et BDP.....	59
Fig. III.13	Isothermes d'adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée.....	61
Fig. III.14	Isothermes d'adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée et modifiée....	62
Fig. III.15	Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite purifiée lors de l'adsorption de 2, 2,4,6-TCP5, 40 et 55°C. Condition expérimentales: pH = 2, R= 1g/l, t= 60	

	min.....	65
Fig. III.16	Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite modifiée lors de l'adsorption de 2,4,6-TCP, 25, 40 et 55°C. Condition expérimentales: pH = 2, R= 1g/l, t= 60 min.....	66
Fig. III.17	Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T de la bentonite purifiée et modifiée.....	67

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Tableau III.1	Paramètre cinétique du Modèle cinétique de pseudo-premier.	56
Tableau III.2	Paramètre cinétique du Modèle cinétique de pseudo-second ordre	58
Tableau III.3	Paramètre cinétique du Modèle cinétique de diffusion intra particulaire.....	60
Tableau III.4	Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par BP et BDP.....	63
Tableau III.5	Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par BP et BM.....	63
Tableau III.6	Les paramètres d'optimisation du modèle Sips.....	64
Tableau III.7	Grandeurs thermodynamiques de la bentonite purifiée et modifiée.....	68

Introduction générale

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique, pour cela la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société [1], encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution.

Le premier responsable de cette pollution est l'industrialisation, car avec le développement technologique plusieurs produits chimiques sont fabriqués tels que les pesticides, détergents, métaux lourds, colorants, phénols et d'autres substances toxiques, et représente un réel danger pour l'environnement.

Les chlorophénols sont des phénols chlorés, utilisés comme agents de préservation pour le bois, les fibres végétales et le cuir, ainsi que comme désinfectants. La pollution de l'environnement par les chlorophénols se caractérise par leur rémanence dans le milieu et leur toxicité élevée. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres [2, 6]. 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 [7-10]. Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés; la coagulation-floculation [11], l'adsorption sur charbon actif [12,13] et tout dernièrement l'électrocoagulation [14] entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant [15-18].

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 tels que les argiles, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles ..) et certains rejets industriels [19-22]. 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 et sa régénération [23-26].

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique. L'étude de leur réactivité est un enjeu majeur en Sciences de l'Environnement, avec des retombées importantes tant sur le plan fondamental qu'appliqué en particulier dans la gestion et la protection des ressources comme l'eau.

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années [27-30]. Ceci explique, en particulier, les nombreux travaux concernant les réactions d'échanges dans le système argile-eau [31-33].

A l'heure actuelle un des principaux objectifs de l'étude des interactions argile/polluant concerne l'utilisation des argiles comme barrière de surface. L'intérêt qui lui est accordé se justifie par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et par une large disponibilité dans la nature.

Une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolites et appelée communément argiles modifiées [34-35], est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons, pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse [36-40].

Dans notre étude, nous avons utilisé une argile de type bentonite riche en montmorillonite [41-42], cette dernière présente des caractéristiques intéressantes (hydratation, gonflement, «piégeage» des polluants, faible conductivité hydraulique) [43-44].

Ce travail a donc pour objectif l'élaboration, caractérisation et l'application de nanocomposite, synthétisée à partir d'une bentonite qui a subi double modifications chimiques par le DMSO et un monomère (p-hydroxybenzoïque acide), pour les tester dans l'adsorption.

Ce travail est divisé en trois chapitres:

Chapitre I présente un aperçu bibliographie sur la structure et les propriétés générales des argiles naturelles, l'adsorption, les nanocomposites, les polluants organiques (2,4,6-TCP) et les résines phénoliques (PHBA).

Chapitre II est consacrée au matériel et méthodes utilisés .Elle comprend la purification de l'argile de M'Zila utilisée, suivi ensuite par la préparation des nanocomposites. Nous présenterons enfin les méthodes de caractérisations utilisées.

Chapitre III rassemble les résultats expérimentaux de l'adsorption.

- [1] - **Cristina. G**, Hugo Figueiredo, Teresa Tavare (2011). The effect of clay treatment on remediation of diethylketone contaminated wastewater: Uptake, equilibrium and kinetic studies. *Journal Hazardous Materials* 186, p 1241-1248.
- [2] - **I. Kumakiri**, J. Hokstad, T.A. Peters, and al (2011), Oxidation of aromatic components in water and seawater by a catalytic membrane process, *J. Petrol. Sci. Eng.* 79, p 37–44.
- [3] - **Mondal, B.**, Srivastava, V.C., Kushawaha, J.P., Bhatnagar, R., Singh, S., Mall, I.D (2013). Parametric and multiple response optimizations for the electrochemical treatment of textile printing dye-bath effluent. *Sep. Purif. Technol.* 109, p 135–143.
- [4] - **Vergili, I.**, Kaya, Y., Sem, U., Gonder, Z.B., Aydiner, C (2012). Technoeconomic analysis of textile dye bath wastewater treatment by integrated membrane processes under the zero liquid discharge approach. *Resour. Conserv. Recycl.* 58, p 25–35.
- [5] - **Verma, A.K**, Dash, R.R., Brunia, P (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *J. Environ. Manag.* 93, p 154–168.
- [6] - **J. Zhu**, T. Wang, R. Zhu, L.; Ge, F.; Yuan, P.; He, H. P., Expansion ... Ge, F.; Wei, J. M.; Yuan, P.; He, H. P (2011). Novel polymer/surfactant modified montmorillonite hybrids and the implications for the treatment of hydrophobic organic compound in wastewaters. *Appl Clay Sci* 51, p 317–322.
- [7] - **Anirudhan, T.S.**, Bringle, C.D. Rijith, S (2010). Removal of uranium (VI) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid immobilized zirconium-pillared clay. *J. Environ. Radioact.* 101, p 267–276.
- [8] - **M. Boufatit**, H. Ali-Amar, W.R. McWhinnie (2007). Development of Algerian material montmorillonite clay. Adsorption of phenol, 2-dichlorophenol and 2, 4, 6-trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes. *Desalination* 206, p 394–406.
- [9] - **Z. Rawajfih**, N. Nsour (2006). Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite. *J Colloid Interf Sci.* 298, p 39-49.
- [10] - **Tulden Kalburcu**, Ahmed Tabak, Nevra Ozturk, Nalan Tuzmen, Sinan Akpol, Bulent Caglar, Adil Denizli (2015). Adsorption of lysozyme from aqueous solutions by a novel bentonite–tryptophane (Bent–Trp) microcomposite affinity sorbent. *Journal of Molecular Structure.* Vol. 1083, 5, p 156–162.

- [11] - **Kacha S**, Ouali M.S.Et Elmalahs (1997). Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. Rev. Sci. Eau, Vol. 2, p 233-248.
- [12] - **Ahmaruzzaman, M.**, Gayatri, S.L (2010). Batch adsorption of 4-nitrophenol by acid activated jute stick char: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Chem.Eng. J. 158, p 173–180.
- [13] - **Duman, O.**, Ayranci, E (2010). Adsorptive removal of cationic surfactants from aqueous solutions onto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy. J. Hazard Mater. 174, p 359–367.
- [14] - **Shin H.S.** And Lee J.K (2006). Performance evaluation of electrocoagulation and electrodewatering system for reduction of water content in sewage sludge. Korean J. Chem. Eng., 23(2), p 188-193.
- [15] - **U. Beker**, B. Ganbold, H.Dertli, D.D. Gülbayir (2010). Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH, energy Convers Manage 51, p 235-240.
- [16] - **V. K.Gupta**, T A .Sleh (2013), Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene- An overview Environm Sci Pollut R20, p 2828-2843.
- [17] - **V.K.Gupta**, R. Kumar, A.Nayak, T.A. Saleh and M.A. Barakat (2013). Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review, Adv Colloid Interface Sci 193-194, p 24-34.
- [18] - **T. A.Saleh**, V K .Gupta (2014). Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: A review Adv Colloid Interface Sci. 211, p 93-101.
- [19] - **Xiaohui Ren**, Zilong Zhang Hanjin Luo, Bingjie Hu, Zhi Dang , Chen Yang, Luye Li (2014). Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. Appl Clay Sci 97-98, p 17-23.
- [20] - **Kamel Rida**, Sarra Bouraoui, Selma Hadnine (2013). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. Appl Clay Sci 83-84, p 99- 105.
- [21] - **Omar Bouras**, Jean-Claude Bollinger, Michel Baudu, Hussein Khalaf (2007). Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. Appl Clay Sci 37, p 240-250.
- [22] - **Z. Boubberka** , S.Kacha ,M. Kmeche ,S.Elmaleh , Z. Derriche (2005). Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays. Journal of Hazardous Materials B 119, p 117-124.
- [23] - **F.Arbaoui**, M N.Boucherit. Comparison of two Algerian bentonites: Physicochemical and retention capacity study. J Appl Clay Sci 91-92 (2014) 6-11.

- [24] - **R. Koswojo**, RP. Utomo, YH.Ju *Y.H.*, Ayucitra, A., Soetaredjo, F.E., Sunarso, J. and Ismadji, S (2010). Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. *Appl Clay Sci* 48, p 81-86.
- [25] - **B. Hamdi**, M. Houari, S. Ait Hamoudi, Z. Kessaïssia (2004). Adsorption of some volatile organic compound on geomaterials. *Desalination* 166, p 449-455.
- [26] - **Zahir. Rawajfih**, Najwa. Nsour (2010). Adsorption of γ -picoline onto acidactivated bentonite from aqueous solution. *Appl Clay Sci* 47, p 421-427.
- [27] - **Brigatti M. F.**, Corradini F., Franchini. G.C., Mazzoni S., Medici L., Poppi L. (1995). Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-water: exchange of Zn^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution, *Applied Clay Science*, 9, p 383-395
- [28] - **Bereket G.**, Aroguz A. Z., Ozel M. Z (1997). Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid and interface science*. Vol 187, Iss 2, p 338-343.
- [29] - **Auboiroux M** (1998). Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. Thèse Université d'Orléans. France.
- [30] - **Marcos L** (2001). Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. Thèse, Ecole des Mines de Nantes, 281 p.
- [31] - **Pons C. H.**, Rouddeaux F., Tchoubar D (1981). Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température. *Clay Minerals*, 16, p 23-42.
- [32] - **Pons C. H.**, Rousseaux F., Tchoubar D (1982). Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. *Clay Minerals*, 17, p 327-338.
- [33] - **Tessier D.** (1984) -Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse Université de Paris VII, France. Publication INRA Versailles.
- [34] - **P. Chutia**, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa (2009), Adsorption of As (V) on surfactant-Modified natural zeolites, *J. Hazard. Mater.* 162, p 204–211.
- [35] - **P. Chutia**, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa (2009). Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites, *J. Hazard. Mater.* 162, p 440–447

- [36] - **Is. Fatimah**, Thorikul. Huda (2013). Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene. *Appl Clay Sci.* 74, p 115-120
- [37] - **Alejandro Pérez**, Mario Montes, Rafael Molina, Sonia Moreno (2014). Modified clays as catalysts for the catalytic oxidation of ethanol. *Appl Clay Sci* 95, p 18–24.
- [38] - **Benamar. C**, Omar Bouras, Michel Budu, Jean-Philippe Basly, Aicha Cherguielaine (2010). Granul inorgano-organo pillared clays (GIOC): Preparation by wet granulation, characterisation and application to the removal of Basic dye (BY28) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 158, p 528-534.
- [39] - **Faghihian H**, Mohammad Hadi Mohammadi (2014). Acid activation effect on the catalytic performance of Al-pillared bentonite in alkylation of benzene with olefins. *Appl Clay Sci* 93-94, p 1-7.
- [40] - **Wang; Li**, Wang, A (2008). Sorption Properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal Hazardous Materials*, 160, p 173-180
- [41] - **Rajkiran R.** Tiwari, Kartic C. Khilar, Upendra Natarajan (2008). Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites. *Appl Clay Sci* 38, p 203- 208.
- [42] - **Bouberka Z**, Khenifi Aicha, Sekrane Fatima, Bettahar Nourredine, Derriche Zoubir (2008). Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Chemical Engineering Journal* 136, p 295–305.
- [43] - **H .Khalaf**, O.Bouras (1997). Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite, *Micropor . Mate.* 8, p 709-717.
- [44] - **A. Safa.** Özcan, BILGE. Erdem, Adnan. Özcan (2004). Adsorption of acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *Colloid and Interface Science* 280, p 44-54.

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique qui peut être divisé en quatre parties. La première partie est liée aux argiles, leurs structures et leurs propriétés. La seconde partie est consacrée aux nanocomposites et leurs applications. La structure et la toxicologie du trichlorophénol ont été étudiées dans la troisième partie. La dernière partie est consacrée à l'adsorption et aux principaux modèles utilisés dans ce procédé de traitement des eaux.

I- Généralité sur les argiles :

I. 1. Introduction :

L'argile utilisée dans ce travail est connue sous le nom de "**bentonite**". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [1].

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). Elle est utilisée sous forme pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentonitiques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudre compactées). A l'état liquide, la boue de bentonite se définit comme une suspension eau argile. L'origine de l'usage de la boue est sans aucun doute les forages pétroliers [2].

Les argiles possèdent des propriétés importantes telles que la capacité d'échange et d'adsorption, la colloïdalité, l'imperméabilitéetc. Ce qui a donné une importance économique à leurs utilisations, soit à l'état naturel ou après avoir subi un traitement [3].

Le domaine d'utilisation des argiles est très vaste, et les exemples de leurs applications dans les activités humaines sont très nombreux, parmi lesquels on peut citer, l'utilisation dans les forages pétroliers, la fonderie, le traitement des eaux, la décoloration et la catalyse chimique [4].

I.2. Définition

De manière générale, le mot argile sert à désigner l'ensemble des particules dont la taille est inférieure à 2 μm . En termes de taille de grain, le mot argile à deux sens. Il désigne d'abord les particules faites des minéraux argileux dont les cristaux excèdent parfois 2 μm . Les minéraux argileux proviennent essentiellement de l'altération chimique de certains minéraux composant la roche. Cette altération chimique agit de façon que certains minéraux silicates, comme les micas

ou les feldspaths sont transformés en d'autres espèces minérales (kaolinite, illite, Montmorillonite), souvent de granulométrie plus fine. Les minéraux argileux sont surtout de la famille de silicates, formés à base de silice (Si) et d'oxygène (O), tels que le quartz et les feldspaths. Le mot minéral argileux comprend les minéraux qui font partie du groupe des phyllosilicates, appelés aussi silicates de structure lamellaires.

Le terme argile désigne ensuite les débris les plus fins de la désagrégation-altération physique des roches appelés la farine de roche ($d < 2\mu\text{m}$). Cette farine peut contenir une proportion de minéraux argileux plus ou moins importante [5].

I.3. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plus part des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Ces feuillets sont constitués de deux types de couches, octaédrique et tétraédrique, dont les sommets sont occupés par les ions O^{2-} et OH^- . Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure. La représentation structurale des minéraux argileux peut être schématisée comme une unité qui associe un feuillet et un espace interfoliaire. Généralement le feuillet est formé par deux types de couches :

I .3.1. La couche tétraédrique formée par un atome centrale A, en principe le silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène (figure I.1). Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles. L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale.

L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å.

I.3.2. La couche octaédrique est formée par un atome centrale A, souvent l'aluminium, entouré par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (figure I.1). Chaque octaédrique est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arrêts entre eux.

L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å.

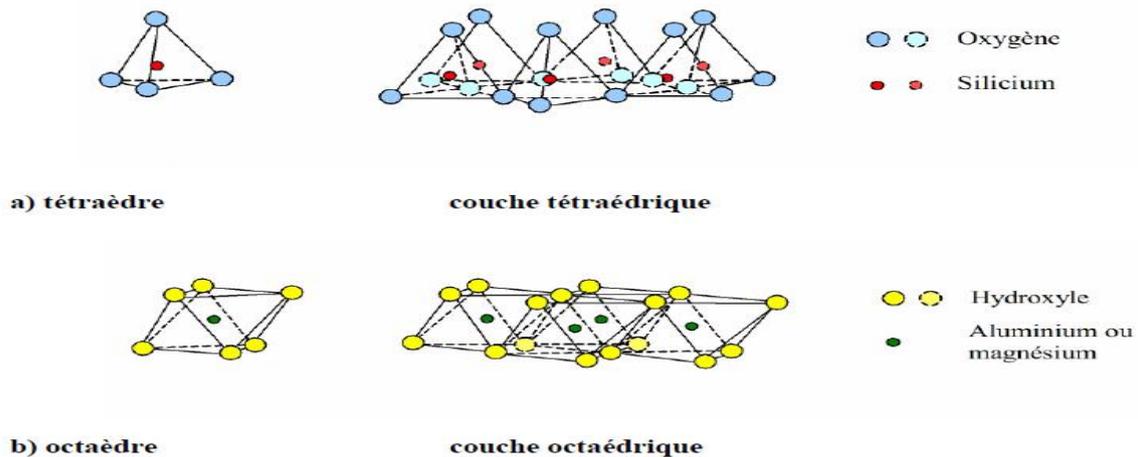


Fig. I.1 : Représentation des couches tétraédrique et octaèdre [6]

I.4. Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (association internationale pour l'étude des argiles) ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur les critères suivants :

- Type de feuillets.
- Charge globale de feuillets.
- Nature des cations interfoliaires. [7,8]

Il existe différentes classifications des argiles :

La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. [7, 9]

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1. Cette classification est déduite des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996). [7]

Les phyllosilicates se divisent en trois grandes familles :

I.4.1. La famille des Kaolins ou série 1.1 (T/O) : minéraux à 7Å

Chaque feuillet présente une couche T associée à une couche O. L'association des deux couches est assurée par la mise en commun des atomes d'oxygènes des tétraèdres de la couche T et des octaèdres de la couche O. Les espaces hexagonaux délimités par 6 tétraèdres voisins permettent l'insertion des groupes OH⁻ des octaèdres. L'association des feuillets se fait par des liaisons hydrogènes.

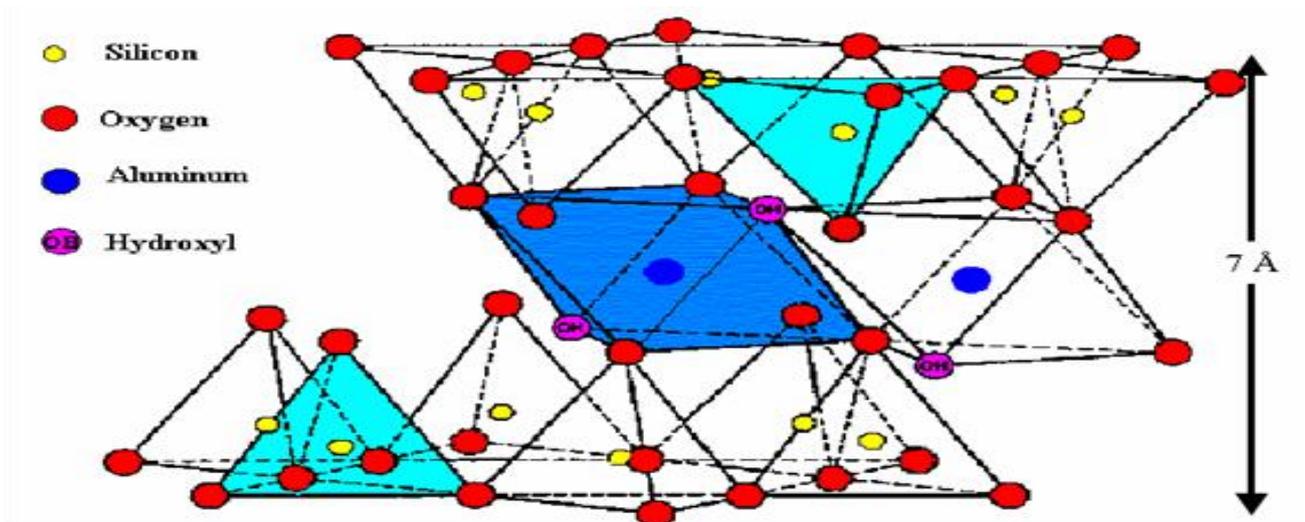


Fig. I.2 Structure de la Kaolinite

I.4.2 -La famille des smectites et des Micas ou série 2.1 (T/O/T) : minéraux a 10 Å

Les feuillets sont constitués par la condensation d'un plan d'octaèdre avec deux plans de tétraèdres.

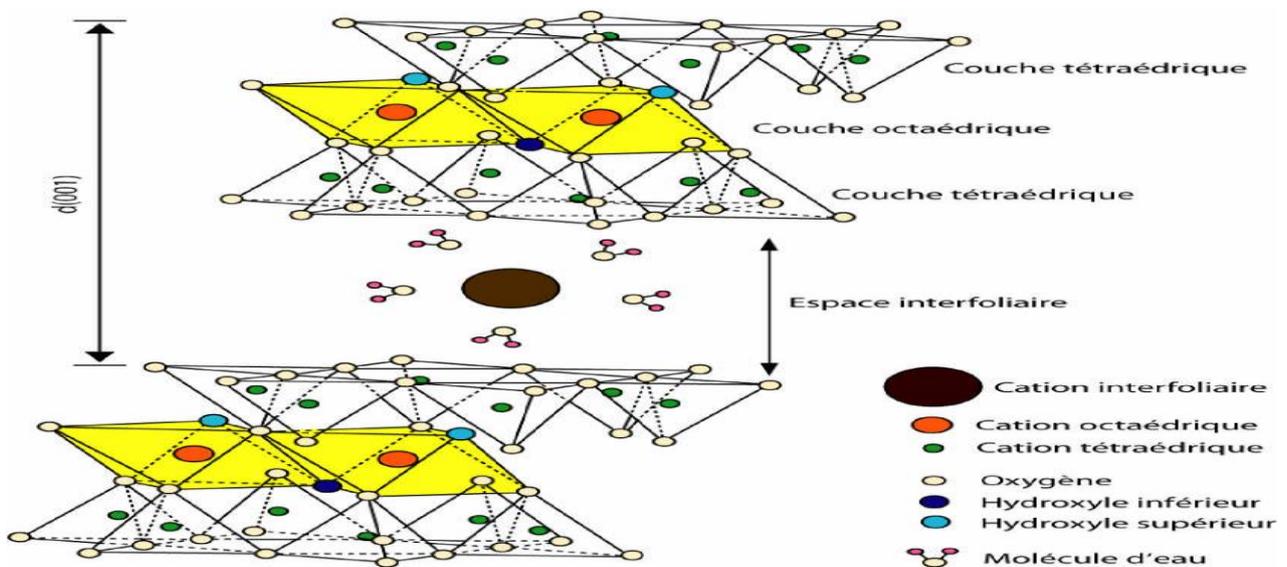


Fig. I.3 Structure des smectites et micas.

I.4.3. La famille de chlorite ou série 2.1.1 (T/O/T/O) : minéraux à 14 Å

Elles sont formées par un empilement de feuillets de type T/O/T alternant avec des couches octaédriques. [10]

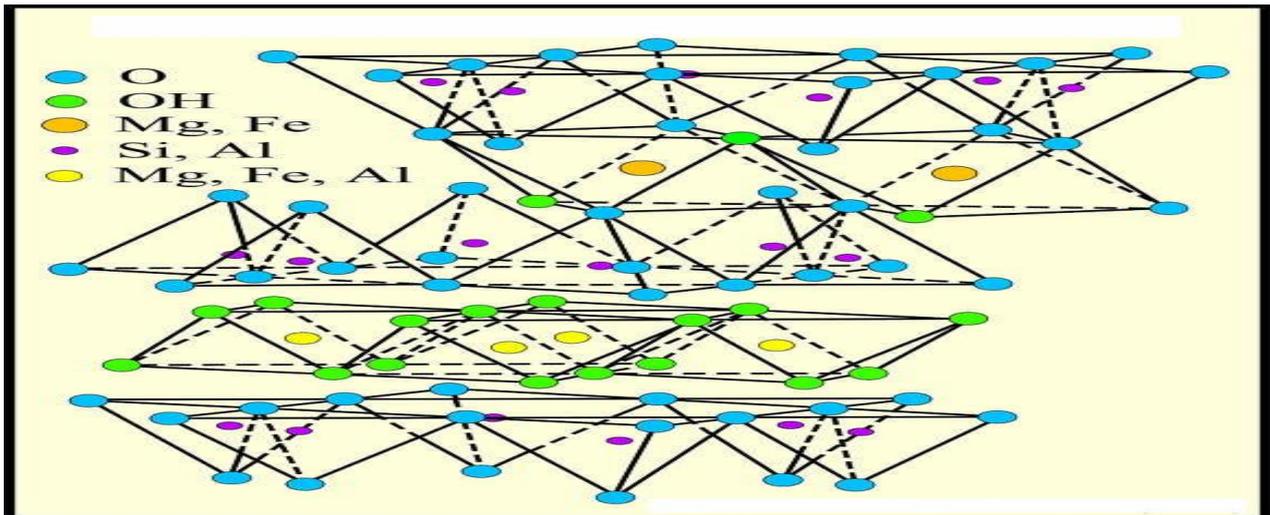


Fig. I.4 Structure des Chlorites

I.4.4. Principaux groupes d'argiles

Les groupes d'argiles les plus importants sont :

- **Kaolin**

Le kaolin est une roche constituée principalement de kaolinite. Cette argile blanche, douce, friable, réfractaire, contient autant d'aluminium que de silice [11].

- **Smectites**

Cette famille d'argile regroupe les montmorillonites, les bentonites, les saponites, les nontronites, les beidellites,... [12] Ces différentes argiles sont connues pour leur capacité à piéger les molécules d'eau.

- **Montmorillonite**

Argile la plus communément récoltée, elle est généralement vendue verte mais peut-être trouvée sous d'autres coloris : grise, blanche et bleutée [13].

- **Attapulgite ou Bentonite**

Argiles attapulgite ou bentonite, ont un fort pouvoir absorbant. Retrouvées dans la composition de pansements gastriques, dans le traitement d'ulcère de l'estomac, constipation, diarrhée, reflux gastrique [14].

- **Illites**

La composition d'illite est riche en calcium (14%), en fer (9%) et pauvre en magnésium. Elle présente un bon pouvoir d'absorption environ 25 % de son poids et un faible pouvoir d'adsorption [15].

- **Vermiculites**

Les vermiculites sont des argiles ayant une origine volcanique, riches en magnésium [16].

- **Chlorites**

Ce nom leur a été attribué pour leur couleur verdâtre, du grec « chloros » signifiant vert. Des chlorites de couleur jaune, rouge ou blanche sont également retrouvés [17].

- **Minéraux argileux inter-stratifiés**

C'est le nom donné aux argiles dont la structure par alternance de feuillets de natures différentes correspond à une étape de transformation d'un minéral argileux à un autre [18].

I.5. Propriétés des minéraux argileux :

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont:

I.5.1. La surface spécifique

Malgré leur taille fine, les argiles possèdent une grande surface spécifique qui dépend de la nature du minéral argileux. La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion. Les minéraux de la famille des smectites se caractérisent par une surface spécifique très importante par rapport à celle des autres types d'argiles due à leurs propriétés de gonflements. Elle peut atteindre les 800 m²/g si les particules sont complètement hydratés. Parmi les méthodes les plus utilisées pour déterminer la surface spécifique, on cite la volumétrie d'adsorption d'azote exploitée par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET). Cette approche consiste à faire adsorber sur une surface argileuse préalablement activée par un traitement thermique, des molécules dont on connaît leur dimension et leurs possibilités d'arrangement. L'azote N₂ est le gaz le plus utilisé dans cette méthode car aucune interaction spécifique n'intervient durant son mécanisme d'adsorption.

Mais ce gaz inerte présente une faible affinité pour les liaisons au niveau de l'espace interfoliaire et par conséquent, il nous permet de mesurer juste la surface externe. [19]

I.5.2. La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau

Généralement, toutes les argiles possèdent une capacité de rétention des molécules d'eau plus au moins importantes. Mais seulement quelques-uns sont capables d'incorporer des quantités appréciables de molécules d'eau dans leur espace interfoliaire. Les smectites, les vermiculites et les minéraux interstratifiés sont parmi les argiles qui se caractérisent par une forte capacité d'adsorption d'eau entre les feuillets de leur structure ce qui provoque une variation de leurs volumes et provoque ainsi leur gonflement. Il est à préciser que le gonflement des argiles est tributaire aussi de sa composition puisque ces matériaux sont constitués par des minéraux

argileux et d'autres minéraux associés. La texture des argiles joue aussi un rôle primordial dans ce processus d'expansion. Pour les argiles naturelles, cette propriété est liée aussi au site d'échantillonnage ce qui génère une spécificité pour chaque type d'argiles minéraux gonflants ont une structure de base à 10 Å. Cette distance est variable selon l'état d'hydratation. Ainsi, elle est d'environ 12,5 Å pour l'incorporation d'une couche d'eau au tour du cation interfoliaire et de 15 Å pour deux couches. Cette hydratation conduit à une augmentation du volume pouvant atteindre les 95 %. Par ailleurs, il y a des minéraux argileux contenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement, il s'agit des argiles fibreuses. Le selon sa genèse et son milieu de formation. [19]

I.5.3. Capacité d'échange cationique

Afin d'établir l'électroneutralité au niveau de l'interface solide-liquide, les charges de surface seront compensées par des ions de charge opposées provenant de la solution, généralement des cations pour les argiles. La capacité d'échange cationique CEC est définie comme la concentration totale des sites superficiels disponibles aux cations. Ce paramètre est exprimé en quantité de charge par unité de masse (meq/100g). Le principe général d'évaluation de la CEC consiste à mesurer la quantité totale fixée d'un cation indicateur introduit en excès dans une suspension argileuse. Cette mesure est souvent réalisée à pH fixe puisque la CEC est tributaire aussi du pH suite à la présence des groupements silanols et aluminols sur les surfaces latérales susceptibles de se protoner ou de se déprotoner. [19]

I.6. Les résines phénoliques

I.6.1. Introduction :

Les résines phénoliques comprennent une grande famille d'oligomères et les polymères, qui sont des produits différents de phénols ayant réagi avec du formaldéhyde [20].

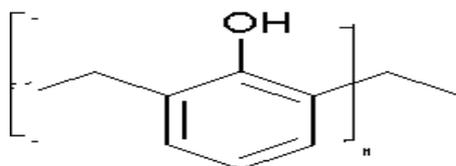
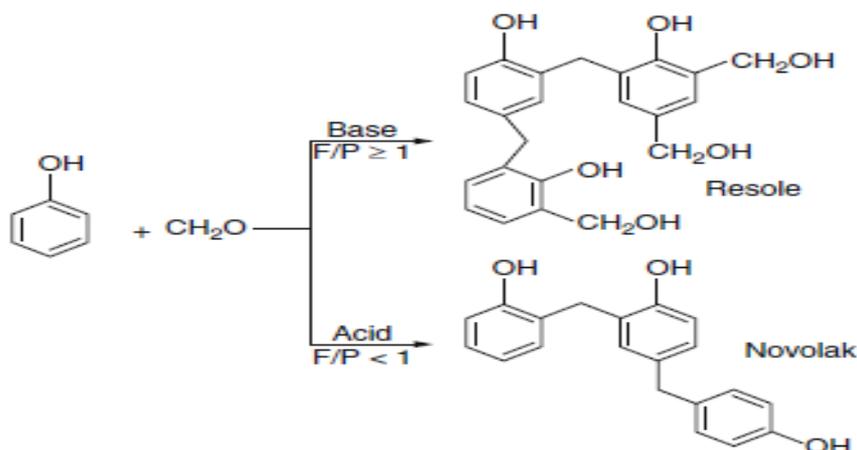


Figure I.5 : Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique.

Les résines phénoliques ont été découvertes par Baeyer en 1872 grâce à une réaction de phénols et de l'acétaldéhyde (catalyse acide), Kleeberg a trouvé en 1891 que des produits

résineuses pourrait également être formé par réaction du phénol avec le formaldéhyde, mais Baekeland qui a accordé des brevets en 1909 décrivant à la fois le résol catalysée par une base et en présence de catalyse acide des produits novolaques (connu sous le nom de bakélite résines), [21].



I.6.2. Dérivées des résines phénoliques

Les phénols monosubstitués qui peuvent être employés dans la synthèse des résines phénoliques sont crésol, p-aminophénol, le p-chlorométhylphénol et le p-HBAF

I.6.3. Acide parahydroxybenzoïque :

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

Nom	Formule moléculaire	Autre nom	Représentation
Acide 4-hydroxybenzoïque	C ₇ H ₆ O ₃	acide p-hydroxybenzoïque PHBA	

I.6.4. Résine p-hydroxybenzoïque acide/formol :

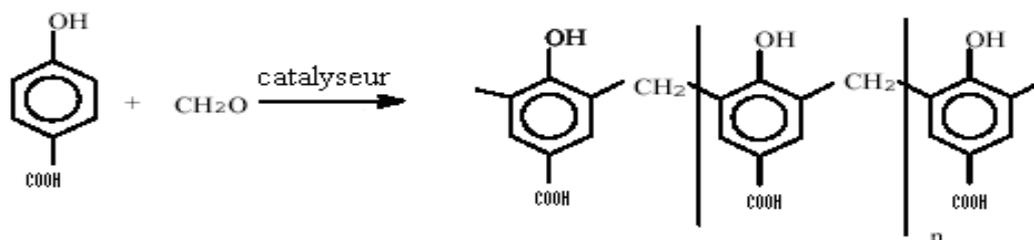


Figure I.6 : Résine p-hydroxybenzoïque acide/formol

I.7. Les Nanocomposites :

I.7.1. Introduction :

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de taille micronique (ex : talc, fibre de verre, copeaux de bois, etc.), encore appelées charge. L'introduction de charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice pour un coût de revient modéré.

Depuis une dizaine d'années, on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille sub-micronique, les nanocomposites. [22] La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique. Dans la vaste famille des nanocomposites, les élastomères renforcés avec du noir de carbone figurent sans contestation parmi les premiers nanocomposites développés par les manufacturiers de pneumatique. Aujourd'hui, les enjeux économiques pour le développement de ces matériaux sont multiples et touchent déjà de nombreux domaines d'application comme celui de la construction, des transports, de l'emballage alimentaire, des articles de sport, du textile, etc... Ainsi, selon des prévisions établies en 2004, l'impact économique mondial des biens et des services liés aux nanocomposites devrait atteindre 340 Me par an en 2010 [23].

I.7.2. Définition

Les nanocomposites sont une simple incorporation de particules lamellaires ayant des dimensions nanométriques dans un polymère ne peut être qu'abusif. Si les feuillets élémentaires ou individuels d'un phyllosilicate ont bien des tailles proches du nanomètre, les argiles utilisées se présentent sous forme d'agrégats de particules aussi appelés « agrégat primaire » ou « amas » ayant des dimensions micrométriques [24]

I.7.3. Type des nanocomposites :

Trois types de nanocomposites (figure I.7) peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère :

a. Microcomposite :

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silices. Les phases sont séparées et on retrouve les propriétés des microcomposites (Figure I.7).

b. Nanocomposite intercalé :

Une (ou parfois plusieurs) chaîne polymère est intercalée entre les couches de silice. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymères et inorganique (Figure I.7).

c. Nanocomposite exfolié :

Les couches de silice sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère (Figure I.7).

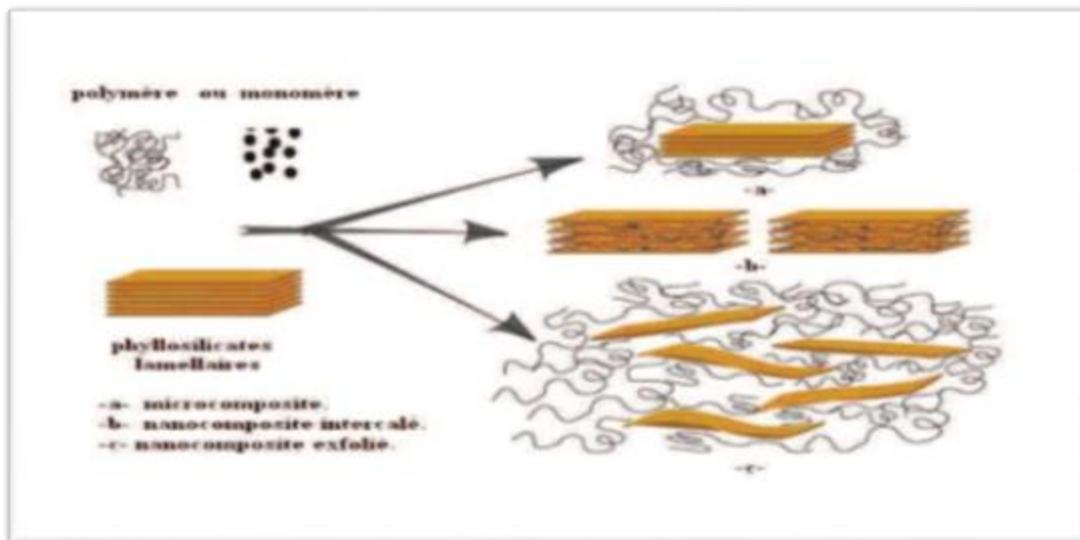


Fig. I.7 : Représentation de la structure des nanocomposites.

La structure des nanocomposites peut être déterminée par différentes méthodes d'analyse telles que la diffraction des rayons X, qui permet d'identifier la nature des structures intercalées, la microscopie électronique à transmission, qui est utilisée pour les structures exfoliées, dont les domaines sont trop réduits et dispersés pour être détectés par les rayons X, la RMN peut être également utilisée pour caractériser quantitativement la dispersion d'argile dans la matrice polymère [25].

I.7.4. Préparation des nanocomposites :

La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles se fait en deux étapes :

Modification des lamelles d'argiles pour les rendre compatibles avec les polymères. Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange de cations dans l'espace entre les deux couches de silice : en insérant un cation de taille plus importante, la distance entre les deux couches de silices augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile. Les facteurs influençant la délamination de l'argile incluent la capacité d'échange de cation de l'argile, la nature chimique de l'inter-couche cationique, la polarité du milieu réactif, cette étape de prétraitement augmente ainsi le coût de fabrication du composite.

Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère : Le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche soit sous forme de polymère ou de monomères qui polymériseront in-situ pour aboutir au nanocomposite final. Trois stratégies peuvent être utilisées :

I.7.4.1. La polymérisation in-situ : Le monomère liquide ou en solution migre vers la « gallery » entre les couches de silicates, la réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les couches.

I.7.4.2. L'utilisation des solvants polaires : l'argile est mélangée à un solvant (toluène par exemple). On ajoute ensuite à la solution le polymère (dissout également dans ce dernier) qui va s'intercaler entre les lamelles d'argiles. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous vide. Cette méthode est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité mais a l'inconvénient d'utiliser de grandes quantités de solvants.

I.7.4.3. La Melt-intercalation : le principe est de mélanger, à l'état fondu, l'argile et le polymère (thermoplastique) avec ou sans cisaillement. L'intercalation à l'état fondu est plus rapide que l'autodiffusion. [26].

I.7.5. Les applications des nanocomposites :

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le conditionnement (packaging) ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût [27].

I.8. Les polluants organiques

I.8.1. Introduction :

L'usage des composés organiques synthétisés dans l'industrie, l'agriculture et les usages médicaux est une source importante de la contamination du sol et de l'eau [28].

Les autres sources de contaminations peuvent être classées en trois types de pollutions liés aux modes de propagation : les pollutions accidentelles, pollutions diffuses et pollutions anthropiques [29].

Les polluants organiques sont classiquement regroupés en trois grandes classes : les hydrocarbures, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les pesticides [30,31]. Chaque famille de polluants a des caractéristiques physico-chimiques différentes qui conditionnent leur devenir dans les milieux poreux tels que les sols, et plus généralement leur comportement dans l'environnement.

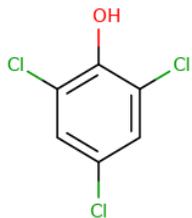
L'infiltration et la précipitation de la plus part des polluants organiques dans les sols génèrent d'autres composés très persistants. De ce fait les attaques microbiennes naturelles n'ont plus d'effet entraînant une baisse de leur Biodégradabilité.

Il est difficile de faire un inventaire des conséquences de la pollution de l'eau sur la vie humaine à cause de leur multitude et disparité, néanmoins une chose est certaine, beaucoup de maladies sont attribuées à la pollution de l'eau notamment les maladies parasitaires [32].

Le phénol et ses dérivés font partie des polluants les plus indésirables dans l'environnement, en particulier dans les milieux aquatiques à cause de leur biodégradabilité très faible voire nulle [33].

I.8.2. Le 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.

Nom	Formule moléculaire	Masse Molaire	Représentation
2,4,6-trichlorophénol 2,4,6 TCP	$\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	197.5 g/mol	

I.8.3. Principe de production :

Le 2,4,6-trichlorophénol est obtenu par l'action directe du chlore sur le phénol. Une température de 65 à 130 °C, sous une pression de 1.3 atmosphère, en présence d'un catalyseur (chlorure d'aluminium). Une distillation permet de séparer le 2,4,6-trichlorophénol du 2,3,4,6-tétrachlorophénol et du pentachlorophénol, formés également au cours de la réaction.

I.8.4. Utilisations du 2,4,6 trichlorophénol :

Le 2,4,6-trichlorophénol est utilisé dans la fabrication du fongicide Prochlora. Il peut également être utilisé comme conservateur du bois et de la colle ou pour le traitement anti-moisissure. Lorsque le chlore est utilisé pour désinfecter l'eau, du 2,4,6-trichlorophénol peut être produit. Dans le processus de blanchiment dans les usines de pâtes et papiers, du 2,4,6-trichlorophénol peut être libéré.

I.8.5. Effet sur la santé :

Les trichlorophénols provoquent des rougeurs et des œdèmes au contact de la peau et lors d'une exposition prolongée aux brûlures chimiques légères à modérées de la peau de l'homme. Dans les yeux, ils provoquent une irritation de la conjonctive et parfois des lésions cornéennes et des iritis. Les poussières sont irritantes pour le nez et le pharynx et les effets systémiques ressemblent vraisemblablement au phénol. Les trichlorophénols peuvent avoir un effet irritant sur les poumons et il ne peut être exclu qu'une exposition prolongée puisse provoquer une fibrose pulmonaire. [34]

I.9. L'adsorption :**I.9.1. Introduction :**

Plusieurs phénomènes physiques et chimiques apparaissent quand on parle de surface d'une substance, le phénomène dans lequel un corps vient se fixer à la surface d'une autre substance donnant naissance à des liaisons entre les particules et la surface dans les conditions favorable est appelé adsorption [35].

I.9.2. Définition :

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer à leurs surfaces des molécules organiques ou minérales extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés. Le processus d'adsorption est toujours exothermique, et selon la quantité d'énergie mise en jeu [36].

I.9.3. Types d'adsorption :

On distingue deux types d'adsorption :

I.9.3.1. L'adsorption physique (physisorption)

Elle est due à des forces électrostatiques entre le soluté et la surface solide. Elle met en jeu des énergies faibles. Ce type d'adsorption est réversible et exothermique.

I.9.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

Elle met en jeu des liaisons chimiques covalentes ou de type hydrogène entre l'adsorbant et l'adsorbé. Contrairement à l'adsorption physique la chimisorption est irréversible puisque les énergies mises en jeu sont importantes [37].

I.9.4. Principaux facteurs influant sur l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption dépend de plusieurs paramètres, notamment :

-Surface spécifique : l'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique [38].

-Nature de l'adsorbé : moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée.

-pH : ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption.

-La température : l'adsorption physique est exothermique d'où, les résultats sont meilleurs à froid. Par contre, la chimisorption est endothermique [39].

I.9.5. Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre, peut être calculée selon l'équation suivante :

$$q = (C_i - C_e) V/m \quad (\text{Eq 1})$$

Avec :

q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_i : Concentration initiale de soluté en (mg/l)

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l)

V : volume du soluté en litre (L)

m : masse d'adsorbant en gramme (g).

I.9.5.1. Classification des isothermes d'adsorption :

Gilles et coll. (1974) ont proposé quatre formes principales d'isothermes généralement observées [40]. Ces classes sont représentées sur la **Figure I.5**. Le type d'isotherme obtenu

permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [41] :

- la forme de l'isotherme.
- l'existence de paliers sur les isothermes.
- le type d'adsorption (mono ou poly moléculaire).
- l'orientation des molécules adsorbées.

➤ **Isotherme de type S ($1/n > 1$) :**

L'augmentation de la concentration du soluté conduit à l'augmentation de l'adsorption du produit, 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, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [42]. Ce type d'adsorption est souvent observé avec les smectites (montmorillonites) et quelques fois avec d'autres argiles. L'adsorption des composés organiques sur des argiles pauvres en matières organiques est le plus souvent caractérisée par cette isotherme.

➤ **Isotherme de type L ($1/n < 1$) :**

L'allure de la courbe indique qu'à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, le nombre de sites vacants diminue. Ce type d'isotherme traduit une haute affinité adsorbat/adsorbant, avec la possibilité pour le soluté de s'adsorber soit horizontalement à la surface de l'adsorbant, soit verticalement ce qui traduit une compétition minimale entre l'adsorbat et le solvant pour les sites d'adsorption. L'allure de la courbe d'adsorption est caractéristique d'un processus de chimisorption, l'isotherme est alors modélisable par l'équation de Langmuir.

➤ **Isotherme de type H ($1/n << 1$) :**

Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L, quand la surface de l'adsorbant présente une grande affinité pour le composé. Elle est obtenue lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre dans certains cas d'échange d'ion et dans l'adsorption sur les fibres textiles.

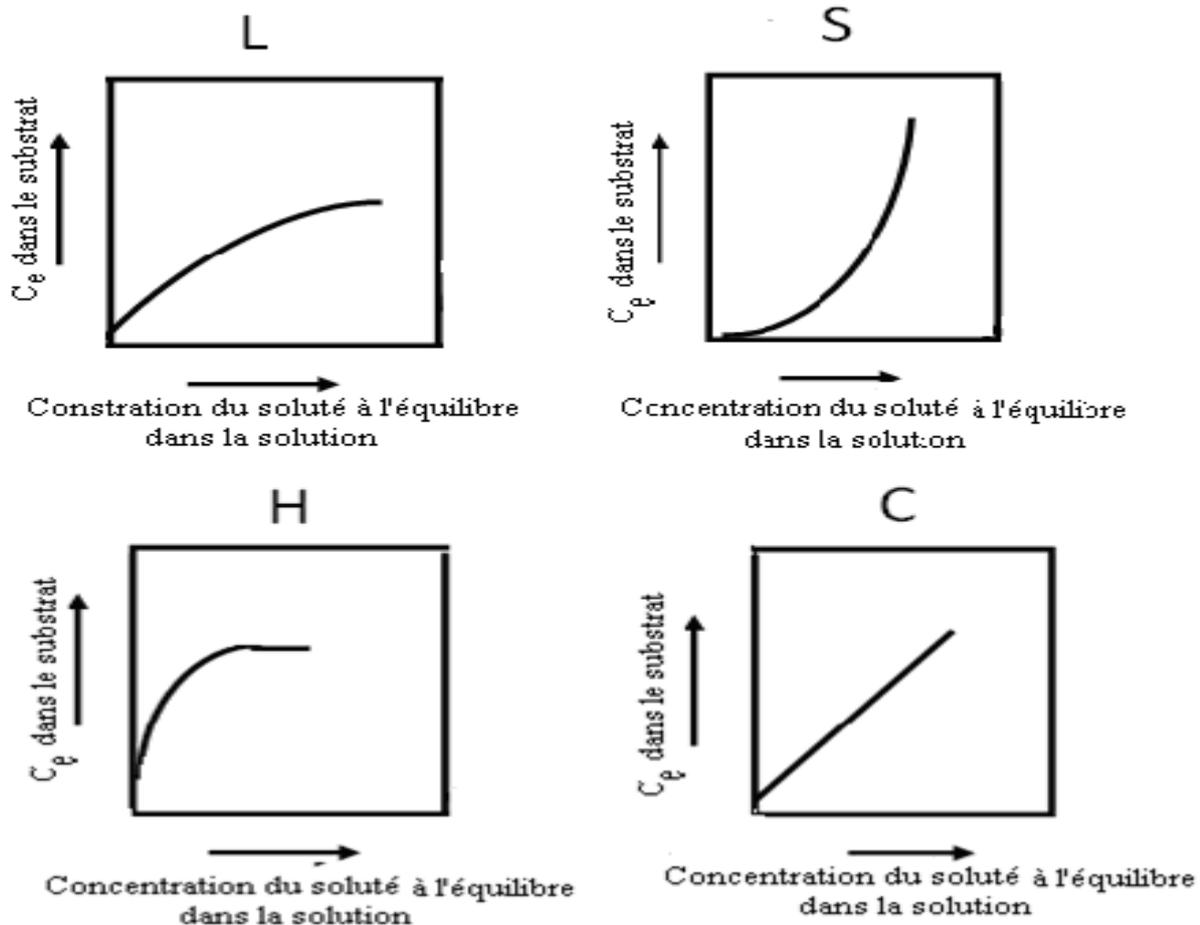


Fig. I.8 : Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et al [43].

➤ **Isotherme de type C ($1/n = 1$) :**

Il existe dans ce cas-là, une relation linéaire jusqu'à une certaine concentration entre la quantité de soluté adsorbé (C_s) et la concentration de celui-ci à l'équilibre (C_e). Au-delà de cette concentration, un plateau horizontal est atteint. Ce type, d'isotherme est spécifique du phénomène de dissolution du soluté dans une solution. Il traduit des interactions coopératives (physisorption) entre l'adsorbat et l'adsorbant.

I.9.6. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les

interactions adsorbant adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

I.9.6.1. Modèle de Langmuir :

La théorie proposée par **Langmuir (1918)** repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement dirigées vers la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène ».
- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former.
- chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution.
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre on a la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e} \quad (\text{Eq 2})$$

Après linéarisation on peut utiliser la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Eq 3})$$

Où

C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

q_m : Capacité maximum d'adsorption (mg/g)

K_L : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

Hall et al 1966, ont défini un paramètre R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Eq 4})$$

C_0 : la concentration initiale du soluté dans la solution en mg.l^{-1}

Ou :

K_L (l/mg) est la constante d'équilibre de Langmuir.

R_L : indique la nature de la forme de l'isotherme.

$R_L > 1$ Adsorption défavorable

$0 < R_L < 1$ Adsorption favorable

$R_L = 0$ Adsorption irréversible

$R_L = 1$ Adsorption linéaire

I.9.6.2. Modèles de Freundlich (1906)

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926, elle est une isotherme empirique basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il est supposé que plus les sites de fixation ne sont occupés, plus la liaison ne diminue avec l'augmentation du taux d'occupation du site.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante [44]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq 5})$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (\text{Eq 6})$$

q_e : capacité d'adsorption.

C_e : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.

K_F : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

$1/n$: est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

Selon les valeurs de $1/n$, on distingue :

$1/n=1$: l'isotherme est linéaire de type C

$1/n > 1$: l'isotherme est concave de type S

$1/n < 1$: l'isotherme est convexe de type L

$1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H

I.9.6.3. 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, L'isotherme de Sips est la suivante [45] :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_s C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_s C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{Eq 7})$$

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.9.6.4. Isotherme de Redlich-Peterson

C'est le modèle monosoluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'annoncé comme pouvant s'appliquer sur une large gamme de concentration [46].

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme [47] :

$$Q_e = \frac{A C_e}{1 + K_L C_e^n} \quad (\text{Eq 8})$$

Avec :

A et K_L (L.mg⁻¹) constantes de Redlich-Peterson.

n : coefficient (de type "n" de Freundlich) compris entre 0 et 1.

I.9.7. Cinétiques d'adsorption :

L'étude de l'adsorption d'un soluté en fonction du temps de contact est souvent décrite comme comportant deux phases. La première phase d'adsorption, non linéaire et rapide, correspond à l'adsorption au sens strict ; les phénomènes de diffusion étant alors négligeables.

La deuxième phase, linéaire, est interprétée comme étant la phase d'adsorption lente, où les processus de diffusion sont limitant [54,55]

I.9.7.1 Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren) :

Le modèle cinétique du premier ordre se traduit par l'équation de Lagergren de formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq 9})$$

q_t et q_e (g/g) : sont respectivement les quantités du polluant adsorbés à un temps t et à l'équilibre.

K_1 (min^{-1}) : constante de vitesse du premier ordre. Par intégration de l'équation (Eq II.9) entre les instants $t = 0$ et $t = t$ on obtient l'expression suivante :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{Eq 10})$$

Avec :

k_1 : constante de vitesse du premier degré (min^{-1})

t : temps de contact (min)

q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation en monocouche

q_t : quantité adsorbée (g/g) unité de masse du solvant à l'instant t .

I.9.7.2 Modèle cinétique du deuxième ordre :

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

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq 11})$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq 12})$$

Avec :

k_2 : constante de vitesse apparente du second degré ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$),

q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation (g/g)

q_t : quantité adsorbée par le matériau à l'instant t (g/g)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t permet de déterminer la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation q_e .

I.9.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides passe par plusieurs étapes :

-Transport dans la solution.

-Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite.

-Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connu sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire.

-Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistance qui peut être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, **Weber et Morris (1963)** ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat qt varie linéairement avec $t^{0.5}$, selon l'équation :

$$qt = K_i t^{1/2} + C \quad (\text{Eq 13})$$

Où

K_i : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{g/g.mn}^{-1/2}$).

L'ordonnée à l'origine, C , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite.

I.9.8. Etude thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface solide- liquide.

ΔG : Enthalpie libre de l'état final – enthalpie libre de l'état initial

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface à la température T , l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpie (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbant, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{Eq 14})$$

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [56].

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ associée à la relation :

$\Delta G = -RT \ln K$, nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [57].

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Eq 15})$$

K : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits

T : température K

La variation d'entropie (ΔS) est une mesure du désordre.

I.10. Conclusion

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations théoriques, nous avons présenté un certain nombre de résultats relatifs aux minéraux argileux, de façon générale, et ceux de type 2:1, en particulier. Ainsi que les différentes techniques de synthèse des nanocomposites. Par la suite, nous avons passé en revue les caractéristiques physicochimiques et toxicologiques trichlorophénol, afin de justifier son élimination par l'argile modifiée par DMSO et p-hydroxybenzoïque acide.

La dernière partie a consisté à examiner les différents modèles utilisées lors de l'adsorption, afin de comprendre le procédé d'élimination du trichlorophénol par l'argile modifiée.

- [1] - Laribi, S., J.-M. Fleureau, J.-L. Grossiord and N. Kbir-Ariguib (2005). "Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays" *Rheol. Acta* 44, p 262-269.
- [2] - Besq A, Monnet Ph, Pantet A (2000), Flow Situations of drilling muds– Effects of thixotropic property ; Flucome Euro.
- [3] - D. PLEE, L. GATINEAU et J. SHABTAI, « clays and clay minerals » (1978).
- [4] - Encyclopedia universalis : « argiles, poterie, céramiques et céramiques industrielles ».
- [5] - Valencia.F, Caractérisations des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. Rapport GCT-2008-0, Département de génie civil faculté des sciences et de génie, Université Laval (Canada), 2008.
- [6] - Cuisinier. O, Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés, *Thèse Engineering Science, Institut National Polytechnique de Lorraine- INPL*, (2002).
- [7] - Nevila Jozj, Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation étude « Multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse doctorat, université d'Orléans (2003).
- [8] - S.Cailler, S.Henin, M.Patureau, minéralogie des argiles, 2.classification et nomenclature, 2^{ème} édition, (1982). P 11,29.
- [9] - Adel Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse doctorat, université de Louis Pasteur -Strasbourg (2006).
- [10] - Mokhtar Boutahala, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée application à la conduction ionique, thèse magister, université FA Sétif (1992).
- [11] - Merabet.D, Belkacemi.H, Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de Tamazert (Algérie), *Annales de Chimie Science des Matériaux* (Vol. 28, No. 5, pp. 61-83). No longer published by Elsevier, 2003.
- [12] - Moore.M.D, Reynolds.C.R: X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Vol. 378. Oxford: Oxford university press, 1989.
- [13] - Segad.M, Jonsson.B, Åkesson.T, Cabane.B: Ca/Na montmorillonite: structure, forces and swelling properties, *Langmuir* 26.8, 2010, pages 5782-5790.

- [14] - Darcel.L.C: A" liver" antigen associated with avian erythroblastosis: binding by bentonite and precipitation with sodium dodecyl sulphate. *Canadian Journal of Comparative Medicine*, 46(1), 1982, page 97.
- [15] - Hower.J, Mowatt.C.T, The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *American Mineralogist*, vol. 51, no 5-6, 1900.
- [16] - MValášková.M, Martynkova.S.G, Vermiculite: structural properties and examples of the use. *Clay minerals in nature-their characterization, modification and application*, *InTech*, pages 209-238., 2012.
- [17] - Orcel.J, Caillère.S, Hénin.S, Nouvel essai de classification des chlorites, *Mineral. Mag*, 1950.
- [18] - Qabaqous.O, Tijani.N., Bennani.N.M, El Krouk .A : Elaboration et caractérisation des supports plans à base d'argile (Rhassoul) pour membranes minérales (Préparation and Characterization of supports plans from the (Rhassoul) Clay for minéral membranes), *Mater. Environ. Sci* 5 (S1), 2244-2249, ISSN : 2028-2508, CODEN: JMESCN, MPE14, 2014.
- [19] –BENTAHAR YASSINE, caractérisation physico-chimique des argiles marocains : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, thèse doctorat, univ. ABDELMALEK ESSAADI ,2016
- [20] - Society of Plastic Industries Facts and Figures, SPI, Washington, DC, 1994.
- [21] - A. Knop and L. A. Pilato, *Phenolic Resins—Chemistry, Applications and Performance*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [22] - KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., and FUKUSHIMA, Y., Mechanical properties of nylon 6 -clay hybrid. *J. Mater. Res.*, vol. 8 p. 1185–1189 (1993)
- [23] - Etude prospective sur les nanomatériaux réalisée pour le compte du MINEFI – Développement et Conseil. *DIGITIP, SIMAP. Paris : DIGITIP*, Mai 2004, 112 p.
- [24] - Kelly A., *Concise Encyclopedia of Composite Materials*, New York, (1994)
- [25] - BELHADJI DJAMILA, synthese et caractérisation composites polyéthylénoxyde thiophène/Maghnite-Fe, Université D'Oran ES-SENIA, 2010.
- [26] - MRAH Lhouari, synthèses et caractérisation de poly (oxyde de propylène) et polystyrène/Montmorillonite nanocomposites, thèse de doctorat, Université d'Oran Es-Senia, 2016.
- [27] - Hay, J.N and shaw , S.J. « A review of nanocomposites 2000 ».

- [28] - D. J. Klein, T. Ivanciuc, O. Ivanciuc (2006). Prediction of Environmental Properties for Chlorophenols with Posetic Quantitative Super- Structure/Property Relationships (QSSPR), *Int. J. Mol. Sci.*, 7 p 132-143.
- [29] - Mohamed Ould Sid Ahmed Ould Kankou (2004). Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie. Thèse doctorat, université LIMOGES.
- [30] - Catherine Fantozzi-merle (2003). Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants organiques modèles: propriétés structurales et de transfert, Thèse doctorat, université Lyon (France).
- [31] - Khalil Hanna (2004). Etude de faisabilité de l'utilisation de molécules "cage" dans la dépollution des sols : Solubilisation et extraction de polluants organiques par les cyclodextrines, Thèse doctorat, université Lyon (France).
- [32] - Belhaj A (2001). Les épidémies d'origine hydrique dans le monde. Synthèse Technique-ENGRET centre de Montpellier et OIE de Limoges, 12, p 1-16.
- [33] - K. Kunin (1976), *Pure Appl. Chem.* 46, p 205–211.
- [34] - Source : INRS
- http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fic_hetox.html?refINRS=FT%20137
- [35] - N.OULD HAMADOUCHE " Etude de l'interaction de la montmorillonite avec la matière organique par CPG et le modèle HSAB. Thèse de magister (2002)
- [36] – C.CHITOUR " physico-chimie des surfaces " OPU (1992)
- [37] - Errais E: Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg, 2011.
- [38] – G .Agricola. De Natura Fossilium.
- [39] - S.Guggenheim, R.T.Martin. (1995). *Clays.clay.Miner*, 43, 255.
- [40] - Limousin G, Gaudet J.P, Charlet L, Szenknet S, Barthèse V. et Krimissa M. Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22 294-275 (2007).
- [41] – Naïb. N, Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, *Mémoire de Magister*, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, (2006).

- [42] - Osciz; Adsorption. *Ed. Ellis Horwood limited, John Wiley and sons*, (1982).
- [43] - Gilles. C.H; Mac Ewan. T.H; Nakhwa. S.N; Smith. D, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids *J. Chem. Soc*, 3973-3993 (1974).
- [44] - Stumm. W; Morgan. J.J, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., *Wiley & sons* (1981).
- [45] - R. Sips «On the Structure of a Catalyst Surface» *Journal of Chemical Physics*, 16(1948) 490–495.
- [46] - R.K.SINGH, SH.Kumar, SU.Kumar et . A.Kumar «Developemnt of parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of p-cresol from aqueous solution» *Journal of Hazradous Materials*, 155 (2008) 523-535.
- [47] - V.C. SRIVASTAVA, M.M.Swamy, I.D.Mall, B.Prasad et I.M.Mishra «Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272(2006) 89-104.
- [54] - Khan S.U, Bound pesticide residus in soil and plants. *Residues Rev.* 84 1-25 (1982).
- [55] - Moilleron .R, Rétenion d'herbicides par les sols. Influence de la matière organique et de la température. *Thèse de doctorat*, université de Franche-Compté France 193 (1996).
- [56] - Mechaels. S, "Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange", *engineering and process development*, 44 8 1922-1929 (1952).
- [57] - Chakir .A ; Bessiere .J; El Kacemi .K; Marouf. B, A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 95 29-46 (2002).

Ce chapitre expose la nature des matériaux et les réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental. Les méthodes d'analyse sont aussi détaillées.

Nous présentons, en premier lieu, les différents modes opératoires suivies pour la purification, la préparation et la modification des matériaux argileux utilisés dans le présent travail et ensuite nous allons décrire les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux: l'**IRTF** et **DRX**

En deuxième lieu, nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la BP et BM.

Notre étude expérimentale a porté sur:

- Réactifs et matériels utilisés.
- La purification de la bentonite.
- La Modification de la bentonite.
- Techniques physico-chimiques.
- Détermination de λ spécifique.
- Détermination de la courbe d'étalonnage.
- Détermination de rapport solide/liquide.
- Etude de l'effet de pH.
- Détermination du temps de contact.
- Isothermes d'adsorption de 2,4,6-TCP par BP et BM.

II.1 Date et lieu de travail

Notre travail a été réalisé au niveau des laboratoires de chimie de la faculté des sciences de la matières et d'écologie animale au niveau de la faculté de science de la nature et de la vie de l'université d'Ibn Khaldoun Tiaret durant la période du **25 décembre 2018 au 24 avril 2019**.

II.2 Produits et matériels utilisés**II.2.1 Produits chimiques**

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont :

- Eau distillée
- 2,4,6 trichlorophénol
- Argile « Bentonite »
- Parahydroxybenzoïque acide (PHBA)
- Acide chlorhydrique (HCL 0.1N)
- Nitrate d'argent (AgNO_3)
- Formaldéhyde (CH_2O) 37%
- Amoniac (NH_4OH) 34%
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Diméthylsulfoxyde (DMSO)

II.2.2 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

II.2.3 L'argile

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite, cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On note en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [1].

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 meq/ 100 g en appliquant la méthode de titrage par conductimétrie [2].

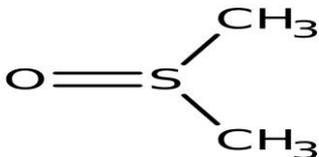


Fig II.1 Bentonite M'Zila

II.2.4 Diméthylsulfoxyde (DMSO)

Le DMSO a été préparé pour la première fois au laboratoire en 1867 (par Saytezzff), essentiellement dormant pendant environ un siècle et la production commerciale a commencé à la fin des années 50.

Le DMSO ou diméthylsulfoxyde ou méthylsulfoxyde est un solvant organique utilisé en chimie ou biologie, notamment comme agent protecteur lors de la congélation de cellules ou tissus. C'est un liquide dense et incolore. Il est totalement miscible dans l'eau et est moyennement inflammable. Le DMSO est un produit pouvant être nocif et qui requiert des procédures spéciales pour une manipulation et une disposition sécuritaire [3].

Nom	Formule brute	Masse molaire	Représentation
Diméthylsulfoxyde DMSO	C ₂ H ₆ OS	78.133 g/mol	

II.3 Protocole expérimental

Pour réaliser ce travail, nous avons suivi le protocole expérimental représenté sur la figure II.2.

II.4 Préparation de l'adsorbant

II.4.1 Purification de la bentonite

La purification et la séparation des impuretés ont été réalisées selon la méthode décrite par M.Robert et D.Tesier. Les différentes étapes sont :

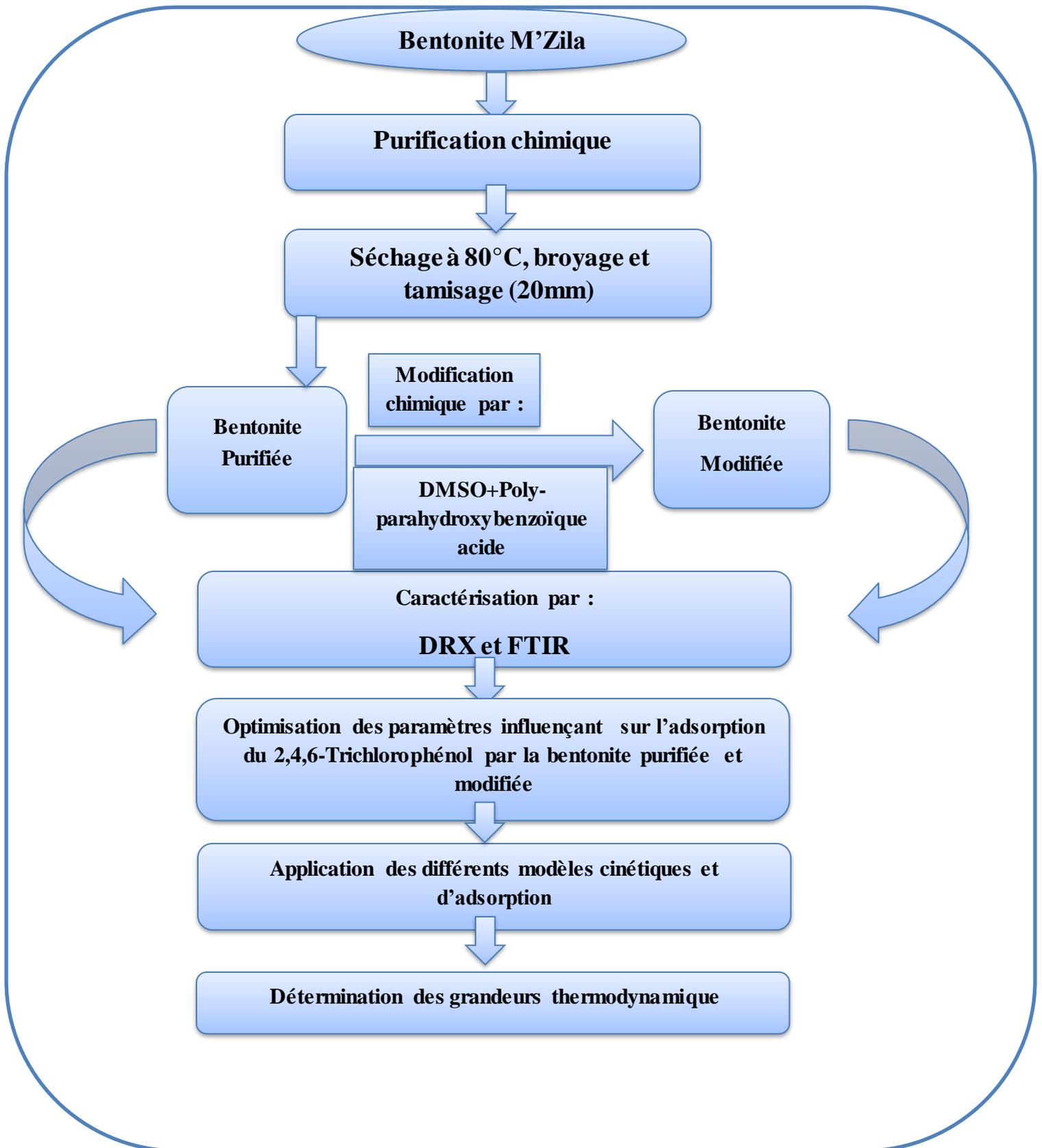


Fig.II.2 : Protocole expérimental

II.4.1.1 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.

II.4.1.2 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.

II.4.1.3 Séchage et tamisage :

On récupère notre argile et on la met dans un mortier et broyer après on le met dans le tamis de 20 mm

II.5.Modification de la bentonite**II.5.1 La modification de l'argile par le DMSO**

Pour modifier la bentonite par le DMSO, on a procédé de la manière suivante [4] :

- a. On prend 5.4 de l'argile purifiée avec 54 ml de DMSO.
- b. Agitation pendant 80 heures à température ambiante.
- c. Centrifugation pendant 10 min (4500 tours/min).
- d. Séchage à 60°C pendant 24 heures, broyage et tamisage à 250 µm.

II.5.2 La modification de la bentonite avec le PHBA (nanocomposite)

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

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant (montage de flux) on introduit 27.6g d'argile modifiée par DMSO avec 0.1 moles de p-hydroxybenzoïque acide et 0.15 moles de

formaldéhyde 37% et 70 ml d'eau distillée. Le mélange est chauffé à 90°C pendant 10min. A l'acide d'une ampoule on ajoute 7g de NH₄OH 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 broyée et tamisée.

II.6 Méthodes de caractérisation:

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

II.6.1 La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle 2θ par rapport au faisceau incident (Figure II. 3) [5]. Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.

θ : Angle de diffraction (°).

A partir de cette relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances interréticulaires de la famille de plans (hkl) qui diffractent ces rayons, on peut calculer les distances interfoliaires d_{001} et les plans hkl correspondants.

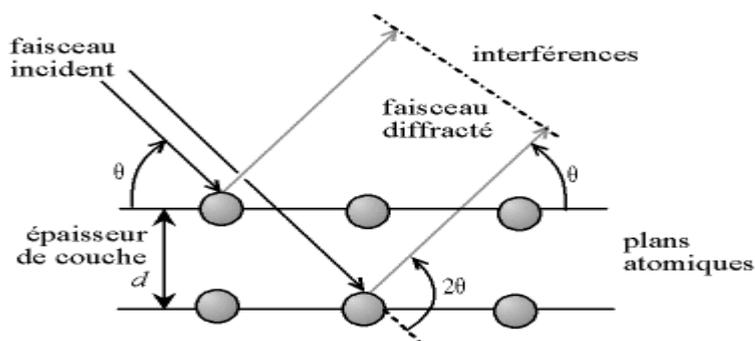


Fig. II.3 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.

II.6.2 La spectrométrie infra-rouge à Transformée de Fourier :

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 [6,7]. Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques des matériaux, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou intercalées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental [8].

Notre travail, nous avons utilisé cette technique pour déterminer la présence ou non de la matière organique dans les matériaux argileux et aussi la présence éventuelle des groupements carbonates.

II.6.3 Spectrophotomètre UV-visible :

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

II.6.3 .1 Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C (Figure II.4) 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 [9]

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T : exprimée en % :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l C}$$

Absorbance A :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent de la solution.

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm),

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

C : concentration de la solution à analyser.

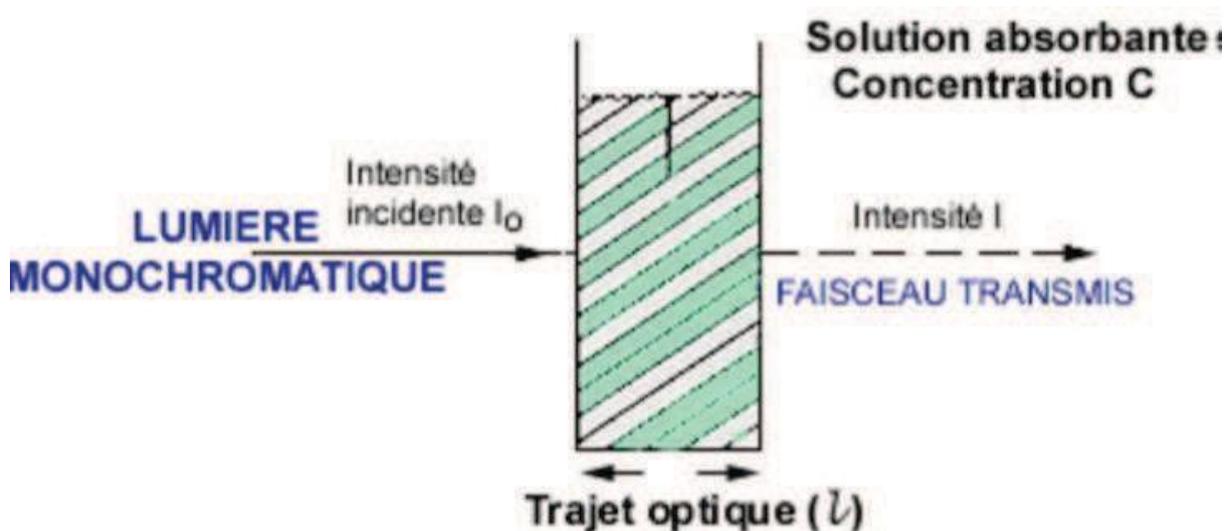


Figure II.4 : Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale.

L'absorbance, grandeur la plus utilisée, est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage $A = f(C)$.

II.7 Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol

L'efficacité de la dépollution de l'eau par la bentonite purifiée et modifiée a été estimée à partir de la quantité du 2,4,6-trichlorophénol adsorbée par gramme d'adsorbant, qui est déterminée par la relation suivante :

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

Ou :

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

C_i : la concentration initiale (mg/l)

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l)

V : le volume (ml)

m : la masse d'argile (g).

Les solutions sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités, dans des flacons teintés ou sombres, nous avons utilisé la méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée en grande quantité, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

Afin d'étudier l'élimination du 2,4,6-trichlorophénol par la bentonite purifiée et modifiée, nous avons procédé comme suit:

- En premier lieu, détermination de la longueur d'onde spécifique du 2,4,6 TCP ainsi sa courbe d'étalonnage.
- En second lieu, optimisation des paramètres influençant sur l'adsorption 2,4,6 TCP par la bentonite purifiée(B) et modifiée(BDP).

II.7.1 Détermination de la longueur d'onde spécifique du 2,4,6 TCP :

Dans le but de déterminer la longueur d'onde spécifique du 2,4,6 TCP, une solution de 10mg/l de ce dernier a été soumise à un balayage par spectrométrie UV-visible dans la gamme de longueur d'onde allant de 190 à 300 nm. La longueur d'onde spécifique correspond à l'absorbance maximale.

II.7.2. 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.

II.7.3 Optimisation des paramètres influençant sur la l'adsorption du 2,4,6 TCP**II.7.3.1 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 de biosorbant nécessaire pour chaque rapport étant le volume fixe

$$R(S/L)=m/V$$

Pour déterminer la quantité nécessaire des adsorbants correspondant à une élimination maximale, dans cinq séries de tube, on place des quantités croissantes (20, 40, 80, 120, 160) mg de chaque adsorbant, puis en ajoute à chaque tube un volume de 20ml de la solution de 2,4,6 trichlorophénol avec une concentration de 40 mg/l. et mises pendant **2H** sous agitation modéré et à la température ambiante (25°C), puis centrifugées. Les surnageant sont ensuite analysés par spectroscopie UV-visible.

II.7.3.2 Effet de pH :

Le pH est l'un des facteurs les plus importants dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencé à la fois sur la structure de l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

A fin étudier l'influence du pH sur l'adsorption TCP par la bentonite purifiée et modifiée, 20mg d'argile sont dispersés dans 20ml de TCP de concentration 40mg/l. Le pH a été étudié dans une gamme allant de 2 à 10 et ajusté par l'ajout de quelques gouttes d'une solution HCl (0,1N) ou NaOH (0,1N). Le mélange est soumis à une agitation modérée pendant 120 min, à température ambiante de 25°C suivi d'une centrifugation et analyse du surnageant par spectroscopie UV-visible. .

II.7.3.3 Temps de contact :

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant. Des essais d'adsorption ont été réalisés pour différentes temps de contact de 1 min à 2h.

L'étude consiste à la mise en contact, une dose argileuse de masse constante (20mg) en ajoute à chaque tube un volume de 20ml de la solution de 2,4,6-Trichlorophénol à différentes concentrations (40, 60, 120 mg/l). L'ensemble est mis sous une agitation mécanique à 25°C. Les conditions fixées pour cette étude : R(S/L) égal à 1, pH =2. Puis centrifugées et les surnageant sont ensuite analysés par spectroscopie UV-visible.

II.7.3.4 Effet de la concentration initiale et de la température

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude comparative de l'adsorption de 2,4,6-TCP par la bentonite modifiée et purifiée, Les isothermes d'adsorption ont été effectués à différentes concentrations (40mg/l jusqu'à 400mg/l) et des températures (25°C, 40°C et 55°C) en régime statique dans les conditions optimales établies dans l'étude cinétique. Les suspensions, après agitation ont été centrifugées et le surnageant a été ensuite analysé.

- [1] O Bouras, T Chami, M Houari, H Khalaf, JC Bollinger, M Baudu (2003). Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite. *Environmental technology*-23, p 405-411.
- [2] F. Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, J. Mater. Environ. Sci, 12 (2017) 44523-453
- [3] Source : INRS
<http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%20137>
- [4] N.Mahrez et al, improving of the adsorption capacity of halosite nanotube intercalated with dimethylsulfoxid, article (2015).
- [5] Eberhart, J.-P (1989). *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Edition Bordas, Paris, p 614.
- [6] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis (2006). *Polymer Degradation and Stability*, Soil Sci. Soc. Am. J. 91, p 1064-1070.
- [7] Thomas. N. W (2008). *The Physics of selecting ball clays*. Ceramic Forum International/Ber. DKG, vol. 85, n°3, p. 29-40.
- [8] Farmer.V .C (1974). *The Infrared spector of Minerals: Mineralogical Society*, Monograph 4, London..
- [9] Williams D.H and Fleming I. (1973). *Spectroscopic method in organic chemistry*. 2nd Edition John Wiley, New York.

III.1. Caractérisation de la bentonite purifiée et modifiée :

III.1.1. Analyse par FTIR:

Les spectres FTIR des deux échantillons sont présentés sur la figure III.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 cm^{-1} est attribuée aux vibrations -OH de la surface interne. La bande à 3636 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des hydroxyles internes [1]. L'eau interfoliaire est représentée par la bande à 3550 cm^{-1} . La bande à 1630 cm^{-1} est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée [2], tandis que celle à 1116 cm^{-1} est due au mode stretching de Si-O apical. Les bandes entre 1000 et 400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Si-O-Si, Al-OH et OH. Les bandes observées à 2899 et 2337 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]. Lorsque bentonite est modifiée 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 3688 cm^{-1} et l'apparition de quatre bandes à $3904, 3852, 3794$ et 3658 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 $\text{S}=\text{O}$. Comme prévu, la bande à 3626 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 3552 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]. La bande forte à 1003 cm^{-1} est due à des étirements $\text{S}=\text{O}$. [5]

La bentonite modifiée présente également de nouvelles bandes dans le domaine de 1685 à 1165 cm^{-1} . Sont attribuées aux vibrations d'élongation aromatique de la liaison $\text{C}=\text{C}$. La bande 1268 cm^{-1} est affiliée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ [6]. La bande observée à 1167 cm^{-1} est attribuée à la fois aux vibrations d'élongation de la liaison $\text{C}-\text{O}$ du cycle

aromatique et de l'acide carboxylique. La bande à 1685 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation de la liaison C=O de l'acide carboxylique. La bande 1387 cm^{-1} est octroyé aux vibrations C-OH.

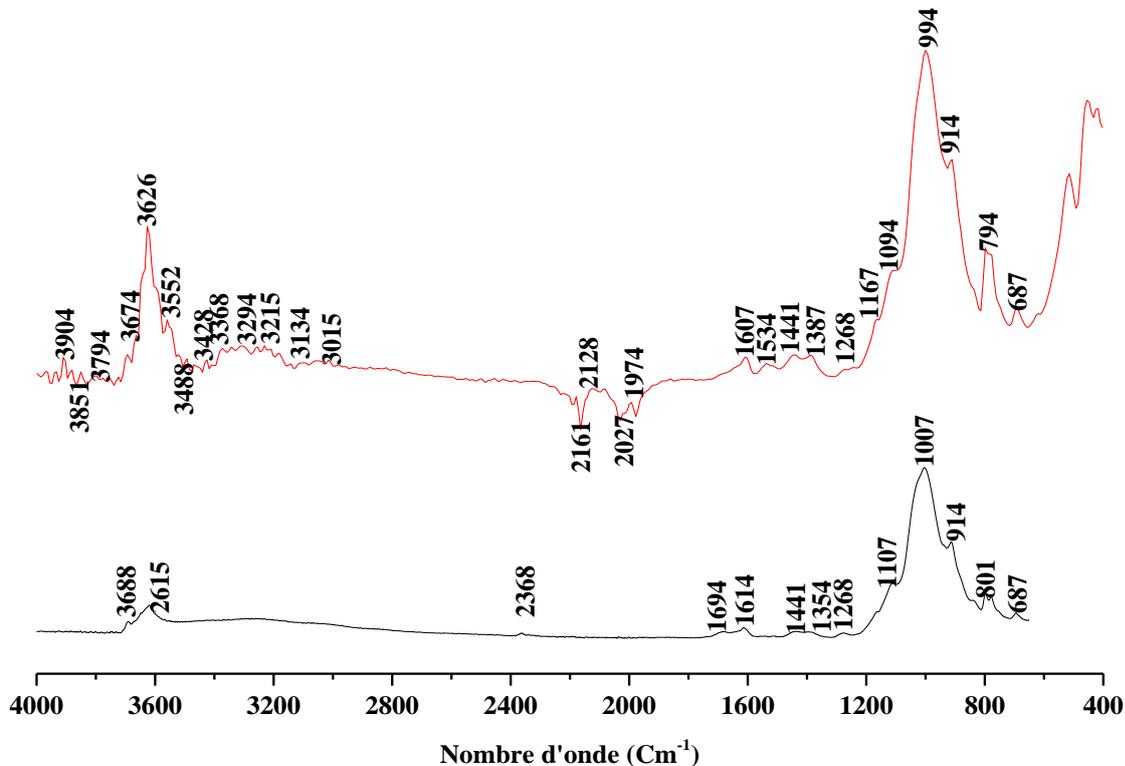


Figure III.1: Spectres FTIR de la bentonite purifiée et traitée chimiquement.

III.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 Bruker phaser 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 2θ allant de 5 à 30°.

Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la figure III.2. Le spectre DRX du matériau de départ (figure III.1(1)), 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 2θ 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 2θ égale à 20,827 et 26,594° sont caractéristiques du quartz.

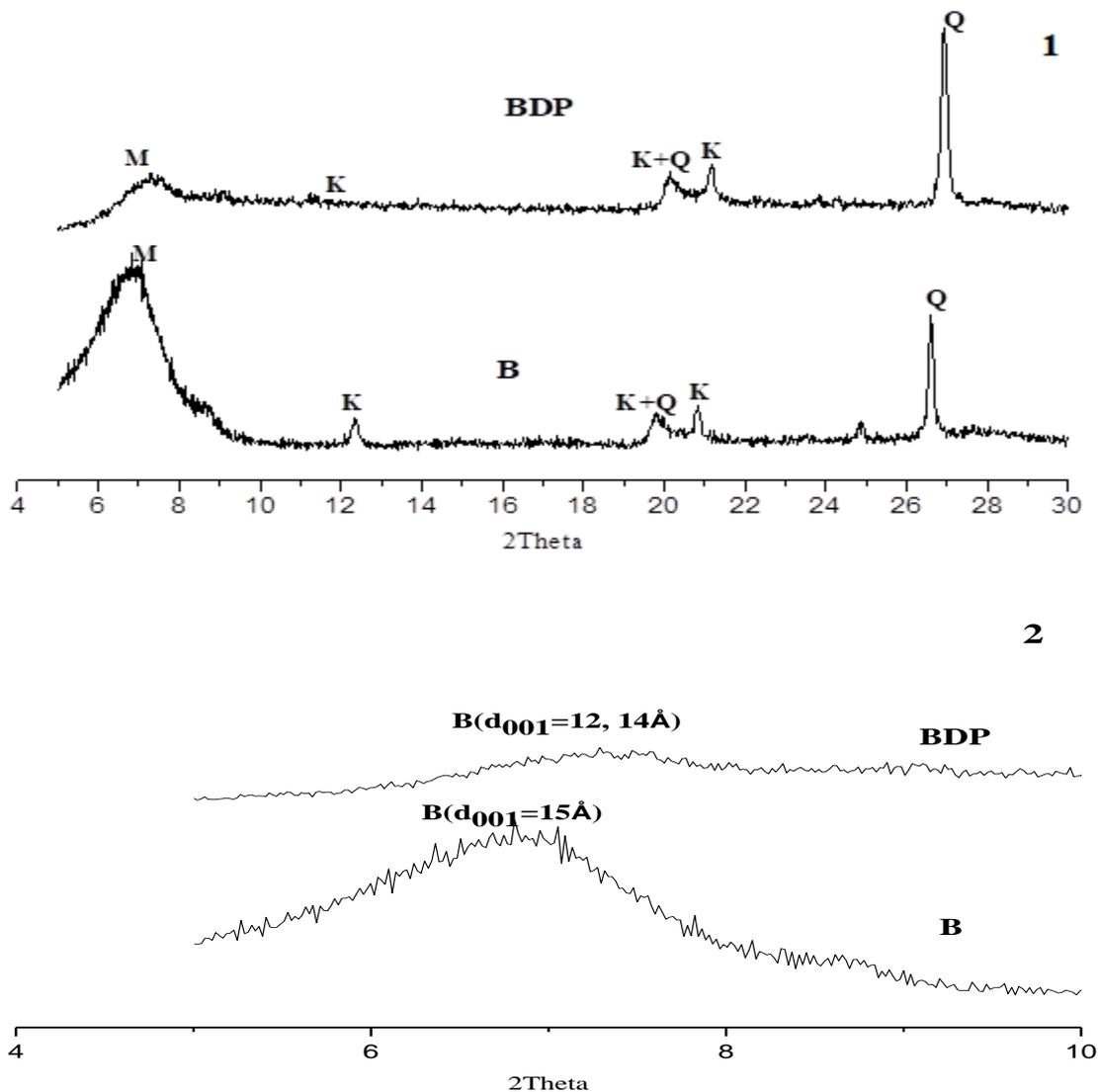


Figure III.2 : Spectre DRX de la bentonite purifiée et modifiée.

Pour la bentonite modifiée par le p-hydroxybenzoïque acide, on remarque que ce monomère a provoqué des changements considérables au sein de la montmorillonite. On observe une diminution de l'intensité, un élargissement du pic caractéristique de la bentonite et diminution de la distance basale de 15Å à 12,14Å. 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 [7-9]. On peut suggérer qu'il y a exfoliation partiellement de l'argile.

III.2. Adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée et modifiée

III.2.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique :

Afin de déterminer la longueur spécifique du 2,4,6 trichlorophénol, une solution (10g/l) de 2,4,6-TCP a été soumise à un balayage entre 190 nm et 600nm. La figure III.3, 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 294 nm.

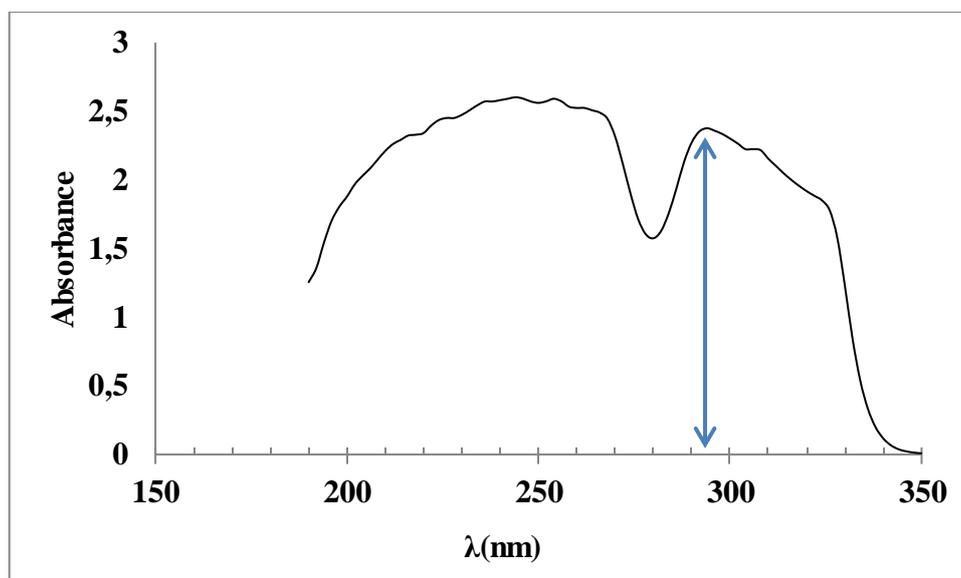


Figure III.3: l'évolution de l'absorbance du 2,4,6-TCP en fonction de la longueur d'onde.

III.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 III.4

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.

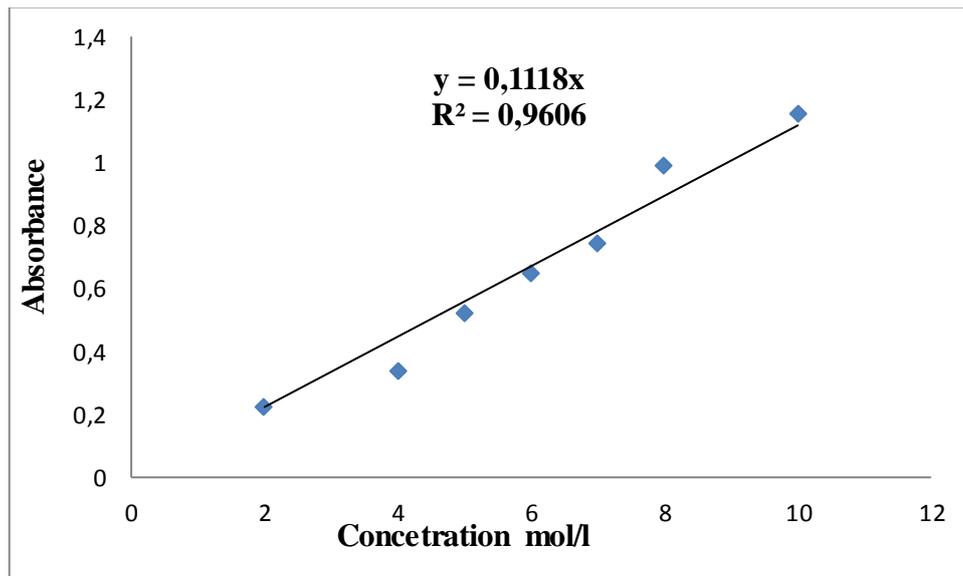


Figure III.4: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du 2,4,6-TCP

III.2.3. Rapport solide-liquide :

La figure III.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.

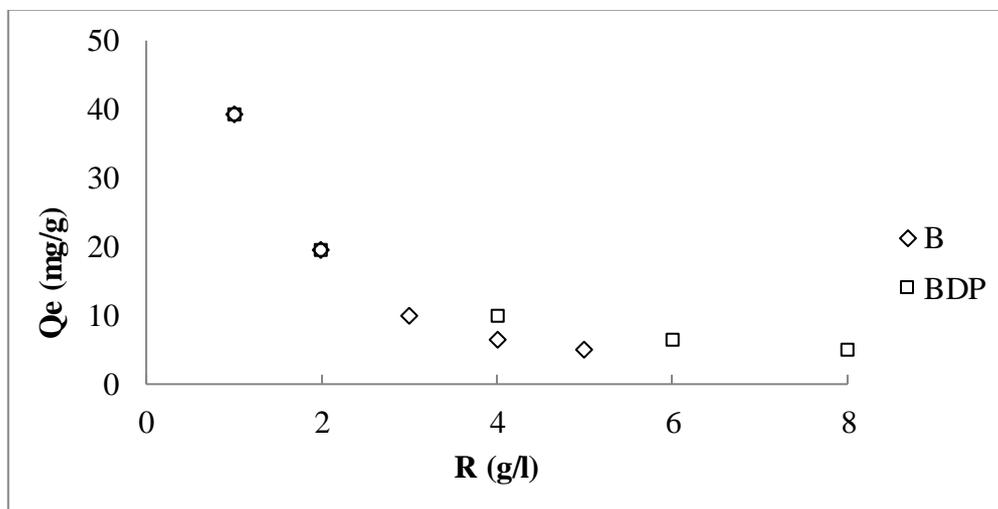


Figure III.5 : L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de 2,4,6-TCP par Bentonite purifiée et modifiée.

Conditions : $V=20$ ml, $C= 40$ ml, $T= 25^\circ\text{C}$, $t= 2\text{H}$.

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 colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant 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'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [10].

III.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'adsorbant en solution, ainsi que les propriétés de la surface de l'adsorbant [11].

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 40 mg/l . La (figure III.6) 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 B et BDP.

D'après la figure III.6, 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 [12] .

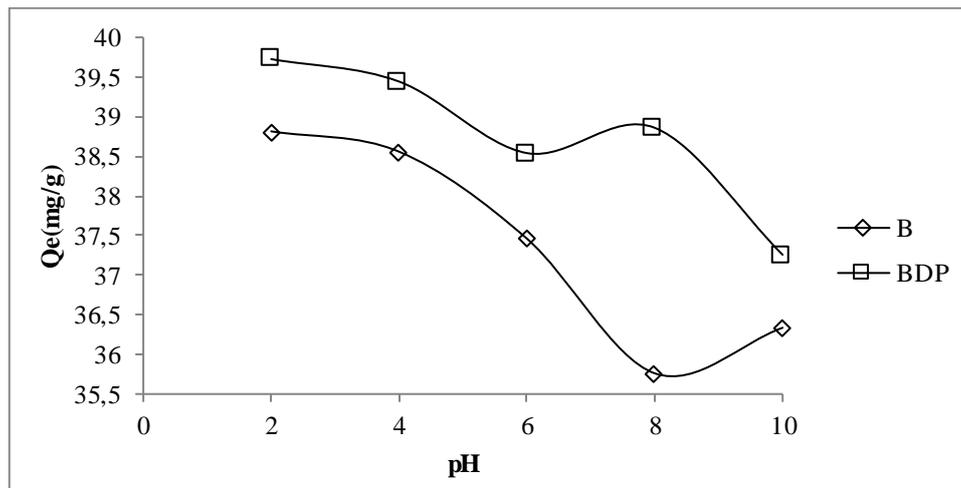


Figure III.6 : Effet du pH sur l'adsorption du 2,4,6-TCP par BP et BDP

Conditions ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 40 \text{ mg/l}$, $R s/l=1$).

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. 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 [13]. 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 [14].

III.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 III.7 et III.8 et cela à différentes concentrations initiales de ce polluant (40, 60 et 120mg/l) .

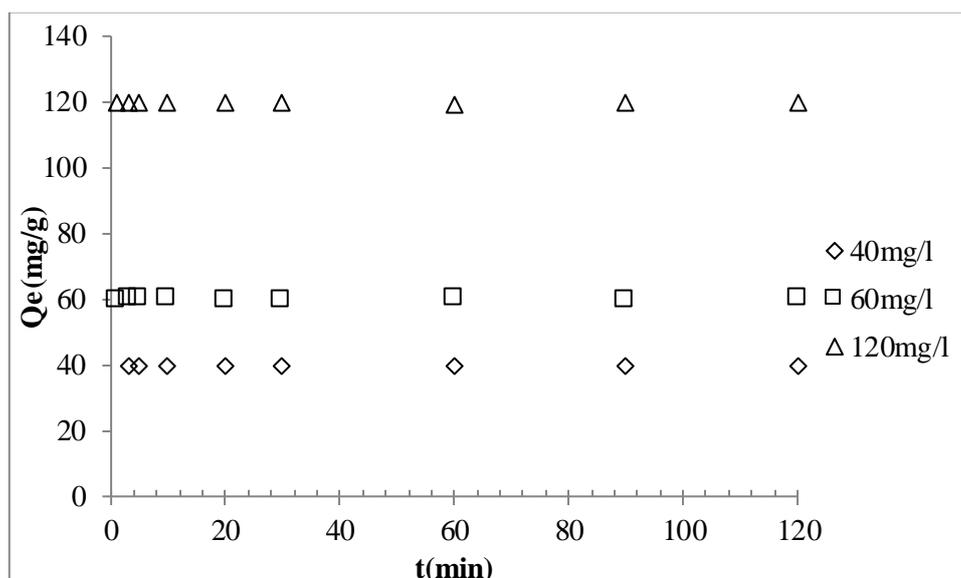


Figure III.7 : L'effet du temps de contact sur la fixation de 2,4,6-TCP par B.

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

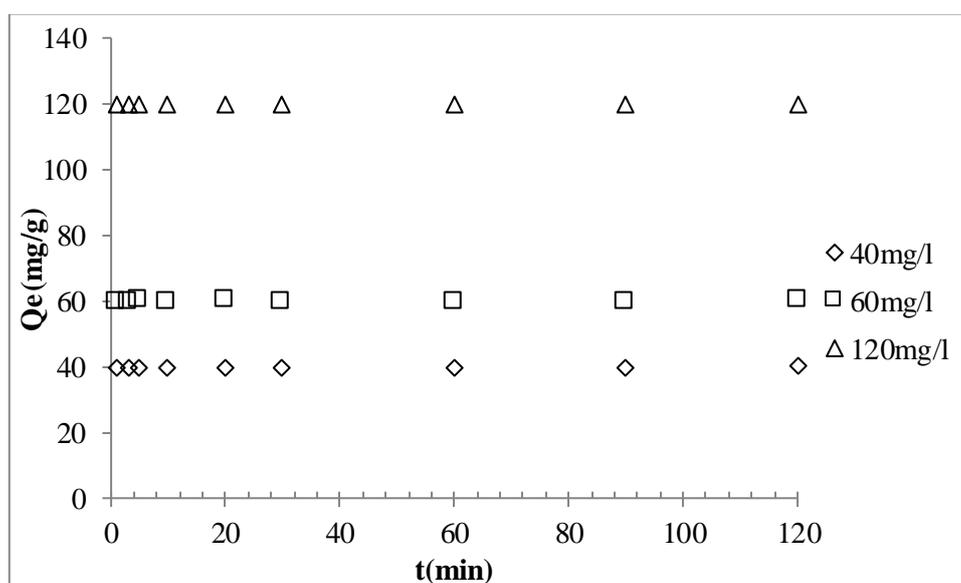


Figure III.8 : L'effet du temps de contact sur la fixation de 2,4,6-TCP par BDP.

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 dix premières minutes et cela l'ensemble des matériaux et quelle que soit la concentration initiale. Au-delà la variation n'est plus significative. Le temps d'équilibre est de 60 minutes pour l'ensemble des échantillons.

III.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'adsorbant 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 BDP. 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.

III.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 BDP (figures III.9 et III.10).

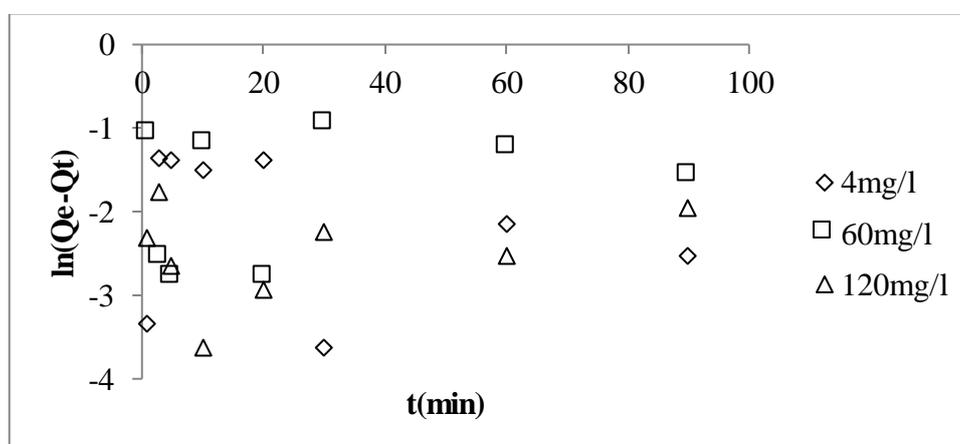


Figure III.9 : Application du modèle de pseudo – ordre 1 à l'adsorption 2,4,6-TCP par B.

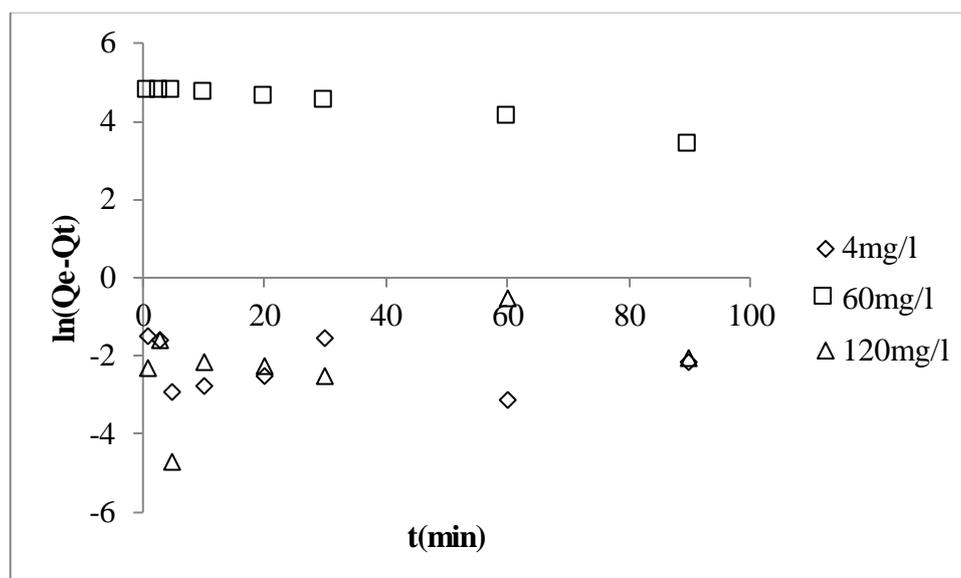


Figure III.10 : Application du modèle de pseudo – ordre 1 à l’adsorption 2,4,6-TCP par BDP.

Les paramètres du modèle pseudo-premier ordre pour la bentonite purifiée (B) et modifiée (BDP) sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.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%
BP	40	39,82	0,139	0,007	0,058	/
	60	59,91	0,141	0,007	0,088	/
	120	119,68	0,070	0,005	0,084	/
BM	40	39,75	0,314	0,042	0,041	/
	60	59,92	0,051	0,010	0,286	59,92
	120	119,77	0,068	0,015	0,160	/

Les valeurs consignées sur les tableaux confirment le 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.

III.2.6.2. Modèle de pseudo-second ordre :

Les paramètres de linéarisation du modèle de pseudo second-ordre figurent dans le tableau III.2 et sur la figure III.11

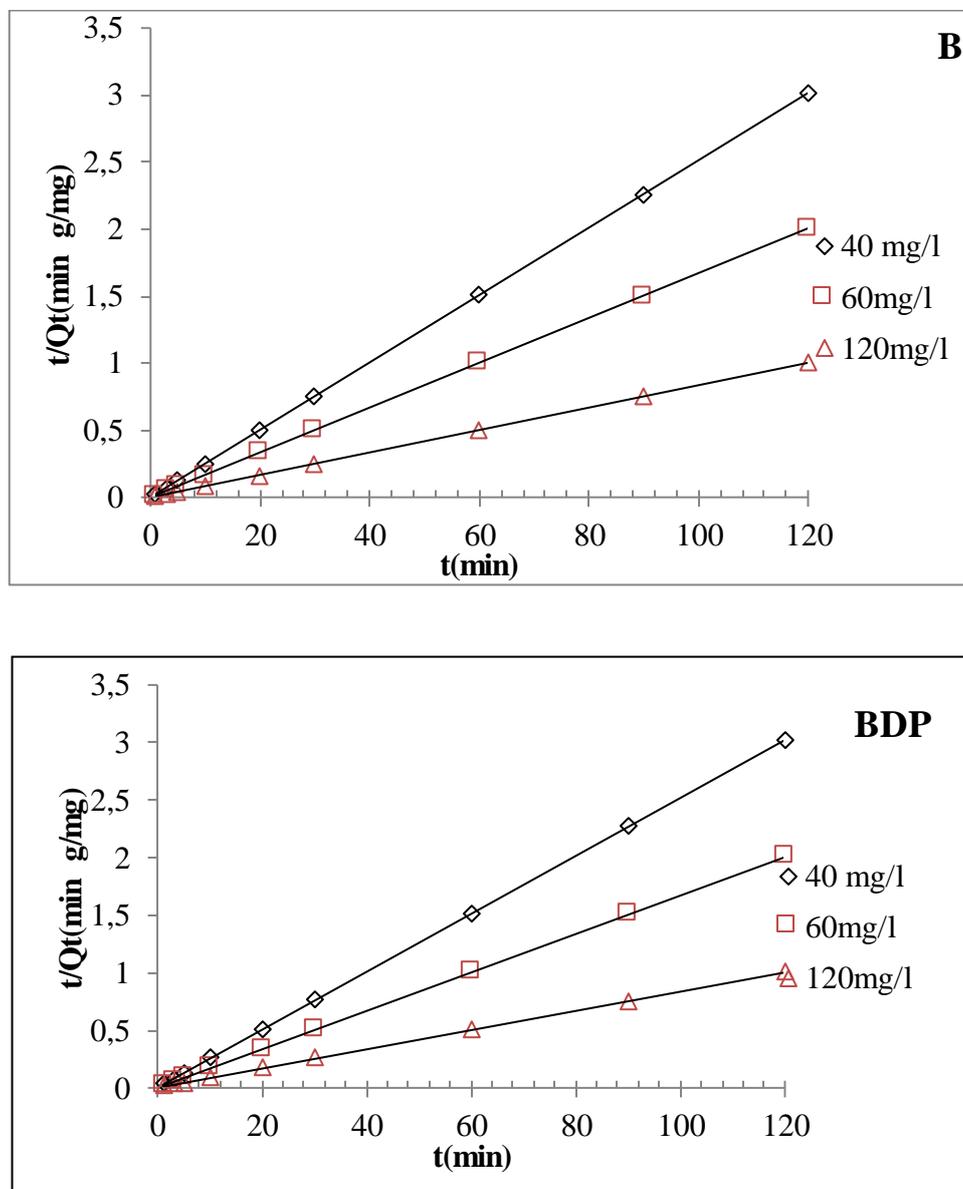


Figure III.11 : Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée (B) et modifiée (BDP).

Tableau III.2 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption BTA par BP et BM

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 ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	ERM%
B	40	39,82	39,84	833,33	0,525	1	0,718
	60	59,91	59,88	1250	0,349	1	0,866
	120	119,68	119,04	16666,66	1,176	1	0,598
BDP	40	39,75	39,68	1250	0,793	1	0,579
	60	59,92	59,88	5000	1,394	1	0,247
	120	119,77	119,04	5000	0,353	1	0,936

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. Pour la bentonite purifiée sa vitesse d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, par contre pour la bentonite modifiée la vitesse d'adsorption demeure constante au-delà d'une concentration initiale de 2,4,6-TCP de 60mg/l. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du 2,4,6-TCP par la biomasse[15].

III.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

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

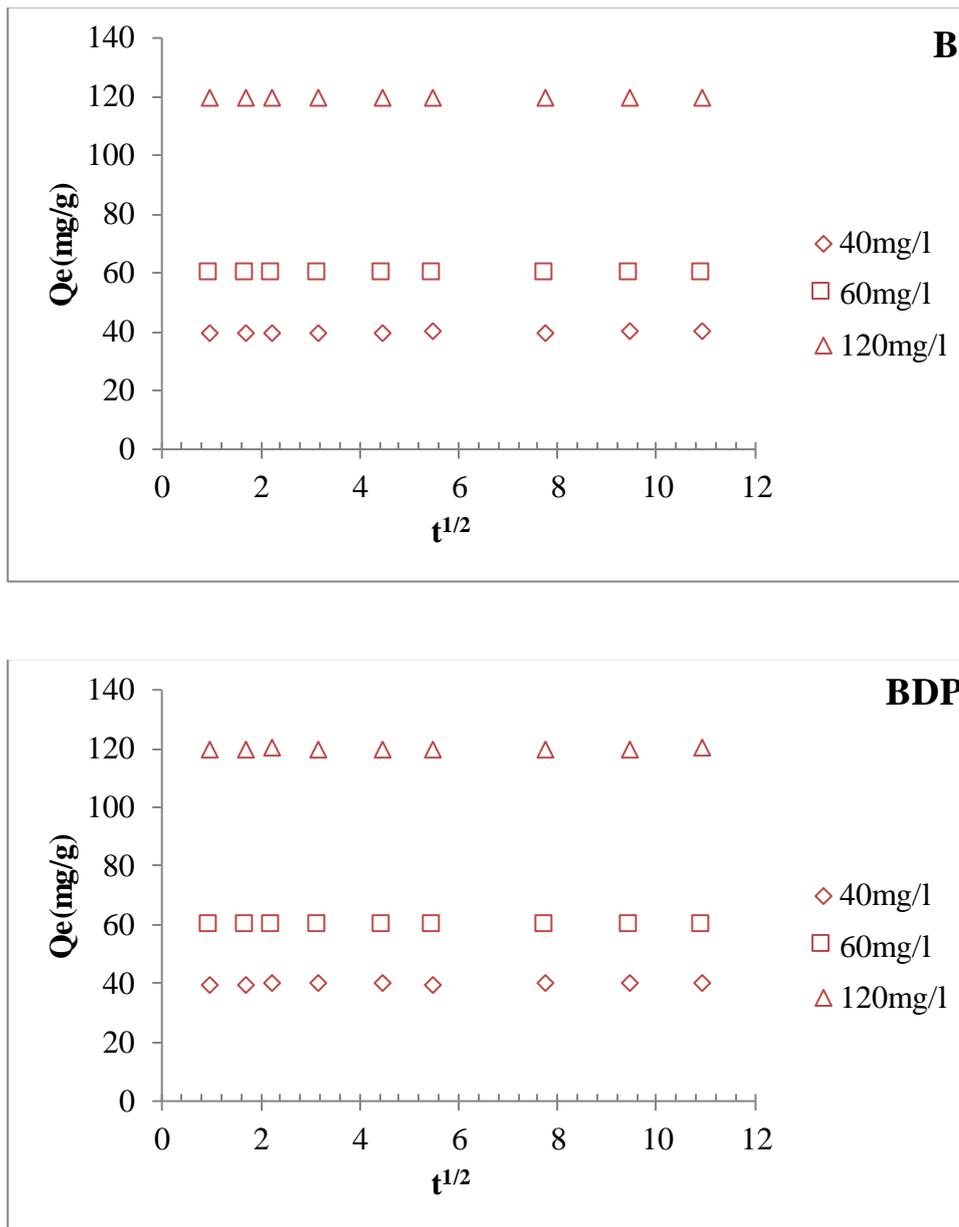


Figure III.12 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption 2,4,6-TCP par B et BDP.

Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau III.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} diminuent au fur et à mesure que la concentration initiale du 2,4,6-TCP augmente à l'exception pour BDP (60mg/l). 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 [13].

Tableau III.3 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption BTA par BP et BM.

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire						
	C_0 (mg/l)	$Q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	k_{id} (mg/g $\text{min}^{1/2}$)	l (mg/g)	R^2	ERM%
B	40	39,75	65,003	0,220	38,591	1	18,75
	60	59,92	81,708	0,189	59,004	1	10,97
	120	119,681	125,236	0,048	119,5	1	0,13
BDP	40	39,82	48,026	0,074	39,134	1	0,54
	60	59,91	63,361	0,031	59,617	1	5,14
	120	119,77	165,256	0,386	118,9	1	1,13

III.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 III.12 et III.13 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, mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée entre 25 et 55°C et cela pour la bentonite purifiée. Ces résultats montrent que l'adsorption est exothermique. Par compte pour la bentonite modifiée, on remarque un

changement de comportement de l'argile vis-à-vis la rétention du 2,4,6-trichlorophénol. Effectivement, on remarque une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente. Ces résultats montrent que l'adsorption est endothermique pour la bentonite modifiée ce qui prouve que la double modification par DMSO et le para hydroxyle benzoïque acide ont causé des changements considérable dans l'argile.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et Coll. [16] en 4 principales classes, pour les solutés à solubilité limité. En utilisant cette classification (figure III.13 et III.14), 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.

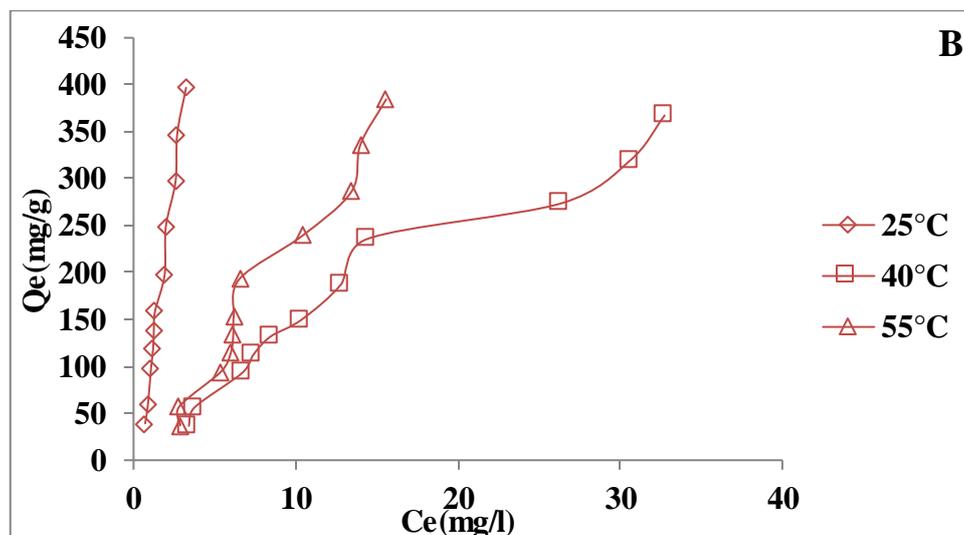


Figure III.13: Isothermes d'adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée.

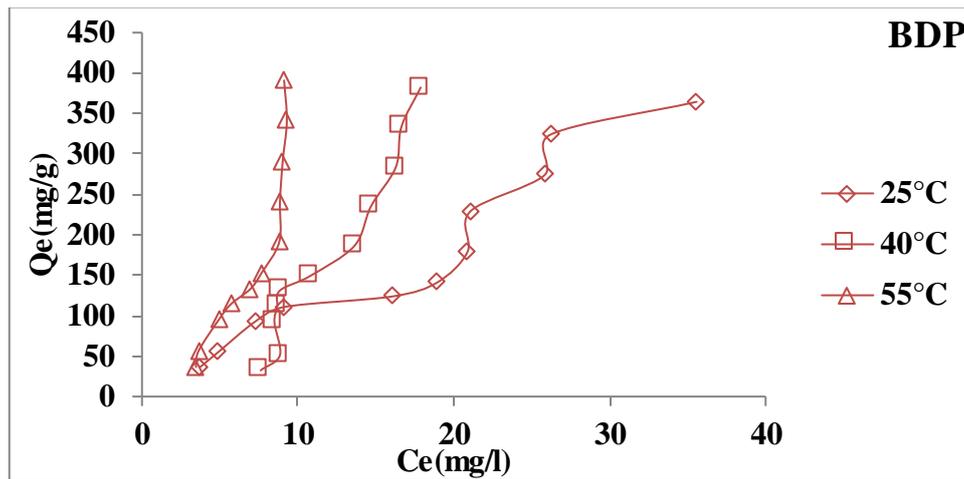


Figure III.14: Isothermes d'adsorption du 2,4,6-TCP par la bentonite purifiée et modifiée.

III.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 Temkin, 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.

III.4.1. Les modèles d'adsorption

III.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 $1/Q_m.K_L$. Les principaux résultats figurent dans le tableau III.4.

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

Tableau III.4 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par B et BDP.

Echantillon	T (°C)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	E.R.M
B	25	/	/	0,462	17,09
	40	125	0,123	0,391	10,27
	55	/	/	0,254	24,26
BDP	25	5000	0,002	0,016	17,91
	40	7,33	0,214	0,508	95,40
	55	/	/	0,656	15,66

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales de B et BDP, car l'ensemble des coefficients de corrélation R² ne dépasse pas 0,656.

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.

III.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 III.5 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par B et BDP

Echantillon	T (°C)	K _F	N	R ²	E.R.M
BP	25	82,088	0,685	0,953	13,08
	40	16,641	1,105	0,9508	12,86
	55	13,931	0,821	0,941	13,22
BDP	25	11,69	1,055	0,938	15,52
	40	0,655	0,453	0,831	24,55
	55	5,198	0,561	0,898	19,55

D'après les valeurs du coefficient de corrélation R² qui dépasse 0,82 et les faibles valeurs de l'erreur relative moyenne, on peut dire que le modèle de Freundlich décrit mieux les isothermes expérimentales comparativement au modèle de Langmuir.

III.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 III.15 et III.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 III.6 : Les paramètres d'optimisation du modèle Sips.

Adsorbants	T (°C)	Q_s	K_s	n	R^2	ERM %
B	25	772,75	0,129	0,564	0,99	10,23
	40	468,569	0,018	0,704	0,99	7,587
	55	568,569	0,012	0,556	0,98	13,06
BDP	25	3530,712	0,002	0,881	0,98	17,89
	40	1532	0,0003	0,42	0,97	14,64
	55	115729,06	$6,4 \cdot 10^{-6}$	0,372	0,97	22,97

D'après le tableau III.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.

III.5. Grandeur thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG), l'enthalpie standard (ΔH) et l'entropie standard (ΔS) 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 [17] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). Dont La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

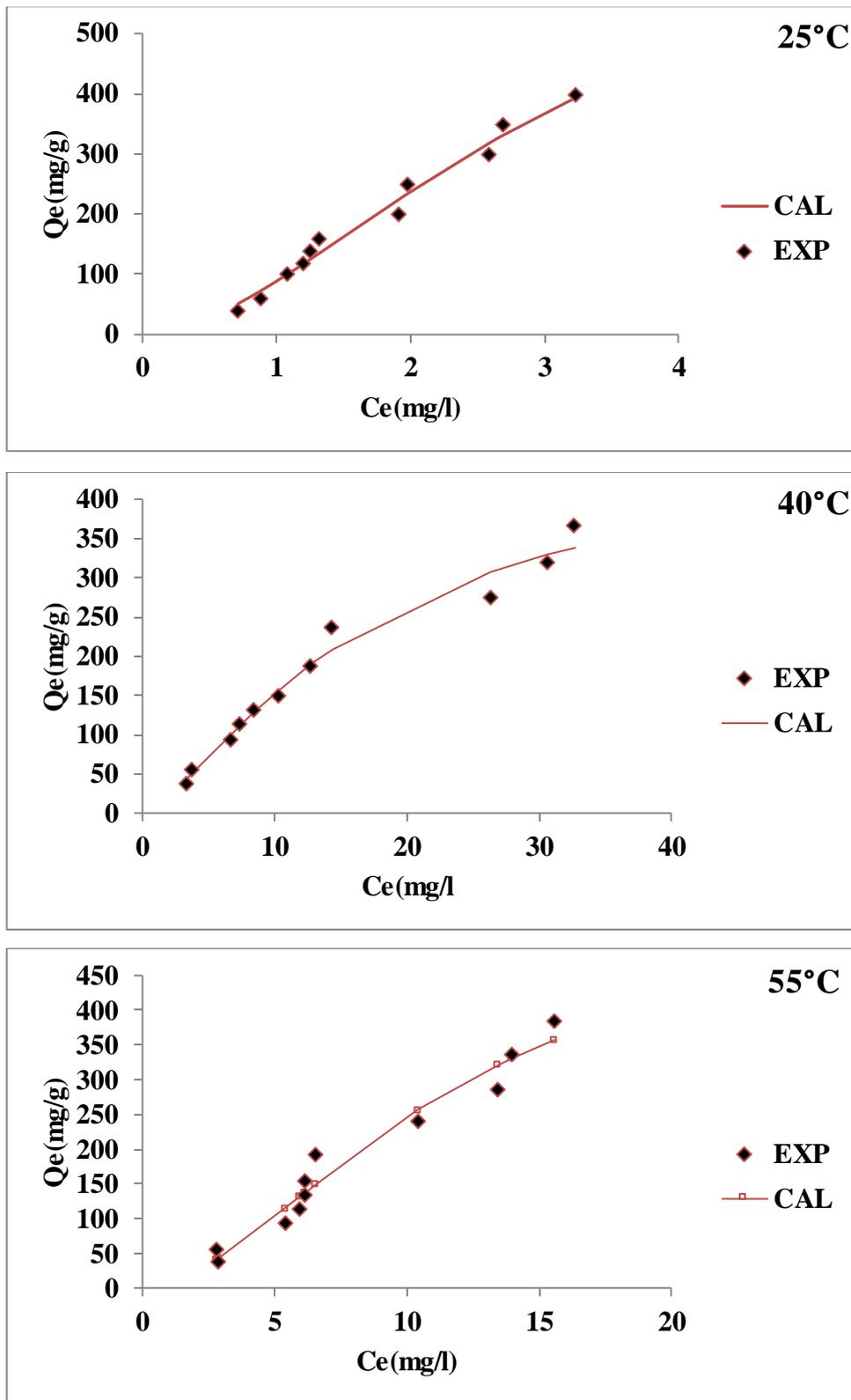


Figure III.15: Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite purifiée lors de l'adsorption de 2, 2,4,6-TCP5, 40 et 55°C. Condition expérimentales: pH = 2, R= 1g/l, t= 60 min.

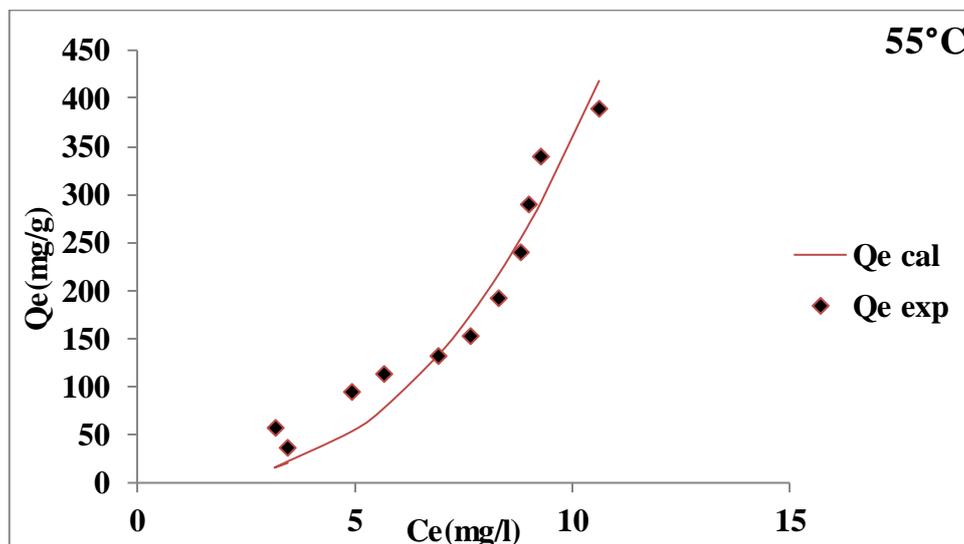
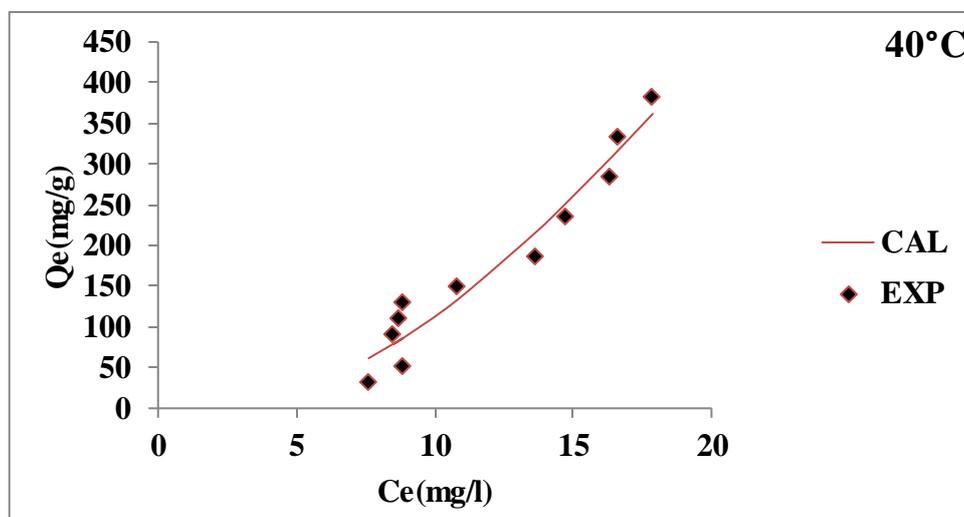
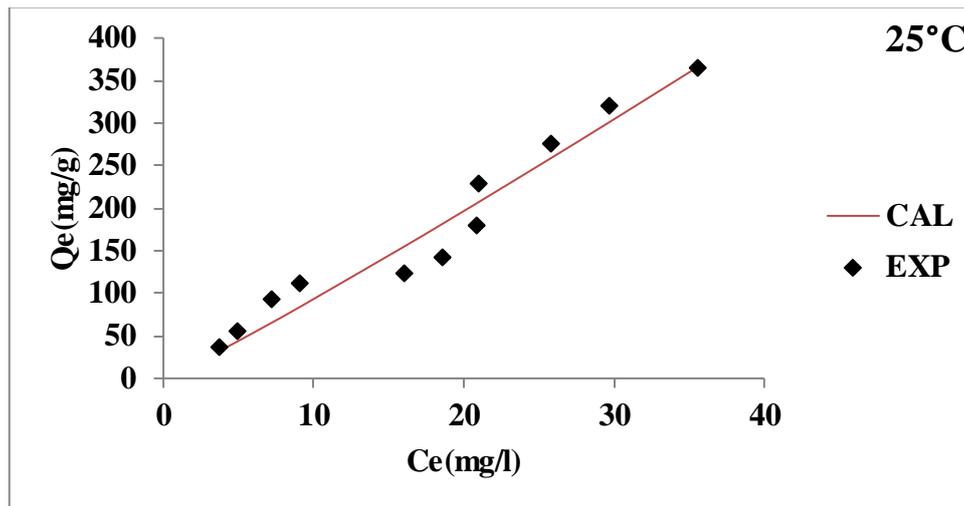


Figure III.16: Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite modifiée lors de l'adsorption de 2,4,6-TCP, 25, 40 et 55°C. Condition expérimentales: pH = 2, R= 1g/l, t= 60 min.

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés en utilisant l'équation de Van't Hoff :

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

Où :

K_d : 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 adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e$$

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

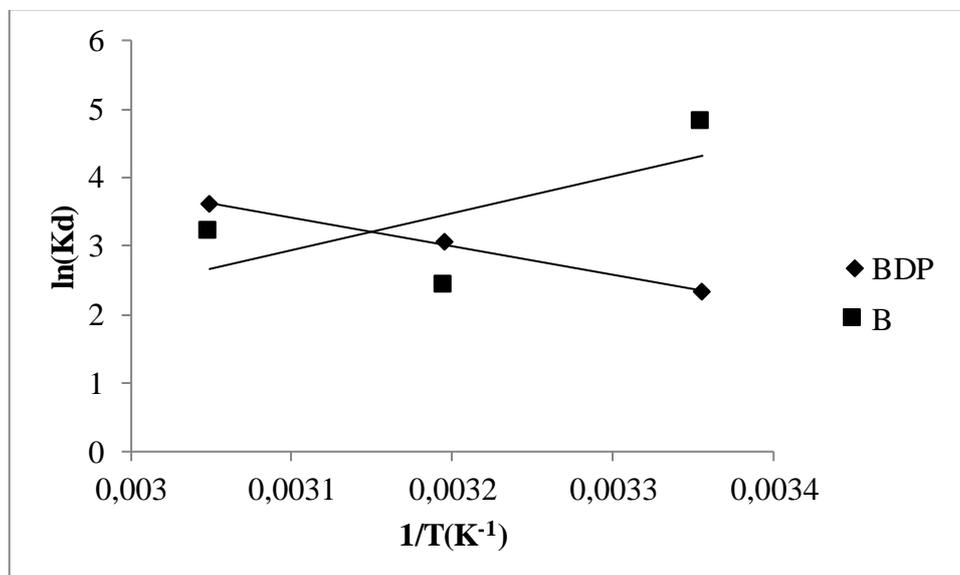


Figure III.17: Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T de la bentonite purifiée et modifiée

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

Tableau III.7: Grandeurs thermodynamiques de la bentonite purifiée et modifiée.

Echantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
B	-44,746	-0,114	-10,694	-8,980	-7,266
BDP	34,601	0,136	-5,818	-7,852	-9,887

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] [17]. Les valeurs négatives de l'énergie libre, ΔG , 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, on remarque une augmentation de l'énergie libre au fur et à mesure que la température augmente. Ce qui a pour effet d'accentuer le caractère spontané de l'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol.

Les valeurs négatives de ΔH et ΔS 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 ΔH° 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 ΔS° 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 [15][17].

- [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 Boeck Université, Brussels, 1998 (in French).
- [6] - I. Poljanšek, M. Krajnc, *Acta Chim. 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] - **D.P. Tiwari**, D.K. Singh, D.N. Saksena (1995). Hg (II) Adsorption from Aqueous Solutions Using Rice-Husk Ash’, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 121, N°6, p 479 – 481.
- [12] - S. Sahnoun, M. Boutahala, H Zaghouane-Boudiaf, L. Zerroual. *Desalin water Treatl* (2015) 1–11.
- [13] - S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Academic Press*, New York, NY, 1991.

- [14] - B.H. Hameed, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 307 (2007) 45–52.
- [15] - F. Ouadjenia , R. Marouf and A. Berrazoum. Int. J. Environ.St (2019).
- [16] - C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, J. Chem. Soc. 93 (1960) 3973.
- [17] - S. S. Gupta, K.G. Bhattacharyya , J. Environ. Manage, 87 (2008) 46–58.

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 et par le poly para hydroxy benzoïque acide. Cette double modification a provoqué des changements considérables dans la structure de l'argile. Effectivement, on a remarqué une diminution et un élargissement du pic caractéristique de la montmorillonite conduisant à la diminution de la distance des plans réticulaires 001 de la montmorillonite de 15Å à 12,14 Å. Cela nous laisse suggérer qu'il y a une exfoliation partielle 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 isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée entre 25 et 55°C pour la bentonite purifiée ; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. Et endothermique soit une augmentation de la quantité adsorbée a été remarquée pour la bentonite modifiée. Les grandeurs thermodynamique ont révélé que 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.

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'utilisé ces adsorbants pour l'élimination d'autre polluants organiques tel que les colorants ou métalliques tel que le plomb, le cadmium et le zinc.

ملخص :

الهدف من عملنا هو دراسة تعديل وتطبيق بنتونيت M'Zila لإزالة 2,4,6-TCP. تم تعديل الطين باستخدام DMSO وحمض البنزويك شبه الحمضي (PHBA). تحليل FT-IR (التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء) و DRX (حيود الأشعة السينية) أكد تعديل البنتونيت مما يؤدي إلى الحد من المسافة القاعدية والمسببة للمركبات النانوية. تم إجراء إدمصاص TCP-2,4,6 بواسطة البنتونيت المنقى والمعدل عند درجة الحموضة تساوي 2 ، لنسبة صلبة / سائلة تعادل 1 ووقت اتصال قدره ساعة واحدة وذلك بتركيزات مختلفة (من 40 إلى 400 مجم / لتر) وفي درجات حرارة مختلفة (25 ، 40 و 55 درجة مئوية). تتبع حركية الإدمصاص نموذج الزانفة من الدرجة الثانية تمامًا ، وكذلك نموذج الانتشار داخل الجسيمات. متساوي الحرارة من الإدمصاص من النوع S ، يتم وصفها بشكل جيد من قبل نموذج Sips. الإدمصاص من TCP- 2,4,6 هو عفوي لكلا المادتين . هو أمر طارد للحرارة من أجل البنتونيت المنقى والمنخفض الحرارة البنتونيت المعدل.

الكلمات المفتاحية : البنتونيت ، DMSO ، PHBA ، الامتزاز، TCP-2.4.6.

Abstract

The goal of our work is to study the modification and application of M'zila Bentonite for the removal of 2,4,6-TCP. The clay was modified with DMSO and acidic para-hydroxy benzoic acid (PHBA). FT-IR analysis, DRX asserted the exfoliation of the bentonite leading to the reduction of the basal distance and giving rise to nanocomposites. The adsorption of 2,4,6-TCP by the purified and modified bentonite was carried out at pH = 2, for a solid / liquid ratio = 1 and a contact time of 1H and that at different concentrations (from 40 to 400 mg / l) and at different temperatures (25, 40 and 55 ° C). The kinetics of adsorption perfectly follows the pseudo-second-order model, as well as that of intra-particle diffusion. The adsorption isotherms are of type S, they are well described by the model of Sips. The adsorption of 2,4,6-TCP is spontaneous for both materials. It is exothermic ordered for disordered purified and endothermic bentonite for modified bentonite.

Keywords: Bentonite, DMSO, PHBA, 2,4,6-TCP, adsorption.

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 et le poly para hydroxy benzoïque acide (PHBA). L'analyse par FT-IR, DRX ont affirmé l'exfoliation de la bentonite conduisant à la diminution de la distance basale et donnant naissance à des nanocomposites. 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, PHBA, 2,4,6-TCP adsorption.