

## **CHAPITRE III : LES ARGILES ET LES CHLOROPHENOLS**

### **III. 1 Les chlorophénols**

Les chlorophénols sont des composés organiques où un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau phénolique (1-hydroxybenzène) sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore. Les chlorophénols sont considérés comme des polluants organiques importants déversés dans le milieu aquatique provoquant un goût et une odeur désagréable dans l'eau potable. Leur utilisation est très variée. Ils sont utilisés comme agents de préservation pour le bois, les peintures, les fibres végétales et le cuir, de même que comme désinfectant, ils sont également utilisés comme insecticides, ainsi que comme produits intermédiaires dans la production des produits pharmaceutiques et des colorants. Les plus utilisés pour le traitement du bois sont le pentachlorophénol (PCP) et le trichlorophénol (TCP) (EPA, 1980). La plupart des chlorophénols ayant une grande importance économique sont obtenus par chloration directe du phénol par le chlore. Dans les produits obtenus, on retrouve des impuretés, d'autres isomères du chlorophénol ou des chlorophénols comportant plus ou moins de chlore (EPA, 1992). Ils sont également utilisés comme intermédiaires de synthèse et interviennent dans la fabrication d'herbicides et d'antiseptiques.

Les principales sources de pollution par le chlorophénols dans l'environnement sont les eaux usées provenant de la peinture, des pesticides, de la conservation du bois, des résines polymères, des industries du pétrole et de la pétrochimie. L'introduction des composés phénoliques dans l'environnement ou leur dégradation fait apparaître le phénol et ses dérivés. Les phénols et le chlorophénols sont considérés comme des polluants prioritaires car ils sont nocifs pour les organismes même à de faibles concentrations (EPA, 2002). Ils peuvent provoquer des vomissements, une faiblesse généralisée, de grandes fatigues, des anorexies, des céphalées, des hyperthermies (Farwell, 1998) et bien d'autres maux. La concentration maximale admise dans l'eau potable ne devrait pas dépasser 0,5 µg/L (Rodriguez et al., 2000). Pour une concentration totale en chlorophénols inférieure à 0,1 mg/L, l'eau douce est terriblement affectée et une odeur de phénol est perceptible dans la chair de poissons (Mahajan, 1991). Les chlorophénols sont aussi plus fréquemment rencontrés dans les industries de traitement chimique, mais sont présents là où les activités industrielles utilisent des distillats de pétrole. Les chlorophénols sont plus ou moins solubles dans l'eau suivant le

### Partie A : Chapitre III Les argiles et les chlorophénols

nombre de chlores que porte la molécule. La solubilité des chlorophénols diminue avec l'augmentation du nombre de chlores portés par le cycle benzénique, alors que leur toxicité augmente. On compte 19 chlorophénols regroupés dans le tableau qui suit :

**Tableau II : Les chlorophénols**

<u>monochlores</u>	<u>Dichlores</u>	<u>trichlores</u>	<u>Tétrachlores</u>	<u>pentachlore</u>
2-chlorophénol	2, 3,-DCP	2, 3,4-TCP	2,3,4,5-	pentachlorophénol
3-chlorophénol	2,4-DCP	2, 3,5-TCP	tétrachlorophénol	
4-chlorophénol	2,5-DCP	2, 3,6-TCP	2,3,4,6	
	2,6-DCP	2, 4,5-TCP	tétrachlorophénol	
	3,4-DCP	2, 4,6-TCP	2,3,5,6	
	3,5- DCP	3, 4,5-TCP	Tétrachlorophénol	

Le sort des composés phénoliques dans l'environnement et de leur retrait du milieu aqueux sont compliqués en raison de leur grande solubilité, leur faible valeur du pKa et du coefficient de partage air-eau.

Tous les Chlorophénols sont solides à la température ambiante (point de fusion allant de 33 à 191°C), sauf le 2-chlorophénol qui est un liquide dont le point de fusion se trouve à 9°C. La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leurs pressions de vapeur sont faibles dans le cas des composées à poids moléculaire élevé. Leur coefficient de partage octanol-eau ( $K_{oe}$ ) augmente avec le nombre d'atomes de chlore, passant de 2,15 pour le 2-chlorophénol à 5,0 pour le pentachlorophénol ([O. M. S, Mars et juillet 1986](#))

Les chlorophénols ne comportant que quelques atomes de chlore servent surtout de produits intermédiaires pour la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols. Ils sont très employés dans les produits phytosanitaires. On utilise de grandes quantités de pentachlorophénol et de tétrachlorophénol comme agents de préservation du bois, ce qui représente la plus grande partie des chlorophénols utilisés ([Exon, 1984](#)).

### **III. 2 Interactions argiles-chlorophénols**

Depuis déjà quelques décennies, l'étude de l'élimination du phénol et des chlorophénols par les argiles a fait son apparition dans la recherche. Ces dernières années particulièrement, les chercheurs s'acharnent à trouver le meilleur adsorbant à base d'argile en modifiant ses propriétés pour purifier les eaux polluées par le phénol et les chlorophénols et aussi par d'autres polluants comme les colorants, les herbicides, pesticides etc... Les argiles peuvent adsorber des espèces cationiques, anioniques et neutres.

Banat et al., 2000 ont étudié l'adsorption du phénol sur la bentonite sans modifier sa surface. Une quantité de phénol adsorbée a été observée, mais ils remarquent que le processus d'adsorption est très influencé par le type de solvant dans lequel le phénol a été dissout. L'affinité du phénol à la bentonite, en présence de cyclohexane est supérieure à celle en présence de l'eau, mais elle est inférieure en présence de méthanol. La capacité de la bentonite à adsorber le phénol dans le cyclohexane se réduit lorsque sa concentration dans l'eau diminue. Les isothermes d'équilibre sont bien représentées par les modèles de Langmuir et de Freundlich.

La bentonite naturelle est capable d'adsorber du phénol à partir de solutions aqueuses (Al-Asheh, 2003). Elle a été traitée avec du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) comme agent tensioactif cationique, avec de l'aluminium-hydroxypolycation comme agent de pontage et une combinaison des deux (CATB/Al-bentonite). La quantité de phénol adsorbé par les différents supports varie dans l'ordre: CTAB/Al-Bentonite > CTAB bentonite > Al-Bentonite > bentonite calcinée > bentonite traitée au cyclohexane > bentonite naturelle. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que la structure microporeuse de la bentonite (Al-Bentonite) traitée avec le CTAB est la raison pour laquelle on observe la plus forte adsorption de phénol sur la CTAB/Al-Bentonite.

L'influence des tensioactifs non ioniques sur le comportement de l'adsorption du phénol sur la montmorillonite et sur la kaolinite a été étudiée par la détermination de son isotherme d'adsorption seul ou en présence de différentes concentrations de tensioactifs non ioniques (Barhoumi et al., 2003). Une amélioration de l'adsorption du phénol est observée. Le phénol seul peut être adsorbé à la fois par la kaolinite et par la montmorillonite, mais en présence des molécules de tensioactifs, une grande partie de l'adsorption est la solubilisation de la molécule de phénol à l'intérieur des agrégats de surface tensioactive.

Certaines organo-bentonites pourraient éliminer efficacement les polluants organiques dissous dans l'eau. Elles ont été suggérées pour les traitements des eaux usées. (Holsen et al.,

1991 ; Park et Jaffe, 1993 ; Smith et al., 1990 ; Smith et Galan, 1995 ) ont montré que l'adsorption de tétrachlorométhane sur la bentonite modifiée par échange de petits cations organiques a été caractérisée par des isothermes non linéaires, une forte adsorption de solutés et une adsorption compétitive. Zhu et Zhu, 2007 ont étudié l'adsorption simultanée de composés organiques et de phosphate en solution aqueuse par des bentonites inorganiques-organiques (IOB), qui contribuent au traitement des eaux usées contenant ces deux contaminants. La bentonite organophile a été synthétisée en l'intercalant avec le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). Les expériences d'adsorption du phénol, du 4-CP, du 2,4-DCP, et du phosphate, a démontré que l'IOB pourrait simultanément supprimer les matières organiques et le phosphate dissouts dans l'eau, due principalement au phénomène de partition et au mécanisme d'échange de ligands, respectivement.

Comme avec d'autres matériaux, les matériaux argileux peuvent être modifiés pour améliorer leur capacité d'adsorption. L'adsorption du 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol et du pentachlorophénol sur des argiles à piliers d'aluminium (argiles pontées à l'aluminium) et des matériaux mésoporeux à base d'alumine et de phosphate a été étudiée (Theopharis et al., 1998). La quantité de chlorophénol adsorbée à l'équilibre augmente avec le degré de substitution des atomes de chlore sur le noyau benzénique. Dans le cas du pentachlorophénol, l'affinité accrue permet à l'adsorption de se produire beaucoup plus efficacement que dans le cas des autres composés. Le pourcentage de chlorophénol extrait de la solution aqueuse en utilisant l'argile pontée est : 26,3% de 2,4-ichlorophenol, 75,6% de 2,4,6-trichlorophénol et 95,2% de pentachlo- rophénol. Les auteurs remarquent aussi que les matériaux mésoporeux qu'ils ont synthétisés étaient moins efficaces que les argiles à piliers d'aluminium dans l'adsorption des mêmes chlorophénols. Les résultats trouvés sont : 14,8% de 2, 4-dichlorophénol, 27,1% de 2, 4, 6 - trichlorophénol et 58,3% de pentachlorophénol.

De nombreux auteurs ont montré que les interactions chlorophénols-argiles organophiles dépendent beaucoup de la taille des particules, de la structure et de l'arrangement du tensioactif dans l'espace interfoliaire de l'argile. Aussi, l'adsorption du phénol et du 2, du 3 et du 4 chlorophénol dissouts dans l'eau par la tétraméthylammonium (TMA)-smectite et la tétraméthylphosphonium (TMP)-smectite a été étudiée (Monique et al., 1998). L'adsorption des composés phénoliques semble se produire sur les surfaces minérales aluminosilicate et sur les cations organiques (TMA ou TMP). La TMP-smectite s'est montré un meilleur adsorbant que la TMA-smectite. Le phénol et le 4-chlorophénol sont effectivement adsorbés sur la TMP-smectite, alors que le 2 et le 3-chlorophénol n'ont pas été adsorbés. La sélectivité semble être dépendante de la taille et de la forme, et non pas

### Partie A : Chapitre III Les argiles et les chlorophénols

influencée par la solubilité des chlorophénols dans l'eau. [Shen, 2004](#), a utilisé diverses organo-smectites synthétisées en plaçant par échange des cations interfoliaires, des tensioactifs d'ammonium quaternaire comme le benzyl (BTMA) et hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) pour l'adsorption du phénol. Les cations organiques échangés affectent le comportement des smectites qui semble être lié à la taille et l'arrangement moléculaire des cations organiques échangés dans l'argile. L'adsorption du phénol et des chlorophénols en solution aqueuse sur de l'argile échangée avec la Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) a également été étudiée ([Tomohiko et al., 2005](#)). Les isothermes d'adsorption sont bien représentées par le modèle de Langmuir, elles montrent une grande affinité adsorbant-adsorbat. De plus il a été observé que l'espace interfoliaire, après adsorption du phénol n'a pas changé. Les auteurs concluent alors que les espèces adsorbées pourraient s'insérer dans les nanopores créés par l'insertion de la Tris(2,2-bipyridine) ruthenium- (II) dans l'argile. Plus récemment [Rawajfih et Nsour, 2006 ; Zhou et al., 2007](#) ont également étudié l'adsorption du phénol, du p-chlorophénol et du 2,4-dichlorophénol par une montmorillonite-HDTMA, les tests d'adsorption ont montré que la quantité adsorbée sur l'adsorbant est d'autant plus élevée qu'il y a de chlores substitués au cycle benzénique et qu'elle est également proportionnelle au degré d'hydrophobicité du composé organique. Les attractions hydrophobes-hydrophobes adsorbat-adsorbant sont très grandes.

L'adsorption du 2,4-dichlorophénol (DCP) a été faite sur des montmorillonites sodiques échangées avec le monoalkyl-(Dodécyltriméthylammonium et l'octadécyltriméthylammonium) et le dialkylammonium-(didodecyldiméthylammonium et dioctadecyldiméthylammonium) bromide ([Witthuhn et al., 2005](#)). La modification a été faite en utilisant entre 35 et 89% de la CEC de la montmorillonite. La DRX faite sur les échantillons après les tests d'adsorption, a montré l'intercalation du 2,4-dichlorophénol dans l'espace interfoliaire de l'argile. Les isothermes d'adsorption ne sont pas linéaires, ce qui indique que le mécanisme de partition n'est pas le seul impliqué dans le processus. Le coefficient d'adsorption  $K_d$  calculé à partir de la pente de l'isotherme varie d'une manière exponentielle avec la teneur en carbone organique dans les organo-montmorillonites. En particulier la montmorillonite modifiée avec le dialkylammonium révèle des caractéristiques d'adsorption exceptionnelles pour le DCP. L'arrangement des chaînes tensioactives dans l'espace interfoliaire a une influence significative sur l'adsorption du DCP. Les auteurs ont observé une dégradation complète du DCP et ont montré que ces organo-argiles sont d'excellents adsorbants de chlorophénols.

### Partie A : Chapitre III Les argiles et les chlorophénols

Certains auteurs ont étudié l'adsorption du phénol et de ses congénères (Haghseresht et Lu, 1998; Espantaleo et al., 2003; Akçay et Akçay, 2004; Chun et al., 2007; Huang et al., 2007, ) en fonction de la concentration de l'adsorbat et de l'adsorbant, de la température, du temps de contact, de la vitesse d'agitation, de la solubilité de l'adsorbat. L'application du modèle de Langmuir aux isothermes d'adsorption s'est faite avec succès. Le mécanisme de la cinétique est du pseudo-second ordre. Ils ont montré que les petites particules d'argile ayant une grande surface, les basses valeurs du pH, les hautes concentrations d'adsorbat augmentent l'adsorption. Juang et al., 2002 ont également étudié l'équilibre et la cinétique de l'adsorption du phénol, du 3-nitrophénol (3-NP), et du o-crésol (2-C) dissouts dans l'eau sur une montmorillonite modifiée avec le CTAB. La capacité d'adsorption varie dans le sens: phénol > 2-C > 3-NP. Le dual-mode de Langmuir (mécanisme de sorption et de partition) et le modèle de Redlich-Peterson ont été testés pour répondre aux isothermes de systèmes simples (un soluté), tandis que le modèle concurrentiel de Langmuir a été utilisé pour décrire les équilibres de systèmes composés (deux solutés).

Yapar et al., 2005 ont étudié l'effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du phénol par la bentonite modifiée avec l'hexadécyltriméthylammoniumbromide (HDTMAB). Des expériences ont été menées en deux étapes. L'adsorption du HDTMAB sur la bentonite a été étudiée dans le premier groupe d'expériences. Il a été constaté que le HDTMAB est adsorbé sur la bentonite, même lorsque la quantité utilisée dépasse les 100% de la CEC. Après la modification de la bentonite par le HDTMAB avec une quantité équivalente à 100% de la CEC de la bentonite, les expériences d'adsorption ont été réalisées à différents dosages d'adsorbant allant de 2 à 10 g/L. Une isotherme de type V et une augmentation non linéaire du pourcentage d'élimination du phénol en fonction de la dose de l'adsorbant ont été observés. La relation non linéaire entre le pourcentage d'élimination du phénol en fonction de la dose de l'adsorbant est due à l'effet des interactions intraparticulaires, cette relation a été représentée par un polynôme de second ordre. Bien que l'équation de Freundlich corrèle bien les points de l'équilibre, elle ne donne pas la quantité maximum qui correspond au plateau observé dans la deuxième région de l'isotherme. Par conséquent, une équation corrélant la concentration d'équilibre et les concentrations initiales de l'adsorbant a été suggérée.

Juang et al., 2002; et plus récemment, Rytwo et al., 2007; Boubenka et al., 2008; Khenifi et al., 2009, étudièrent le mécanisme d'adsorption des chlorophénols sur des montmorillonites organophiles. Ils ont montré que la cinétique d'adsorption des chlorophénols sur les montmorillonites organophiles était une cinétique de deuxième ordre, de plus l'adsorption est très rapide, elle se fait après 10-20 minutes de contact adsorbant-adsorbat.

### Partie A : Chapitre III Les argiles et les chlorophénols

L'adsorption du 2,4,5-TCP sur une organophile montre son élimination complète à de faibles concentrations en raison de la forte adsorption spécifique au site, et encore atteint un haut niveau pour les fortes concentrations en raison d'un mécanisme de partition (Gonen et Rytwo, 2006).

On peut encore citer des travaux récents sur les interactions argiles-chlorophénols comme par exemple Liu et al., 2008, qui ont étudié l'adsorption du phénol et quelques uns de ses congénères sur des argiles échangées avec un mono, un di et tri alkylammonium. Comme certains auteurs qui les ont précédés, ils confirment que la quantité de polluant adsorbée dépend fortement de la chaîne alkyle. Les résultats ont été: tri > di > mono alkyl. De plus il a été montré que la quantité de phénol adsorbée est plus élevée lorsque la quantité de tensioactif insérée est grande. Jin et al., 2011, ont étudié l'adsorption du phénol en mode « batch » sur une montmorillonite échangée avec l'octadecyl-dihydroxy-ethyl-methyl-ammonium bromide (ODEM), l'affinité adsorbant-adsorbé est très grande et la quantité maximum de phénol adsorbé trouvée par l'application du modèle de Langmuir est de 384.61 mg/g at 308 K. Cette valeur trouvée est comparable (voire supérieure à celle trouvée pour un charbon actif commercial). L'adsorption du 2,4-dichlorophénol par Zhou et al., 2011 sur une montmorillonite échangée avec un octadecyl-dimethyl-benzyl-ammonium chloride (ODBAC) a montré une très grande efficacité avec une quantité adsorbée de 281.8 mg/g at 303 K. Shu et al., 2010 ont aussi montré que l'arrangement des chaînes hydrophobes sont responsable du mécanisme de partition.

L'étude thermodynamique du phénol et de ses congénères a été introduite par plusieurs auteurs. Par exemple, Alkaram et al., 2009 ont montré que l'adsorption du phénol sur les argiles est favorable aux hautes températures, avec un  $\Delta G^\circ$  négatif, un  $\Delta H^\circ$  positif. Les valeurs des différents paramètres thermodynamiques trouvées suggèrent un phénomène d'adsorption physique, spontané et endothermique.

D'autres auteurs comme Hameed, 2007; Jin et al., 2010 ; Zhou et al., 2011; ont étudié chacun et respectivement l'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol, du phénol ; du 2,4-dichlorophénol, ils ont trouvé que le processus dans les trois cas était physique, spontané et exothermique (favorable aux basses températures) ce qui n'est pas le cas pour le phénol avec certains adsorbants organophiles.

Les résultats présentés ci-dessus montrent que les matériaux argileux peuvent être des adsorbants prometteurs et ils peuvent remplacer dans beaucoup de cas le charbon actif pour l'élimination de composés phénoliques. Les résultats peuvent être optimisés en tenant compte des différents facteurs qui entrent dans la modification des argiles tels que le type

## Partie A : Chapitre III Les argiles et les chlorophénols

d'ions à intercaler, sa concentration, le protocole de l'échange cationique et aussi tenir compte des paramètres qui influencent l'adsorption qui sont le pH de la solution car il joue un très grand rôle dans la dissociation des chlorophénols, la température, la concentration de l'adsorbat, les sels en présence (force ionique), de la vitesse d'agitation (réduction de l'effet de surface externe) et également la concentration de l'adsorbant.

### **But de ce travail**

Le premier but de notre travail c'est apporter une modeste contribution à la propreté de notre environnement et particulièrement à la propreté d'un bien vital qui est l'eau.

Notre deuxième but est la valorisation d'une matière noble, abondante dans la nature et sans danger pour les vivants : c'est l'argile et plus exactement l'argile algérienne (bentonite à 80% montmorillonitique). A partir de cette argile nous allons essayer de mettre en œuvre toutes nos compétences et notre savoir pour préparer et étudier différents matériaux capables de purifier les eaux en les utilisant comme adsorbants peu coûteux et non dégradables. En utilisant l'activation à l'acide sulfurique, l'organophilisation, le pontage à l'aluminium et beaucoup d'autres procédés sur notre argile, nous essayerons de trouver le meilleur adsorbant pour les matières organiques hydrosolubles qui polluent l'eau et notre environnement. Nous comparerons son pouvoir de rétention de molécules organiques avec une argile gonflante anionique qui est l'hydrotalcite  $MgAl-CO_3$ , calcinée et calcinée organophile.

Notre troisième but est d'essayer d'éliminer une molécule très toxique, très présente dans les eaux et dans notre alimentation qui est le 2,4,5-trichlorophénol.

Parce qu'aussi bien les matériaux synthétisés (particulièrement la bentonite brute organophile, la montmorillonite activée et organophile), que la molécule test que nous avons choisie et qui est le 2,4,5-trichlorophénol, ne sont pas très étudiés en littérature, nous pensons que les résultats de caractérisations des matériaux et les résultats d'adsorption du 2,4,5-trichlorophénol sur les argiles cationiques et sur les argiles anioniques vont apporter une contribution à la recherche de la propreté de l'environnement de façon générale et de la propreté de l'eau en particulier.

Après cette étude bibliographique, dans la partie suivante, partie B nous présentons notre travail expérimental et les différents résultats obtenus.