

CHAPITRE II : ETUDE DE L'ELIMINATION DU 2,4,5-TRICHLOROPHENOL PAR LES ARGILES CATIONIQUES

Dans le but de mettre en valeur l'efficacité de nos matériaux préparés, dans la partie qui va suivre nous étudions les caractéristiques du système adsorbant/adsorbat. Pour ceci, nous avons choisi d'étudier l'adsorption du 2,4,5- trichlorophénol (2,4,5-TCP) sur les différents supports préparés et caractérisés. Le choix de la molécule 2,4,5-TCP a été motivé par sa toxicité car le 2,4,5-TCP a été classé par l'EPA ([EPA, 2002](#)) comme un des 21 polluants les plus toxiques donc l'étude de son impact sur l'environnement est primordiale, de plus cette molécule a été très peu étudiée dans la littérature.

L'adsorption d'un adsorbat sur un adsorbant dépend de plusieurs facteurs qui sont la température, le pH de la solution, la concentration de la molécule adsorbée, le temps de contact, la force ionique de la suspension, la quantité et la structure de l'adsorbant utilisé. Cette étude passe dans un premier par des facteurs déterminant qui est le temps de contact adsorbat/adsorbant pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

L'étude de l'adsorption du 2,4,5-TCP sur tous les matériaux préparés a été menée en réacteur discontinu (système batch), le pH des solutions est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de haute fidélité avec une grande précision. Les points expérimentaux ont été refaits plusieurs fois (de trois à cinq fois) pour une reproductibilité des résultats.

II. 1 Détermination des paramètres superficiels des adsorbants

II. 1. 1 Détermination du point isoélectrique

Le pH_{PZC} (point de charge nulle) est le pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès d'ions H^+ et le support devient un échangeur anionique. Si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} , les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et le support devient échangeur cationique.

Pour déterminer le point isoélectrique des adsorbants la méthode que nous avons utilisée est celle décrite par Nandi ([Nandi et al., 2009](#)). Cette méthode consiste à ajouter à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml, une masse de 100 mg d'adsorbant. Le pH de la

solution est ajusté à une valeur allant de 2 à 12 (pH_i). La suspension est alors agitée pendant 24 heures au bout desquelles on mesure son pH final (pH_f). Le point isoélectrique est déterminé en traçant pH_f en fonction de pH_i . le point de tangence à la courbe et parallèle à l'axe des pH_i , donne la valeur du pH_{PZC} . En exemple, la **figure E18** nous donne les résultats pour la montmorillonite activée, la bentonite activée organophile. Tous les autres résultats du point isoélectrique sont tous rassemblés dans le **tableau E5**

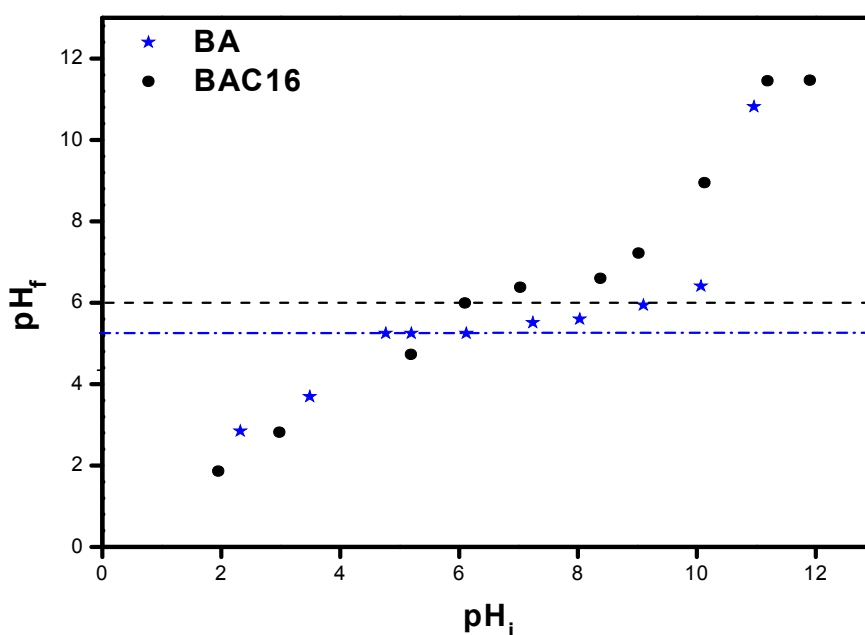


Figure E18 : Les points isoélectriques de la BA et la BAC16.

Sur la **figure E18**, on peut lire que le point isoélectrique correspond à un pH_{PZC} compris entre 5 et 6 pour la bentonite activée et est égal à 6 pour la bentonite activée organophile. On peut dire que pour les pH de solution inférieur à 6, les deux supports sont chargés positivement et sont attracteurs de charges négatives, et pour les pH des solutions supérieurs à 6 les supports sont chargés négativement et sont attracteurs de charges positives.

II. 1. 2 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

La méthode utilisée pour déterminer la CEC des argiles consiste à échanger les ions du complexe bis-éthylène-diamine cuivre II $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$ avec les ions de l'espace interfoliaire de l'argile en mettant en contact une masse m (0.5g) d'argile avec la solution du complexe (5 mL ; 0.05 M), le mélange est dilué avec 25 mL d'eau distillée puis mis sous agitation (30 min). La quantité de complexe qui ne s'est pas échangée est dosée par iodométrie. Une quantité de complexe restante après échange (5 mL) est mélangée avec du KI (1 g) et du HCl (5mL; 0.1 M). Le mélange est dosé avec le thiosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.02 M) en présence d'amidon. La même procédure est utilisée pour doser le complexe sans l'argile. La CEC calculée en milliéquivalent par 100 g d'argile est donnée par la relation suivante

$$CEC(\text{meq} / 100 \text{ g}) = \frac{M.V.S(X - Y)}{1000m} \quad \text{Eq. E1}$$

Où V : volume du complexe $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{+2}$ utilisé pour le titrage (mL),

M : la masse molaire du complexe $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{+2}$ (246,2 g/mol),

S : concentration molaire de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mole/L),

X : volume de titrage de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à blanc (sans utilisation d'argile) en mL,

Y : le volume de titrage de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ avec l'argile en mL,

m : masse de l'argile en g.

Les résultats de la CEC des pH_{PZC} de quelques argiles sont donnés dans le **tableau E6**. D'après ce tableau on remarque que les valeurs du pH_{PZC} sont proches du pH neutre pour les argiles organophiles, ce qui montre que la surface varie peu avec le pH. Ceci est dû au fait que lorsque l'argile est échangée avec le tensioactif, les fonctions siloxanes de surfaces sont pratiquement saturées suivant la quantité de tensioactif utilisée pour l'échange, la surface de l'argile devient alors inerte jusqu'aux pH basiques. On remarque aussi sur le **tableau E6** que l'activation par l'acide, le pontage et d'organophilisation paraissent irréversibles à travers les faibles valeurs de CEC trouvées, particulièrement pour les argiles organophiles.

Tableau E6 : Paramètres superficiels des adsorbants

Echantillon	B	BA	BAC16	Mt	AMt	MtC16	AlMt
CEC(meq/100g)	80	7.5	0.9	120	15	0.1	18
pH _{PZC}	----	4-5	6.0	5.5	3-4	6.3	----

II. 2. Cinétiques d'adsorption du TCP sur les argiles cationiques

II. 2. 1 Cinétique en fonction du pH et du temps d'agitation

Pour mener cette étude, nous avons choisi de déterminer en même temps le temps de contact pour atteindre l'équilibre et l'effet du pH de la solution. Le pH de la solution est un paramètre prépondérant dans l'adsorption. Il joue un rôle important sur la surface de l'adsorbant en changeant le degré de dissociation des groupes fonctionnels de ses sites actifs et en changeant aussi le degré d'ionisation de l'adsorbat par dissociation de la molécule 2,4,5-TCP, par conséquence une influence importante sur la quantité de 2,4,5-TCP fixée sur les adsorbants.

Pour tous les adsorbants, l'étude a été menée en utilisant 50 mL de solution de TCP de concentration 100 mg/L pour des pH variant de 2 à 8. La quantité de l'adsorbant utilisé est de 20 mg. La suspension est maintenue à une température de 20 ± 2 °C avec une agitation de 100 tr/min. L'évolution de la concentration initiale en fonction du temps est suivie par spectroscopie UV visible en utilisant un Spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 UVvis détectant le pic du 2,4,5-TCP moléculaire à une longueur d'onde de 290 nm et dans sa forme ionique à 310 nm. Les quantités adsorbées sont déterminées à partir de l'équation suivante :

$$q_t = \frac{V.(C_0 - C_e)}{m} \quad \text{Eq. E2}$$

Où V est le volume de la solution en L

m : la masse de l'adsorbant en g

C_0 et C_e : les concentrations initiale et à l'équilibre respectivement du TCP exprimées en mg/L

Vu le nombre d'adsorbants, nous nous sommes limités à ne représenter que les cinétiques où il nous a semblé qu'il y avait des changements importants. Les **figures E19** montrent la cinétique d'adsorption du TCP en fonction du pH pour trois adsorbants. La

Partie B : Chapitre II Elimination du 2,4,5-TCP par les argiles cationiques

montmorillonite organophile (MtC16), la montmorillonite activée organophile (AMtC16) et la montmorillonite pontée organophile (AlMtC16).

Pour les trois supports étudiés l'adsorption maximum est à pH 4. Celle-ci s'explique par le fait que les supports utilisés ont tous un point isoélectrique compris entre 4 et 5. De ce fait, pour le pH des solutions inférieur au point isoélectrique les supports sont chargés positivement, et ils sont échangeurs anioniques. Pour les pH supérieurs au point isoélectrique ils sont échangeurs cationiques. D'un autre côté, le TCP est sous forme moléculaire pour $\text{pH} < \text{pKa}$ (6.8), sous formes anioniques pour $\text{pH} > \text{pKa}$. A pH 4 le TCP est moléculaire et les supports sont chargés positivement, il y a de fortes attractions (dispersives et hydrophobiques) entre les molécules et les supports, ce qui favorise l'adsorption. Par contre pour les $\text{pH} > \text{pHpzc}$, il y a répulsion entre les phénolates et les supports chargés négativement, ce qui défavorise l'adsorption.

L'augmentation de la quantité du 2,4,5-TCP adsorbée du pH 2 à pH 4 est due au fait qu'à pH 2 les supports sont tous chargés positivement ($\text{pH} < \text{pHpzc}$) où les groupes aluminum sont protonés sous forme AlOH^{2+} . La dissociation du TCP est plus faible à pH 2 qu'à pH 4 (fraction phénolate très faible à pH 2). De ce fait donc, les seules attractions qui existent sont des attractions dispersives et hydrophobiques (processus de partition) entre les supports et les molécules de TCP (Zhu et Zhu, 2007). Pour le pH 4 les supports restent chargés positivement mais la fraction phénolate est plus élevée à pH 4 qu'à pH 2. Dans ce cas les attractions phénolates et supports chargés positivement vont prendre place aussi et ainsi on obtient une quantité adsorbée à pH 4 supérieure à la quantité adsorbée à pH 2 (Makhoukhi et al., 2010). La fraction phénolate augmente avec le pH suivant l'équation :

$$C_u = \frac{C_T}{(1 + 10^{(\text{pH} - \text{pka})})} \quad \text{Eq. E3}$$

Où C_u : fraction de molécules de TCP non ionisées

C_T : concentration totale de TCP

pH : pH de la solution et pka du TCP est de 6.8

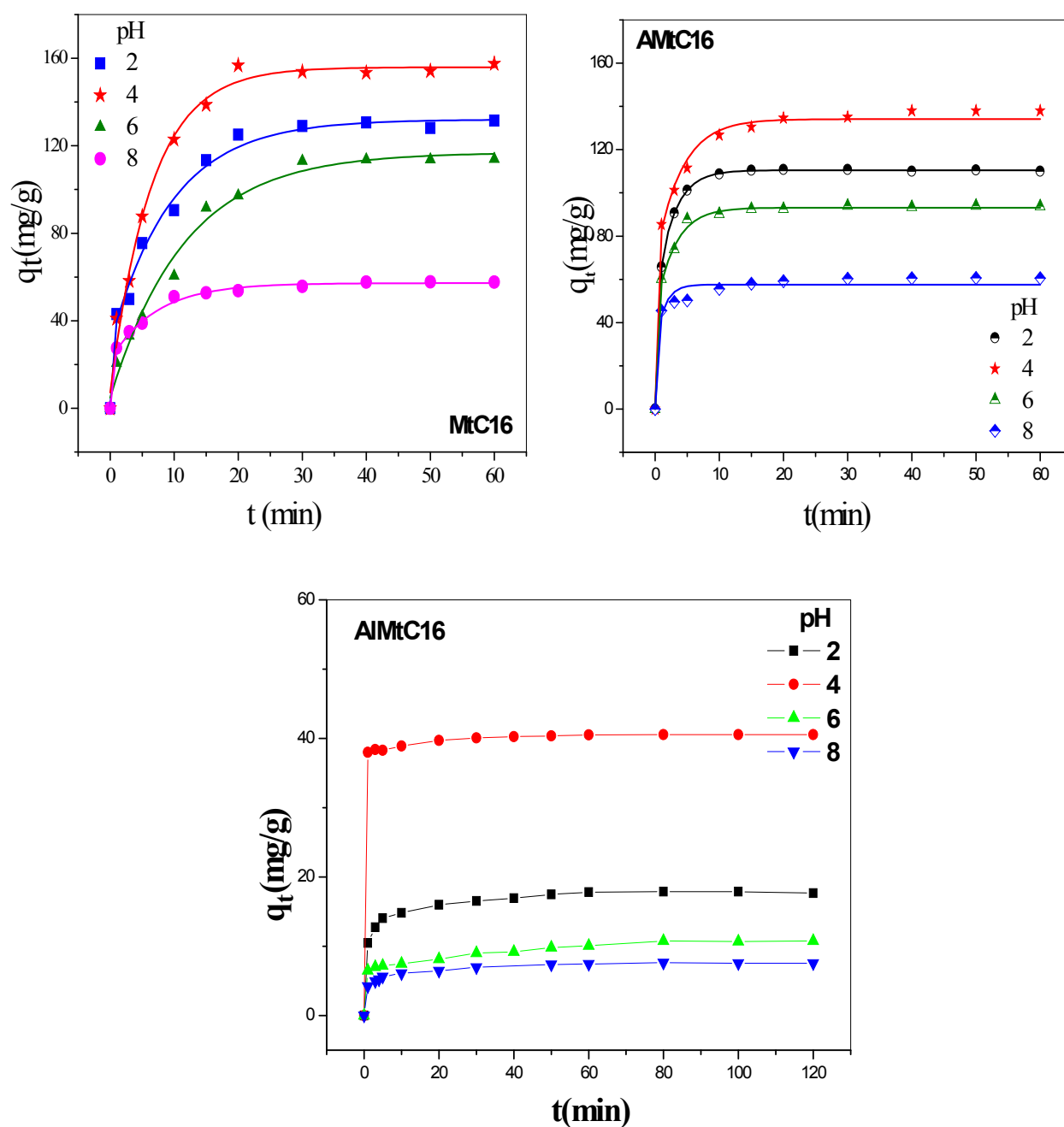


Figure E19 : Cinétique d'adsorption du 2,4,5-TCP en fonction du pH sur la MtC16 ; la AMtC16 et la AlMtC16 ($m = 20$ mg; $C_o = 100$ mg/L; Vit.ag. = 100 tr/mn; $T^\circ = 20$ °C; $V = 50$ mL)

Les courbes de la **figure E19**, montrent que la meilleure adsorption est pour le pH 4 pour tous les supports, mais elles montrent que le temps d'équilibre est différent d'un adsorbant à l'autre. Les cinétiques d'adsorption du TCP sur les différents matériaux présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption dès les premières minutes de contact, suivie d'une étape lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Les temps d'équilibre d'adsorption sont atteints entre 5 et 10 min pour la AlMtC16, entre 10 et 20 min pour la montmorillonite AMtC16 et va jusqu'à 50 à 60 min pour la montmorillonite MtC16. Cette différence est due à la nature des interactions du TCP avec les particules de chaque support. Elle peut s'expliquer comme suit: le 2,4,5-TCP s'adsorbe très rapidement en surface sur la montmorillonite AMtC16 et la montmorillonite AlMtC16, par contre sur la montmorillonite organophile MtC16, il s'adsorbe en surface puis il diffuse vers les espaces interfoliaires ce qui demande plus de temps pour atteindre l'équilibre. On peut dire que les supports AMtC16 et AlMtC16 présentent sur leur surface beaucoup de sites actifs créés par l'attaque acide et dans le cas de la AlMtC16 le tensioactif se serait surtout adsorbé uniquement en surface puisque nous avons vu en DRX que l'espace interfoliaire de la AlMtC16 reste inchangé après l'insertion du tensioactif, de plus l'analyse thermogravimétrique montre que la plus grande perte de masse pour la AlMtC16 est due aux cations tensioactifs physisorbés. La quantité adsorbée est la plus élevée pour la MtC16. Ceci s'explique par le fait que la quantité de tensioactif est plus importante dans la MtC16 que dans la AlMtC16 et la AMtC16 ce qui favorise les attractions hydrophobiques entre le tensioactif et le 2,4,5-TCP. Comme nous l'avons déjà observé en analyse thermogravimétrique comme la quantité de tensioactif est faible dans la AlMtC16, la quantité adsorbée est quatre fois (40-42 mg/g) plus faible que sur la MtC16 (155-160 mg/g).

II. 2. 2 Modèles et mécanisme de l'adsorption

Pour identifier correctement le mécanisme du procédé d'adsorption, plusieurs modèles ont été étudiés de manière à trouver les paramètres optimums de l'adsorption du TCP sur les différents supports : trois modèles de cinétique ont été proposés :

A- Le modèle de pseudo-premier ordre : le modèle de pseudo-premier-ordre a été proposé par Lagergren ([Lagergren, 1898](#)) pour l'adsorption dans les systèmes solide/liquide. Ce modèle a été utilisé par beaucoup de chercheurs dans l'adsorption de chlorophenols sur

différents adsorbants (Hameed, 2007 ; Radhika et Palanivelu, 2006). La vitesse k_1 pour le pseudo-premier-ordre peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq. E 4}$$

où k_1 est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre (mn^{-1}), q_e et q_t exprimées en mg/g sont respectivement les quantités de TCP fixés sur les adsorbants à l'équilibre et à l'instant t . Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation (Eq. E4) devient

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq. E5}$$

La linéarisation de l'équation précédente (Eq. E5) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Eq. E6}$$

On traçant $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on trouve une droite de pente k_1 et d'ordonnée à l'origine $\ln q_e$. Si la droite trouvée a un coefficient de corrélation proche de l'unité, alors le processus est du premier ordre et les constantes optimums seront k_1 et q_e .

B- Le modèle de pseudo-second-ordre: le modèle de pseudo-second-ordre est donné par l'expression suivante (Ho et McKay, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. E 7}$$

où k_2 est la constante de vitesse de réaction de pseudo-second ordre d'adsorption du TCP (g/mg/min), q_t est la quantité adsorbée au temps t (mg/g), q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) et t est le temps de contact (min).

Après intégration de l'équation (Eq. E 7) on obtient :

$$q_t = \left(1 - \frac{1}{k_2 q_e t + 1} \right) \quad \text{Eq. E 8}$$

La linéarisation de l'équation précédente (Eq. E 8) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq. E 9}$$

En traçant $\frac{t}{q_t} = f(t)$, on obtient une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 q_e^2$

La vitesse initiale d'adsorption h (à $t = 0$) peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$h = k_2 * q_e^2$$

Eq. E 10

Les résultats de la modélisation de la cinétique sont donnés dans les **tableaux E7 et E8**. Le coefficient de corrélation R^2 est la valeur statistique qui nous permet de reconnaître le meilleur modèle applicable au processus lorsque sa valeur s'approche ou est égale à 1. Sur les **tableaux E7 et E8** on peut lire que le coefficient R^2 qui est le plus proche de 1 est celui trouvé pour le modèle de pseudo-second ordre pour les trois supports. De plus on voit que les quantités maximums adsorbées à tous le pH, sont très proches des valeurs expérimentales. On peut donc dire que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du 2,4,5-TCP sur les supports étudiés. Ce résultat paraît presque banal, la plupart des processus d'adsorption de matières organiques sur les supports argileux sont des processus de pseudo-second ordre. Les mêmes résultats ont été trouvés par beaucoup d'auteurs (Hameed, 2007 ; Koyuncu, 2008 ; Khenifi et al., 2009 ; Sennour et al., 2009).

C- Modèle de la diffusion intraparticulaire

Les molécules du TCP sont probablement transportées de la solution vers les adsorbants par un processus de diffusion intraparticulaire qui est également une vitesse limite dans certains processus d'adsorption, particulièrement dans des réacteurs avec une grande agitation (McKay, 1983). Dans ce cas le film de diffusion externe est presque totalement éliminé. Parce que les deux modèles de cinétique précédents ne peuvent pas identifier le mécanisme de l'adsorption, la diffusion intraparticulaire est un autre modèle de cinétique étudié pour déterminer la vitesse de réaction d'adsorption du TCP sur les adsorbants préparés. La possibilité que le TCP soit transporté vers les solides par diffusion intraparticulaire a été exploitée en utilisant une équation très souvent utilisée. Cette équation a été proposée par Weber et Moris (Weber et Morris, 1962), elle peut s'écrire comme suit :

$$q_t = k_i * t^{0.5} + C$$

Eq. E 11

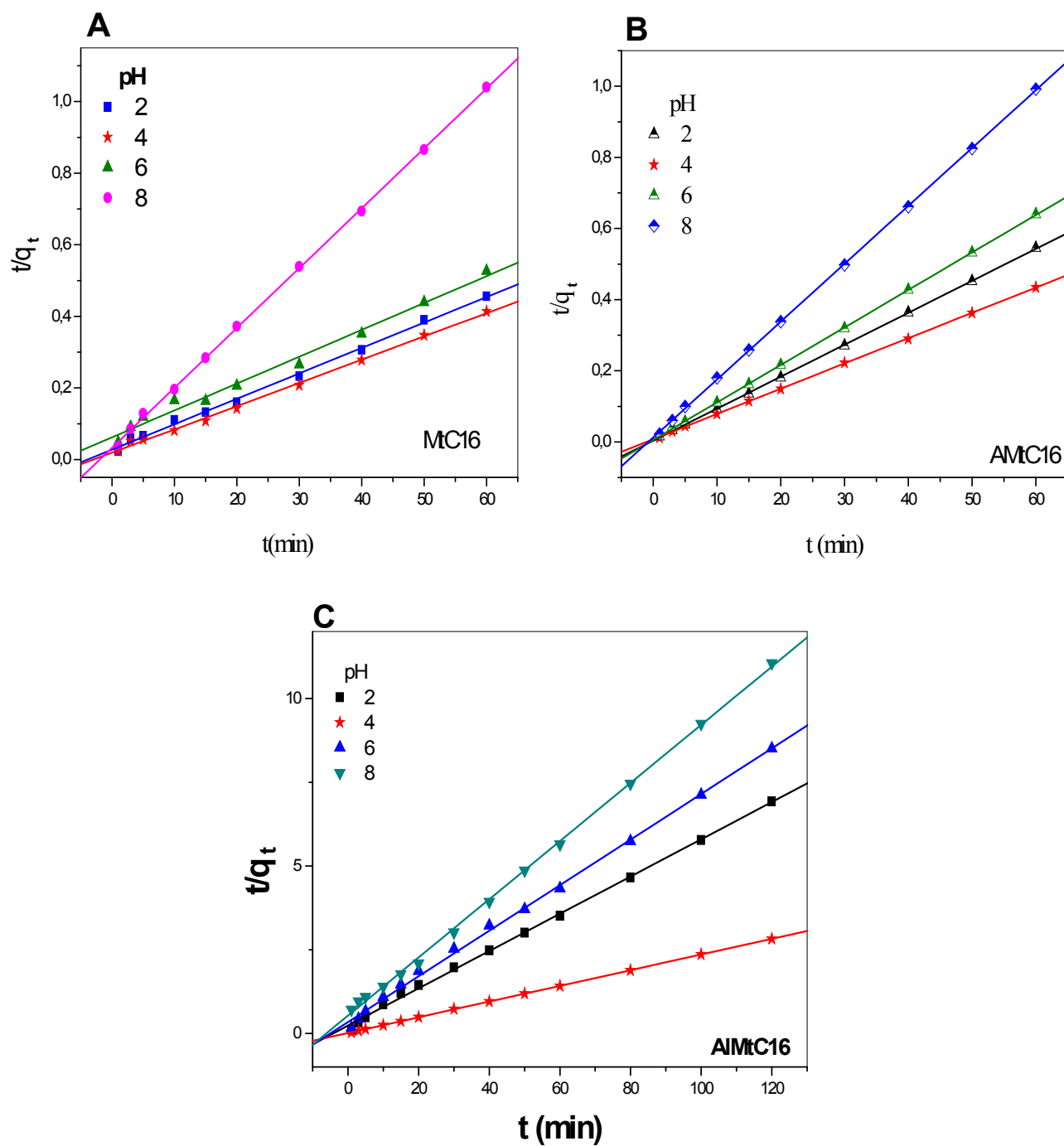


Figure E20 : Cinétique d'adsorption du 2,4,5-TCP sur les adsorbants A) MtC16 ;
B) AMtC16 et C) AlMtC16: Fit du pseudo-second ordre

Tableau E7 : Paramètres obtenus dans la modélisation de la cinétique pour la MtC16 et la AMtC16 ($C_0 = 100$ mg, $T^\circ 20^\circ\text{C}$, Vit.ag.= 100 tr/min, $V = 50\text{mL}$)

pH	m	T	Pseudo-premier-ordre			Pseudo-second-ordre			
			$q_{e,exp}$	$q_{e,cal}$	k_1 (10^{-2})	R^2	$q_{e,cal}$	k_2 (10^{-3})	R^2
MtC16									
2	20	293	131.5	84.4	9.23	0.819	140.6	1.84	0.997
4	20	293	145.0	66.1	10.74	0.826	153.8	2.21	0.998
6	20	293	114.0	127.3	13.13	0.957	133.3	0.91	0.988
8	20	293	57.7	24.7	12.14	0.918	59.8	8.50	0.999
4	20	303	129.0	79.8	0.12	0.900	140.8	1.64	0.992
4	20	313	121.2	150.0	0.12	0.968	139.3	0.94	0.986
4	30	293	120.0	123.8	0.12	0.949	130.7	2.35	0.999
4	40	293	100.0	108.0	0.07	0.950	113.9	2.03	0.999
AMtC16									
2	20	293	110.0	80.9	42.77	0.986	111.2	22.90	0.999
4	20	293	138.0	59.2	12.03	0.873	140.6	6.82	0.999
6	20	293	93.8	24.5	13.00	0.817	94.9	20.00	0.999
8	20	293	60.5	26.4	16.07	0.949	61.5	21.11	0.999
4	20	303	130.0	80.2	8.82	0.962	135.7	2.73	0.988
4	20	313	113.0	108.4	11.45	0.950	121.7	1.84	0.999
4	30	293	120.0	58.2	8.59	0.935	123.2	4.52	0.999
4	40	293	100.8	39.0	8.68	0.845	102.6	7.11	0.999
m (mg), T (K), q_e (mg.g ⁻¹), k_1 (min ⁻¹), k_2 (g (mg min) ⁻¹),									

m (mg), T (K), q_e (mg.g⁻¹), k_1 (min⁻¹), k_2 (g (mg min)⁻¹),

Eq. E 11 est une équation empirique où la quantité adsorbée q_t varie proportionnellement avec $t^{0.5}$ plutôt qu'avec t , k_i est la vitesse de diffusion intraparticulaire exprimée en mg/gmin^{0.5} obtenue en traçant q_t en fonction de $t^{0.5}$. La **figure E21** montre que le tracé de q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne deux à trois régions différentes ce qui confirme que la diffusion intraparticulaire n'est pas le seul processus impliqué. Si c'était le cas alors on aurait observé une seule ligne (Lazaridis et Asouhidou, 2003), de plus Ho (Ho, 2003) a démontré que si la diffusion intraparticulaire était le seul processus impliqué dans l'adsorption d'un soluté sur un adsorbant, il est essentiel que la droite $q_t = f(t^{0.5})$ passe par l'origine. On peut dire que la première région observée correspond à la diffusion externe où le processus est très rapide, la deuxième partie correspond à la diffusion intraparticulaire et la troisième région où la vitesse est extrêmement lente correspond à l'équilibre d'adsorption. Les constantes obtenues dans le modèle de la diffusion intraparticulaire sont données dans le **tableau E8**. Celui-ci montre que la vitesse de diffusion externe est élevée particulièrement pour la AMtC16. Par contre cette

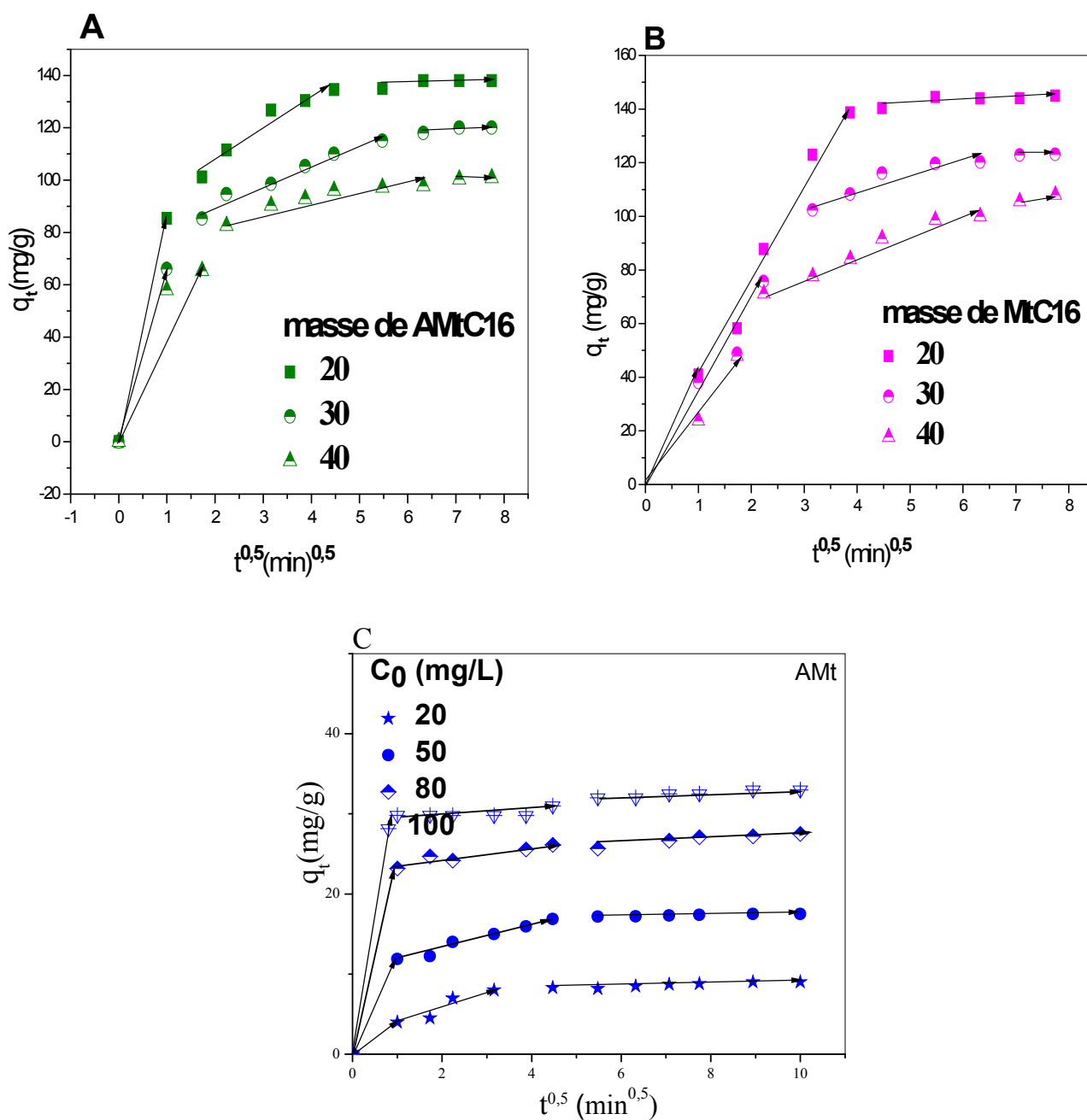


Figure E21 : Cinétique d'adsorption du 2,4,5-TCP sur les adsorbants A) AMtC16 ; B) MtC16 et C) AMt. Représentation du modèle de la diffusion intraparticulaire

vitesse est très faible dans la deuxième région. Pour la MtC16 la diffusion externe existe mais la plus importante est la diffusion intraparticulaire. La constante C qui nous donne une idée sur l'épaisseur du film à travers lequel diffusent les molécules du TCP est nulle pour la AMtC16, elle reste faible pour la MtC16. Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont assez élevées mais restent quand même inférieures à ceux observées dans le modèle de pseudo-second ordre. Le phénomène de diffusion existe et opère simultanément avec le processus d'adsorption qui est du pseudo-second ordre (El Nemr et al., 2009)

Tableau E8 : Paramètres obtenus dans le modèle de la diffusion intraparticulaire pour la MtC16 et la AMtC16 ($C_0 = 100$ mg, $T^\circ 20^\circ\text{C}$, Vit.ag.= 100 tr/min, pH = 4, V=50mL)

Masse (mg)	Etape 1			Etape 2			Etape 3		
	k_1	C_1	R_1^2	k_2	C_2	R_2^2	k_3	C_3	R_3^2
MtC16									
20	38.74	1.3	0.999	70.42	133.0	0.963	-----	31.0	0.987
30	28.80	2.1	0.951	72.78	68.8	0.983	1.71	33.6	0.972
40	27.41	----	0.991	92.32	50.0	0.981	4.43	33.4	0.885
AMtC16									
20	85.33	---	---	12.06	83.5	0.943	1.24	129.0	0.846
30	66.00	---	---	7.60	75.0	0.966	1.42	109.3	0.994
40	58.00	---	---	6.10	69.0	0.999	1.76	87.4	0.918

k_i (mg g⁻¹ min^{-1/2}), C_i (mg g⁻¹)

II. 2. 3 Etude de la cinétique en fonction de la concentration initiale

Nous observons sur les courbes de la **figure E22** que l'augmentation de la concentration initiale du TCP entraîne une augmentation de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'augmentation de la concentration initiale du TCP augmente le transfert de masse et la force motrice donc la vitesse à la quelle les molécules de TCP passent de la solution vers les particules du solide ce qui contribue à l'augmentation de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant. Le temps d'équilibre est à 2 ou 3 min près le même pour toutes les concentrations utilisées sauf dans le cas de la AlMtC16 où l'équilibre n'est atteint qu'au bout de 80 min pour la concentration de 200 mg/L et la quantité adsorbée est de 101 mg/g. Si on regarde la quantité adsorbée sur la AlMt pour la même concentration (tableau E11), on voit que la quantité adsorbée pour un même temps d'équilibre n'est que de 72 mg/g. On peut dire alors que dans les deux cas le 2,4,5-TCP diffuse à travers les pores de l'adsorbant pour aller

s'adsorber dans l'espace interfoliaire, mais dans le cas de la AlMtC16, il continue à s'adsorber par le phénomène de partition et interactions hydrophobiques, donc la quantité adsorbée continue d'augmenter jusqu'à l'équilibre. Dans le cas de la AlMt, le phénomène de partition n'existe pas et la quantité adsorbée est plus faible. Sur le **tableau E9 et E10**, nous avons reporté les paramètres de la modélisation de la cinétique d'adsorption du TCP en fonction de la concentration initiale pour deux adsorbants hydrophiles et deux adsorbants organophiles. Sur les deux tableaux on remarque que la constante de vitesse k_2 diminue lorsque la concentration initiale augmente et sur la **figure E22 (C)**, on constate aussi que le pourcentage extrait diminue aussi lorsque la concentration initiale augmente. On pense que ce phénomène est dû au fait que pour une masse d'adsorbant donnée les sites actifs sont limités, donc on ne peut pas augmenter indéfiniment la concentration du polluant. Maintenant si on compare les quantités adsorbées pour les mêmes concentrations sur les matériaux hydrophiles et les matériaux organophiles on trouve que les quantités adsorbées sur les matériaux organophiles sont supérieures à celles qui sont adsorbées sur les matériaux hydrophiles. Ceci est dû à l'organophilisation qui donne des surfaces attractives de composés organiques et hydrophobes en induisant un phénomène de sorption (adsorption et partition) des matières organiques.

Tableau E9 : Paramètres obtenus dans la modélisation de la cinétique en fonction de la concentration initiale pour deux supports hydrophiles ($m = 20$ mg, $T^\circ 20^\circ\text{C}$, Vit.ag.= 100 tr/min, pH = 4, V=50mL)

C ₀	q _{e,exp}	<u>Pseudo-premier-ordre</u>			<u>Pseudo-second-ordre</u>		
		q _{e,cal}	k ₁ (10 ⁻²)	R ²	q _{e,cal}	k ₂ (10 ⁻²)	R ²
AMt							
20	8.54	3.10	4.8	0.867	8.64	4.8	0.999
50	17.25	3.74	8.0	0.914	17.43	4.5	0.999
80	27.48	3.21	4.0	0.948	27.53	3.9	0.999
100	33.00	3.60	4.3	0.928	33.25	3.2	0.999
AlMt							
50	16.0	6.7	9.0	0.986	16.4	3.6	0.999
80	35.0	6.4	6.9	0.873	35.1	3.4	0.999
100	40.6	2.8	6.0	0.817	40.7	7.8	0.999
150	49.7	3.8	2.3	0.949	50.0	2.5	0.999
200	72.0	12.6	2.0	0.930	71.5	1.3	0.999
C ₀ (mg/L), q _e (mg.g ⁻¹), k ₁ (min ⁻¹), k ₂ (g (mg min) ⁻¹),							

$C_0(\text{mg/L})$, $q_e (\text{mg.g}^{-1})$, $k_1 (\text{min}^{-1})$, $k_2 (\text{g (mg min)}^{-1})$,

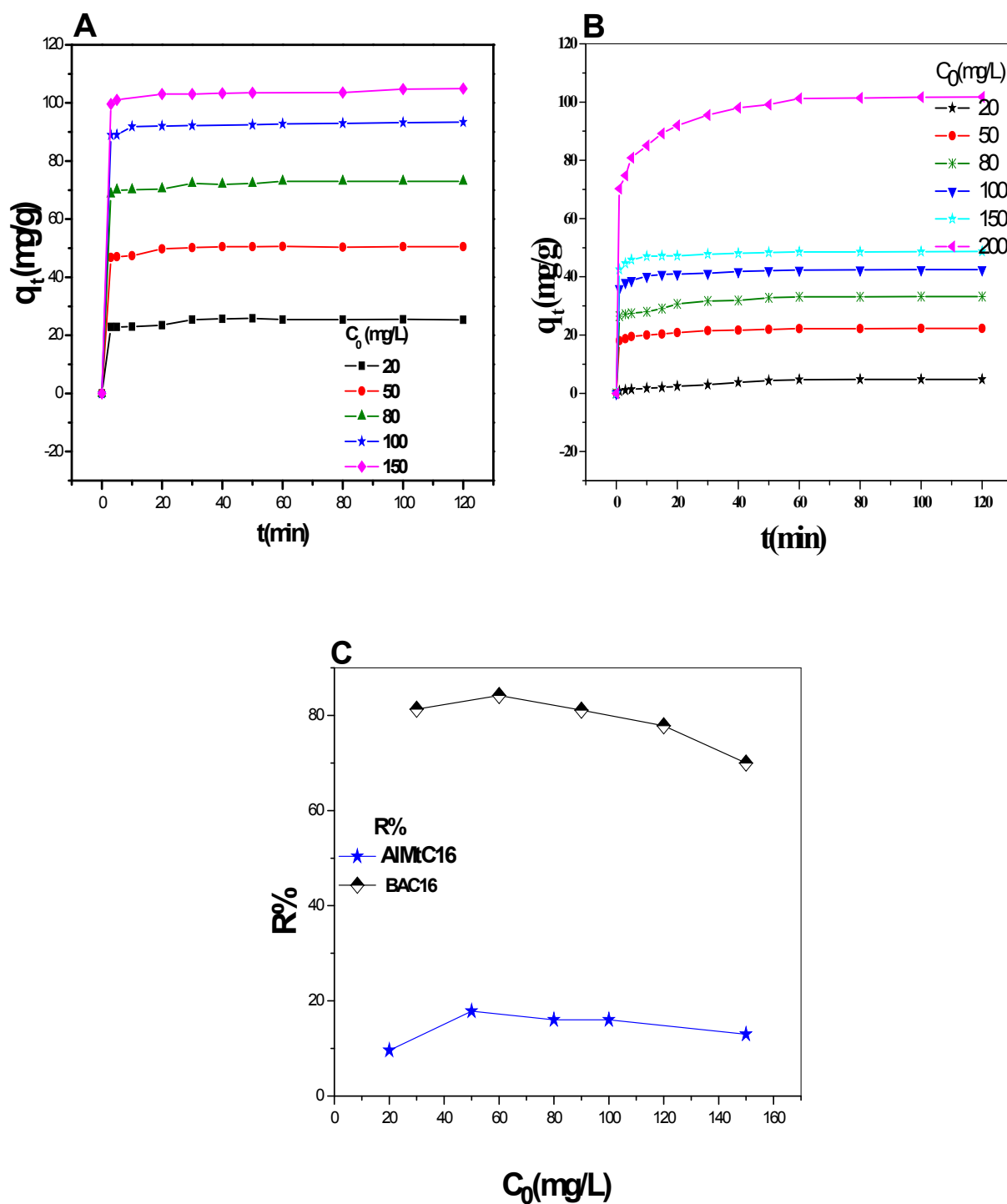


Figure E22 : Cinétique d'adsorption du 2,4,5-TCP sur : A) la BAC16 et B) la AlMtC16 en fonction de la concentration initiale ($m=20\text{mg}$; $\text{pH}=4.0$; $V=50\text{ml}$; $T^\circ=293\text{ K}$; $V_{it}=100\text{tr/min}$) ; C) pourcentage extrait du 2,4,5-TCP par les adsorbants

Tableau E10 : Paramètres obtenus dans la modélisation de la cinétique en fonction de la concentration initiale pour la **BAC16** et la **AlMtC16** ($m = 20$ mg, $T^\circ 20^\circ\text{C}$, Vit.ag.= 100 tr/min, pH = 4, V=50mL)

C ₀	q _{e,exp}	<u>Pseudo-premier-ordre</u>			<u>Pseudo-second-ordre</u>		
		q _{e,cal}	k ₁ (10 ⁻²)	R ²	q _{e,cal}	k ₂ (10 ⁻²)	R ²
BAC16							
20	25.4	5.32	4.42	0.864	25.6	6.84	0.999
50	51.0	5.89	5.30	0.828	50.8	5.21	0.999
80	74.0	9.51	6.25	0.593	73.3	3.91	0.999
100	93.4	7.11	8.40	0.071	93.8	3.50	0.999
150	105.0	13.30	4.90	0.022	105.0	1.64	0.999
AlMtC16							
20	5.0	5.54	5.35	0.986	5.62	9.0	0.975
50	22.3	4.06	5.13	0.873	22.47	4.6	0.999
80	33.2	8.73	6.46	0.817	33.62	4.2	0.999
100	42.5	5.00	5.17	0.949	42.68	3.8	0.999
150	49.0	3.53	4.01	0.962	48.83	2.1	0.999
200	101.7	31.30	5.79	0.989	103.19	0.6	0.999
C ₀ (mg/L), q _e (mg.g ⁻¹), k ₁ (min ⁻¹), k ₂ (g (mg min) ⁻¹),							

$C_0(\text{mg/L})$, $q_e (\text{mg.g}^{-1})$, $k_1 (\text{min}^{-1})$, $k_2 (\text{g} (\text{mg min})^{-1})$,

II. 2. 4 Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant

La **figure E23** donne la variation de la quantité de TCP fixée sur la MtC16 (A) et sur la AlMtC16 en fonction du temps et en fonction de la masse de l'adsorbant. Cette figure montre que l'augmentation de la masse de l'adsorbant diminue la quantité du TCP en mg/g fixée à l'équilibre. Cette masse diminue de 139 à 114 mg/g lorsque la masse de l'adsorbant MtC16 passe de 20 à 40 mg et de 42.5 à 20 mg/g lorsque la masse de l'adsorbant AlMtC16 passe de 20 à 50 mg, par contre le pourcentage de TCP extrait de la solution passe de 62% à 95% pour la même variation de masse de la MtC16 et de 17 à 20% pour la même variation de masse de la AlMtC16. Ceci s'explique par le fait que lorsqu'on augmente la masse de l'adsorbant on augmente la surface et par conséquent le nombre de sites d'adsorption, pour la même concentration de TCP, il reste des sites insaturés, dans ce cas la densité de sites saturés par gramme diminue.

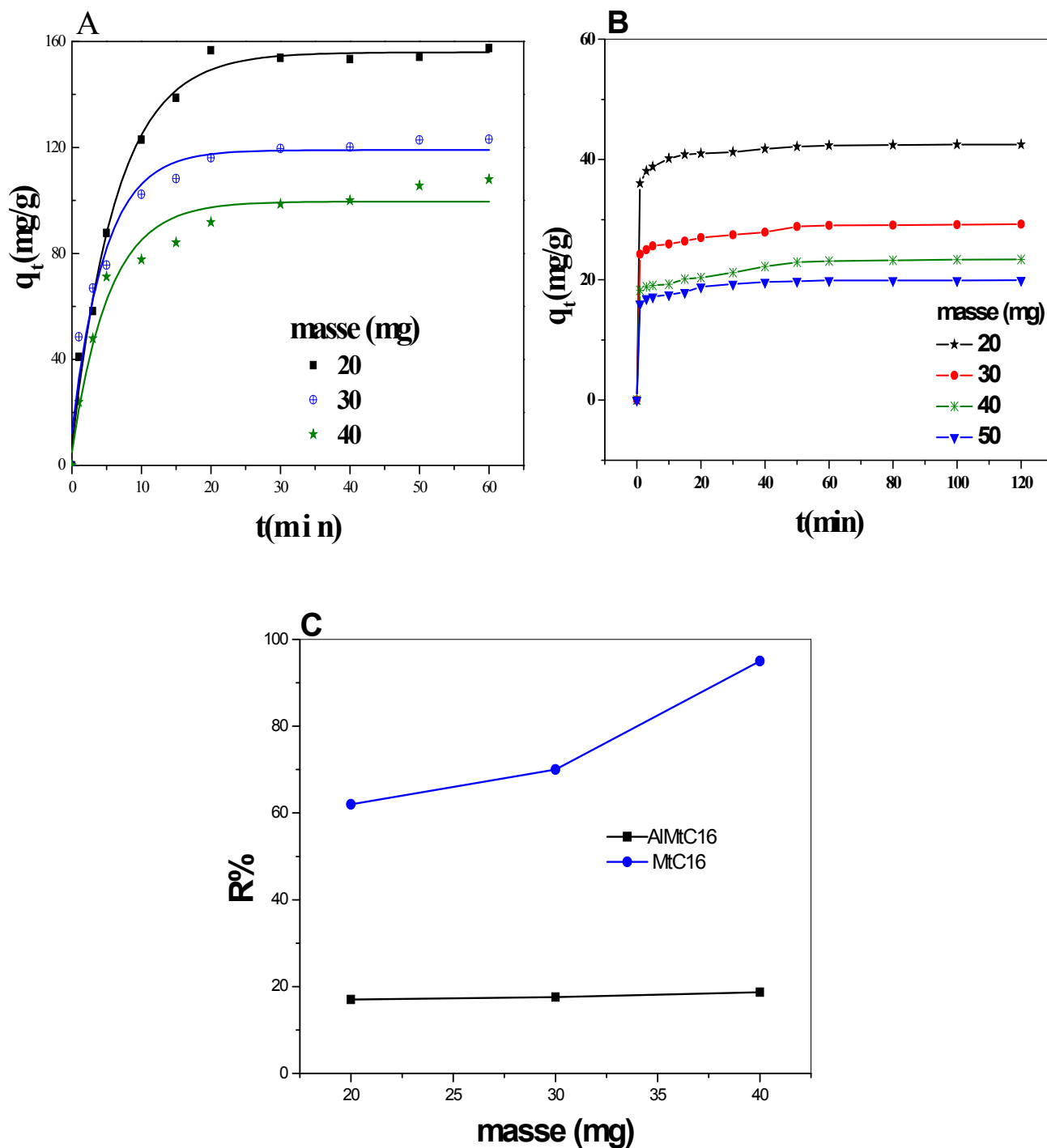


Figure E23 : Cinétique d'adsorption du 2,4,5-TCP en fonction de la masse sur la MtC16 (A), la AlMtC16 (B) et (C) pourcentage extrait du polluant

II. 2. 5 Etude de l'effet de la température sur l'adsorption

La température a deux effets importants sur le processus d'adsorption ([Karaoglu et al., 2010](#)) :

- Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution
- Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat et donc joue un rôle important sur la quantité adsorbée à l'équilibre

L'effet de la température sur l'adsorption du TCP sur tous les adsorbants a été évalué en procédant à des températures allant jusqu'à 50 °C. La masse de l'adsorbant a été fixée à 20 mg, le pH de la solution de TCP à 4, nous avons maintenu une vitesse d'agitation de 100 tr/min et une concentration initiale de 100 mg/L. Ces conditions de travail ont été respectées pour tous les adsorbants. D'après les résultats donnés sur les tableaux, nous constatons que l'élévation de la température, diminue la quantité adsorbée. Ce phénomène a été observé pour toute adsorption du TCP sur un des supports préparés. Le processus est donc exothermique pour tous les systèmes TCP/support-préparé.

Les mêmes résultats ont été trouvés par différents auteurs dans l'adsorption de chlorophénols sur des argiles organophiles ou des charbons actifs ([Al-Ashah et al., 2003](#); [Hameed, 2007](#) ; [Zhou et al., 2011](#); [Jin et al., 2011](#))

Nous avons choisi de représenter la vitesse initiale d'adsorption donnée par l'équation $h = k_2 * q_e^2$ en fonction de la température pour la MtC16 et la AMtC16. La **figure E24** montre que la vitesse initiale d'adsorption du TCP sur les deux supports diminue avec l'augmentation de la température. On remarque aussi sur cette figure que la vitesse initiale d'adsorption du TCP sur la montmorillonite AMtC16 est supérieure à celle de la MtC16. Nous avons déjà évoqué que l'adsorption était très rapide dans la AMtC16 et que l'équilibre est rapidement atteint, contrairement à la MtC16.

II. 2. 6 Etude de l'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption

L'agitation est un paramètre important dans les phénomènes d'interface adsorbant-adsorbat. L'agitation joue un rôle important sur la répartition du soluté dans la solution et la formation de la couche limite externe. La résistance au transport de masse provient de la diffusion à travers un film mince de liquide entourant les particules de l'adsorbant. En effet

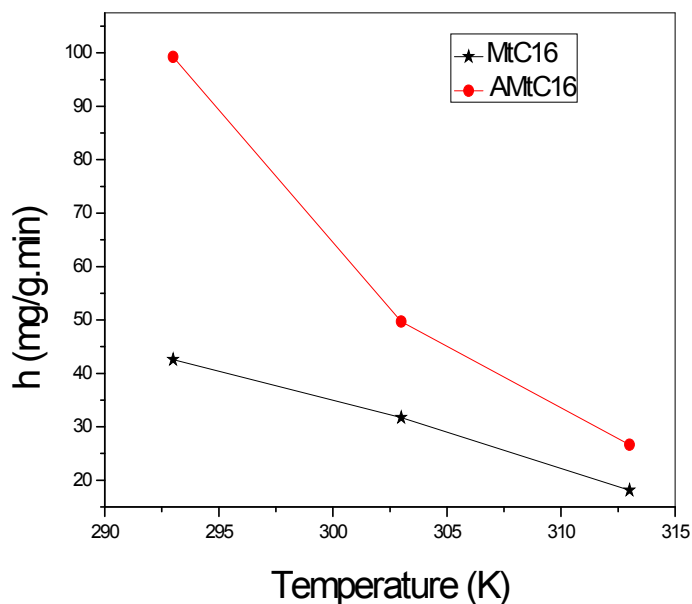


Figure E24 : Effet de la température sur la vitesse initiale d'adsorption du 2,4,5-TCP sur la AMtC16 et la MtC16

l'augmentation de la vitesse d'agitation devrait diminuer l'épaisseur de ce film et donc diminuer l'effet de la diffusion à travers ce film. Il convient de souligner que malgré une augmentation raisonnable de la vitesse d'agitation, il n'est pas possible de supprimer complètement la diffusion externe. On ne peut pas non plus augmenter indéfiniment la vitesse d'agitation auquel cas on risque l'usure des particules de l'adsorbant et peut être même sa destruction. Donc nous devons assurer une vitesse acceptable de telle manière à homogénéiser correctement la solution et faciliter le transfert de masse vers les particules de l'adsorbant.

La quantité adsorbée en fonction du temps et de la vitesse d'agitation est donnée pour deux adsorbants en exemple. Des résultats similaires ont été obtenus pour les autres adsorbants. La **figure E25** montre que la vitesse d'agitation sur l'adsorption n'a pas un grand effet. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour la AlMtC16 (**figure 25 (A)**), passent de 38 à 42 mg/g lorsque la vitesse d'agitation passe de 60 à 900 tr/min. Pour la bentonite BAC16, on observe une constance de la quantité adsorbée. Nous avons donc choisi de faire la suite du travail avec une vitesse d'agitation qui nous a semblée correcte de 100 tr/min.

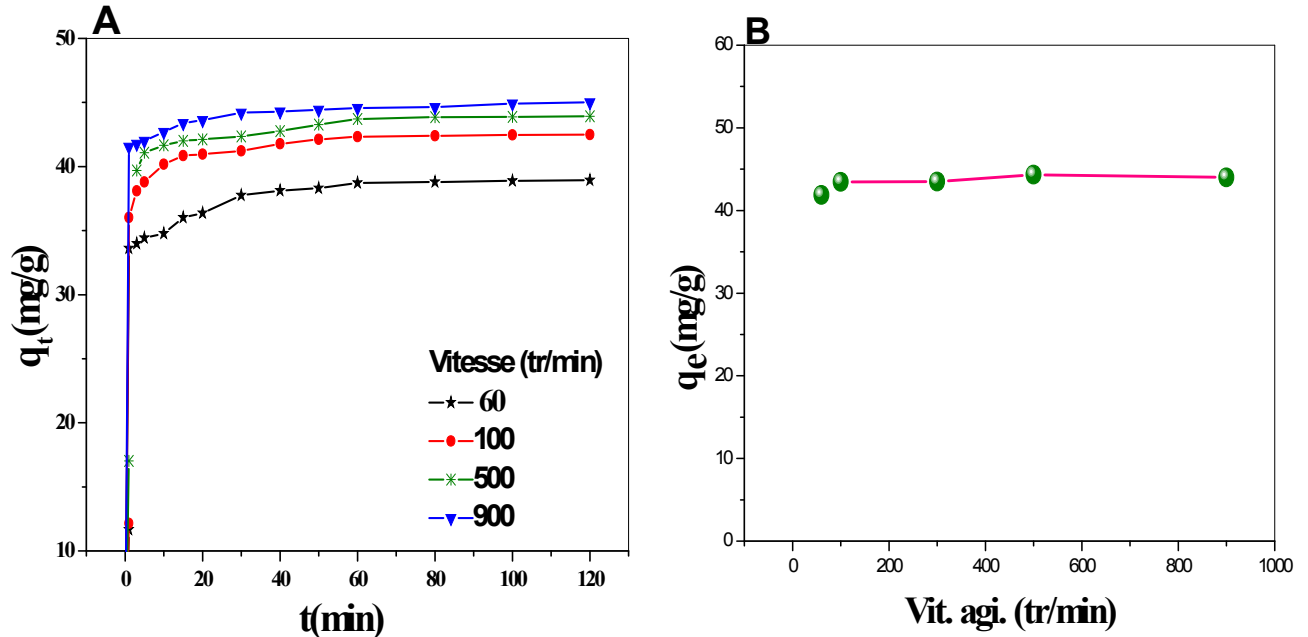


Figure E25 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du 2,4,5-TCP sur (A) la AlMtC16 et (B) la BAC16

II. 3 Détermination des paramètres thermodynamiques

L'étude de l'effet de la température nous permet aussi d'accéder aux paramètres thermodynamiques tels que ΔH° , ΔG° et ΔS° relatifs au processus d'adsorption du 2,4,5-TCP sur les supports argileux préparés. Cette étude va nous permettre d'avoir une idée sur la faisabilité du processus d'adsorption en discutant les valeurs obtenues.

On peut calculer ces différents paramètres en utilisant les équations suivantes :

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq. E 12}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq. E 13}$$

où K_D est le coefficient de distribution égal à $\frac{q_e}{C_e}$

T est la température absolue (K) et R est la constante des gaz parfaits.

A partir de l'équation (Eq. E 12), on peut tracer $\ln K_D$ en fonction de $1/T$, on obtient alors une droite dont la pente est $\Delta H^\circ/R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ/R$. L'équation (Eq. E 13) permet

d'obtenir ΔG° pour toutes les températures utilisées dans les tests. Tous les résultats obtenus sont dans le **tableau E11**. Les résultats graphiques sont donnés sur les droites de la **figure E26**. Comme pour les autres résultats nous donnons en exemple les résultats pour les supports MtC16, et AMtC16. Le **tableau E11**, montrent que les valeurs de ΔH° pour tous les systèmes argiles cationique/2,4,5-TCP sont toutes négatives montrant encore une fois que les processus d'adsorption du 2,4,5-TCP sur les argiles cationiques quelles soient organophiles ou pas sont des processus exothermiques, favorables aux basses températures. Les valeurs de l'enthalpie ΔH° ne diffèrent pas beaucoup les unes des autres sauf pour la montmorillonite activée AMt où le processus semble peu exothermique et dans la montmorillonite pontée AlMt où il semble très exothermique. Les valeurs de ΔG° qui leur correspondent sont positives, ce qui indique que les réactions entre adsorbant- adsorbat ne sont pas spontanées, on peut dire alors que les forces attractives adsorbant-adsorbat ne sont pas suffisamment fortes pour pouvoir s'établir (Ming-qin et al., 2009). Ces systèmes sont plutôt récepteurs que moteur et ont besoin d'une source d'énergie de l'extérieur (Karaoglu et al., 2010). Vues les valeurs négatives de ΔG° les systèmes argiles organophiles/TCP sont tous des processus spontanés, ils le sont de moins en moins lorsque la température augmente.

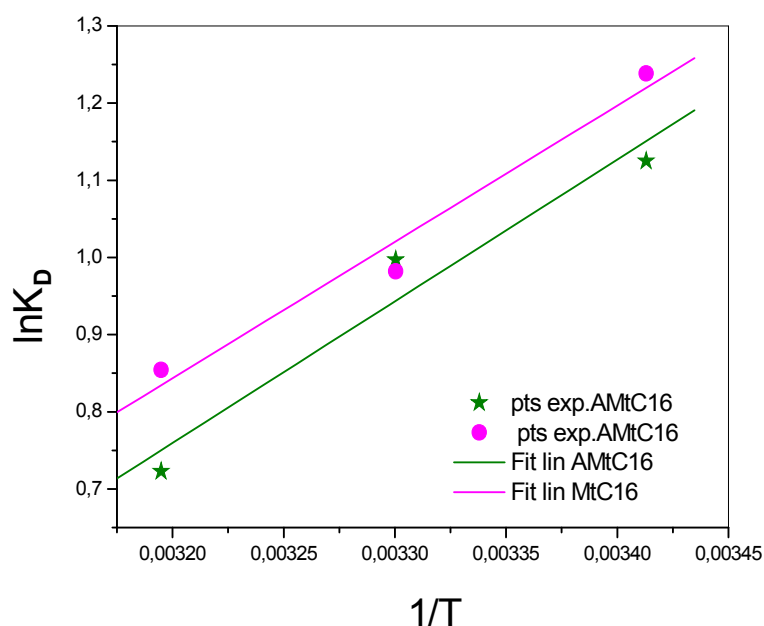


Figure E 26 : Représentation de l'équation de Van' t Hoff

Tableau E11 : Paramètres thermodynamiques de l'élimination du 2,4,5-TCP par les argiles cationiques

	<u>ΔG° (kJ/mole)</u>			<u>ΔH° (kJ/mole)</u>	<u>ΔS° (J/mole.K)</u>
	20°C	30°C	40°C		
BC16	-13.6	-13.0	-12.6	-19.8	-21.4
BAC16	-5.4	-5.2	-4.8	-12.0	-21.6
MtC16	-3.0	-2.6	-2.2	-14.7	-40.0
AMtC16	-2.8	-2.4	-2.0	-15.3	-42.0
AlMtC16	1.6	2.3	2.8	-19.5	-73.0
AMt	2.1	2.4	2.8	-7.2	-32.3
AlMt	2.6	2.8	2.9	-24.6	-93.3

Les valeurs négatives de ΔS° correspondent à une diminution du degré de liberté des molécules de TCP, donc une diminution du désordre en phase adsorbée. Le système argile/TCP forme une phase plus stable que la phase TCP seul en solution ([Karaoglu et al., 2010](#);).

II. 4 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption et donc de comprendre son mécanisme ([Peng et al., 2010](#)). En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu: adsorption monocouche ou multicouches, affinité adsorbant/adsorbat. Elle permet aussi de donner des informations sur les énergies de liaison adsorbant-adsorbat et sur la capacité maximum d'adsorption. Toutes ces informations peuvent être fournies à partir de modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

L'adsorption du 2,4,5-trichlorophénol sur les argiles cationiques est réalisée en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verre de 100 mL. Les conditions utilisées pour la réalisation des différentes isothermes sont celles optimisées en cinétique précédemment. Nous prendrons donc un volume de solution de TCP de 50 mL à pH 4, une masse d'adsorbant m de 20 mg, une température de 20 ± 2 °C. Les concentrations initiales varient de 20 mg/L à 300

mg/L, les suspensions sont agitées à 100 tr/min pendant deux heures (2 h) pour assurer l'équilibre au bout duquel la concentration résiduelle est déterminée par UVvisible et la quantité en mg/g de TCP fixée sur l'adsorbant est calculée à partir de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. E 14}$$

où q_e est la quantité de TCP fixée à l'équilibre sur l'adsorbant; C_0 et C_e sont respectivement la concentration initiale et la concentration à l'équilibre du TCP exprimées en mg/L; V est le volume de la solution et m la masse de l'adsorbant.

Les résultats d'adsorption donnés sous forme de $q_e = f(C_e)$ pour les adsorbants organophiles MtC16 et AMtC16 sont représentés sur la **figure E27**, sur la **figure E28** pour la AMt et la AlMtC16 et sur la **figure E29** pour la AlMt.

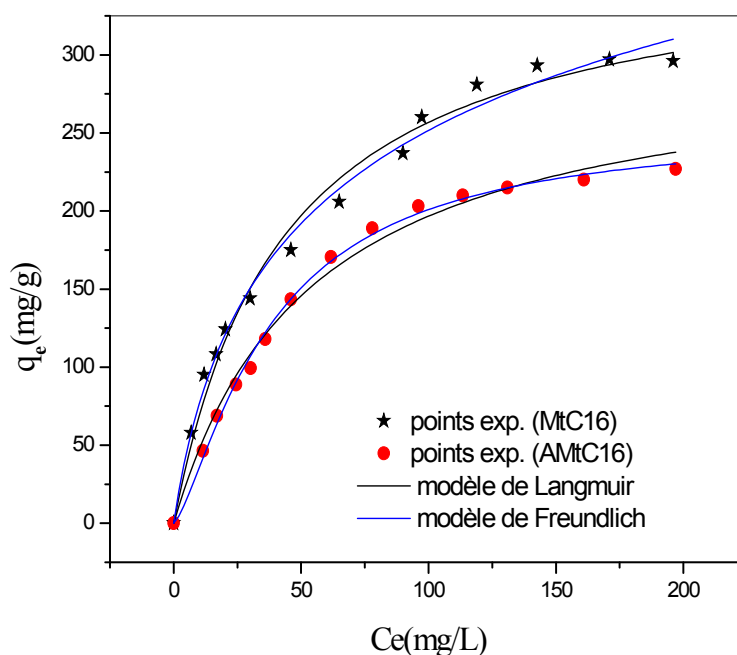


Figure E27 : Isothermes d'adsorption du 2,4,5-trichlorophénol sur la MtC16 et la AMtC16 ($m = 20$ mg; $V = 50$ mL; Vit.ag. = 100 tr/min; $T^\circ = 20 \pm 2$ °C; pH = 4)

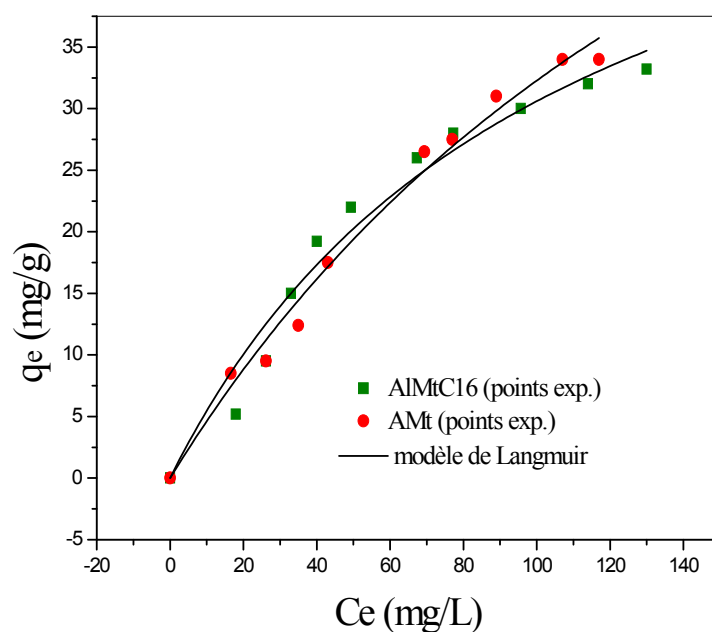


Figure E28 : Isothermes d'adsorption du 2,4,5-trichlorophénol sur la AlMtC16 et la AMt ($m = 20$ mg; $V = 50$ mL; Vit.ag. = 100 tr/min; $T^\circ = 20 \pm 2$ °C; pH = 4)

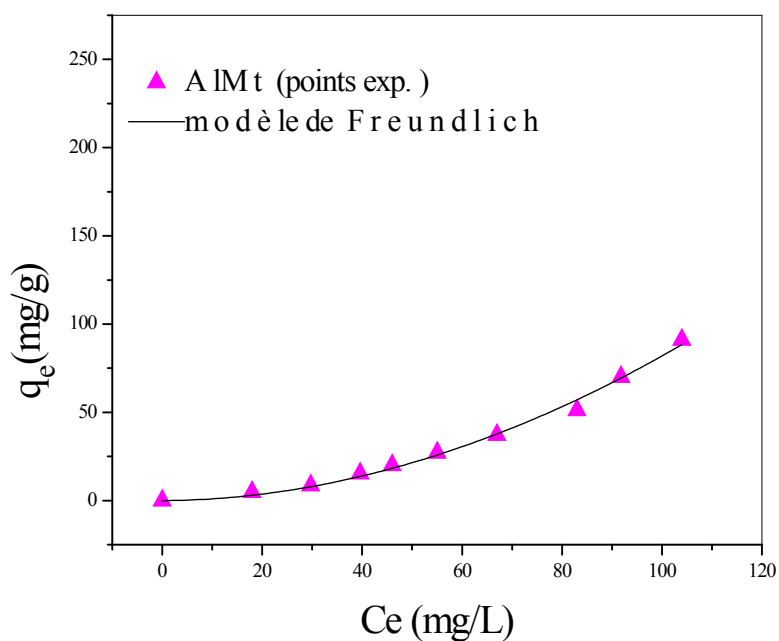


Figure E29 : Isothermes d'adsorption du 2,4,5-trichlorophénol sur la AlMt ($m = 20$ mg; $V = 50$ mL; Vit.ag. = 100 tr/min; $T^\circ = 20 \pm 2$ °C; pH = 4)

Les isothermes obtenues pour les supports organophiles (certaines courbes ne sont pas représentées), sont toutes de type I suivant la classification de l'U.I.C.P.A (Sun et Meunier, 2003), caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents et que l'affinité adsorbat-adsorbant est importante.

Les isothermes obtenues pour les supports hydrophiles dont fait partie la montmorillonite pontée sont de type III caractéristique d'un adsorbant ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à une condensation capillaire. L'isotherme de type III met en évidence une formation de multicouches dès les faibles concentrations. Ce type de comportement traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules TCP et la surface minérale. L'affinité adsorbant-adsorbat est très faible.

II. 5. Modèles

II. 5. 1 Modèle de Langmuir

Le modèle proposée par Langmuir (Langmuir, 1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation de molécules, les molécules sont attirées continuellement sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption se met en place (Do, 1989).

Graphiquement, l'isotherme de Langmuir est caractérisée par un plateau de saturation à l'équilibre, un point où une fois qu'une molécule occupe un site d'adsorption, aucune autre molécule ne peut s'adsorber sur le même site.

Pour l'adsorption de molécules en solution, l'équation de Langmuir est donnée par :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq. E 15}$$

où q_e est la quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g ou mmole/g); V est le volume de la solution (Litre), C_0 et C_e sont respectivement la concentration initiale et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L ou mmole/L), m est la masse de l'adsorbant (g).

Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz, mais cette vision apparaît moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important (Piscopo, 2002).

Une constante sans dimension, communément appelée «facteur de séparation » (R_L) définie par Webber et Chakkravorti (Webber et Chakkravorti, 1974) peut être représentée comme suit:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq. E 16}$$

où K_L est la constante de Langmuir (constante d'adsorption) exprimée en L/mg ou L/mmol, C_0 est la concentration initiale maximale.

A un système donné on applique le modèle de Langmuir, la valeur de R_L peut nous renseigner sur l'adsorption.

- Si R_L est compris entre 0 et 1, l'adsorption est favorable
- Si R_L est égal à 1, l'adsorption est linéaire
- Si R_L est supérieur à 1, l'adsorption n'est pas favorable
- Si R_L est égal à 0 l'adsorption est irréversible

II. 5. 2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (Freundlich, 1906) est basée sur une équation empirique de la forme suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. E17}$$

Ce modèle est appliqué dans le cas d'adsorption en multicouches sur une surface hétérogène où les sites d'adsorption sont énergiquement différents (Adamson et Gast, 1997). Actuellement l'équation de Freundlich est appliqué aux systèmes hétérogènes, particulièrement pour les composés organiques ou les espèces ayant de très fortes attractions

Partie B : Chapitre II Elimination du 2,4,5-TCP par les argiles cationiques

avec le charbon actif (Foo et Hameed, 2010). Dans l'équation (Eq. E17) la valeur de $1/n$ mesure l'intensité de l'adsorption ou l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant :

- Si $1/n$ est égal à 0, alors la surface est très hétérogène
- Si $1/n$ est inférieur à 1, il y a une chimisorption
- Si la valeur de $1/n$ est supérieur à 1, le système a une surface très hétérogène et il y a lieu d'une chimisorption (Haghseresht et Lu, 1998).

Tous les résultats obtenus pour la forme non linéaire de Langmuir et de Freundlich pour tous les adsorbants étudiés sont regroupés dans la **tableau E12**.

Le **tableau E12** montre des différences importantes dans les capacités maximum d'adsorption entre les matériaux organophiles et les matériaux hydrophiles. La quantité maximum observée est appropriée à la montmorillonite organophile (368 mg/g trouvée par le modèle de Langmuir avec un coefficient R^2 de 0.992). Si on devait classer les adsorbants suivant la quantité maximum adsorbée on aurait : MtC16 > AMtC16 > BC16 > BAC16 > AlMtC16 > AMt.

Tableau E12: Valeurs des constantes obtenues à partir du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich pour l'adsorption du TCP sur les argiles cationiques (formes non linéaires) (pH = 4; T° = 20°C; m = 20 mg; Vsol = 50 mL; Vit.ag. = 100 tr/min)

	<u>Langmuir</u>				<u>Freundlich</u>		
	q_{\max}	K_L	R^2	R_L	K_F	$1/n$	R^2
BC16	180	0.032	0.972	0.14	3.2	0.4	0.957
BAC16	160	0.057	0.981	0.10	26.0	0.37	0.978
MtC16	368	0.023	0.992	0.14	15	0.14	0.988
AMtC16	303	0.018	0.998	0.16	13	0.13	0.989
AlMtC16	63	0,009	0,966	0.31	0,93	0,77	0,981
AMt	52	0.015	0.990	0.44	1.59	0.64	0.941
AlMt	----	-----	----	-----	0,01	1,93	0,992

q_{\max} (mg/g); K_L (L/mg); K_F (mg/g)

Les valeurs de R_L pour tous les systèmes sont comprises entre 0 et 1, ce qui montre que l'adsorption est favorable sur tous les supports. On remarque aussi que les valeurs de R_L pour les supports organophiles se rapprochent de zéro beaucoup plus que les supports non

Partie B : Chapitre II Elimination du 2,4,5-TCP par les argiles cationiques

organophiles, on pourrait dire que l'adsorption est pratiquement irréversible car les attractions hydrophobes adsorbat-adsorbant sont très fortes.

Les isothermes sont toutes bien présentées aussi bien par le modèle de Langmuir que par le modèle de Freundlich. Les valeurs de $1/n$ pour tous les systèmes montrent encore une fois que le processus d'adsorption est favorable à 20 °C, sauf pour le matériau AlMt où le processus est défavorisé. Ceci est du certainement à l'absence totale d'attractions hydrophobes, une affinité quasiment nulle entre la surface minérale et le TCP. Il se pourrait que le peu de TCP adsorbé serait probablement dû aux attractions entre la faible fraction phénolate qui existe à pH 4 et les sites positifs de la surface minérale.

Les niveaux élevés d'adsorption indiquent que les molécules de TCP sont suffisamment attirées vers les surfaces hydrophobes des argiles organophiles, probablement elles doivent pénétrer dans les espaces interfoliaires des argiles (Yapar et al., 2005). En solution aqueuse lorsque le nombre de chlores substitués sur le phénol augmente, l'attraction entre molécules d'eau et molécules du TCP diminue (liaisons hydrogènes), le TCP n'est pas attiré par l'eau mais beaucoup plus par les surfaces hydrophobes des argiles organophiles. Il y a deux types d'interactions entre les composés organiques polaires et les surfaces organophiles : adsorption et partition associées avec le comportement interfacial de la matière organique et la surface minérale. L'adsorption de surface inclue l'échange d'ions, la protonation et les liaisons hydrogène (Sposito, 1989; Bleam, 1990).

La partition implique des interactions entre matière organique. Quand une grosse molécule comme l'hexadécyltriméthylammonium interagit avec les argiles, le processus de partition joue un rôle important. Par ce mécanisme l'adsorption des contaminants organiques est fonctionnellement et conceptuellement similaire à la dissolution des contaminants organiques dans un solvant organique comme par exemple l'octanol. Ce mécanisme résulte du changement de la surface argileuse, de surface hydrophile à surface hydrophobe et organophile car les longues chaînes organiques forment une phase hydrophobe dans les espaces interfoliaires des argiles organophiles (Boyd et al., 1988; Smith et al., 1990).

La différence des quantités adsorbées entre les adsorbants organophiles (MtC16 > AMtC16 > BC16 > BAC16 > AlMtC16) est due à la purification de l'argile, mais surtout due à la différence de CEC des précurseurs (Mt > AMt > B > BA > AlMt), ce qui leur permet d'échanger plus de tensioactif et donc plus d'adsorption.

Bien sûr, il existe d'autres modèles applicables à l'adsorption des molécules en phase aqueuse sur une surface solide. Nous avons utilisé deux modèles à deux paramètres pour décrire les interactions entre adsorbant et adsorbat qui sont le modèle de Langmuir et le

modèle de Freundlich. Ces deux modèles sont très souvent utilisés en littérature, mais il y a en a d'autres toujours à deux paramètres comme celui de Elovich, de Temkin, de Fowler–Guggenheim ou de Kiselev et bien d'autres. Il existe aussi des modèles à trois paramètres (Redlich–Peterson, Langmuir–Freundlich, Sips...), des modèles à quatre paramètres (Weber–van Vliet, Baudu...), des modèles à cinq paramètres comme celui de Fritz–Schlunder.

Conclusion

Au terme de cette étude sur l'adsorption du 2,4,5-trichlorophénol sur les différentes argiles cationiques, il ressort de façon claire que les montmorillonites préparées se sont avérées très efficaces (particulièrement les montmorillonites organophiles), mais n'adsorbent pas le 2,4,5-trichlorophénol de la même façon, et avec la même capacité. La supériorité de la montmorillonite organophile MtC16 est bien marquée puisqu'elle adsorbe plus que la montmorillonite activée organophile (AMtC16), deux (2) fois plus que la bentonite organophile (BC16) et la bentonite activée organophile (BAC16) et jusqu'à sept (7) fois plus que la montmorillonite pontée organophile (AlMtC16) et la montmorillonite sodique activée (AMt).

Pour bien comprendre la différence entre les quantités adsorbées, nous reprenons les analyses des échantillons. La diffraction des rayons X a montré pour l'argile MtC16 un espacement basal important avec une phase échangée avec le tensioactif assez importante vue la forme et l'intensité du pic d_{001} . L'échange en tensioactif a été également confirmé par la grande perte de masse à des températures allant de 300-500 °C. Cette grande quantité de tensioactif adsorbée sur l'argile contribue énormément à l'adsorption du polluant organique. L'hydrophobie de la MtC16 a été confirmée par la faible perte de masse entre 50 et 200 °C et par l'atténuation de la bande OH dans les spectres IRTF des organophiles. Cette hydrophobie de surface contribue aussi à l'élévation de l'adsorption.

La cinétique d'adsorption en fonction des paramètres étudiés, a montré que l'adsorption du TCP sur tous les supports est favorable à pH 4. Elle a montré que la quantité adsorbée en milligramme par gramme d'adsorbant (mg/g) diminue lorsque la masse de l'adsorbant augmente, mais le pourcentage de polluant extrait de la solution augmente. Elle a aussi montré que l'augmentation de la température défavorise l'adsorption et que la vitesse d'agitation ne joue pas un grand rôle dans la diffusion des molécules à travers les particules d'argile. La diffusion intraparticulaire intervient dans le processus global, mais elle n'est pas

Partie B : Chapitre II Elimination du 2,4,5-TCP par les argiles cationiques

l'étape limitante puisque l'adsorption est mieux décrite par un processus de pseudo-second ordre avec un coefficient $R^2 \geq 0.998$ pour tous les systèmes argiles-2,4,5-TCP.

Les paramètres thermodynamiques ont montré que les processus sont tous spontanés sauf pour la montmorillonite activée (AMt), qu'il s'établit un ordre dans la phase adsorbée et que les processus d'adsorption du 2,4,5-TCP sur les argiles étudiées sont tous des processus exothermiques.

Les modèles de Freundlich et de Langmuir décrivent bien les isothermes d'adsorption avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.9, montrant une adsorption en monocouche pour les argiles organophiles et en polycouches pour la montmorillonite pontée à l'aluminium.

Enfin les argiles organophiles ont montré qu'elles sont de bons adsorbants de micropolluants dans un large domaine de concentration car le mécanisme est décrit par un mécanisme mixte (adsorption+partition) qui favorise l'élimination complète à faible concentration et une capacité de sorption élevée pour les fortes concentrations.