

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

L'efficacité des matériaux cationiques que nous avons étudiés va pouvoir être valoriser par rapport à une argile de synthèse l'hydrotalcite MgAl-SDBS, la molécule test sera la même que pour les argiles cationiques.

L'étude de l'adsorption du 2,4,5-TCP sur MgAl-SDBS a été menée en batch comme pour les argiles cationiques et nous avons essayer d'étudier l'effet des mêmes paramètres pour pouvoir optimiser au mieux la capacité d'adsorption de notre matériau. Puisque les argiles cationiques et les argiles anioniques sont différentes aussi bien par leur surface que par leur capacité d'échange il est clair qu'on peut s'attendre à des efficacités différentes des deux matériaux vis-à-vis des composés organiques. La capacité d'échange anionique théorique des hydroxydes double lamellaires est proche de 5 mmole/gramme, alors que, celle de l'argile cationique (argile de Hammam Boughrara) avoisine la valeur de 1.2 mmole/g, soit un rapport de 4 entre les deux argiles.

IV. 1 Détermination du point isoélectrique des HDLs

Pour déterminer le point isoélectrique de MgAl-CO₃ et de MgAl-SDBS, nous avons utilisé les mêmes principes que pour les argiles cationiques. Le point isoélectrique de MgAl-CO₃ est de 8.8 et celui de MgAl-SDBS est de 6.5.

IV. 2. Cinétiques d'adsorption du TCP sur MgAl-SDBS

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

L'étude a été menée en utilisant les mêmes conditions de travail que pour les argiles cationiques : 50 mL de solution de TCP de concentration 100 mg/L, des pH variant de 3 à 8. La quantité de l'adsorbant utilisé est de 20 mg. La suspension est maintenue à une température de 25 ± 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 à 290 nm et 310 nm. Les résultats sont donnés sur la **figure E34** qui montre que l'adsorption sur l'HDL organophile est aussi favorable à pH 4. A ce pH le TCP est sous sa forme moléculaire. Donc ce qui favorise l'adsorption c'est les attractions hydrophobiques TCP-support organophile. On remarque que

l'adsorption n'est pas aussi rapide que pour les argiles cationiques, ce qui n'est économiquement pas avantageux pour le processus. Le temps d'équilibre est de 60 à 120 minutes, un temps qui est pratiquement deux fois supérieur au temps d'équilibre du processus d'adsorption du 2,4,5-TCP sur la MtC16. Si on compare pour la même concentration de 100 mg/L, on voit aussi que la quantité maximum adsorbée à l'équilibre est de 83.5 mg/g pour l'HDL organophile et de 145,5 mg/g pour la MtC16, une quantité pratiquement deux fois plus grande.

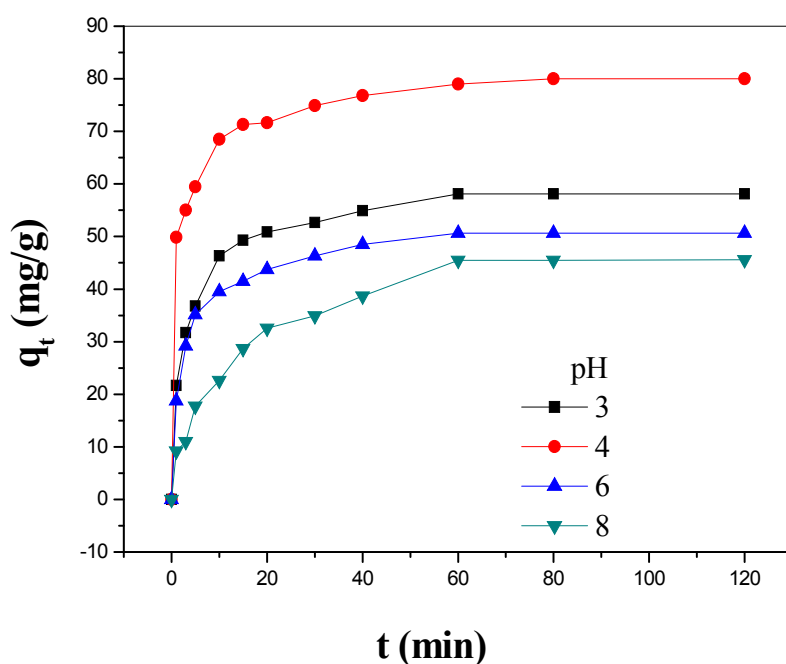


Figure E34 : Cinétique d'adsorption du 2,4,5-TCP en fonction du pH sur la MgAl-SDBS
(m = 20 mg; Co = 100 mg/L; Vit.ag. = 100 tr/mn; T° = 25 °C; V = 50 mL)

IV. 2. 2 Etude de la cinétique en fonction de la concentration initiale

Nous observons sur les courbes de la **figure E35** que l'augmentation de la concentration initiale du TCP entraîne une augmentation de la quantité adsorbée en mg/g 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

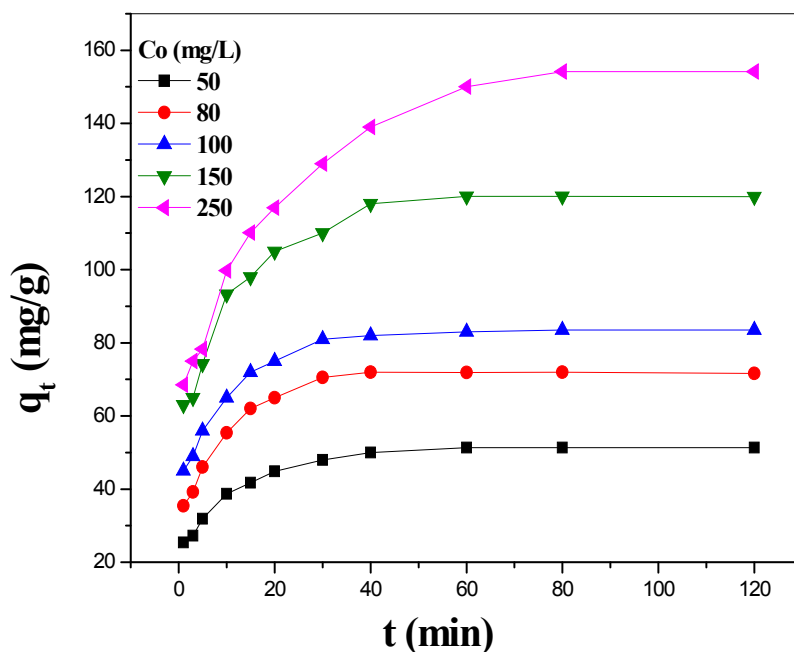


Figure E35 : Cinétique d'adsorption du 2,4,5-TCP en fonction de la concentration initiale sur la MgAl-SDBS ($m = 20$ mg; Vit.ag. = 100 tr/mn; $T^\circ = 25$ °C; $V = 50$ mL; pH = 4)

par unité de masse d'adsorbant. Le temps d'équilibre est de 60 à 80 min pour les faibles concentrations, mais pour la forte concentration de 250 mg/L le temps d'équilibre est beaucoup plus grand. On peut dire alors que dans ce cas le 2,4,5-TCP diffuse à travers les pores de l'adsorbant pour aller s'adsorber dans l'espace interfoliaire, ce qui demande un temps plus long.

IV. 2. 3 Modèles et mécanisme de l'adsorption

Pour identifier le mécanisme du procédé d'adsorption, trois modèles ont été étudiés de manière à trouver les paramètres optimaux de l'adsorption du TCP sur l'HDL organophile : Le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire. Les équations appropriées à ces modèles ont été données au chapitre II pour les argiles cationiques. Les résultats des modèles de cinétique sont donnés dans le **tableau E14** et le **tableau E15**

Tableau E14 : Paramètres obtenus dans le modèle de cinétique pour l'adsorption du 2,4,5-TCP sur MgAl-SDBS

pH	C ₀	m	T	Pseudo-first-order				Pseudo-second-order		
				q _{e,exp}	q _{e,cal}	k ₁ (10 ⁻²)	R ²	q _{e,cal}	k ₂ (10 ⁻²)	R ²
3	100	20	298	58.1	43.5	8.89	0.953	59.7	0.58	0.999
4	100	20	298	83.5	38.5	7.73	0.983	85.4	0.54	0.999
6	100	20	298	50.6	40.0	9.57	0.960	52.0	0.68	0.999
8	100	20	298	45.6	51.7	7.72	0.916	50.0	0.21	0.995
4	100	20	288	77.6	64.5	9.35	0.963	80.3	0.35	0.999
4	100	20	308	85.5	24.7	7.58	0.920	86.0	0.92	0.999
4	100	30	298	67.6	42.8	7.20	0.983	69.7	0.40	0.999
4	100	40	298	57.4	36.5	6.50	0.979	59.4	0.40	0.999
4	100	50	298	48.4	24.0	6.00	0.797	50.3	0.50	0.999
4	50	20	298	51.4	32.1	8.61	0.972	52.8	0.66	0.999
4	80	20	298	71.6	48.1	11.68	0.970	73.5	0.63	0.999
4	150	20	298	120.0	68.1	8.00	0.957	123.0	0.38	0.999
4	250	20	298	154.0	95.3	5.00	0.989	161.0	0.12	0.998

C₀ (mg/L), m (mg), T (K), q_e (mg.g⁻¹), k₁ (min⁻¹), k₂ (g (mg min)⁻¹)

Tableau E15 : Constantes obtenues dans le modèle de la diffusion intraparticulaire dans l'adsorption du TCP sur MgAl-SDBS at 25 °C

C ₀ (mg/L)	$\frac{k_i}{(\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5})}$	$\frac{C}{(\text{mg g}^{-1})}$	R ²
50	5.53	19.40	0.966
80	8.37	27.51	0.970
100	8.52	36.60	0.974
150	12.22	48.20	0.940
250	15.20	49.00	0.981

A partir des **tableaux E14 et E15**, il ressort que le modèle de pseudo-second ordre est le mieux adapté pour décrire le processus d'adsorption du 2,4,5-TCP sur MgAl-SDBS. Le modèle de la diffusion intraparticulaire, bien qu'il existe n'est toujours pas l'étape limitante du processus.

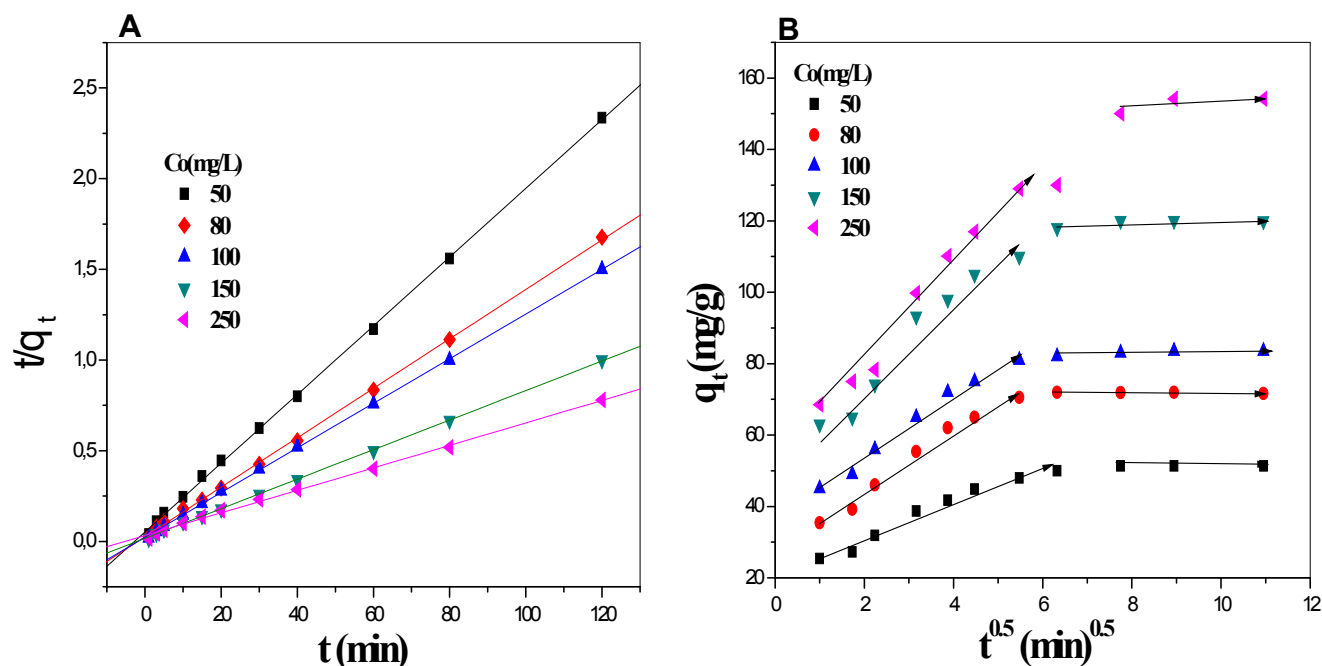


Figure E36 : Cinétique d'adsorption du 2,4,5-TCP sur l'HDL-organo en fonction de la concentration initiale : (A) Représentation du modèle de pseudo-second ordre
 (B) Représentation du modèle de la diffusion intraparticulaire

IV. 2. 4 Etude de l'effet de la température sur l'adsorption

Dans la partie B : chapitre II nous avons cité les effets principaux de la température sur le processus d'adsorption : on rappelle que l'élévation de la température augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat, elle augmente aussi sa solubilité et donc joue un rôle important sur la quantité adsorbée à l'équilibre.

L'effet de la température sur l'adsorption du TCP sur MgAl-SDBS a été évalué en procédant à des températures de 15, 25 et 35 °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.

D'après les résultats donnés sur la **figure E37**, nous constatons que l'élévation de la température, augmente la quantité adsorbée du TCP sur l'HDL. Le processus est donc endothermique pour le système TCP/ MgAl-SDBS. Les mêmes résultats ont été trouvés par

différents auteurs dans l'adsorption de chlorophénols, de métaux ou de colorants sur des HDLs (Lazaridis et al., 2004; Drici Setti et al., 2010).

L'étude de l'effet de la température montre que la vitesse d'adsorption k_2 trouvée à partir du modèle de pseudo-second ordre augmente de $0.31.10^{-2}$ à $0.92.10^{-2}$ (g (mg min)⁻¹) lorsque la température augmente de 15 à 35 °C. Cette constante k_2 est bien décrite en fonction de la température par l'équation d'Arrhenius. Elle nous permet d'accéder à l'énergie d'activation du processus en écrivant :

$$k_2 = Ae^{(-E_a / RT)} \quad \text{Eq. 19}$$

Si on trace $\ln k_2$ en fonction $1/T$ (**figure E38 (A)**), on trouve une droite de pente $-E_a/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln A$ qui permet de donner le facteur d'Arrhenius A . L'énergie d'activation est de $E_a = 34.8$ kJ/mol.

L'étude de l'effet de la température nous permet aussi d'accéder aux paramètres thermodynamiques en utilisant l'équation de Van't Hoff que nous avons déjà utilisée pour les argiles cationiques. Le tracé de $\ln K_D$ en fonction de $1/T$ est donné sur la **figure E38 (B)**. Les valeurs des paramètres thermodynamiques données dans le **tableau E16** montre que pour toutes les températures utilisées, le processus d'adsorption du TCP sur MgAl-SDBS est spontané (ΔG° négative) et qu'il l'est de plus en plus lorsque la température augmente. La valeur de ΔH° confirme l'endothermie du processus et la valeur positive de ΔS° montre que le désordre augmente en phase adsorbée. Les faibles valeurs de E_a , ΔG° et ΔH° montrent que le processus d'adsorption est physique.

Tableau E16 : Paramètres thermodynamiques obtenus dans l'adsorption du TCP sur MgAl-SDBS

<u>Temp. (K)</u>	<u>ΔG° (kJ/ mol)</u>	<u>ΔH° (kJ /mol)</u>	<u>ΔS° (J/ mol.K)</u>
288	-0.31		
298	-0.50	5.3	19.6
308	-0.70		

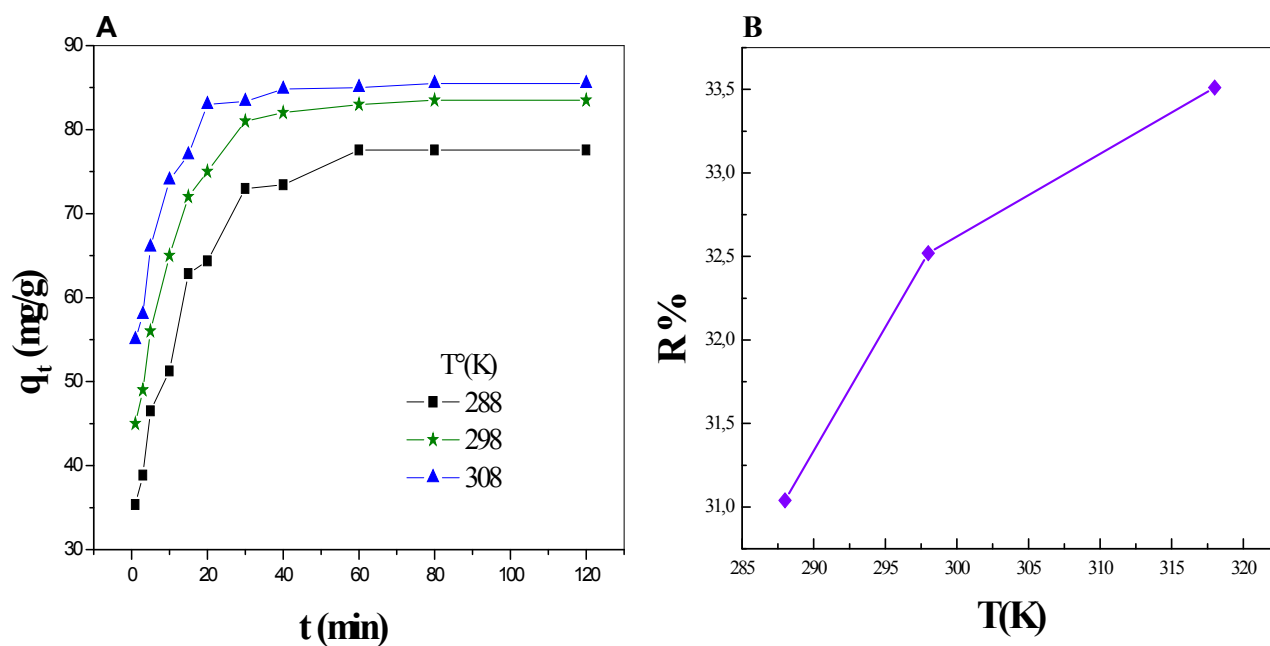


Figure E37 : Cinétique d'adsorption du 2,4,5-TCP en fonction de la température sur la MgAl-SDBS (A), pourcentage de TCP extrait (B).

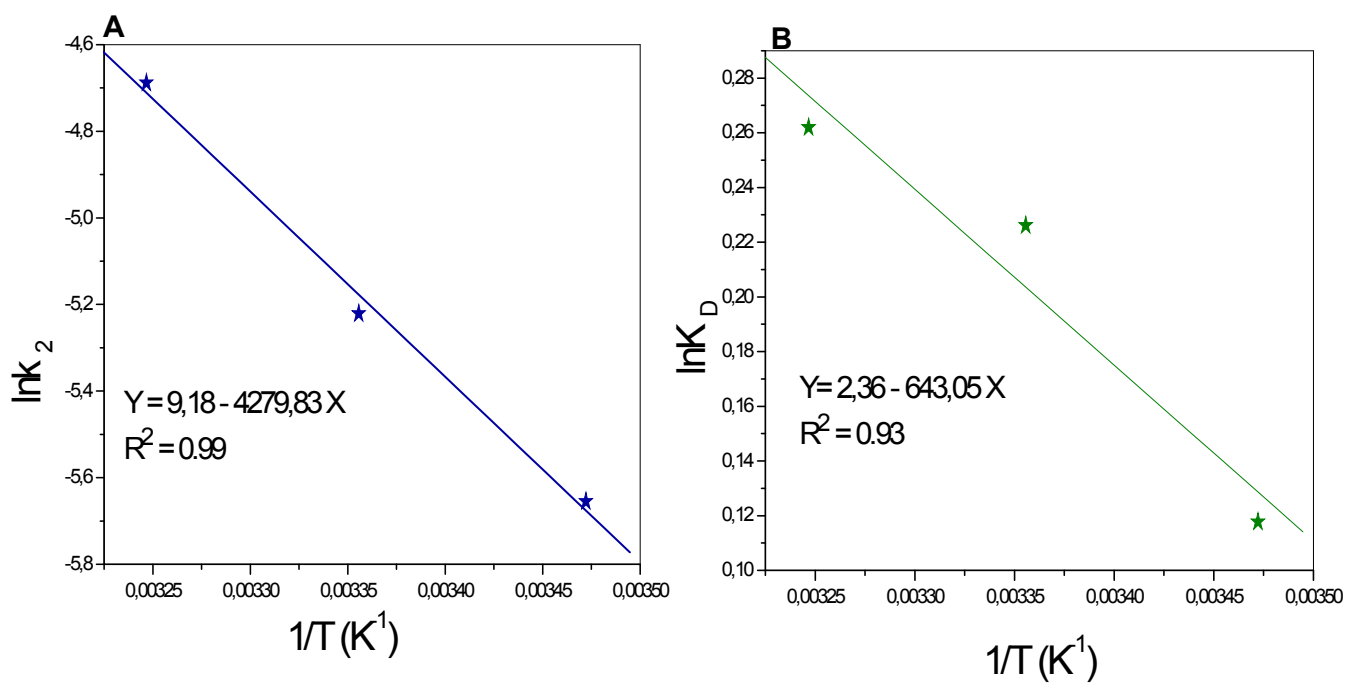


Figure E38 : (A) Tracé de la relation d'Arrhenius; (B) Tracé de la relation de Van't Hoff

IV. 2. 5 Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant et de la vitesse d'agitation sur le processus d'adsorption

L'étude de l'effet de la masse de l'adsorbant et de l'effet de la vitesse d'agitation sur le processus d'adsorption sont donnés respectivement sur la **figure E39 et E40**. Sur ces figures on remarque que l'effet de la masse est le même comme pour les argiles cationiques : lorsque la masse de MgAl-SDBS augmente de 20 à 50 mg, la quantité de TCP en mg par gramme d'adsorbant diminue de 85 à 59 mg/g, par contre le pourcentage de TCP extrait de la solution augmente de 33 à 50% pour la même variation de masse.

L'augmentation de la vitesse d'agitation participe à l'augmentation de la quantité adsorbée en mg/g et elle augmente aussi le pourcentage de TCP extrait de la solution en diminuant l'effet de la diffusion externe. C'est un résultat qui est en accord avec les résultats trouvés par Lazaridis et al., 2003 dans l'adsorption des chromates sur les HDLs. On remarque aussi que si on augmente la vitesse au-delà de 500 tr/min, la quantité maximale adsorbée décroît considérablement, on peut penser qu'une très forte agitation affecte la structure de l'hydrotalcite par le phénomène d'attrition des particules d'adsorbant ce qui défavorise le phénomène d'adsorption.

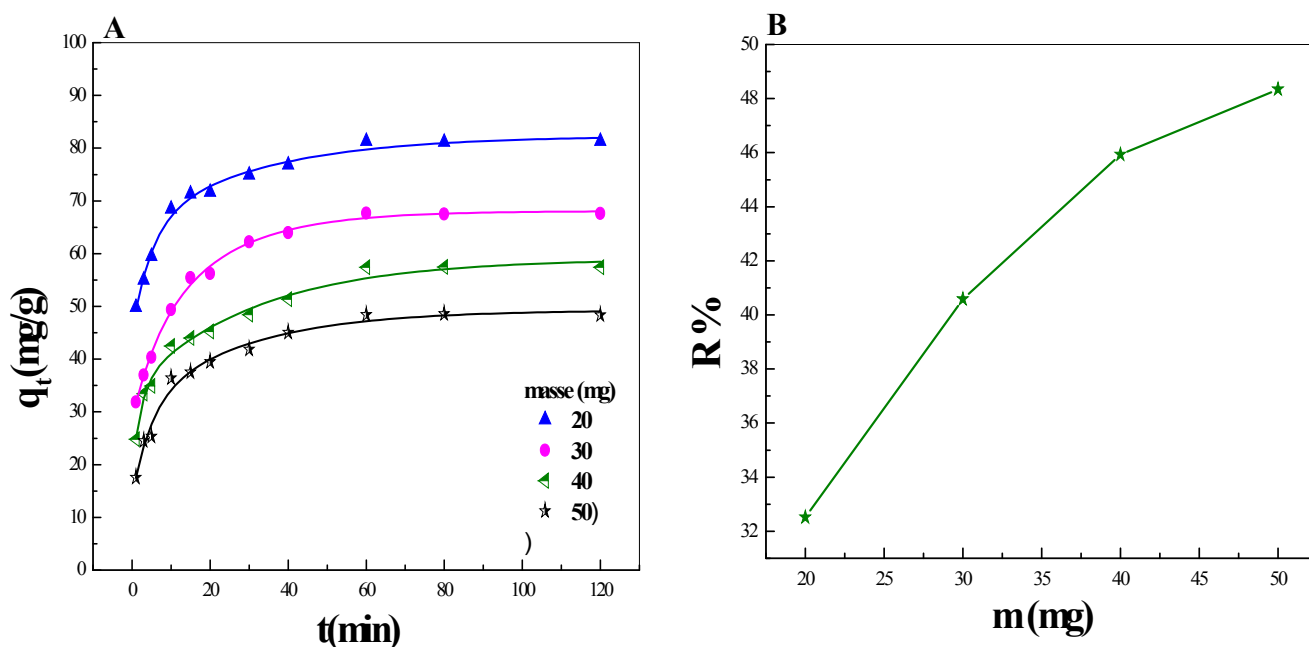


Figure E39 : Cinétique d'adsorption du 2,4,5-TCP en fonction de la masse sur la MgAl-SDBS (A), pourcentage extrait du TCP (B)

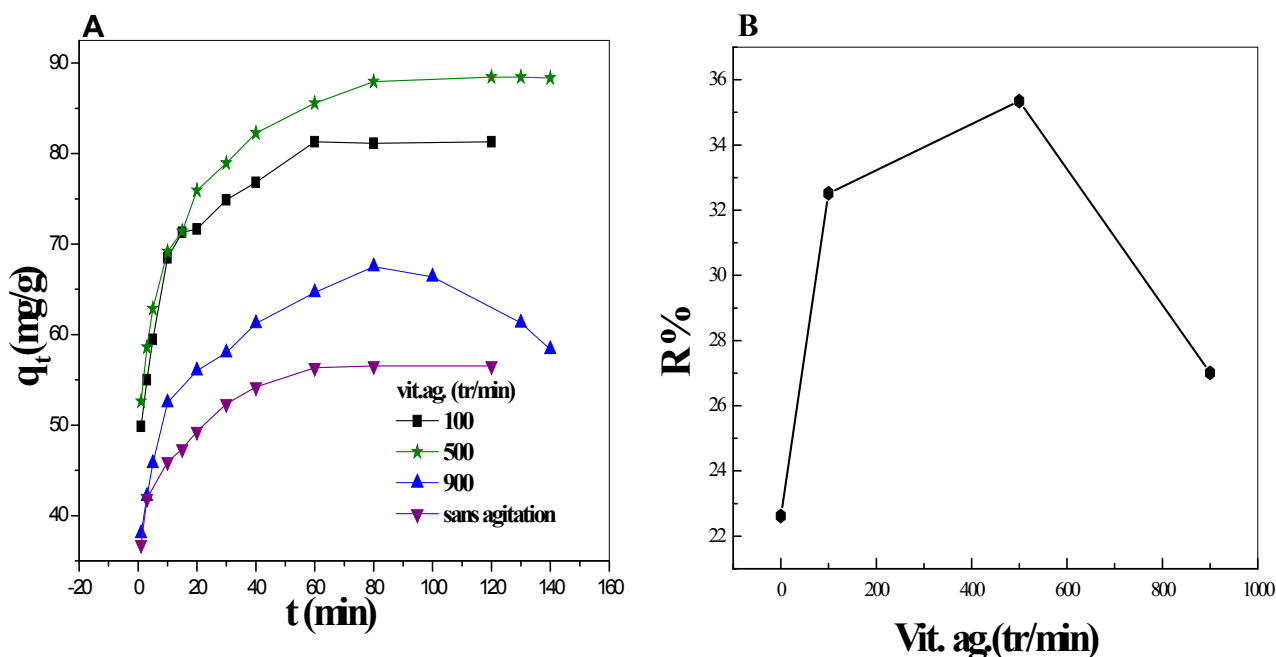


Figure E40 : Cinétique d'adsorption du 2,4,5-TCP en fonction de la vitesse d'agitation sur la MgAl-SDBS (A), pourcentage extrait du TCP (B)

IV. 3 Adsorption du 2,4,5-trichlorophénol sur MgAl-C et MgAl-SDBS :

isothermes

Avant de commencer l'étude de l'isotherme d'adsorption du 2,4,5-TCP sur l'hydrotalcite organophile, nous avons testé d'abord la molécule sur l'hydrotalcite calcinée.

L'adsorption du 2,4,5-trichlorophénol sur les argiles anioniques est réalisée en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verre de 100 mL. Les conditions utilisées pour la réalisation de isothermes sont : une concentration initiale qui varie de 20 à 300 mg/L, un temps de contact de 3 h pour assurer l'équilibre, une masse de 20 mg, le pH de la solution est de 4, la vitesse d'agitation a été maintenue à 300 tr/min pour éviter toutes altération du solide, la température est celle du milieu ambiant ($25 < T^{\circ}\text{C} < 28$). La procédure est la même que celle utilisée pour les argiles cationiques.

Nous nous sommes limités à l'isotherme d'adsorption, puis pour voir ce qui s'est passé au cours de l'adsorption, nous avons procédé à une analyse de diffraction des rayons X de

l'échantillon MgAl-C après adsorption. L'isotherme d'adsorption est donnée sur la **figure E41** et l'analyse DRX sur la **figure E42**.

La **figure E41** montre que l'adsorption du 2,4,5-TCP sur la MgAl-C suit une isotherme de type III qui 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 de l'HDL. L'affinité adsorbant-adsorbat est très faible. Si on examine la diffraction des rayons X (**figure E42**) de l'HDL après adsorption on voit bien qu'il y a reconstruction de l'HDL par effet mémoire. On pourrait penser que probablement aussi bien les ions carbonates de la solution que les ions phénolates ont participé à la reconstruction de l'HDL. On a vu que le d_{003} est au même angle qu'avant la calcination (MgAl-CO_3), il est clair que comme la molécule de TCP n'est pas très grosse, elle n'apporte pas d'expansion à l'espace interfoliaire.

Les résultats et la modélisation de l'isotherme pour MgAl-SDBS sont donnés sur la **figure E43**. L'isotherme obtenue pour le support HDL organophile est 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. On considère dans ce cas que que l'affinité adsorbant-adsorbat est importante, le type d'interactions adsorbant-adsorbat est hydrophobique et le mécanisme est un mécanisme de sorption-partition. Les résultats du modèle de Langmuir qui représente bien l'isotherme sont $q_{\max} = 302 \text{ mg/g}$, $K_L = 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ L/mg}$ et $R^2 = 0.984$

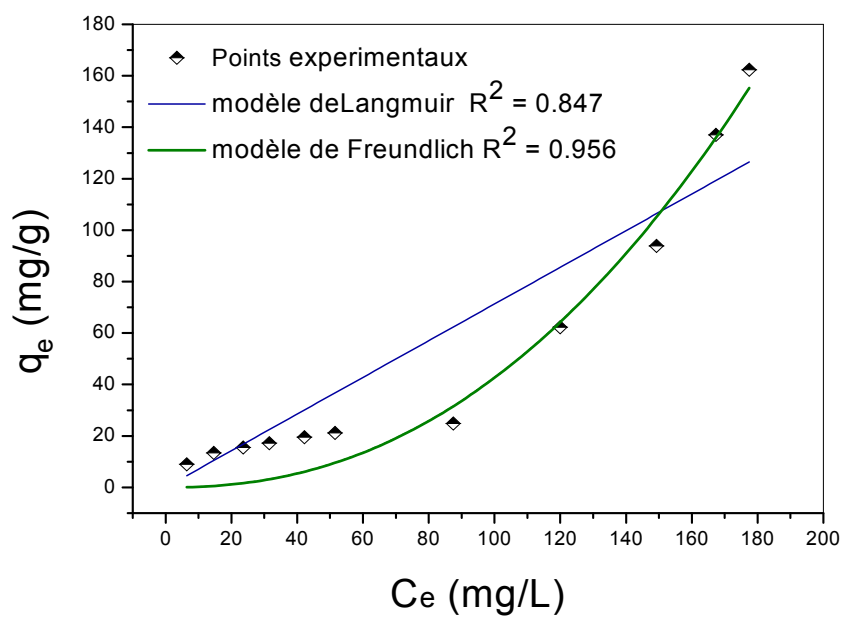


Figure E41 : Isotherme d'adsorption du 2,4,5-TCP sur MgAl-C

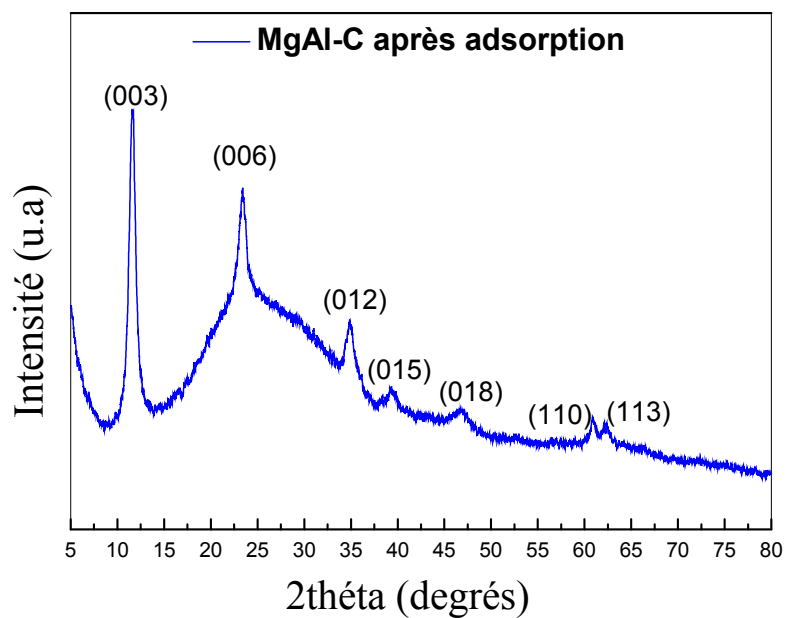


Figure E42 : Spectre de diffraction des rayons X de MgAl-C après adsorption

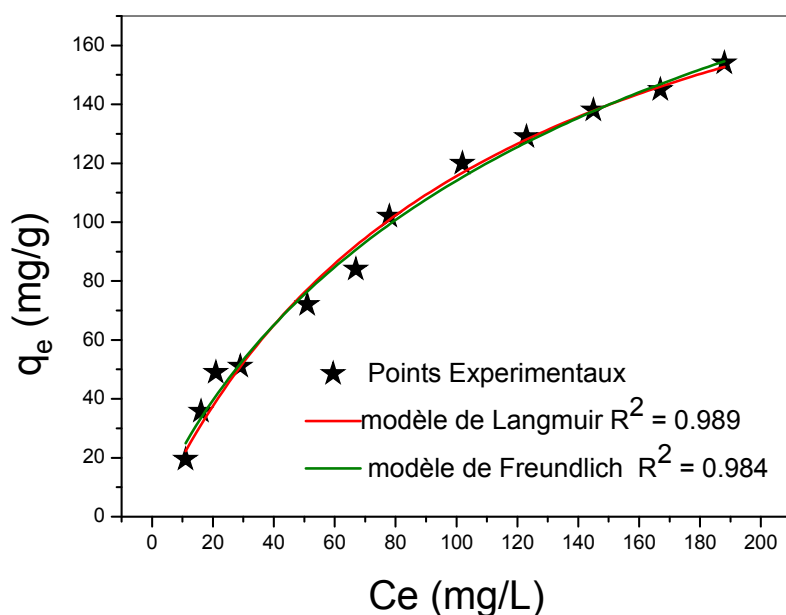


Figure E43 : Isotherme d'adsorption du 2,4,5-TCP sur la MgAl-SDBS

Conclusion

Cette étude nous a d'abord permis de bien connaître ces argiles anioniques à travers les résultats de la caractérisation, puis par application en tant que support dans l'adsorption du 2,4,5,-TCP nous a permis de situer nos adsorbants cationiques par rapport à ces matériaux de synthèse.

De cette étude il en découle que le processus d'adsorption du 2,4,5,-TCP sur MgAl-SDBS dépend fortement du pH de la solution, de la température, de la vitesse d'agitation, de la masse de l'adsorbant. Comme pour les argiles cationiques la meilleure adsorption se fait à pH 4 et la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. La vitesse d'agitation joue un rôle beaucoup plus marqué pour le système TCP/ MgAl-SDBS, il reste insignifiant pour les systèmes TCP/argiles cationiques. L'adsorption du TCP sur les argiles cationiques se fait dès les premières minutes de contact et l'équilibre est atteint au maximum au bout de 60 minutes, alors que pour l'hydrotalcite le processus est beaucoup plus long, l'équilibre pour les fortes concentrations peut aller jusqu'à 180 minutes voire plus.

L'augmentation de la température favorise l'adsorption du 2,4,5,-TCP sur MgAl-SDBS, mais défavorise son adsorption sur les argiles cationiques quelles soient organophiles ou non. Le processus TCP/MgAl-SDBS est endothermique tandis que le processus

Partie B : Chapitre IV Elimination du 2,4,5-TCP par les argiles anioniques

TCP/argiles cationiques est exothermique. Les deux processus sont spontanés mais dans le processus TCP/MgAl-SDBS il y a plus de désordre en phase adsorbée, tandis que dans le système TCP/argiles cationiques il y a moins de désordre en phase absorbée.

Vues les faibles valeurs calculées des paramètres thermodynamiques, nous avons conclu que l'adsorption dans les deux systèmes était physique et que la cinétique est de pseudo-second ordre. Bien que la diffusion intraparticulaire existe dans le processus d'adsorption, mais elle n'est pas l'étape limitante.

Les isothermes d'adsorptions sont toutes bien décrite par le modèle de Langmuir et donne des quantités maximum d'adsorption pour la monocouche dans l'ordre suivant :

MtC16 > AMtC16 > **MgAl-SDBS** > BC16 > BAC16 > AlMtC16.

Pour finir nous donnons les capacités d'adsorptions trouvées par le modèle de Langmuir dans des systèmes chlorophénols/autres adsorbants

Tableau E17 : Capacité d'adsorption de quelques adsorbants

Adsorbat	Adsorbant	q _{max} (mg/g)	Référence
2,4,5-Trichlorophenol	Argile organo (HDTMA)	368	Cette étude (Publiée)
2,4,5-Trichlorophenol	Hydrotalcite organo (SDBS)	302	Cette étude (Under review)
2,4,5-Trichlorophenol	Argile organo (CV)	358	Yotam et Giora, 2006
2,4-Dichlorophenol	Boue de papier	5	Namasivayam et Kavitha, 2004
2,4,6-Trichlorophenol	CA commercial	112	Radhika et Palanivelu, 2006
2,4,6-Trichlorophenol	Argile activée à l'acide	123	Hameed, 2007
2,4,6-Trichlorophenol	Noix de Coco (CA)	716	Hameed et al., 2008
Pentachlorophénol	Argile pontée organo	122	Bouras et al., 2001
2,4- Dichlorophenol	Argile organo (ODBAC)	282	Zhou et al., 2011
2,4- Dichlorophenol	β-CD/ATP composite	42	Pan et al., 2011
2,4- Dichlorophenol	β-CD/ATP composite	29	Pan et al., 2011

CA : charbon actif; HDTMA : hexadecyltrimethylammonium

SDBS: Sodiumdodécyl benzène sulfonate; β-CD/ATP : β-cyclodextrin/attapulgit

ODBAC : octadécyl diméthyl benzene ammonium; CV: crystal violet.