



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2./GP/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie chimique

Adsorption de trichlorophénol par une dolomie modifiée

Présenté par :

TOUATI Hytef

Soutenu le 15/07/ 2019 devant le jury composé de :

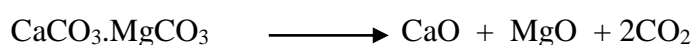
Président :	Mr KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice :	Mme MELLOUK Senia	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Mme MAROUF Kheira	Professeure	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

Abstrait

Une dolomie modifiée a été utilisée pour l'adsorption de 2,4,6 trichlorophénol La dolomie utilisée provient du gisement de Djebel Teiouelet, Ain M'lila, (Wilaya d'Oum El Bouaghi), de formule $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Au préalable, cette matière a subi une calcination à 800°C .

La dolomie brute ne présente pas d'intéressantes propriétés telles que la surface spécifique et la porosité. Le traitement thermique permet l'amélioration de ces caractéristiques. Pour notre étude, nous avons choisi la dolomie qui a été traitée à 800°C car à cette température, la décomposition de la dolomie est totale selon la réaction suivante :



Le départ consécutif de CO_2 associé à MgCO_3 et CaCO_3 , libère de l'espace, de sorte à promouvoir une certaine porosité et, de ce fait, entraîne une augmentation de la capacité de rétention.

L'étude cinétique a montré qu'un temps de 120 minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution: les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et Elovich. Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo premier et second ordre. Par ailleurs, la quantité adsorbée augmente avec la température qui laisse entendre qu'il pourrait s'agir d'une chimisorption. Cette suggestion a été confirmée par le modèle d'Elovich qui s'applique parfaitement.

Les isothermes sont de type S d'après la classification de Giles et al. Les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente. Elles sont décrites de façon convenable par le modèle de Freundlich. Les valeurs négatives de ΔG° montrent qu'il s'agit d'un processus spontané avec une possibilité de chimisorption vu que les valeurs de $\Delta H^\circ > 0$ qui suggèrent par ailleurs, un processus endothermique. Ces valeurs diminuent avec la température, ce qui indique qu'on obtient une meilleure adsorption à haute température et que l'adsorption de 2,4,6 trichlorophénol ne nécessite pas une grande énergie. Les valeurs positives de ΔS suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

L'affinité évolue selon la séquence : $D800 > D\text{brute}$

D800 présente une excellente capacité d'adsorption, de l'ordre de 240,2 mg/g.

La méthode des plans d'expérience a permis de modéliser l'adsorption de trichlorophénol par la dolomie traitée en fonction des paramètres opératoires considérés (concentration, temps de contact et la température) selon un modèle polynomial du premier degré. Pour un large intervalle de concentration, le modèle n'est très précis. Ceci pourrait être dû au manque de repérage (données) entre les deux niveaux. L'étude sur un domaine restreint a abouti à une meilleure modélisation. Les résultats obtenus, convergent : l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de trichlorophénol est le plus élevé par rapport à celui de la concentration suivi de la température. La quantité adsorbée augmente proportionnellement selon la séquence :

le temps de contact > la concentration > la température.

Mots clés

Adsorption ; Trichlorophénol ; Dolomie ; Plan d'expérience ; Minitab.

Remerciements



Au nom d'Allah le Tout Miséricordieux, Bénédiction et salut soient sur notre prophète Mohamed

Tout d'abord, je remercie Allah, notre créateur de m'avoir accordé vie, santé et paix de l'esprit sans quoi je n'aurais pu achever ce modeste travail.

Ce travail à été réalisé au laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires, (S.E.A.2M.) sous la direction de Monsieur A. BELOUATEK. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens à exprimer mon vif remerciement à mon encadreur Madame K.MAROUF, professeure à l'université de Mostaganem pour avoir assuré la direction de ce travail, pour son bon déroulement et sa grande disponibilité, ses conseils et sa présence précieuse durant l'élaboration de ce travail. Elle a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Je suis honorée par la présence de Monsieur A. KHELIFA, Professeur à l'université de Mostaganem, en tant que président de jury. Il m'est agréable de lui adresser mes sincères remerciements pour avoir mis tous les moyens à ma disposition afin d'accomplir ce modeste travail.

Mes sincères remerciements à Madame S. MELLOUK, Maître de conférences à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie ma famille qui m'a toujours soutenue et m'a toujours montré amour et respect, plus particulièrement mon Père, ma Mère et ma sœur jumelle Chaza.

Je remercie vivement mon coencadreur Madame I.BELARBI, Doctorante à l'université de Mostaganem pour sa disponibilité, ses conseils et son suivi régulier durant la préparation de mon mémoire.

Ma profonde gratitude va aux équipes de laboratoires: SEA2M et pédagogie de la faculté des sciences exactes et informatique ainsi que la faculté des sciences et de la technologie. Particulièrement mes camarades : Hannan Chaïmaa et Mahi Chaïmaa qui m'ont aidé durant mon stage pratique. Un grand merci pour Hannan Chaïmaa pour son aide précieuse sur tous les plans.

Mes remerciements vont également à mes camarades Khelifa Mounir et Beressa Adél pour tout ce qu'ils ont fait pour moi que ce soit au labo ou au cours de la rédaction de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement Madame L. Bessad qui m'a aidée et soutenue durant mon travail.

Je remercie l'ensemble des enseignants de la faculté des sciences et de la technologie.

En fin, je remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce travail.



Dédicaces

JE DEDIE CE MODESTE TRAVAIL :

À ma très chère Mère et à mon cher Père, en témoignage et en gratitude de Leurs dévouements, de leur soutien permanent durant toutes mes années d'études, leur sacrifice illimité, leur réconfort moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation et mon instruction pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affections sans limite.

Ma très chère sœur jumelle Ghaza, qui est loin de moi mais toujours présente dans mon âme, mon esprit et mon cœur, Que Dieu la guérisse.

Ma chère petite sœur Ferial Lina.

Mon cher petit frère Mohamed El Amine.

Mon aimable encadreur Mme K. MAROUF.

Toutes celles et tous ceux qui m'ont été chers.

En témoignage de mon affection

Hytel Jouati

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I PARTIE THEORIQUE	
I.1. Introduction	3
I.2. Principe d'adsorption	3
I.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	3
I.4. Types d'adsorption	4
I.4.1.Adsorption physique	4
I.4.2. Adsorption chimique.....	5
I.4.2.1.Persorption.....	6
I.5. Facteurs influençant d'adsorption	6
I.5.1. Influence du pH sur l'adsorption	6
I.5.2. Influence de la température sur l'adsorption.....	7
I.5.3. Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption	7
I.5.4. Influence de l'adsorbat sur l'adsorption.....	7
I.6. Isothermes d'adsorption	7
I.7. Les adsorbants	9
I.7.1. Charbon actif	10
I.7.2. Les zéolithes	10
I.7.3. Gel de silice	11
I.7.4. Alumines activées.....	12
I.7.5. Adsorbants à base de polymères	13
I.7. 6. Matériaux organométalliques poreux	13

I.7.7. Les argiles.....	14
I.7.8. La dolomie	15
I.7.8.1. Propriétés structurales	15
I.7.8.2. Application de la dolomie	16
I.8. Avantages et applications d'adsorption	17
I.9. Inconvénients des méthodes de traitement de l'eau.....	18
I.10. Le trichlorophénol	19
I.10.1. Définition	19
I.10.2. Propriétés physicochimique	20
I.10.3. Principe de production	21
I.10.4. Utilisations	21
I.10.5. Principales sources d'exposition.....	21
I.10.6. Toxicité	21
I.11. Conclusion.....	22

CHAPITRE II PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Introduction	23
II.2. Traitement thermique de la dolomie	23
II.3. Récupération du trichlorophénol	24
II.3.1. Conditions opératoires	24
II.3.2. Obtention de la courbe d'étalonnage	25
II.3.3. Cinétique d'adsorption	27
II.3.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre	28
II.3.3.2. Modèle de pseudo-second ordre	29
II.3.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	31

II.3.3.4. Modèle d'Elovich	33
II.3.4. Isothermes d'adsorption	35
II.3.5. Affinité d'adsorption	36
II.3.6. Description des isothermes	37
II.3.6.1. Généralités	37
II.3.6.2. Isotherme de Langmuir	37
II.3.6.3. Isotherme de Freundlich	39
II.3.7. Grandeurs thermodynamiques	41
II.4. Comparaison avec d'autres adsorbants	43
CHAPITRE III PLANIFICATION DES EXPERIENCES	
III.1.Introduction.....	46
III.2.Généralité sur la méthode des plans d'expériences.....	46
III.2.1.Terminologie.....	46
III.2.2.Surface de réponse.....	47
III.2.3.Modélisation.....	48
III.2.4.Types des plans d'expériences.....	48
III.2.5.Plan factoriels complets 2^k	49
III.3.Facteurs étudiés et domaines de variation	49
III.3.1.Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux	50
III.3.2.Analyse statistique des résultats.....	51
III.3.3.Evaluation de la qualité du modèle.....	56
CONCLUSION GENERALE	57
REFERENCESBIBLIOGRAPHIES	59

INTRODUCTION GENERALE

Les opérations unitaires sont fondées sur des règles de nature physique et traduisent des transformations simples. Le principe fondamental est basé sur la mise en contact intime des phases en présence pour assurer les mécanismes de transport et de transfert de masse (ou de matière), de chaleur. Le choix d'une opération unitaire dépend de différentes considérations thermodynamique et cinétique qui nous renseignent sur la faisabilité de la séparation et la vitesse avec laquelle se fait le transfert selon la nature des phases en contact [1].

La technique de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des méthodes de séparation les plus importantes, en particulier dans le domaine de la production d'eau potable, l'élimination de l'eau et de mercure contenus dans le gaz naturel...C'est une technique très employée, également, dans la dépollution. Un grand nombre de polluants gazeux [2] ou liquides [3] sont éliminés par adsorption. Ce procédé de séparation est basé sur la rétention de différents constituants gazeux ou liquides par des solides. Différents produits naturels ou de synthèse peuvent être utilisés comme adsorbants tels que les zéolithes [4], les charbons actifs [5], les argiles [6]...

Dans ce contexte, notre choix s'est porté sur ce procédé afin d'éliminer le trichlorophénol. Ce dernier est utilisé comme herbicide et fongicide mais il présente une toxicité sévère et est classé parmi les substances dangereuses à caractère cancérigène [7]. Comme adsorbant, nous avons choisi la dolomie qui est une matière première locale abondante qui a déjà été utilisée pour la récupération de colorants [8-9], pentachlorophénol [10] et des dérivés phénoliques [11] au niveau du laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires, (S.E.A.2M.). Avant son utilisation ce matériau subira un traitement thermique à différentes températures. Cette opération tend à améliorer les propriétés adsorptives.

Le mémoire réalisé est divisé en trois chapitres. Le premier est dédié à des considérations théoriques sur l'adsorption, les adsorbants et les caractéristiques du TCP ainsi que ses effets néfastes. Le second, expérimental, concerne l'adsorption du TCP par la dolomie brute et traitée thermiquement. L'étude est complétée par un suivi cinétique et modélisation des isothermes et la détermination des paramètres thermodynamiques. Le troisième traite de la modélisation des résultats expérimentaux en utilisant le logiciel MINITAB 18.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Koller, Aide mémoire génie chimique, Dunod, Paris, (2010).
- [2] P. Samaddar, Y.S. Son, D.C.W. Tsang, K.H. Kim, S. Kumar, Progress in graphene-based materials as superior media for sensing, sorption, and separation of gaseous pollutants, *Coordination Chemistry Reviews* 368 (2018) 93-114.
- [3] J. Xiong, J. Di W. Zhu, H. Li, Hexagonal boron nitride adsorbent: Synthesis, performance tailoring and applications, *Journal of Energy Chemistry*, January (2020) 99-111.
- [4] A. Khelifa, L. Benchehida, Z. Derriche, Adsorption of carbon dioxide by X zeolites exchanged with Ni^{2+} and Cr^{3+} : isotherms and isosteric heat, *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (2004) 9–17.
- [5] S. Rattanaphan T. Rungrotmongkol, P. Kongsune, Biogas improving by adsorption of CO_2 on modified waste tea activated carbon, *Renewable Energy* 145, January (2020) 622-631.
- [6] S. Kadia, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cadmium(II) and lead(II) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite, *Desalination and Water Treatment* 113 (2018) 213–226.
- [7] M. Bisson, S. Joachim, G. Lacroix, S. Leveque, J.P. Lefevre, L. Malleret, D. Oberson, M.P. Strub, 2,4,6-trichlorophénol, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (2005) 1-34.
- [8] S. Ziane, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism, *Journal of Molecular Liquids* 249 (2018) 1245–1253.
- [9] F. Boucif, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, J. Schott, A. Khelifa, Preparation, characterisation of thermally treated Algerian dolomite powders and application to azo-dye adsorption, *Powder Technology* 201 (2010) 277–282.
- [10] R. Marouf, N. Khelifa, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Removal of pentachlorophenol from aqueous solutions by dolomitic sorbents, *J. Colloid and Inter. Sci.* 297 (2006) 45–53.
- [11] A. Khalfa, S. Mellouk, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Removal of catechol from water by modified dolomite: performance, spectroscopy, and mechanism, *Water Sci. Technol.* (2018) 77 1920-1930.

I.1.INTRODUCTION

L'adsorption est un processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant[1].

I.2.PRINCIPE D'ADSORPTION

Dans la théorie de l'adsorption, le cœur d'un processus d'adsorption est habituellement un milieu solide poreux[2]. La matière solide qui fournit la surface d'adsorption est considérée comme adsorbant ; les espèces qui seront adsorbées sont nommés adsorbats. Les termes de ce phénomène sont présentés dans la figure I.1.

Ce phénomène se traduit par une variation simultanée de la concentration de l'adsorbat en solution et de celle à la surface du solide.

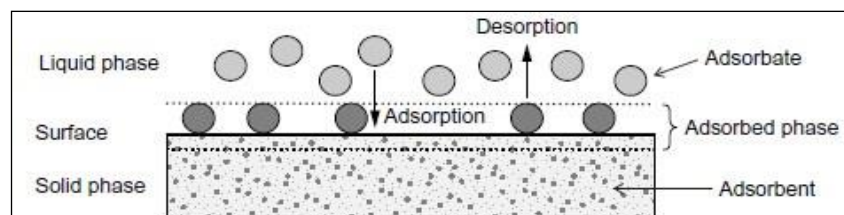


Figure I.1:Processus d'adsorption[3].

I.3.DESCRPTION DU MECANISME D'ADSORPTION

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

- 1 ère étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection) ;
- 2eme étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant ;
- 3eme étape la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration ;

- 4eme étape : l'adsorption dans un micropore[4].

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un solide est donné par la figure suivante :

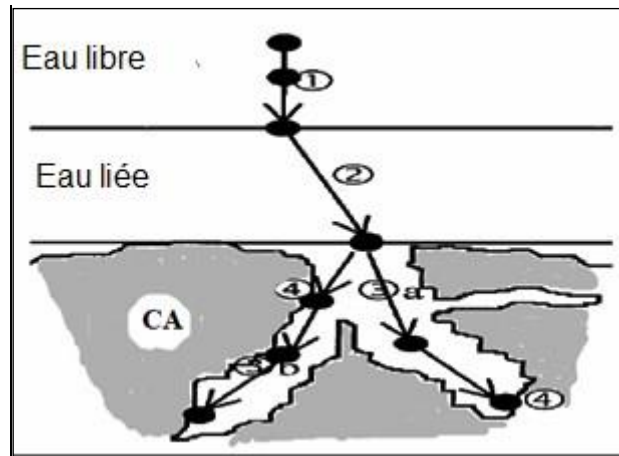


Figure I.2: Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption[5].

I.4.TYPES D'ADSORPTION

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption fluide-solide s'effectue à pression et température constantes ; il lui correspond en général une diminution d'enthalpie : elle s'accompagne d'un certain dégagement de chaleur (l'énergie d'adsorption). La valeur variable de cette énergie a amené à distinguer deux formes tout à fait différentes d'adsorption[6].

I.4.1. Adsorption physique

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. L'adsorption physique, peu énergétique, s'observe principalement aux basses températures, et aboutit à un équilibre réversible rapidement établi.

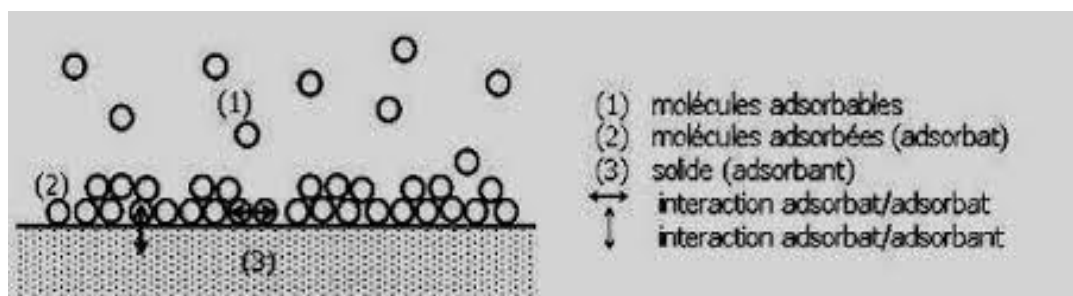


Figure I.3: Schéma de l'adsorption physique[7].

I.4.2. Adsorption chimique :

Ce type résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- un équilibre lent à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieures à l'adsorption physique.
- la non-réversibilité.
- une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats (propriété utilisée par la catalyse hétérogène)[6].

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

Toutefois, il existe un certain nombre de critères permettant de savoir si les molécules fixées sur une surface le sont physiquement ou chimiquement. Notons principalement que :

- ❖ Lors de l'adsorption physique, la chaleur mise en jeu est du même ordre de grandeur que celle de la liquéfaction des molécules adsorbées, tandis que lors de la chimisorption, la chaleur est voisine de celle de la réaction chimique correspondante ;
- ❖ L'adsorption physique, comme la condensation, est un phénomène général, et survient avec n'importe quel système gaz-solide à conditions que les conditions de température et de pression soient appropriées. Cependant, la chimisorption n'a lieu que si l'adsorbat est susceptible de former une liaison chimique avec les atomes de la surface[7].

Le tableau I.1 résume les différences entre les deux types d'adsorption

Tableau I.1 : Différences entre adsorption physique et chimique :

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 K cal / mol environ	10 k cal / mol environ
Liaisons	Physiques : van der waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

I.4.2.1. Persorption

Elle constitue un cas particulier de l'adsorption chimique. Certaines molécules d'une substance sont retenues dans les canaux du réseau cristallographique de l'adsorbant jouant ainsi le rôle d'un tamis moléculaire. Par exemple, les aluminosilicates qui retiennent par persorption l'eau, le méthanol, etc... [6].

I.5. FACTEURS INFLUENÇANT D'ADSORPTION

Le phénomène d'adsorption liquide-solide s'effectue selon un partage du soluté entre l'adsorbant et la solution, et dépend donc des caractéristiques des trois composantes du système (adsorbat, adsorbant, solution), dans lequel le solvant (l'eau en général) et le soluté entrent en compétition les conditions (PH, la température, nature de l'adsorbant, influence de l'adsorbat) sont les facteurs majeurs qui influencent et gouvernent les propriétés d'adsorption [8].

I.5.1. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette

propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [9]. Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption. Les propriétés électrocinétiques d'un matériau dépendent également du pH. Ainsi, pour des pH acides, le matériau se charge positivement et dans ce cas, l'adsorption d'une substance anionique devient facile. Au contraire, en milieu basique le solide se charge négativement ce qui favorise la fixation des espèces cationiques.

I.5.2. Influence de la température sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant la température à laquelle se déroule l'adsorption.

De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques [9].

I.5.3. Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption

On peut classer les adsorbants en :

- Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires
(Exemple du charbon, du graphite, talc etc....)
- Adsorbant polaire, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés parmi ces adsorbants polaires, on cite les silicagel et les argiles diverses [10].

I.5.4. Influence de l'adsorbat sur l'adsorption

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi : Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

L'introduction dans les composés du groupe hydroxyde, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [10].

I.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION [11-12]

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. Plusieurs auteurs, dont Giles et al., ont proposé une classification, des isothermes de sorption, basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les études de Limousin

et alprésentent une synthèse plus ou moinsdétaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Figure I.4) :

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption decomposés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

- La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée.C'est le cas d'un soluté exhibant une forte affinité pour le solide.

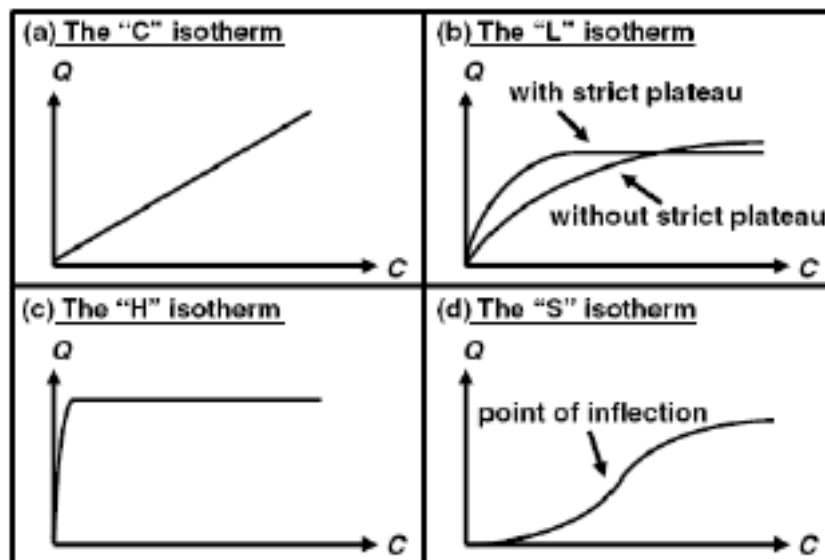


Figure I.4 : Les quatre types d'isothermes(d'après Giles et al)

✓ Isothermes de type L :

Les isothermes de la classe L, à faible concentration de l'adsorbat en solution, présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.La forme convexe de l'isothermesuggère une saturation progressive du solide.Quand C_e (la concentration restante à l'équilibre) tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

✓ Isothermes de type H :

La partie initiale de cette isotherme est presque verticale. La quantité adsorbée apparaît importante à faible concentrations du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse.

✓ Isothermes de type C :

La forme « C » est une droite passant par l'origine, ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ce type d'isotherme est obtenu lorsque les molécules de soluté sont capables de modifier la texture de l'adsorbat en ouvrant des pores. Ce qui conduit à la création de sites au cours de l'adsorption.

✓ Isothermes de type S:

Les isothermes de cette classe présentent un point d'inflexion. L'augmentation de la concentration du soluté conduit à l'augmentation de l'adsorption de la molécule adsorbée. Ce type révèle l'existence d'un effet synergique coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes entre les molécules de soluté. L'isotherme de type S est rencontré quand le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [13].

I.7. LES ADSORBANTS

Les adsorbants utilisés dans l'industrie ont généralement des surfaces spécifiques (surface par unité de masse) supérieures à $600 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . Ces adsorbants sont microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Se sont soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans l'industrie sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolithes se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme[1].

I.7.1. Charbon actif

Disponible en poudre CAP ou en grains CAG, le charbon actif est obtenu par traitement spécial (pyrolyse) de charbons naturels (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de coco carbonisé). Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores (< 2 nm) aux mésopores (2 à 50 nm) et aux macropores (> 50 nm). Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures[1].

Les principales caractéristiques physiques des charbons actifs sont données dans le tableau I.2.



Figure I.5: Formes du charbon actif.

I.7.2. Les zéolithes

Ces matériaux existent à l'état naturel mais la plupart des applications industrielles utilisent des zéolithes synthétiques. Ces dernières sont en nombre de 176 structures comparativement aux zéolithes naturelles dont le nombre reste faible. Les zéolithes sont des

aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des motifs réguliers grâce à des atomes d'oxygène mis en commun. Cela forme des super-réseaux cristallins contenant des pores de tailles moléculaires, formés entre des fenêtres, dans lesquels les molécules étrangères peuvent pénétrer[1]. Les zéolithes synthétiques constituent une classe importante de matériaux solides largement utilisés comme catalyseurs ou adsorbants dans diverses réactions chimiques.



Figure I.6 : Forme de zéolithe

I.7.3. Gel de silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools.

Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel, etc...[1].

Les principales caractéristiques physiques des gels de silice sont données dans le tableau I.2.

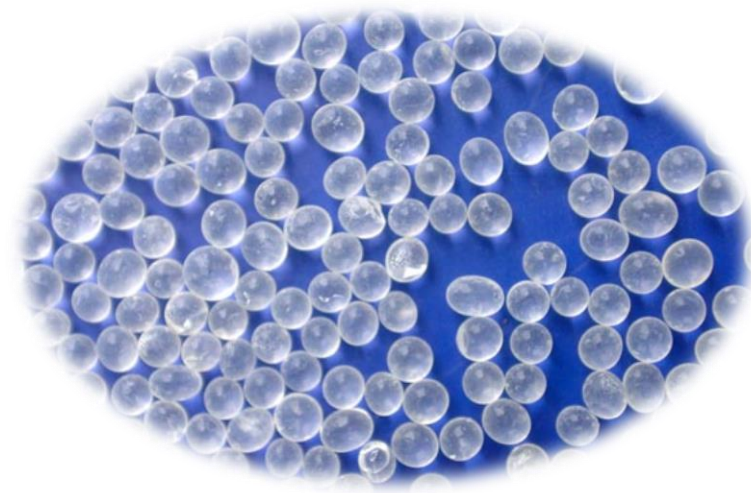


Figure I.7 : Forme de gel de silice.

I.7.4. Alumines activées

Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Les principales caractéristiques physiques des alumines activées sont données dans le tableau I.2. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage. Elles peuvent également être utilisées pour éliminer certaines substances indésirables de l'eau (arsenic, cuivre...)[1].



Figure I.8 : Forme d'alumines activées.

I.7.5. Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux[1]. Leurs principales caractéristiques physiques sont données dans le tableau I.2.



Figure I.9 : Forme d'adsorbants à base de polymères.

I.7.6. Matériaux organométalliques poreux (MOF)

Depuis la fin des années 1980, de nouveaux types d'adsorbants sont apparus, constitués d'ions métalliques liés par des ligands organiques et formant des réseaux polymériques. Ces nouveaux matériaux organiques/inorganiques, appelés les **MOF** (*Metal-Organic-Frameworks*) semblent promis à un bel avenir. L'utilisation des ligands organiques carboxyliques pour réunir des ions métalliques permet la formation d'un réseau cristallin ordonné, très stable avec une porosité et une surface spécifique très importantes. Le choix varié de ligands organiques et d'ions métalliques permet d'obtenir d'importantes diversités de topologies [1].

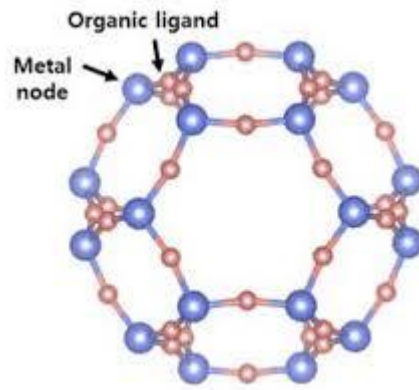


Figure I.10 : Forme de MOF.

I.7.7. Les Argiles

Le terme " Argile" dérive selon les grecs des "Argos" qui signifie matière blanche. L'argile est un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose. Le terme "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$). Ces minéraux argileux sont responsables des propriétés de l'argile telle que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption. L'argile brute est un mélange de minéraux argileux (kaolinite, montmorillonite...) et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse (quartz, cristobalite, dolomite, calcite, ...)[13]. Les argiles sont utilisées comme adsorbants en phase aqueuse pour l'élimination des matières organiques et des métaux lourds dans les eaux résiduaires des industries [14].



Figure I.11: Forme de l'argile.

I.7.8. La dolomie[15]

Une dolomie est une roche sédimentaire formée principalement par la minérale dolomite($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), il s'agit d'un double carbonate de calcium et de magnésium. Elle existe en gisements fort importants et constitue parfois des montagnes entières. Cette roche est également connue sous le nom de pierre à chaux dolomitique ou magnésienne. Elle contient principalement le minéral « dolomite », mais aussi souvent d'autres substances, telles que la calcite, le quartz, les carbonates, les oxydes comme celui du fer, et matière argileuse.

La dolomite, du nom du minéralogiste français Deodat Guy Dolomieu, est un minéral cristallisant dans le système rhomboédrique. Sa formule, $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$, correspond à un rapport molaire $\text{Ca/Mg}=1$; soit un rapport pondéral $\text{Ca/Mg}=1,648$. La dolomite est une pierre à chaux de magnésium. Elle contient 47,8% de CO_2 (dioxyde de carbone), 30,4% de CaO (chaux) et 21,8% de MgO (oxyde de magnésium).



Figure I.12 : formes de dolomie

I.7.8.1. Propriétés structurales

Les propriétés structurales de la dolomie sont les suivantes [16]:

- Système cristallin Rhomboédrique
- Groupe d'espace : $R\bar{3}$
- $\alpha = \beta = 90,0^\circ$, $\gamma = 120,0^\circ$
- $Z = 3$
- groupe ponctuel : $\bar{3}$
- les unités de la maille élémentaire:

$$a = b = 4,8016 \text{ \AA} ; c = 16,015 \text{ \AA} \quad \text{rapport } a : c = 1 : 3,329$$

$V = 320,24 \text{ \AA}^3$ volume molaire :
 $64,293 \text{ cm}^3$

• densité : 2,86

• positions atomiques

	x	y	z
Ca	0,0000	0,0000	0,0000
Mg	0,0000	0,0000	0,5000
C	0,0000	0,0000	0,2429
O	0,2481	-0,0347	0,2440

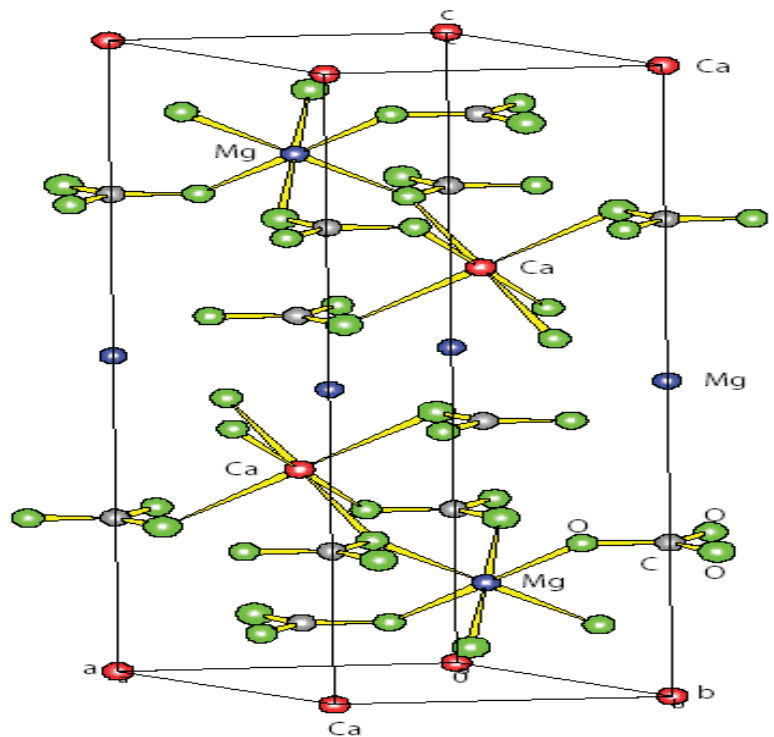


Figure I.13 : Représentation schématique de la dolomite.

I.7.8.2. Application de la dolomie

Elle se présente principalement comme un minéral sédimentaire. La dolomie naturelle trouve son emploi dans différents domaines : industriel, agricole et génie civil. Elle a fait l'objet de nombreuses recherches dans plusieurs applications chimiques. Elle a été utilisée pour l'adsorption des composés de méthyle carboxylique cellulose (CMC) [17], de dioxyde de soufre [18] et des colorants [19]. La dolomie a servi également à la récupération des huiles industrielles [20], à l'élimination des polluants des eaux usées [21] ainsi que du plomb à partir de sols naturels [22] et des solutions aqueuses [23]. Elle a mis en évidence un pouvoir catalytique très important, lors de l'obtention du méthanol à partir de dioxyde de carbone et de l'hydrogène gazeux [24]. Elle a servi également au cracking catalytique de naphthalène [25].

Tableau I.2 : Principales caractéristiques des adsorbants

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Charbons actifs	400 à 2 500	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	500 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700
MOF	160 à 8 000	0,3 à 4	0,5 à 0,9	130 à 500

Extrait de : L. SUN, F. MEUNIER, et coll., *Adsorption*, réf. J2730, Techniques de l'Ingénieur (2016).

I.8. AVANTAGES ET APPLICATIONS D'ADSORPTION

L'adsorption est un procédé de séparation largement utilisé en raison de plusieurs avantages technologiques, économiques et environnementaux associés, notamment, un faible investissement, une grande flexibilité de conception, une facilité d'utilisation et une tolérance élevée à la toxicité, la disponibilité en abondance, une bonne efficacité et le respect de l'environnement[26]. Parmi les applications, on cite :

- la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène) ;
- le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- le raffinage des produits pétroliers ;
- la catalyse ;
- la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- la récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- la décoloration des liquides ;

– la chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) ;

–les traitements des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants (pesticides, solvants chlorés, composés soufrés, odeurs, COV, métaux lourds...)[27].

I.9. INCONVENIENTS DES METHODES DE TRAITEMENT DE L'EAU [28]

Les inconvénients des autres méthodes de traitement de l'eau qui rivalisent avec l'adsorption sont résumés dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Inconvénients des autres procédés de traitement de l'eau par rapport à l'adsorption .

Traitement de l'eau	Désavantages
Traitement ultraviolet	Cher, inactivé par la turbidité et la turbidité de l'eau sans effet résiduel
Distillation	Cela nécessite une grande quantité d'énergie et la plupart des contaminants restent. Les polluants dont le point d'ébullition est supérieur à 100 ° C ne peuvent pas être éliminés
Osmose inverse	L'énergie est nécessaire. Rendre l'eau acide avec des débits lents. Il ne peut pas éliminer les composés organiques volatils, les produits chimiques, le chlore, les chloro-amines et les produits pharmaceutiques rendant l'eau déminéralisée insalubre.
Nanofiltration	Cela implique un coût énergétique élevé avec un prétraitement requis. Il a une rétention limitée pour les sels, les ions monovalents ainsi que pour la durée de vie. C'est plus cher que l'osmose inverse
Ultrafiltration	Il implique des coûts énergétiques élevés, difficile à nettoyer et ne peut pas éliminer les substances inorganiques dissoutes
Microfiltration	Il nécessite un nettoyage régulier avec un grave encrassement de la membrane

Traitement de l'eau	Désavantages
Transformation chimique	Il nécessite un excès de réactifs et produit un mélange de mauvaise qualité qui ne peut pas être rejeté dans l'environnement.
Coagulation et floculation	C'est un processus très complexe et moins efficace qui nécessite des additifs alcalins pour atteindre un pH optimal
Traitement biologique	Ceci est difficile à contrôler et prend du temps. Il est également sensible aux microorganismes et aux facteurs environnementaux

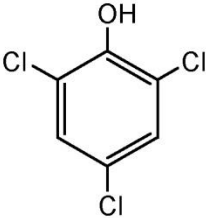
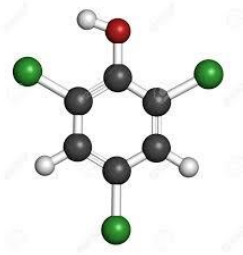
I.10. LE TRICHLOROPHENOL

I.10.1. Définition

Le 2,4,6-trichlorophénol (TCP) est l'un des dérivés phénoliques, il contient trois atomes de chlore (en position 2,4 et 6) liés au cycle phénol. On le trouve normalement dans les eaux usées industrielles telles que : peintures, produits pharmaceutiques, pesticides, industries du bois, des pâtes et papiers et des procédés de désinfection de l'eau[29].

I.10.2. Propriétés physicochimiques

Tableau I.4 : Caractéristiques physicochimiques du TCP[30-31]

Substance chimique	Trichlorophénol $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$
	 
Synonymes	Phenol, 2,4,6-trichloro 2,4,6-TCP
Forme physique (*)	Solide sous forme de cristaux, grains ou de paillettes
Masse molaire	197,45 g/mol
Point d'ébullition	244,5-246°C
Point de fusion	69,5°C
Pression de vapeur	1,1-1,3 1,2 à 25 °C
Densité	D_{4}^{25} : 1,675
- solide	
- vapeur (par rapport à l'air)	6,81
Solubilité dans l'eau (mg/L)	800 à 25°C

(*) Dans les conditions ambiantes habituelles

I.10.3. Principe de production [30]

Le 2,4,6-trichlorophénol est obtenu par l'action directe du chlore sur le phénol à 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.10.4. Utilisations

Le 2, 4,6-trichlorophénol (2,4,6-TCP) est l'un des composés du chlorophénol largement utilisés dans diverses formulations comme herbicides, fongicides, bactéricides, défoliants, germicides et conservateurs de la colle, ainsi que dans la fabrication de colorants, de plastiques et autres industries organochimiques [32].

Le 2,4,6-TCP est plus précisément employé comme agent de protection du bois, en intervenant en tant que fongicide, et est un antiseptique plus puissant que le phénol. Il a aussi été employé comme traitement anti-mildiou. Il sert également d'intermédiaire de synthèse dans la fabrication de substances phytosanitaires, du pentachlorophénol, du 2,3,4,6-tétrachlorophénol et de leurs sels de sodium [30].

I.10.5. Principales sources d'exposition [30]

La majeure partie ($\cong 85\%$) de 2,4,6-TCP est retrouvée dans les eaux de surfaces. Le lessivage des bois traités et des sols agricoles (pesticides) est en partie responsable de cette pollution. Le 2,4,6-TCP est présent dans les effluents des industries de production du fer, de l'acier, des composants électriques, des équipements photographiques, des produits pharmaceutiques des produits organiques, des matières plastiques et du papier. Le traitement de l'eau par le chlore peut également induire sa formation.

I.10.6. Toxicité

Ce produit est absorbé par les voies respiratoires, la peau et les voies digestives. Son inhalation chronique chez l'humain a été associée à des effets respiratoires tels que la toux, la bronchite chronique, l'altération de la fonction pulmonaire et des lésions pulmonaires. Le 2,4,6-TCP agit sur la membrane mitochondriale et empêche la croissance des cellules. L'Europe a classé ce produit comme préoccupant pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles. L'agence de protection environnementale américaine (USEPA) l'a

classé probablement cancérigène pour l'homme, en raison de preuves suffisantes chez l'animal. La DL50(dose létale médiane, 50%) de TCP est de 820 mg / kg pour le rat. En particulier, il est extrêmement toxique pour les organismes aquatiques et entraîne des effets à long terme pour la CL50 (concentration létale à 50%) de 2,26 mg L-1(96 h) pour les poisson[33].

Les concentrations limites admises dans les différents milieux sont regroupées dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : Concentration limite du TCP dans les différents milieux[30].

Milieu	Concentration
Air	0,5ng/m ³
Eau	
Eaux de surface :	
-eaux douces	< 10ng/L
-eau de mer	< 1 ng/L
Sédiments de rivière	< 0,1 µg/L

I.11. CONCLUSION

Le 2,4,6 trichlorophénol (TCP) est une substance chimique qui a été classé, par plusieurs organisations gouvernementales pour la défense environnementale, comme produit carcinogène. Ces substances chimiques entrent dans une vaste gamme d'applications et sont utilisées par les consommateurs tels que les pesticides. Étant donné qu'il est carcinogène, il conviendrait de réduire l'exposition humaine à cette substance. Il est donc nécessaire de trouver le moyen de l'éliminer. Un certain nombre de travaux ont porté sur leur élimination par oxydation ou adsorption notamment sur charbon actif.

Dans cet ordre d'idées, pour le travail expérimental, nous nous proposons, de récupérer le TCP par une dolomie modifiée thermiquement. A notre connaissance, il n'existe aucune étude ayant trait à l'emploi de la dolomie comme adsorbant dans l'élimination du trichlorophénol.

II.1. INTRODUCTION

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser la dolomie en vue de récupérer le trichlorophénol à partir de la phase aqueuse. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique et thermodynamique. La dolomie ayant servi à réaliser ce travail, a été traitée thermiquement au préalable.

II.2. Traitement thermique de la dolomie

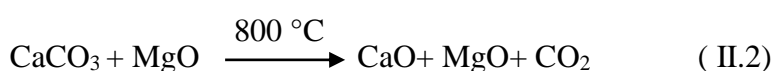
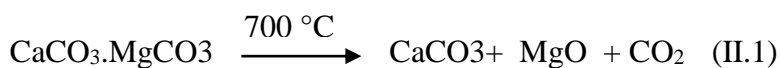
La dolomie utilisée dans ce travail provient du gisement de Djebel Teiouelet, Ain M'lila, situé dans la région de Oum El Bouaghi. Sa composition chimique est regroupée dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Composition chimique de la dolomie brute

Constituants	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P. F
Pourcentage (%)	31,18	21,05	0,02	0,01	0,01	0,002	46,50

D'après le tableau II.1, la dolomie est constituée principalement de la chaux et de la magnésie. La perte au feu, symbolisée par P.F., représente essentiellement le dioxyde de carbone associé à CaO et MgO. La valeur trouvée est de 46,5%, soit environ la moitié de la composition chimique globale. Le pourcentage d'impuretés est insignifiant car il est inférieur à 1%.

La dolomie de Djebel Teiouelet a été calcinée, à l'air libre, entre 450 °C et 1000 °C, par pas d'environ 50 °C. Chaque traitement nécessite une durée de 2 heures [34,35], la vitesse de chauffe étant de 10 °C/min. Le traitement thermique conduit à la décomposition de la dolomie à partir de 700 °C, selon les deux réactions suivantes :



Le départ consécutif de CO₂ associé à MgCO₃ et CaCO₃, libère de l'espace, de sorte à promouvoir une certaine porosité et, de ce fait, entraîner une augmentation de la capacité de rétention. Pour cette étude, nous nous sommes contentées de l'échantillon traité à 800°C.

II.3 Récupération du trichlorophénol

II.3.1 Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostat, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 ml de solution de trichlorophénol à pH = 5,6 et à la concentration désirée. Wang et al ont obtenu la meilleure capacité d'adsorption de trichlorophénol à pH =5 [36]. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. L'équilibre est atteint au bout de 2 heures. Par la suite, le mélange est filtré. La quantité de trichlorophénol adsorbée est déterminée par spectrophotométrie ultraviolet. Le tableau II.2 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (\text{II.3})$$

Où

C_i : Concentration initiale du trichlorophénol (mg/L)

C_e : Concentration du trichlorophénol à l'équilibre (mg/L)

V: Volume de la solution (L)

M: Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t , respectivement, avec:

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

Tableau II.2: Conditions opératoires considérées

1 / Cinétique				
Temps de contact (mn)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
5	100	1	5,6	25 40 55
10				
15				
30				
60				
120				
240				
2 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	40	1	5,6	25 40 55
	60			
	80			
	100			
	200			
	300			
	400			
Les adsorbants sont : Dolomie brute : Dbrute Dolomie traitée thermiquement à 800°C :D800				

II.3.2. Obtention de la courbe d'étalonnage

Afin d'établir la courbe d'étalonnage, il fallait tout d'abord déterminer la longueur d'onde maximale du trichlorophénol. A cet effet, nous avons effectué un balayage de longueur d'ondes de 200 à 400 nm. Le spectre d'absorption, $A = f(\lambda)$, obtenu est représenté sur la figure II.1.

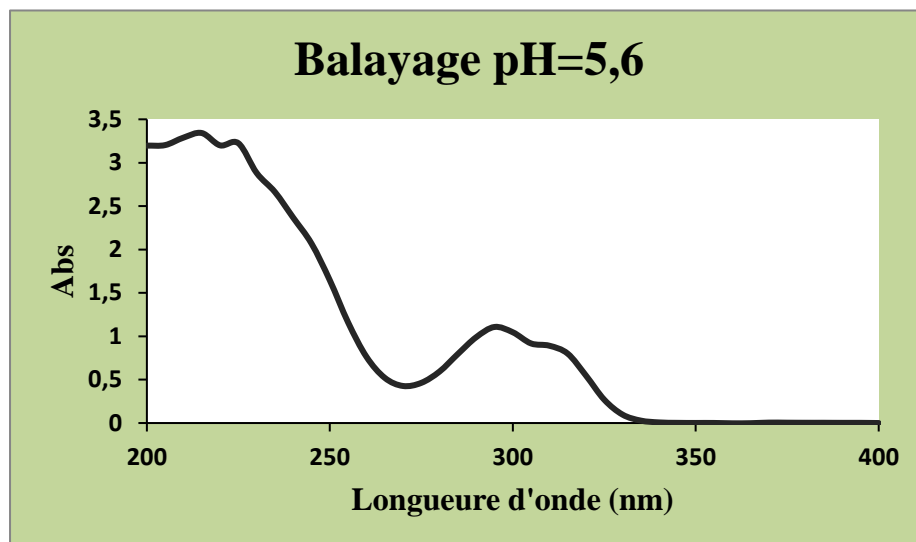


Figure II.1: Spectre d'absorption du trichlorophénol

L'analyse par spectrophotométrie UV a révélé l'existence de 3 bandes d'absorption, caractéristiques du trichlorophénol. La première se situe à 215 nm, la seconde à 225 nm et la troisième à 295 nm.

Afin d'établir la courbe d'étalonnage, nous avons considéré les solutions étalons: 20, 30, 40, 50, 60 et 80 mg/L. Le dosage du TCP a été effectué à $\lambda = 295$ nm, le tracé obtenu est représenté sur la figure II.2.

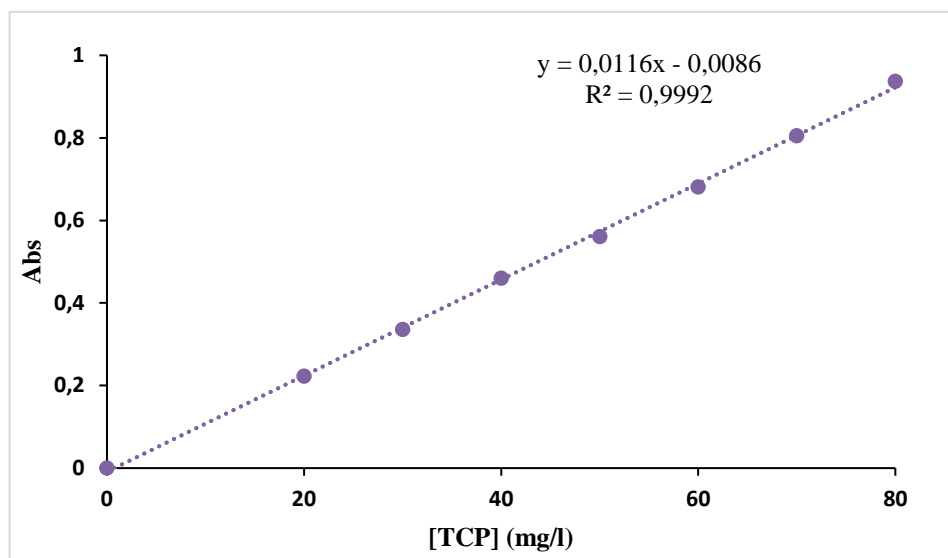


Figure II.2: Courbe d'étalonnage de trichlorophénol à 295 nm.

L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 80 mg/L, avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,999.

II.3.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [37]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbant et de l'interaction adsorbant-adsorbant [38].

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure II.3 L'adsorption du trichlorophénol est très rapide au cours des dix premières minutes, pour D800 à différentes températures. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de deux heures de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant la fixation du trichlorophénol par différents matériaux, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [39-40].

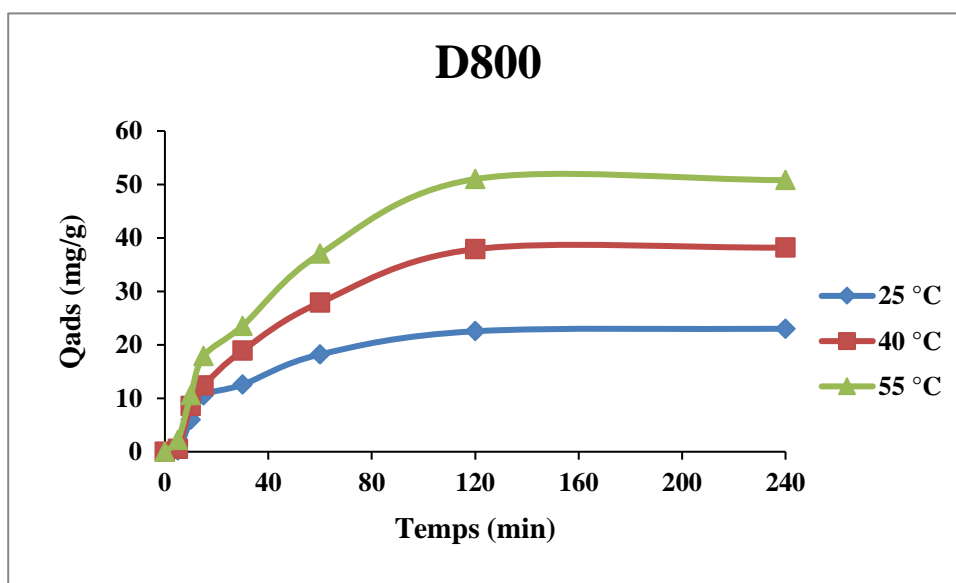


Figure II.3: Cinétique d'adsorption de TCP par D800 à différentes températures : $[TCP]_0 = 100$ mg/L et pH = 5,6

On remarque que la meilleure température pour atteindre une quantité d'adsorption maximale est 55°C pour notre échantillon.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, plusieurs modèles cinétiques sont mis à contribution.

II.3.3.1 Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [41] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , soit:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.5})$$

où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation II.3 peut être intégrée comme suit:

$$\text{Ln} (Q_e - Q_t) = \text{Ln}Q_e - k_1 .t \quad (\text{II.6})$$

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

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

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

t : Temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\text{Ln} (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-k_1$. L'application du modèle est illustrée sur la figure II.4 ; les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.3.

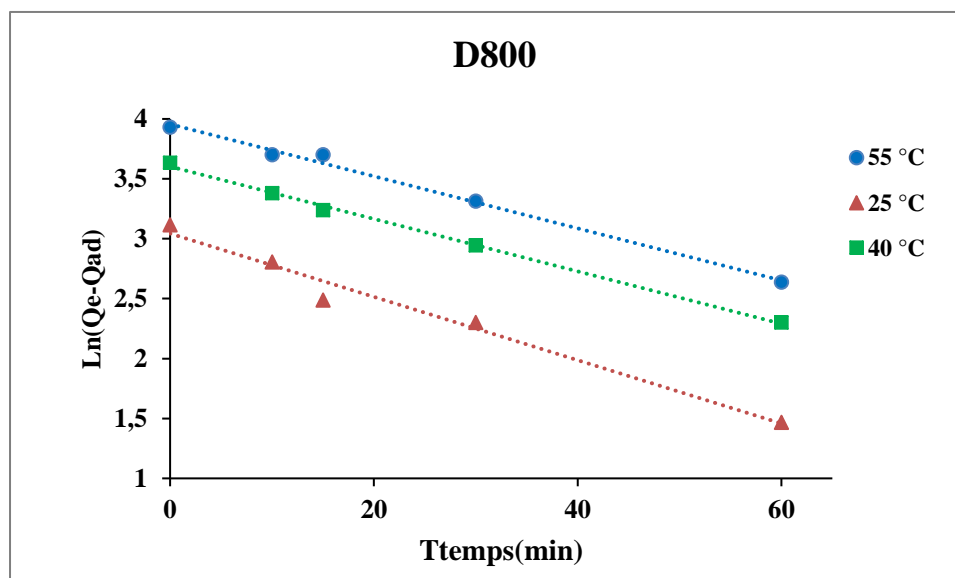


Figure II.4 : Evolution de $\text{Ln} (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps à différentes températures

Tableau II.3: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre

Adsorbant		Modèle de pseudo-premier ordre				
		$Q_{eexp}(mg/g)$	$Q_{ecal}(mg/g)$	$K_1(min^{-1})$	R^2	Equation linéaire
D800	25°C	22,54	22,17	0,0622	0,967	$y = -0,027x + 3,099$
	40°C	37,89	38,05	0,0521	0,988	$y = -0,0226x + 3,639$
	55°C	51	53,19	0,0509	0,991	$y = -0,0221x + 3,973$

Les tracés de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps sont linéaires avec un coefficient de détermination $> 0,96$. D'après le tableau, les valeurs des quantités expérimentale et calculée sont presque identiques. Ce résultat montre que la cinétique d'adsorption de trichlorophénol suit convenablement le modèle de pseudo-ordre 1. Ce modèle a été également appliqué dans l'adsorption de trichlorophénol par une bentonite modifiée [42].

II.3.3.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [43] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$dQ_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (II.7)$$

En intégrant l'équation II.5 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (II.8)$$

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

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

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

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t (figure II.5). Les paramètres sont présentés dans le tableau II.4.

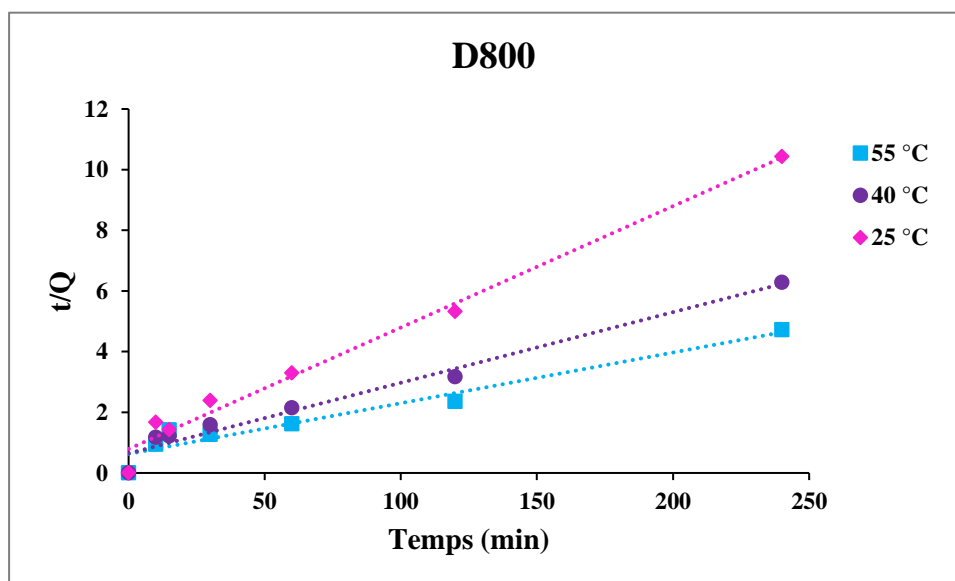


Figure II.5 : Evolution de t/Q_t en fonction du temps et de la température

Tableau II.4: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre

Adsorbant		Modèle de pseudo-second ordre					
		$Q_{exp}(mg/g)$	$Q_{ecal}(mg/g)$	$h(mg/g.min^{0.5})$	$K_2(min^{-1})$	R^2	Equation linéaire
D800	25°C	22,54	25	1,26875	0,00203	0,985	$y = 0,04x + 0,789$
	40°C	37,89	43,48	1,5502	0,00082	0,972	$y = 0,023x + 0,645$
	55°C	51	58,82	1,58804	0,000459	0,938	$y = 0,017x + 0,630$

Nous remarquons que les différents tracés sont linéaires (figure II.5) avec un coefficient de détermination R^2 supérieur à 0,94. Malgré qu'il y ait une légère différence entre les quantités calculée et expérimentale, nous pouvons dire que le modèle de pseudo-second ordre s'applique aussi. En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h , le solide D-800, adsorbe très rapidement à 55 °C. Cette vitesse est environ 1,25 fois plus grande, comparativement à 25 °C. De nombreux auteurs ont montré que l'adsorption de trichlorophénol suit le modèle de pseudo premier et second ordre [44-45].

II.3.3.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, 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 les pores, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [46] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organique dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse. Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent 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 [47] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation:

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

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

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

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la figure II.6 et dans le tableau II.5.

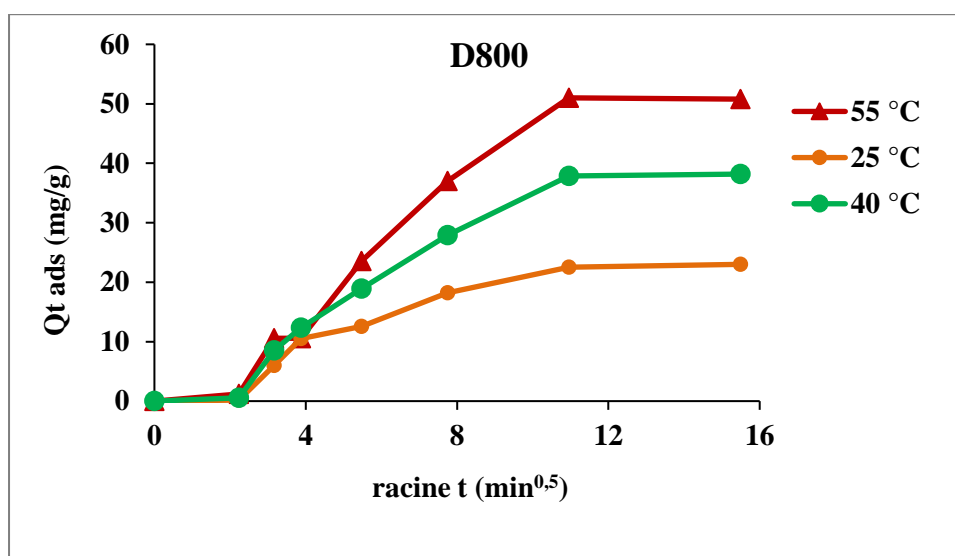


Figure II.6: Evolution de la quantité adsorbée en fonction de racine t

Les tracés de la courbe: $Q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant.

Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre: la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution. Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau II.6 sont $\geq 0,91$. 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.

Tableau II.5: Paramètres cinétiques de la diffusion intraparticulaire

Adsorbant		Modèle diffusion intra-particulaire				
		Q _{eexp} (mg/g)	K _{id} (mg/g.mi n)	l (mg/g)	R ²	Equation linéaire
D800	25°C	22,54	1,046	7,54	0,91	y = 1,046 x + 7,54
	40°C	37,89	2,87	7,334	0,92	y = 2,87 x + 7,334
	55°C	51	2,76	9,86	0,93	y = 2,76x + 9,864

L'augmentation de l révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique d'adsorption. Ceci implique que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption.

II.3.3.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit:

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{II.11})$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [48] supposent $\alpha\beta t \gg 1$.

En appliquant les conditions: $Q_t = 0$, à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'équation (II.11) devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.12})$$

Où :

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

α : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

β : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg)

Les coefficients α et β sont calculés à partir du tracé $Q_t=f(\ln t)$.

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une chimisorption active sur une surface d'un solide hétérogène [49]. Les courbes sont représentées sur la figure II.7, tandis que les paramètres α , β et R^2 sont regroupés dans le tableau II.6.

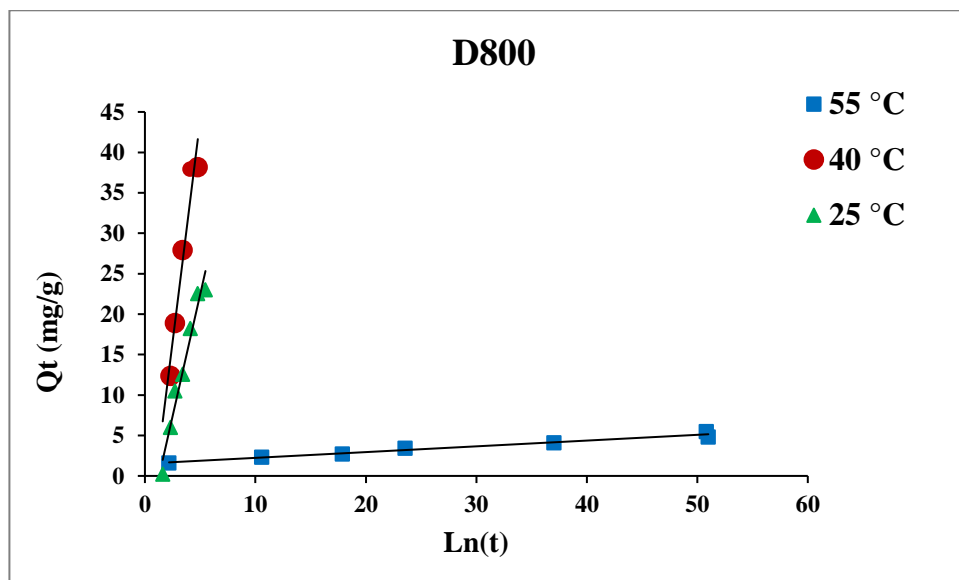


Figure II.7: Application du modèle d'Elovich à l'adsorption de TCP par D800.

Tableau II.6: Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich

Adsorbant		α	β	R^2	Equation linéaire
D800	25°C	0,51	0,166	0,964	$y = 6,031 x - 7,724$
	40°C	1,42	0,09	0,937	$y = 10,981x - 10,93$
	55°C	18,76	14,08	0,973	$y = 0,071 x + 1,52$

Nos résultats montrent que ce modèle décrit convenablement l'adsorption de TCP par D800, car les valeurs du coefficient de détermination sont $\geq 0,94$. L'application de l'équation d'Elovich prouve également qu'il s'agit d'une chimisorption.

Les valeurs de α plus grandes, obtenues pour D800, indiquent une diffusivité plus rapide de molécules de TCP dans leur réseau respectif. En revanche, les faibles valeurs de β , associées à ce matériau, montrent qu'il est difficile de désorber les molécules de ce polluant, à partir d'adsorbants dolomitiques traités 800 °C.

II.3.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du trichlorophénol à 25°C, 40°C et 55°C, par les dolomies brute et traitée à 800 °C, sont représentées sur les figures II.8, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la quantité de TCP restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 2h a été considéré pour la suite des travaux.

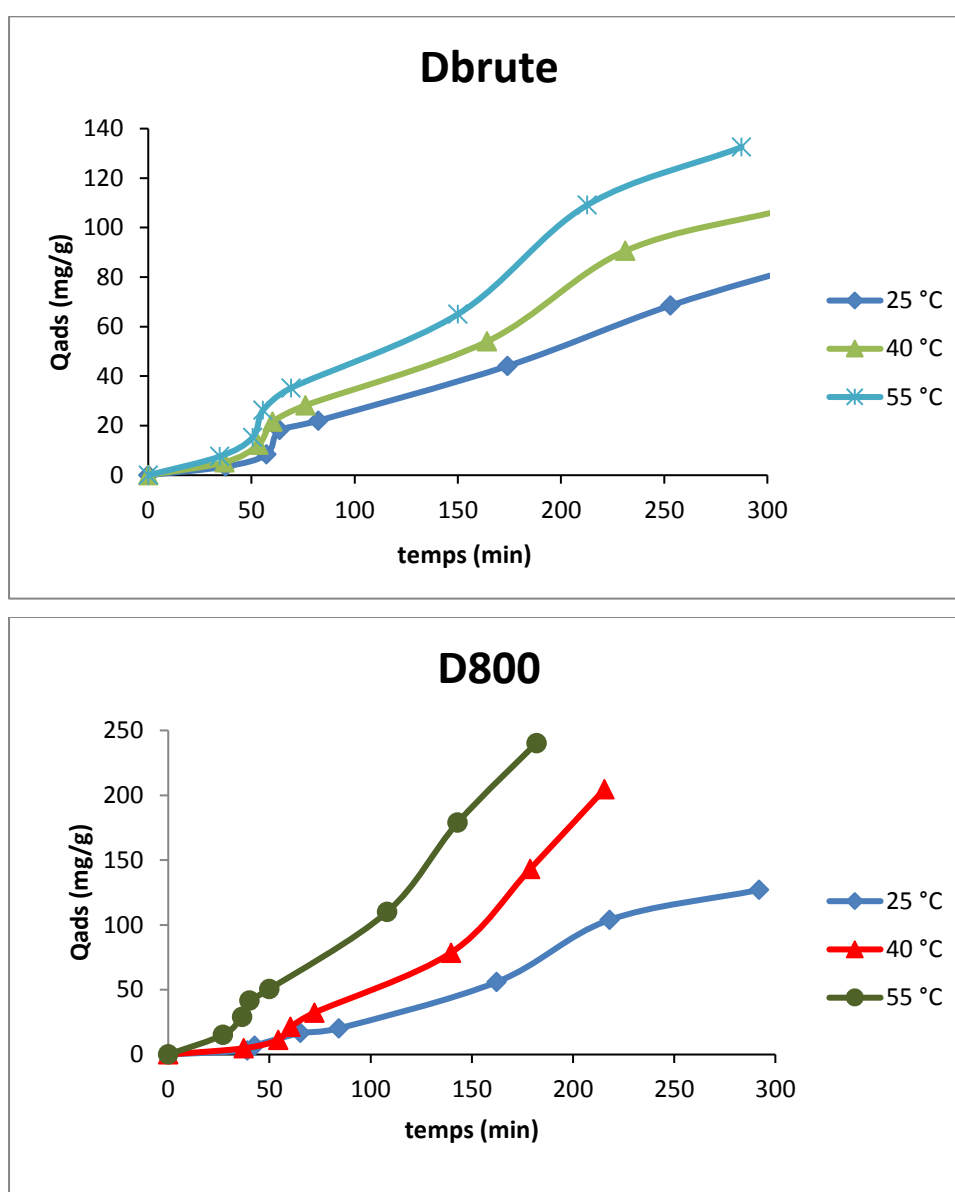


Figure II.8: Isothermes d'adsorption de TCP par Dbrute et D800

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. A titre d'exemple, D800 adsorbe 127 mg/g et 240,23 mg/g à, respectivement, 25°C et 55°C. Une température élevée augmente considérablement l'efficacité de D800.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [50] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type S. Ce type d'isotherme est caractérisé par un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. Ce type d'adsorption est rencontré dans le cas où il se produit l'adsorption des 1ères molécules qui entraînent à leur tour l'adsorption d'autres molécules. Il s'agit d'un effet de synergie coopératif des molécules du soluté. Le de type S s'explique également par la rivalité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

II.3.5. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité de TCP, adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative Dbrute et D800, mesurée à 55°C, est représentée sur la figure II.9.

Nous remarquons que D800 présente la meilleure affinité d'adsorption. Comparativement à Dbrute, la capacité d'adsorption maximale pour D800 est de 1,7 fois.

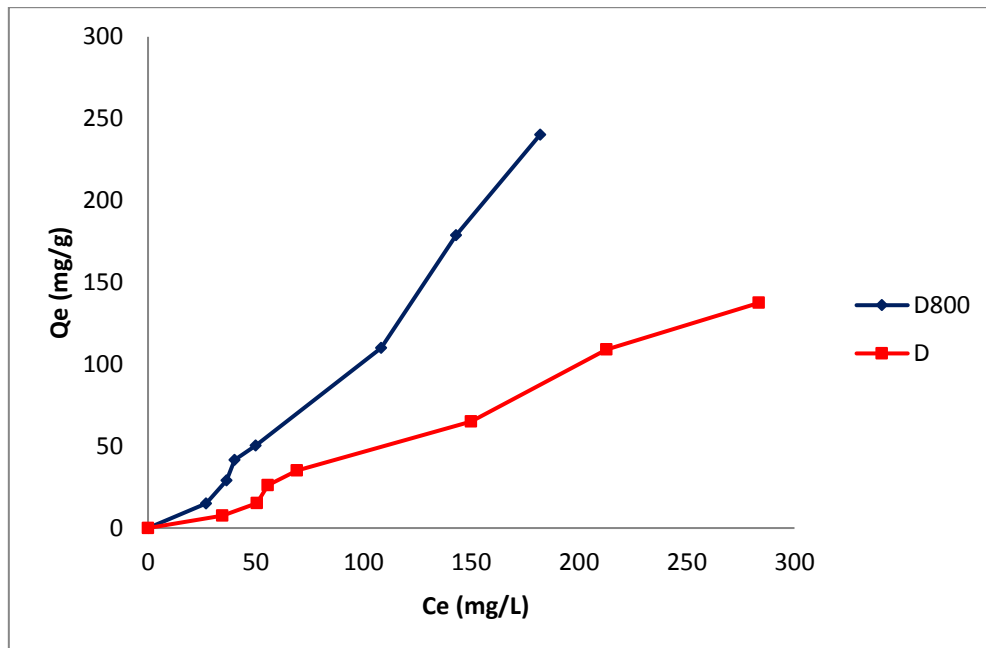


Figure II.9: Affinité d'adsorption du TCP par les solides dolomitiques à 55°C

II.3.6. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

II.3.6.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

II.3.6.2. Isotherme de 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 mono moléculaire, la formule générale suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.13})$$

Avec:

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

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{II.14})$$

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 $1/Q_m \cdot K_L$. Les principaux résultats figurent dans le tableau II.7.

Tableau II.7: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir

Echantillon	T (°C)	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	Erm (%)	Equation lineaire
Dbrute	25	500	0,015	0,433	1667,20	$y = 0,0022 x + 0,130$
	40	434,78	0,013	0,436	906,05	$y = 0,0023 x + 0,180$
	55	416,67	0,002	0,414	84,11	$y = 0,0024 x + 0,249$
D800	25	-38,46	-0,0032	0,459	75,27	$y = -0,026 x + 8,216$
	40	-100	-0,0027	0,114	40,86	$y = -0,010 x + 3,756$
	55	-5000	-0,0002	0,0005	20,05	$y = -0,0002 x + 0,964$

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R^2 , ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne, Erm, est déterminée par la relation suivante:

$$\text{Erm}(\%) = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad (\text{II.15})$$

Avec Q_{exp} : quantité adsorbée expérimentale,

Q_{cal} : quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

On remarque que le modèle de Langmuir ne s'applique pas à l'adsorption du TCP par le Dbrute et D800car le coefficient de détermination, R^2 , est très faible et l'erreur Erm est très élevée.

II.3.6.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites[51]. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confirme son application aux milieux dilués. Bien que empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.16})$$

Avec:

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

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.8.

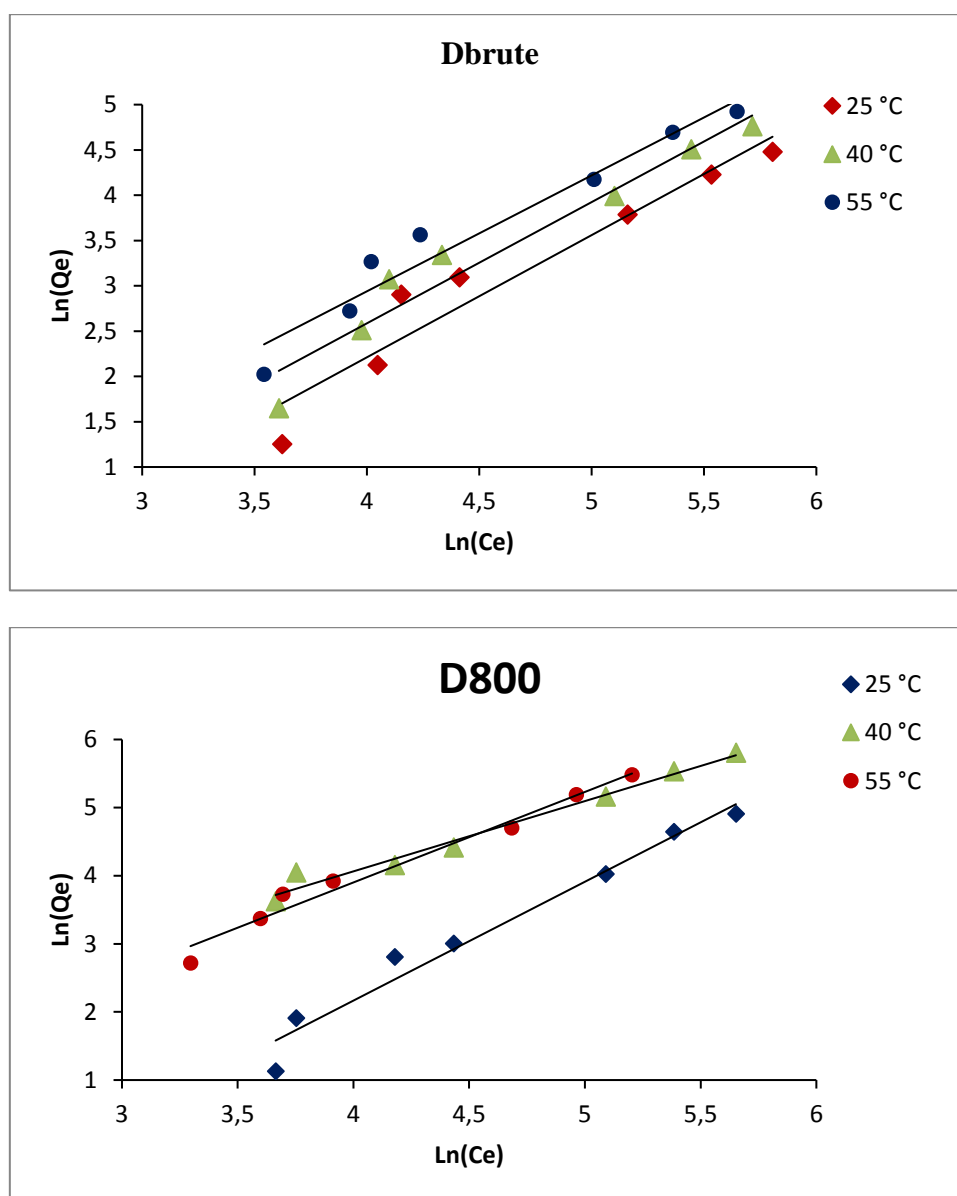


Figure II.10 : Ajustement des données expérimentales de l'adsorption du TCP par les solides dolomitiques par le modèle de Freundlich.

Tableau II.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

Echantillon	T (°C)	Q _{exp} (mg/g)	Q _{calculée} (mg/g)	K _F	n	R ²	Erm(%)	Equation linéaire
Dbrute	25	88	102,64	0,041	0,742	0,925	14,12	y = 1,348x - 3,183
	40	131,785	116,7	0,063	0,747	0,944	11,49	y = 1,338x - 2,766
	55	137,5	154,84	0,782	0,113	0,945	11,20	y = 1,279x - 2,176
D800	25	135	151,32	0,009	0,58	0,965	10,60	y = 1,714x - 4,687
	40	204,5	212,5	0,004	0,49	0,975	3,75	y = 2,025x - 5,516
	55	240,23	244,72	0,244	0,75	0,975	1,83	y = 1,328x - 1,412

D'après le tableau II.8, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère juste. Le coefficient de détermination $R^2 > 0,96$ pour D800. Ce modèle a été appliqué avec succès dans l'adsorption de TCP par le graphène [52].

II.3.7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de l'enthalpie, ΔH , et de l'entropie, 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 qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [53-54].

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van'tHoff:

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.17})$$

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 tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ est représenté sur la figure II.10.

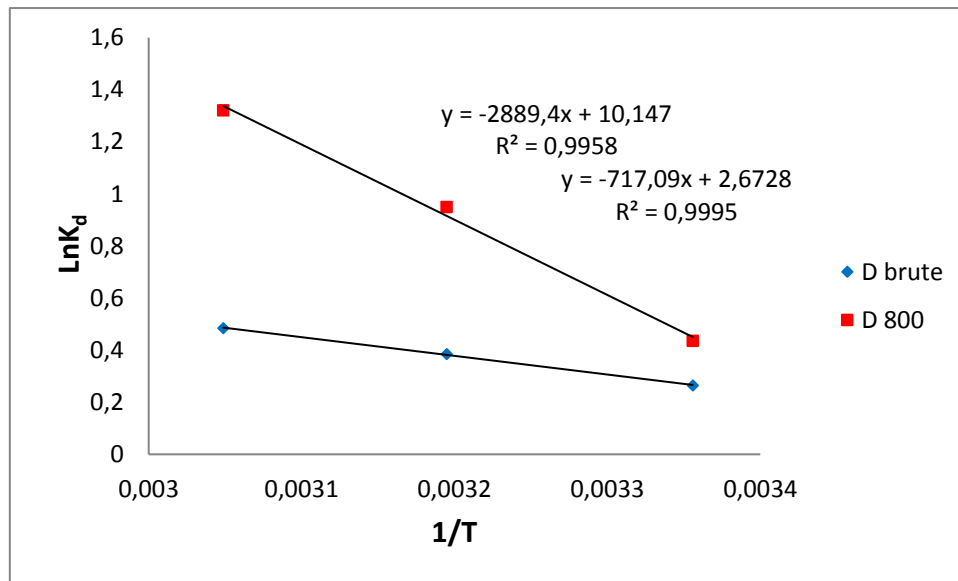


Figure II.11 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.18})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre standard de Gibbs, ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.19})$$

Le tableau II.9 regroupe les grandeurs thermodynamiques, pour les deux échantillons.

Tableau II.9: Grandeurs thermodynamiques

Echantillon	ΔH° (kJmole ⁻¹)	ΔS° (kJmole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
D	5,9611	0,0222	-0,6545	-0,9875	-1,3205
D800	24,019	0,0843	-1,1024	-2,3669	-3,6314

Les résultats obtenus sont fiables, car les coefficients de détermination sont >0,99. Les valeurs négatives de ΔG° montrent qu'il s'agit d'un processus spontané avec une possibilité de chimisorption puisque ΔH° est positive. Ces valeurs diminuent avec la température, ce qui indique qu'une élévation de température accélère le processus d'adsorption qui ne nécessite pas une grande énergie. La plus faible valeur de ΔG° , manifestée par D800 à 55 °C, confirme sa capacité d'adsorption maximale. L'adsorption de TCP par Dbrute et D800 est endothermique car les ΔH° sont positives, Tan et al ont trouvé même résultat dans le cas d'adsorption de ce polluant par charbon actif [55]. De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Les valeurs positives de ΔS° suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. Nos résultats sont confortés par ceux de Cea et al [56].

II.4. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.10 compare la quantité maximale adsorbée par D800 avec d'autres adsorbants [57].

Tableau II.10: Capacités de fixation de trichlorophénol par différents adsorbants reportés dans la bibliographie.

Adsorbant	Modèle isotherme d'équilibre	Capacité d'adsorption (mg g ⁻¹)	Modèle cinétique	Référence
Chitosane chimiquement modifié	Freundlich	375,94	Pseudo-seconde ordre	[58]
Argile activée	Freundlich	123,46	Pseudo-seconde ordre	[59]
Nanotubes d'halloysite de cuivre (II)	Freundlich	217,39	Pseudo-seconde commande	[60]
Montmorillonites fonctionnalisées avec des tensioactifs	Freundlich	306,7-328,9	Pseudo-seconde ordre	[61]
Composés calcinés à base de kaolinite et de biomasse	Langmuir	4,4-14,1	Pseudo-seconde ordre	[62]
D800	/	230,23	Pseudo-premier et second ordre	Cette étude

II.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées à la récupération de 2,4,6, trichlorophénol par D800. Ce dernier est un solide dolomitique issu de la calcination de la dolomie à 800 °C. La dolomie est constituée d'un double carbonate de calcium et de magnésium (CaCO₃MgCO₃). Le traitement thermique conduit au départ de CO₂ associé à Mg et Ca et la formation des oxydes CaO et MgO. L'étude cinétique a montré qu'un temps de 120 minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre et que la cinétique d'adsorption suit parfaitement les

modèles pseudo premier et deuxième ordre. Les résultats relatifs à la diffusion intraparticulaire suggèrent que la fixation de TCP n'est pas seulement contrôlée par la diffusion interne mais également la diffusion externe. Par ailleurs, la quantité adsorbée augmente avec la température qui laisse entendre qu'il pourrait s'agir d'une chimisorption. Cette suggestion a été confirmée par le modèle d'Elovich qui s'applique parfaitement avec $R^2 > 0,94$.

Les isothermes sont de type S d'après la classification de Giles et al. Ce type d'adsorption est rencontré dans le cas où il se produit l'adsorption des 1ères molécules qui entraînent à leur tour l'adsorption d'autres molécules. Il s'agit d'un effet de synergie coopératif des molécules du soluté. Les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente. Elles sont décrites de façon convenable par le modèle de Freundlich. Les valeurs négatives de ΔG° montrent qu'il s'agit d'un processus spontané avec une possibilité de chimisorption. En parallèle, les valeurs de $\Delta H^\circ > 0$ qui suggèrent un processus endothermique.

III.1. INTRODUCTION

La méthode des plans d'expériences est un outil indispensable pour la recherche et le développement industriel. Elle permet de fournir le meilleur protocole expérimental pour modéliser ou prédire une réponse en fonction de facteurs de variabilité, selon un modèle présumé. Si l'expérimentation est aussi ancienne que la science, la planification expérimentale, destinée à optimiser le processus d'obtention des données, ne date cependant que du XXe siècle, [61].

III.2.GENERALITES SUR LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

III.2.1. Terminologie

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée Y , porte le nom de « réponse ». Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées facteurs. On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences.

•Facteur

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général, un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que souvent notée par $+1$). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation (figure III-1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation [62].

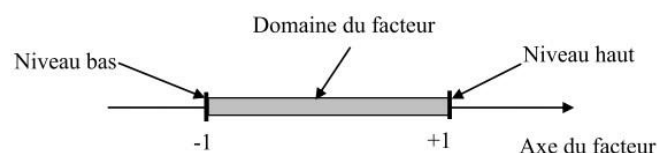


Figure III.1. Domaine de variation du facteur

• Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur A sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand A passe du niveau -1 au niveau +1. Soient y_1 et y_2 ces valeurs (figure III-2).

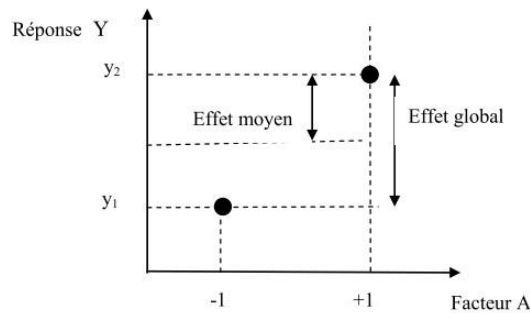


Figure III.2. Effet d'un facteur

Nous distinguons :

- l'effet global $y_2 - y_1$;
- l'effet moyen $(y_2 - y_1)/2$.

• La réponse

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées réponses. Le choix de la réponse ne relève pas de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude que l'on peut définir la ou les bonnes réponses, donc une recherche d'extremum[63].

III.2.2. Surfaces de réponse

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse.

En général, on ne connaît que quelques réponses, celles qui correspondent aux points expérimentaux retenus par l'expérimentateur. On interpole, à l'aide d'un modèle mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse. Les points d'expériences, retenus par la théorie des plans d'expériences, assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface de réponse [63].

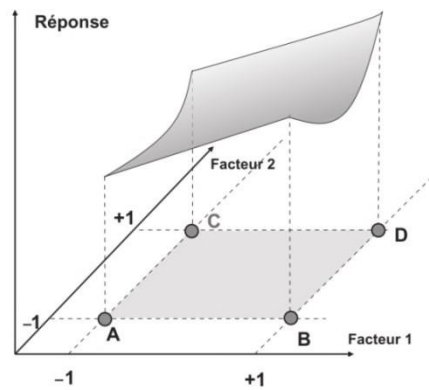


Figure III.3. L'ensemble des réponses qui correspondent à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse.

III.2.3. Modélisation

La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction f telle que :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Où : y est la réponse et x_1, \dots, x_n sont les facteurs. Ce modèle est déterministe (la réponse dépend uniquement des facteurs sans aucune incertitude possible, ce qui revient à ignorer les bruits tels que les erreurs de mesure) et invariant (le comportement n'évolue pas au cours du temps) [62].

III.2.4. Types des plans d'expériences

Il existe de nombreux plans d'expériences classiques adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, les plus utilisés sont [64,65]:

- Plans de criblage : pour trouver les facteurs les plus influents sur une réponse ;
- Plans de modélisation ou plans pour surfaces de réponse: modèles du 1^{er} ou 2^{ème} degré ;
- Plans de mélange : adaptés aux facteurs dépendants ;
- Plans factoriels complets : toutes les combinaisons des niveaux de facteurs sont présentes ;
- Plans factoriels fractionnaires : tous les niveaux, de chaque facteur, sont présents, mais pas toutes les combinaisons possibles de facteurs.

Le choix d'un plan dépend essentiellement de la nature des questions à traiter, du degré de généralités recherché pour les conclusions et des ressources disponibles (matériau expérimental, personnel, contraintes de temps...) [64].

III.2.5. Plans factoriels complets 2^k

Ces plans sont les plus simples à réaliser. Ils consistent à prendre pour chaque facteur deux valeurs significatives (ou niveaux) qui correspondent aux limites du domaine de variations de celui-ci. La borne inférieure est le niveau bas (indiqué par -1). La borne supérieure est le niveau haut (indiqué par +1). Toutes les combinaisons de niveaux sont réalisées [66].

La dénomination 2^k a la signification suivante : le chiffre 2 représente les deux niveaux haut et bas des facteurs, et k indique le nombre de facteurs [66].

Dans ce travail, le plan factoriel complet a été utilisé afin de réduire le nombre d'expérience à effectuer et de fixer les paramètres optimaux et démontrer l'effet de chaque paramètre sur un autre et sur l'adsorption de trichlorophenol par une dolomie traitée. On prend ($n = 2$ et $k = 3$). Ainsi, le nombre total des expériences nécessaires à cette étude est de $2^3 = 8$. Sachant que les facteurs étudiés sont : la concentration, le temps de contact et la température.

III.3. FACTEURS ETUDIÉS ET DOMAINES DE VARIATION

Les facteurs étudiés accompagnés de leur domaine de variation sont donnés dans le tableau III.1. Notons que, parmi ces facteurs, la température, la concentration et le temps de contact sont les paramètres les plus étudiés en raison de leurs influences sur le processus d'adsorption du trichlorophénol.

Le tableau III.1 représente le domaine étudié pour l'adsorption du trichlorophénol par une dolomie traitée.

Tableau III.1. Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimums et maximums.

Facteurs	Symbole	Niveau	Niveau
		-1	+1
Température	T	25	55
Temps de contact	t	05	120
Concentration	C	40	400

III.3.1. Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux de la capacité d'adsorption obtenus selon le plan factoriel pour l'adsorption du trichlorophénol par une dolomie traitée, sont reportés dans le tableau III.2, avec les 8 expériences (2^3).

Dans le domaine expérimental étudié, la capacité d'adsorption varie de 0,319 à 230.33 mg/g. Cette variation indique qu'un facteur au moins a une influence sur la capacité d'adsorption de trichlorophénol par dolomie traitée.

Tableau III.2. Matrice des expériences du plan factoriel complet.

Expérience	T	tps	C	Qads
1	25	120	400	127,000
2	55	5	400	2,280
3	25	120	40	3,090
4	55	5	40	1,310
5	55	120	40	15,090
6	25	5	40	0,319
7	55	120	400	230,330
8	25	5	400	12,480

III.3.2. Analyse statistique des résultats

Le logiciel MINITAB18 nous a permis d'obtenir une équation modèle non codée reliant les niveaux des paramètres avec la capacité d'adsorption de trichlorophénol grâce aux données initiales (expérimentales) fournies :

$$\text{Qads} = -2,489 + 0,07504 \text{ T} - 0,08110 \text{ tps} + 0,05651 \text{ C} - 0,000111 \text{ T*tps} - 0,001449 \text{ T*C} + 0,000636 \text{ tps*C} + 0,000083 \text{ T*tps*C} \text{ (III.1)}$$

Le calcul des coefficients du modèle postulé a été réalisé à l'aide de ce logiciel qui est basé sur le calcul matriciel. L'analyse statistique permet de déterminer les facteurs qui régissent l'adsorption du trichlorophénol par une dolomie modifiée, ainsi que chaque effet.

La représentation graphique des effets des facteurs est donnée par la figure III.1, qui montre clairement que la pente de l'effet de la concentration sur la capacité d'adsorption est plus importante que celle de l'effet de la température, tandis qu'elle est proche de celle de l'effet de temps de contact. L'ordre des effets des facteurs sur la capacité d'adsorption selon la figure III.1, par ordre décroissant, est comme suit :

Effet du temps \geq Effet de la concentration $>$ Effet de la température.

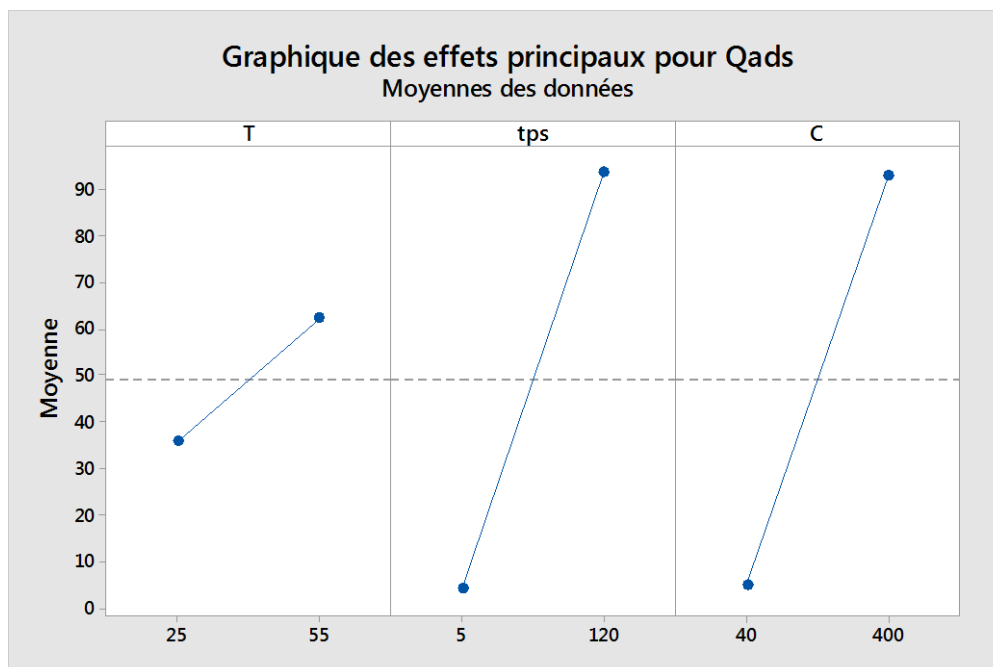


Figure III.1. Effets des paramètres opératoires.

III.3.3. Evaluation de la qualité du modèle

III.3.3.1 Test de Student :

Le test de Student a été effectué afin de déterminer si les effets principaux et d'interaction étaient significativement différents de zéro. Les valeurs absolues des effets des facteurs principaux et l'interaction de facteurs sont illustrées dans la Figure III.3. Avec un intervalle de confiance (IC) de 95%.

La Figure III.2 montre l'existence de trois groupes de facteurs d'influence :

- a- Le temps de contact et la concentration ont une influence très importante, relativement proche.
- b- Le temps de contact et la concentration présentent une influence plus importante sur l'adsorption de trichlorophénol que l'influence de la température.
- c- L'interaction la plus significative est celle entre le temps de contact et la concentration et la plus faible est entre la température et la concentration.

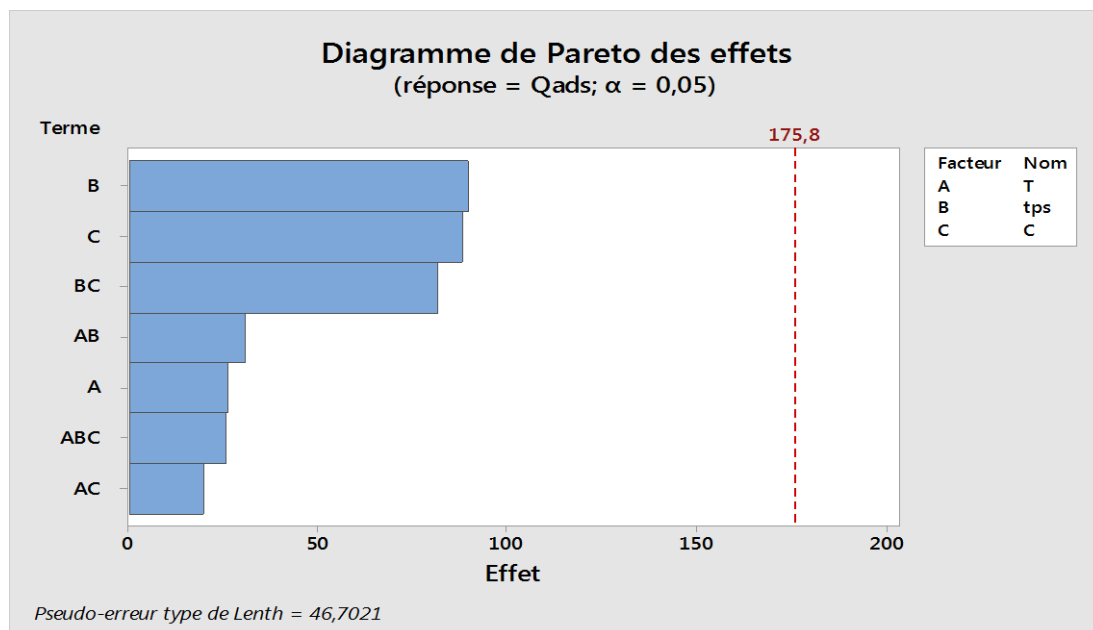


Figure III.2. Diagramme de Pareto des effets.

Les valeurs expérimentales de la réponse Y sont comparées aux valeurs calculées, de ce même paramètre, par le modèle.

Tableau III.3. Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées avec le modèle.

N°	T	tps	C	Qads cal	Qadsexp	Errrelative
1	25	120	40	3,15	3,09	1,79
2	25	120	400	127,56	127	0,44
3	40	120	40	9,18	4,80	47,70
4	40	5	100	1,92	0,55	71,56
5	25	10	100	3,29	5,98	81,89
6	55	120	200	111,36	110	1,22
7	55	120	300	171,45	178,80	4,28
8	40	120	100	37,57	37,89	0,84
9	40	120	400	179,56	176	1,98
11	25	30	100	7,03	12,55	78,40
12	25	60	100	12,65	18,20	43,88
13	25	120	100	23,88	22,54	5,62
14	40	30	100	9,67	18,91	95,56

On remarque que le modèle a donné certaines valeurs erronées, par conséquent, une correction doit être faite.

Afin de minimiser les erreurs obtenues lors du modèle, On doit subdiviser l'intervalle en 2 parties dans le but de diminuer le nombre d'inconnus et ainsi, rectifier la marge d'erreurs trop imposante du modèle III.1.

En ce sens, les intervalles de température et temps de contact restent intacts, à l'inverse de la concentration où elle se situe entre 40 et 100 mg/L pour la partie une du modèle et de 100 et 400 mg/L pour la seconde partie.

Pour montrer l'efficacité de cette correction, cette dernière est développée.

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Q_{ads} = -8,645 + 0,2048 T - 0,05462 tps + 0,07190 C - 0,000734 T*tps - 0,001773 T*C + 0,000569 tps*C + 0,000084 T*tps*C \text{ (III.2)}$$

Tableau III.4 : Calcul des erreurs de la seconde partie du modèle de correction.

T	tps	C	Q adsexp	Q cal	Err relative
25	120	400	127	126,86	0,11
55	5	100	2,18	2,18	0,14
25	5	100	0,20	0,20	0,71
55	120	100	51	50,93	0,14
55	5	400	2,28	2,28	0,17
55	120	400	230,33	230,05	0,12
25	120	100	22,54	22,50	0,16
25	5	400	12,48	12,48	0,01
55	120	200	110	110,63	0,58
55	120	300	178,8	170,34	4,73
40	120	100	37,89	36,72	3,10
40	120	200	78,5	83,96	6,96
40	120	300	143	131,21	8,25
40	120	400	176	178,45	1,39
25	120	100	22,54	22,50	0,16

Les résultats obtenus par le modèle sont en bon accord avec les valeurs mesurées. Cela explique que la formule donnée explique bien les résultats expérimentaux. Les différences

entre les réponses expérimentales et calculées (théoriques) ne dépassent pas quelques mg/g, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'erreur des résultats expérimentaux due à la manipulation [1]. Donc, le modèle est en adéquation avec nos résultats.

Test de Student :

Le test de Student a été ré-effectué afin de déterminer si les effets principaux et d'interaction étaient significativement différents de zéro. La valeur de t est égale à 4,303.

Pour indiquer le niveau minimum de validation définitive du test, une ligne verticale est tracée dans le diagramme de Pareto.

La barre d'effet du temps de contact, étant la seule dépassant la ligne de référence dans le diagramme de Pareto, montre que ce terme est significatif à la prédiction de l'efficacité de l'adsorption de trichlorophénol.

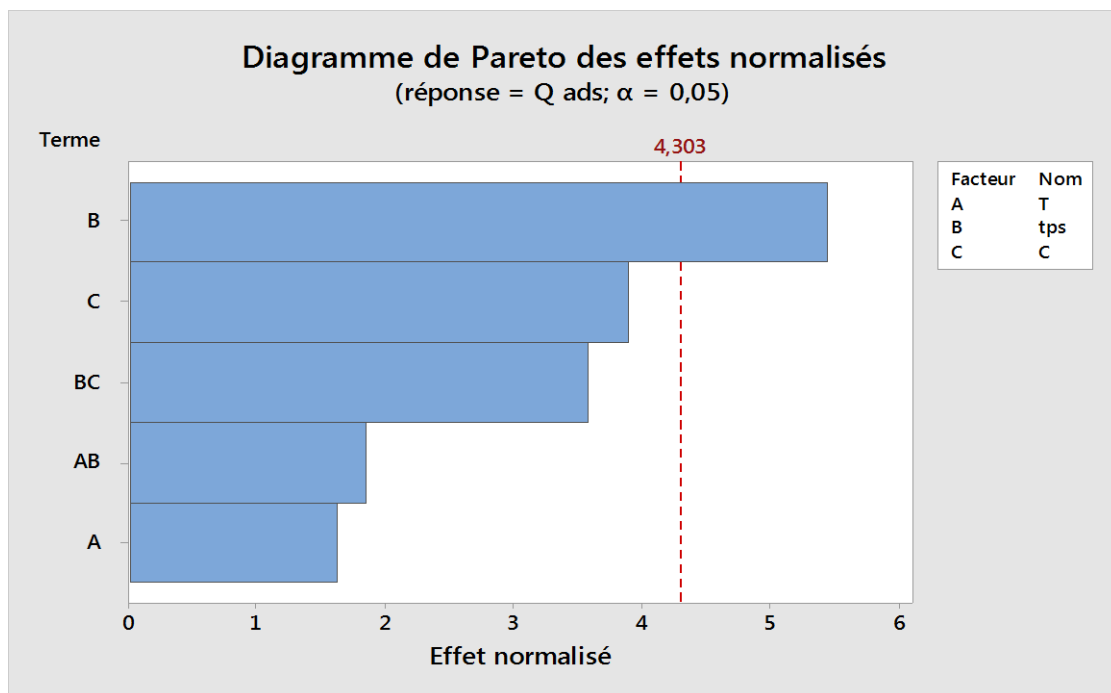


Figure III.3. Diagramme de Pareto des effets normalisés.

La Figure III.3 montre l'existence de trois groupes de facteurs d'influence :

- > Le temps de contact a l'effet le plus important ;
- > La concentration initiale et l'interaction entre les deux dernières citées sont moyennement significatifs, d'autres expériences sont nécessaires pour valider le test;
- > La température présente l'influence la plus faible sur l'adsorption de trichlorophénol.

En plus de l'estimation des effets des facteurs, le logiciel donne aussi le contour de la variation de la capacité d'adsorption pour n'importe quel point du domaine d'étude. La figure III.4, représente le contour de la variation de la capacité d'adsorption pour une température de 40 °C.

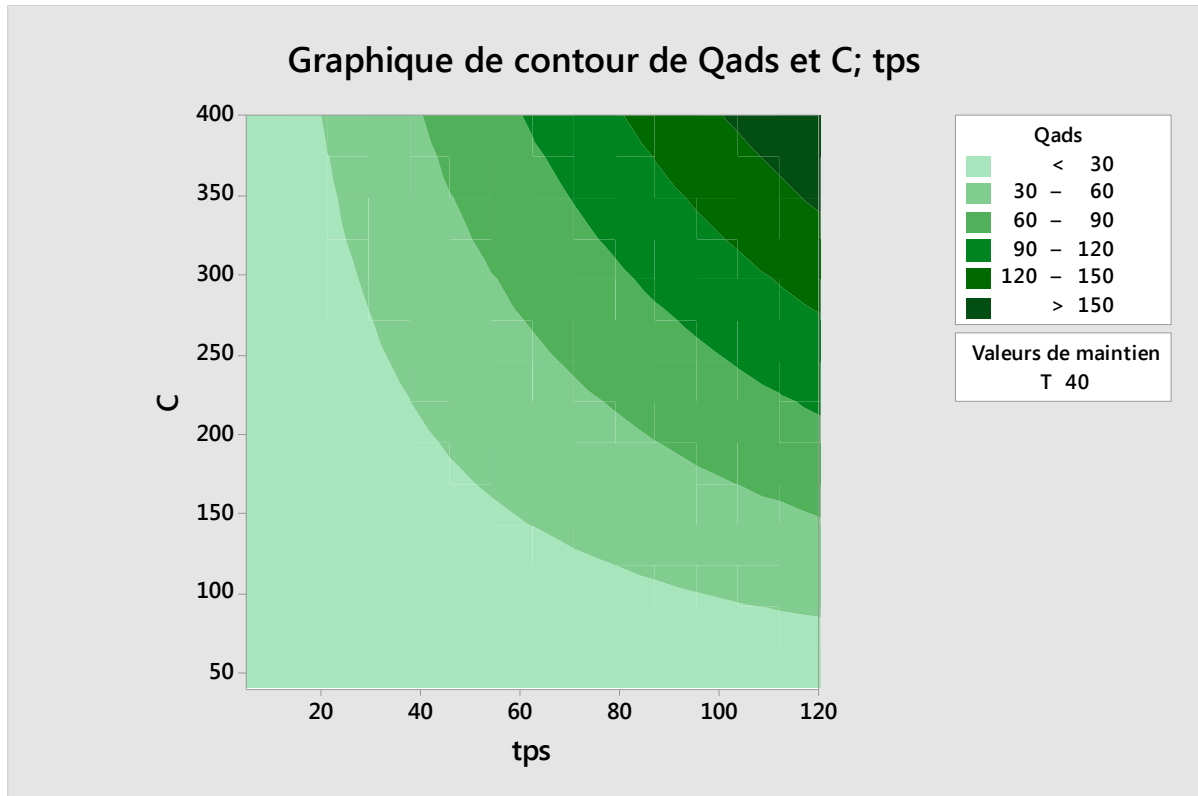


Figure III.4. Contour de la variation de la capacité d'adsorption de trichlorophénol par une dolomie traitée thermiquement (température 40 °C).

Pour la représentation graphique de ce modèle à 3 facteurs et la réponse à 3 dimensions, nous avons choisi de tracer la surface de réponse prédite en fonction du temps de contact et de la concentration tout en maintenant le troisième facteur à un niveau fixe 0 (Température). Le centre du domaine de température (niveau 0) est de 40°C.

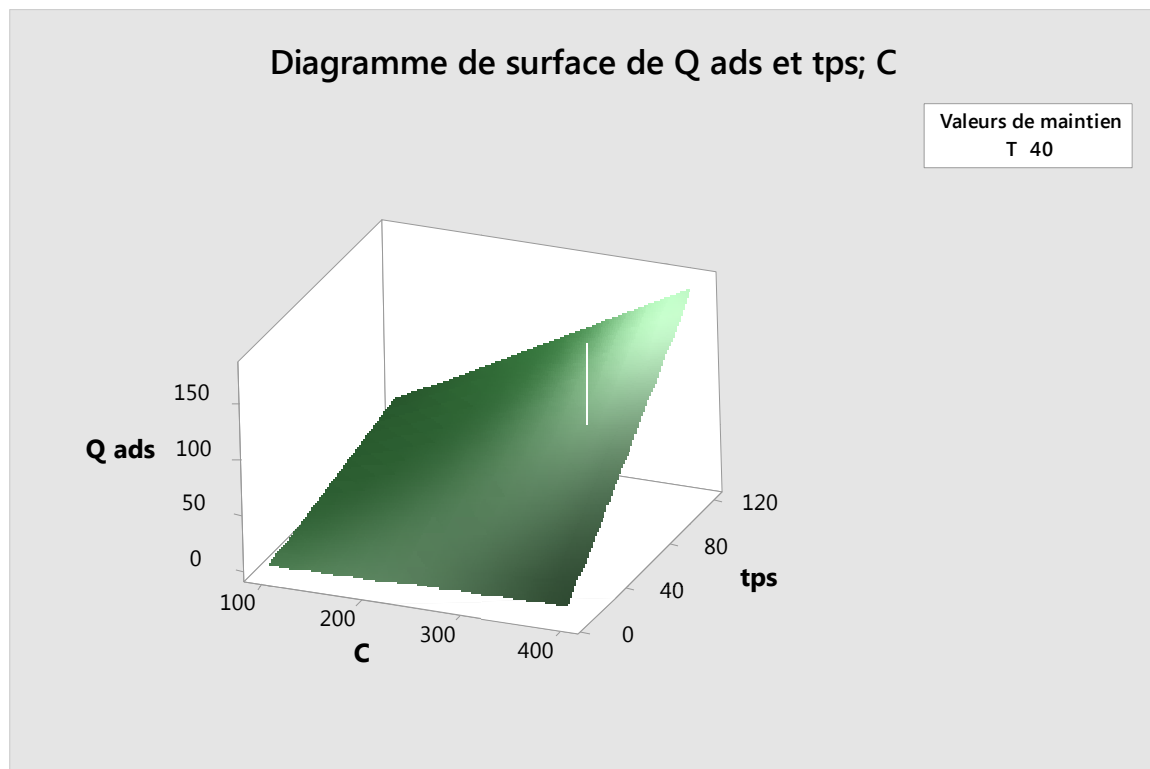


Figure III.5. Surface de réponse de la capacité d'adsorption.

La courbe, présentée dans la figure III.5, montre que dans l'intervalle de températures étudié, le temps de contact a une influence plus importante que la concentration, dans l'adsorption de trichlorophénol par une dolomie traitée.

En conclusion, les tests statistiques et les diagrammes obtenus permettent de considérer le modèle polynomial du premier degré comme un bon modèle pour représenter les résultats du plan d'expériences. Ce modèle permettra de faire des prévisions dans le domaine d'études.

III.4. Conclusion

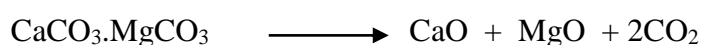
La méthode des plans d'expérience a permis de modéliser l'adsorption de trichlorophénol par la dolomie traitée en fonction des paramètres opératoires considérés (concentration, temps de contact et la température) selon un modèle polynomial du premier degré. Les résultats obtenus, convergent : l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de trichlorophénol est le plus élevé par rapport à celui de la concentration suivie de la température. La quantité adsorbée augmente proportionnellement selon la séquence :

le temps de contact > la concentration > la température.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour but d'étudier l'adsorption de 2,4,6 trichlorophénol par une dolomie modifiée. La dolomie utilisée provient du gisement de Djebel Teiouelet, Ain M'lila, (Wilaya d'Oum El Bouaghi), de formule $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Au préalable, cette matière a subi une calcination à 800 °C.

La dolomie brute ne présente pas d'intéressantes propriétés telles que la surface spécifique et la porosité. Le traitement thermique permet l'amélioration de ces caractéristiques. Pour notre étude, nous avons choisi la dolomie qui a été traitée à 800°C car à cette température, la décomposition de la dolomie est totale selon la réaction suivante :



Le départ consécutif de CO_2 associé à MgCO_3 et CaCO_3 , libère de l'espace, de sorte à promouvoir une certaine porosité et, de ce fait, entraîner une augmentation de la capacité de rétention.

Par la suite, nous avons examiné la possibilité d'utiliser le solide dolomitique D800 dans la récupération du TCP. L'étude cinétique a montré qu'un temps de 120 minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution: les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et Elovich. Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo premier et second ordre, les coefficients de détermination, R^2 , étant $> 0,96$. Par ailleurs, la quantité adsorbée augmente avec la température qui laisse entendre qu'il pourrait s'agir d'une chimisorption. Cette suggestion a été confirmée par le modèle d'Elovich qui s'applique parfaitement avec $R^2 > 0,94$.

Les isothermes sont de type S d'après la classification de Giles et al. Ce type d'adsorption est rencontré dans le cas où il se produit l'adsorption des 1ères molécules qui entraînent à leur tour l'adsorption d'autres molécules. Il s'agit d'un effet de synergie coopératif des molécules du soluté. Le de type S s'explique également par la rivalité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente. Elles sont décrites de façon convenable par le modèle de Freundlich. Les valeurs négatives de ΔG° montrent qu'il s'agit d'un processus spontané avec une possibilité de chimisorption vu que les valeurs de $\Delta H^\circ > 0$ qui suggèrent par ailleurs, un processus endothermique. Ces valeurs diminuent avec la température, ce qui indique qu'on obtient une

meilleure adsorption à haute température et que l'adsorption de 2,4,6 trichlorophénol ne nécessite pas une grande énergie. Les valeurs positives de ΔS suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

L'affinité évolue selon la séquence : $D800 > D_{brute}$

D800 présente une excellente capacité d'adsorption, de l'ordre de 240,2 mg/g.

La méthode des plans d'expérience a permis de modéliser l'adsorption de trichlorophénol par la dolomie traitée en fonction des paramètres opératoires considérés (concentration, temps de contact et la température) selon un modèle polynomial du premier degré. Pour un large intervalle de concentration, le modèle n'est très précis. Ceci pourrait être dû au manque de repérage (données) entre les deux niveaux. L'étude sur un domaine restreint a abouti à une meilleure modélisation. Les résultats obtenus, convergent : l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de trichlorophénol est le plus élevé par rapport à celui de la concentration suivi de la température. La quantité adsorbée augmente proportionnellement selon la séquence :

le temps de contact > la concentration > la température.

Au final, ce travail entre dans le cadre de la valorisation des matières naturelles locales qui peuvent s'avérer d'excellents adsorbants pour la dépollution afin de préserver l'environnement ou en catalyse.

Au final, ce travail entre dans le cadre de la valorisation des matières naturelles locales qui peuvent s'avérer d'excellents adsorbants pour la dépollution afin de préserver l'environnement ou en catalyse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L.M.Sun, F.Meunier, N.Brodu, M. H. Manero, Adsorption, Aspeth théorique, Technique de l'ingénieur, J2730 v2,(2016).
- [2] D.D. Duong, Adsorption analysis, Equilibrium and kinetics, Series on Chemical Engineering, Imperial College Press, London, (1998).
- [3] E. Worch, Adsorption Technology in Water Treatment, Edition Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Gottingen, Germany, (2012).
- [4] M. Sarah, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, Mémoire d'ingénieur d'état en chimie, Université Abou Bakr Belkaid, TLEMCEM, (2011).
- [5] C. Cardot, Les traitements de l'eau, Edition Ellipses, Paris, (2010).
- [6] E. Koller, Aide mémoire génie chimique, Dunod, Paris, (2010).
- [7] N. Joachim Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2010).
- [8] D. Sandrine, Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone, Thèse de Doctorat, l'université d'Orléans, (2010).
- [9] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg -Tunis, (2011).
- [10] S.Benbou, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes-Algérie, 2009.
- [11] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, Colloid Interface Science, 47 (1974), 755– 765.
- [12] G. Limousin, J. P.Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement – Applied Geochemistry, 22 (2007), 249-275.
- [13] N. Bougdah, Etude d'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister en chimie. Université de Skikda. Algérie, (2007).
- [14] S. Mellouk, A. Belhakem, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cu(II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate, Journal of Colloid and Interface Science, 360 (2011) 716–724.
- [15] M. Ferrario, R.M. Lyndenbell, Mc. Donald, I.R. Stru. Journal of Physics. Condensed Matter, 6 (1994)1345.
- [16] M. Ferrario, R.M. Lyndenbell, Mc. Donald, I.R. Stru. Journal of Physics. Condensed Matter, 6 (1994)1345.
- [17] M. Pawlik, J.S. Laskwski, A. Ansari, J. Colloid Interface Sci., 260 (2003) 251.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

- [18] P.M. Lmkovie, F.E. Milioli, J.D. Paglinso, *Thermochem. Acta*, 447 (2006) 161.
- [19] S. Ziane, K. Marouf-Khelifa, H. Benmekki, J. Schott, A. Khelifa, Removal of a reactive textile azo dye by dolomitic solids: kinetic, equilibrium, thermodynamic, and FTIR studies, *Desalination and Water Treatment*, 56 (2015) 695–708.
- [20] C. Solisio, A. Lodi, A. Converti, M. Del Borghi, *Water Res.*, 36 (2002) 899.
- [21] G.M. Walker, J.A. Hanna, S.J. Allen, *Water Res.*, 36 (2005) 2422.
- [22] A. Altin, M. Degirmenci, *Science Total, Environoment*, 337 (2005) 1.
- [23] A. Gruszecka-Kosowskal, P. Baran, M. Wdowin, W. Franus, Waste dolomite powder as an adsorbent of Cd, Pb(II), and Zn from aqueous solutions, *Environ Earth Sci* (2017) 76-521.
- [24] K. Johnsen, H.J. Ryn, J.R. Grace, C. J. Lim, *Chem. Engin. Sci.*, 61 (2006) 1195.
- [25] T. J. Wang, J. Chang, C.Z. Wu, Y. Fu, Y. Chen, *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 508.
- [26] I. Bamidele, O. Owolabi, A. H. Alabi, P. N. Diagboya, E. I. Unuabonah, R.A. Düring, Élimination par adsorption du 2,4,6-trichlorophénol en solution aqueuse à l'aide de composites calcinés à base de kaolinite et de biomasse, *Journal of Environmental Management*, 192 (2017) 94-99.
- [27] Y. Zhang, B. Prigent, S.U. Geißen, Adsorption et oxydation régénérative du trichlorophénol avec de la zéolithe synthétique : dosage de l'ozone et son influence sur les performances d'adsorption, *La chimosphère*, 154 (2016) 132-137.
- [28] NB Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, *Rachna Purification de l'eau à l'aide d'adsorbants : un examen*, *Environ. Technol. Innov*, 11 (2018) 187-240.
- [29] D. Krishnaiah, S.M. Anisuzzaman, A. Bono, R. Sarbatly, Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol (TCP) sur du charbon actif, *Journal de l'Université King Saud-Science*, 25 (2013) 251-255.
- [30] M. Bisson, S. Joachim, G. Lacroix, S. Leveque, J.P. Lefevre, L. Malleret, D. Oberson, M.P. Strub, 2,4,6-trichlorophénol, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, *INERIS* (2005).
- [31] « 2,4,6-Trichlorophenol » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail), (2009).
- [32] K. Kruanak, Ch. Jarusutthirak, Dégradation du 2,4,6-trichlorophénol dans des eaux usées synthétiques par ozonation catalytique à l'aide d'oxydes de nickel sur support d'alumine, *Journal de génie chimique de l'environnement*, 7 (2019) 102825.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

- [33] X. Wang, J. Hu, Q. Chen, P. Zhang, J. Yang, Dégradation synergique du 2,4,6-trichlorophénol dans des piles à combustible microbiennes à anode photocatalytique-électrogène couplée intimement, *Recherche sur l'eau*, 156 (2019) 125-135
- [34] S. Karaca, A. Gurses, E. Ejder, M. Açıkyıldız, *J. Colloid Interface Sci.*, 277 (2004) 257.
- [35] E. Stefaniak, R. Dobrowolski, P. Staszczuk, *Adsorp. Sci. Technol.*, 18 (2000) 107.
- [36] W. Wang, Q. Gong, Z. Chen, W. D. Wang, Q. Huang, S. Song, J. Chen, X. Wang, Adsorption and competition investigation of phenolic compounds on the solid-liquid interface of three-dimensional foam-like graphene oxide, *Chemical Engineering Journal* 378 (2019) 122085.
- [37] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Water SA*, 29 (2003) 147.
- [38] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).
- [39] S. Sahnoun, M. Boutahala, H. Zaghouane-Boudia, L. Zerroual, Trichlorophenol removal from aqueous solutions by modified halloysite: kinetic and equilibrium studies, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 1-11.
- [40] B.H. Hameed, Etudes d'équilibre et de cinétique de l'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol sur de l'argile activée, *Colloïdes Surf. physicochem. Eng. Aspic*, 307 (2007) 45 – 52.
- [41] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handl.* 24 (1898).
- [42] T.S. Anirudhan, M. Ramachandran, Removal of 2,4,6-trichlorophenol from water and petroleum refinery industry effluents by surfactant-modified bentonite, *Journal of Water Process Engineering* 1 (2014) 46-53.
- [43] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [44] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, Kinetic analysis of 2,4,5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution, *International Journal of Mineral Processing* 100 (2011) 72-78.
- [45] Research article : Adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solution using calcined kaolinite-biomass composites, *Journal of Environmental Management* 192 (2017) 94-99.
- [46] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhatthacharya, *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003). 6
- [47] W.J. Weber, J.C. Morris, *J. sanitary Eng. Division* 89 (1963) 31-60.
- [48] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, *Adsorption* 12 (2006) 185-204.
- [49] A. Rodriguez, J. Garcia, G. Ovejero, M. Mestanza, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1311-1320.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [50] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.
- [51] H.M.F. Freundlich, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [52] H. N. Catherine, M.H. Ou, B. Manu, Y.h. Shih, Adsorption mechanism of emerging and conventional phenolic compounds on graphene oxide nanoflakes in water, *Science of the Total Environment* 635 (2018) 629–638.
- [53] A. Seidel-Morgenstern, G. Guiochon, *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 2787-2797.
- [54] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 751.
- [55] I. Tan, A. Ahmad, B.H.Hameed, Isothermes d'adsorption, études cinétiques, thermodynamiques et de désorption du 2,4,6-trichlorophénol sur du charbon actif à base de grappes de fruits vides, *J. Hazard Mater.* 164 (2-3) (2009) 473 – 482.
- [56] M. Cea, J.C. Seaman, A. Jara, M.L. Mora, M.C. Diez, Kinetic and thermodynamic study of chlorophenol sorption in an allophanic soil, *Chemosphere* 78 (2010) 86–91.
- [57] Z. N. Garba, W. Zhou, I. Lawan, W. Xiao, Z. Yuan, Un aperçu des chlorophénols en tant que contaminants et de leur élimination des eaux usées par adsorption : un bilan, *Journal of Environmental Management*, 241 (2019) 59-75.
- [58] L.C. Zhou, X.G. Meng, J.W. F, Y.C. Yang, P. Yang, C. Mia, Adsorption très efficace des chlorophénols sur du chitosane modifié chimiquement, *Appl. Surf. Sci.* 292 (2014) 735-741.
- [40] B.H. Hameed, Etudes d'équilibre et de cinétique de l'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol sur de l'argile activée, *Colloïdes Surf. physicochem. Eng. Aspic*, 307 (2007) 45 – 52.
- [59] Z. Zango, Z. N. Garba, N. Abu Bakar, W. Tan, M. Abu Bakar, Études d'adsorption de Cu₂Nanocomposites + –Halpour l'élimination du 2,4,6-trichlorophénol, *Science de l'argile appliquée*, 132-133 (2016) 68-78.
- [60] Q. Yang, M. Gao, W. Zang, Etude comparative de l'adsorption de 2,4,6-trichlorophénol par des montmorillonites fonctionnalisées avec des tensioactifs différant par le nombre de groupes de tête et de chaînes alkyle, *Colloïdes et surfaces A: aspects physico-chimiques et techniques*, 520 (2017) 805-816.
- [61] O. Owolabi, A. Alabi, P. Diagboya, E. Unuabonah, R.A. Düring, Elimination par adsorption du 2,4,6-trichlorophénol en solution aqueuse à l'aide de composites calcinés à base de kaolinite et de biomasse, *J. Environ. Manag.* 192 (2017) 94-99.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [62] X. Wang, Y. Li, D. Dong, Sorption of pentachlorophenol on surficial sediments: Therolesof metal oxides and organic materials with co-existed copper present, *Chemosphere* 73 (2008) 1–6.
- [63] Saporta G., Dreesbeke J." Plans d'expériences applications à l'entreprise", Paris : TECHNIP, (1997).
- [64] G. Sado, M. CH. Sado; « plans d'expérience, de l'expérience à l'assurance de qualité », Edition Afnor, 2000.
- [65]W. Tinsson,Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques, Springer, (2010).
- [66] J.Goupy, « Les plans d'expériences», *Revue MODULAD*, 2006.
- [67] J.Goupy, « Modélisation par les plans d'expériences», *Techniques de l'ingénieur* , R 275, 2000.
- [68] Goupy J., Creighton L." Introduction aux plans d'expériences", Paris : DUNOD, (2006).