

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par M^{lle} Radia SENNOUR

Spécialité : *Chimie*
Option : *Chimie physique appliquée*

Intitulé

Etude de la Rétention des polluants organiques persistants POPs par adsorption sur des argiles modifiées

Soutenue le.....

Devant le jury composé de :

| | | | |
|---------------------|---|--------------------------|---|
| Président : | <i>Mr Kacimi Soufi</i> | <i>Professeur</i> | <i>C. U. Ain -Témouchent</i> |
| Examineurs : | <i>Mr Mouffok Benali</i> | <i>Professeur</i> | <i>U.D.L Sidi Bel Abbès</i> |
| | <i>M^{me} Djaafri Fatiha</i> | <i>Professeur</i> | <i>Université d'Oran Es-Senia</i> |
| | <i>M^{me} Anouti Mérièm</i> | <i>M. C</i> | <i>Université de Tours, France</i> |

Directeur de thèse : ***Mr Benghalem Abderrazzak*** ***Professeur*** ***U.D.L Sidi Bel Abbès***
Co-Directeur de thèse : ***M^{me} Taleb Safia*** ***Professeur*** ***U.D.L Sidi Bel Abbès***

ملخص:

تم تقييم إمكانات الامتزاز لطين طبيعي جزائري من خلال دراستين : واحدة تخص التخلص من الكلوروبنزين عن طريق طين منشط حراريا عند الدرجة المثوية 500 °C الأخر القضاء على الكلوروفينول بواسطة مركب طيني (عضوي- لاعضوي). المنهجية تتمثل في تعديل الهيكل الطيني عن طريق ادراج بوليكاتيون معدني من الحديد أو التيتان داخل الطبقات الطينية ثم شبه امتزاز مادة سطحية فعالة (بروميد سيتيل تريميتيل اميوم). التحليل (IRTF) كشف انخفاض في كثافة مستويات الهيدروكسيل و زيادة في المساحة السطحية (BET) مما يزيد في امتزاز الكلوروبنزين. تم تحديد خصائص المركبات الطينية (IOM) بواسطة عدة طرق مثل: IRTF، DRX مساحة السطح BET التحليل الحراري والميكروسكوي TGA \ DTA المرتبطة مع التحليل المجهر EDS. امتزاز الكلوروبنزين على الطين المنشط حراريا والكلوروفينول على المركب الطيني العضوي-الاعضوي (IOM) دل على خواص امتزاز جيدة خاصة في الوسط الحمضي. ايزوثرم الامتزاز كل من الكلوروبنزين-MMA والكلوروفينول-IOM - TI يتبع نموذج فرنديش. النموذج الحركي pseudo secondordre و أفضل نموذج لوصف امتزاز كل من الكلوروبنزين و الكلوروفينول. تبين الدراسة الانتشارية أن عملية الامتزاز تحدث في خطوتين خطوة بطيئة و أخرى سريعة. الكلمات المفتاحية: امتزاز، طين، كلوروبنزين، باراكلوروفينول، مركب TI-IOM، تنشيط حراري.

RESUME :

Le potentiel adsorbant d'une argile naturelle algérienne a été évaluée à travers deux études : une qui concerne l'élimination du chlorobenzène sur une argile activée thermiquement à 500°C MMA ; l'autre l'élimination du *para*-chlorophénol sur un complexe inorgano-organo argileux IOM. La méthodologie adoptée consiste à modifier la structure de l'argile en intercalant d'abord un polycation métallique de fer et/ou Ti dans le volume interlamellaire, puis à fixer par co-adsorption une molécule tensioactive cationique à longue chaîne (bromure de cetyltrimethyl-ammonium CTAB). L'analyse des spectres IRTF du MMA a révélée une réduction de l'intensité des bandes hydroxyles et une augmentation conséquente de la surface spécifique du matériau favorisant ainsi l'adsorption du chlorobenzène. Les complexes IOM ont été caractérisés par des techniques spécifiques : DRX, spectroscopie IRTF, Fluorescence X, Surface spécifique BET, analyse thermique ATD/ ATG et microscopie MEB et MET couplée à la microanalyse EDS. L'adsorption du chlorobenzène sur l'argile activée MMA, et du *para*-chlorophénol sur le complexe argileux *Ti*-IOM ont montrés de grandes affinités adsorbant-adsorbat surtout en milieu acide. Les isothermes d'adsorption chlorobenzène- MMA ainsi que *para*-chlorophénol-*Ti*-IOM suivent le modèle de Freundlich ainsi celui de Temkin. Le modèle cinétique du pseudo second ordre est le meilleur modèle pour décrire l'adsorption chlorobenzène-MMA ainsi que *para*-chlorophénol-*Ti*-IOM. L'étude diffusionnelle montre un processus se déroulant en deux étapes, une étape lente et une autre rapide. Dans l'une comme l'autre étude, l'efficacité de l'argile a été démontrée avec des taux d'élimination atteignant les 70%.

Mots-clés: adsorption, argile, chlorobenzène, *para*-chlorophénol, *Ti*-IOM, activation thermique

ABSTRACT:

The adsorbent potential of Algerian clay was assessed through two studies, the first one is concerning with the elimination of chlorobenzene on thermally activated clay at 500 °C (MMA), the second one relates to the removal of *para*-chlorophenol on a complex inorgano organo-clay (IOM). The methodology consists of modifying the structure of the clay by exchanging some polymeric cations from Fe /or Ti into interlamellar space, then setting by co- adsorption cationic surfactant (cetyltrimethylammonium bromide CTAB). Analysis of the FTIR spectra of MMA revealed a reduction in the intensity of the bands hydroxyl and an increase of the specific surface area of the material. IOM complexes were characterized by several methods such as: XRD, FTIR spectroscopy, XRF, BET surface area, thermal analysis DTA / TGA and SEM and TEM microscopy coupled with EDS microanalysis. Adsorption of chlorobenzene on activated clay MMA, and *para*-chlorophenol on clay complex *Ti*-IOM have shown great affinity adsorbent-adsorbate especially in acidic medium. The adsorption isotherms of chlorobenzene-MMA and *para*-chlorophenol-*Ti*-IOM follow the Freundlich model and that of Temkin. The kinetic model of the pseudo second order is the best model to describe the adsorption chlorobenzene-MMA and *para*-chlorophenol-*Ti*-IOM. The study shows a diffusional process occurring in two steps: step slow and one fast. For both studies the efficiency of clay is showed with a rate of removal around 70%.

Keywords: adsorption, clay, chlorobenzene, *para*- chlorophenol, *Ti*-IOM, Thermal activation.

M^{lle} Radia SENNOUR, laboratoire de Matériaux & Catalyse, U. D. L. Sidi Bel Abbès

Email : r.sennour@yahoo.fr

