



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR 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...../GPM/2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

**L'élimination de l'acide 2,4- dichlorophénoxyacétique par
charbon actif commercial**

Présenté par :

1-Cherif Yamna.

2-Mouffok Bochra.

Soutenu le 26/06/ 2022 devant le jury composé de :

Président :	Bendenia Souheila	Pr	Université de mostaganem
Examineur :	Boubegra Naima	Dr	Université de mostaganem
Rapporteur :	Attouti Salima	Dr	Université de mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

Résumé :

L'objectif de notre étude entre dans la préservation de la vie et la santé humaine, une étude a été consacré au processus d'adsorption pour l'élimination de surdosage du l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique, par les charbons actifs commerciaux Merck , aussi de mettre en évidence l'influence de certains paramètres talque le effet du temps, du Ph , du dose , thermodynamique , cinétique , isotherme .

Les résultats obtenus montrent qu'il y a une amélioration remarquable de taux d'élimination de polluant par les divers adsorbants étudiés, indiquant ainsi une modification de la surface de nos charbons actifs observée.

Mots clés : des pesticides, des herbicides, la porosité , activation , adsorption, charbons actif .

Summary :

The objective of our study enters into the preservation of human life and health, a study was devoted to the adsorption process for the elimination of overdose of acide 2.4-dichlorophénoxyacétique, by Merck commercial activated carbons, also to highlight the influence of certain parameters such as the effect of time, Ph, dose, thermodynamic, kinetic, isothermal.

The results obtained show that there is a remarkable improvement in the rate of pollutant elimination by the various adsorbents studied, thus indicating a modification of the surface of our activated carbons observed.

Keywords: pesticides, herbicides, porosity, activation, adsorption, activated charbons

ملخص

الهدف من دراستنا يدخل في الحفاظ على حياة الإنسان وصحته ، تم تخصيص دراسة لعملية الامتزاز للتخلص من جرعة زائدة من 2-4-اسيد ديكلوغوفينوكراسيتيك بواسطة الكربون المنشط التجاري لشركة Merck وكذلك لإبراز تأثير بعض المعلمات مثل التأثير الوقت، درجة الحموضة، الجرعة ، الديناميكا الحرارية ، الحركية متساوي الحرارة.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن هناك تحسناً ملحوظاً في معدل التخلص من الملوثات من خلال الممتزات المختلفة التي تمت دراستها ، مما يشير إلى حدوث تعديل في سطح الكربون المنشط الذي تم ملاحظته.

الكلمات المفتاحية: مبيدات الآفات ، مبيدات الأعشاب ، المسامية ، التنشيط ، الامتزاز ، الكربون المنشط.

REMERCIEMENTS

NOUS tenons, en premier lieu, à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience durant toutes ces années.

Je remercie mon encadrante Dr ATTOUTI SALIMA maître de conférence à l'université de Mostaganem d'avoir accepté d'être mon conseil, mon soutien et de m'avoir guidé durant la période de mon stage. Sa sincérité, sa passion du travail et sa gentillesse m'ont permis d'aboutir à ce modeste travail.

Je remercie Pr BENDENIA Souheila professeur à l'université de mostaganem et Dr BOUBEGRA Naima maître de conférences à L'université de Mostaganem pour avoir accepté de faire partie du jury.

Nos vifs remerciements vont à la doctorante BAGHDAD BENABED FATMA Pour le soutien

Et Je n'oublierai pas non plus l'ensemble des membres du laboratoire SEAMM, pour leurs disponibilité et leurs compétences qui ont contribué à faire avancer ce travail

Enfin, je voudrais remercier toute personne qui nous a aidés de près ou de loin, ma famille et mes amis. Finalement je remercie tous les professeurs du département génie des procédés .

Dédicaces

Nos remerciements vont tout premièrement à Allah le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné pour terminer ce travaillé de recherche.

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père **ABDELKADER**.*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère **BAKHTA**.*

*A ma chère sœur **IKRAM**, et meilleur frère **YOUCEF** et mon marie **SOFIANE** et ça famille qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

*A mon adorable petite sœur **AMINA**, qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.*

*A mes grands-mères **ACHORA**, mes oncles et me tante **AMINA** Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.*

*A chère enseignante **MME ATTOUTI SALIMA***

A tous les cousins et les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant. Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

MOUFFOK Bochra

DÉDICACES

Avant toute chose , je remercie dieu, de m'avoir donné la santé, le courage et la capacité d'élaborer ce modeste travail et de me donner la patience d'aller jusqu'au bout.

Je dédie ce modeste travail aux être les plus chers à mon cœur :

*Ma source de tendresse la femme la plus patiente ; ma chère mère **Nacera** qui m'a soutenu durant toute ma vie , qui m'a aidé durant mes années d'études, qui m'a appris d'aimer le travail et le bon comportement, je la remercie pour ses encouragements depuis le premier pas d'études jusqu'à ce jour la.*

*Mon cher père **Sid Ahmed**, le meilleur exemple d'un père pour son courage durant toutes mes années d'études et de le trouver à mes cotés dans le bon et dans le mal.*

*A ma chère sœur : **Noor** et son cher mari : **Salah** .*

*A ma meilleur amie : **Maroua** «que j'adore». Et sa maman : **Nacera** qui comptent beaucoup pour moi.*

*A Mes chères cousines : **Zahoo ,Wafaa ,Asma et Malak** .*

*A Mon oncle : **Senouci** .*

*A mon frère : **Omar** .*

*A ma chère enseignante : **Mme Attouti Salima** .*

A toute ma famille et mes camarades de la promotion du 2^{ème} master (2022/2023).

CHERIF Yamna

Sommaire

Introduction générale1

Chapitre I : partie bibliographique

Généralité sur la pollution.....2

Origine de pollution.....2

Type de pollution..... 3

La pollution physique.....3

La pollution organique.....3

La pollution microbiologique..... 3

La pollution chimique.....3

Les pesticides..... 4

Les herbicides..... 4

Définitions..... 4

Composition des herbicides.....4

Formulation des herbicides..... 6

Les caractéristiques des herbicides.....6

Classification des herbicides..... 6

Selon l'espèce végétal..... 6

Enfonction du mode d'action..... 7

Selon la composition chimique.....7

Adsorption..... 7

Type d'adsorption..... 7.

Adsorption physique ou Physisorption..... 9

<i>Adsorption chimique ou Chimisorption.....</i>	<i>9</i>
<i>Applications.....</i>	<i>9</i>
<i>Les principaux adsorbants.....</i>	<i>9</i>
<i>Mécanisme d'adsorption.....</i>	<i>10</i>
<i>Rôle des paramètres physico-chimiques.....</i>	<i>11</i>
<i>Le PH.....</i>	<i>11</i>
<i>La température.....</i>	<i>11</i>
<i>Cinétique d'adsorption.....</i>	<i>11</i>
<i>Isothermes d'adsorption.....</i>	<i>12</i>
<i>Types d'isothermes d'adsorption.....</i>	<i>12</i>
<i>Modélisation des isothermes d'adsorption.....</i>	<i>13</i>
<i>Charbon actif.....</i>	<i>14</i>
<i>Définition.....</i>	<i>14</i>
<i>Types des charbons actifs.....</i>	<i>15</i>
<i>Le charbon actif en poudre.....</i>	<i>15</i>
<i>Le Charbon actif engrain.....</i>	<i>15</i>
<i>Le charbon actif extrude.....</i>	<i>16</i>
<i>Propriétés de charbon actif.....</i>	<i>16</i>
<i>Propriétés physiques.....</i>	<i>16</i>
<i>Structure du charbon actif.....</i>	<i>16</i>
<i>La porosité.....</i>	<i>17</i>
<i>Propriétés chimiques.....</i>	<i>18</i>
<i>Utilisation du charbon actif.....</i>	<i>19</i>

Chapitre II: partie expérimental

<i>Introduction.....</i>	<i>20</i>
<i>L'élimination du 2-4 Dpar un charbon actif commercial Merck (CAM).....</i>	<i>20</i>

<i>Le 2,4-dichlorophénoxyacétate</i>	20
<i>Établissement des courbes d'étalonnage</i>	21
<i>Détermination de temps d'équilibre d'adsorption</i>	22
<i>Effet de la dose de l'adsorbant</i>	24
<i>Effet du pH sur la cinétique d'adsorption</i>	25
<i>Isotherme d'adsorption</i>	28
<i>Cinétique d'adsorption de 2,4-D</i>	31
<i>Étude Thermodynamique de l'adsorption de 2,4-D</i>	34
<i>Conclusion général</i>	36

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Principales interactions entre un atome ou une molécule d'un solide à l'interface solide/liquide	10
Figure I.2	Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller).	13
Figure I.3	Vue microscopique du charbon actif	15
Figure I.4	Charbon actif en poudre	15
Figure I.5	Charbon actif en grain	16
Figure I.6	Charbon actif en extrudé	16
Figure I.7	Structure d'un charbon actif	17
Figure I.8	Structure poreuse de charbon actif	18
Figure I.9	Structure physico-chimique du charbon actif	18
Figure I.1à	Groupements de surface du CA	19
Figure II.1	La structure chimique de l'acide 2,4-D	20
Figure II.2	la courbe d'étalonnage du 2.4-D	22
Figure II.3	Taux d'élimination du 2.4-D en fonction du temps de charbon actif	23
Figure II.4	changement de pourcentage d'élimination du 2,4-D en fonction des doses	25
Figure II.5	Effet du PH sur l'adsorption du 2,4-D Par charbon actif merck	26
Figure II.6	Reprentation graphique de l'Isotherme d'adsorption de 2.4-D sur CAM	30
Figure II.7	Représentation linaire de Freundlich	30
Figure II.8	Représentation linaire de Langmuir	30
Figure II.9	Cinétique d'adsorption de CA par le 2,4-D pseudo-ordre 1	32
Figure II.10	Cinétique d'adsorption de CA par le 2,4-D pseudo-ordre 2	32
Figure II.11	effet de la température sur l'adsorption du 2,4-D	35

Liste des tableaux

Tableau I.1	Caractéristique des principaux adsorbants industriels.	10
Tableau I.2	Classification de la porosité.	17
Tableau II.1	Les propriétés physico chimiques de 2,4 D.	21
Tableau II.2	Les conditions de conservation de l'acide 2.4-D.	21
Tableau II.3	Valeurs pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du 2,4-D.	21
Tableau II.4	Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du 2,4-D.	23
Tableau II.5	Détermination des doses (g/l) pour l'adsorption du 2,4-D.	24
Tableau II.6	Evolution du taux d'élimination en fonction du PH	26
Tableau II.7	Des résultats des isothermes d'adsorption de 2,4-D par le charbon actif merck	29
Tableau II.8	Paramètre de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de 2,4-D	31
Tableau II.9	Résultat de la cinétique de 2,4-D sur l'adsorption de CAM	32
Tableau II.10	Paramètres cinétique d'adsorption du 2,4-D	33
Tableau II.11	Etude de l'effet du température de l'adsorption de CA	34
Tableau II.12	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du 2,4-D	35

Abréviations

- C_0 : concentration initiale du soluté en (mg/L)
- A : adsorption.
- **2.4-D** : acide 2.4-dichlorophénoxyacétique,
- C_{eq} : concentration du soluté à l'équilibre dans la solution en (mg/L)
- x : masse du soluté fixé en (mg/l)
- m : masse connue de l'adsorbant
- V : volume connu de la solution.
- **CAM** : le charbon actif
- **DO** : décente e 'adsorba
- (X/m) : Quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)
- $(X/m)_0$: Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)
- b : Paramètre de Langmuir.
- K : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.
- n : paramètre énergétique de Freundlich, qui représente l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.
- R : constante universelle des gaz parfaits ($J. mol^{-1}. K^{-1}$)
- T : température en (K)

- b_t : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol⁻¹. g. mg⁻¹)
- q_m : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg/g).
- q_b : Constante de B.E.T.
- q_e : Quantité des solutés adsorbée par unité de masse du l'adsorbant à l'équilibre (mg/g);
- q_t : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).
- x/m : Quantité de 2,4-D adsorbée (mg/g).
- (WP) : Les poudres mouillables
- (WG) : Les granulés à disperser
- (MG) : Le micro granulé
- (SL) : Les concentrés solubles dans l'eau
- (SC) : Les suspensions concentrées
- (EC) : Les concentrées émulsionnables
- (EW) : Les émulsions concentrées
- ΔH : l'enthalpie
- ΔG : variation de l'enthalpie libre du système réactionnel
- ΔG° : variation de l'enthalpie libre standard
- ΔS : l'entropie

- R : constante du gaz parfaits, 1,987cal/mol/degre ou 8.314 j /mol/degre
- $K1$: constante du vitesse du pseudo premier ordre
- $K2$: constante du vitesse du pseudo second ordre
- q_{e1} : capacite d'adsorption mg/g du materiau en monocouche
- q_{e2} : capacite d'adsorption mg/g du materiau a la saturation
- Kd : coefficient de distribution

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est un élément constitutif fondamental de la vie, elle est en amont de toute activité économique (Boulahbel *et al.*, 2017) et elle peut être aussi source de maladies du fait de sa pollution (Lagnika *et al.*, 2014).

La pollution est causée par les rejets des eaux usées non épurées domestiques et agricoles, ainsi que les eaux de ruissellement. Ces rejets modifient et parfois détruisent la nature des eaux réceptrices, ce qui engendre le déséquilibre de l'écosystème, menant à des résultats catastrophiques sur l'environnement qui peuvent être irréversibles (in Hafsi, 2017).

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux lourds ...) ou agricole (pesticides, engrais,...) susceptibles de créer des nuisances importantes.

Les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles, pharmaceutiques constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

Ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Tout d'abord on' a deux revue , on' a la partie bibliographique dans lequel on parlait de la pollution et ces origines puis sur les polluants et ca façon de traitements de ces polluants ensuite sur la méthode du traitement qui est l'adsorption, et aussi on' a parler sur le charbon actif , et dernièrement on' a exposer expérimentalement nos résultat et nos expérience par des figure et des tableau.

CHAPITRE I :
Partie bibliographique

I. Généralités sur la pollution

Pollution vient du latin polluere (luo, « baigner », avec le préfixe por-) qui signifie « souiller en mouillant ». Historiquement, la pollution est la profanation ou la souillure d'un objet ou d'une demeure sacrée par des substances impures.

La pollution est la dégradation d'un écosystème ou de la biosphère par l'introduction, généralement humaine, d'entités (physiques, chimiques ou biologiques), ou de radiations altérant le fonctionnement de cet écosystème [1]

La pollution est maintenant considérée par l'ONU comme la neuvième limite planétaire, d'une part, en raison de ses effets néfastes sur le développement physiologique de l'homme et sur le fonctionnement des écosystèmes ; d'autre part, car elle agit comme une variable lente qui affecte d'autres limites planétaires. En effet, la pollution chimique peut avoir des répercussions sur la limite « érosion de la biodiversité » en réduisant l'abondance des espèces et en augmentant potentiellement la vulnérabilité des organismes à d'autres menaces (changement climatique). Elle interagit également avec la limite « changement climatique » par les rejets de mercure dans l'environnement (via la combustion du charbon) et par les émissions de CO₂ dues aux produits chimiques industriels (dérivés du pétrole). D'abord définie en 2009 comme « pollution chimique » [3] (Rockström et al.), induite par les éléments radioactifs, les métaux lourds et de nombreux composés organiques d'origine humaine présents dans l'environnement.

Les pollutions d'origine humaine, dites aussi anthropiques, ont de nombreuses formes en pouvant être locales, culturelles, ponctuelles, accidentelles, diffuses, chroniques, génétiques, volontaires, involontaires, etc.

I.1. Origine de pollution

Cette pollution est une diffusion directe ou indirecte dans l'environnement de polluants. Ce sont souvent des sous-produits involontaires d'une activité humaine, et peut avoir des origines diverses :

- La pollution industrielle : Avec les rejets de produits chimiques comme les hydrocarbures ou le PCB rejetés par les industries ainsi que les eaux évacuées par les usines.

- La pollution agricole : Avec les déjections animales mais aussi les produits phytosanitaires/pesticides (herbicides, insecticides, fongicides) contenus dans les engrais et utilisés dans l'agriculture. Ils pénètrent alors dans les sols jusqu'à atteindre les eaux souterraines.

- La pollution domestique : Avec les eaux usées provenant des toilettes, les produits d'entretien ou cosmétiques (savons de lessives, détergents), les peintures, solvants, huiles de vidanges, hydrocarbures...

- La pollution accidentelle : Avec le déversement accidentel de produits toxiques dans le milieu naturel et qui viennent perturber l'écosystème. Le tableau I.1 résume les trois grandes sources de pollution qui sont responsables de l'introduction de polluant dans l'eau et les milieux naturels ; chaque pourcentage indique la proportion de points de contrôle présentant une concentration moyenne à élevée de substances polluantes concernée .

I.2. Types de pollution

I.2.1. La pollution physique

C'est une pollution qui va engendrer une altération de l'eau de par la présence de matières en suspension et qui va notamment agir sur sa température (pollution thermique) ou sa radioactivité.

I.2.2. La pollution organique

Elle concerne les microorganismes pathogènes présents dans l'eau comme les bactéries et les virus. Cette pollution bactériologique se caractérise par un taux élevé de coliformes fécaux. La pollution organique provient principalement des rejets des ordures ménagères végétales ou animales, des déchets animaux ou végétaux, des excréments ou des déjections animales. Ces déchets contiennent des bactéries ou des virus pouvant entraîner une pollution microbiologique et donc un risque pour la santé publique. Des pollutions organiques peuvent être également causées par la dissolution dans l'eau de matières organiques ou par des phénomènes naturels.

I.2.3. La pollution microbiologique

Qui correspond à l'introduction de micro-organismes dans l'eau, pouvant être des germes pathogènes, qui sont issus de rejets dans le sol ou déversés dans les cours d'eau. Ces micro-organismes, en faible quantité, peuvent être épurés naturellement mais en quantité trop importante, ils s'accumulent et provoquent une pollution du milieu.

I.2.4. La pollution chimique

Elle concerne les nitrates et les phosphates contenus dans les pesticides, les médicaments humains et vétérinaires, les produits ménagers, la peinture, les métaux lourds (mercure, cadmium, plomb, arsenic...), les acides, ainsi que les hydrocarbures utilisés dans l'industrie. Pour les pollutions chimiques, leur cause majeure est à chercher du côté des grandes cultures et déjections animales élevages : engrais (nitrates, phosphates, cadmium), pesticides, herbicides, médicaments vétérinaires et compléments alimentaires

distribués dans les élevages (cuivre, zinc), azote ammoniacal et phosphore... Tout cela engendre des pollutions chimiques qui pénètrent dans le sol puis dans l'eau souterraine ou de surface.

II. Les pesticides

Un pesticide ou (produit phytosanitaire) est une substance chimique utilisée pour lutter contre des organismes considérés comme nuisibles. C'est un terme générique qui rassemble les insecticides, les fongicides, les herbicides, les parasitocides. Ils s'attaquent respectivement aux insectes ravageurs, aux champignons, aux « mauvaises herbes » et aux vers parasites [2].

II.1.1 Les Herbicides :

Représentent les pesticides les plus utilisés dans le monde, toutes cultures confondues. Ils sont destinés à éliminer les végétaux rivaux en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance [3,4].

II.1.2 Les Insecticides :

Ils sont utilisés pour la protection des plantes contre les insectes. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction [3,4].

II.1.3 Les Fongicides :

Permettent quant à eux de combattre la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons encore des bactéries [3,4].

III. Les herbicides

III.1 .Définition

Un herbicide est un type de pesticide utilisé pour tuer les végétaux indésirables ou la limitation de leurs développements en empêchant la floraison ou l'apparition de semences. Parfois appelés désherbants, notamment en horticulture [5].

III.2.Composition des herbicides

Comme tous les autres pesticides, l'herbicide se compose de deux types de constituants : les matières actives qui lui confèrent son activité herbicide et les formulant qui complètent la formulation. Les formulant sont soit des charges ou des solvants qui ont le rôle de dilution des matières actives, ou des produits qui améliorent la préparation pour :

- La qualité.
- La stabilité (émulsifiant, dispersif, etc...).

- La présentation (colorant, parfum, etc...).

- La facilité d'emploi.
- Son comportement physique lors de la pulvérisation : mouillant, adhésif, etc
- Son activité biochimique : surfactant, phytoprotecteur. [5]

III.3.Formulation des herbicides

La formulation correspond à la forme physique sous laquelle le produit phytopharmaceutique est mis sur le marché ; obtenue par le mélange des matières actives et des formulant, elle se présente sous une multitude de formes, solides ou liquides. Les plus couramment répandues sont les suivantes:

- Les formulations solides incluent : Les poudres mouillables (**WP**), Les granulés à disperser (**WG**), Les micro granulés (**MG**).

Les formulations liquides incluent : Les concentrés solubles dans l'eau (**SL**), Les suspensions concentrées (**SC**), Les concentrées émulsionnables (**EC**), Les émulsions concentrées (**EW**) (Composées de particules solides dispersées dans le produit).

Le type de formulation a une grande importance dans la manipulation des produits : fabrication, transport, stockage, préparation des bouillies. [5]

III.4. Les caractéristiques des herbicides

Les caractéristiques d'un produit herbicide portent sur la désignation de la (ou des) matière(s) active(s), le nom du produit commercial, le fabricant et éventuellement du distributeur local, la teneur de la (ou des) matière(s) active(s) dans le produit, le type de formulation, le mode d'emploi, la dose d'emploi et la culture cible.

La teneur en matière(s) active(s) s'exprime en g/l pour les formulations liquides et en pourcentage (%) pour les formulations solides.

La dose d'emploi en produit commercial s'exprime en l/ha pour les formulations liquides et en kg/ha (ou parfois en g/ha) pour les formulations solides.

III.5. Classification des herbicides

Il existe plusieurs critères de classification :

III.5.1. Selon l'espèce végétal

a-Anti monocotylédone : combattre les monocotylédones

b-Anti dicotylédone : combattre les dicotylédones. **(Philippe et al.,1968)**

III.5.2. En fonction du mode d'action

- Herbicide de contact :
 - Herbicide à action foliaire, l'inconvénient c'est qu'il est pratiqué en stade avancé, là où la mauvaise herbe a déjà une part de concurrence, en plus les feuilles de mauvaises herbes peuvent reprendre.
- Herbicide de diffusion, il nécessite une voie d'accès :
 - Diffusion foliaire : la pénétration est limitée par les feuilles. Le transport est assuré par la sève élaborée à l'intérieure de la plante, il peut entrer aussi par le bourgeon terminal.
 - Diffusion racinaire : absorption par les racines, la matière active est ensuite transportée par la sève brute.
 - Diffusion foliaire et racinaire + transport : action plus énergétique. **(Henri et al.1968)**

III . 5.3.Selon la composition chimique

Selon leur composition chimique, les herbicides peuvent être classés en deux grandes catégories :

- Herbicides minéraux ou inorganiques : Sulfate d'ammonium, Arsénites.
 - Les herbicides organiques de synthèse: Les dérivées de l'urée, Les dizaines, Les carbamates.
- (kalkouli., 1993)**

IV.Adsorption

Le terme générique « adsorption » est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide ou une phase gazeuse appelée adsorbat et des surfaces solide appelées adsorbant [6, 7].

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide y compris solvant aura une tendance particulière à l'adsorption sur la surface du solide, il y a donc une concurrence entre les divers constituants pour le substrat. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption peut se produire sur la matière organique, les argiles, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer [8,9].

IV.1. Types d'adsorption

Selon les énergies de liaisons mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués l'adsorption physique ou l'adsorption chimique [10,12].

IV.1. 1. Adsorption physique ou Physisorption

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces d'interactions électrostatiques de polarisation; entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz.

La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

IV.. 1. 2. Adsorption chimique ou Chimisorption

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisonschimiques en surface de type covalentes entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile.

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

IV.. 2. Applications

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [12].

IV. 3. Les principaux adsorbants

Les matériaux adsorbants sont des solides microporeux développant des surfaces spécifiques plus ou moins importantes. C'est sur cette surface que certains composés et polluants présent dans un fluide vont se transférer [11,13-14].

Les principaux adsorbants employés dans les applications industrielles sont les charbons actifs, les argiles (terres décolorantes), les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau (I. 3) [15].

Tableau I . 1 : Caractéristique des principaux adsorbants industriels

Adsorbant	Surface spécifique (m².g⁻¹)	Tailles des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2 000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8

IV.4.Mécanisme d'adsorption

Les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds (ainsi que d'autres atomes ou molécules) dans les solides/ matrices d'adsorption sont les suivants [16] : Adsorption, précipitation, substitution (figure I.6).

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera davantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [17].

L'effet de compétition sur les sites de surface entre métaux ou entre métaux et cations majeurs peut aussi jouer un rôle important, par exemple, il a été mis en évidence que la présence de calcium réduit fortement la rétention du fer et du manganèse sur les zéolithes [18].

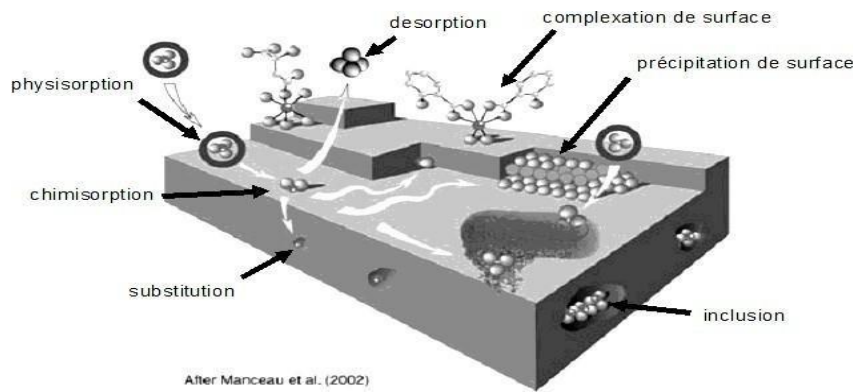


Figure I. 1. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [19]

IV.. 5. Rôle des paramètres physico-chimiques

IV.. 5. 1. Le pH

Il joue un rôle très important dans la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions [20].

La solubilité diminue donc lorsque le pH augmente, passe par un minimum, puis augmente quand l'élément se retrouve sous forme anionique. Certains métaux sont plus ou moins mobiles selon leur état d'oxydoréduction. Les conditions d'oxydoréduction peuvent influencer la mobilité d'un élément de trois manières différentes [21] :

- Changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même.
- Changement du degré d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément lui-même pour former un complexe.
- Formation ou dissolution de phases porteuses de l'élément trace par exemple hydroxyde.

IV.. 5. 2. La température

Entre 10 et 30°C, n'a qu'un effet direct négligeable sur la mobilité des métaux [22], Mais, en présence de matière organique, elle peut avoir un rôle indirect, par exemple en augmentant sa dégradation, ce qui peut produire des substances acides et complexantes [20].

IV.6. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [11].

La vitesse d'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant est généralement si élevée que la cinétique globale d'adsorption sur un grain est contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique d'adsorption intrinsèque.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes [13,14]:

- ☞ Le transfert de matière externe : les molécules traversent la couche limite de fluide autour des grains d'adsorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci ; Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;
- ☞ Le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores.

IV. 7. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non..., et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [17, 21].

IV. 7.1. Types d'isothermes d'adsorption

Un certain nombre de modèles décrit les différents types d'isothermes d'adsorption.

En outre, les différentes isothermes s'arrêtent à une pression de saturation P_{sat} ; pression qui dépend du système adsorbat- adsorbant et de la température. Il est décrit dans la littérature six types d'isothermes d'adsorption selon la classification B.D.D.T. (Brunauer, Deming, Deming, Teller). La forme générale des ces isothermes est présentée sur la figure (I. 7) [23,24].

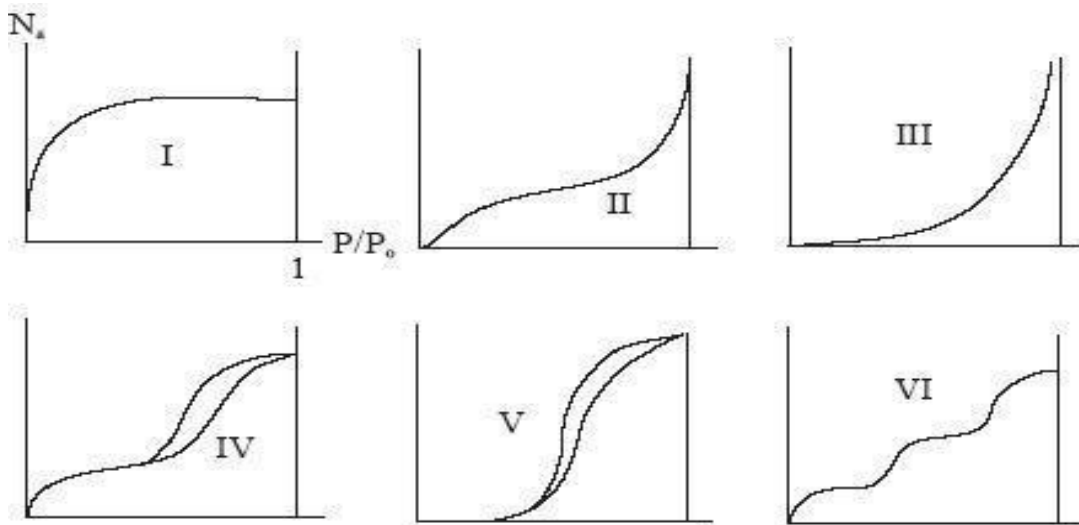


Figure I.2. Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller).

- Les isothermes de type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une adsorption mono-couche, malgré l'augmentation de la pression : Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.
- Les isothermes de types II et III sont caractérisées par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre, elles sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. C'est une adsorption multimoléculaire.
- Les isothermes de type IV et V sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.
- L'isotherme d'adsorption à marches du type VI a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre « adsorption multicouche » sur une surface non poreuse.

IV. 7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption:

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés [22,23, 25].

V.. charbon actif

V.1. Définition

Le charbon actif est un produit carboné poreux, constitué principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de petites quantités de soufre et d'azote. Il se présente sous forme d'une poudre noire plus ou moins fine et inodore. Le conseil Européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C) les définit comme suit :

« Le charbon actif est un produit carboné doté d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ce matériau issu des procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances qui se fixent sur leur surface interne, il est par conséquent appelé adsorbant » [29].

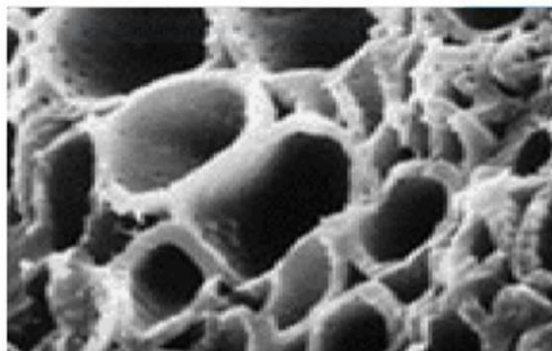


Figure I.3 : Vue microscopique du charbon actif [30].

V.2. Types des charbons actifs

V.2.1. Le charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [28].



Figure I.4 : charbon actif en poudre [39].

V.2.2. Le charbon actif en grain

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [28].



Figure I.5 : Charbon actif en grain [26].

V.2.3. Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [28].



Figure I.6 : Charbon actif en extrudé [26].

V.3. Propriétés de charbon actif

V.3.1 Propriétés physiques

V.3.1.1. Structure du charbon actif

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å (Figure II.14). La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [29].



Figure I.7. Structure d'un charbon actif [29].

V.3.1.2. La porosité

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique le tableau II.1 et la figure II.16 ci-dessous [27].

Tableau I.2. Classification de la porosité [27].

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume massique (ml/g)
Micropores	< 2	600 -1500	0.2 – 0.6
Mésopores	2 – 50	20 – 70	0.02 – 0.1
Macropores	> 50	0.5 – 2	0.2 -0.8

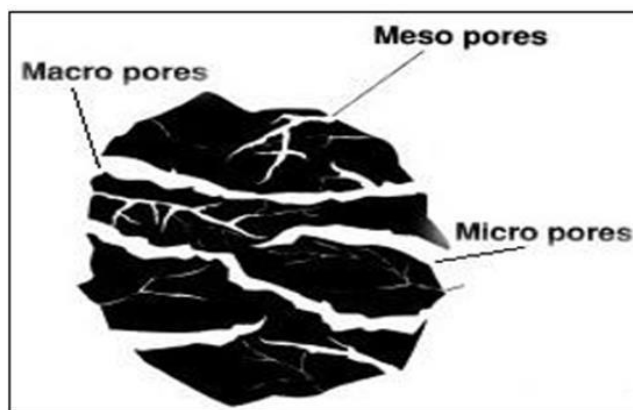


Figure I.8. Structure poreuse de charbon actif [27].

V.3.2. Propriétés chimiques

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques [27].

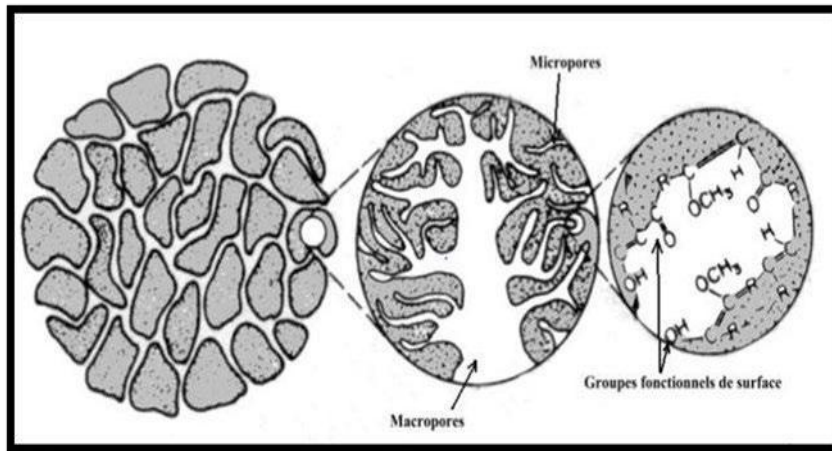


Figure I.9. Structure physico-chimique du charbon actif [31].

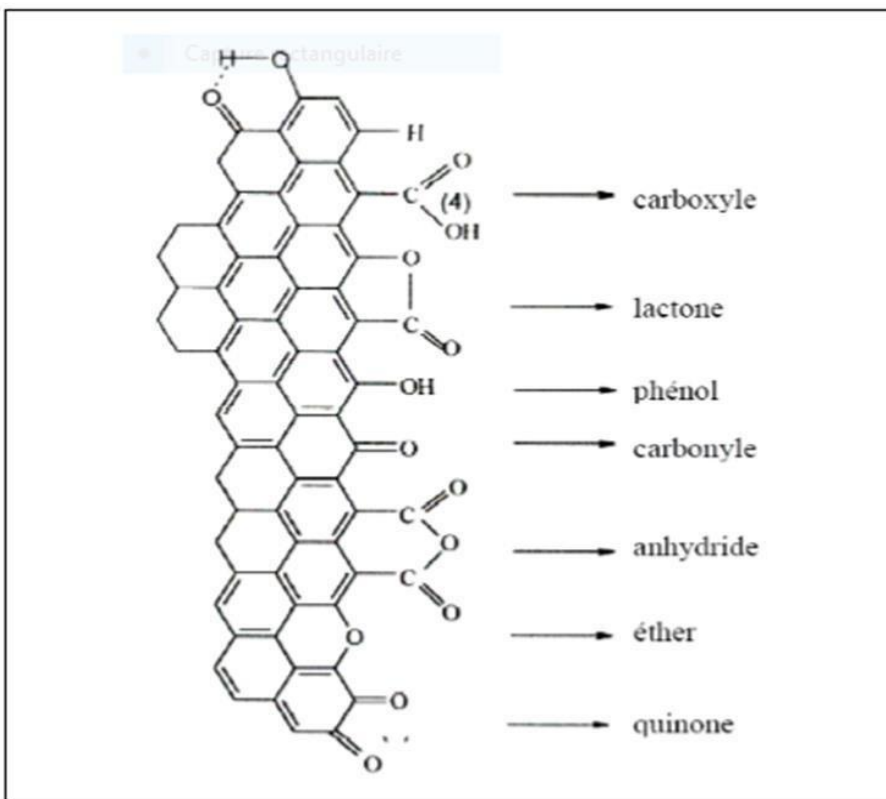


Figure I.10. Groupements de surface du CA [27].

V.4. Utilisation du charbon actif

L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme :

- Traitement des eaux potables et résiduaires.
- Purification de produits industriels.

Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.

- Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.

Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées [32].

Chapitre II:

Partie Expérimentale

Introduction

L'herbicide **2,4-dichlorophénoxy acide acétique** est largement utilisé dans le domaine agricole, il peut être présent dans les eaux de surface à la suite d'un traitement direct, d'un ruissellement ou de la dérive d'un nuage à partir des zones traitées, ou de la lixiviation à partir des eaux souterraines. Cet herbicide est sujet à une biodégradation rapide dans l'eau, mais il peut aussi être en partie photolyse près de la surface. Le principal produit de la décomposition du 2,4-D est le 2,4-dichlorophénol . La persistance du 2,4-D dans les systèmes aquatiques dépend du type d'eau, de la concentration des éléments nutritifs, de la pluie, de la lumière du soleil, de la température, de la population et de l'exposition antérieure des microorganismes ainsi que de la teneur en oxygène .

L'objectif de cette étude est l'élimination 2,4-dichlorophénoxyacétique par adsorption sur charbon actif commercial « MERK .

II.1 . L'élimination du 2-4 D par un charbon actif commercial Merck (CAM)

II. 1.1. Le 2,4-dichlorophénoxy acide acétique

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, appelé couramment 2,4-D, est un herbicide systémique de type chlorophénoxy largement utilisé pour détruire les mauvaises herbes latifoliées dans les cultures céréalières et sur les terrains industriels, les pelouses, le gazon, les pâturages et les terres non cultivées. Il sert aussi à détruire les mauvaises herbes aquatiques . Sa formule chimique et ses caractéristiques physico- chimiques sont illustrés sur la figure (II.11) et dans le tableau (II.1) et les conditions de sa conservation sont représentés dans le tableau (II.2)

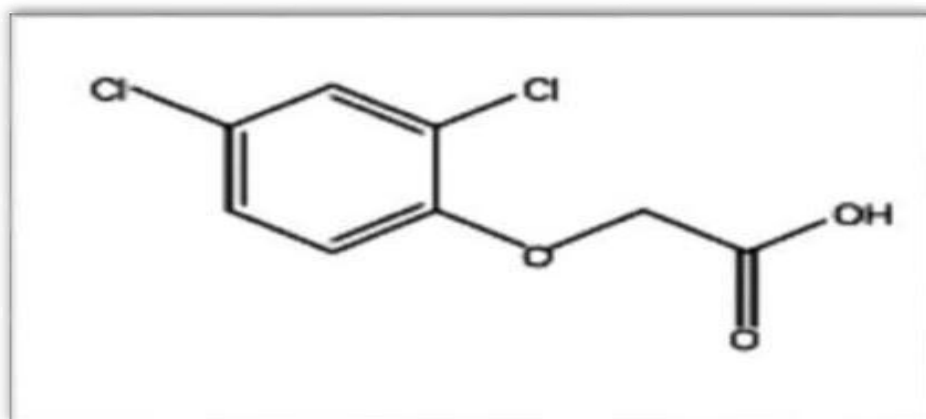


Figure II.11 . La structure chimique de l'acide 2,4-D .

Tableau II.1 : Propriétés physiques et Propriétés chimiques de l'acide 2,4-D

Propriétés physiques	Propriétés chimiques
T ^{ure} fusion 140,5 °C	Formule brute C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
T ^{ure} ebullition 150 °C	
Solubility 600mg/l (à 20°C)	Masse molaire 221,0 g/mol
Masse volumique 1,416 g.cm ⁻³ (à 25 °C)	

Tableau II.2 : Représentation les conditions de conservation de l'acide 2.4-D

Nature de flaconnage	La durée de conservation	La température de conservation
Flacon en verre brun	Ne pas dépasser 3jours	Réfrigérer à 4°C

II.2 . Etablissement des courbes d'étalonnage

La méthode consiste à préparer d'abord la solution mère I (SMI) de concentration 1000 mg/L à partir de laquelle nous avons préparé une solution mère II (SMII) de concentration 100mg /L, de cette solution toute une gamme de solutions du 2.4-D de concentrations bien déterminées a été préparée par dilution à l'eau distillée dans des fioles de 50 mL et ensuite analysée par spectrophotométrie à un longueur d'onde de 282 nm afin de déterminer leurs absorbance qui nous permettra d'établir la courbe d'étalonnage .

Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau **II.3** et représentés graphiquement sur la figure **II.12**.

Tableau II.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage 2.4-D

Abs	0	0,175	0,315	0,405	0,445
o(mg/L)	0	25	45	55	60
Abs	0,503	0,589	0,768	0,984	/
o(mg/L)	70	80	100	130	/

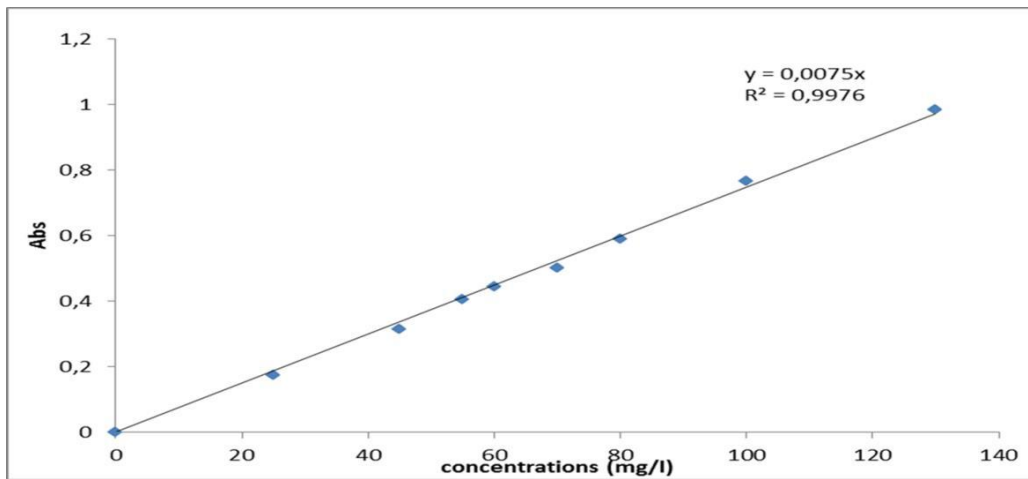


Figure II .12. la courbe d'étalonnage du 2.4-D

La régression linéaire a donné $A=0,0075x$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9976$ ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

II.3.Détermination de temps d'équilibre d'adsorption

Afin d'étudier le temps d'équilibre de l'adsorption du 2.4-D par le charbon actif commercial (Merck) nous avons suivi ces étapes : Dans une série de béchers, nous avons introduit 0,1 g du charbon actif de Merck dans 25 mL du 2.4-D de concentrations connues, l'ensemble est agité pendant 20,30,45 et 60 min. La séparation a été effectuée par centrifugation, pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles du 2.4-D ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II .4 et représenté graphiquement par pourcentage d'élimination en fonction du temps sur la figure II .3.

Tableau II.4. Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du 2,4-D

C ₀ =200(mg/l)	temps (min)	15	30	60	90	120
	C _{eq} (mg/l)	12,13	16	13,47	16	13,73
	Taux d'élimination%	93.93	92.00	93.27	92.00	93.13
C ₀ = 200 mg/L	temps (min)	15	30	60	90	120
	C _{eq} (mg/l)	60,27	47.60	49.33	52.93	51.07
	Taux d'élimination%	79,91	84.13	83.56	82.36	82.98
C ₀ = 200(mg/l)	temps (min)	15	30	60	90	120
	C _{eq} (mg/l)	74.27	76.27	72.93	74.53	76.93
	Taux d'élimination%	81.43	80.93	81.77	81.37	80.77

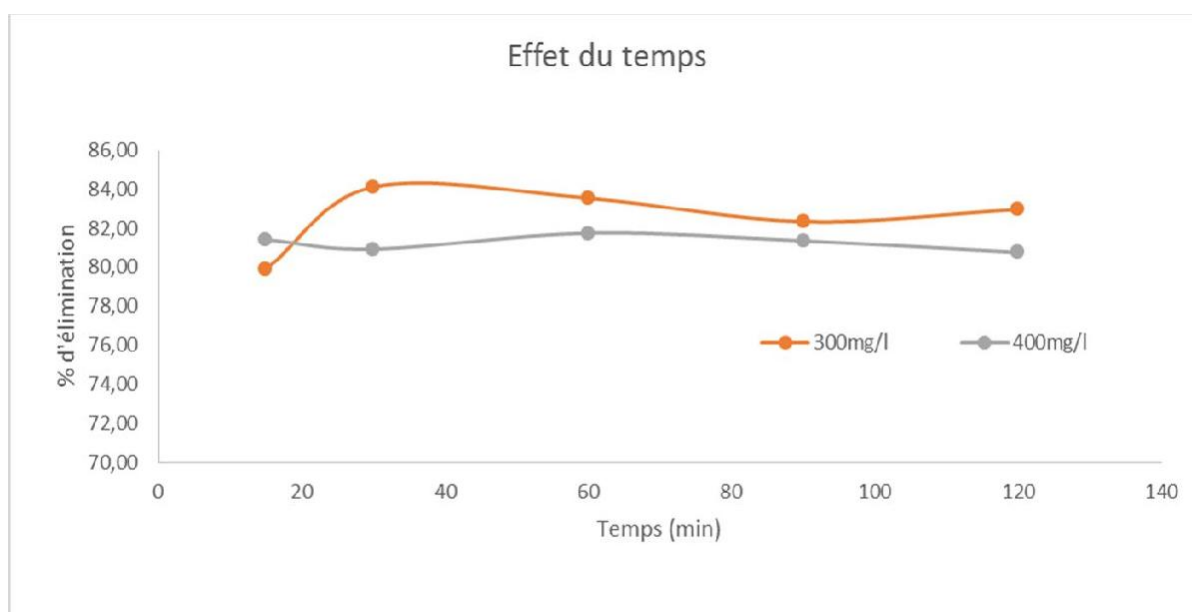


Figure II.13. Taux d'élimination du 2,4-D en fonction du temps de charbon actif

On constate d'après les figures ci-dessus que le pourcentage d'élimination du 2,4- D augmente avec le temps jusqu'à un palier d'équilibre (à partir de 30 minutes) où ce pourcentage ne change plus.

II .4.Effet de la dose de l'adsorbant

Un autre facteur influençant les propriétés de l'adsorption est la dose du charbon actif.

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : dans une série de béchers contient 25 mL de la solution du 2,4- D on a introduit différentes masses : 0.05 ,0.1, 0.2 et 0.3gramme successivement de CAM. L'ensemble est agité pendant le temps de contact déterminé précédemment. Les résultats sont regroupés dans le tableau **II .5** et représenté graphiquement dans la figure **II .4**

Tableau II .5 : Détermination des doses (g/L) pour l'adsorption du 2,4-D

C0= 300(mg/l)	Dose (g/l)	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.2
	Masses(g)	0.005	0.01	0.15	0.2	0.025	0.03
	C _{eq} (mg/l)	50.40	1.33	2.00	2.67	3.33	4.00
	Taux d'élimination%	83.20	99.88	99.91	99.94	99.97	99.96
C0=400(mg/l)	Masse(g)	0.05	0.1	0.015	0.02	0.025	0.03
	C _{eq} (mg/l)	65.60	1.33	2.00	2.67	3.33	4.00
	Taux d'élimination%	78.13	99.82	99.90	99.87	99.93	99.96

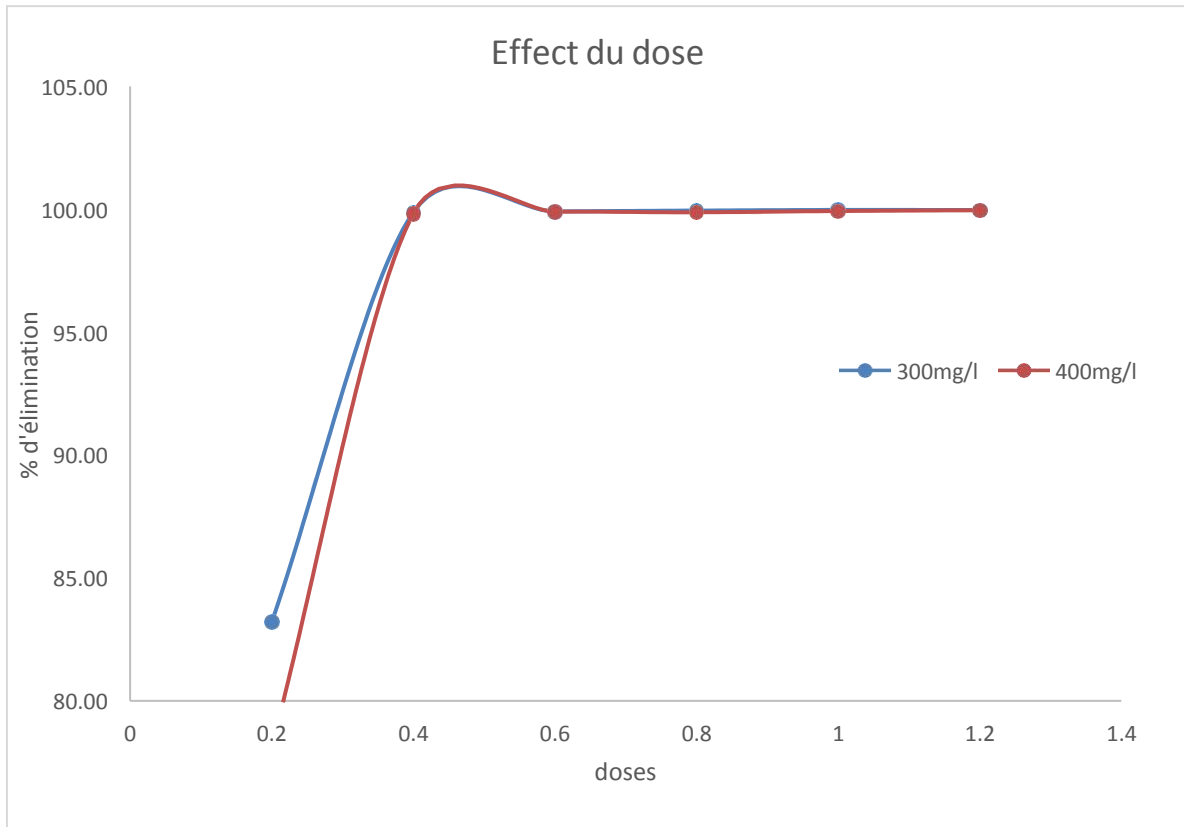


Figure II.14 : changement de pourcentage d'élimination du 2,4-D en fonction des doses

Le taux d'élimination de 2,4-D par CAM augmente jusqu'au atteindre un palier d'équilibre qui indique la dose optimum, une saturation (un maximum) de la capacité d'adsorption (exprimée en %), une dose de charbon actif de 4 g/L présente le taux le plus élevé. Par conséquent, cette concentration d'adsorbant a été utilisée pour toutes les manipulations.

Il est aisément compréhensible que le nombre des sites disponibles d'adsorption (l'aire de la surface disponible) augmente avec la dose d'adsorbant ce qui a donc, pour conséquence l'augmentation de la quantité de substance adsorbé.

II.5. Effet du pH sur la cinétique d'adsorption

Dans le cadre de notre travail, l'étude de l'adsorption du 2,4-D par le CAM est effectuée pour les valeurs de pH : 2, 4, 6, 8 et 10 afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du polluant associé aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. nous avons introduit dans une série de béchers 25mL de solution de 2.4-D avec deux concentrations $C_0=300\text{mg/L}$ et ($C_0=400\text{mg/L}$, avec ajustement le pH est ajusté par l'ajout de l'acide chlorhydrique ou l'hydroxyde de sodium (1N), puis une masse de 0. 1g de CAM a été ajouté. Le mélange est agité pendant un temps de 30 min, puis centrifugé et analysé par spectrophotomètre.

Les résultats obtenus sont tabulés dans le tableau **II.6** et sont représentés graphiquement sur la figure **II.5**.

Tableau II.6. Évolution du taux d'élimination en fonction du pH

$C_0 = 300(\text{mg/l})$	pH	2	4.1	6.2	8.5	10.1	12
	$C_{eq}(\text{mg/l})$	53,20	44.93	30.00	54.53	88.67	136.00
	Taux d'élimination%	82,27	85.02	90.00	81.82	70.44	54.67
$C_0 = 400(\text{mg/l})$	pH	2	4	6	8.1	10	12
	$C_{eq}(\text{mg/l})$	67,467	77.733	76.267	58.533	84.367	175.733
	Taux d'élimination%	83,13	80.57	80.93	85.37	78.93	56.07

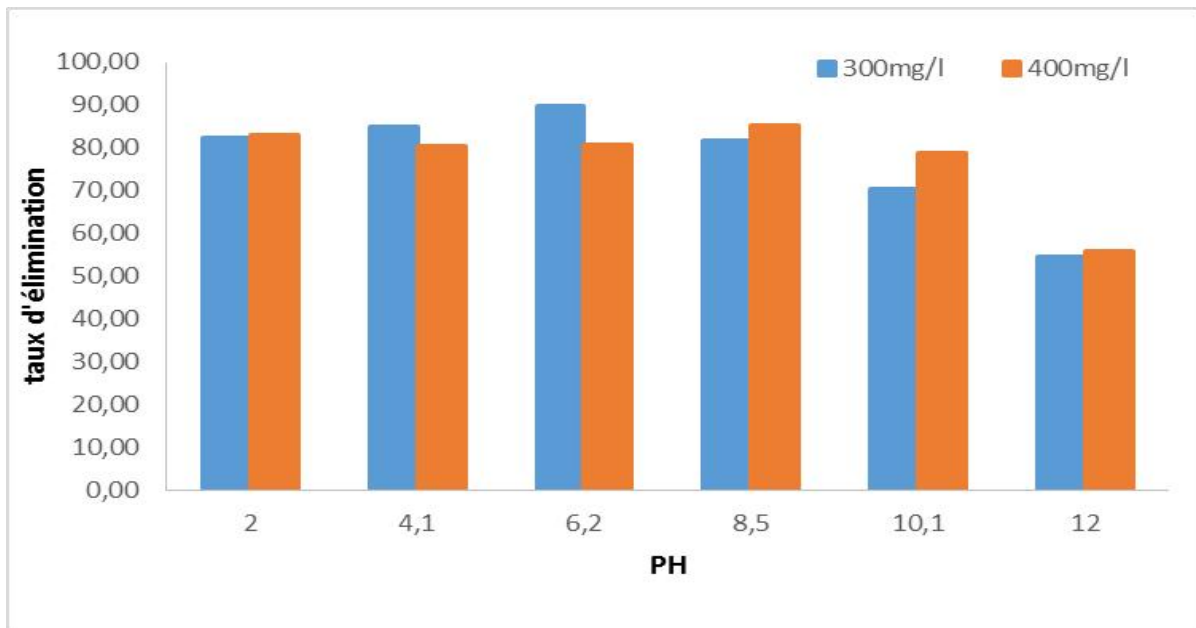


Figure II.15. Effet du pH sur l'adsorption du 2,4-D par charbon actif merck.

D'après ce figure on remarque que le pH de la solution a une légère influence sur le taux d'élimination du 2,4-D mais le pH =6 présente le taux d'élimination le plus élevé pour le charbon. alors qu'une diminution significative de la capacité d'adsorption a été observée pour le charbon actif commerciale de Merck quand le pH augmente.

II .6. Isotherme d'adsorption

l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C (exprimée en mg/L).

la quantité adsorbée est calculée à l'aide la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C) V}{1000 m} \quad (II.1)$$

où C_0 : concentration initial de l'adsorbat (mg/L).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (L).

L' isotherme d'adsorption de 2,4-D est modélisé, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich .

Le modèle de langmuir donné par la relation suivante

$$q_e = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (\text{II}.2)$$

Avec :

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g);

q_m : Quantité maximale de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche mono moléculaire (mg/g);

K_L : Constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption (L/mg)

Le modèle de freundlich : $q_e = K_f C^{1/n}$ (II .4)

$$\log \frac{q_e}{C} = -\log C + \log K_f$$

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

qui caractérise le pouvoir adsorbant du solide, lorsque K_f augmente, la capacité d'adsorptionaugmente.

$1/n$: Paramètre relié à l'intensité d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale q_m et la constante K_L .

$$\frac{q_e}{C} = \frac{q_m}{K_L C + q_m} \quad (\text{II}.3)$$

Partie II : Procédure expérimentale

Tableau II.7. Résultats des isothermes sur l'adsorption de 2,4-D par le charbon actif merck

C0=300(mg/l)	temps (min)	5	10	15	20	25	30	60	90	120
	ABS	0,414	0,4	0,452	0,413	0,402	0,357	0,37	0,397	0,383
	Ceq (mg/l)	55,20	53,33	60,27	55,07	53,60	47,60	49,33	52,93	51,07
	% d'élimination	81,60	82,22	79,91	81,64	82,13	84,13	83,56	82,36	82,98
	Qt (mg/g)	61,20	61,66	59,93	61,23	61,60	63,10	62,67	61,77	62,23
Log (qe-qt)	0,0816	0,16216	0,2502	0,3266	0,4058	0,47543	0,9574	1,4570	1,9282	
C0=400(mg/l)	ABS	0,468	0,445	0,405	0,446	0,454	0,419	0,547	0,559	0,577
	Ceq (mg/l)	62,40	59,33	54,00	59,47	60,53	55,87	72,93	74,53	76,93
	% d'élimination	84,40	85,17	86,50	85,13	84,87	86,03	81,77	81,37	80,77
	Qt (mg/g)	84,400	85,167	86,50	85,13	84,86	86,03	81,767	81,36	80,76
	Log (qe-qt)	2,23	3,16	3,87	4,47	5	5,47	7,74	9,48	10,95

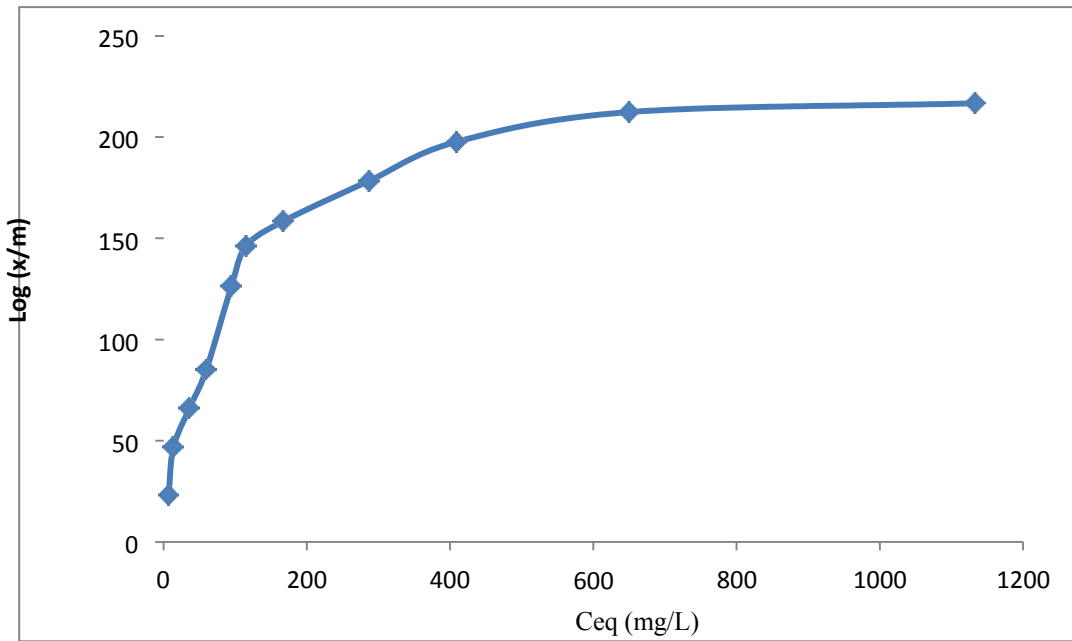


Figure II.16 : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption 2,4-D sur CAM.

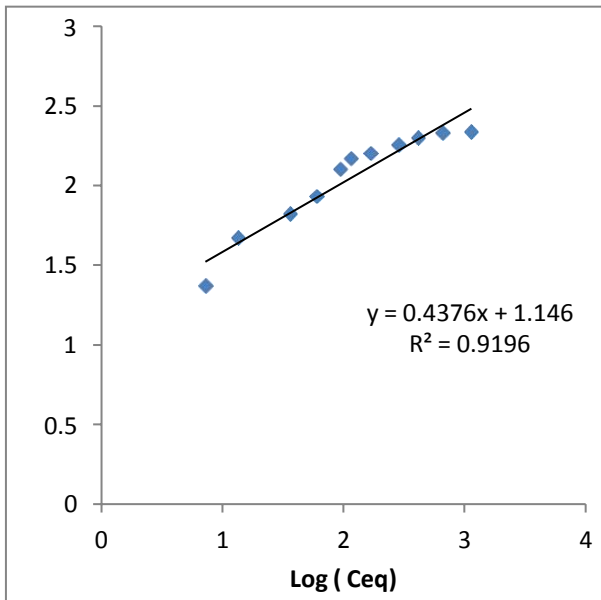


Figure II.17: représentation linéaire de Freundlich

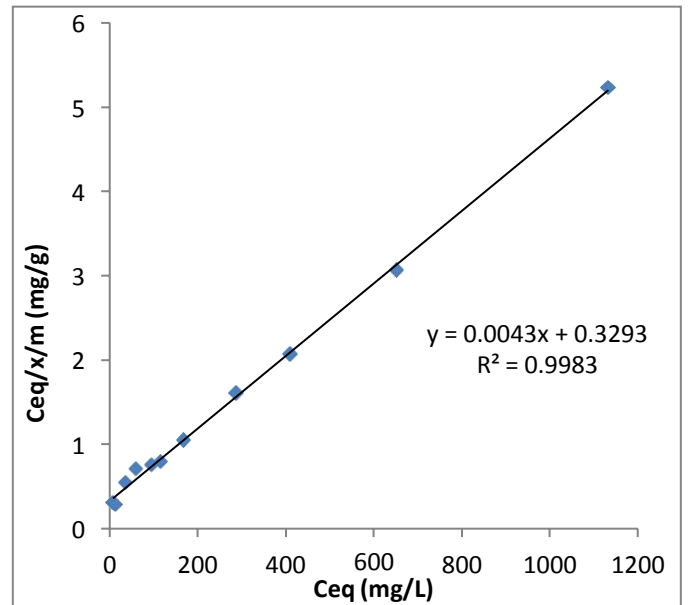


Figure II.18: représentation linéaire de Langmuir

Tableau II .8 : paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de 2,4-D

Model Langmuir	Model Freundlich
$Y = 0,004x + 0,329$ $r^2 = 0,998$ $b = 0,012$ $q_{\infty} = 250 \text{ mg/g}$	$Y = 0,437x + 1,146$ $r^2 = 0,919$ $K = 13,996$ $n = 2,288$

En se basant sur l'intensité de la corrélation linéaire, nous remarquons que le modèle de Langmuir ajuste mieux les résultats d'adsorption de 2,4-D comparativement à la modèle Freundlich .

II. 7. Cinétique d'adsorption de 2,4-D

Les graphiques de représentations linéaires du $\log (q_e - q_t)$ et t/q en fonction de t pour l'adsorption du 2,4-D par le charbon actif de Merck représentés sur **les Figures II .19 II .20** , ont permis d'obtenir les paramètres des vitesses (k_1, K_2) , les coefficients de corrélation et Les valeurs de q_e, q_{e2} .

Tableau II.9 : résultats de cinétique de 2,4-D sur l'adsorption de CAM

o	100	200	300	400	600	700	800	1000	1200	1500	2000
Ceq	7,2	13,46	36	59,6	94,66	115,2	166,66	286,66	409,33	650,66	1133,6
% d'élimination	96,53	92	84,13	80,93	80,13	79,73		98,76	98,76	98,76	
(m g/g)	23,2	46,63	66	85,1	126,33	146,2	158,33	178,33	197,66	212,33	216,66
Ceq/	0,31	0,288	0,54	0,700	0,749	0,78	1,05	1,60	2,07	3,064	5,230
Log(Ceq)	0,857	1,12	1,55	1,775	1,976	2,061	2,221	2,457	2,612	2,813	3,054
Log(x/m)	-0,066	0,052	0,192	0,249	0,295	0,314	0,346	0,390	0,416	0,449	0,484

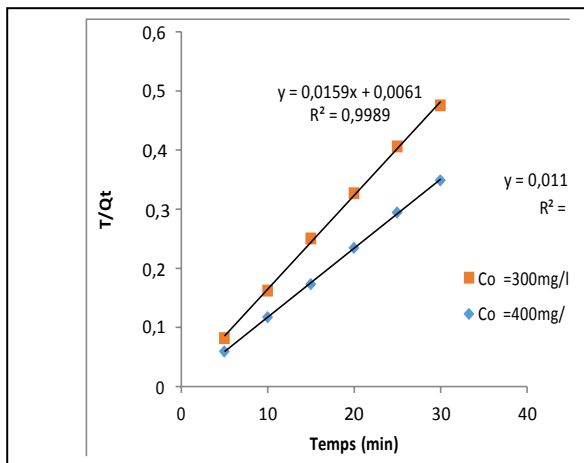


Figure II.19: cinétique d'adsorption de CA par le 2,4-D pseudo-ordre 1

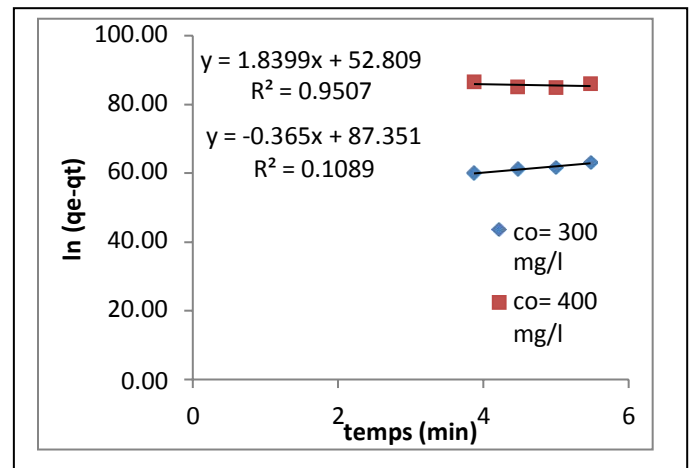


Figure II.20: cinétique d'adsorption par le 2,4-D pseudo-ordre 2

Tableau II.10 : paramètres cinétique d'adsorption du 2,4-D

q_0 (mg/L)	300	400
q_{exp} (mg/g)	62,23	80,77
Pseudo-1 ^{er} ordre $Ln(q_e - q_t) = Ln q_e - k_1 t$		
q_{calc} (mg/g)	$8,53 \cdot 10^{22}$	$8,62 \cdot 10^{37}$
K_1 (min^{-1})	-1,839	-0,365
R^2	0,950	0,108
Pseudo-2 ^{ème} ordre $\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 q_0^2} t$		
q_{calc} (mg/g)	62,893	85,47
K_2 (min^{-1})	0,0414	0,1955
h (mg/g min)	0,0414	0,1955
R^2	0,998	0,999

- Pour l'étude cinétique pseudo-premier ordre, les valeurs de coefficient de corrélations R^2 sont faibles et les deux valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentale et calculé sont largement différentes, ce qui élimine le modèle du pseudo premier ordre.
- L'étude cinétique pseudo-deuxième ordre appliqué à cette étude. On remarque que les valeurs des coefficients de corrélations R^2 sont entre 0,998 et 0,984 pour le charbon actif commercial de Merck, on remarque aussi que les deux valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentale et graphique sont très proches et par conséquent on peut conclure que l'adsorption du 2,4-D par le charbon est régie par une cinétique du deuxième ordre.

II.8. Étude Thermodynamique de l'adsorption de 2,4-D

Des essais d'adsorption à différentes températures allant de 20°C jusqu'à 40°C ; ont été réalisées selon le protocole déjà décrit à fin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des ions par charbon actif merck étudiées. On met 0,1 g de l'adsorbant en contact avec 25 ml de solution de deux concentrations 300 et 400mg/l. Le mélange est agité. Une fois l'adsorption en solution terminée, les solutions sont séparées du solide par centrifugation.

Les paramètres thermodynamique de l'adsorption comme la variation de l'enthalpie ΔH , l'entropie ΔS et l'énergie libre ΔG ; sont nécessaire pour résoudre les grandeurs de la variation des paramètres pendant le processus d'adsorption du au transfert de l'unité de mole de soluté de la solution vers l'interface solide . Les équations (II .4 et II .5) sont utilisées pour estimer ces fonctions thermodynamiques.

Les tableaux II.11,II.12, regroupent les résultats de l'effet de la température sur les quantités adsorbées du 2,4-D.

Partie II : Procédure expérimentale

Tableau II .11 : Etude du l'effet de la température sur l'adsorption de 2,4-D par CAM

C₀ = 300 (mg/l)	Température (°C)	20	25	30	40
	C_{eq} (mg/l)	50.13	43.86	39.46	30.93
	Ln Kd	1.94	2.09	2.21212798	2.47914295
	1/T (K⁻¹)	0.00341297	0.00330033	0.00330033	0.00319489
C₀ = 400 (mg/l)	Température (°C)	20	25	30	40
	ABS	0.509	0,462	0.384	0.315
	C_{eq} (mg/l)	67.86666667	61.6	51.2	4.2
	Ln Kd	1.22976692	1.35328806	1.58090983	1.81528997

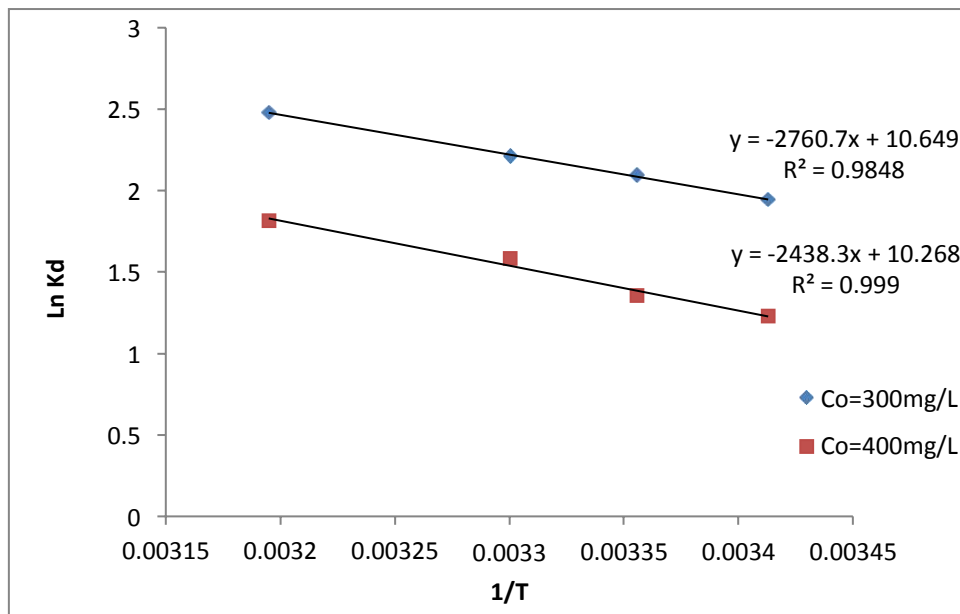


Figure II .21: effet de la température sur l'adsorption du 2,4-D

Les fonctions thermodynamiques.

➤ $\Delta G = - R T \ln k_d$ (II .4)

➤ $\ln K_d = \frac{\Delta H}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$ (II .5)

Tableau II .12: paramètres thermodynamiques d'adsorption du 2,4-D

	ΔG° (KJ/mole)				ΔH° (KJ/mole)	ΔS° (J/mole.K)
	à 293°K	à 298°K	à 303°K	à 313°K		
300 mg/L	-4,73	-5,19	-5,57	-6,45	-20,27	85,30
400 mg/L	-2,99	-3 ,35	-3,98	-4,72	-22,94	88,46

Une variation négative de l'énergie libre ΔG indique que le processus est rapide et spontané pour 2,4-D sur le charbon étudié . les valeurs négatives de ΔH indiquent que le processus est exothermique pour l'adsorption du 2,4-D par CAM . la valeur de l'entropie obtenue est positive, indiquent une augmentation de la quantité adsorbée.

Conclusion Générale

Le but de ce travail est d'élimination du 2,4-dichlophynoxiatique par le matériau solide le charbon actif le Merck

En début de la revue bibliographique menée, les données nous ont permis d'avoir une idée sur les adsorbants et le 2,4-dichlophynoxiatique étudiés, ainsi que les techniques d'adsorption.

Le charbon actif commercial Merck déterminant les paramètres influençant cette adsorption tels que le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH de la Solution, la température et l'isotherme et cinétique.

L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption du 2,4-D l sur le charbon actif, se fait avec des réactions spontanées et favorable ($\Delta G < 0$). Les valeurs positives de ΔH montrent que les réactions sont endothermiques. Les valeurs de l'enthalpie ($\Delta H < 50$) indique bien que le phénomène d'adsorption est physique. Les isothermes d'adsorption du 2,4-dichlophynoxiatique pour adsorbant présentent une allure classique de type I, et les résultats de modélisation obéissent parfaitement au modèle de Langmuir et non pas de Freundlich. L'adsorption semble être de type mono moléculaire et donc la surface du charbon actif est saturée lors du remplissage de la monocouche.

L'étude cinétique a montré que les réactions d'adsorption du 2,4-dichlophynoxiatique sont de pseudo deuxième ordre

Finalement, le charbon actif commercial a des capacités considérables d'élimination de forte dose de du 2,4-dichlophynoxiatique et probablement peuvent être testés.

Référence bibliographique

- [2] **FOUGEROUX.A2017** ; L'utilisation des pesticides en agriculture, Lycée Agricole du Chesnoy.
- [3] **EL MRABET .K 2006** ; Développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem dans les matrices céréalières après extraction en solvant chaud pressurisé, thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie. p 18-19
- [4] **LOUCHAHI. Med.R 2015** ; Enquête sur les conception d'utilisation les pesticides en agriculture dans la région centre de l'algérois et la perception des agricultures des risques associés à leur utilisation ,thèse de magister , Ecole Nationale supérieure d'Agronomie. p 6,8
- [5] **MERHI. M 2008** ; Etude de l'impact de l'exposition à des mélanges de pesticides à faibles doses : caractérisation des effets sur des lignées cellulaires humaines et sur le système hématopoïétique murin, thèse de doctorat, Université de Toulouse. p 5

Site d'internet :

- [5] CIRAD-CA GEC AMATROP. Document technique [En ligne]. Disponible sur [<http://agroecologie.cirad.fr>]. Consulté le 25-03-2014
- Henri G., Georges C., Philippe J., Roger G., 1968.** Cours d'agriculture moderne. Nouvelles leçons d'agriculture. 8 édition. La maison rustique, Paris, 573p.
- kalkouli M., 1993.** Evaluation de l'efficacité herbicide sur blé d'hiver en fonction de la flore adventice régional. p 25.
- al. 1968.** Curriculum APRA-GIR : Manuel technique. L'utilisation modérée des herbicides.
- [6] Y. C. Chiu, L. N. Huang, J. f. Huang, (1990) Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes colloids and surfaces. 46, 327-337.
- [7] W. Kast, W. Otten, (1987) The breakthrough in fixed bed adsorbers: method of calculation and effects of process parameters. Intern. Chem. Eng., 29 (2), 197, 1987.
- [8] C. E. Chitour, (1992) Physicochimie des surfaces. Vol 1, édition OPU.
- [9] J. Déchaux, L. Delfosse, A. Perche, J. P. Sawerysyn, (1980) Problèmes de cinétique avec solution détaillée et rappel de cours. Edition Masson, Paris.
- [10] P. W. Atkins, (1994) physical chemistry, 5th Ed, Oxford University Press, Oxford.
- [11] Emilian Koller, (2001) Aide mémoire, génie chimique. 1^{ère} édition DUNOD, Paris.
- [12] Julien Reungoat, (2007) Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse.
- [13] L. Robert, (1999) Techniques de l'ingénieur «Génie des procédés ». Adsorption.
- [14] D. M. Ruthven, (1984) principes of adsorption and adsorption process, John Wiley. & Sons, New-York.
- [15] M. L. Sun, F. Meunier, (2007) Adsorption: aspect théoriques . Techniques de l'ingénieur, J 2 730.
- [16] Thomas Deschamps, Mostafa Benzaazoua, Bruno Bussière, Tikou Belem et Mamert Mbonimpa , (2006) Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. Vertigo. La revue électronique en sciences de l'environnement. Volume 7, Num 2, Université du Québec.

- [17] A. Benard, (2003) Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296p.
- [18] P. H. Jacobs, T. D. Waite, (2004) The role of aqueous iron (II) and manganese (II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite. *Chemosphere*, 54, 313- 324.
- [19] A. Manceau, M. A. Marcus, N. Tamura, (2002) Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature. Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 49, 341-428.
- [20] J. Lions, (2004) Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. France 248p.
- [21] C. Blanchard, (2000) Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 301p.
- [22] B. Serpaud, M. Al-Shukry, M. Casteigneau, G. Matejka, (1994) Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau*, 7, 343-365.
- [23] S. Brunauer, p. H. Emmet and E Teller, (1967) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc*, 60, 309- 309. *Solid-Gas interface volume 1*, Edward Arnold Ltd, London.
- [24] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. J. Teller (1940) on a theory of the Van Der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*. 62, 1723-1732.
- [25] C. Tien, (1994) *Adsorption Calculations and Modeling*, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering.
- [26] : Douadi Mohammed et Medakene Abderrahmane, intitulé (Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif.), mémoire de master, Université kasdi merbah, Ouargla, 2017.
- [27] : Benarima Abdelhakim et Kouadri Moulay Rachid, intitulé (Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs.), mémoire master, Université kasdi merbah, Ouargla, 2017.
- [28] : Yahiaoui Nouara, intitulé (étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif.), thèse de magister en chimie de l'Environnement, Université mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2012.
- [29] : Chaouch Noura, intitulé (Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées.), thèse de doctorat, Université hadj Lakhdar, Batna, 2014.
- [30] : Belyouci Oussama, intitulé (Le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique dans la rétention du Praseodymium et du cadmium. Optimisation des procédés.), thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2017.
- [31] : Stéphane Baup, intitulé (Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : élaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption.), thèse de doctorat, Université de Poitiers, 1992.
- [32] : Lourghi Lamia, intitulé (Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre.), mémoire de master, 2014.