



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



Department of Process Engineering

The Date

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

قسم هندسة الطرائق

التاريخ :

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème

**EXPERIMENTALE ET MODELISATION D'ADSORPTION DE
DEUX POLLUANTS PAR UN MATERIAU LOCAL**

Présenté par

1-LATROCH Habib

Soutenu le 21/06/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente :	DRIOUCH Aouatif	M.C.A	Université de Mostaganem
Examinatrice :	TOUMI Imene	M.C.A	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BESSAHA Fatiha	M.C.A	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier le bon Dieu le tout puissant qui m'a donné la force et la patience pour mener à bon terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de recherche et préparation d'applications de matériaux moléculaires de l'Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, dirigé par le professeur **BELHAKEM Fadila**. Merci de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

J'adresse mes remerciements au Docteur **BESSAHA Fatiha**, Maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour m'avoir encadrée et conseillée pendant toute la réalisation de ce travail. Son aide appréciable, ses encouragements qui m'ont permis d'avancer dans l'élaboration de ce travail et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance.

De plus, nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance envers les membres du jury, M^{me} **DRIOUCH Aouatif** et M^{me} **TOUMI Imene** Maître de conférences à l'université de Mostaganem pour avoir accepté d'évaluer notre mémoire.

Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude envers **Melle BESSAHA Gania** doctorante à l'Université de Mostaganem qui nous a apporté une aide précieuse dans la rédaction du mémoire. Votre contribution a été inestimable, et nous sommes infiniment reconnaissants pour votre soutien. Mes remerciements les plus sincères aussi pour tous les enseignants de mon département pour leur patience et leurs efforts à la cour de ma formation de master.

Je remercie également mes plus sincères remerciements à toute ma famille et à tous mes amis, qui m'ont toujours soutenue et encouragé.

Je remercie, enfin, tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Dédicaces

A celle qui m'a éclairci le chemin de la vie et ne cesse de m'encourager
ma très chère mère, que Dieu la protège

A tous mes amis

A tous ceux et celles qui me sont chères

ملخص

هذا العمل يدرس إمكانية الادمصاص اثنين من الملوثات من طبائع مختلفة: ايبوبروفين (IBP) وميركابنتوبنزولثيازول (MBT) بالطين الخام والمعدل. وأظهرت النتائج أن الرقم الهيدروجيني 5 و9,5 هو الأفضل لادمصاص IBP و MBT، على التوالي. يتم الوصول إلى توازن الادمصاص بعد 240 دقيقة من الاتصال، مع تطبيق موديل الدرجة الثانية الزائفة مع مساهمة الانتشار داخل الجسيمات. يتم وصف متساوي الحرارة التوازن بواسطة موديل Freundlich و Temkin. تظهر الكميات الديناميكية الحرارية أن قيم الطاقة الحرة لكنتا المادتين سالبة، مما يعني أن العملية تلقائية. تثبت هذه النتائج إلى أنه يمكن استخدام هذه المواد لإزالة الملوثات من مياه الصرف.

كلمات السر: طين؛ الادمصاص ، MBT ، IBP.

Résumé

Le travail examine la possibilité d'adsorption de deux polluants de natures différentes : ibuprofène (IBP) et mercaptobenzolthiazole (MBT) par l'argile brute et modifiée. Les résultats montrent qu'un pH de 5 et 9,5 est meilleur l'adsorption du IBP et MBT, respectivement. L'équilibre d'adsorption est atteint après 240 minutes de contact, avec l'application du modèle de pseudo seconde ordre avec la contribution de la diffusion intra particulaire. Les isothermes à l'équilibre sont décrites par les modèle Temkin et Freundlich. Les grandeurs thermodynamiques montrent que les valeurs de l'énergie libre sont négatives pour les deux matériaux ceci impliquent que le processus est spontané. Ces résultats indiquent que les matériaux peuvent être utilisés à l'élimination des polluants à partir des eaux usées.

Mots Clés : Argile ; Adsorption ; MBT, IBP, Isotherme.

Abstract

This work examines the adsorption potential of two pollutants of different natures: ibuprofen (IBP) and mercaptobenzolthiazole (MBT) by raw and modified clay. The results show that a pH of 5 and 9.5 is best for the adsorption of IBP and MBT, respectively. Adsorption equilibrium is reached after 240 minutes of contact, with the application of the pseudo-second-order model with the contribution of intra-particle diffusion. Equilibrium isotherms are described by the Temkin and Freundlich models. The thermodynamic quantities show that both materials' free energy values are negative, implying that the process is spontaneous. These results indicate that solids can be used to remove pollutants from wastewater.

Keywords: Clay; Adsorption; MBT, IBP, Isotherm.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I GENERALITES	4
I.1.INTRODUCTION	4
I.2. TECHNIQUE DE TRAITEMENT	4
I.2.1. Dégradation.....	4
I.2.2. Osmose inverse	4
I.2.3. Adsorption.....	4
I.3. DIFFERENT MATERIAUX ADSORBANT.....	5
I.3.1. Alumine activée	6
I.3.2. Gels silice.....	6
I.3.3. Charbon active	7
I.3.4.Zéolithes naturelles	7
I.3.5. Polymères hydrophobes (matière inerte)	7
I.3.6. Résines organiques commerciales	8
I.3.7. Argile.....	8
I.3.7.1.Argiles fibreuses	9
I.4. POLLUANT	10
I.4.1. Colorant.....	11
I.4.2. Métaux lourds	11
I.4.3. Pesticide	12
I.4.4. Antibiotique	13
REFERENCES	15

CHAPITRE II

ADSORPTION DE IBUPROFENE ET MERCAPTOBENZOTHIAZOLE PAR L'ARGILE BRUTE ET MODIFIEE

17

II.1. INTRODUCTION	17
II.2. MODIFICATION DU MATERIAU	17
II.2.1. Mode opératoire.....	17
II.3. ADSORPTION IBUPROFENE	17
II.3.1. Conditions opératoires	17
II.4. EFFET DU pH.....	20
II.5. CINETIQUE D'ADSORPTION	22

II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	25
II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	28
II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	31
II.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	34
II.7. AFFINITE D'ADSORPTION.....	36
II.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES.....	38
II.8.1. Généralités.....	38
II.8.2. Isotherme de Langmuir.....	38
II.8.3. Isotherme de Freundlich.....	39
II.8.4. Modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick (DRK).....	42
II.8.5. Isotherme de Temkin.....	43
II.8.6. Calcul des erreurs.....	46
II.8.7. Comparaison avec autre adsorbants.....	49
II.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.....	50
II.10. CONCLUSION.....	52
REFERENCES.....	53
CONCLUSION GENERALE.....	57

INTRODUCTION GENERALE

Le développement mondial, l'industrialisation continue et l'augmentation rapide de la population mondiale, du cours du 21^{ème} siècle, ont contribué à plusieurs problèmes mondiaux les changements environnementaux sont l'un d'entre eux, Ces changements conduisent à une dégradation de l'environnement par des substances, des déchets ou des nuisances diverses. Il peut s'agir de particules fines, de gaz à effet de serre, de métaux lourds, de substances chimiques [1].

En effet, il existe un nombre important de polluants que l'on retrouve dans notre environnement qui ont un impact négatif sur alentours. Parmi ces polluants les colorants [2], métaux lourds [3], la présence de ces types de contaminants dans l'eau est très visible et indésirable même à l'état de trace, d'autres part y a les antibiotiques [4] et pesticides qui sont des micropolluants de nature à entraîner des nuisances même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faibles.

La meilleure solution face à l'augmentation des déchets et des polluants est de réduire drastiquement leur production et leur utilisation, sans engendrer de nouvelles pollutions par des techniques et des méthodes spécifiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration la précipitation, les échanges d'ions [5], l'extraction liquide-liquide [6], la filtration membranaire [7], la dégradation [8], l'osmose inverse [9] et l'adsorption [10].

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination des polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées, et aussi elle admet une bonne reproductibilité des essais laboratoire à l'échelle industrielle. Les solides adsorbants sont très nombreux tel que : les alumines, gels silice, les zéolithes , les charbons actifs et les argiles [11].

Les minéraux argileux, ou simplement les argiles, sont des aluminosilicates hydratés de la famille des phyllosilicates. Ces minéraux sont les constituants principaux des roches argileuses [12]. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [13].

INTRODUCTION GENERALE

Notre objectif consiste à étudier l'adsorption de l'ibuprofène est l'un des produits pharmaceutiques (antibiotique) les plus consommés dans le monde entier, et le mercaptobenzothiazole (MBT) par l'argile brute (M) et argile modifiée par l'oxyde de fer (MFe). Le manuscrit est présenté de la manière suivante :

Deux grands chapitres, dont le premier chapitre présente un aperçu sur les méthodes d'élimination en générale, et en particulier utilisée dans ce travail, l'adsorption, les différents matériaux adsorbant. En dernier les polluants présentent dans l'environnement et les polluants utilisés.

Le deuxième chapitre il est divisé en plusieurs parties. L'influence des différents paramètres sur l'adsorption d'ibuprofène (IBP) et mercaptobenzothiazole (MBT) par bentonite brute et modifiée comme pH, agitation, concentration initiale de la solution de IBP et MBT et température... etc. Trois modèles cinétiques ont été utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption. Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich, ont été utilisés pour d'écrire les isothermes d'adsorption. Les grandeurs thermodynamiques ont été aussi déterminées.

Enfin, une conclusion générale qui résumera les principaux résultats.

REFERENCES

- [1] A. Ahmed, P. He, P. He, Y. Wu, Y. He, and S. Munir, “Environmental effect of agriculture-related manufactured nano-objects on soil microbial communities,” *Environ. Int.*, vol. 173, p. 107819, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107819>.
- [2] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, and A. Khelifa, “Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 8, pp. 4253–4260, 2019, doi: [10.1007/s13762-018-2041-z](https://doi.org/10.1007/s13762-018-2041-z).
- [3] G. Bessaha, F. Bessaha, S. Bendenia, and A. Khelifa, “Exchanged zeolite adsorbent for removing Cr(VI): Kinetics, thermodynamics and adsorption mechanism,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–19, 2022, doi: [10.1080/03067319.2021.2006193](https://doi.org/10.1080/03067319.2021.2006193).
- [4] F. Bessaha, G. Bessaha, F. Boucif, S. Ziane, N. Mahrez, and A. Khelifa, “Environmental Relevance of Adsorption of Antibiotic By Halloysitic Solids,” in *ICREATA'21*, 2021, p. 6, [Online]. Available: [978-9931-9819-0-9](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.273).
- [5] C. Boonpanaid and K. Piyamongkala, “Using commercial resin for ion exchange to remove hardness from domestic water supply,” *Mater. Today Proc.*, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.117>.
- [6] Y. Fu *et al.*, “Polysaccharides from loquat (*Eriobotrya japonica*) leaves: Impacts of extraction methods on their physicochemical characteristics and biological activities,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 146, pp. 508–517, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.273>.
- [7] X. Zhao, Y. Che, Y. Mo, W. Huang, and C. Wang, “Fabrication of PEI modified GO/MXene composite membrane and its application in removing metal cations from water,” *J. Memb. Sci.*, vol. 640, p. 119847, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119847>.
- [8] W. Xiang, F. Xu, D. Wan, X. Wang, F. Luo, and Y. Chen, “Mechanistic investigation of direct photodegradation of chloroquine phosphate under simulated sunlight,” *Chemosphere*, vol. 335, p. 139093, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139093>.
- [9] W. Yan, L. Liu, C. Dong, S. Xie, X. Zhao, and C. Gao, “Surface modification of reverse osmosis membrane with tannic acid for improving chlorine resistance,” *Desalination*, vol. 498, p. 114639, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114639>.
- [10] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, and A. Khelifa, “Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 8, pp. 4253–4260, 2019, doi: [10.1007/s13762-018-2041-z](https://doi.org/10.1007/s13762-018-2041-z).
- [11] F. Salaa, S. Bendenia, G. L. Lecomte-Nana, and A. Khelifa, “Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism,” *Chem. Eng. J.*, vol. 396, no. 18, p. 125226, 2020, doi: [10.1016/j.cej.2020.125226](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125226).
- [12] N. Worasith and B. A. Goodman, “Clay mineral products for improving environmental quality,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 242, p. 106980, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106980>.
- [13] N. Mahrez, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, and A. Khelifa, “Performance and mechanism of interaction of crystal violet with organohalloysite,” *Desalin. WATER Treat.*, vol. 207, pp. 410–419, 2020, doi: [10.5004/dwt.2020.26447](https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26447).

CHAPITRE I : GENERALITES

I.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous allons parler et déterminer les principales techniques de traitement de polluants comme osmose inverse, la dégradation etc. et d'autre part on va faire un abrégé sur les différents matériaux adsorbant, et enfin des notions sur les polluants.

I.2 TECHNIQUE DE TRAITEMENT

I.2.1 Dégradation

Les techniques biologiques de purification reposent sur la dégradation des constituants toxiques par les bactéries, cette dégradation n'a pas lieu dans le gaz lui-même, mais dans l'équipement d'épuration (an assurant un temps de contact suffisant), une fois les éléments à éliminer absorbés par le solide ou le liquide, Ce principe s'emploie dans l'épuration biologique de l'air dans des stations de traitement d'eaux usées de certaines industries qui rejettent des COV, dans le stockage de solvant ou, plus récemment, dans la dépollution des sols [1].

I.2.2 Osmose inverse

Procédé de séparation en phase liquide dans lequel l'application d'une différence de pression transmembranaire provoque un déplacement sélectif du solvant opposé à sa différence de pression osmotique [2]. L'Osmose inverse est utilisée dans les industries de dessalement pour produire de l'eau convenant à la consommation, à l'agriculture et aux industries, en éliminant les sels de l'eau d'alimentation (Figure 1) [3].

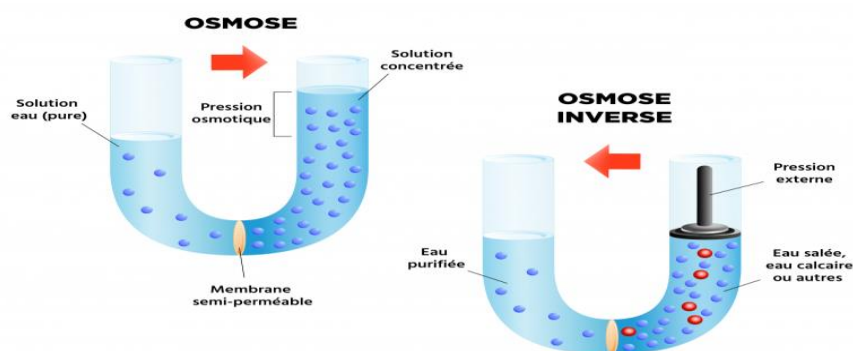


Figure I.1 : la différence entre osmose et osmose inverse

I.2.3 Adsorption

L'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse comme le montre la figure I.2 vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous A celui d'adsorbé. Le processus inverse s'appelle la désorption. Cette

définition s'applique à Toutes les substances dissoutes qu'elle soit ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut Constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption [4].

On distingue deux types d'adsorption :

L'adsorption physique (physisorption) qui est due à des forces électrostatiques entre le soluté et la surface solide. Elle met en jeu des énergies faibles. Ce type d'adsorption est réversible et exothermique. L'adsorption chimique (chimisorption) qui met en jeu des liaisons chimiques covalentes ou de type hydrogène entre l'adsorbé et l'adsorbant. Contrairement à l'adsorption physique la chimisorption est irréversible puisque les énergies mises en jeu sont importants [3].

Dans L'adsorption chimique On peut distingues trois étapes dans l'élimination des gaz polluants par adsorption :

- Le contact des gaz polluants avec l'adsorbant solide.
- Séparation du polluant gazeux adsorbé de l'adsorbant solide en vue de la régénération ou du remplacement de ce dernier.
- La récupération éventuelle du gaz après la régénération.
- Une durée suffisante pour limiter les risques de casse et d'usure rapides par attrition mécanique, ces risques augmentant avec l'accroissement de la vitesse du gaz à travers le lit de charbon actif [1].

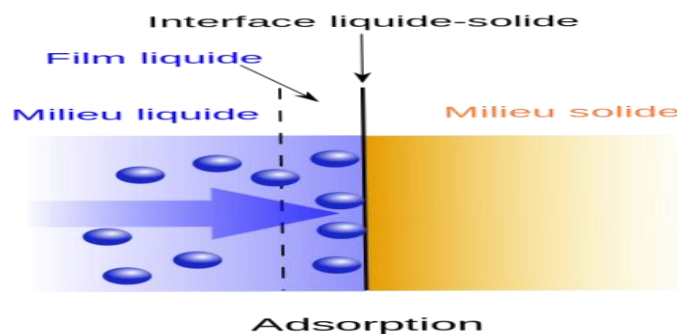


Figure I.2 : Illustration de phénomènes adsorption.

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible [5].

I.3 DIFFERENT MATERIAUX ADSORBANT

Se dit d'un corps pouvant retenir des molécules libres à sa surface, en théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides et plus utilisés sont les charbons actifs, les

zéolites, les gels silice et les alumines activées [6]. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale, ils sont employés tels que ou après un traitement d'activation ayant but d'augmentation la porosité., les principaux matériaux adsorbants sont :

I.3.1 Alumine activée

Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium poreux activées à 1000 °C et de formule $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (figure I.3). elles sont préparées par déshydratation et recristallisation de bauxite à température élevée. Les alumines activées présentent à la fois des caractéristiques acide et basique, elles sont généralement utilisées en raison des propriétés hydrophiles et sont couramment retenues pour le séchage de gaz ou de liquide. La surface spécifique est de l'ordre de 300 à 400 m²/g. la taille de la particule s'étend du millimètre au centimètre [7].



Figure I.3 : alumines activées

I.3.2 Gels silice

Les gels de silice ($SiO_2 \cdot nH_2O$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (figure I.4). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé, la structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension uniforme. La surface des gels de silice est rendu polaire par le groupement 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 [8].



Figure I.4 : Gels silice

I.3.3 Charbon active

Le charbon actif (Figure I.5) montre le charbon active en réalité possède une très grande surface spécifique (de l'ordre de 1000 m²/g) qui lui permet de piéger efficacement l'essentiel des molécules organiques présentes dans un effluent peu chargé en matière en suspension, les charbons actifs ne permettent pas nécessairement de traiter les fluides contenant une forte turbidité ou tout autre contaminant susceptible de conduire au colmatage des réacteurs. Le charbon actif est utilisé en traitement de l'air et en traitement des eaux, il peut être régénéré ou éliminé comme un déchet industriel après avoir été totalement épuisé. Ce choix reste essentiellement fonction des enjeux et de la taille des installations [9].



Figure I.5 : Charbon active

I.3.4 Zéolithes naturelles

Constituées d'alumine, de sodium, de calcium, de potassium ou baryum, ou synthétiques. Ces dernières sont hydrophobes, stables, inertes, ininflammables et ne réagissent pas avec des acides forts. Elles sont essentiellement composées de SiO₂ et leur structure est produite en fonction des COV à adsorber, les avantages des zéolithes par rapport aux charbons actifs : moins sensibles à la présence d'humidité et à la température [1].



Figure I.6 : Zéolithes naturelles

I.3.5 Polymères hydrophobes (matière inerte)

Les polymères peuvent être utilisés pour des effluents humides. Leurs avantages sont : meilleure adsorption, adsorption et désorption plus rapides, résistance à l'humidité, régénération rapide et multiple [1].

I.3.6 Résines organiques commerciales

Les résines organiques commerciales sont capables d'interagir avec les métaux, les colorants qu'avec les polycycliques aromatiques, avec efficacité et d'excellentes sélectivité. Malgré leur performance, leur inconvénient est le cout [10].

I.3.7 Argile

Le mot « argile » fait référence à un matériau naturel composé principalement de minéraux à grains fins, qui est généralement plastique après hydratation avec une quantité d'eau appropriée et qui durcit en séchant ou en chauffant, l'argile est l'un des matériaux les plus abondants sur Terre. L'Homme l'utilise depuis très longtemps pour façonner des figurines, pour fabriquer des poteries, pour confectionner des soins, etc. Les argiles sont étudiées et utilisées dans de nombreuses applications industrielles : catalyse (filtres, absorbants, dépôt de déchets, etc.), énergie et environnement (récupération du pétrole, assainissement du sol, barrière géologique pour les déchets radioactifs et le CO₂, etc.) [11]. On peut distinguer deux grandes classes d'argiles Les argiles cationiques et Les argiles anioniques [12].

I.3.7.1 Type d'argile

I.3.7.1.1 Kaolin

Cette roche argileuse tire son nom du site chinois kao-Ling, où elle fut découverte. Son nom est dérivé du terme chinois "gao ling" traduit par "hautes collines". On appelle la roche kaolin et le minéral argileux kaolinite (figure I.7). Cette argile blanche, douce, friable, réfractaire, contient autant d'aluminium que de silice, Riche en silice et peu concentrée en sels minéraux, elle est utilisée pour la fabrication de porcelaine et de céramique. C'est une des rares argiles inerte chimiquement [13].



Figure I.7 : Roche argileuse kaolin

I.3.7.1.2 Smectites

Cette famille d'argile regroupe les montmorillonites, les bentonites, les saponites, les nontronites, les beidellites (Figure I.8). Ces différentes argiles sont connues pour leur capacité à piéger les molécules d'eau. Elles sont appelées argiles gonflantes. Sous l'action de l'eau, elles peuvent augmenter leur volume jusqu'à 30%. En piégeant l'eau elles fixent aussi des cations permettant les échanges par adsorption. Elles prennent une texture de type gel, pouvant transporter des ions ou des molécules actives, cette propriété est à la base des technologies de pansements pour le tube digestif [13].



Figure I.8 : Smectites

I.3.7.1.3 Argiles fibreuses

Les feuillets sont discontinus et forment des rubans. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulgite ou paligorskite. On les trouve dans les milieux confinés [14].

I.3.7.1.4 Illites

Association d'un feuillet O (alumineux) et deux feuillets T (siliceux). Il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (présentant plus d'eau et moins de K^+) [14].



Figure I.9 : Illites

I.3.7.1.5 Bentonite

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute : $Si_4 (Al (2-x) Rx) (O_{10}, H_2O) (Cex, nh_2o)$ ou $Si_4 (Al (2-x) Rx) (H_2O) n$ avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni
- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite (Figure I.10) ; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teintée de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide [15].



Figure I.10 : figure montre un des types d'argile bentonite.

I.3.7.2 Modification d'argile

Les chercheurs montrent que les feuillets de la montmorillonite peuvent intercaler entre elles plusieurs molécules grâce aux réactions d'échange ioniques. Ces argiles modifiées se transforment en matériaux microporeux et plus volumineux ce qui leur rendent un excellent potentiel dans la rétention des polluants. L'étude de Thomas et al en 2020 ont montré que la modification des argiles par les surfactants augmente le taux de la rétention des polluants [16].

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets et gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire. On peut classer les argiles modifiés en trois grands catégories : les complexes organo-argileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux [17].

I.4 POLLUANT

C'est une substance chimique qui s'accumule dans les écosystèmes parce qu'elle a été émise à un rythme incompatible avec ce que les écosystèmes et la géophysique sont capables de recycler [18]. Un polluant est donc un élément exogène qui se retrouve dans le milieu sous forme de matière organique ou minérale, soit dissoute, soit en suspension, soit plus rarement en

émulsion. C'est un élément qui présente une concentration supérieure à la concentration naturelle dans un système non pollué, qu'il soit étranger au système (radio-éléments artificiels, détergents, pesticides, bactéries fécales, etc.) ou au contraire, familier au système (éléments minéraux ou organiques). Un polluant se caractérise par sa toxicité, sa persistance dans le milieu, sa biodégradabilité et son action eutrophisante [19].

I.4.1 Colorant

Un colorant design un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est caractérisé par un assemblage de groupement chromophores, autochromes et des structures aromatiques conjuguées [20]. Un colorant doit posséder, en plus de sa propre chaleur, la capacité de teindre. Cette propriété qui résulte de l'attraction particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des difficultés perçues lors des traitements. Effectivement selon le mode d'utilisation et l'application, les colorants synthétiques doivent avoir certaines caractéristiques de manière à augmenter la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués chimique (surtout par les détergents) et aux attaques microbiennes. La molécules colorante est un chromogène [21].

I.4.2 Métaux lourds

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité. Il se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. L'utilisation des termes « métaux lourds » (figure I.11) ne fait pas référence à une gamme de concentration donnée, mais d'un point de vue purement physique à une propriété intrinsèque, la densité, les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une forte masse volumique supérieur à 5g/cm³. D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solutions sont des métaux [22].



Figure I.11 : Métaux lourds

I.4.3 Pesticide

Les pesticides sont les substances employées pour repousser, détruire ou combattre des organismes nuisibles tels des plantes, animaux, champignons ou bactéries qui interfèrent avec les activités humaines. Selon leur cible, il s'agit principalement d'herbicides, de fongicides et d'insecticides. Les pesticides regroupent de nombreuses substances actives très diverses, de formulation naturelle, avec pour exemple le sulfate de cuivre, ou des pesticides dits de synthèse issus de l'industrie chimique. Ces substances recouvrent plus de 80 familles ou classes chimiques caractérisées par des propriétés variées, sélectionnées pour répondre à l'objectif de lutter contre les nuisibles. Certaines familles chimiques comptent des substances qui peuvent cibler différents types de nuisible, par exemple à la fois des herbicides et des insecticides. Les formes et les concentrations des produits, ainsi que les doses et fréquences d'utilisation sont également très variables [23].

Les pesticides sont des substances chimiques minérales ou organiques de synthèse utilisées à vaste échelle contre les déprédateurs des cultures, les animaux nuisibles et les agents vecteurs d'affections parasitaires ou microbiologiques de l'homme et des animaux domestiques [24], voir figure I.12.



Figure I.12 : pesticide

I.4.3.1.1 Mercaptobenzothiazole

Est le composé le plus important de la famille des benzothiazoles. MBT, comme la plupart des benzothiazoles, est un produit de synthèse utilisé dans des domaines très variés de l'industrie. Mais certains benzothiazoles ont été identifiés à l'état naturel notamment dans les

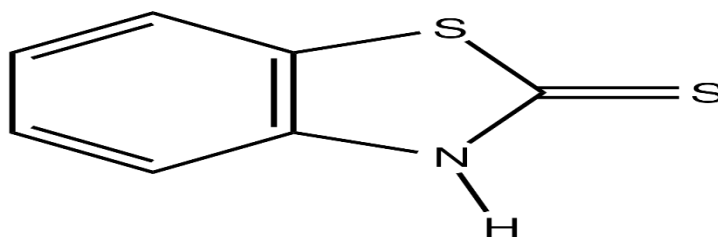


Figure I.13 : Structures de Mercaptobenzothiazole

airelles ou les feuilles de thé noir. MBT (figure I.13) existe sous forme de sels de sodium, de potassium, de zinc, ... et ses sels sont utilisés comme pesticides ou fongicides ; MBT est utilisé principalement comme accélérateur de vulcanisation dans l'industrie pneumatique, et aussi comme fongicide. MBT peut être aussi utilisé comme conservateur ou comme agent anti-corrosion de métaux tels que le cuivre, le zinc ou de l'argent. MBT présente ainsi une activité biocide sur les microorganismes du sol aux concentrations trouvées dans la formulation normale des gommés, et une activité antivirale.

La présence de MBT dans de nombreux compartiments et sa forte toxicité sont à la base de nombreuses études réalisées sur MBT afin d'évaluer d'une part son devenir dans l'environnement et donc sa toxicité à longs termes et afin d'autre part de proposer un procédé capable de l'éliminer totalement [25].

Tableau I.1 : caractéristique et Propriétés physiques et chimiques de Mercaptobenzothiazole.

Formule chimique	C ₇ H ₅ NS ₂
Masse molaire (g/mole)	167,25
Température de fusion (°C)	177–181 °C

I.4.4 Antibiotique

Les antibiotiques sont des molécules produites par des champignons, par des bactéries, ou Par synthèse capables d'inhiber la réplication d'une bactérie (antibiotique bactériostatique) Ou de la tuer (antibiotique bactéricide).

Les principales cibles des antibiotiques sont :

- la paroi bactérienne (bêtalactamines, glycopeptides).
- la synthèse de l'Adn (quinolones, nitro-imidazolés).
- la synthèse protéique (macrolides, aminosides, cyclines).
- l'inhibition compétitive (sulfaméthoxazole et triméthoprime) [26].

Ils sont été détournés de leur fonction principale et utilisés comme facteur de croissance dans l'élevage. Pratique qui est très répandue dans l'élevage industriel depuis près de 60 ans, pour leurs effets bénéfiques sur l'augmentation de la production de la volaille et des porcs.

I.4.4.1.1 Ibuprofène

L'ibuprofène est un médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique largement utilisé qui correspond à la classification de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdien

(nsaids) présenté au Royaume-Uni en 1969 et aux États-Unis en 1974. L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propionique et utilisé en médecine humaine pour fluidifier le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et menstruelles douloureuses, la fièvre et l'arthrite avec des effets indésirables gastro-intestinal et hématologiques nettement moins que les autres médicaments de la même famille [28], (figure I.14).

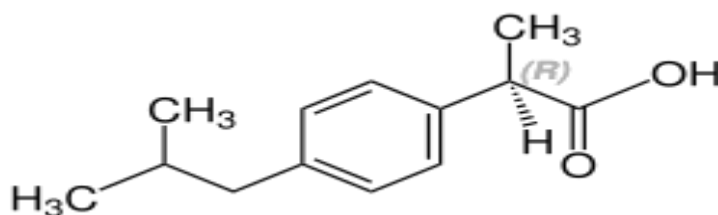


Figure I.14 : Structures de l'Ibuprofène

Tableau I.2 : caractéristique et Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène.

Formule chimique	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Masse molaire (g/mole)	206,281
Température de fusion (°C)	75 à 77,5
Solubilité (mg/l) (25°C)	21 ^a
Kd (l/kg)	453,79
Log KOW	3,44 ^b
pKa (eau, 20°C)	4,52 ^c
pKa (acetonitrile-eau, 25°C)	4,31 (± 0,04) ^d
pKa (methanol-eau, 25°C)	4,45 (± 0,04) ^d
Tension de vapeur (Pa)	2,47 x 10 ⁻² ^a
Constante de la loi de Henry (atm/m ³ /mole)	1,5 x 10 ⁻⁷

REFERENCES

- [1] D. P. D. Emillian koller, traitement des pollution industrielle, 2004.
- [2] J. L. H. E. G. E. Keller, procédés de séparation technique sélection dimensionnement, dunod, 2001.
- [3] O. Samhri, membranes céramiques de polymères modifiées par de l'oxyde de graphène pour le rétention de molécules organiques er le dessalement d'eaux saumates et d'eau de mer, 2021.
- [4] F. Imène, contribution a l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique : bleu de methylene (bm), sur des materiaux argileux modifies, sidi bel abbes: universite djillali liabes, 17 novembre 2016.
- [5] B. Faiza, adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose, tlemcen, 19 janvier 2019.
- [6] C. C. Manole, d'élimination de polluants organiques non biodégradables, toulouse: institut national polytechnique , 2007.
- [7] N. Choukhi, production de biométhane à partir de biogaz par technologie de séparation par adsorption psa, paris-saclay, 8 décembre 2020.
- [8] T. Chouchane, synthese caracterisation et application de materiaux catalytiques, annaba universite, 2009.
- [9] Y. L. Corfec, sites et sols pollués, dunod, 2011.
- [10] B. Hassiba, contribution à l'épuration des eaux par des matériaux à base de chitine, mostaganem, 24 février 2021.
- [11] S. Tesson, un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire, école doctorale de chimie physique et chimie analytique de paris centre, 23 septembre 2016.
- [12] T. Chafia, synthèse et caractérisation des matériaux naturels et mésoporeux., universite ferhat abbas setif-1.
- [13] H. François, l'argile, son utilisation a l'officine, france, 6 juin 2016.
- [14] T. Maison, analyse à l'échelle microscopique des phénomènes d'humectation et de dessiccation des argiles, école centrale des arts et manufactures école centrale paris, 17 janvier 2011.
- [15] B. Faiza, adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose, universite abou-bekr belkaid - tlemcen, 19 janvier 2019.
- [16] N. Tahari, réactivité d'argile modifiée par polymérisation etude de l'adsorption des polluants des eaux usées, université tunis el manar, 2021.
- [17] K. Aicha, elaboration de materiaux base d'argiles, caracterisation, et application a l'élimination des polluants organiques, oran, 2010.
- [18] A. S. Frédéric denhez, les nouvelles pollution invisibles, 2011.

- [19] B. Gagnaire, étude des effets de polluants sur les paramètres hématologiques de l'huître creuse, *crassostrea gigas* – interactions entre environnement, mécanismes de défense et maladies infectieuses, l'université de la rochelle, 9 décembre 2005.
- [20] Y. Bentahar, caractérisation physico-chimique des argiles marocaines, nice: université de nice-sophia antipolis, 28 octobre 2016.
- [21] A. B. Mounia, étude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques, guelma: université 08 mai 1945 guelma, 21 février 2019.
- [22] T. Amina, synthèse d'un support polypyrrole intercalé dans la bentonite, université m'hamed bougara-boumerdes, 15 mai 2015 .
- [23] N. Cognez, exposition résidentielle aux pesticides pendant la grossesse et santé du jeune enfant, à rennes: l'université de rennes 1, 10/07/2000.
- [24] M. Moussa, recherche des résidus de pesticides appartenant à quelques groupes chimiques de pesticides dans les fruits et légumes récoltés en mitidja, mitidja, 2017.
- [25] A. Allaoui, élimination de polluants organiques par voies physico-chimique et photochimique : cas de l'élimination du méthabenzthiazuron et de 2-mercaptopbenzothiazole, constantine, 23 / 06 /2014.
- [26] L. Michel, réévaluation des connaissances et représentation des parents d'enfants atteints de viroses saisonnières vis-à-vis de la prescription d'antibiotiques., université paris diderot - paris 7, 2013.
- [27] D. A. Peralta, étude du devenir et de l'impact des antibiotiques à l'échelle d'un bassin versant : application au bassin versant du katari (bolivie)., université grenoble alpes , 07 avril 2016 .
- [28] S. L. Ambulud, étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des basaltes, paris, 18 décembre 2012.

CHAPITRE II**ADSORPTION DE IBUPROFENE ET MERCAPTOBENZOTHIAZOLE
PAR L'ARGILE BRUTE ET MODIFIEE****II.1. INTRODUCTION**

Nous avons examiné l'adsorption ibuprofène (IBP) et mercaptobenzothiazole (MBT) par l'argile brute (A) et l'argile modifiée (AFé). Le travail consiste à étudier l'influence de plusieurs paramètres tels que : effet de pH, temps, concentration de l'adsorbat et température. Une modélisation des isothermes et cinétique d'adsorption par différents modèles, ainsi que calcul d'erreur par différentes expressions a été examiné pour valiser le modèle. En fin les grandeurs thermodynamiques ont été aussi déterminées.

II.2. MODIFICATION DU MATERIAU**II.2.1. Mode opératoire**

Une quantité de l'argile brute (A) a été mélangée avec l'oxyde de fer (Fe_2O_4) un certain temps, sous agitation magnétique et à température donnée. La solution est séparée et l'échantillon solide est lavé par l'eau distillée et séché à l'étuve pendant une nuit. Le matériau obtenu est nommé AFé.

II.3. ADSORPTION IBUPROFENE**II.3.1. Conditions opératoires**

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution ibuprofène et mercaptobenzothiazole à différents pH et à la concentration désirée. Le mélange est agité pendant un certain temps. La fluctuation de températures dans le bain est ± 1 °C. Par la suite, le mélange est centrifugé. La quantité d'ibuprofène et MBT adsorbée est déterminée à l'aide du spectrophotomètre OPTIZEN UV-Vis.

Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH, temps de contact et de la concentration. Le tableau II.1 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 :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / m \quad (\text{II.1})$$

Où C_i : Concentration initiale d'ibuprofène et MBT (mg L^{-1}) ;

C_e : Concentration d'ibuprofène et MBT à l'équilibre (mg L^{-1}) ;

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^{-1}) ;

C_t : Concentration à l'instant t (mg L^{-1}) ;

CHAPITRE II

Adsorption d'Ibuprofène et mercaptobenzothiazole

Tableau II.1 : conditions opératoires considérées pour ibuprofène et MBT

1 / pH						
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)		Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de solution		Température (°C)
	IBP	MBT		IBP	MBT	
240	80	120	1	2,9 5,1 7,0 9,0 10,9	7,5 8,5 9,5 10,5 11,6	25
2 / Cinétique						
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de solution		Température (°C)	
			IBP	MBT		
5 10 20 30 40 60 120 240	40 80	1	5	9,5	25 40 55	
3 / Isothermes d'adsorption						
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)		Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution		Température (°C)
	IBP	MBT		IBP	MBT	
240	10 20 40 60 80 100 120 140	10 20 40 60 80	1	5	9,5	25 40 55
Les adsorbants sont : Argile brute (A) Argile modifiée (AFé)						

Remarque

Avant d'entamer l'adsorption des deux polluants le spectre de balayage et la courbe d'étalonnage de Ibuprofène et MBT ont été déterminés.

II.4. EFFET DU pH

Les figure II.1 et 2 montrent l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre de Ibuprofène et MBT, respectivement, par les deux matériau en fonction du pH de la solution.

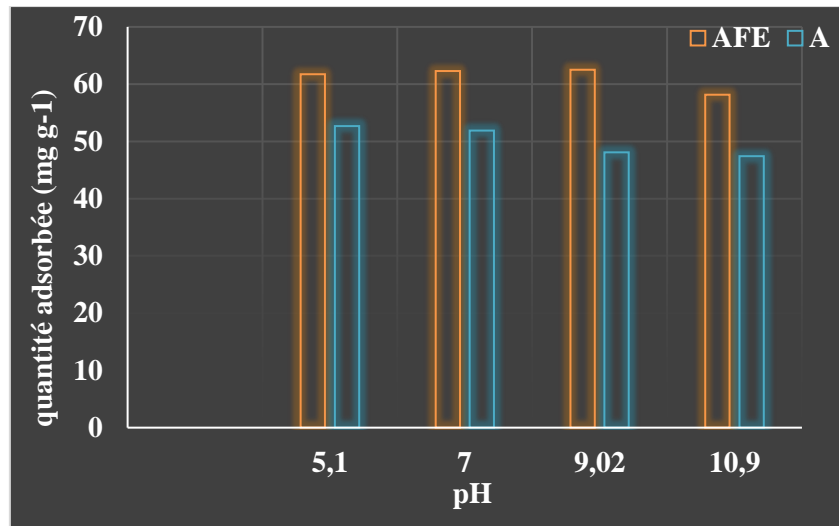


Figure II.1. Effet du pH sur la fixation d'ibuprofène par l'argile brute et modifiée.

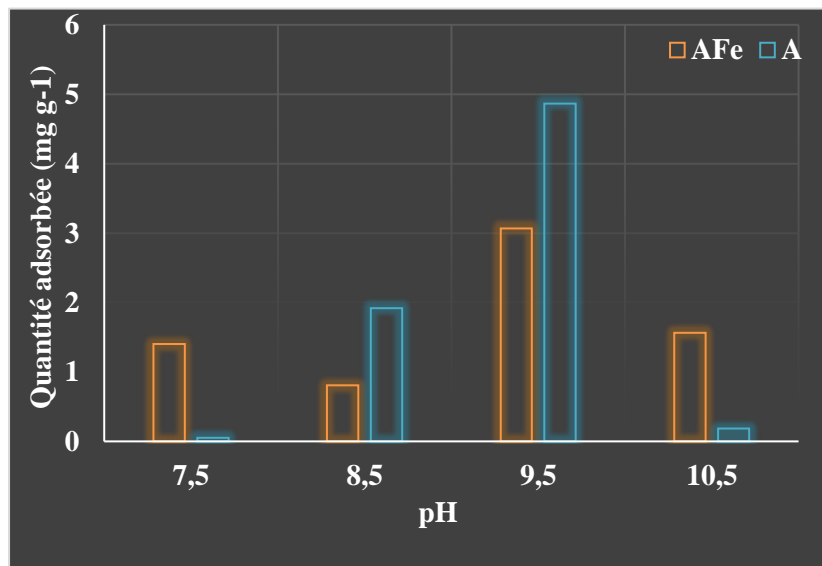


Figure II.2. Effet du pH sur la fixation de MBT par l'argile brute et modifiée.

On remarque que la capacité d'adsorption dépend du pH. Le cas de l'ibuprofène elle est maximale entre pH 5 et 9 pour MFe et elle reste constante entre 5 et 7 pour M. A titre d'illustration pour ibuprofène, elle passe de 62 et 53 mg g⁻¹ à un pH de 5, pour AFe et A,

respectivement. Xing et al.[1] ont trouvé un pH de 7 pour l'adsorption d'ibuprofène par les déchets de cafés. L'orientation structurale de l'IBP, comme montre la figure II.3, se compose de moitiés hydrophiles et hydrophobes, avec des fonctions de nature dipolaire [2].

D'après les articles examinés, la molécule d'IBP est acide, avec un seul pKa qui est généralement indiqué comme étant de 4,91. L'acidité de l'IBP est due à l'hydrogène généré par la dissociation de son groupe carboxylique ionisable à un pH élevé ($\text{pH} > \text{pKa}$).

L'argile modifiée par le Fe est chargée positivement, donc il y a une interaction entre la charge positive du matériau et la charge négative du IBP. La diminution de la quantité adsorbée dans le milieu basique est due à la compétition des charges OH de la solution à occuper les sites. En plus l'adsorption n'est pas due seulement aux interactions électrostatiques. Kurczewska et al. [3] ont trouvé la même résultat.

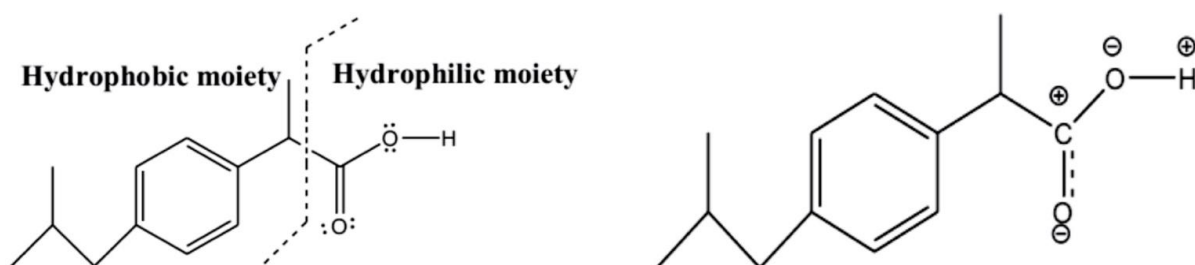


Figure II. 3. Structure Ibuprofène s (a) hydrophile et hydrophobique (b) nature dipolaire [2].

La variation du quantité adsorbée de MBT à l'équilibre, par les deux échantillons, en fonction du pH est très significative. La capacité d'adsorption est meilleure à $\text{pH}=9,5$ pour les deux matériaux. A titre d'exemple, pour AFe, elle est de 0,05 et 4,50 mg/g à un pH de 7,5 et 9,5, respectivement. Qu et al [4] ont remarqué la même évolution dans le cas de l'adsorption du Mercaptobenzothiazole et du benzothiazole sur la chalcopyrite. Le MBT existe sous différentes formes : Molécule de thione et molécule de thiol. Cette forme tautomère du MBT est due aux liaisons N-H (thione) et S-H (thiol). Dans un milieu basique, le MBT s'ionise en deux formes tautomères : thione et thiolate. La forme thiolate est l'espèce prédominante de l'anion MBT car l'atome de soufre du MBT ionisé est chargé négativement et les atomes d'azote sont neutres [5]. Doneux et al.[6] ont montré après une étude par le DFT que l'espèce prédominante du MBT est la forme thiolate. Par conséquent, à $\text{pH} = 9,5$, l'atome de soufre du MBT (forme thiolate) réagit avec le fer introduit dans la bentonite.

II.5. CINETIQUE D'ADSORPTION

Parmi les caractéristiques les plus importantes définissant l'efficacité d'une adsorption c'est la cinétique d'adsorption. L'évolution de la quantité d'argile adsorbée en fonction du temps de contact pour différentes températures est représentée sur les figure II.4 et II.5.

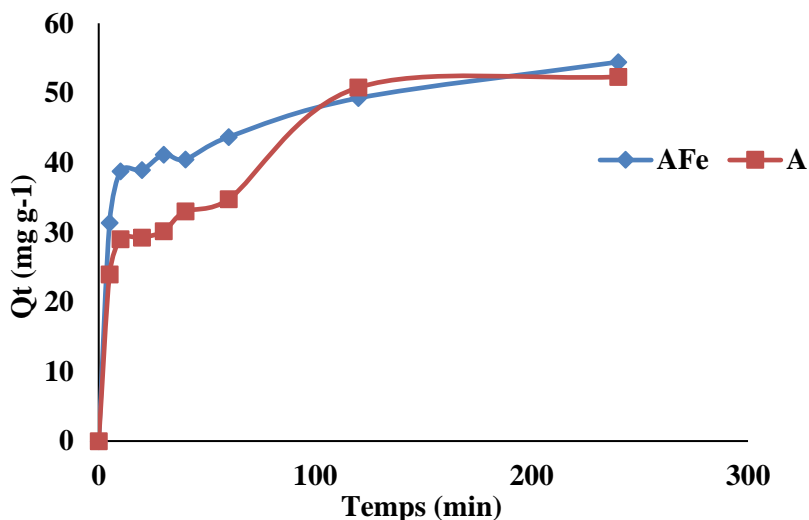


Figure II.4. Evolution de la quantité adsorbée d'ibuprofène par l'argile brute et modifiée en fonction du temps, à 25 °C.

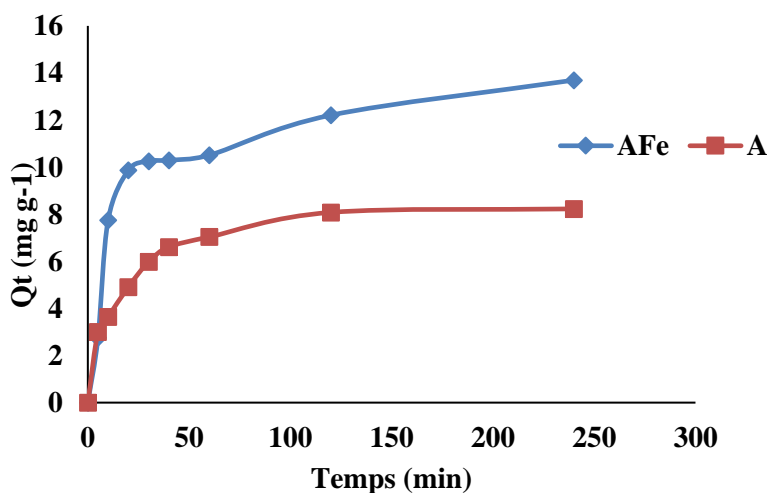


Figure II.5. Evolution de la quantité adsorbée de MBT par l'argile brute et modifiée en fonction du temps, à 25 °C.

L'adsorption ibuprofène et MBT est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'argile brute et modifiée. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint

à l'issue de 240 min de contact, pour l'argile modifiée et brute ainsi que les deux polluants. Khazri et al [7], ont montré que dans le cas de l'adsorption de l'ibuprofène par l'argile, l'équilibre est atteint après 240 min.

L'effet de la concentration des deux polluants sur la cinétique d'adsorption est donnée dans les figure II.6 et II.7. On remarque que pour une concentration faible de 40 mg/L la cinétique d'adsorption est très rapide par rapport à celle d'une concentration de 80 mg/L. Cela peut être expliqué par la présence de faible nombre de molécules d'adsorbat. En plus l'équilibre est atteint au bout de 4h pour les deux matériaux quel que soit la concentration.

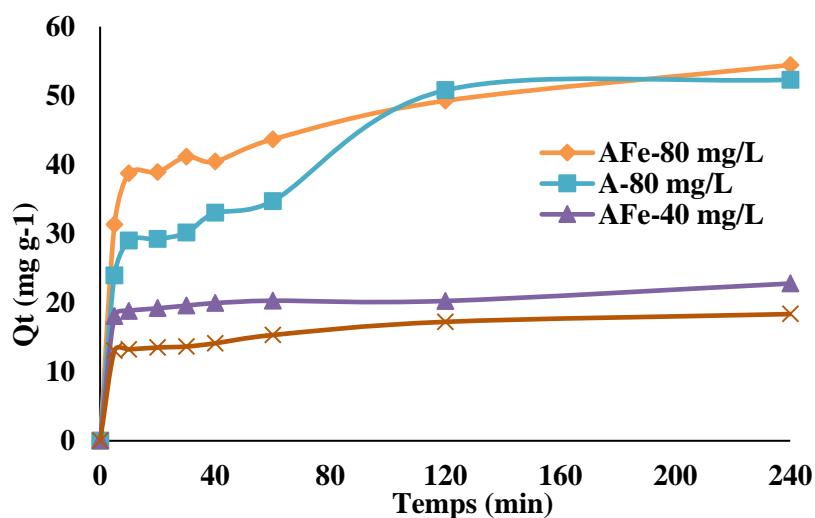


Figure II.6. Evolution de la quantité adsorbée ibuprofène par A et AFe en fonction du temps, et la concentration.

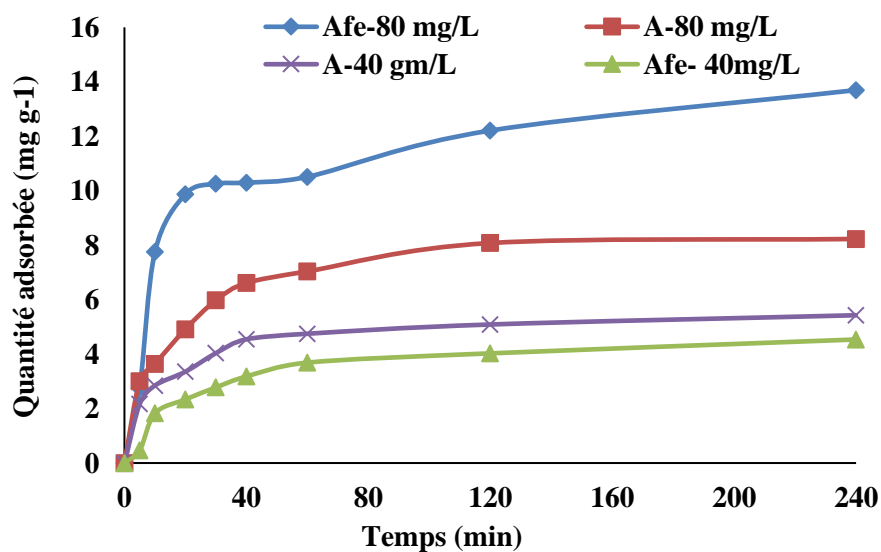


Figure II.7. Evolution de la quantité adsorbée MBT par A et AFe en fonction du temps, et la concentration.

L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption de l'ibuprofène par A et AFe est représenté sur la figure II.8

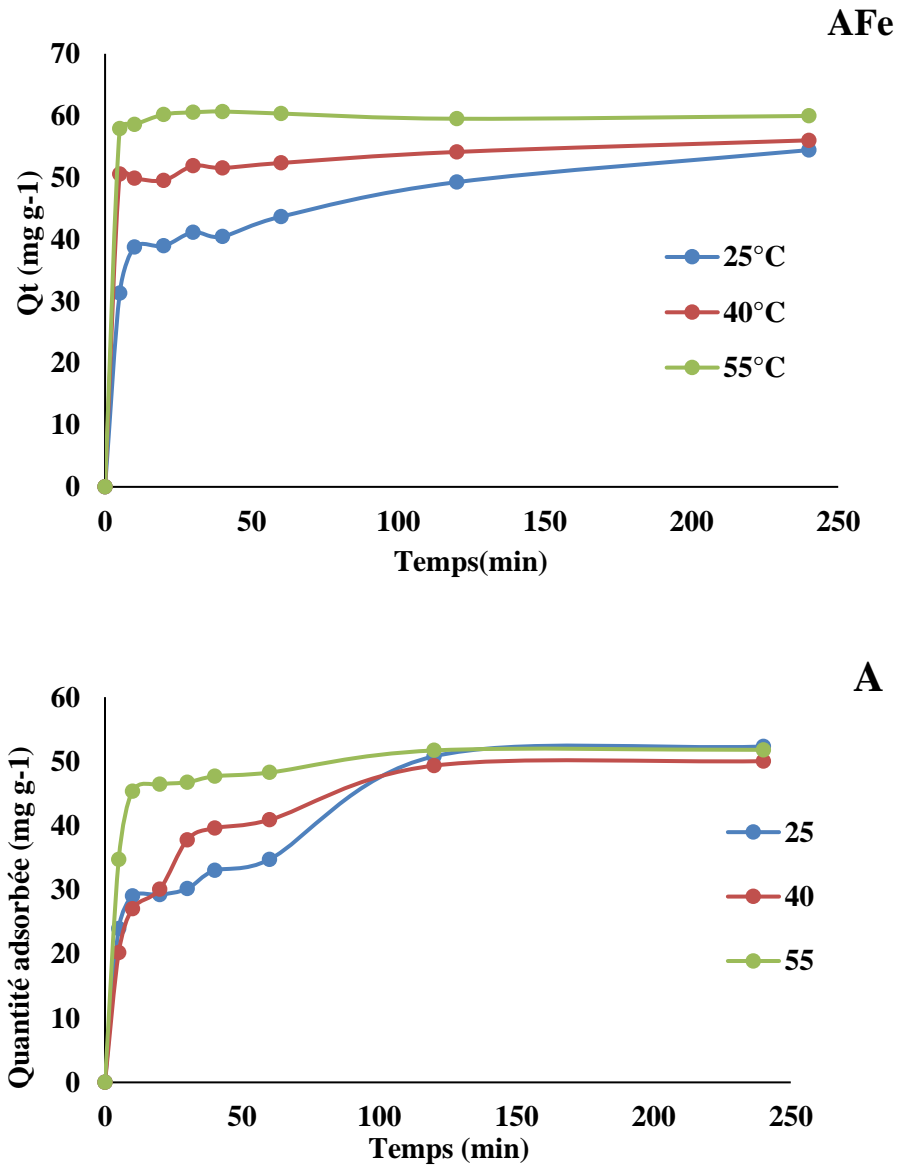


Figure II.8. Evolution de la quantité adsorbée ibuprofène par A et AFe en fonction du temps, et la température.

L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption mercaptobenzothiazole par A et AFe est représenté sur la figure II.9.

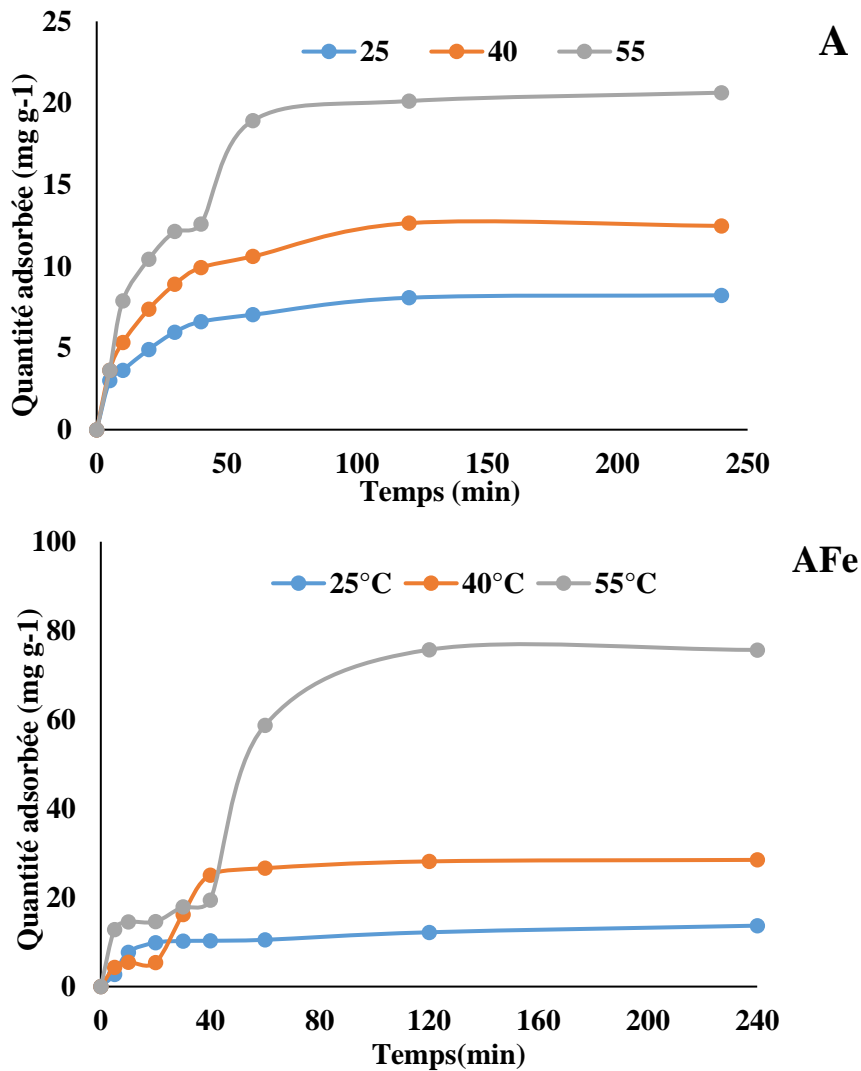


Figure II.9. Evolution de la quantité adsorbée MBT par A et AFe en fonction du temps, et la température

L'influence de température sur la cinétique d'adsorption est importante dans le cas du MBT [8]. Mais le cas de l'IBP la variation n'est pas significatif. Shin et al.[9] ont trouvé que l'augmentation de température influe sur la rétention de l'ibuprofène par un biochar. Quel que soit le matériau et le polluant l'augmentation de la température augmente considérablement la capacité d'adsorption des deux matériaux.

II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [10] 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:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \tag{II.2}$$

où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation II.2 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{II.3})$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1})

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1})

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

t : temps de contact (min)

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.2 et II.3 ainsi que les cinétiques expérimentales et théoriques d'après le modèle de pseudo-premier ordre pour l'argile modifiée sont représentées sur la figure II.10.

Tableau II.2 : Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre pour ibuprofène.

Adsorbants	Modèle de pseudo-premier ordre					
	T (°C)	Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Q_{exp} (mg g^{-1})	Q_{ecal} (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2
A	25	40	18,35	8,26	0,017	0,7802
AFe			22,78	6,05	0,010	0,3365
A	25	80	52,30	42,88	0,025	0,8950
	40		50,02	39,20	0,032	0,9649
	55		51,78	22,27	0,044	0,8996
AFe	25	80	54,43	25,86	0,014	0,7417
	40		56,01	10,96	0,017	0,4748
	55		59,95	3,81	0,022	0,3481

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

Adsorbants	Modèle de pseudo-premier ordre					
	T (°C)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
A	25	40	5,42	3,25	0,02	0,8820
AFe			4,53	3,44	0,018	0,9055
A	25	80	8,22	6,57	0,032	0,9884
	40		12,47	10,75	0,033	0,9897
	55		20,63	19,58	0,031	0,9568
AFe	25	80	13,69	8,04	0,015	0,7597
	40		28,47	30,69	0,039	0,9473
	55		75,68	184,03	0,061	0,8586

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats dans le cas de l'argile brute et modifiée pour IBP (Tableau II.2). Pour MBT le modèle s'applique à 25 et 40 °C pour une concentration de 80 mg/L, pour l'argile modifiée.

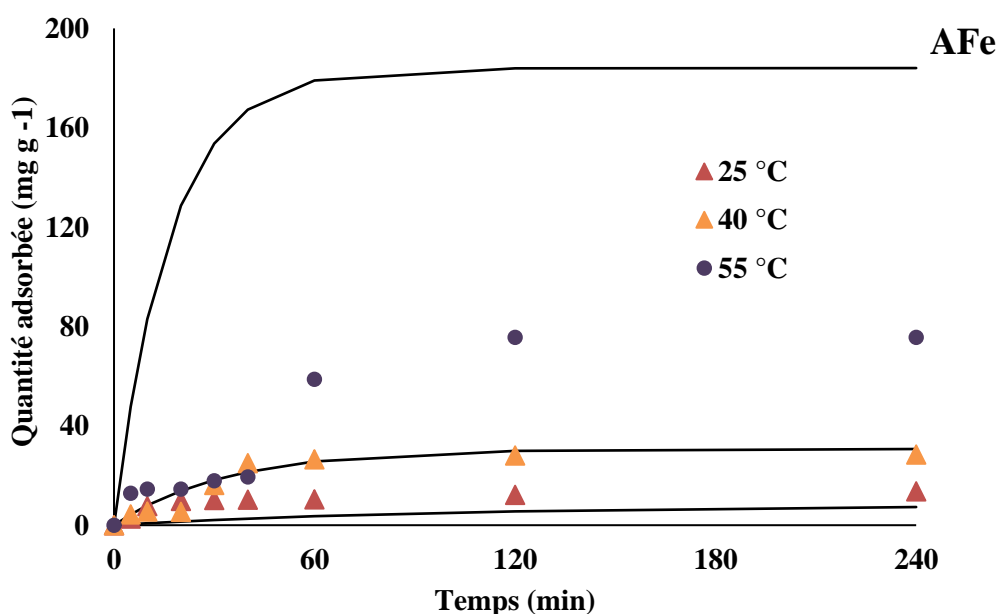


Figure II.10. Cinétique d'ibuprofène expérimentales (▲●■) et théoriques d'après le modèle de pseudo-premier ordre (---) pour A à différentes température.

II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [11] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation :

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \tag{II.4}$$

En intégrant l'équation II.4 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t / Q_t = (1 / k_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \tag{II.5}$$

où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)

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

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \tag{II.6}$$

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 . Les paramètres sont présentés dans le tableau II.4 et II.5.

Les cinétiques expérimentales et théoriques pour A d'après le modèle pseudo-second ordre pour l'argile modifiée sont représentées sur la figure II.11 et II.12.

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

Adsorbants	Modèle de pseudo-second ordre						
	T (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ in ⁻¹)	R ²
A	25	40	18,35	18,76	1,49	0,004	0,9971
AFe			22,78	22,72	4,66	0,009	0,9965
A	25	80	52,30	55,86	2,91	0,00093	0,9837
	40		50,02	52,63	4,46	0,00161	0,9983
	55		51,78	52,35	17,24	0,00628	0,9998
AFe	25	80	54,43	55,55	5,62	0,00182	0,9957
	40		56,01	56,17	21,45	0,00679	0,9996
	55		59,95	59,88	909,09	0,25353	1

Tableau II.5: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour MBT

Adsorbants	Modèle de pseudo-second ordre						
	T (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ in ⁻¹)	R ²
A	25	40	5,42	5,64	0,63	0,020	0,9994
AFe			4,53	5,07	0,18	0,007	0,9854
A	25	80	8,22	8,71	0,67	0,0089	0,9992
	40		12,47	12,75	0,94	0,0058	0,9984
	55		20,63	22,93	0,98	0,0018	0,9933
AFe	25	80	13,69	14,34	0,95	0,0046	0,9950
	40		28,47	35,58	0,77	0,0006	0,8728
	55		75,68	111,11	1,10	8,96.10 ⁻⁵	0,6754

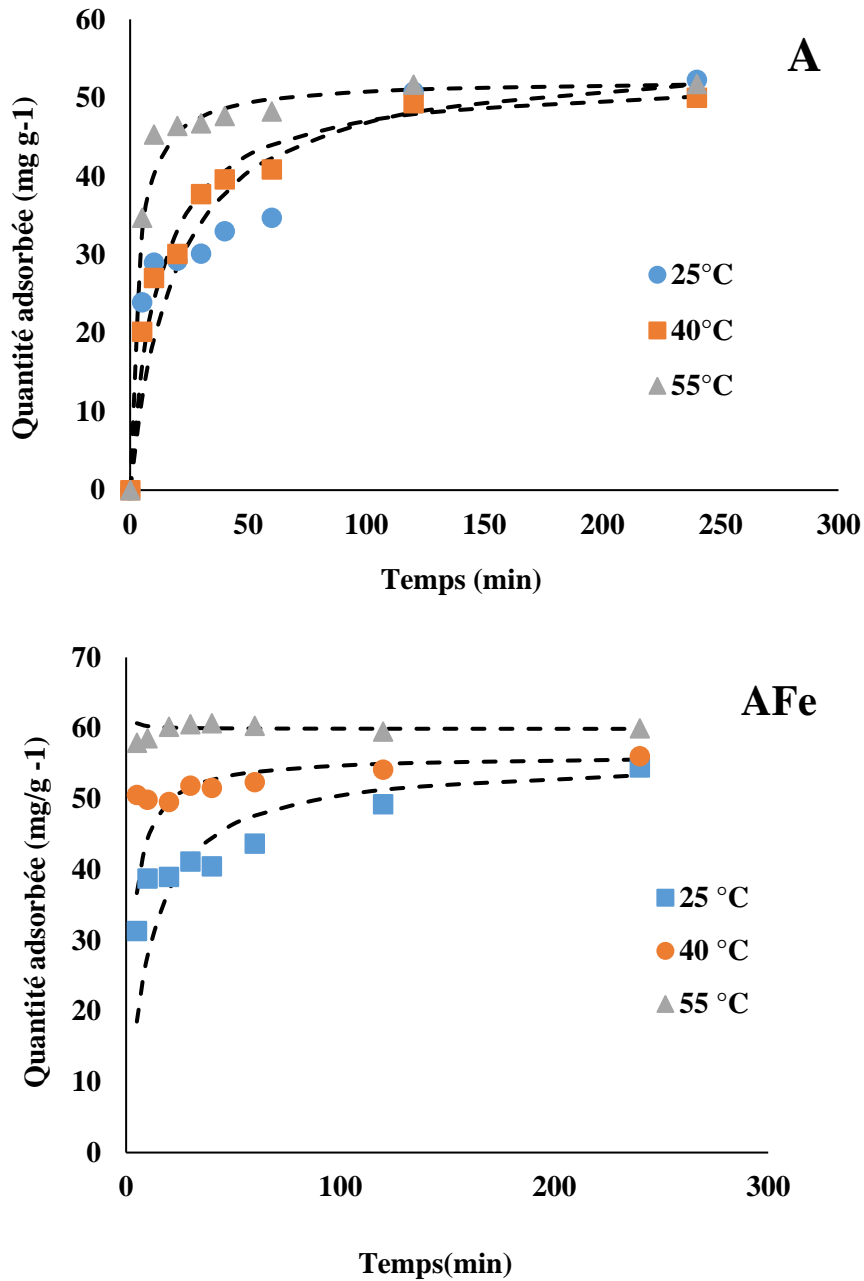


Figure II.11. Cinétique d'ibuprofène expérimentales (▲●■) et théoriques d'après le modèle de pseudo-second ordre (---) pour A à différentes température, pour A et AFe.

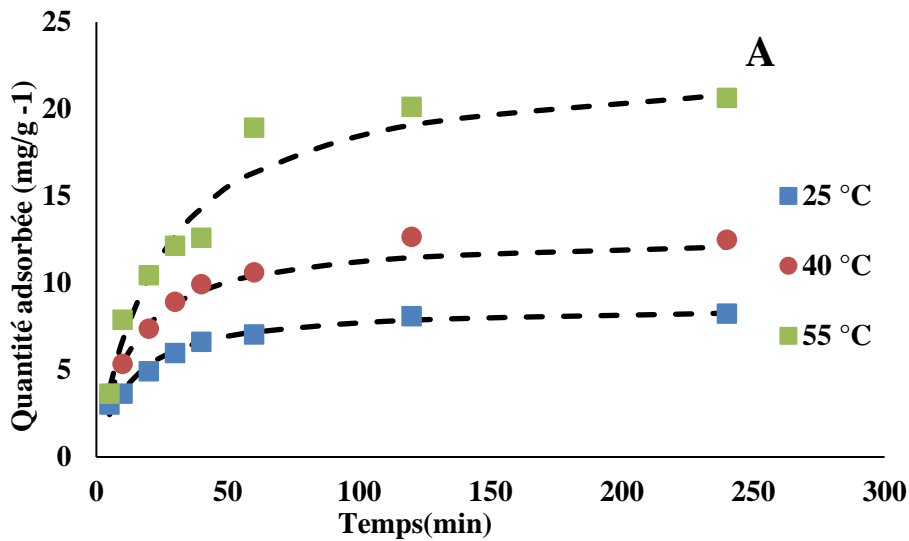


Figure II.12. Cinétique MBT expérimentales (▲●■) et théoriques d'après le modèle de pseudo-second ordre (---) pour A à différentes température.

D'après les tableaux II.5 et 6, les résultats montrent que les données expérimentales suivent globalement le modèle pseudo second ordre, pour AFe et A car les valeurs de coefficients de détermination, R^2 , sont trop élevés. En plus les quantités calculées par le modèle coïncident avec les quantités expérimentales. Xiong et al. [12] ont également trouvé que PSO s'applique avec coefficient de détermination de 0,999 le cas de l'adsorption de UBP par Cu-dopé Mil-101(Fe).

II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes :

- 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 ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption des molécules organiques 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 [13] 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:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.7})$$

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

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 tracés de $Q_t = f(t^{1/2})$ 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. 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.

Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans les tableaux II.7 et 8 sont globalement $\geq 0,90$, pour la majorité des échantillons. L'épaisseur de la couche limite l est différent de zéro pour la totalité des échantillons et les deux polluants. Ces résultats confirment que la diffusion intra-particulaire n'est l'étape limitante.

Tableau II.7: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour ibuprofène.

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire					
	T (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	k _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	l (mg g ⁻¹)	R ²
A	25	40	18,35	0,5414	11,072	0,9528
AFe			22,78	0,3899	17,406	0,9674
A	25	80	52,30	2,8322	16,486	0,8768
	40		50,02	2,8246	19,503	0,9363
	55		51,78	0,6413	43,398	0,9762
AFe	25	80	54,43	1,3997	33,142	0,9387
	40		56,01	0,4266	48,871	0,5842
	55		59,95	0,7248	56,434	0,9289

Tableau II.8 : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour MBT.

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire					
	T (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	k _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	l (mg g ⁻¹)	R ²
A	25	40	5,42	0,2899	2,259	0,8475
AFe			4,53	0,4132	0,513	0,9981
A	25	80	8,22	0,5476	2,5631	0,9008
	40		12,47	0,8989	3,4206	0,9300
	55		20,63	1,5360	3,3004	0,9633
AFe	25	80	13,69	0,4804	7,0948	0,8470
	40		28,47	6,5023	20,7070	0,8543
	55		75,68	1,5574	9,1267	0,9040

II.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption d'ibuprofène et MBT, à 25, 40 et 55 °C, par l'argile brute et modifiée, sont représentées sur les figures II.13 et 14, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g^{-1}), en fonction de la quantité du colorant restante en solution à l'équilibre, C_e (mg L^{-1}).

Dans l'intervalle de températures considéré, le cas du MBT, 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, AFe adsorbe 12 et 76 mg g^{-1} à 25 et 55 °C, respectivement. Une augmentation de température favorise considérablement l'efficacité de nos adsorbants. Mais le cas d'IBP la quantité n'est pas assez influencé par la variation de la température. Ce résultat est confirmé par l'étude cinétique.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [14] 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 L (Langmuir) pour l'argile brute et modifiée.

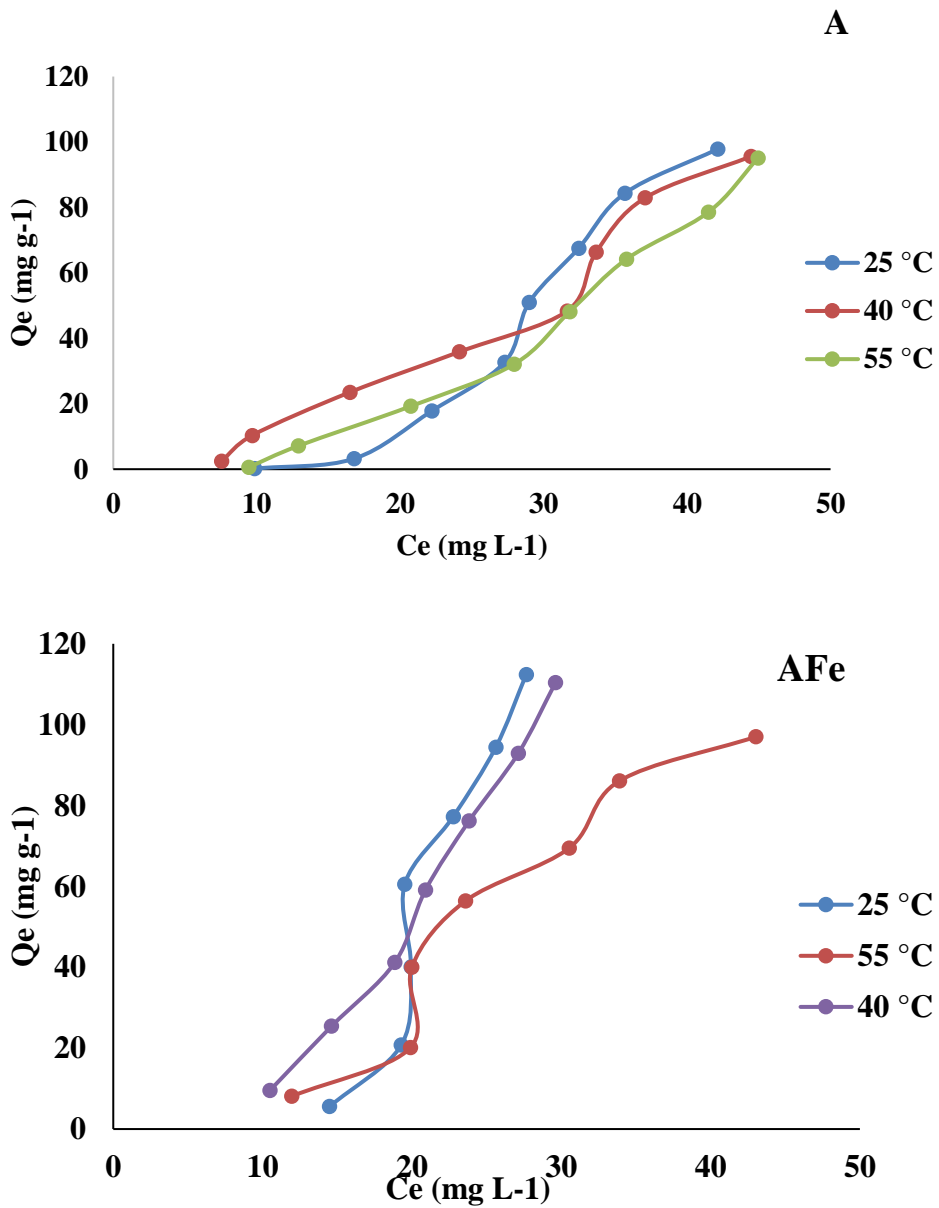


Figure II.13. Isothermes d'adsorption d'IBP par A et AFe à 25, 40 et 55 °C.

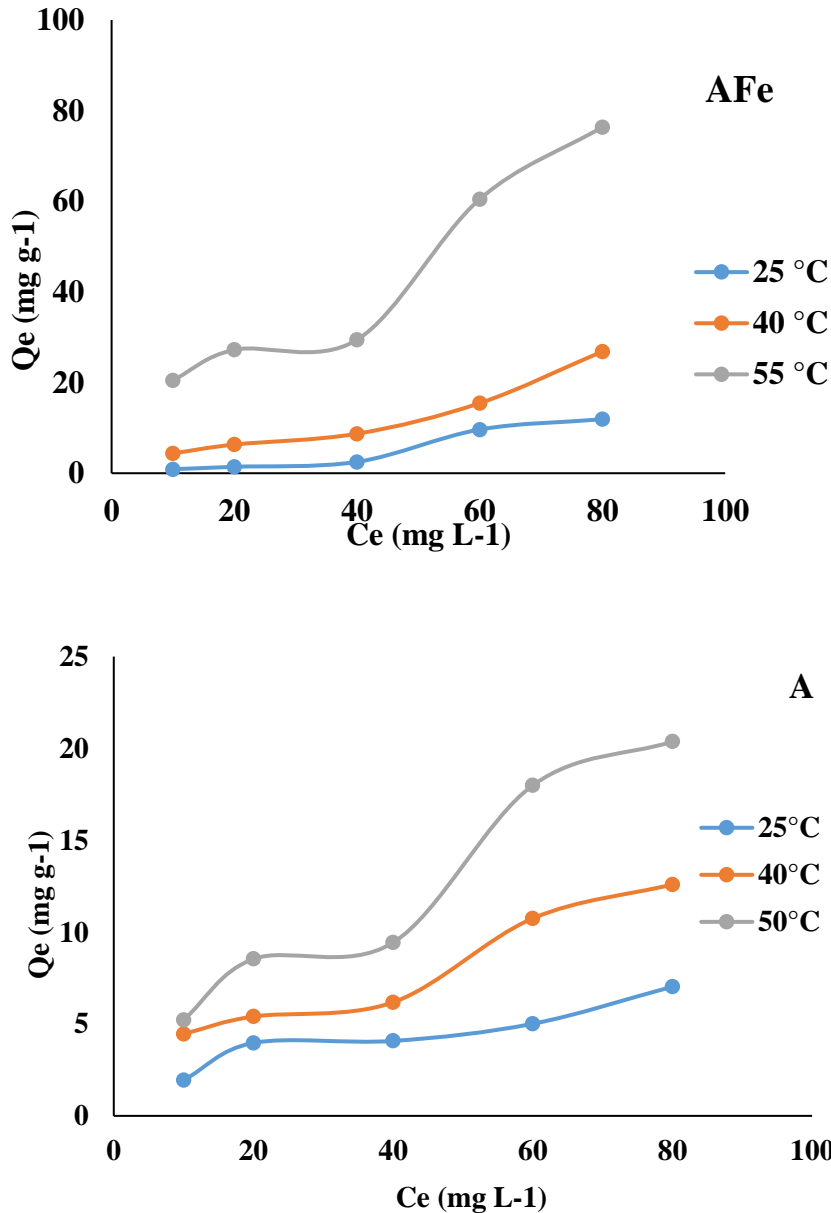


Figure II.14. Isothermes d'adsorption de MBT par A et AFe à 25, 40 et 55 °C.

II.7. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité d'ibuprofène et MBT adsorbée par les deux échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative aux argiles, mesurée à la température optimale, est représentée sur les figures II.15 et 16. Nous remarquons que l'argile modifiée présente la plus grande affinité, tandis que l'argile brute manifeste la plus petite capacité de fixation à 25 et 55 °C, pour IBP et MBT, respectivement.

Une comparaison entre l'argile brute et modifiée montre que cette dernière a une capacité de récupération de MBT d'environ 3,8 plus élevée. La modification du matériau entraîne, de ce fait, un changement considérable dans les propriétés des adsorbants. Khalaf et al. [15] ont trouvé que à 25 °C la quantité est maximale pour l'adsorption de IBP par nanotube de carbone.

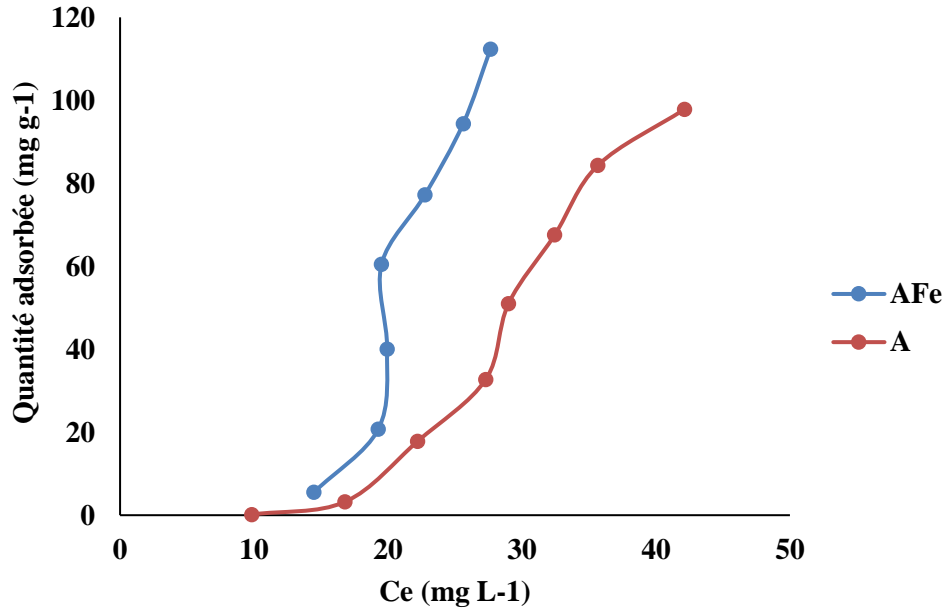


Figure II.15. Affinité d'adsorption d'IBP par l'argile brute et modifiée à 25 °C.

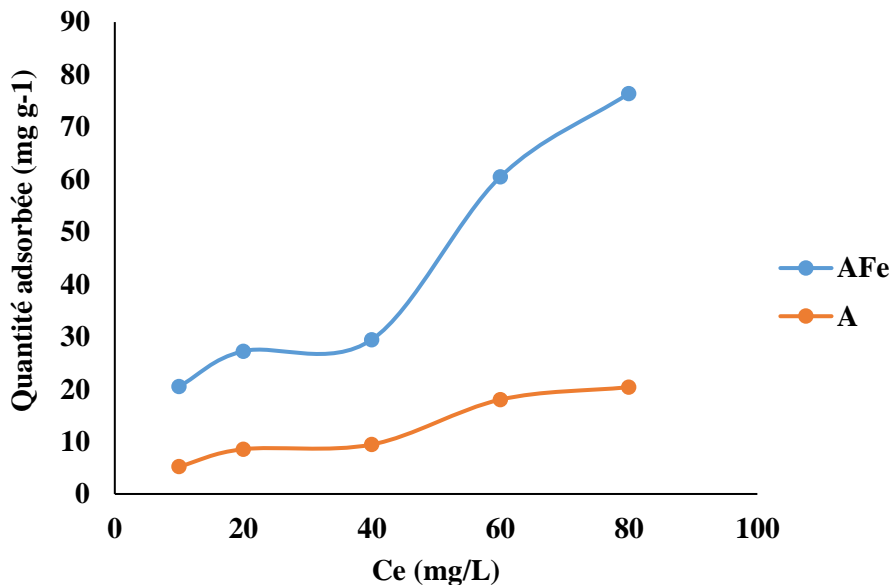


Figure II.16. Affinité d'adsorption de MBT argiles brute et modifiée à 55 °C.

II.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

II.8.1. Généralités

L'évaluation des isothermes d'adsorption est importante pour développer un modèle d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat et fournissent des informations complètes sur la nature des interactions.

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Kaganer-Radushkevick sont utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces quatre modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

II.8.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir [16], considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalent, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{II.8}$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹) ;

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g⁻¹) ;

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L⁻¹) ;

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg⁻¹) ;

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

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \tag{II.9}$$

Si l'équation II.9 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 les tableaux II.9 et 10.

Tableau II.9 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour IBP.

Echantillons	T (°C)	Q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²
AFE	25	-6,51	-0,038	0,6181
	40	-26,10	-0,030	0,7748
	55	-34,60	-0,020	0,5271
A	25	-0,72	-0,030	0,4973
	40	-22,37	-0,021	0,4570
	55	-3,59	-0,026	0,4121

Tableau II.10 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour MBT.

Echantillons	T (°C)	Q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²
AFE	25	-3,16	-0,010	0,7795
	40	-54,64	-0,004	0,2136
	55	-78,74	-0,029	0,6802
A	25	17,21	0,007	0,3894
	40	40,65	0,005	0,8401
	55	142,85	0,002	0,6357

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination R².

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination, R², est très faible. Les valeurs des paramètres trouvés ne sont pas significatives.

II.8.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich [17] 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. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confirme son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{II.10}$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹) ;

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L⁻¹) ;

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L g⁻¹) ;

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.

Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.11

Les isothermes expérimentales et théoriques d'après le modèle de Freundlich pour l'argile brute sont représentées sur la figure II.17.

Tableau II.11 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour IBP.

Echantillons	T (°C)	K_F	n	R^2
AFe	25	$3,3767 \cdot 10^{-5}$	0,21	0,8708
	40	0,0428	0,42	0,9898
	55	0,0691	0,49	0,8953
A	25	$7,3841 \cdot 10^{-6}$	0,21	0,9658
	40	0,1008	0,54	0,9417
	55	0,0019	0,34	0,9219

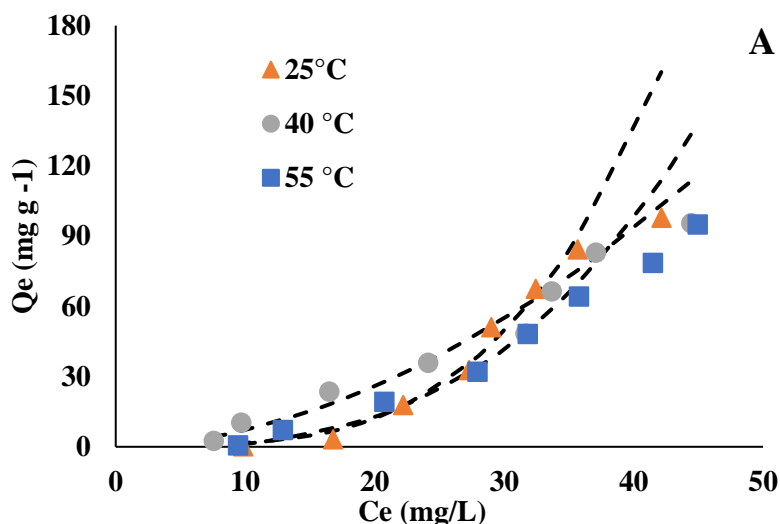


Figure II.17 : Isothermes d’adsorption d’ibuprofène expérimentales (■●▲) et théoriques d’après le modèle de Freundlich (---) pour argile brute.

Les résultats montrent que le modèle de Freundlich décrit les data expérimentales (tableau II.12), pour l’argile brute quel que soit la température et s’applique pour AFe à 25 et 40 °C. Le tracé de AFe présenté sur la Figure II.18 confirme les résultats. Obradovic et al.[18] ont trouvé que le modèle de Freundlich décrit mieux les isothermes d’adsorption de l’IBP par minéraux organo-modifiés.

Tableau II.12 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour MBT.

Echantillons	T (°C)	K _F	n	R ²
AFe	25	0,0003	0,41	0,9723
	40	0,1340	0,85	0,9588
	55	5,7121	1,24	0,8151
A	25	0,5771	1,85	0,8159
	40	0,3940	1,26	0,9913
	55	0,2780	0,98	0,9807

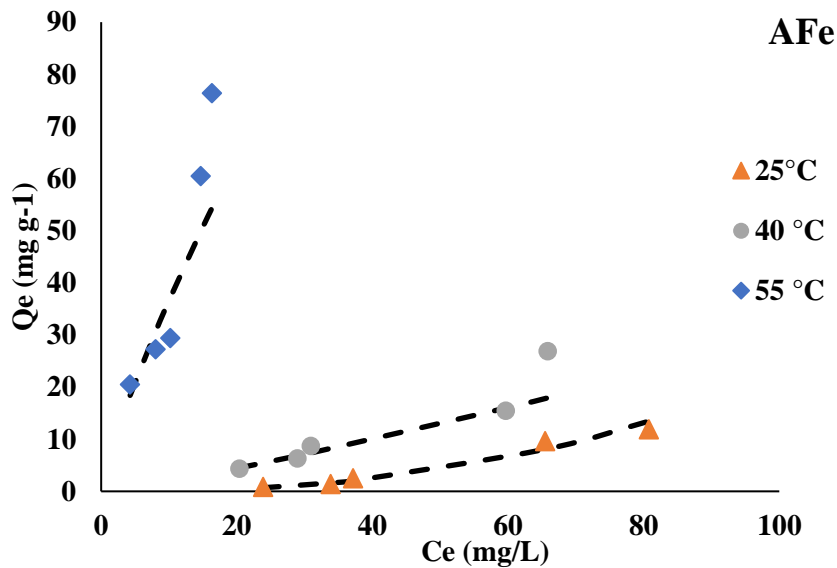


Figure II.18 : Isothermes d’adsorption de MBT expérimentales (■●▲) et théoriques d’après le modèle de Freundlich (---).

II.8.4. Modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick (DRK)

Le modèle Dubinin-Kaganer-Radushkevick [19] est utilisé pour représenter l’interaction entre l’adsorbé et la surface de l’adsorbant selon l’équation suivante:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \tag{II.11}$$

Dont :

Q_e : quantité adsorbée (mol/g) ;

β : constante reliée à l’énergie d’adsorption (mol²/J²) ;

Q_m : capacité de saturation théorique (mol/g) ;

ε : potentiel Polanyi (kJ/mol) ;

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \left(\frac{1}{C_e} \right) \right) \tag{II.12}$$

R: constante de gaz (8.314 J/mol K) ;

T: température adsorbée (K) ;

Alors l’énergie E (kJ mol⁻¹):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{II.13}$$

Les résultats sont représentés dans le tableau II.13 et 14. On remarque que le modèle s’applique pour l’ensemble des échantillons dans le cas IBP avec coefficient de détermination supérieur

ou égal à 0,90. Mais le modèle ne s'applique pas pour MBT, car R^2 pour la majorité des échantillons est inférieur à 0,87.

Tableau II.13 : Paramètres du modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick pour IBP.

Echantillons	T(°C)	B	Qm	R ²	E (kJ mol ⁻¹)
AFe	25	2.10 ⁻⁴	401,25	0,921	0,050
	40	5.10 ⁻⁶	128,76	0,960	0,100
	55	6.10 ⁻⁵	104,57	0,898	0,091
A	25	5.10 ⁻⁵	7,39	0,949	0,100
	40	3.10 ⁻⁵	72,98	0,948	0,129
	55	3.10 ⁻⁵	6,88	0,973	0,129

Tableau II.14 : Paramètres du modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick pour MBT.

Echantillons	T(°C)	B	Qm	R ²	E (kJ mol ⁻¹)
AFe	25	3.10 ⁻⁴	11,46	0,862	0,041
	40	1.10 ⁻⁴	21,87	0,842	0,071
	55	3.10 ⁻⁶	54,99	0,584	0,408
A	25	9.10 ⁻⁵	6,50	0,760	0,075
	40	7.10 ⁻⁵	11,20	0,813	0,085
	55	8.10 ⁻⁵	20,61	0,958	0,791

II.8.5. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [20] utilisé possède l'avantage de pouvoir représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues et permet d'accéder à la variation de l'énergie d'adsorption. La principale hypothèse est que le terme d'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption sur la surface du matériau. Cette baisse affinité est liée aux interactions entre molécules si la surface de l'adsorbant est uniforme, dans le cas d'une surface

non uniforme, ces interactions entre molécules peuvent se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante:

$$Q_e = \frac{RT(\ln K C_e)}{b} \quad (\text{II.14})$$

R=8.314 J/mol K

T=Température (K) ;

K=constante de Temkin (L/mg) correspondant à l'énergie maximale de liaison

B=RT/b est liée à la chaleur d'adsorption.

La forme linéaire de l'équation II.14 est la suivante :

$$Q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln K + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e \quad (\text{II.15})$$

Le tracé de Q_e en fonction de $\ln C_e$ permet la détermination de B et K à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement. Les paramètres sont regroupés dans le tableau II.15 et 16.

Tableau II.15 : Paramètres du Modèle du Temkin pour IBP.

Echantillons	T (°C)	B	K_T (L/mg)	R^2
AFe	25	14,45	0,067	0,888
	40	26,91	0,093	0,934
	55	36,20	0,084	0,926
A	25	35,00	0,075	0,808
	40	53,60	0,11	0,878
	55	48,21	0,085	0,865

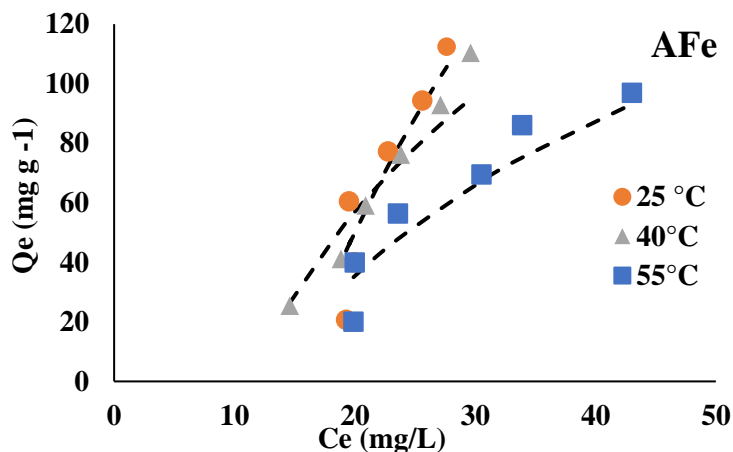


Figure II.19. Isothermes d'adsorption d'ibuprofène expérimentales (▲●■) et théoriques d'après le modèle de Temkin (---).

Tableau II.16 : Paramètres du Modèle du Temkin pour MBT.

Echantillons	T (°C)	B	K _T (L/mg)	R ²
AFe	25	248,89	0,038	0,9422
	40	156,64	0,056	0,8335
	55	69,42	0,307	0,7549
A	25	802,16	0,096	0,8765
	40	419,09	0,088	0,9692
	55	228,81	0,076	0,9962

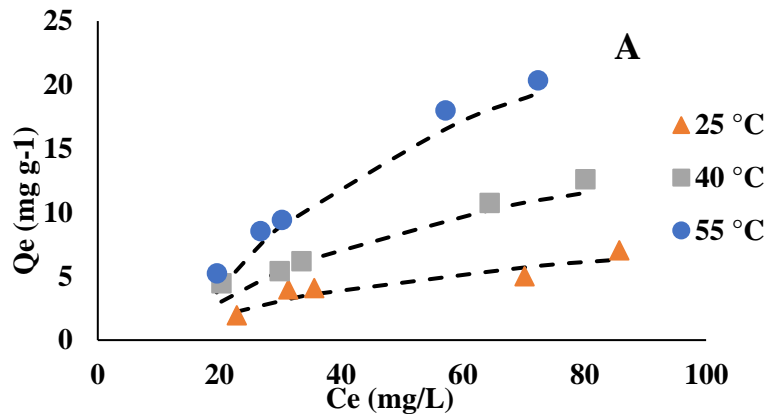


Figure II.20 : Isothermes d'adsorption de MBT expérimentales (▲●■) et théoriques d'après le modèle de Temkin (---).

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui prend explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbat. En ignorant les valeurs extrêmement faibles et élevées des concentrations, ce modèle suppose une distribution uniforme des énergies de liaison entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Les résultats montrent que le modèle décrit les isothermes d'adsorption de IBP par l'argile modifiée. Ainsi que les isothermes d'adsorption de MBT suivent le modèle de Temkin le cas de l'argile brute.

II.8.6. Calcul des erreurs

La corrélation entre les résultats expérimentaux et un modèle d'adsorption peut aider à comprendre le mécanisme d'adsorption et l'hétérogénéité des résultats. Le mécanisme d'adsorption et l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant également est important pour la conception et l'exploitation pratique des systèmes d'adsorption.

Différentes expressions d'erreur [21] [22], **RMSE**, χ^2 , **SSE**, **ARE**, **SAE**, et **ERM**, ont été adoptées pour résoudre les équations de l'isotherme en minimisant les erreurs entre les données théoriques de Q_e calculées à partir des équations et les données expérimentales. Les tableaux II.17-.20, regroupent les résultats trouvés.

Tableau II.7 : Valeurs des Erreurs des différents modèles d'adsorption d'ibuprofène par AFe.

Modèles Erreurs	T(°C)	Langmuir	Freundlich	DRK	Temkin
RMSE	25	92,55	22,77	N.S	12,09
	40	35,92	10,93	N.S	9,45
	55	25,41	15,47	N.S	9,17
SSE	25	N.S	3629,53	N.S	1024,37
	40	N.S	837,60	N.S	625,96
	55	N.S	1676,82	N.S	589,65
ARE	25	71,81	32,20	N.S	52,76
	40	45,51	10,82	N.S	30,74
	55	48,29	23,44	N.S	37,69
χ^2	25	N.S	49,27	N.S	2,7
	40	217,63	7,31	N.S	35,57
	55	102,93	26,06	N.S	28,00

Tableau II.18 : Valeurs des Erreurs des différents modèles d'adsorption de MBT par AFe.

Modèles Erreurs	T(°C)	Langmuir	Freundlich	DRK	Temkin
RMSE	25	19,55	1,01	1593,91	192,79
	40	56,13	4,05	183,26	110,69
	55	32,28	11,64	N.S	65,46
SSE	25	1912,12	5,18	N.S	N.S
	40	15755,24	82,36	167933,51	61268,61
	55	5211,23	677,61	N.S	21430,45
ARE	25	683,85	16,79	97040,26	5956,00
	40	498,06	12,56	2482,89	1026,63
	55	63,80	19,16	N.S	204,36
χ^2	25	73,53	0,67	6218,04	868,48
	40	211,39	4,76	815,91	468,64
	55	283,20	13,50	N.S	17,60

Tableau II.19 : Valeurs des erreurs des différents modèles d'adsorption d'ibuprofène par A.

Modèles Erreurs	T (°C)	Langmuir	Freundlich	DRK	Temkin
RMSE	25	55,01	22,32	11211,18	16,02
	40	29,62	8,05	624,54	11,51
	55	49,48	18,83	5952,86	12,46
SSE	25	24214,07	3987,77	N.S	2054,56
	40	7022,56	518,79	N.S	1060,48
	55	19590,24	2839,01	N.S	1242,27
ARE	25	101,93	92,96	N.S	2051,58
	40	59,73	22,75	9329,61	82,44
	55	94,11	40,84	372326,45	390,95
χ^2	25	15761,92	28,59	33159,00	2,05
	40	200,59	9,61	2354,83	16,66
	55	3496,97	28,51	18741,10	16,18

Tableau II.20 : Valeurs des erreurs des différents modèles d'adsorption de MBT par A.

Modèles Erreurs	T (°C)	Langmuir	Freundlich	DRK	Temkin
RMSE	25	2,41	0,68	186,26	0,61
	40	39,42	178,11	83,33	0,84
	55	7,05	268,50	173,62	1,16
SSE	25	29,24	2,37	N.S	1,89
	40	7770,39	N.S	34721,35	3,54
	55	249,16	N.S	N.S	6,83
ARE	25	52,87	18,76	5562,52	13,92
	40	423,23	1394,08	1303,38	9,44
	55	51,73	966,74	2004,79	11,91
χ^2	25	14,49	0,61	832,59	0,45
	40	142,90	635,72	372,34	0,82
	55	35,05	809,27	707,90	0,96

D'après les tableaux II.17-20, on remarque que pour le cas de MFe, les valeurs de différentes erreurs calculées : RMSE, SSE, χ^2 et ARE est faible pour le modèle de Temkin et Freundlich pour Ibuprofène et MBT, respectivement. A titre d'exemple, Pour le modèle de temkin, les valeurs de RMSE ne dépassent pas 12 pour ibuprofène. Le cas du MBT, le modèle de Freundlich, cette valeur ne dépasse pas 11,6. Concernant le l'argile brute le modèle de Temkin présente les plus faibles valeurs pour les deux polluants IBP et MBT. A titre d'exemple, pour MBT les valeurs de l'erreur ne dépassent pas 14. Donc les modèle choisi dans la section précédente sont confirmées par les faibles erreurs trouvées.

II.8.7. Comparaison avec autre adsorbants

Le tableau II.21 compare la quantité maximale adsorbée d'argile modifiée avec d'autres adsorbants. On remarque que notre adsorbant présente une capacité d'adsorption supérieure par rapport à la majorité des matériaux utilisés.

Tableau II.21 : Capacités de fixation d'IBP par différents adsorbants reportées dans la bibliographie.

Adsorbants	Qe (mg g ⁻¹)	Réf
Nanospheres de Carbone	356,9	[23]
Organobentonite	194,9	[24]
Biochar	39,81	[25]
Metal-organic frameworks	10,23	[26]
Chitosane	24,21	[27]
Silice modifié	35,95	[28]
Biomasse fonctionnalisée	13,76	[29]
Argile modifiée	112,35	Cette étude

Tableau II.22 : Capacités de fixation de MBT par différents adsorbants reportées dans la bibliographie.

Matériaux	Quantité adsorbée (mg g ⁻¹)	Références
Organo-bentonite	33,6	[30]
Chalcopyrite	1,8	[4]
Activated sludge	0,5	[31]
Charbon actif	40,0	[32]
Bentonite	20,0	[32]
Nanoparticules d'oxyde de cuivre	158,7	[33]
Sols naturels	0,145	[34]
Sols modifiés	0,149	[34]
Argile modifiée	76,38	Cette étude

II.9. 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.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff [35]:

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.16})$$

Où

K_d : Coefficient de distribution ;

ΔH : Enthalpie (Joule mole⁻¹) ;

ΔS : Entropie (Joule mole⁻¹ K⁻¹) ;

CHAPITRE II

Adsorption d'Ibuprofène et mercaptobenzothiazole

T: Température absolue (K) ;

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole⁻¹ K⁻¹) ;

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

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.17})$$

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 de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II.18})$$

Les tableaux II.22 et 23 regroupent les grandeurs thermodynamiques, déterminées dans le cas des deux matériaux.

Tableau II.22 : Grandeurs thermodynamiques pour ibuprofène.

Echantillons	C (mg/L)	ΔH (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mole ⁻¹)		
				25 °C	40 °C	55 °C
AFe	80	-6,985	-0,013	-2,84	-2,63	-2,42
A		-4,120	-0,009	-1,35	-1,21	-1,07

Tableau II.23 : Grandeurs thermodynamiques pour mercaptobenzothiazole.

Echantillons	C (mg/L)	ΔH (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mole ⁻¹)		
				25 °C	40 °C	55 °C
AFe	80	0,014	0,025	-7,47	-7,86	-8,24
A	80	-33,393	0,148	-77,71	-79,94	-82,17

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont fiables. Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ mole⁻¹, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle 80-400 kJ mole⁻¹.

Les valeurs de l'énergie libre, ΔG , sont négatives pour l'ensemble des échantillons et les deux polluants impliquent la spontanéité du processus. L'énergie libre diminue avec la température

qui signifie que le processus devient spontané avec l'augmentation de température le cas de MBT.

Chakraborty et al. [25] ont trouvé la même évolution dans le cas d'adsorption de IBP par Biochar modifié chimiquement. Les valeurs de ΔH sont négatives pour IBP quelque soit matériau, et positive pour AFe le cas du MBT. Ces valeurs montrent également la nature exothermique et endothermique du processus d'adsorption. Guedidi et al. [36] ont trouvé que les valeurs de ΔH sont négatives dans le cas de fixation de IBP par un charbon actif microporeux.

La fixation du MBT et IBP sur la surface de l'argile aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant désordonné ($\Delta S > 0$) et ordonnée $\Delta S < 0$, respectivement.

II.10. CONCLUSION

Dans ce chapitre on a étudié l'adsorption de MBT et IBP par une argile brute et modifiée. L'effet du pH pour MBT a montré un pH de 9,5 meilleurs pour l'argile brute et modifiée. Ainsi que pour IBP la quantité adsorbée n'est pas trop influencée par la variation du pH. L'étude cinétique révèle l'application du modèle pseudo second ordre, avec la contribution de la diffusion intra particulaire. Les isothermes d'adsorption sont favorables à haute température pour le MBT.

REFERENCES

- [1] T. Xing, Y. Wu, Q. Wang, A. Sadrnia, A. Behmaneshfar, and E. N. Dragoi, "Adsorption of ibuprofen using waste coffee derived carbon architecture: Experimental, kinetic modeling, statistical and bio-inspired optimization," *Environ. Res.*, vol. 231, p. 116223, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116223>.
- [2] M. Ulfa, P. Krismayana, and D. Prasetyoko, "Effects of acidity on the mesoporous carbon CMK-3 structure during Ibuprofen molecule adsorption," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 509, no. 1, p. 12072, 2019, doi: [10.1088/1757-899X/509/1/012072](https://doi.org/10.1088/1757-899X/509/1/012072).
- [3] J. Kurczewska, M. Cegłowski, and G. Schroeder, "PAMAM-halloysite Dunino hybrid as an effective adsorbent of ibuprofen and naproxen from aqueous solutions," *Appl. Clay Sci.*, vol. 190, p. 105603, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105603>.
- [4] X. Qu, J. Xiao, G. Liu, S. Liu, and Z. Zhang, "Investigation on the flotation behavior and adsorption mechanism of 3-hexyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione to chalcopyrite," *Miner. Eng.*, vol. 89, pp. 10–17, 2016, doi: [10.1016/j.mineng.2015.12.015](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.12.015).
- [5] F. Jiao, W. Q. Qin, R. Z. Liu, and X. J. Wang, "Adsorption mechanism of 2-mercaptobenzothiazole on chalcopyrite and sphalerite surfaces: Ab initio and spectroscopy studies," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 25, no. 7, pp. 2388–2397, 2015, doi: [10.1016/S1003-6326\(15\)63854-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63854-7).
- [6] T. Doneux, C. Buess-Herman, and J. Lipkowski, "Electrochemical and FTIR characterization of the self-assembled monolayer of 2-mercaptobenzimidazole on Au(111)," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 564, no. 1–2, pp. 65–75, 2004, doi: [10.1016/j.jelechem.2003.11.027](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.11.027).
- [7] H. Khazri, I. Ghorbel-Abid, R. Kalfat, and M. Trabelsi-Ayadi, "Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study," *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 6, pp. 3031–3040, 2017, doi: [10.1007/s13201-016-0414-3](https://doi.org/10.1007/s13201-016-0414-3).
- [8] Y. Numata, K. Takahashi, R. Liang, and T. Wakamatsu, "Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole onto pyrite," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 53, no. 1–2, pp. 75–86, 1998.
- [9] J. Shin *et al.*, "Facilitated physisorption of ibuprofen on waste coffee residue biochars through simultaneous magnetization and activation in groundwater and lake water:

- Adsorption mechanisms and reusability,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 3, p. 107914, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107914>.
- [10] S. Lagergren, “About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances.,” *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [11] G. Ho, Y. S. McKay, “Pseudo-second order model for sorption process,” *Process Biochem.*, vol. 34, pp. 451–465, 1999.
- [12] P. Xiong, H. Zhang, G. Li, C. Liao, and G. Jiang, “Adsorption removal of ibuprofen and naproxen from aqueous solution with Cu-doped Mil-101(Fe),” *Sci. Total Environ.*, vol. 797, p. 149179, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149179>.
- [13] J. C. Weber J. and Morris, “Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution.,” *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, pp. 31–59, 1963.
- [14] D. Giles, C. H. MacEwan, T. H. Nakhwa, S. N. Smith, “Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids,” *Chem. Soc.*, vol. 93, p. 3973, 1960.
- [15] B. Khalaf *et al.*, “Novel, Environment-Friendly Cellulose-Based Derivatives for Tetraconazole Removal from Aqueous Solution,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, p. 450, Jan. 2021, doi: 10.3390/polym13030450.
- [16] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, pp. 1361-1403., 1918, doi: 10.1021/ja01269a066.
- [17] H. Freundlich, “Über die adsorption in lösungen,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57, pp. 385–470, 1907.
- [18] M. Obradović *et al.*, “Ibuprofen and diclofenac sodium adsorption onto functionalized minerals: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 335, p. 111795, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111795>.
- [19] L. V. Dubinin, M.M. Radushkevich, “The equation of the characteristic curve of activated charcoal,” *Dokl. Akad. Nauk Sssr*, vol. 55, pp. 327–329, 1947.
- [20] M. I. Temkin, “Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules,” *Zhurnal Fiz. skoi Khimii*, vol. 15, pp. 296–332, 1941.
- [21] S. S. A. Alkurdi, R. A. Al-Juboori, J. Bundschuh, L. Bowtell, and A. Marchuk, “Inorganic arsenic species removal from water using bone char: A detailed study on

- adsorption kinetic and isotherm models using error functions analysis,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 405, p. 124112, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124112.
- [22] S. Karakuş, N. Taşaltın, C. Taşaltın, and A. Kilislioğlu, “Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of Basic Blue 3, Basic Yellow 28 and Acid Red 336 dyes onto hydromagnesite stromatolite: kinetic, isotherm and error analysis,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 20, no. April, 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100528.
- [23] A. A. Alluhaybi, A. M. Hameed, M. T. Alotaibi, A. Alharbi, and A. Shahat, “Synthesis and characterization of carbon nanospheres for adsorption of ibuprofen from aqueous solution: Optimization by Box–Behnken design,” *J. Mol. Liq.*, vol. 383, p. 122059, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122059>.
- [24] C. E. Choong, S. Ibrahim, and W. J. Basirun, “Mesoporous silica from batik sludge impregnated with aluminum hydroxide for the removal of bisphenol A and ibuprofen,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 541, pp. 12–17, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.01.071.
- [25] P. Chakraborty, S. D. Singh, I. Gorai, D. Singh, W. R. Rahman, and G. Halder, “Explication of physically and chemically treated date stone biochar for sorptive removal of ibuprofen from aqueous solution,” *J. water Process Eng.*, vol. 33, p. 101022, 2020.
- [26] L. K. Njaramba, M. Kim, Y. Yea, Y. Yoon, and C. M. Park, “Efficient adsorption of naproxen and ibuprofen by gelatin/zirconium-based metal–organic framework/sepiolite aerogels via synergistic mechanisms,” *Chem. Eng. J.*, vol. 452, p. 139426, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139426>.
- [27] E. W. E. S. Shahrin *et al.*, “A comparative study of adsorption behavior of rifampicin, streptomycin, and ibuprofen contaminants from aqueous solutions onto chitosan: Dynamic interactions, kinetics, diffusions, and mechanisms,” *Emerg. Contam.*, vol. 9, no. 1, p. 100199, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2022.100199>.
- [28] A. Mohseni-Bandpei, A. Eslami, H. Kazemian, M. Zarrabi, and T. J. Al-Musawi, “A high density 3-aminopropyltriethoxysilane grafted pumice-derived silica aerogel as an efficient adsorbent for ibuprofen: Characterization and optimization of the adsorption data using response surface methodology,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 18, p. 100642, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100642>.
- [29] H. A. Al-Yousef, B. M. Alotaibi, M. M. Alanazi, F. Aouaini, L. Sellaoui, and A. Bonilla-Petriciolet, “Theoretical assessment of the adsorption mechanism of ibuprofen, ampicillin, orange G and malachite green on a biomass functionalized with plasma,” *J.*

- Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104950, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104950>.
- [30] P. Jing, M. Hou, P. Zhao, X. Tang, and H. Wan, "Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole from aqueous solution by organo-bentonite," *J. Environ. Sci.*, vol. 25, no. 6, pp. 1139–1144, 2013, doi: 10.1016/S1001-0742(12)60166-1.
- [31] M. A. Gaja and J. S. Knapp, "Removal of 2-mercaptobenzothiazole by activated sludge: A cautionary note," *Water Res.*, vol. 32, no. 12, pp. 3786–3789, 1998, doi: 10.1016/S0043-1354(98)00146-8.
- [32] N. Bouziane, "Removal of 2-mercaptobenzothiazole photochemically and by adsorption on bentonite and powdered activated carbon [Magister's Memoir]," Mentouri university of Constantine Algeria, 2007.
- [33] H. Parham and F. Khoshnam, "Highly efficient and simultaneous removal of 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzoxazole from water samples by copper oxide nanoparticles," *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, vol. 88, no. 9, pp. 1736–1743, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.4026>.
- [34] M. E. Báez, M. Rodríguez, P. Vilches, and E. Romero, "Adsorption of methabenzthiazuron on six allophanic and nonallophanic soils: Effect of organic matter amendment," *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*, vol. 36, no. 1, pp. 95–105, 2001, doi: 10.1081/PFC-100000920.
- [35] E. C. Lima, A. A. Gomes, and H. N. Tran, "Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°)," *J. Mol. Liq.*, vol. 311, p. 113315, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113315.
- [36] H. Guedidi, I. Lakehal, L. Reinert, J. M. Lévêque, N. Bellakhal, and L. Duclaux, "Removal of ionic liquids and ibuprofen by adsorption on a microporous activated carbon: Kinetics, isotherms, and pore sites," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 258–270, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.04.006.

CONCLUSION GENERALE

Dans le présent travail on a étudié l'adsorption de l'ibuprofène et MBT par l'argile brute et modifiée. On a considéré différents paramètres tels que : pH de solution, effet du temps, effet de la concentration de l'adsorbat, modélisation des isothermes d'adsorption et grandeurs thermodynamiques.

L'étude de l'influence de pH a montré qu'un pH de 5 et 9,5 est meilleur pour IBP et MBT, respectivement. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est 240 min, pour les deux matériaux et polluants. Le modèle de pseudo-second ordre décrit la cinétique d'adsorption avec la contribution de la diffusion externe.

Les isothermes d'adsorption sont de type L. La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de température quel que soit le matériau, pour IBP. Contrairement pour MBT ou l'augmentation de la température favorise la capacité d'adsorption. L'affinité d'adsorption a montré que l'argile modifiée a une capacité d'adsorption plus grande que l'argile brute.

La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que les modèles de Temkin, Freundlich s'appliquent. En plus différentes expressions ont été utilisées pour les calculs d'erreurs confirment les résultats trouvés.

Les grandeurs thermodynamiques montrent que les valeurs de l'énergie libre, ΔG , sont négatives pour les deux matériaux ceci impliquent que le processus est spontané. Le processus devient plus spontané avec l'augmentation de température. Contrairement au IBP ou le processus devient moins spontané avec l'augmentation de température. Ces résultats sont confirmés par les isothermes d'adsorption.

Les valeurs négatives de ΔH et ΔS montrent la nature exothermique du processus d'adsorption d'IBP par les argiles. La fixation IBP sur la surface des matériaux aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant ordonné. Pour l'adsorption de MBT les valeurs sont positives indiquant que le processus est endothermique avec un système désordonné.