



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 DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE CHIMIQUE**

THÈME

**ETUDE DES EQUILIBRES D'ADSORPTION DU SYSTEME D'ARGILE
BENTONITIQUE MODIFIE PAR UN PESTICIDE**

Présenté par :

1. M^{elle} **BELMEHEL Marwa**
2. M^{elle} **ZIANE Kaoutar**

Soutenu le 06/06/2024 devant le jury composé de:

Présidente :	BESSAHA Fatiha	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BOUCIF Fatima	MCA	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	BOUSEMAT Hadjer	Doctorante	Université de Mostaganem
Rapporteur :	ZIANE Samira	MCA	Université de Mostaganem

Année universitaire: 2023-2024

Remerciements

Avant tous nous remercions du plus profond de notre cœur, Allah tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la force pour accomplir ce modeste travail.

Nous avons l'honneur de présenter nos sincères remerciements à notre promotrice Mme ZIANE-HEZIL Samira pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

Nous sommes particulièrement honorées de la présence de Melle BESSAHA Fatiha, maître de conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui a bien voulu accepter de présider le jury de ce travail. Je remercie également Mme BOUCIF Fatima Maître de conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour avoir accepté d'être membre du jury et d'examiner ce travail.

Nous remercions tous le personnel technique et administratif du département de génie des procédés.

Nous tiendrons à présenter nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Nous dédions ce mémoire à nos familles, pour leur amour et leur soutien indéfectibles, ainsi qu'à mes professeurs et amis, pour leur inspiration et leurs conseils précieux qui nous ont guidé tout au long de ce parcours académique.

BELMHEL Marwa

ZIANE Kaoutar

RESUME

L'étude réalisée consiste à tester l'aptitude d'une argile modifiée chimiquement par l'acide chlorhydrique HCl (A-3N et A-5N) à adsorber un pesticide, le phénol. Les paramètres considérés sont : le pH, le temps, la température et la concentration de la solution. L'étude menée consiste en un suivi cinétique, établissement des isothermes expérimentales, leur modélisation et la détermination des paramètres thermodynamiques.

Les résultats de l'adsorption ont montré que l'équilibre d'adsorption est atteint après 120 minutes (2h) de contact, à un pH de la solution égal à 5,72. en appliquant le modèle de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et model Elovich. Les isothermes d'équilibre sont décrites par les modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin. Les résultats ont montré que le modèle de Freundlich est mieux applicable.

L'attaque acide avec HCl a libéré l'espace intérieur, d'où une meilleure adsorption pour A-5N, l'adsorption obéit à un processus endothermique et non spontané.

Mots clés : Phénol, Argile, Adsorption, Equilibre, Thermodynamique.

Abstract

The study consisted in testing the ability of a clay chemically modified with HCl (A-3N and A-5N) to adsorb a pesticide, phenol. The parameters considered were pH, time, temperature and solution concentration. The study consisted of kinetic monitoring, establishment of experimental isotherms, modelling and determination of thermodynamic parameters.

The adsorption results showed that the adsorption equilibrium is reached after 120 minutes (2h) of contact, at a solution pH equal to 5.72, by applying the pseudo-second order model and the Elovich model. The equilibrium isotherms are described by the Freundlich, Langmuir and Temkin models. The results show that the Freundlich model is applicable. Acid attack with HCl liberated the inner space, resulting in better adsorption for A-5N. Adsorption is an endothermic process and not spontaneous.

Key words: Phenol, Clay, Adsorption, Equilibrium, Thermodynamics.

ملخص

تمثلت الدراسة في اختبار قدرة الطين المعدل كيميائياً باستخدام حمض الهيدروكلوريك (A-3N و A-5N) على امتصاص مبيد آفات، الفينول. كانت المعلمات التي تم أخذها في الاعتبار هي الأس الهيدروجيني والوقت ودرجة الحرارة وتركيز المحلول. تألفت الدراسة من الرصد الحركي، وإنشاء متساوي الحرارة التجريبي، والنمذجة وتحديد البارامترات الديناميكية الحرارية.

أظهرت نتائج الامتزاز أنه تم الوصول إلى توازن الامتزاز بعد 120 دقيقة (ساعتين) من التلامس عند درجة حموضة المحلول متساوي 5.72، وذلك بتطبيق نموذج الترتيب الأول و الثاني الزائف ونموذج إلويفيتش. يتم وصف متساوي الحرارة في التوازن بواسطة نماذج فروندليتش ولانجموير وتيمكين. أظهرت النتائج أن نماذج فروندليتش وتيمكين قابلة للتطبيق. الامتزاز هو عملية A-5N أدى الهجوم الحمضي باستخدام حمض إلى تحرير الحيز الداخلي، مما أدى إلى امتزاز أفضل ل HCl ماصة للحرارة وليس تلقائياً.

الكلمات المفتاحية: الفينول، الطين، الامتزاز، التوازن، الديناميكا الحرارية.

LISTES DES TABLEAUX

Tableau II.1: composition chimique de bentonite.....	12
Tableau II.2: Paramètres de modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de phénol par l'argile brute.....	22
Tableau II.3: Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de phénol par l'argile modifiée A-3N.....	22
Tableau II.4: Paramodifiée A-5N.....	23
Tableau II.5: Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption de phénol par l'argile modifié A-3N.....	26
Tableau II.6: Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption de phénol par l'argile modifiée A-5N.....	26
Tableau II.7: Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption de phénol par l'argile brute et l'argile modifiée A-3N et A-5N	28
Tableau II.8: Paramètres d'évolution de modèle Elovich.....	31
Tableau II.9: Paramètres de linéarisation par le modèle de Langmuir	34
Tableau II.10: Paramètres de linéarisation de modèle de Freundlich	36
Tableau II.11: Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin.....	37
Tableau II.12: Paramètres thermodynamique de l'adsorption du phénol sur l'argile A-brute, A-3N, A-5N	40

LISTE DES FIGURES

<i>Figure I.1 : minéraux argileux de type 1 :1.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure I.2 : minéraux argileux de type 2 :1.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure I.3 : minéraux argileux de type 2 :1 :1</i>	<i>6</i>
<i>Figure I.4 : structure de la montmorillonite.....</i>	<i>6</i>
.....	<i>9</i>
<i>Figure II.1 : spectrophotométrie UV Visible</i>	<i>13</i>
<i>Figure II.2 : évolution du spectre d'adsorption de phénol en fonction de la longueur d'onde à pH=5,72.....</i>	<i>16</i>
<i>Figure II.3 : courbe d'étalonnage du phénol établie à 271 nm.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure II.5 : cinétique d'élimination de phénol par argile A-brute</i>	<i>19</i>
<i>Figure II.6 : cinétique d'élimination de phénol par argile A-3N</i>	<i>19</i>
<i>Figure II.8 : évolution de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction de temps par l'argile brute.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure II.9 : Evolution de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction de temps par l'argile 3N</i>	<i>21</i>
<i>Figure III.1 : cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de phénol sur l'argile brute.....</i>	<i>24</i>
<i>Figure II.12 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de phénol sur l'argile modifiée 3N.....</i>	<i>24</i>
<i>Figure II.13 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de phénol sur l'argile modifiée 5N.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure II.14 : cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de phénol sur l'argile brute</i>	<i>27</i>
<i>Figure II.15 : cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de phénol sur l'argile A-3N</i>	<i>28</i>
<i>Figure II.16 : cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de phénol sur l'argile A-5N</i>	<i>28</i>
<i>Figure II.17 : Evolution de Q_e en fonction $\ln(t)$ pour argile brute</i>	<i>30</i>
<i>Figure II.18 : Evolution de Q_e en fonction $\ln(t)$ pour argile modifiée 3N</i>	<i>30</i>
<i>Figure II.20 : Isotherme d'adsorption de Phénol par une argile brute.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure II.21 : isotherme d'adsorption de phénol par l'argile modifiée 3N.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure II.22 : Isotherme d'adsorption de phénol par l'argile modifiée 5N</i>	<i>33</i>
<i>Figure (II.23) : Courbe du $\ln(k_d)$ en fonction $1/T$ pour l'adsorption de phénol sur l'argile brute</i>	<i>39</i>
<i>Figure (II.24) : Courbe du $\ln(k_d)$ en fonction $1/T$ pour l'adsorption de phénol sur l'argile modifiée 3N.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure (II.25) : Courbe du $\ln(k_d)$ en fonction $1/T$ pour l'adsorption de phénol sur l'argile modifiée 5N.....</i>	<i>39</i>

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERAL

I.1.ADSORPTION.....	3
I.1.1. Généralité sur l'adsorption.....	3
I.1.2. Classification des phénomènes d'adsorption	3
I.1.2. A. Adsorption physique (physisorption)	3
I.1.2.B. Adsorption chimique (chimisorption).....	3
I.1.3. Applications d'adsorption.....	3
1.2. LES ARGILES.....	4
1.2.1. Généralités sur les argiles.....	4
1.2.2. Structure et classification	4
1.2.3. Différents types de minéraux argileux	5
1.2.3.1. Groupe minéraux 1 :1 (T-O)	5
1.2.3.2. Groupe minéraux 2 :1 (T-O-T)	5
1.2.3.3. Groupe minéraux 2 :1 :1(T-O-T-O)	5
1.2.4. Minéraux argileux de type 2 :1 : la montmorillonite	6
I.3. Les pesticides.....	7
I.3.1. Classification des pesticides	7
I.3.1.1. Un classement par cible : on distingue quatre grandes familles :.....	7
I.3.1.2. Un classement par groupe chimique	7
I.3.2. Toxicologie de pesticide avant l'utilisation	8
I.3.3. Utilisation de pesticide.....	8
I.3.4. Les phénol.....	8
I.3.4.1. Définition de phénol	8
I.3.4.2. Les caractéristiques physico chimiques	9
I.4. CONCLUSION	9
II.1. Introduction	12
II.2. Adsorbants et adsorbat	12
II.2. 1. Adsorbat.....	12
II.2. 2. Adsorbant.....	12
II.3. Protocole de modification chimique du l'argile :	13
II.4. METHODE D'ANALYSE.....	13
II.5. ADSORPTION DU PHENOL PAR UNE ARGILE BRUTE ET UNE ARGILE.....	14
MODIFIEE.....	14
II.5.1. Conditions opératoires.....	14

II.5.2. Balayage	16
II.5.3. Courbe d'étalonnage.....	16
II.6 EFFETS DE pH.....	17
II.7. CINETIQUE D'ADSORPTION.....	18
II.7.1. Modèle de pseudo premier ordre	20
II.7.2. Modèle du pseudo second ordre	23
II.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	26
II.7.4. Modèle d'Elovich	29
II.8. ISOTHERME D'ADSORPTION	31
II.9. MODELISATION D'ISOTHERME.....	33
II.9.1. Isotherme de Langmuir.....	33
II.9.2. Isotherme de Freundlich	35
II.9.3. Isotherme de Temkin	36
II.10. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.....	37
II.11. CONCLUSION	41

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, dérivés phénoliques, colorants, métaux lourds, détergents...) ou agricole (pesticides, engrais...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1].

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme [2].

La consommation des pesticides est toujours en croissance. De 140 tonnes de pesticide en 1940, la consommation à l'échelle mondiale est passée en 1997 à 600 000 tonnes. En 2007, ce sont plus de 500 matières actives différents qui sont utilisées dans l'environnement et la consommation annuelle est estimée à environ 4 millions tonnes au niveau mondial.

Cela, s'ajoute l'utilisation abusive et parfois sauvage de certains pesticides très toxiques qui posent un problème majeur et complexe à cause de son caractère non dégradable [3].

Les polluants présents dans les rejets industriels sont souvent éliminés au moyen de procédés chimiques conventionnels. Parmi ces techniques, on peut citer la décantation, la coagulation-floculation, l'oxydation, l'adsorption, et d'autres encore.

L'utilisation de composés organiques pour l'industrie, l'agriculture et l'industrie pharmaceutique est une source importante de pollution des sols, de l'air et de l'eau. Ainsi, la pollution chimique de l'eau est actuellement un problème de santé publique.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, les argiles ont montré également une capacité d'adsorption, dégraissant et décolorant des eaux usées polluées par des rejets industriels. [4]

L'objectif de notre travail, est d'étudier la possibilité d'élimination d'un composé organique : le phénol, par l'adsorption sur l'argile naturelle et modifié.

Ce travail est présenté sous forme de deux chapitres :

Dans le premier chapitre on a abordé quelques généralités sur les techniques de séparation, la méthode d'adsorption, matériaux adsorbants, les pesticides, phénol, etc ...

Le deuxième chapitre concerne la partie expérimentale qui traite l'adsorption de phénol en utilisant la bentonite brute et modifiée. Différents paramètres ont été examinés : pH de solution, temps de contact, concentration du polluant et la température. Une modélisation des isothermes d'adsorption par différents modèles. Ainsi que le calcul des erreurs par différentes formules pour chaque modèle.

De plus, la modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption a été effectuée. L'évolution des grandeurs thermodynamique pour l'adsorption de phénol par les trois matériaux a été déterminée.

Enfin, une conclusion, regroupe les différents résultats trouvés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. HAMDI N, « caractérisation des argiles provenant des sites potentiels de charge d'effluents acides » mémoire de mastère matériaux et surfaces Université de Sfax Ecole Nationale d'ingénieurs de Sfax Tunisie , 3 mars 2014.
- [2] Alain M, les argiles par la pratique, Cristallographie, minéralogie, géologie Vuibert, Paris. 2013. page 55.
- [3]. AL RAJAB Abdul jabbar ; impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, le glyphosate approche modélisation en condition contrôlées et naturelles ; thèse doctorat d'université NANCY ; 2007
- [4] S. G. e. Z. A. A., «Micro porous and mesoporous material,» *Stavropoulos G.G. et Zabaniotou A. A. Micro porous and mesoporous material* , 82 (2005) 79.

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

I.1.ADSORPTION

I.1.1. Généralité sur l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [1].

L'adsorption est une technique efficace et facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plus efficace dans le domaine des faibles concentrations [2].

I.1.2. Classification des phénomènes d'adsorption :

L'adsorption est divisée en deux types :

I.1.2. A. Adsorption physique (physisorption)

La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals, et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement résorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température [3].

I.1.2.B. Adsorption chimique (chimisorption)

Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Dans la plupart des procédés d'adsorption industriels, l'adsorption physique est largement prépondérante par rapport à la chimisorption [3].

I.1.3. Applications d'adsorption

Les procédés d'adsorption sont largement employés en raison de leur simple design et leur facilité d'utilisation. Elle est appliquée dans des domaines très variés tels que :

- La pétrochimie : pour la séparation de paraffine dans les coupes de kérosène en utilisant des zéolithes comme tamis moléculaires ;
- La chimie : pour le traitement du gaz naturel c'est-à-dire pour l'élimination de mercure par charbon actif ;

- Le séchage : par l'intermédiaire des argiles jouant le rôle de tamis moléculaire afin d'adsorber l'eau contenue dans le gaz naturel ;
- La pharmacie : le charbon actif utilisé, en tant qu'adsorbant, lors des intoxications médicamenteuses pour soulager les malades ;

L'environnement : le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les goûts et les odeurs résiduelles, l'élimination de polluants dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires. [4]

1.2. LES ARGILES

1.2.1. Généralités sur les argiles

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [5].

Les argiles constituent la partie altérée des roches qui affleurent à la surface de l'écorce terrestre. Elles se forment le plus souvent par l'altération des minéraux de roches sous l'action des eaux, soit de surface, soit hydrothermales. Dans les deux cas, il y a un lien étroit entre la présence de l'argile et de l'eau. Les modes de formation des argiles sont souvent complexes et perturbés dans les phénomènes géologiques naturels ; elles sont en conséquence toujours accompagnées d'impuretés. L'argile, en tant que roche, est constituée par des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que : les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique, ... En procédant à la séparation par lévigation des constituants des argiles en fonction de leurs tailles. On s'est rendu compte que leurs propriétés de plasticité et d'adsorption sont imputables à la présence de particules fines de taille inférieure à 2 μm [6].

1.2.2. Structure et classification

Les argiles sont classées en fonction de la nature de l'empilement des feuillets, des substitutions, de la charge et du remplissage de l'espace inter foliaire.

Les deux principaux types de feuillets sont les **TO** (ou 1 : 1), formés par l'assemblage d'une couche **T** (tétraédrique) et d'une couche **O** (Octaédrique) ; et les **TOT** (ou 2 :1), formés par l'assemblage d'une couche **O** entre deux couches **T**. le cation de la couche **O** peut être substitué par des cations di ou trivalents . Le feuillet est appelé tri octaédrique si les cations sont divalents ; l'ensemble des cavités octaédrique si les cations sont trivalents ; deux sites sur trois adjacents sont alors occupés par un cation, le troisième restant vacant.

1.2.3. Différents types de minéraux argileux

Les argiles sont classées en trois grandes classes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets :

1.2.3.1. Groupe minéraux 1 :1 (T-O)

(exemple : kaolinite, Halloysite, Dombasite, ...) Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

figure(I.1).

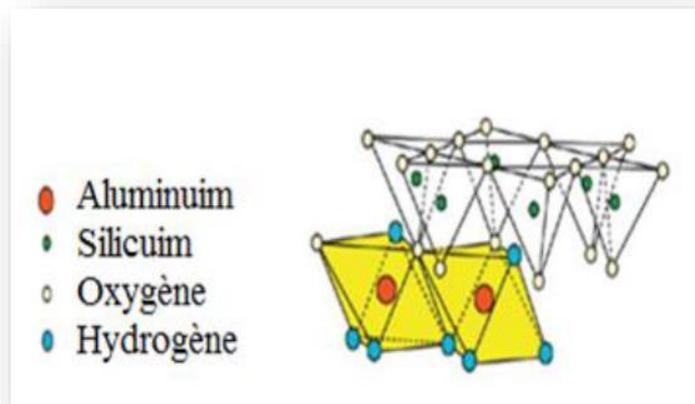


Figure I.1 : minéraux argileux de type 1 :1.

1.2.3.2. Groupe minéraux 2 :1 (T-O-T)

(Exemple : Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite,.) Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å figure (I.2).

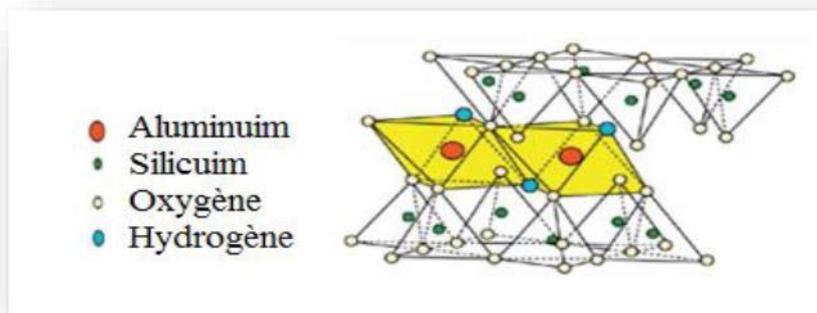


Figure I.2 : minéraux argileux de type 2 :1.

1.2.3.3. Groupe minéraux 2 :1 :1(T-O-T-O)

(Chlorites) : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires figure(I.3).

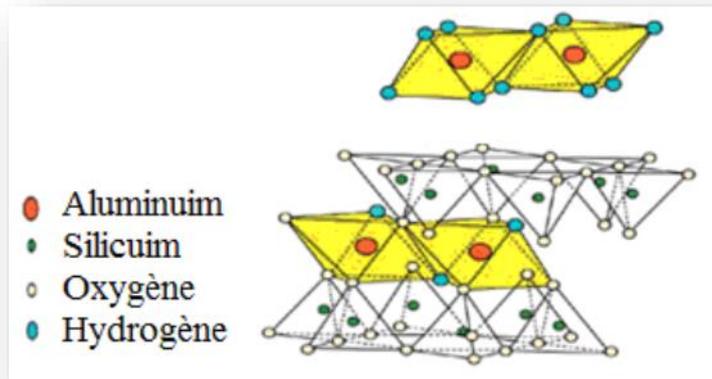


Figure I.3 : minéraux argileux de type 2 :1 :1

L'argile qui dans notre expérience est minéraux argileux de **type 2 :1**

1.2.4. Minéraux argileux de type 2 :1 : la montmorillonite

La montmorillonite est un type de minéral argileux, appartenant à la famille des smectites. Elle tire son nom de la ville de Montmorillon, en France, où elle a été découverte pour la première fois.

la montmorillonite est un type d'argile phyllosilicate, composée principalement de couches de silicate d'aluminium, associées à des ions métalliques tels que le magnésium, le fer ou le calcium. Sa formule chimique générale est souvent représentée comme $(\text{Na},\text{Ca})_{0.33}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, montrant la substitution d'ions sodium (Na) ou calcium (Ca) pour les ions aluminium (Al) ou magnésium (Mg) dans la structure cristalline de la silice (SiO_2). La présence de couches interfoliaires permet à la montmorillonite de gonfler lorsqu'elle est en contact avec l'eau, ce qui lui confère des propriétés uniques dans diverses applications, telles que les absorbants, les agents de remplissage, les catalyseurs et les agents de rétention d'eau.

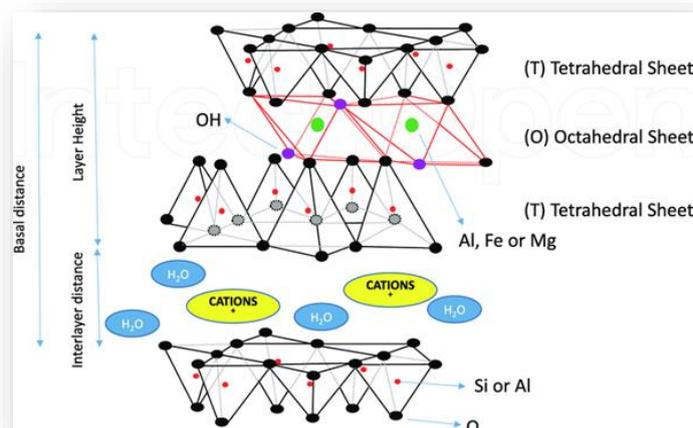


Figure I.4 : structure de la montmorillonite

I.3. Les pesticides

Un pesticide est une substance chimique ou biologique utilisée pour contrôler, repousser ou éliminer les organismes considérés comme nuisibles aux cultures, aux animaux ou à l'homme. Les pesticides sont largement utilisés dans l'agriculture pour protéger les cultures des insectes, des mauvaises herbes, des champignons et d'autres organismes nuisibles, ce qui permet d'augmenter les rendements agricoles et de prévenir les pertes de récoltes.

I.3.1. Classification des pesticides

Les pesticides sont classés par grandes familles selon un double classement :

I.3.1.1. Un classement par cible : on distingue quatre grandes familles :

- Les herbicides : destinés à limiter l'installation d'espèces végétales adventices. Peuvent être sélectifs ou totaux. Les familles de substances les plus importantes sont les acides amino-phosphoriques (glyphosate), les urées (diuron, isoproturon), les triazines (atrazine, simazine). En France, plus de 300 spécialités contenant du glyphosate sont commercialisées.
- Les insecticides : destinés à tuer les insectes ou à empêcher le déroulement normal de leur cycle de vie. Les familles les plus rencontrées sont les organophosphorés (malathion), les carbamates insecticides (carbaxyl), les pyréthrinoïdes (deltaméthrine) et les organochlorés (endosulfan).
- Les fongicides : destinés à éliminer les champignons. On distingue trois modes d'action différents. Les multisites s'attaquent aux spores des champignons. Ils sont donc préventifs. Les unisites attaquent la perméabilité membranaire des champignons. Les antimétabolites bloquent la division cellulaire. La famille la plus présente est celle des carbamates.
- Les molluscicides et autres pesticides : les molluscicides sont destinés à éliminer les escargots et les limaces. Ils sont épanchés essentiellement sous forme de granulés. Les rodenticides contre les rats, les souris et autres rongeurs [9]. Les anticoagulants représentent 85% du marché. Quelques produits de gazage sont encore utilisés. Les nématicides agissent sur les nematodes.

I.3.1.2. Un classement par groupe chimique : : il s'agit d'un classement technique à partir de la molécule principale utilisée. On distingue :

- Les organochlorés, parmi les plus anciens et les plus persistants, dont le fameux DDT déjà évoqué. Ils sont surtout utilisés comme insecticides en agriculture et dans les métiers du bois. (Exemples : aldrine, dieldrine, etc....)
- Les organophosphorés, eux aussi utilisés comme insecticides.
- Les carbamates, fongicides et insecticides.
- Les phénoxy, herbicides - (Exemple 2-4 D)
- Les organo-azotés, repérables par le suffixe « zine », principalement utilisés comme herbicides. (Exemple : atrazine, simazine, etc....)
- Les urées, repérables par le suffixe « uron », utilisés comme herbicides et fongicides. (Exemple : DIURON, ISOPROTURON, etc.).

I.3.2. Toxicologie de pesticide avant l'utilisation

Avant même leur utilisation, les pesticides posent des risques significatifs pour la santé humaine, animale et l'environnement, soulignant l'importance de les utiliser de manière responsable et de rechercher des alternatives plus sûres et durables.

Ils peuvent entraîner des intoxications professionnelles, contaminer les aliments et l'eau potable, et avoir un impact sur les populations vulnérables. Pour les animaux, ils posent des dangers d'intoxication, perturbent les écosystèmes et peuvent avoir des effets sublétaux. Environnementalement, ils polluent les sols et les eaux, menacent la biodiversité et favorisent le développement de résistances. Il est crucial de prendre en compte ces risques lors de leur utilisation.

I.3.3. Utilisation de pesticide

Les pesticides sont employés en agriculture pour :

- Protection des cultures pour augmentation de Rendements
- Conservation des récoltes entreposées
- Traitements préventifs et/ou curatifs à élimination tous les herbes adventices, les insectes ou empêcher le déroulement normal de leur cycle de vie, et tous les mauvais microorganisme [7, 8].

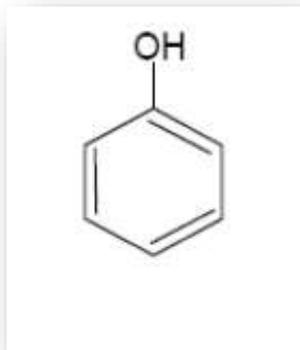
Et aussi utilisé dans les industries (textile et bois), dans la construction, pour désherbage (des voies de communication par exemple) et pour la désinfection.

I.3.4. Les phénol

Les phénols sont utilisés comme composés de base dans certains pesticides, tels que le carbaryl, un insecticide populaire. Lorsque les pesticides sont utilisés dans l'environnement, ils peuvent se dégrader en phénols et autres produits plus simples. Cette dégradation peut être causée par divers facteurs, comme l'exposition à la lumière solaire ou l'action de micro-organismes du sol. Les phénols formés peuvent être toxiques et avoir des effets néfastes sur les organismes vivants et l'environnement.

I.3.4.1. Définition de phénol

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupement OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. De formule C_6H_5OH , les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols.



phénol

Le phénol est un produit de synthèse. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique (VME= 19 mg.m⁻³) qui provoque des brûlures graves sur la peau. Il doit être manipulé suivant les protocoles des sécurités. Ses solutions (acide phénique) ont été parmi les premiers antiseptiques utilisés en médecine.

I.3.4.2. Les caractéristiques physico chimiques

Tableau I.1 : Quelques propriétés physico-chimiques du phénol.

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₆ H ₆ O [Isomères]
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	94,1112
PKa	(pKa PhOH ₂ ⁺ /PhOH) 6.4 (pKa PhOH/PhO ⁻) 9.95
Polarité	Polaire
Propriétés physiques	
Température de fusion (°C)	43
Température d'ébullition (°C)	182
Solubilité	9,8 g/100 ml d'eau à 25°C
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1.06
Température d'auto-inflammation (°C)	715
Point d'éclair	79 °C (c.f.)
Pression de vapeur saturante	à 20 °C : 47 Pa
Dimension (nm ²)	0.437

I.4. CONCLUSION

Au cours de notre recherche bibliographique, nous avons examiné différents types d'argiles et identifié leurs constituants minéralogiques majeurs. Notre étude s'est particulièrement concentrée sur

les propriétés du matériau argileux de type 2:1. Nous avons également abordé brièvement le concept d'adsorption, en mettant en évidence les forces d'adsorption et application de ce phénomène. En outre, nous avons décrit les caractéristiques physico-chimiques de phénol, qui sera adsorbé par les trois argiles brute et modifiée (A-3N et A-5N).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir, 2008.
- [2] S. Azizi «Etude de l'adsorption de nickel par des biosorbants » Mémoire de Magister en Chimie l'Université Mouloud Mammeri de tizi-ouzou, 2012.
- [3] I. Boughaita , Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants. Mémoire magister, Université A. MIRA –Bejaïa, 2017, P 98
- [4] D.T. Thanhmingliana, Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic Environment contaminates with micropolluant diclofenac sodium. Chem. Eng. J. 2015,
- [5] A. Khenifa, « Elaboration de matériaux à base d'argiles, caractérisation et application à l'élimination des polluants organiques », thèse de doctorat, université de Mohammed Boudiaf- Oran, 2010.
- [6] L. Bouna, «Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux », thèse de doctorat, université de Toulouse, 2012.
- [7] K.M. Moussaoui, R. Boussahel & al., utilisation, evaluation et impacts des pesticides en algerie, laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement Ecole Nationale Polytechnique,2001.
- [8] L. Amirouche, Etude de pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister ; Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.

CHAPITRE II

ETUDE DES EQUILIBRES D'ADSORPTION DU SYSTEME D'ARGILE BENTONITIQUE MODIFIE PAR UN PESTICIDE

II.1. Introduction

Nous avons examiné l'adsorption d'un pesticide « le phénol » sur l'argile bentonitique brute de type 2 :1 et modifiée. L'objectif de l'étude est de déterminer certains paramètres clés qui influencent le processus d'adsorption, tels que le pH de solution, le temps de contact, la concentration initiale et la température, ensuite une modélisation des données cinétique et des isothermes d'adsorption. Enfin calcul des paramètres thermodynamique afin de décrire le processus d'adsorption.

II.2. Adsorbants et adsorbat

II.2. 1. Adsorbat

Le phénol est formé d'un cycle à six atomes de carbone liés entre eux alternativement par une liaison simple et par une liaison double : le phénol dérive du benzène. L'atome d'hydrogène d'un des six carbones du cycle benzénique a été substitué par un groupement hydroxyle (OH⁻). Le phénol est un acide très faible.

II.2. 2. Adsorbant

Adsorbant ou le matériau argileux que nous avons utilisés dans notre travail est une argile bentonitique locale riche en montmorillonite de couleur grise, provient des gisements de Mostaganem, situé dans l'ouest algérien. Elle contient principalement de la silice (60.49%) et l'alumine (12.7%). L'analyses de la composition chimique sont effectuées au laboratoire de la cimenterie par la fluorescence X, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (II.1).

Tableau II.1: composition chimique de bentonite

Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ti ₂ O	Perte au Feu (P, F)
% en poids	60,49	12,7	2,7	3,6	2,29	2,28	1,55	0,3	13,8

A partir de tableau (II.1) On remarque que les constituants prédominants sont : la silice et l'alumine. La valeur du rapport SiO₂/Al₂O₃ est égale à 4,76, Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains chercheurs présentent ce rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite (SiO₂ supérieur à 60%), ceci suggère que cette bentonite est de type calcique.

II.3. Protocole de modification chimique du l'argile :

L'argile brute (A brute) de type bentonite a été modifiée chimiquement par un acide chlorhydrique (HCl); On introduit dans un Erlenmayer, une quantité de A brute avec un volume à une concentration déterminée de l'acide chlorhydrique à 36 %, et on le place sur une plaque chauffante en réglant la température à 70°C pendant 4 heures. La solution est filtrée, L'échantillon solide a été lavé par l'eau distillée et séché à l'étuve pendant une nuit, pour éliminer toute trace d'eau qui pourrait affecter la stabilité et l'activité de la bentonite. Cette méthode d'activation permet de remplacer les cations présents dans l'argile par des ions positifs, créant ainsi des sites actifs sur la surface de l'argile qui augmentent son affinité pour les ions et les molécules cibles. Les matériaux argileux obtenus sont : A-3N et A-5N

II.4. METHODE D'ANALYSE

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible (PECORD 210) figure (II.1) est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon.C.L \quad (II.1)$$

Avec :

A : Absorbance.

ϵ : Coefficient

C : Concentration du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique.

I : Intensité du faisceau émergent de la solution.

I_0 : Intensité du faisceau incident.



Figure II.1 : spectrophotométrie UV Visible

II.5. ADSORPTION DU PHENOL PAR UNE ARGILE BRUTE ET UNE ARGILE

MODIFIEE

II.5.1. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption menée dans un bain thermostat, le protocole est le suivant : une masse connue de 0,02 g de chaque matériau (brute et modifié chimiquement à 3N et 5N) est mélangée avec 20 mL de solution du phénol à une concentration donnée et un pH de 5,72, sous une agitation constante de 600 tr/min. L'équilibre est atteint après 120 minutes à une température ambiante de $T = 20^{\circ}\text{C}$. Ensuite, le mélange solide-liquide est séparé par centrifugation et la quantité de phénol adsorbée est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible en mesurant la différence entre les concentrations initiale et finale à la longueur d'onde appropriée ($\lambda_{\text{max}} = 271 \text{ nm}$).

Ces paramètres ont été choisis après une optimisation du pH, du temps de contact et de la température.

La quantité ou la capacité d'adsorption du phénol a été calculée. La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (\text{II.2})$$

Ou :

Q_e : La quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en (mg/g).

C_i : La concentration initiale en pesticide en (mg/L).

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

V : Le volume de la solution (L).

M : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

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

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

Avec :

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

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

Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Regroupe l'ensemble des conditions opératoires dans le tableau (II.2) suivant :

Tableau II.2 : conditions opératoires considérées pour l'adsorption de l'argile Brute et modifié chimiquement à 3N et 5N .

1/pH

Temps de Contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (argile brute ou Argile 3N et 5N) (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	200	1	2,85 5,72 7,19 9,4 11,24	20

2/Cinétique :

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (argile brute ou Argile 3N et 5N) (g/L)	pH de La solution	Température (°C)
5 10 20 30 40 60 120 240	200	1	5,72	20 40 50

3/Isotherme :

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (Argile brute ou Argile 3Net 5N) (g/L)	pH de La solution	Température (°C)
120	40 100 150 250 300 350 400 500	1	5,72	20 40 50

II.5.2. Balayage

Avant d'obtenir la courbe d'étalonnage de phénol, un balayage entre 200 et 400 est nécessaire en utilisant un spectrophotomètre, afin de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale (λ_{\max}). Le spectre de l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'ondes est présenté sur la figure (II.2).

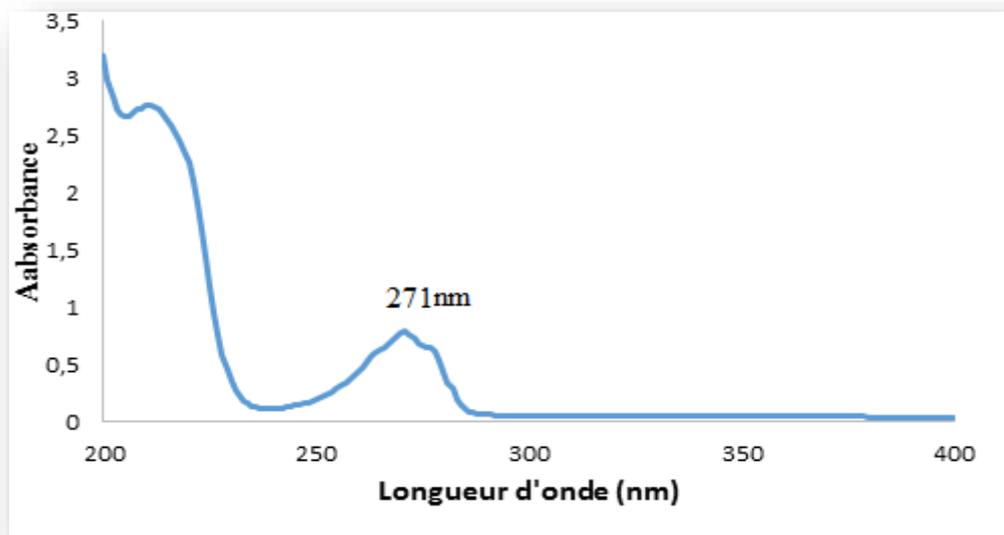


Figure II.2 : évolution du spectre d'adsorption de phénol en fonction de la longueur d'onde à pH=5,72

L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 271 nm. Cette λ_{\max} sera utilisé pour établir la courbe d'étalonnage.

II.5.3. Courbe d'étalonnage

Nous avons préparé une solution mère de concentration de phénol donné. Des dilutions successives ont été effectuées, par la suite, pour obtenir des solutions filles. Dans les cas de figure, l'absorbance (ABS) été maintenue dans le domaine $0,2 < \text{ABS} < 0,8$ les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre.

La figure (II.3) met en évidence la courbe d'étalonnage

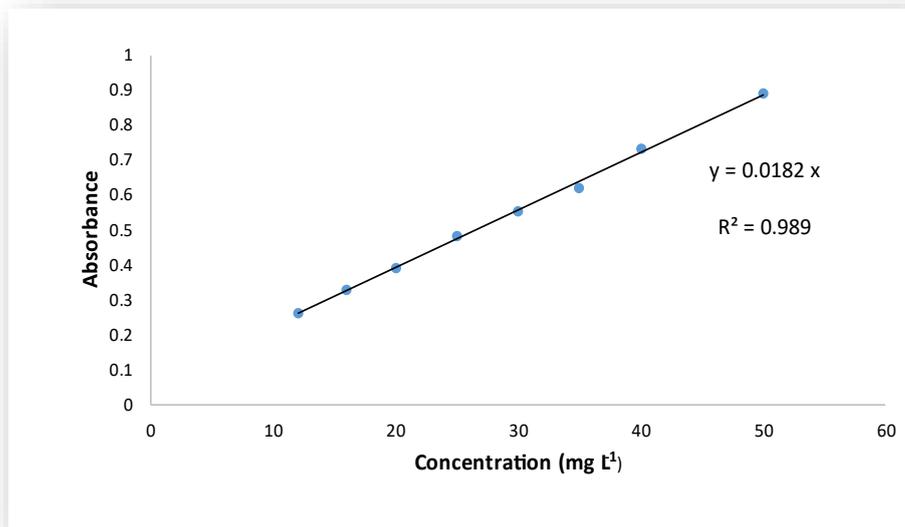


Figure II.3 : courbe d'étalonnage du phénol établie à 271 nm

II.6 EFFETS DE pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il permet le contrôle de ce processus et il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat.

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 2,85 ; 5,72 ; 7,19 ; 9,4 et 11,24. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.02g de l'argile brute ou l'argile modifiée (3N) et (5N) à 20 mL de la solution du phénol de concentration 200 mg/l dans des béchers de 250 ml, à la température constante 20°C. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant soit quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) concentré ou gouttes de la soude (NaOH) concentrée a été utilisée pour avoir des pH basiques. Le résultat obtenu lors de ces essais, sont présentés sur la figure (II.4) met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution.

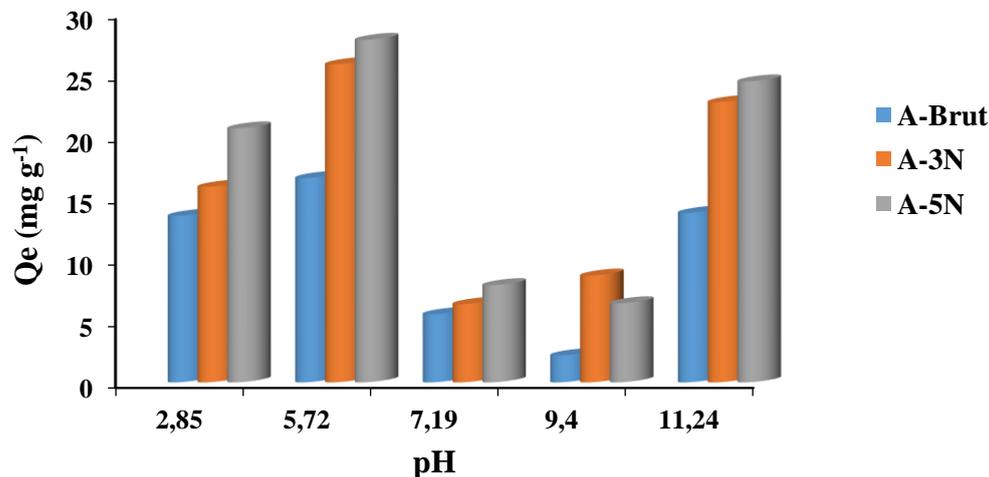


Figure II.4 : Influence de pH sur l'adsorption du phénol par l'argile brute et l'argile modifiée à 3N et 5N

Les résultats montrent que la quantité adsorbée est maximale pour un pH=5,72 avec les trois matériaux (A brute, A-3N et A-5N), on remarque aussi que la quantité adsorbée de l'argile modifiée est supérieure par rapport à l'argile brute.

Le phénol (C_6H_5OH) est plus facilement adsorbé dans un environnement acide en raison de la présence de sites chargés positivement sur l'adsorbant, qui ont la capacité de se lier aux anions phénolates ($C_6H_5O^-$) de ce polluant.

Les anions ($C_6H_5O^-$) permettent une interaction électrostatique avec les adsorbants chargés positivement [1, 2, 3]. En outre, l'adsorption concurrentielle entre l'ion hydroxyde (OH^-) et les anions phénoliques exerce un effet décroissant sur la capacité d'adsorption en solution alcaline. Le pH des solutions a été ajusté à pH=5,72 pour optimiser ce processus d'adsorption. [4]

II.7. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption est une méthode qui permet de déterminer le temps requis pour atteindre l'équilibre entre le soluté et l'adsorbant.

Pour évaluer l'application potentielle des échantillons dans le traitement des eaux usées, la variation des quantités de phénol adsorbées sur les trois solides (A-brute, A-3N et A-5N) en fonction du temps et de la température est présentée dans les figures (II.5), (II.6) et (II.7) ci-dessous.

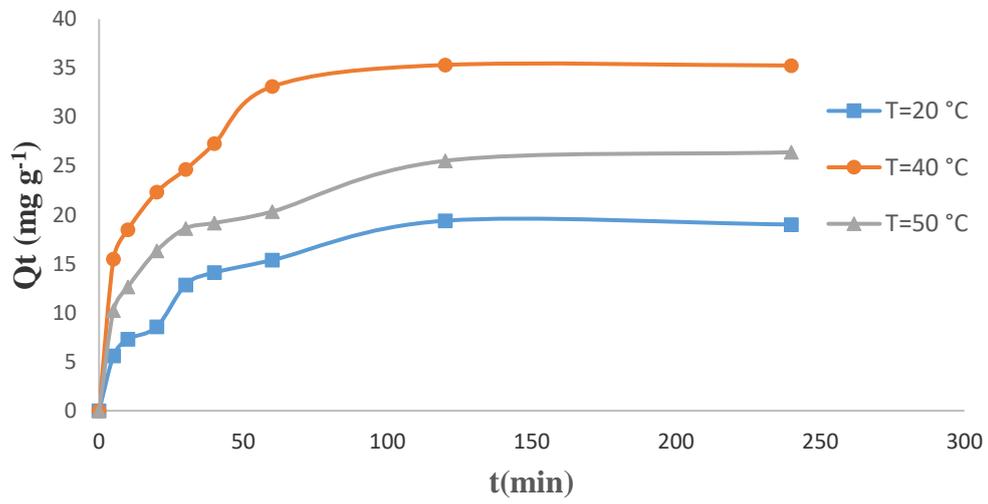


Figure II.5 : cinétique d'élimination de phénol par argile A-brute

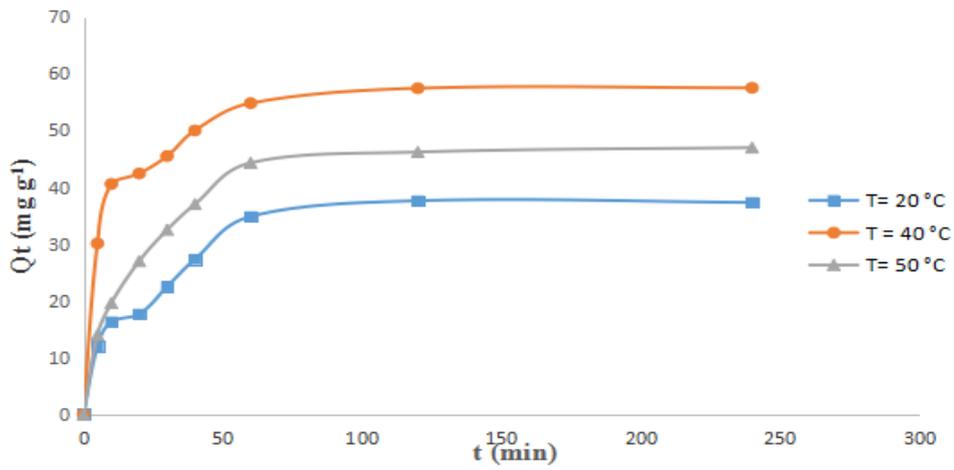


Figure II.6 : cinétique d'élimination de phénol par argile A-3N

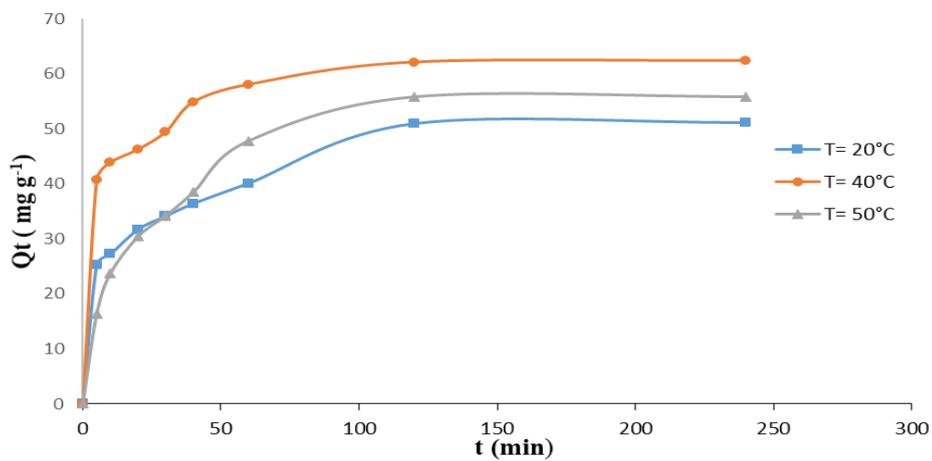


Figure II.7 : cinétique d'élimination de phénol par argile A-5N

La quantité adsorbée dans les trois solides augmente rapidement jusqu'à 20 min, puis augmente progressivement jusqu'à 120 min. Après cette période, elle reste pratiquement inchangée à 240 min. L'augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la température peut s'expliquer par l'effet de la chaleur sur l'espace entre les particules des solides, De plus, la quantité de phénol adsorbée par l'argile modifiée est supérieure à celle adsorbée par l'argile brute. Les trois courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint après 120 min (2h) de contact. Au-delà la variation n'est plus significative. Bessaha F. et al. [5] ont montré que le temps d'équilibre pour l'élimination du Méthyl orange sur la bentonite brute est de 2 heures.

On observe également que la capacité d'adsorption des deux matériaux (A-3N et A-5N) change légèrement avec l'augmentation de la température. Cependant, la température affecte le temps requis pour atteindre l'équilibre.

Il est nécessaire de comprendre la cinétique d'adsorption pour étudier l'adsorption, car le processus permet de prédire la vitesse d'adsorption et d'expliquer le mécanisme d'adsorption. Les cinétiques du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre, la diffusion intra particulaire et Elovich ont été utilisées pour étudier le processus d'adsorption du phénol sur les matériaux argileux.

II.7.1. Modèle de pseudo premier ordre

Les résultats expérimentaux ont été ajustés à des modèles non linéaires afin de déterminer le mécanisme d'adsorption du phénol sur les trois matériaux. La modélisation de la cinétique d'adsorption a été effectuée en utilisant le modèle pseudo-premier ordre, appelé modèle de Lagergren, suppose que la vitesse d'adsorption à un instant donné est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et la quantité adsorbée à cet instant (Q_t), et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déterminée à partir de ce modèle [6].

La loi de vitesse s'écrit :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.4})$$

Avec :

Q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant(mg g^{-1}),

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

K_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}),

t : Le temps de contact (min),

Après intégration de l'équation (II.4) entre $t=0$ et t , d'une part, $Q_t=0$, l'équation devient :

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 .t / 2,303) \quad (\text{II.5})$$

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps donne la droite avec la pente égale $-K_1/2.303$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\log(Q_e)$. L'application du modèle est illustrée sur les trois figures (II.8), (II.9) et (II.10) pour l'argile brute et modifiée ;

Les paramètres de linéarisation figurent dans les trois tableaux (II.3), (II.4) et (II.5) respectivement.

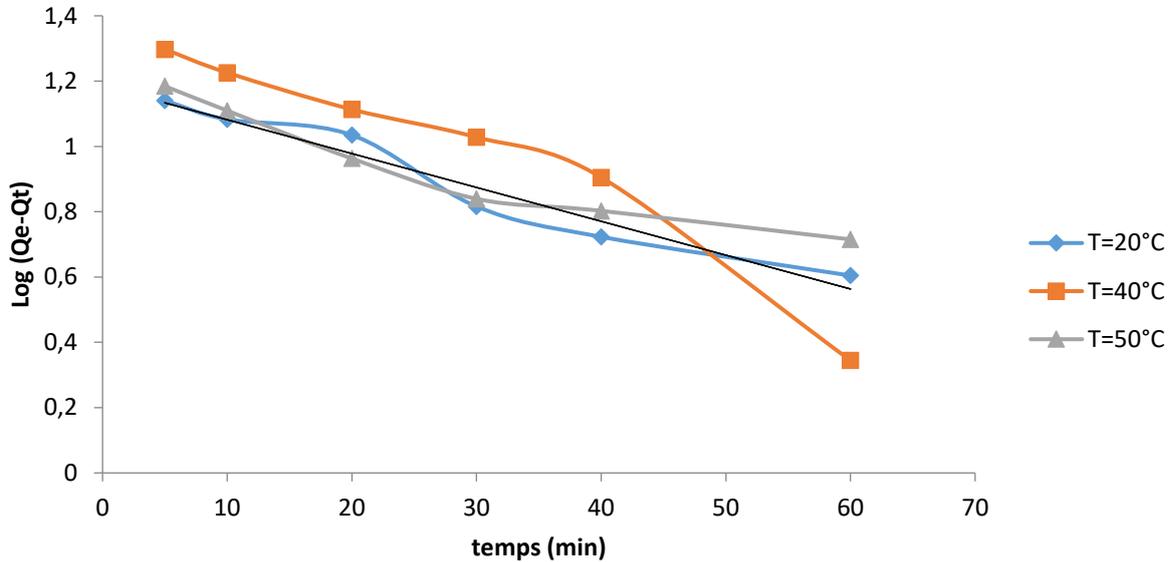


Figure II.8 : évolution de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction de temps par l'argile brute

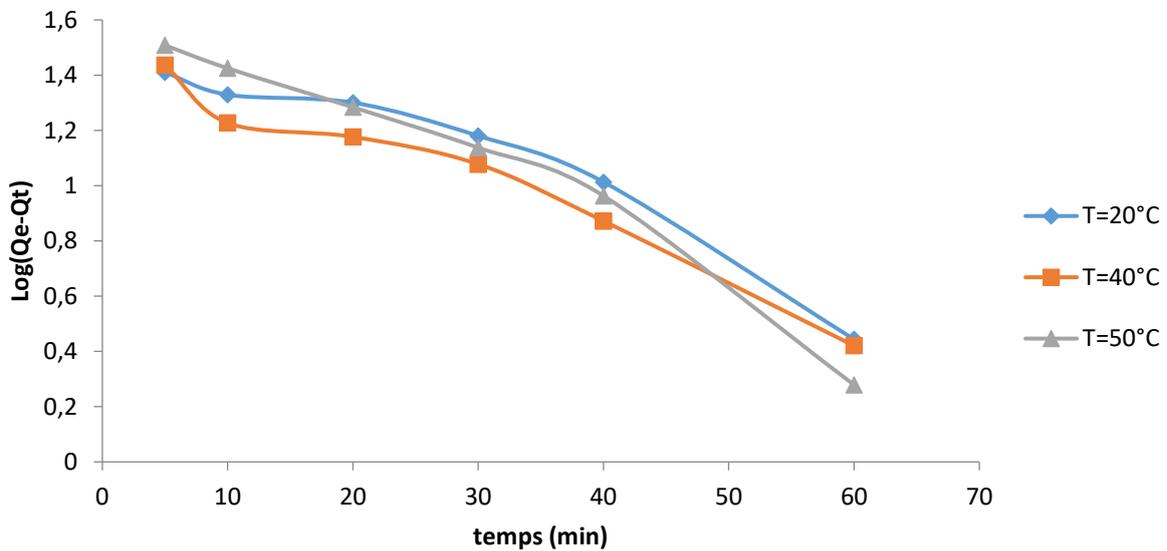


Figure II.9 : Evolution de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction de temps par l'argile 3N

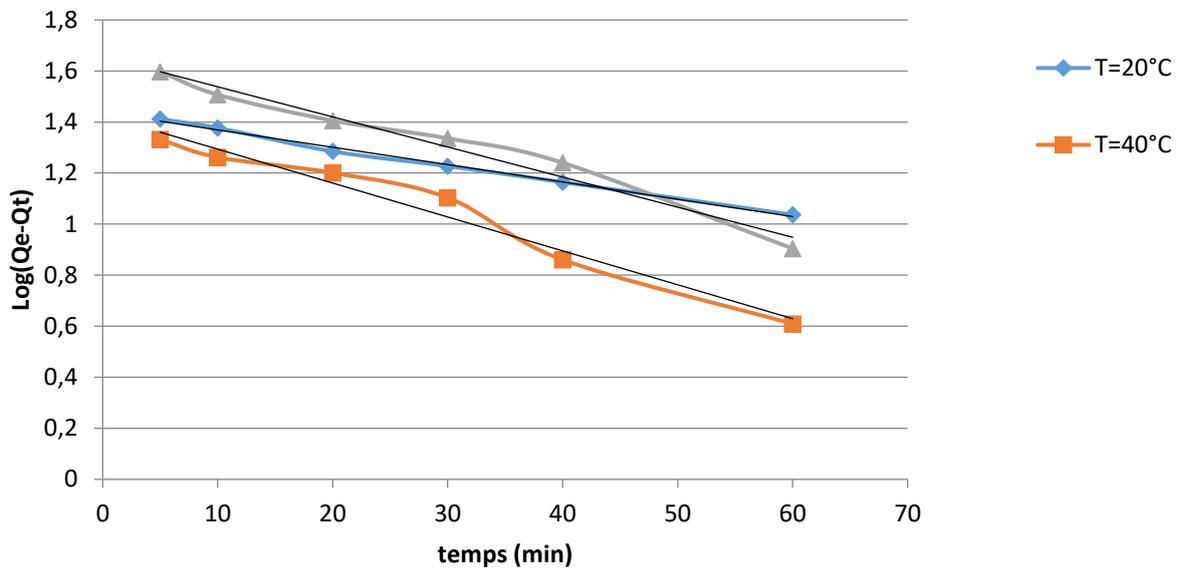


Figure II.10 : Evolution de log (Qe-Qt) en fonction de temps par l'argile 5N

Tableau II .2: Paramètres de modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de phénol par l'argile brute

Température (°C)	Modèle de pseudo premier ordre			
	Q_e (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
20	19,40	15,32	0,023	0,9549
40	35,32	27,07	0,037	0,9328
50	25,53	14,84	0,020	0,9128

Tableau II .3: Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de phénol par l'argile modifiée A-3N

Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
	Q_e (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
20	37,63	37,16	0,036	0,9121
40	57,47	31,71	0,038	0,9596
50	46,22	48,56	0,049	0,9505

Tableau II.4: Pamodifiée A-5N

Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
	Q _e (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
20	51,016	27,35	0,0156	0,9952
40	62,14	26,70	0,0306	0,9716
50	55,87	45,30	0,0271	0,9752

Les résultats montrent que le modèle de pseudo-premier ordre ne s'applique pas car il y a une différence significative entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_e et calculées, Q_{cal}.

II.7.2. Modèle du pseudo second ordre

La cinétique de la réaction de fixation des adsorbats sur l'adsorbant peut être décrite par l'équation du pseudo-second ordre. Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte la fixation rapide des adsorbats sur les sites les plus réactifs et la fixation plus lente sur les sites d'énergie faible.

Ce modèle exprimé par Ho et McKay par l'équation suivante [7] :

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.6})$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation et en note que Q_t=0 à t=0

L'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.7})$$

La vitesse initiale d'adsorption, h, à t → 0 est définie comme :

$$h = K_2 \cdot Q_e^2$$

Avec :

t : respectivement à l'équilibre et au temps t.

K₂ : constante des vitesses du second ordre [mg/ (g.min)].

La cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre, du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t figure (II.11, II.12 et II.13) 1/Q_e et 1/K₂·Q_e² sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, les paramètres sont présentés dans le tableau (II.6, II.7 et II.8)

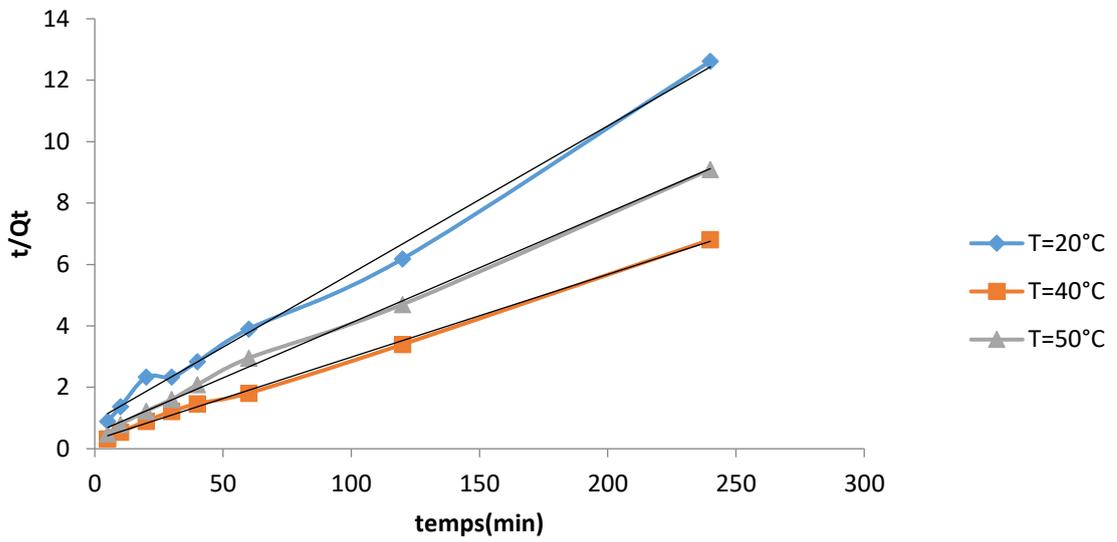


Figure II.11 : cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de phénol sur l'argile brute

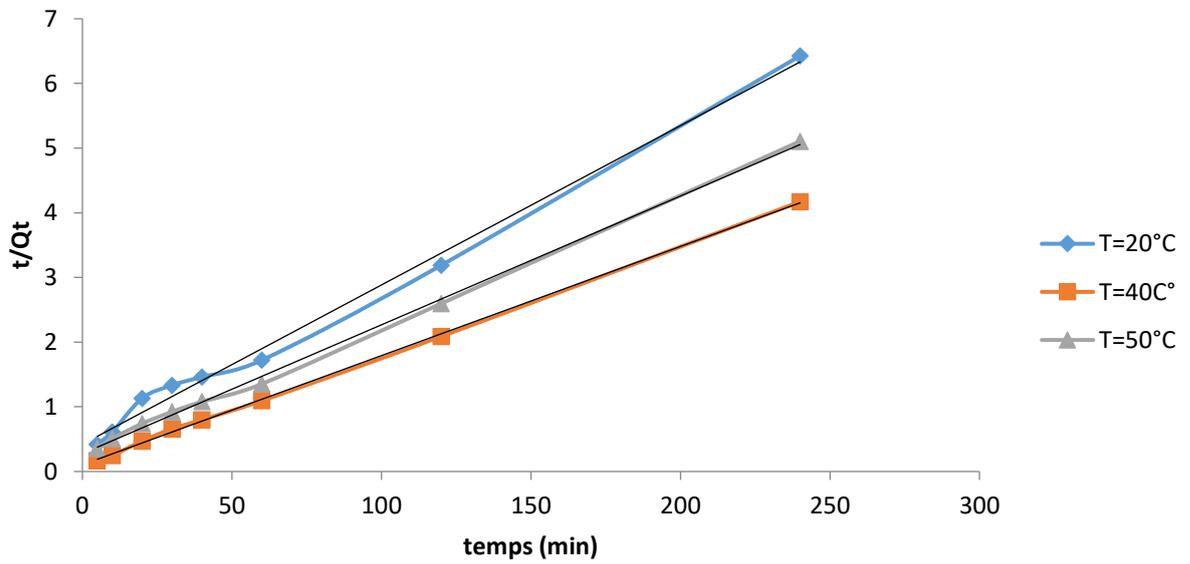


Figure II.12 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de phénol sur l'argile modifiée 3N

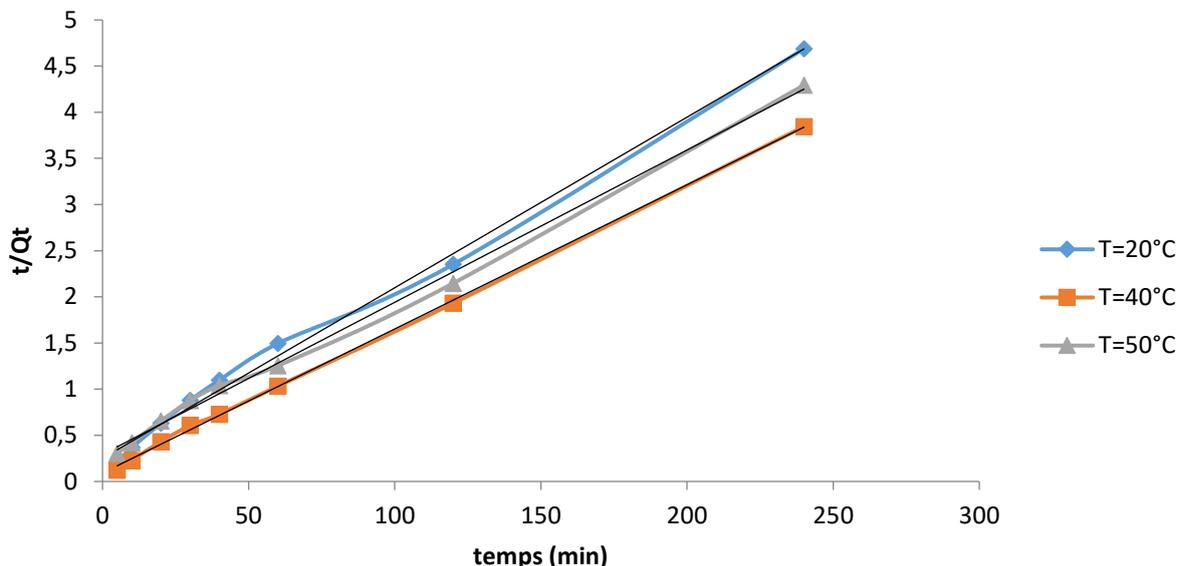


Figure II.13 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de phénol sur l'argile modifiée 5N

Tableau II.6 : Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de phénol Par l'argile brute

Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{exp} (mg g ⁻¹)	Q_{cal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
20	19.40	397,280,732	18.99	0.05	0,99
40	35.32	397,097,544	62.39	0.05	0,99
50	25.53	391,827,853	32.63	0.05	0,99

Les résultats obtenus indiquent que l'adsorption suit de manière satisfaisante le modèle de pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation (R^2) étant supérieurs à 0,99. Ce modèle suggère que l'adsorption est influencée par la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. En examinant la vitesse initiale (h), il est clair que l'argile adsorbe très rapidement, avec des vitesses de 18,99 ; 62,39 et 32,63 mg g⁻¹ min⁻¹ pour les échantillons testés. Cela implique que, au début du processus, les molécules de phénol diffusent bien plus rapidement à l'intérieur de l'argile.

Tableau II.5: Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption de phénol par l'argile modifié A-3N

Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _{cal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
20	37,63	397,248702	54,40	0,04	0,92
40	57,47	397,099544	172,68	0,05	0,99
50	46,22	391,857153	80,80	0,04	0,99

Les résultats de l'étude démontrent une très bonne adéquation de l'adsorption avec le modèle de pseudo-second ordre, caractérisé par des coefficients de corrélation élevés (R² se rapprochant de 0,999). Cette adhésion est influencée par les propriétés chimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant. Les tests de vitesse initiale (h) ont révélé une adsorption très rapide de l'argile, avec des vitesses atteignant respectivement 62, 39, 172,68 et 199,048mg g⁻¹ min⁻¹ pour les échantillons testés. Les résultats cinétiques étaient bien décrits par le model du pseudo-second ordre par Sennour et al. [8], et Zaghouane-Boudiaf et al [9].

Tableau II.6: Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption de phénol par l'argile modifiée A-5N

Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _{cal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
20	51,0164	397,250752	96,14	0,36	0,99
40	62,14	397,067504	199,05	0,05	0,99
50	55,87	391,860103	95,32	0,03	0,99

II.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

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

- Transport dans la solution ;
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite ;
- Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connu 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 [10] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Au cours du processus d'adsorption, le déplacement de matière est soumis à plusieurs obstacles qui peuvent être classés en deux catégories : externes, lorsque les molécules de soluté se diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant à travers un film de soluté ; et internes, lorsque les molécules de soluté se déplacent à travers le liquide remplissant les pores jusqu'aux sites d'adsorption.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [11] 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 suivante :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.8})$$

K_{id} : la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$) [12]

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

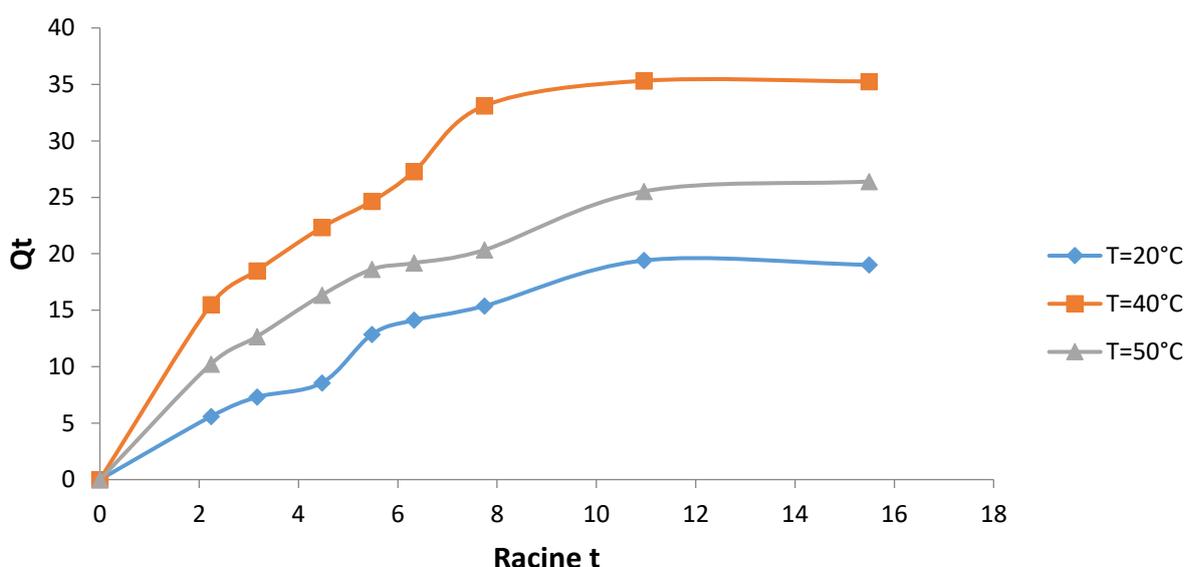


Figure II.14 : cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de phénol sur l'argile brute

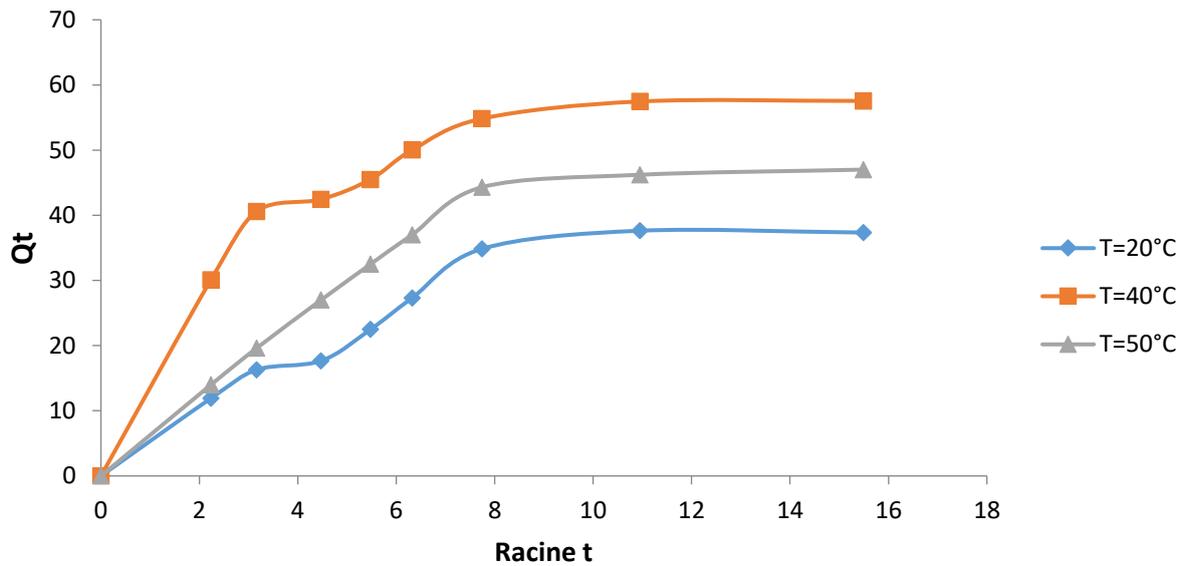


Figure II.15 : cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de phénol sur l'argile A-3N

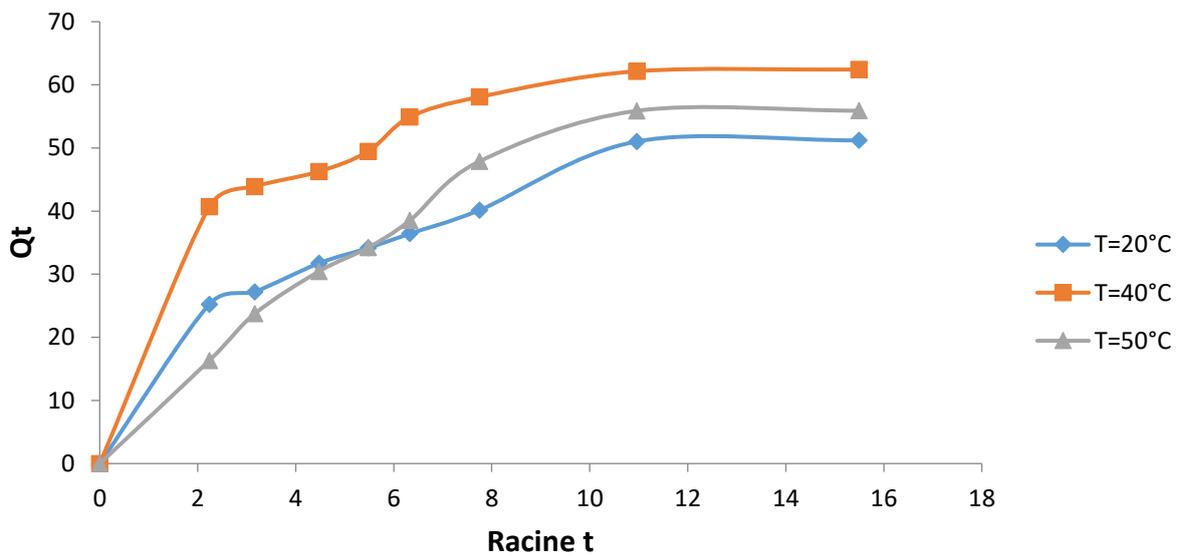


Figure II.16 : cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de phénol sur l'argile A-5N

Tableau II.7: Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption de phénol par l'argile brute et l'argile modifiée A-3N et A-5N

Adsorbants	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		Q _{exp} (mg/g)	K _{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R ²
A-brute	20	19.40	396,386.26	3.51	0.8479
	40	35.32	397,082.10	10.504	0.7654
	50	25.53	390,001.56	6.88	0,819
A-3N	20	37.63	396,386.46	7.5752	0.826
	40	57.47	397,087.07	23.003	0.639
	50	46.22	390,001.044	10.849	0,7919
A-5N	20	51.016	2.920	14.88	0.7985
	40	62.14	3.130	26.96	0.6012
	50	55.87	3.633	11.096	0.8537

D'après nos résultats, le modèle de diffusion intra-particulaire n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats (Tableau II.9), car l'ensemble des valeurs de coefficient de détermination sont faibles, ($R^2 < 0,8$) ainsi une différence entre les valeurs des quantités adsorbées calculées et expérimentales confirme la non validité de ce modèle. La valeur de k_{id} d'argile brute (2,10) est nettement plus élevée que celle de l'argile modifiée (3,13) pour une température d'adsorption de 40°C. Ceci peut être attribué à une combinaison de différents paramètres physiques, tel que la surface spécifique.

Ce modèle suggère que l'adsorption est influencée par l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui indique que les molécules de phénol se diffusent lentement à l'intérieur de l'argile brute et de l'argile modifiée en début de processus.

II.7.4. Modèle d'Elovich

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

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (II.9)$$

En appliquant les conditions : $Q_t = 0$, à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'équation (II.10) devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (II.10)$$

Où :

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

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

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

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

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une chimisorption active sur une surface d'un solide hétérogène. Les courbes sont représentées sur les figures, tandis que les paramètres α , β et R^2 sont regroupés dans le tableau (II.10).

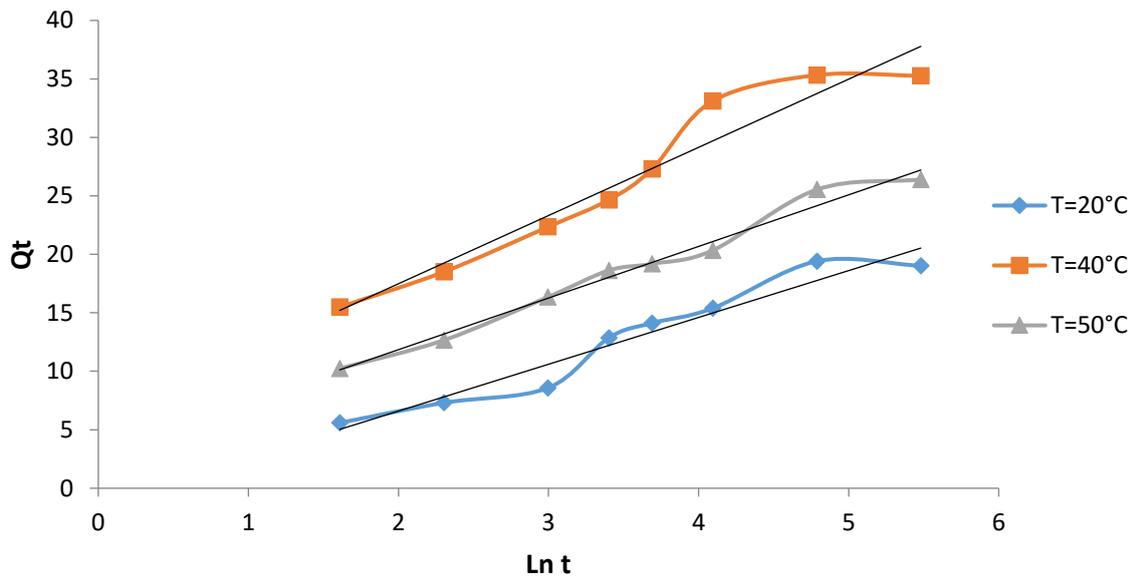


Figure II.17 : Evolution de Q_t en fonction $\ln(t)$ pour argile brute

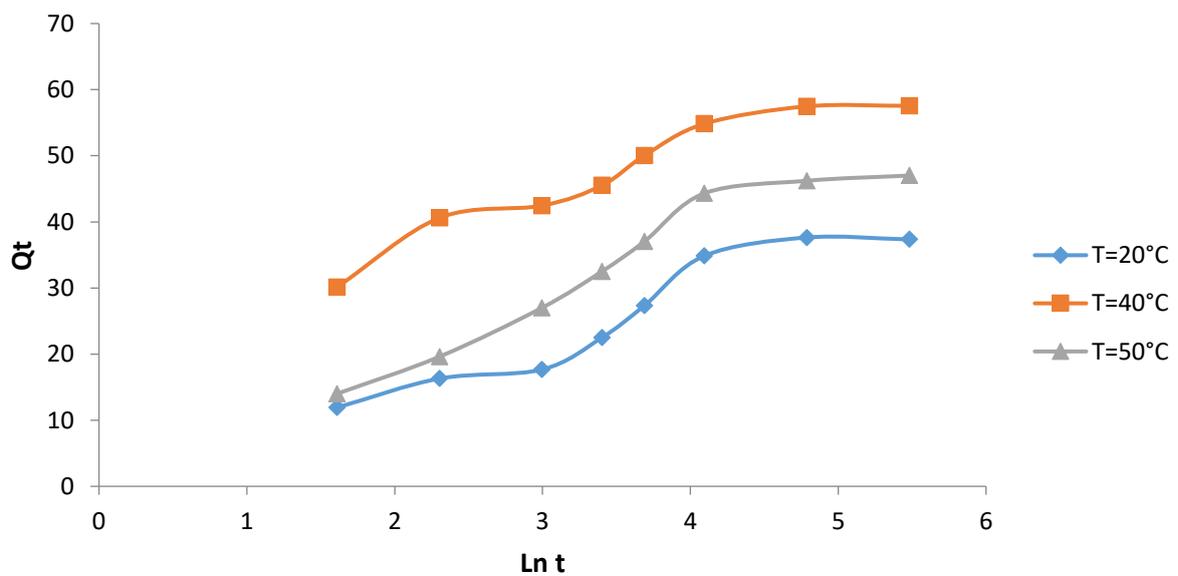


Figure II.18 : Evolution de Q_t en fonction $\ln(t)$ pour argile modifiée 3N

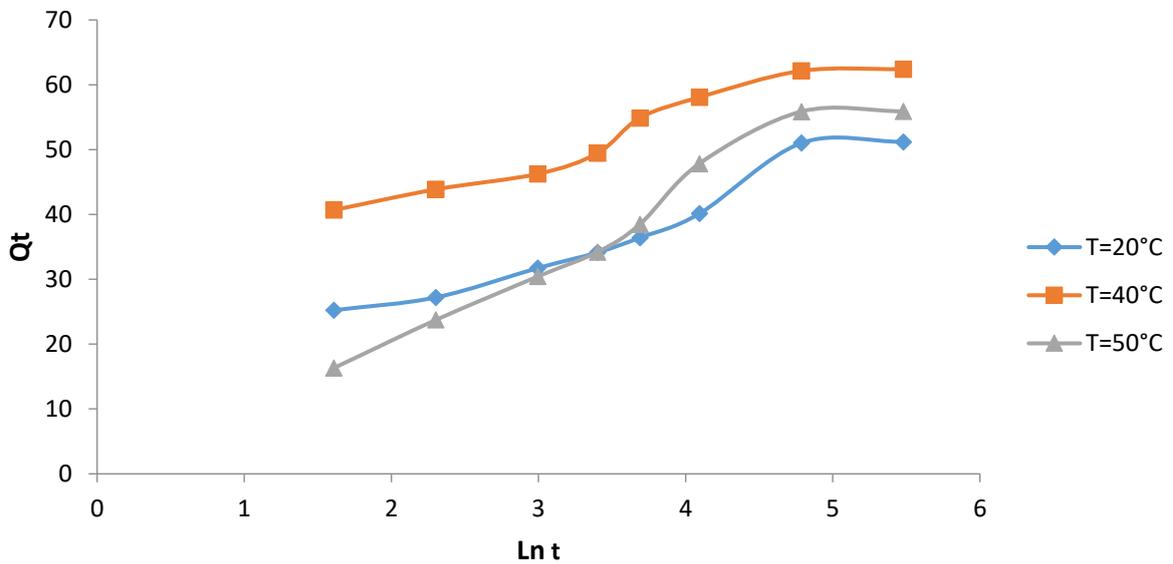


Figure II.19 : Evolution de Q_t en fonction $\ln(t)$ pour argile modifiée 5N

Tableau II .8: Paramètres d'évolution de modèle Elovich

Adsorbants	Modèle Elovich			
	Température (°C)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (mg g ⁻¹)	R ²
A-brute	20	2.81	0.25	0.9435
	40	15.81	0.17	0.943
	50	8.74	0.22	0.983
A-3N	20	6.34	0.13	0.9151
	40	141.83	0.13	0.9254
	50	9.18	0.104	0.9376
A-5N	20	5.96	0.13	0.944
	40	100.68	0.15	0.9438
	50	3.25	0.088	0.9652

Les résultats montrent que le modèle Elovich s'applique mieux pour nos matériaux, car les valeurs de R^2 sont significatives.

II.8. ISOTHERME D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de phénol à 20, 40 et 50 °C, par nos matériaux, sont représentées sur les figures (II.20, II.21 et II.22), en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g⁻¹), en fonction de la quantité de phénol restante en solution, à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹).

Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 minutes a été considéré.

Les isothermes d'adsorptions ont été évalués par le tracé graphique de relation $Q_e=f(C_e)$

Les isothermes ont été réparties en quatre classes principales pour les solutions diluées selon Giles et al. Cette classification permet une interprétation du mécanisme mis en jeu, basée sur la pente initiale des isothermes et leur forme aux fortes concentrations de soluté.

Dans notre étude, les isothermes expérimentales ont été principalement de type L (Langmuir), qui se caractérise par une pente décroissante avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre. Cette diminution de pente est probablement due à la réduction du nombre de sites d'adsorption vacants, à mesure que la surface du matériau se recouvre progressivement. Ce type d'adsorption ne présente pas d'interaction entre les molécules adsorbées [8].

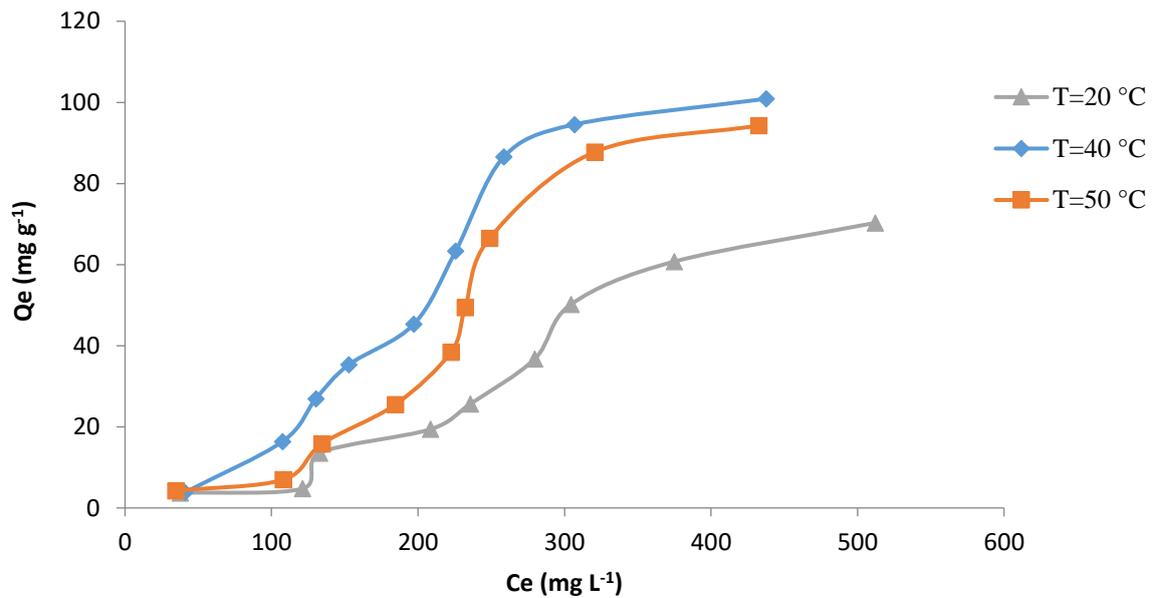


Figure II.20 : Isotherme d'adsorption de Phénol par une argile brute

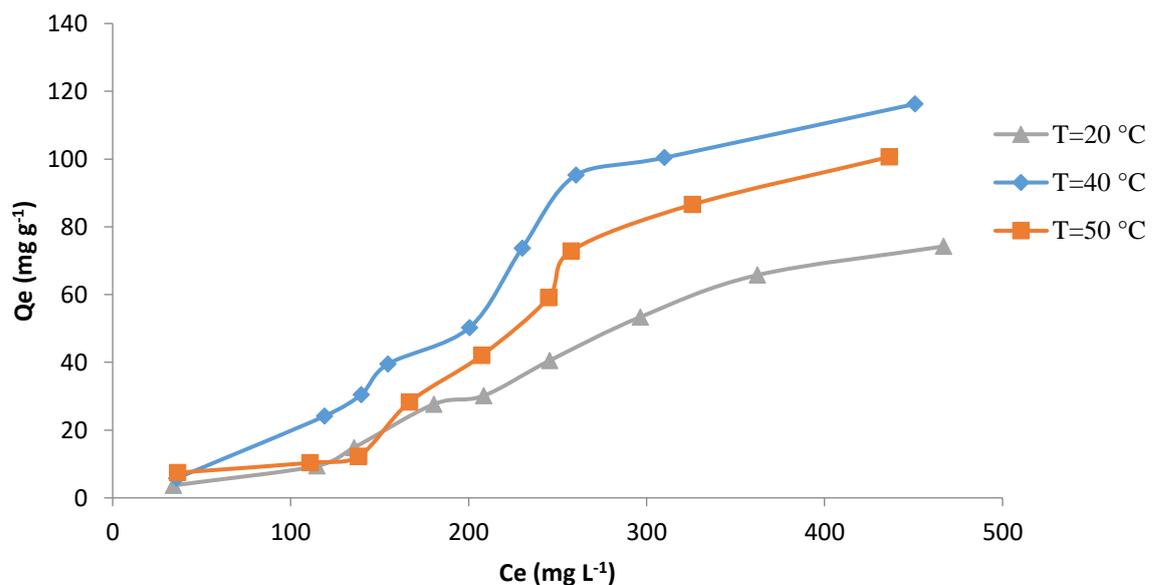


Figure II.21 : isotherme d'adsorption de phénol par l'argile modifiée 3N

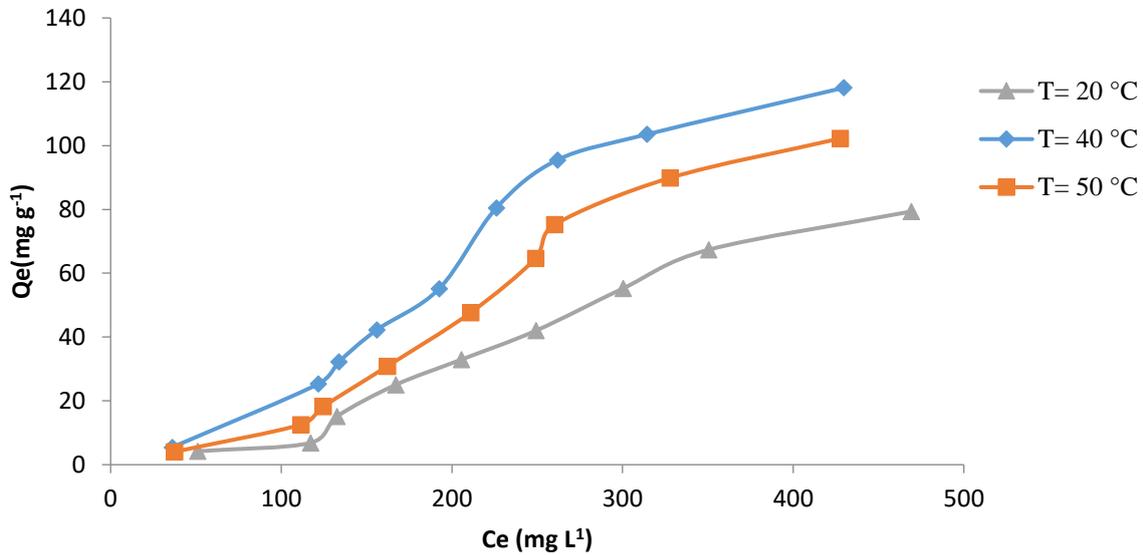


Figure II.22 : Isotherme d'adsorption de phénol par l'argile modifiée 5N

On remarque:

- 1- La capacité d'adsorption augmente avec la concentration.
- 2- L'isotherme présente un palier d'équilibre indiquant la saturation des sites de la surface.
- 3- La capacité d'adsorption maximale est de l'ordre de 100,89 mg g⁻¹ à T=40°C par l'argile brute, De 116,23 par l'argile modifié chimiquement à 3N, et de 118,12 par l'argile modifié à 5N.

II.9. MODELISATION D'ISOTHERME

L'exploitation des résultats des isothermes repose sur l'étude de modèles d'adsorption représentés par les équations de Langmuir et de Freundlich. Parmi les modèles disponibles, les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont largement utilisés, car ils peuvent être facilement linéarisés grâce à la méthode des moindres carrés. Dans notre étude, nous examinerons ces trois modèles classiques pour décrire les isothermes expérimentales. Il existe de nombreux autres modèles mathématiques dans la littérature pour décrire les relations graphiques du phénomène d'adsorption, mais nous nous concentrerons particulièrement sur ces trois modèles.

II.9.1. Isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir représente des adsorptions monocouches sans interaction entre les molécules adsorbées [13], sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini, possédant la même énergie. L'adsorption de pesticide par la bentonite activée peut être décrite par le modèle de Langmuir, dont l'expression est donnée comme suit :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.11})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée par le matériau à l'équilibre (mg/g).

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

C_e : Concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/L).

K_L : Constant de Langmuir ou la constante d'adsorption à l'équilibre, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

La linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$C_e/Q_e = 1/(Q_m \cdot K_L) + C_e / Q_m \quad (\text{II.12})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(Q_m \cdot K_L)$. Ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : Q_m et K_L [14].

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau (II.11).

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

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

$$\text{Erreur (\%)} = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad (\text{II.12})$$

Avec :

Q_{exp} : Quantité adsorbée expérimentale,

Q_{cal} : Quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : Nombre de données expérimentales.

Tableau II.9: Paramètres de linéarisation par le modèle de Langmuir

Adsorbant	T°C	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	Erreur (%)
Argile brute	20	- 47,16	-0,00137	0,2634	32,59
	40	-75,18	-0,0017	0,4431	33,82
	50	-75,18	-0,0017	0,4271	46,20

A-3N	20	-84,033	-0,0011	0,962	17,18
	40	-163,93	-0,0011	0,4598	16,99
	50	-78,74	-0,0014	0,2668	32,76
A-5N	20	-49,019	-0,00159	0,4379	30,01
	40	-140,84	-0,00132	0,4703	19,49
	50	-64,93	-0,0017	0,6662	24,11

Les résultats montrent que le modèle de Langmuir est inconvenable pour modéliser les isothermes d'adsorption du phénol sur l'argile brute et l'argile modifiée (3N, 5N) dans les plages de concentrations étudiées, avec des coefficients de corrélation faibles, $R^2 \lll 0,9$, à des températures élevées. Donc on peut dire que les résultats obtenus selon l'équation de Langmuir ne sont pas, mathématiquement, compatibles.

II.9.2. Isotherme de Freundlich

La théorie de Freundlich [15] postule l'existence de différents types de sites d'adsorption ayant des énergies d'interaction différentes, distribuées exponentiellement en fonction de la chaleur d'adsorption, Cette distribution d'énergie est expliquée par une hétérogénéité des sites d'adsorption. L'équation empirique de Freundlich est largement utilisée pour modéliser l'équilibre d'adsorption en pratique. Elle s'applique particulièrement bien aux résultats d'adsorption des micropolluants par des solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. L'équation se présente sous la forme suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.13})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L).

K_F et $1/n$: Constantes de FREUNDLICH caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant

Donnée vis-à-vis d'un soluté donné.

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

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln(Q_e) = (1/n) \ln(C_e) + \ln K_f \quad (\text{II.14})$$

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, En traçant de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau (II.12).

Tableau II .10:Paramètres de linéarisation de modèle de Freundlich

Adsorbant	T (°C)	K_F	n	R^2	Erreurs (%)
Argile brute	20	0,022	0,771	0,8822	22,33
	40	0,0172	0,670	0,9674	15,06
	55	6,526	0,705	0,9513	18,76
A-3N	20	0,036	0,796	0,9644	15,28
	40	0,057	0,776	0,9743	11,59
	55	0,052	0,804	0,9434	20,18
A-5N	20	0,0105	0,674	0,941	19,53
	40	0,0478	0,749	0,9775	10,55
	55	0,0178	0,684	0,9723	14,85

D'après les résultats de tableau (II.12) :

L'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère plus bon comparativement au modèle de Langmuir. Les coefficients de déterminations sont en effet de $R^2 \geq 0,9$.

Sauf la première valeur d'argile brute à 20°C.

Par ailleurs, l'erreur relative moyenne est considérable dans tous les cas atteignant des valeurs raisonnables moins que 20%.

Le coefficient n varie avec la température. Sachant qu'il caractérise l'intensité de l'adsorption, sa variation pourrait être due au caractère énergétiquement hétérogène des sites, distribués à l'intérieur de solide. Nous remarquons aussi que les valeurs de $1/n$ sont inférieures à l'unité ce qui indique une adsorption favorable. La représentativité de ce modèle pour ces trois matériaux pourrait s'expliquer par le fait que la surface de solide soit hétérogène, donc il y a une possible adsorption multicouche avec des interactions entre les molécules adsorbées. Une bonne concordance entre les isothermes expérimentales et le modèle de Freundlich a été observée par Sennour et al. [8]

II.9.3. Isotherme de Temkin

Cette isotherme contient un facteur prenant explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbat. L'isotherme de Temkin [16] tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des

molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbé. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. Comme l'implique l'équation, sa dérivation est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison (jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale) a été réalisée en traçant la quantité adsorbée Q_e en fonction de $\ln C_e$ et les constantes ont été déterminées à partir de la pente et de l'interception. Le modèle est donné par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{Bt} \ln(C_e K_t) \quad (\text{II.15})$$

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$Q_e = (RT/Bt) \ln C_e - (RT/Bt) \ln K_t \quad (\text{II.16})$$

Avec Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide à l'équilibre (mg g^{-1}).

C_e : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre d'adsorption (mg L^{-1}).

B_t : est la constante de Temkin (J mol^{-1}), qui est reliée à la chaleur d'adsorption moyenne par mole d'adsorbant à la surface.

K_t : est la constante d'adsorption de Temkin (L mg^{-1})

Tableau II.11: Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin

Adsorbants	T(K)	B_t (J mol^{-1})	K_t (L mg^{-1})	R^2
Argile brute	20	0,011	0,016	0,7474
	40	0,018	0,017	0,8516
	50	0,014	0,017	0,7171
A-3N	20	0,011	0,018	0,7992
	40	0,018	0,019	0,8181
	50	0,015	0,017	0,7389
A-5N	20	0,015	0,013	0,8703
	40	0,019	0,019	0,842
	50	0,016	0,017	0,8208

D'après les valeurs de coefficient de détermination trouvées (tableau II.13), on constate que le modèle de Temkin utilisé ne s'applique pas.

II.10. 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 du phénol par l'argile brute et modifié. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [17] 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.

Peuvent être lié au coefficient de distribution (K_d) du corps dissous entre la phase solide et la phase liquide.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff suivante :

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_d) \quad (\text{II.18})$$

Le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution est définie par l'équation ci-dessous :

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.19})$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution pour l'adsorption.

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ Joule mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

T : Température absolue de l'isotherme (K).

ΔH° : Variation enthalpie d'adsorption (Joule/mole).

ΔS° : Variation entropie (Joule/mole .K)

Q_e et C_e : Quantité maximale adsorbée et concentration à l'équilibre de Phénol.

Les lois de la thermodynamique des solutions de la variation de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°) sont données par la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.20})$$

En remplaçant la valeur de ΔG° de l'équation (II.18) dans l'équation (II.20), nous obtenons l'équation (II.21):

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.21})$$

En traçant linéaire du coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution $\ln(K_d)$, en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) en portant $K_d = f(1/T)$, nous obtenons une droite figure (II.23), (II.24) et (II.25), qui nous permet d'appliquer l'équation (II.21) et déterminer l'enthalpie standard (ΔH°), et l'entropie standard (ΔS°), sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

Le tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, est représenté sur figure (II.23), (II.24) et (II.25) :

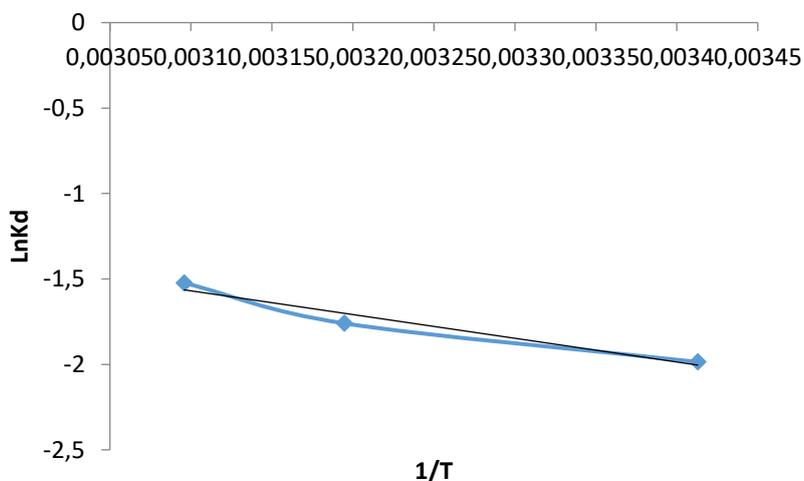


Figure (II.23) : Courbe du $\ln(k_d)$ en fonction $1/T$ pour l'adsorption de phénol sur l'argile brute

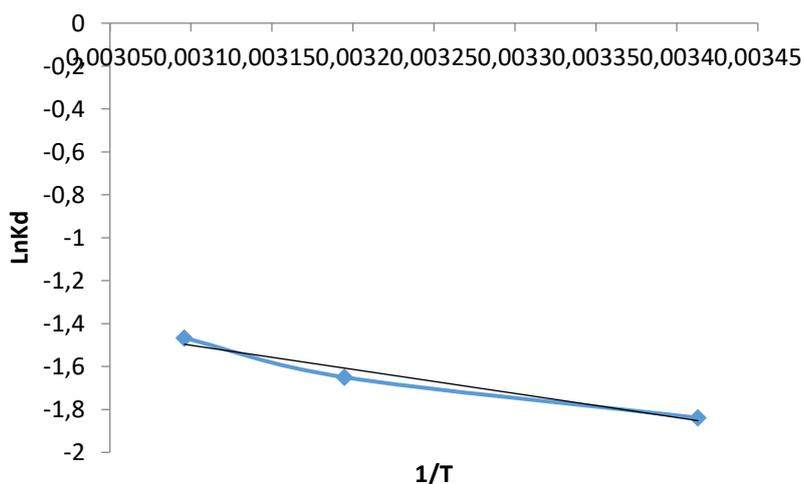


Figure (II.24) : Courbe du $\ln(k_d)$ en fonction $1/T$ pour l'adsorption de phénol sur l'argile modifiée 3N

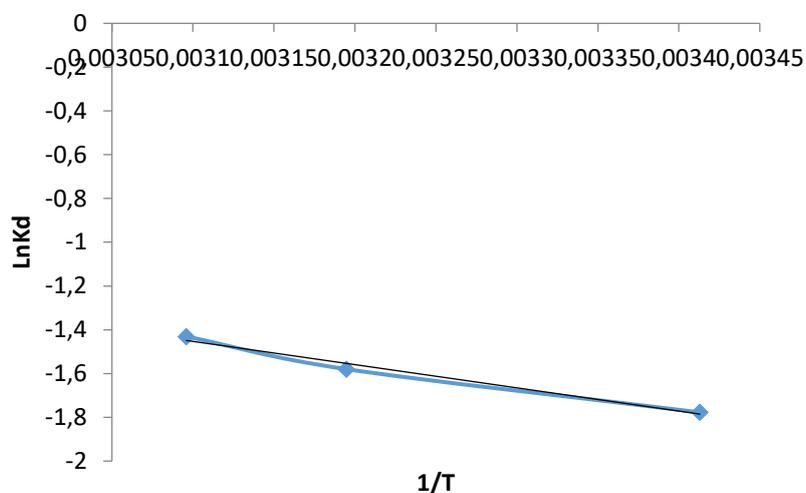


Figure (II.25) : Courbe du $\ln(kd)$ en fonction $1/T$ pour l'adsorption de phénol sur l'argile modifiée 5N

A partir des tracés des figures (II.23), (II.24) et (II.25) nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau (II.14).

Tableau II.12: Paramètres thermodynamique de l'adsorption du phénol sur l'argile A-brute, A-3N, A-5N

Adsorbants	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	T (K)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)
A-brute	-13,390208	0,08697728	293	-38,874551
			313	-40,6140966
			323	-41,4838694
A-3N	-11,1806672	0,01644343	293	-15,998592
			313	-16,3274605
			323	-16,4918948
A-5N	-10,6361002	0,07936544	293	-33,8901753
			313	-35,4774842
			323	-36,2711386

Selon les résultats du tableau précédent, on constate que les valeurs de l'enthalpie standard d'adsorption $\Delta H^\circ < 0$ ce qui prouve que le processus est exothermique, Dans ce cas, le système a

dégagé une énergie d'activation, pour favoriser l'adsorption.

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard ($\Delta G^\circ < 0$) confirment la spontanéité du processus. Et leur diminution lorsque la température augmente indique que l'adsorption devient non favorable. La valeur positive de ΔS ($\Delta S > 0$) suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

II.11. CONCLUSION

Cette étude montre que notre argile brute et modifiée peut éliminer des polluants organiques comme les pesticides des solutions aqueuses prenant compte de certains paramètres expérimentaux.

Les résultats expérimentaux montrent que :

- La rétention du phénol sur une argile brute et modifiée, l'influence de certains paramètres a été vérifiée et discutée.
- Le taux d'adsorption dépend de pH,
- L'équilibre est atteint au bout de 120 minutes de contact,
- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est d'ordre 2 et d'Elovich.
- L'isotherme d'adsorption du phénol sur l'argile modifiée et l'argile brute suit parfaitement le modèle de Freundlich,
- L'élimination du phénol est un processus exothermique ($\Delta H^\circ > 0$).
- On suggère que l'adsorption des pesticides par l'argile modifiée est meilleure que l'argile brute : $A-5N > A-3N > A$ brute.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Shakir, H.F. Ghoneimy, A.F. Elkafrawy, Sh, G.Beheir M. Refaat, Removal of Catechol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Organophilic-Bentonite. *J. Hazard. Mater.* 150, 765–773, 2008.
- [2] Dehmani Y, Dison S. P. Franco 2, Jordana Georgin 2 , Taibi Lamhasni 3 , Younes Brahmi 4 , Rachid Oukhrib 5 , Belfaquir Mustapha 6 , Hamou Moussout 6 , Hassan Ouallal 7 and Abouarnadasse Sadik 1, Comparison of Phenol Adsorption Property and Mechanism onto Different Moroccan Clays Younes Dehmani , journal of Water
- [3] Selim, A.Q.; Sellaoui, L.; Mobarak, M. Statistical physics modeling of phosphate adsorption onto chemically modified carbonaceous clay. *J. Mol. Liq.* 279, 94–107. 2019.
- [4] F.A. Banat a, *, B. Al-Bashir b, S. Al-Asheh a, O. Hayajneh b, Adsorption of phenol by bentonite, *Environmental Pollution* 107,391-398, 2000.
- [5] F.Bessaha, G.Bessaha, S. Ziane; A.Khelifa, Adsorption of Methyl Orange on Bentonite: Design, Modeling, and Analysis of Experiments, *ranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering Articles in Press.* pp. 3306-3323, 2023.
- [6] S. Lagergren, “About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances.,” *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [7] G. Ho, Y. S. McKay, “Pseudo-second order model for sorption process,” *Process Biochem.*, vol. 34, pp. 451–465, 1999.
- [8] R. Sennour, G. Mimane, A. Bengahem, S. Taleb, Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite, *Applied Clay Science* 43 503–506, 2009.
- [9] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, Adsorption of 2,4,5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal* 170, 120–126. 2011.
- [10] Sarkar, M. Acharya, P.K. Bhattacharya, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters, *J. Colloid Interface Sci.* (266). 28-32, 2003.
- [11] Weber, W.J. Morris, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng.* 41 Div. Am. Soc. Civ. Eng. (89). 31–59, 1963.
- [12] HAMEED, B.H; EL-KHAIARY, M.I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling, *J.Hazard.Mater.* (159). P.574-579. 2009,
- [13] 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.
- [14] Rytwo, R. Ruiz-Hitzky, E. Therm, *J. Anal. Calorim.* (71) .751, 2003.
- [15] H. Freundlich, “Über die adsorption in lösungen,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57, pp. 385–470, 1907

- [16] 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.
- [17] Santamaria, J.C. Klein, K.A. Y.H. Wang, E. Prencke, *Can. Geotech.* (39).233, (2002).
- [18] M.S. Slimani, H. Ahlafi, H. Moussout, F. Boukhelifi and O. Zegaoui, *J. Adv. Chem.* 8, 1602 doi:10.24297/jac. v8i2.4041, 2014.
- [19] M. Ahmaruzzaman and D.K. Sharma, *J. Colloid Interface Sci.* 287, 14 doi:10.1016/j.jcis.01.075, 2005
- [20] Y.I. Tarasevich, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 176, 267 doi:10.1016/S0927-7757(00)00702-0.
- [21] P.S. Nayak and B.K. Singh, *Desalination* 207, 71, d(2007). oi: 10.1016/j.desal.2006.07.005.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a examiné l'utilisation de l'argile brute et modifiée, un matériau naturel abondant dans notre pays, pour l'adsorption d'un polluant organique provenant des effluents industriels. Elle a permis de tirer des conclusions sur l'importance de l'adsorption de ce polluant, la nature des argiles adsorbants et le pH. De plus, nous avons mis en évidence les processus probables d'adsorption des polluants organiques sur les argiles.

Nous avons étudié la rétention du phénol sur l'argile brute et modifiée, en analysant l'influence de divers paramètres tels que le pH, le temps, la température et la concentration initiale.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- ❖ L'adsorption est favorisée dans un milieu acide ($\text{pH} = 5,72$).
- ❖ La cinétique d'adsorption de phénol par l'argile brute et l'argile modifiée suit le modèle pseudo-second ordre et modèle d'Elovitch.
- ❖ La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale.
- ❖ L'isotherme d'adsorption du phénol sur notre matériaux suit de manière satisfaisante le modèle Freundlich.
- ❖ L'argile modifiée chimiquement (A-5N) s'adsorbe mieux le phénol comparativement à (A-3N) et l'argile brute.
- ❖ Les valeurs négatives de ΔH montrent que la réaction est exothermique
- ❖ Les valeurs ΔG d'adsorption étant négatives,
- ❖ Il ressort de ces résultats expérimentaux que l'argile modifiée efficace pour l'élimination d'une solution synthétique de ce polluant organique : phénol, présente largement dans les plantes, les fruits et les légumes.