



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/2024

قسم هندسة الطرائق

التاريخ :

رقم : ..... / ج م / ك.ع.ت // 2024

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE CHIMIQUE**

### THÈME

## ÉLIMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE SUR UNE ARGILE LOCALE PAR PROCÉDE D'ADSORPTION

Présenté par :

M<sup>elle</sup> SOUFI Insaf

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

Présidente :	MAHREZ Nouria	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BESSAHA Fatiha	MCA	Université de Mostaganem
Co-Encadreur	BOUSEMAT Hadjer	Doctorante	Université de Mostaganem
Rapporteur :	ZIANE Samira	MCA	Université de Mostaganem

Année universitaire: 2023-2024

# Remerciements

Avant tout Je tiens à remercier le bon DIEU "الله" notre créateur, pour m'avoir donné la force et le courage d'accomplir ce travail.

Cette mémoire de Master a été réalisée au laboratoire de recherche Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M); Faculté des Sciences Exacte et Informatique (FSEI), Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Je tiens à exprimer ma gratitude et ma profonde reconnaissance à ma directrice de mémoire, Madame ZIANE-HEZIL Samira, maître de conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. Je suis particulièrement honorée de la présence de Madame MAHREZ Nouria, 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 Melle BESSAHA Fatiha Maître de conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour avoir accepté d'être membre du jury et de examiner ce travail.

Je tiens également à remercier ma co-encadrante Melle BOUSEMAT Hadjer, doctorante à l'Université de Mostaganem, pour sa patience, son dévouement et ses conseils tout au long de mon travail au laboratoire SEA2M.

# *Dédicaces*

Louez Dieu avec amour et reconnaissance, je n'aurais pas pu faire cela sans le Seigneur des mondes.

Je dédie ce travail à ceux qui m'ont élevé, qui m'ont enseigné des valeurs et des principes, qui m'ont appris que le monde est une lutte et que son arme est la science et la connaissance, à mon idole, à l'homme le plus grand et le plus cher de ma vie, « mon cher père ».

Mon premier et dernier soutien, mon premier professeur, mon premier mentor, mon inspiration, mon secret de force et de succès, « ma chère MAMAN ».

À mes côtes inébranlable, mon pilier, mon souhait et le meilleur de mes jours, « mes chers frères ».

À tout ceux qui nous respectent et nous aiment, à ceux qui se réjouissent de ma réussite, à tout ceux qui m'ont soutenue et aidée au cours de ce voyage, à ceux qui ont traversé l'adversité et les crises.

Enfin, je me remercie pour ma patience, ma détermination et ma persévérance, qui ont été plus fortes que les épreuves, et je conclus tout ce que j'ai traversé avec fierté et succès.

(وَآخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ)

## **Résumé :**

Ce travail a étudié la possibilité d'éliminer un contaminant phénolique par une argile brute par un procédé d'adsorption. Les résultats ont montré que le pH 5,71 est optimal pour l'adsorption.

L'équilibre d'adsorption est atteint après 120 minutes de contact, en appliquant le modèle de 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 model de Freundlich est applicable.

L'étude thermodynamique a montré que les valeurs de l'énergie libre du matériau sont positives, ce qui signifie que le processus est non spontané.

Ces résultats indiquent que ce matériau peut être utilisé comme un adsorbant pour éliminer des polluants à partir des eaux usées.

**Mots-clés :** Argile, adsorption, phénol, isothermes, thermodynamique

## **Abstract**

This work investigated the possibility of removing a phenolic contaminant from a raw clay using an adsorption process. The results showed that pH 5,71 is optimal for adsorption.

Adsorption equilibrium is reached after 120 minutes of contact, applying the pseudo-second-order model and the Elovich model. Equilibrium isotherms are described by the Freundlich, Langmuir and Temkin models. The results show that the Freundlich model is applicable.

The thermodynamic study showed that the free energy values of the material are negative, meaning that the process is spontaneous.

These results indicate that this material can be used as an adsorbent to remove pollutants from wastewater.

**Keywords:** Clay, adsorption, phenol, isotherme, Thermodynamics

## **ملخص:**

درس هذا العمل إمكانية إزالة احد الملوثات الفينولية من الطين الخام باستخدام عملية الإدمصاص, أظهرت النتائج ان الاس هو الأمثل للإدمصاص. 5,71 الهيدروجيني

تم الوصول إلى توازن الإدمصاص بعد 120 دقيقة من التلامس من خلال تطبيق نموذج الترتيب الثاني الزائف و نموذج إلويفيتش . تم وصف متوازي الإتران بواسطة نماذج فروندليتش و لانجمير و تيمكين . اظهرت النتائج ان نموذج فروندليتش قابل للتطبيق.

أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية ان قيم الطاقة الحرة للمادة سالبة, مما يعني ان العملية تلقائية.

تشير هذه النتائج الى إمكانية استخدام هذه المادة كمادة ماصة لإزالة الملوثات من مياه الصرف الصحي .

**الكلمات المفتاحية:** طين , إدمصاص , الفينول , النمذجة , الديناميكية الحرارية.

## LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau II.1 : composition chimique de bentonite.....</i>	<i>13</i>
<i>Tableau II.2 : conditions opératoires considérées pour l'adsorption de l'argile Brute .....</i>	<i>15</i>
<i>Tableau II.3 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de phénol par l'argile brute. ....</i>	<i>21</i>
<i>Tableau II.4 : Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de phénol par l'argile brute.....</i>	<i>22</i>
<i>Tableau II.5 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption de Phénol par l'argile brute. ....</i>	<i>24</i>
<i>Tableau II.6 : paramètres d'évolution de modèle Elovich .....</i>	<i>25</i>
<i>Tableau II.7 : paramètres de linéarisation par le modèle de Langmuir .....</i>	<i>28</i>
<i>Tableau II.8 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich .....</i>	<i>30</i>
<i>Tableau II.9 : Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin .....</i>	<i>31</i>
<i>Tableau II.10 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption du phénol sur l'argile a-brute. ....</i>	<i>34</i>
<i>Tableau II.11 : Quantités adsorbée du phénol par différents adsorbants.....</i>	<i>34</i>

## LISTE DES FIGURES

<i>Figure I.1: Illustration de phénomènes adsorption. ....</i>	<i>3</i>
<i>Figure I.2 : structure élémentaire de feuillet d'argile.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure I.3 : minéraux argileux de type 1 :1.....</i>	<i>6</i>
<i>Figure I.4 : minéraux argileux de type 2 :1.....</i>	<i>6</i>
<i>Figure I.5 : minéraux argileux de type 2 :1 :1 .....</i>	<i>7</i>
<i>Figure I.6 : phénol.....</i>	<i>9</i>
<i>Figure I.7 : Structure chimique de phénol.....</i>	<i>9</i>
<i>Figure II.1 : spectrophotométrie UV Visible .....</i>	<i>14</i>
<i>Figure II.2 : évolution du spectre d'adsorption de Phénol en fonction de la longueur d'onde à pH=5,71 .....</i>	<i>16</i>
<i>Figure II.3 : courbe d'étalonnage de Phénol établie à 271 nm.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure II.4 : Influence de pH sur l'adsorption du Phénol par l'argile brute.....</i>	<i>18</i>
<i>Figure II.5 : cinétique d'élimination de phénol par l'argile brute.....</i>	<i>19</i>
<i>Figure II.6 : évolution de <math>\log(Q_e - Q_t)</math> en fonction de temps par l'argile brute.....</i>	<i>20</i>
<i>Figure II.7 : cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de phénol sur l'argile brute.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure II.8 : cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de Phénol sur l'argile brute .....</i>	<i>24</i>
<i>Figure II.9 : Evolution de <math>Q_e</math> en fonction <math>\ln(t)</math> pour argile brute.....</i>	<i>25</i>

<i>Figure II.10: Isotherme d'adsorption de Phénol par une argile brute.....</i>	<i>26</i>
<i>Figure II. 11 : Isothermes d'adsorption de Phénol par l'argile brute d'après le modèle de Langmuir .....</i>	<i>28</i>
<i>Figure II.12 : Isothermes d'adsorption de Phénol selon les données expérimentales par l'argile brute .....</i>	<i>30</i>
<i>Figure II.13 : Isothermes d'adsorption <math>Q_e</math> en fonction de <math>\ln(C_e)</math> pour l'argile brute.....</i>	<i>31</i>
<i>Figure II.14 : Courbe du <math>\ln(k_d)</math> en fonction <math>1/T</math> pour l'adsorption phénol sur l'argile brute.....</i>	<i>33</i>

## SOMMAIRE

<b>I.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2.ADSORPTION.....</b>	<b>3</b>
I.2.1. Généralité sur l'adsorption .....	3
<b>I.2.2. Classification des phénomènes d'adsorption .....</b>	<b>3</b>
I.2.2. A. Adsorption physique (physisorption) : .....	4
I.2.2.B. Adsorption chimique (chimisorption) : .....	4
<b>I.2.3. Applications d'adsorption .....</b>	<b>4</b>
<b>I.2. ARGILES :.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2.1. Généralités sur les argiles :.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2.2. Structure et classification : .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.3. Différences types de minéraux argileux : .....</b>	<b>5</b>
1.2.3. A. Groupe minéraux à 7 A° ou 1 :1 (T-O) :.....	6
<b>1.2.3. B. Groupe minéraux à 10 A° ou 2 :1 (T-O-T) :.....</b>	<b>6</b>
1.2.3. C. Groupe minéraux à 14 A° ou 2 :1 :1(T-O-T-O) :.....	6
<b>1.2.4. Minéraux argileux de type 2 :1 : la bentonite .....</b>	<b>7</b>
<b>I.3. LES PESTICIDES :.....</b>	<b>7</b>
<b>I.3.1. Classification des pesticides : [15].....</b>	<b>8</b>
I.3.1.1. Classement par cible : .....	8
➤ <b>Les insecticides .....</b>	<b>8</b>
➤ <b>Les fongicides .....</b>	<b>8</b>
➤ <b>Les herbicides : .....</b>	<b>8</b>
I.3.1.2. Classement par groupe chimique : .....	8
<b>I.3.2. Phenol.....</b>	<b>8</b>
I.3.3. Caractéristiques physico-chimiques : [17] .....	9
➤ <b>Caractéristiques physique : .....</b>	<b>9</b>
➤ <b>Caractéristiques chimique : .....</b>	<b>9</b>
I.4.4. Pathologie-Toxicologie .....	10
<b>I.5. CONCLUSION.....</b>	<b>10</b>

<b><i>II.1. Introduction.....</i></b>	<b><i>13</i></b>
<b><i>II.2. Adsorbants.....</i></b>	<b><i>13</i></b>
<b><i>II. 3. METHODE D'ANALYSE.....</i></b>	<b><i>13</i></b>
<b><i>II.4. ADSORPTION DE PHENOLE PAR UNE ARGILE BRUTE.....</i></b>	<b><i>14</i></b>
<b><i>II.4.1. Condition opératoires .....</i></b>	<b><i>14</i></b>
<b><i>II.4.2. Balayage.....</i></b>	<b><i>16</i></b>
<b><i>II.4.3. Courbe d'étalonnage.....</i></b>	<b><i>17</i></b>
<b><i>II.5 EFFETS DE PH.....</i></b>	<b><i>17</i></b>
<b><i>II.6. CINETIQUE D'ADSORPTION .....</i></b>	<b><i>18</i></b>
<b><i>II.6.1. Modèle de pseudo premier ordre.....</i></b>	<b><i>19</i></b>
<b><i>II.6.2. Modèle du pseudo second ordre .....</i></b>	<b><i>21</i></b>
<b><i>II.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....</i></b>	<b><i>23</i></b>
<b><i>II.6.4. Modèle d'Elovich .....</i></b>	<b><i>24</i></b>
<b><i>II.8. ISOTHERME D'ADSORPTION.....</i></b>	<b><i>26</i></b>
<b><i>II.9. MODELISATION D'ISOTHERME.....</i></b>	<b><i>27</i></b>
<b><i>II.9.1. Isotherme de Langmuir .....</i></b>	<b><i>27</i></b>
<b><i>II.9.2. Isotherme de Freundlich .....</i></b>	<b><i>29</i></b>
<b><i>II.9.3. Isotherme de Temkin .....</i></b>	<b><i>30</i></b>
<b><i>II.10. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.....</i></b>	<b><i>32</i></b>
<b><i>II.11. COMPARISON DE QUANTITÉS ADSORBÉES DE PHENOL PAR DIFFÉRENTS ADSORBANTS DE BENTONITE.....</i></b>	<b><i>34</i></b>
<b><i>II.12. CONCLUSION .....</i></b>	<b><i>34</i></b>





## INTRODUCTION GENERALE

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable ; Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée. Des chercheurs ont ainsi montré qu'une grande variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en polluants organiques présents dans l'eau. [1]

L'adsorption est un processus de transfert de phase largement utilisé dans la pratique pour éliminer les substances des phases fluides (gaz ou liquides). Elle peut également être observée en tant que processus naturel dans différents compartiments de l'environnement. La définition la plus générale décrit l'adsorption comme un enrichissement des espèces chimiques d'une phase fluide sur la surface d'un liquide ou d'un solide. Dans le traitement de l'eau, l'adsorption s'est avérée être un processus d'élimination efficace pour une multitude de solutés. Dans ce cas, les molécules ou les ions sont retirés de la solution aqueuse par adsorption sur des surfaces solides. [2]

Notre univers est menacé par des variations climatiques causées par la pollution secondaire à la vitesse du développement technologique effréné. C'est ainsi que de très grandes quantités de substances dites cénobiotiques (composés organochlorés, pesticides, colorants...) sont déversées dans la nature [3] ; Les pesticides toxiques ont un impact significatif sur la santé humaine et la vie aquatique. Actuellement, il s'agit d'un sujet de préoccupation important en raison de l'utilisation croissante des pesticides dans l'agriculture et les activités domestiques. Il est donc nécessaire de trouver des moyens de limiter autant que possible les substances agrochimiques déversées dans l'environnement, tout en agissant pour les éliminer complètement à terme. [4]

Une solution alternative consisterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants efficaces et plus économiques. Notre choix a porté sur un matériau qui se trouve en abondance, c'est l'argile [5] Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine industriel, l'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et une large disponibilité dans la nature (plus de 99% de la composition du sol) . [6, 1]

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux contenant un pesticide (le phénol) par adsorption sur une argile brute commercialisée de type bentonite.

Ce mémoire est constitué de deux parties :

- La première est une partie bibliographique qui traitera en premier lieu des informations d'ordre général sur les argiles, quelques généralités sur les pesticides et le phénomène d'adsorption.
- La deuxième partie consiste de notre étude expérimentale portera sur l'évaluation du Pouvoir d'adsorption de polluant (phénol) par un matériau argileux de type 2 :1, l'influence de divers paramètres réactionnels sera prise en compte (la concentration initiale, pH, le temps de contact, la température....) et validation les différents modèles des isothermes et cinétique d'adsorption, a l'issue de ce travail, une conclusion générale.

## **Bibliographie**

- [1] L. Amirouche, , *Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet*, 2011.
- [2] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment*, 2012.
- [3] D. Mustzpha, *Argil de maghnia : purification et adsorption des polluants*, Université d'oran, 2014.
- [4] K. r. C Pluangklang, «Facile method by Bentonite treated heat and acide to enhance pesticide adsorption», 2021.
- [5] S. G. e. Z. A. A., «.Micro porous and mesoporous material,» *Stavropoulos G.G. et Zabaniotou A. A. Micro porous and mesoporous material* , 82 -79, (2005).
- [6] F. BENAMRAOUI, «« Elimination des colorants cationique par des charbons actifs synthétisés à,» . *Mémoire De Magistère, Université Ferhat Abbas Setif-1 UFAS ,Algérie,2014.*

# CHAPITRE I GENERALITÉS

## I.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présenterons une étude bibliographique sur une technique de séparation et quelques généralités sur l'adsorption. Ainsi, des informations essentielles sur les pesticides et nos adsorbats.

## I.2.ADSORPTION

### I.2.1. Généralité sur l'adsorption

En tant que processus de séparation, l'adsorption est largement utilisée dans notre économie manufacturière et dans notre vie quotidienne. Dans la pratique, la performance de l'adsorption est également fortement influencée par le transfert de masse des espèces entre la solution et les surfaces de l'adsorbant, ainsi que par la vitesse de réaction de l'adsorption. Techniquement, l'adsorption est donc un processus d'équilibre-diffusion-réaction. [1]

L'adsorption désigne alors le transfert de molécules dans une phase adsorbée préexistante. Traditionnellement, l'adsorption a été considérée comme un phénomène plus complexe que les processus physiques correspondants qui sous-tendent les cristaux. [2]

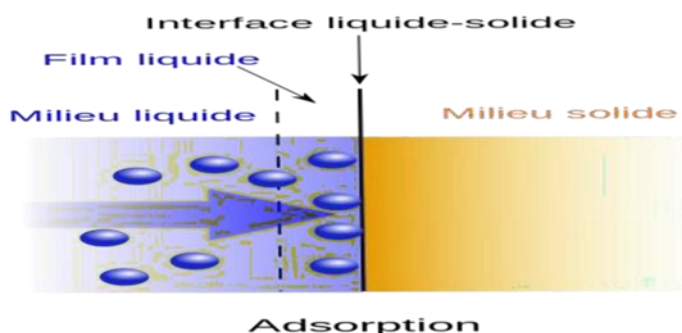


Figure I.1: Illustration de phénomènes adsorption.

### I.2.2. Classification des phénomènes d'adsorption

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'adsorbat et l'adsorbant. Contrairement à l'adsorption Physique la chimisorption est irréversible puisque les énergies mises en jeu sont importants.

### **I.2.2. A. Adsorption physique (physisorption) :**

La fixation d'adsorbat sur l'adsorbant est due à des forces d'interaction physique, qui font intervenir des forces de Van Der Waals et des liaisons d'hydrogène, Elle est partie bibliographies favorable à des basses températures, et caractériser par une énergie d'adsorption faible de l'ordre de quelque kilocalories.

La physisorption est rapide et réversible. [3]

### **I.2.2.B. Adsorption chimique (chimisorption) :**

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche seule. Les molécules directement liées au solide sont concernées par ce type d'adsorption. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200Kcal/mol. [4]

### **I.2.3. 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 résiduels, élimination de polluants dans les eaux résiduaires industrielles Ou alimentaires. [5]

## **1.2. ARGILES :**

### **1.2.1. Généralités sur les argiles :**

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques [6, 7]

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 CO<sub>2</sub>, etc.) [8]

### 1.2.2. Structure et classification :

Les roches argileuses sont des polyminéraux d'origine sédimentaire ou volcanique avec une composition chimique variable dont la formule générale est : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ... SiO<sub>2</sub> .... nH<sub>2</sub>O. [9]

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.

- Couche tétraédrique : composé principalement de silice (SiO<sub>4</sub>), dont l'oxygène occupe le sommet et la silice occupe le centre [10]
- Couche octaédrique : constitue principalement d'alumine Al(OH)<sub>6</sub> dont l'oxygène ou les groupes hydroxyles occupent les sommets d'octaèdre et l'aluminium occupe le centre.
- Une distance entre les couches appelées distances interfoliaires soit vide soit occupé par des cations et des molécules d'eau.

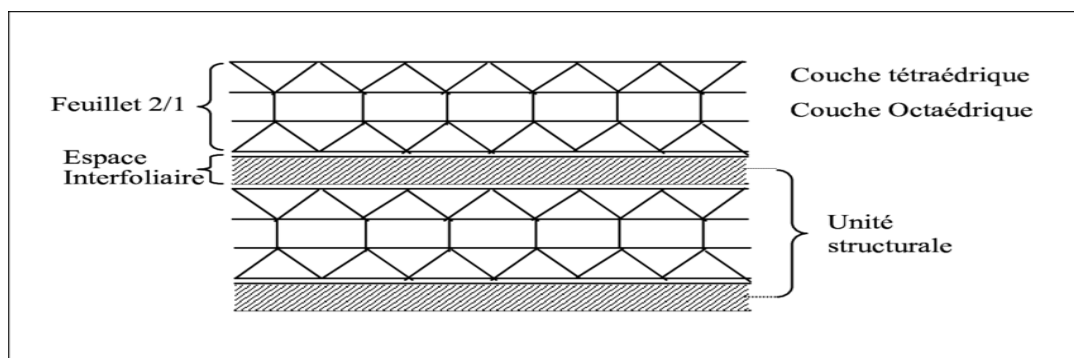


Figure I.2 : structure élémentaire de feuillet d'argile. [11]

### 1.2.3. Différences types de minéraux argileux :

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

### 1.2.3. A. Groupe minéraux à 7 A° ou 1 :1 (T-O) :

Leur feuillet est composé d'une couche de cations tétraédrique et une autre couche de cations octaédrique, le minéral représentatif de ce groupe est kaolinite figure(I.3).

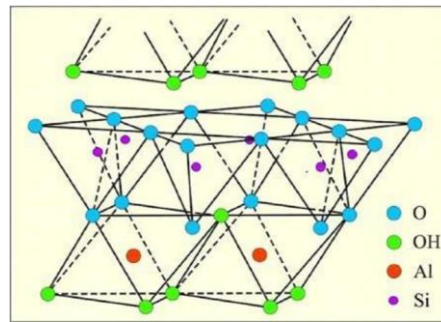


Figure I.3 : minéraux argileux de type 1 :1.

### 1.2.3. B. Groupe minéraux à 10 A° ou 2 :1 (T-O-T) :

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 A° , cela est dû à la présence d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédrique, parmi ces minéraux il y'a les smectites et les illites figure (I.4).

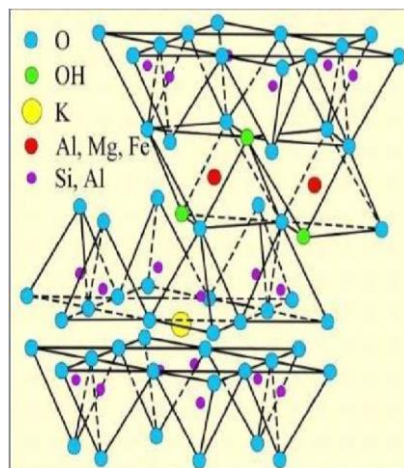


Figure I.4 : minéraux argileux de type 2 :1.

### 1.2.3. C. Groupe minéraux à 14 A° ou 2 :1 :1(T-O-T-O) :

Ce sont les argiles les plus complexes et on les rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédrique et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y'a chlorites figure(I.5).

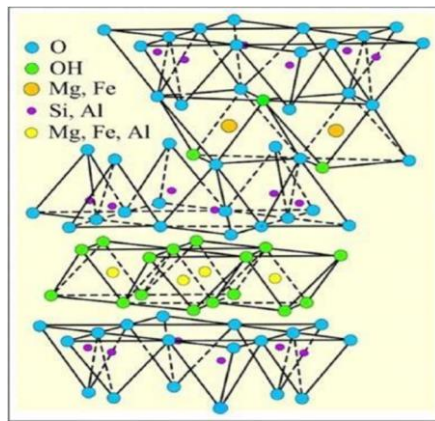


Figure I.5 : minéraux argileux de type 2 :1 :1

#### 1.2.4. Minéraux argileux de type 2 :1 : la bentonite

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :  $Si_4 (Al (2-x) R_x) (O_{10}, H_2O) (C_{ex}, nh_2o)$  ou  $Si_4 (Al (2-x) R_x) (H_2O) n$  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; 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 . [12]

### I.3. LES PESTICIDES :

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 . [13]

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. [14]

### I.3.1. Classification des pesticides : [15]

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

#### I.3.1.1. Classement par cible :

- **Les insecticides** : destinés à lutter contre les insectes. Ils interviennent en tuant ou en empêchant la reproduction des insectes.
- **Les fongicides** : destinés à éliminer les moisissures et parasites (champignons...) des plantes. Les fongicides les plus anciens sont le soufre, le cuivre et ses dérivés organiques comme la bouillie bordelaise. La bouillie bordelaise est un mélange de sulfate de cuivre et d'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte), traditionnellement utilisée dans les vignobles depuis les années 1880, elle est commercialisée et de plus en plus utilisée dans les cultures.

#### ➤ **Les herbicides** :

destinés à lutter contre certains végétaux (les « mauvaises herbes »), qui entrent en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Ils sont de nature assez différente de celle des trois autres familles. D'une part, leur action n'est pas d'intervenir contre un intrus, de nature différente (insecte/parasite), mais de lutter contre un autre végétal.

Le dernier groupe est celui des *pesticides spéciaux, tels que les répulsifs de rongeurs, fumigènes*.

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

Les organochlorés, Les organophosphorés , Les carbamates, fongicides et insecticides ,les phénols , herbicides , Les organo-azotés ,Les urées.

### I.3.2. Phénol

Le phénol ( $C_6H_6O$ , CAS [108-95-2]) appelé aussi hydroxybenzène, acide phénique, ou encore acide carbolique, est un hydrocarbure aromatique composé d'un noyau phényle et d'une fonction hydroxyle. Il est généralement employé en biologie pour la séparation des protéines et des acides nucléiques. Tandis que dans les laboratoires de chimie, il peut être utilisé lors de la synthèse de composés organiques. On le retrouve sous forme de solution aqueuse, tamponnée ou non, ou sous forme solide.

Le phénol est un produit très toxique qui requiert des procédures spéciales pour une manipulation et une disposition sécuritaire. Il est toxique par inhalation, par contact avec la peau ou les yeux, et par ingestion. Le phénol est un composé toxique qui est facilement absorbé par la peau et les voies respiratoires et digestives. Il est reconnu pour affecter le système nerveux central et provoquer des dommages au foie et aux reins. [16]





**Figure I.6 :** phénol

### **I.3.3. Caractéristiques physico-chimiques : [17]**

#### ➤ **Caractéristiques physique :**

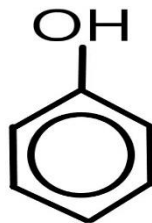
Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois âcre et douceâtre (limite olfactive : 0,05 ppm).

À 25 °C, le phénol est modérément soluble dans l'eau (environ 80 g/L) ; il l'est en toute proportion à partir de 65 °C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de d'éthyle...

#### ➤ **Caractéristiques chimique :**

Le phénol peut réagir vivement avec les oxydants puissants. La réaction entre le phénol et de nombreuses substances (formaldéhyde, chlorure d'aluminium, nitrobenzène, nitrate de sodium, 1,3-butadiène...) peut-être violente. À chaud, le phénol liquide attaque certains métaux (plomb, zinc, aluminium...) ainsi que certains plastiques, notamment le polyéthylène.

Le phénol réagit comme un acide faible dans l'eau, mais, en raison de son pKa élevé (9,99), on ne s'attend pas à ce qu'il se dissocie dans la gamme des pH que l'on observe ordinairement dans le milieu naturel. Le phénol peut participer à de nombreux processus qui entraîneront sa disparition, notamment la biodégradation, la photooxydation, la photolyse et la volatilisation.



**Figure I.7 :** Structure chimique de phénol

Le phénol peut entrer dans la composition des pesticides et il peut aussi être formé par la dégradation de certains d'entre eux dans le sol. L'évaluation des risques posés par le phénol pour l'environnement en tant

que constituant des pesticides relève de l'Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire, en vertu de la loi sur les produits antiparasitaires.

#### **I.4.4. Pathologie-Toxicologie**

Les vapeurs et solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons.

- ✓ Perturbation de la perméabilité passive; inhibition de la croissance.
- ✓ Risque de pollution de l'environnement : Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel, une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits.
- ✓ Milieu aquatique : Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau.
- ✓ Atmosphère : Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique [18] .

### **I.5. CONCLUSION**

L'étude bibliographique réalisée nous a permis de passer en revue les divers types d'argiles susceptibles d'exister et d'identifier leurs principaux constituants.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés de la bentonite et le principe de sa structure chimique.

Le principe de l'adsorption a été également brièvement discuté, entre forces d'adsorption et les isothermes en phase liquide.

Nous avons également rapporté les propriétés physicochimiques de phénol, car il sera utilisé comme un adsorbat pour éliminer un type d'une argile.

## REFERENCES

- [1] C. TIEN, INTRODUCTION TO ADSORPTION ;Basics,Analysis,and Applications, 2014.
- [2] L. D. .. SNYDER, PRINCIPLES OF ADSORPTION CHRAMATOGRAPHY, 1968.
- [3] 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.
- [4] R. A. A.-J. J. B. L. B. a. A. M. S. S. A. Alkurdi, "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..124112,2020.
- [5] D.T. Thanhmingliana, , Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic Environment contaminates with micropolluant diclofenac sodium., . Chem. Eng. J.,2015.
- [6] G. M. M. W. O. Ferandon, , Tribune de l'Eau 51 25,(1998) .
- [7] S. Y. N. B. C. S. S. Peker, . A 104 249 , (1995).
- [8] 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. .
- [9] Z.BEKKOUCHE BENZIANE, « *Recuperation de métaux lourds par l'argile de maghnia modifiée :cas du cuivre et du plomb*», Mémoire de magister.Université de oran.Algérie ,2006.
- [10] N. Jozja, « *Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité* », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 2003.
- [11] R.Calvet, « *Le sol, propriétés et fonctions. Tome I : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces* », Dunod, Paris, 2003.
- [12] B. Faiza, «adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose,» universite abou-bekr belkaid - tlemcen, 19 janvier 2019.
- [13] N. Cognez, *exposition résidentielle aux pesticides pendant la grossesse et santé du jeune enfant* , à rennes: l'universite de rennes 1, 2000.
- [14] M. Moussa, *recherche des résidus de pesticides appartenant 0 quelques groupes chimiques de pesticides dans les fruits et legumes recoltes en mitidja*,, mitidja, 2017.
- [15] « Ch.Cottard ;institut Français de l'education,» École normale supérieure de Lyon .2008.
- [16] «Fiche de sécurité chimique N°9 Fiche d'information sur le phénol,» Université de SHERBROOKE, 2018.
- [17] «Fiche toxicologique n°15,» inrs, Octobre 2021.
- [18] DFG, *Analyse of Hazardous Substance in Air. Phénols. Wiley-VCH, 2 (1982)*..



## CHAPITRE II

### ÉLIMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE SUR UNE ARGILE LOCALE PAR PROCÉDE D'ADSORPTION

#### II.1. Introduction

Dans cette section, on examine comment le phénol, un pesticide choisi à partir d'une solution synthétisée, peut être éliminé en utilisant de l'argile brute. L'objectif de l'étude est de déterminer certains paramètres clés qui influencent le processus d'adsorption, tels que les temps de contact, le pH, la température et la concentration initiale de polluant. Pour ce faire, une approche cinétique a été utilisée pour suivre l'évolution de l'adsorption, ainsi que la modélisation des isothermes expérimentales et la détermination des paramètres thermodynamiques associés.

#### II.2. Adsorbants

Le matériau argileux ou l'adsorbant que nous avons utilisés dans notre travail est une argile locale de type bentonite, provient des gisements situés dans l'ouest algérien. Elle contient principalement de la silice (60.49%) et l'alumine (12.7%). L'analyse de la composition chimique est effectuée au laboratoire de la cimenterie par la méthode de la fluorescence X, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (II.1).

Tableau II .1 : composition chimique de bentonite

Composition chimique	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ti <sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est égale à 4,76, Cela s'explique par la forte teneur en silice libre (SiO<sub>2</sub> supérieur à 60%), cette bentonite est de type calcique car la teneur de CaO est supérieure à Na<sub>2</sub>O.

#### II. 3. 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 :

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

Avec :

A : Absorbance.

$\epsilon$  : Coefficient

C : Concentration du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique.

I : Intensité du faisceau émergeant de la solution.

$I_0$  : Intensité du faisceau incident.



**Figure II.1** : spectrophotométrie UV Visible

## II.4. ADSORPTION DE PHENOLE PAR UNE ARGILE BRUTE

### II.4.1. Condition opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption menée dans un bain thermostat, le protocole est le suivant : une masse connue de 0,02 g de l'argile brute est mélangée avec 20 mL de solution de phénol à une concentration donnée et un pH de 5,71, 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 notre polluant a été calculée. La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

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

Ou :

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

$C_i$  : La concentration initiale en colorant (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

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

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

### 1/pH

Temps de Contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/l)	Concentration de l'adsorbant (argile brute) (g/l)	pH de la solution	Température (°C)
120	200	1	2,85 5,71 7,09 9,04 11,24	20

### 2/Cinétique :

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/l)	Concentration de l'adsorbant (argile brute) (g/l)	PH de La solution	Température (°C)
3 5 10				20

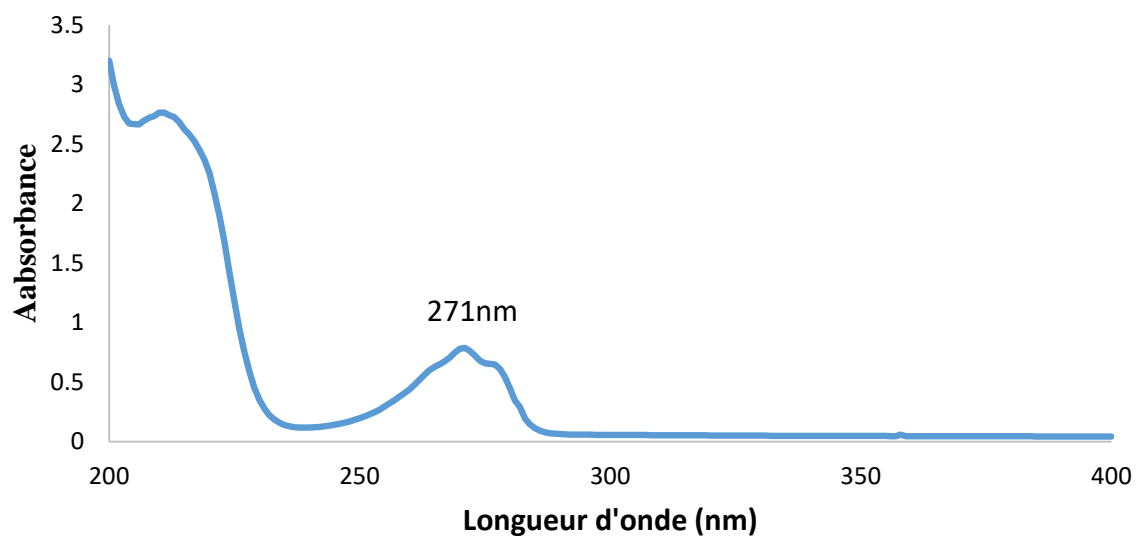
20	200	1	5,71	40
30				
40				55
60				
120				
240				

### 3/Isotherme :

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/l)	Concentration de l'adsorbant (Argile brute) (g/l)	PH de La solution	Température (°C)
120	40	1	5,71	20
	100			
	150			
	200			40
	250			
	300			
	350			55
	400			
	500			

### II.4.2. Balayage

Afin de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale ( $\lambda_{max}$ ) et avant d'obtenir la courbe d'étalonnage de Phénol, un balayage entre 200 et 400 est nécessaire en utilisant un spectrophotomètre. 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=5,71



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  $\lambda_{\max}$  sera utilisé pour établir la courbe d'étalonnage.

### II.4.3. Courbe d'étalonnage

Nous avons préparé une solution mère de phénol à une concentration donnée .des dilutions successives ont été effectuées, pour obtenir des solutions filles. L'absorbance (ABS) a 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

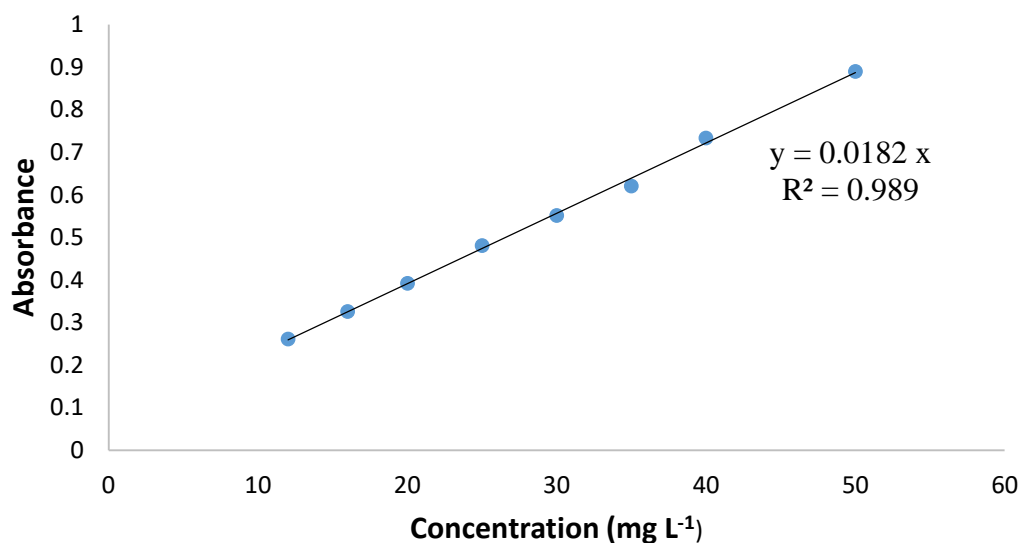
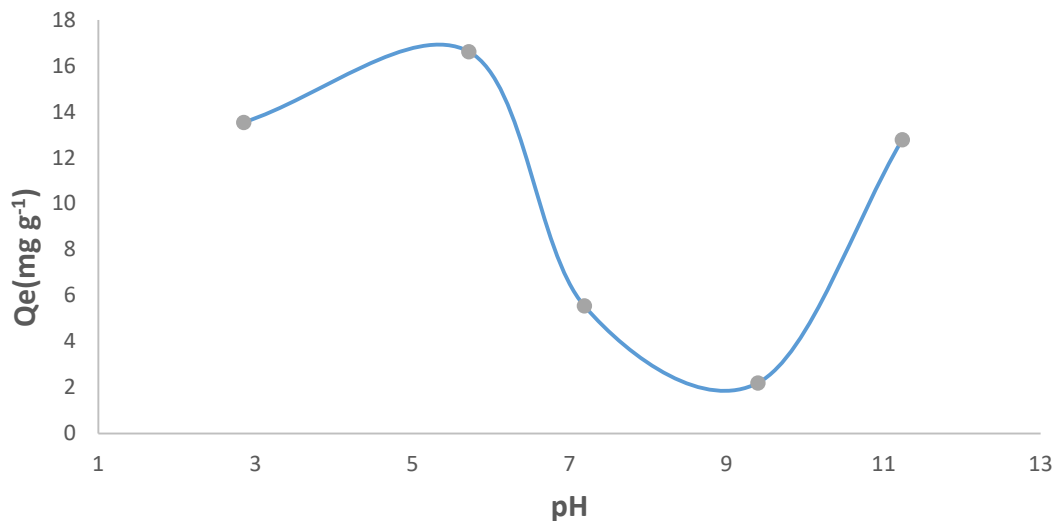


Figure II.3 : courbe d'étalonnage de Phénol établie à 271 nm

### II.5 EFFETS DE PH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 2,85 ; 5,71 ; 7,09 ; 9,04 ; 11,24. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.02g de l'argile brute à 20ml 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 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.



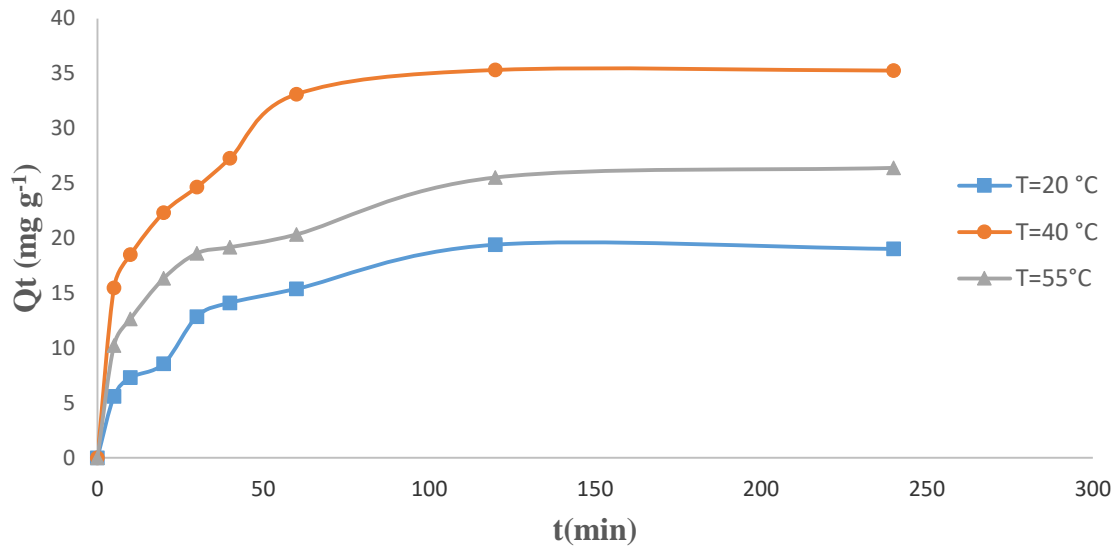
**Figure II.4 :** Influence de pH sur l'adsorption du Phénol par l'argile brute à T = 20°C

Les résultats montrent que la quantité adsorbée augmente jusqu'à une valeur maximale de 16,62 mgg<sup>-1</sup> à pH = 5,71, Par la suite elle diminue avec l'augmentation du pH de la solution du phénol. Lorsque le pH est supérieur à 10, la quantité adsorbée augmente progressivement ; Le phénol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) est plus facilement adsorbé dans un domaine acide en raison de la présence de sites chargés positivement sur l'adsorbant, qui ont la capacité de se lier aux anions phénolates (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>) de ce polluant [1, 2, 3]. Le pH des solutions a été ajusté à pH=5,71 pour optimiser le processus d'adsorption. [4]

## II.6. 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. Elle permet également de comprendre le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les phases liquide et solide. Cette cinétique est exprimée en fonction du taux de rétention du soluté en relation avec le temps de contact.

La figure (II.5) ci-dessous illustre la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation pour l'argile brute, à différentes températures.



**Figure II.5 :** cinétique d'élimination de phénol par l'argile brute

Au début l'adsorption de phénol à T=20°C par argile brute la vitesse de processus est lente par rapport à les deux autres températures T=40°C et T=55°C qui est rapide. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. Donc le temps d'équilibre est 2h, une étude a montré que le temps d'équilibre pour l'élimination du Phénol sur l'argile brute est de 2 heures. [5]

La cinétique d'adsorption rapide pendant les premières minutes de réaction, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant. On observe également que la capacité d'adsorption de matériau change légèrement avec l'augmentation de la température.

### II.6.1. Modèle de pseudo premier ordre

Différents modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et déterminer la nature des interactions entre la phase solide et la phase liquide à l'interface. L'un de ces modèles, 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 :

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

Avec :

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

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

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

$t$  : Le temps de contact (min),

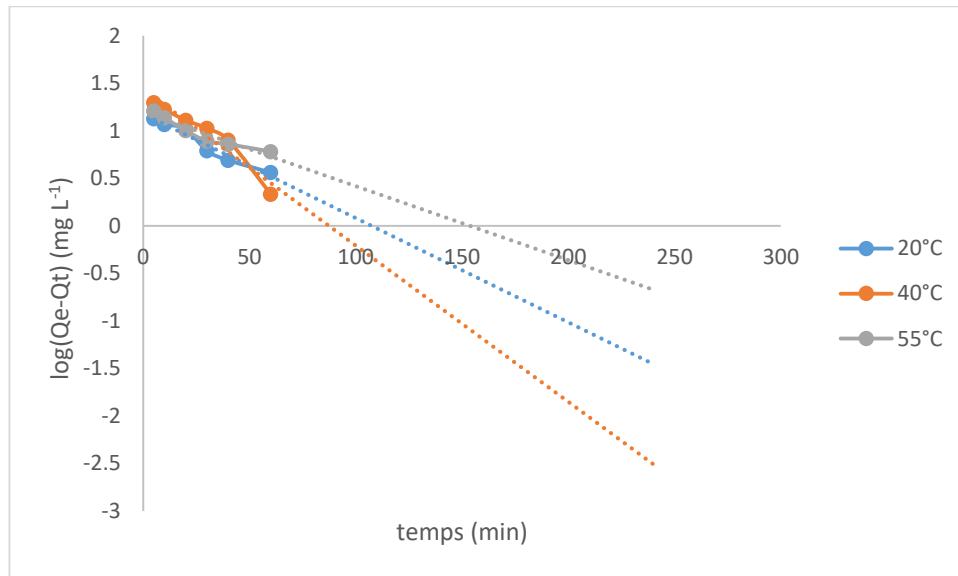
Après intégration de l'équation (II.4) entre  $t=0$  et  $t$ , d'une part,  $Q_t=0$ , l'équation devient :

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

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 la figure (II.6) pour l'argile brut

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau (II.3).



**Figure II.6** : évolution de  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction de temps par l'argile brute

**Tableau II.3 :** Paramètres du 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 <sub>e</sub> (mg/g)	Q <sub>cal</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	19,40	15,059	0,0253	0,9572
40	35,32	27,13	0,0377	0,9314
55	25,53	15,63	0,0179	0,9059

Nous constatons que ce modèle ne peut pas présenter une bonne adéquation avec nos résultats, car les valeurs qui figurent dans le tableau confirment la non validité du modèle. Une différence significative entre les quantités absorbées expérimentales Q<sub>e</sub> et calculées Q<sub>cal</sub>, malgré que les valeurs du coefficient de détermination R<sup>2</sup> > 0,9 pour les trois températures 20, 40, et 50°C.

### II.6.2. 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<sub>t</sub>=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 :

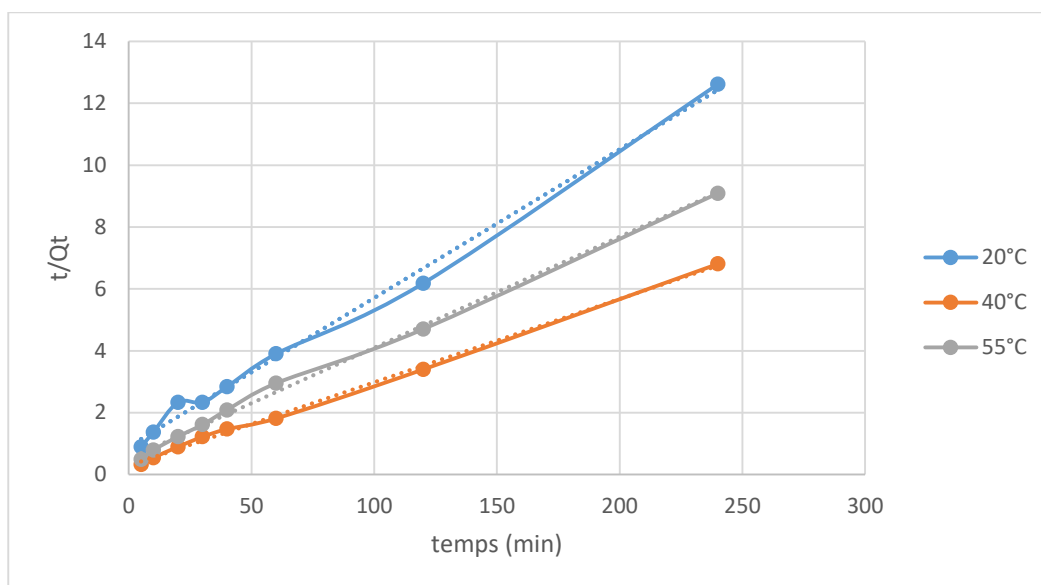
$$h = K_2 \cdot Q_e^2$$

Avec :

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

K<sub>2</sub> : 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.7)  $1/Q_e$  et  $1/K_2 \cdot Q_e^2$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, les paramètres sont présentés dans le tableau (II.4)



**Figure II.7** : cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de phénol sur l'argile brute

**Tableau II.4** : 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	20,833	18,999	0,05044	0,994
40	35,32	37,174	62,390	0,05001	0,998
55	25,53	27,855	32,634	0,05006	0,997

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 0,990. 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  $62,39\ mg\ g^{-1}\ min^{-1}$  pour l'échantillon testé. Cela implique que, au début du processus, les molécules de phénol diffusent bien plus rapidement à l'intérieur de l'argile au début du processus. Les résultats cinétiques étaient bien décrits par le modèle du pseudo-second ordre [8-9].

### II.6.3. 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.

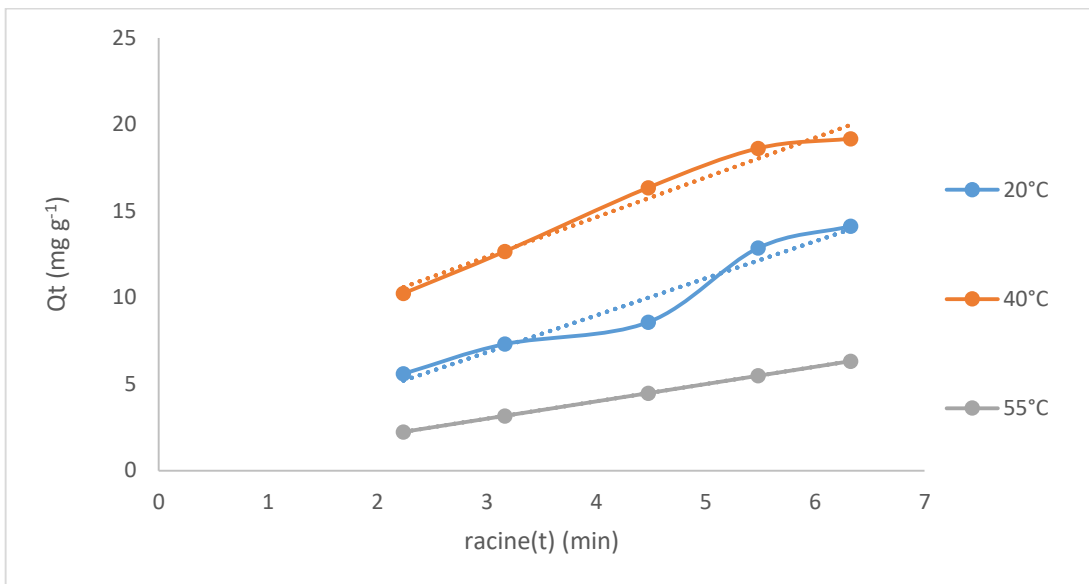
Au cours du processus d'adsorption, le déplacement de matière est soumis à plusieurs obstacles qui peuvent être classés en deux catégories : externes, lorsque les molécules de soluté se diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant à travers un film de soluté ; et internes, lorsque 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.8 :** cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de Phénol sur l'argile brute

**Tableau II.5 :** Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption de Phénol par l'argile brute.

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		$Q_{exp}$ (mg/g)	$K_{id}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	$l$ (mg/g)	$R^2$
Argile brute	20	19,40	1,26	3,51	0,847
	40	35,32	2,10	10,50	0,765
	55	25,53	1,56	6,88	0,820

D'après nos résultats, le modèle de diffusion intra-particulaire n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats (Tableau II.5), car l'ensemble des valeurs de coefficient de détermination sont faibles, ( $R^2 \leq 0,85$ ). La valeur de  $k_{id}$  d'argile brute (2,10) plus élevée pour une température d'adsorption de 40°C. Ceci peut être attribué à une combinaison de différents paramètres physiques, tel que la surface spécifique.

#### II.6.4. Modèle d'Elovich

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

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

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [13] supposent  $\alpha\beta t \gg 1$ .

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



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

Où :

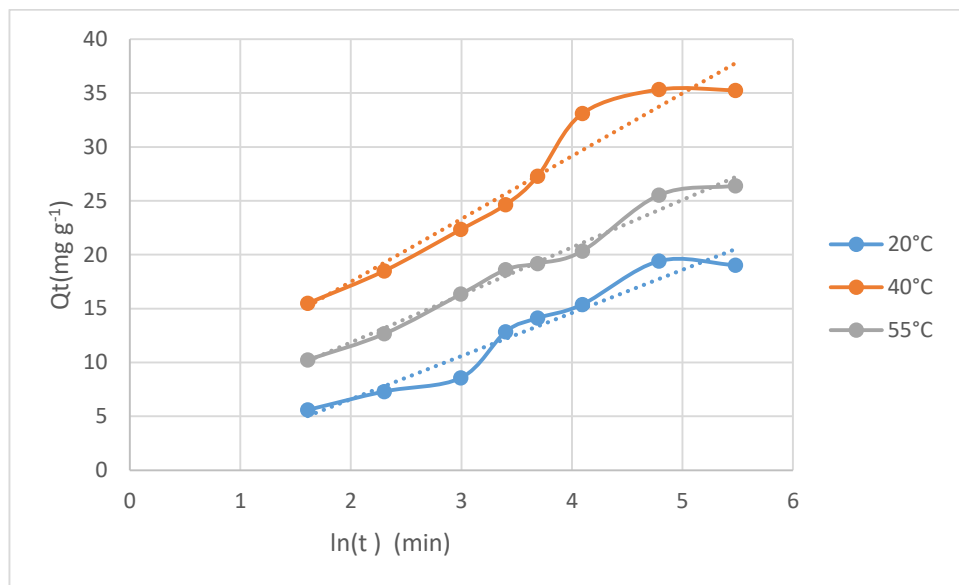
$Q_t$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g)

$\alpha$  : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

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

Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  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 la figure, tandis que les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $R^2$  sont regroupés dans le tableau (II.6).



**Figure II.9 :** Evolution de  $Q_e$  en fonction  $\ln(t)$  pour argile brute

**Tableau II.6 :** paramètres d'évolution de modèle Elovich

Adsorbant	Modèle Elovich			
	Température (°C)	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
Argile brute	20	2,8141	0,2497	0,944
	40	15,8239	0,1714	0,943
	55	8,7456	0,2265	0,983

Les résultats montrent que le modèle Elovich s'applique mieux pour notre matériau, car les valeurs de  $R^2$  sont significatives ( $R^2$  supérieur à 0,910). Dans ce cas-là on peut dire que le processus a une nature chimique sur la surface de l'argile brute.

## II.8. ISOTHERME D'ADSORPTION

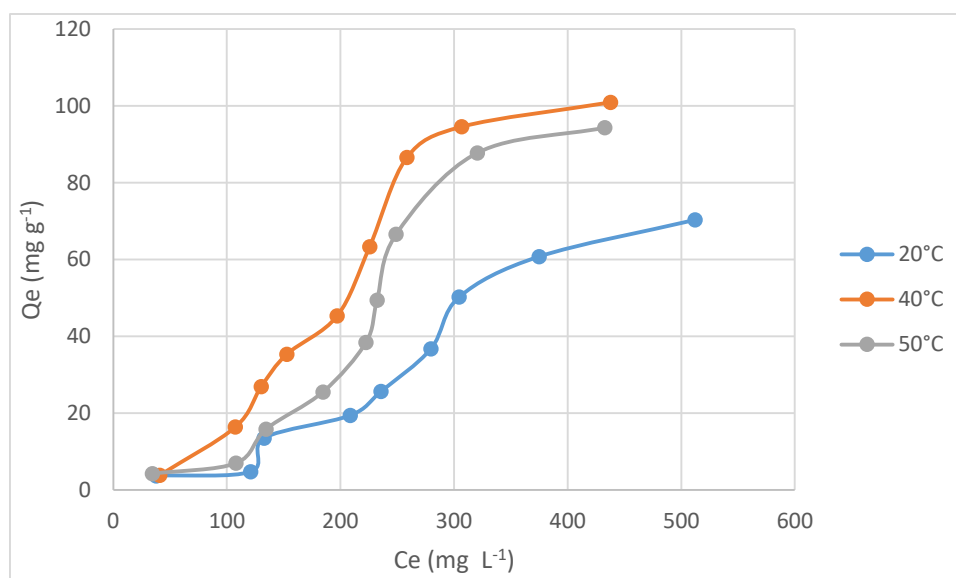
Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception des nouveaux adsorbants ; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer.

Les isothermes d'adsorption de phénol à 20, 40 et 55 °C, par le matériau, sont représentées sur la figure (II.10), en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), en fonction de la quantité de Phénol restante en solution, à l'équilibre,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

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

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

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.10:** Isotherme d'adsorption de Phénol par une argile brute

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  $100,89 \text{ mg g}^{-1}$  à  $T=40^\circ\text{C}$  par l'argile brute.
- 4- Au sein de la plage de températures examinée, les isothermes révèlent une augmentation de la quantité adsorbée à  $T=40^\circ\text{C}$ . Autrement dit, la température joue un rôle essentiel dans la fixation du phénol, et des températures plus élevées ( $T=40^\circ\text{C}$ ) améliorent considérablement

l'efficacité de notre adsorbant.

## II.9. MODELISATION D'ISOTHERME

L'analyse des données expérimentales implique l'ajustement des différentes équations d'isotherme, ce qui est crucial pour la simulation pratique des systèmes d'adsorption. Les équations empiriques ou théoriques permettent la corrélation des données à l'équilibre. Parmi les modèles disponibles, les modèles de Langmuir et 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 [9] :

### II.9.1. Isotherme de Langmuir

L'équation (II.11) est connue sous le nom de l'équation de Langmuir, qui la proposa en 1915 et la confirma en 1916. Elle décrit les isothermes de type I. Une fois les valeurs de  $Q_e$  et  $C_e$  déterminées expérimentalement, cette équation permet l'accès aux valeurs de  $K_L$  et  $Q_m$ , paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir représente des adsorptions monocouches sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini, possédant la même énergie. [13].

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

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).

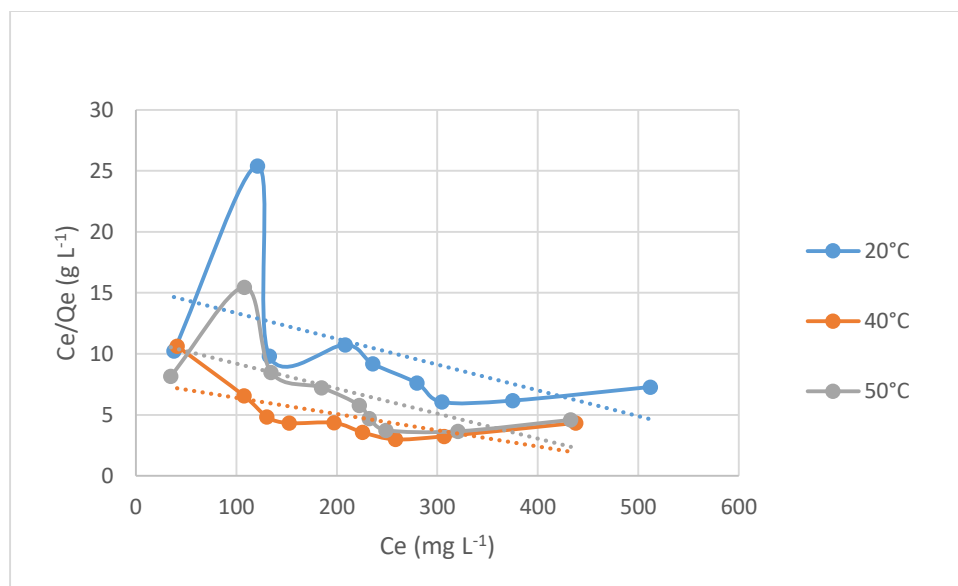
$K_L$  : Constant de Langmuir ou la constante d'adsorption à l'équilibre, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg).

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  $C_e/Q_e = f(C_e)$  Figure (II.11) 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.7).



**Figure II. 11 :** Isothermes d’adsorption de Phénol par l’argile brute d’après le modèle de Langmuir

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 :

$Q_{\text{exp}}$  : Quantité adsorbée expérimentale,

$Q_{\text{cal}}$  : Quantité adsorbée calculée,

$N_{\text{exp}}$  : Nombre de données expérimentales.

**Tableau II.7 :** paramètres de linéarisation par le modèle de Langmuir

Adsorbant	T°C	$Q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	$R^2$	Erreur (%)
Argile brute	20	-47,16981	-0,00137	0.2634	32,596
	40	-75,18797	-0,00172	0.4431	33,824
	55	-48,78049	-0,00182	0,4271	32,463

Les résultats montrent que le modèle de Langmuir est inconvenable pour modéliser les isothermes d'adsorption du phénol sur l'argile brute dans les plages de concentrations étudiées, avec des coefficients

de corrélation faibles,  $R^2 \ll 0,9$ , 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 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.

[15]

Cette distribution d'énergie est expliquée par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Bien qu'elle ne soit pas basée sur une théorie fondamentale, 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

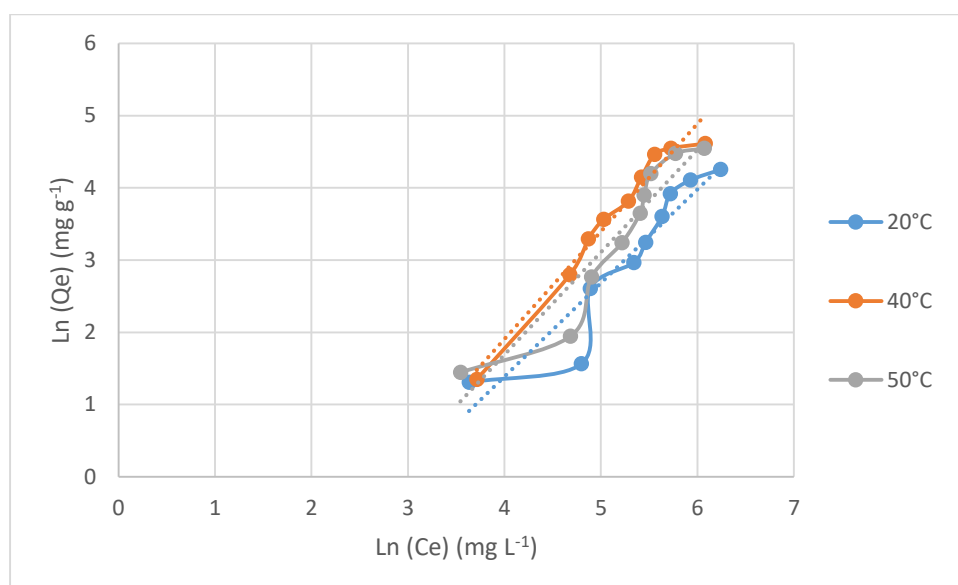
Donnée vis-à-vis d'un soluté donné.

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.8).



**Figure II.12 :** Isothermes d'adsorption de Phénol selon les données expérimentales par l'argile brute

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

Adsorbant	T (°C)	$K_F$	n	$R^2$	Erreurs (%)
Argile brute	20	0,022	0,771	0,882	22,334
	40	0,017	0,670	0,967	15,069
	55	0,018	0,705	0,951	18,761

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%.

### II.9.3. Isotherme de Temkin

Cette isotherme contient un facteur prenant explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbant. En ignorant la valeur extrêmement faible et élevée des concentrations, le modèle suppose que la chaleur d'adsorption (fonction de la température) de toutes les molécules de la couche diminuerait de manière linéaire plutôt que logarithmique avec la couverture. 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 [16]:

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

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

$$Q_e = (RT/B_t) \ln C_e - (RT/B_t) \ln K_t \quad (II.16)$$

Avec :

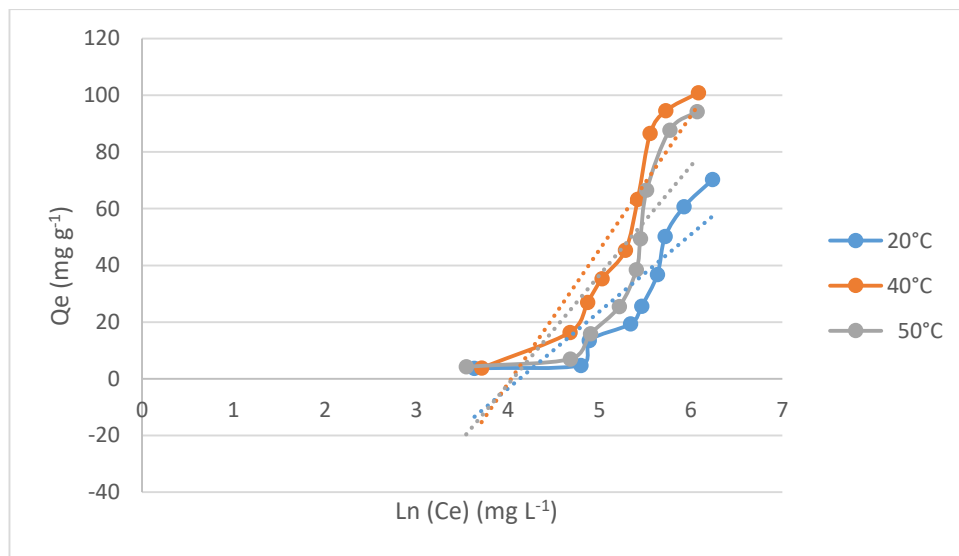
$Q_e$  : Quantité adsorbée par gramme du solide à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

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

$B_t$  : est la constante de Temkin ( $\text{J mol}^{-1}$ ), 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 ( $\text{L mg}^{-1}$ )

Tracé à la figure (II.13) et les paramètres au tableau (II.9)



**Figure II.13 :** Isothermes d'adsorption  $Q_e$  en fonction de  $\ln(C_e)$  pour l'argile brute

**Tableau II.9 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin

Adsorbant	T(K)	$B_t$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )	$K_t$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$
Argile brute	293	957,518	0,0161	0,7474
	313	1778,799	0,0176	0,8516
	328	1522,631	0,0173	0,7171

Ce modèle de Temkin est utilisé pour modéliser des systèmes d'adsorption non-idéaux, où la saturation de surface peut jouer un rôle important dans l'adsorption des molécules.

Nos résultats indiquent que le modèle est non adéquat d'après coefficient de corrélation  $R^2 > 0,7$ .

## II.10. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), et de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ), permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption du rouge Congo par l'argile brute. 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 ( $\Delta H^\circ$ ) est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Peuvent être liés 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).

$\Delta H^\circ$  : Variation enthalpie d'adsorption (Joule/mole).

$\Delta S^\circ$  : 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 ( $\Delta G^\circ$ ) sont données par la relation suivante :



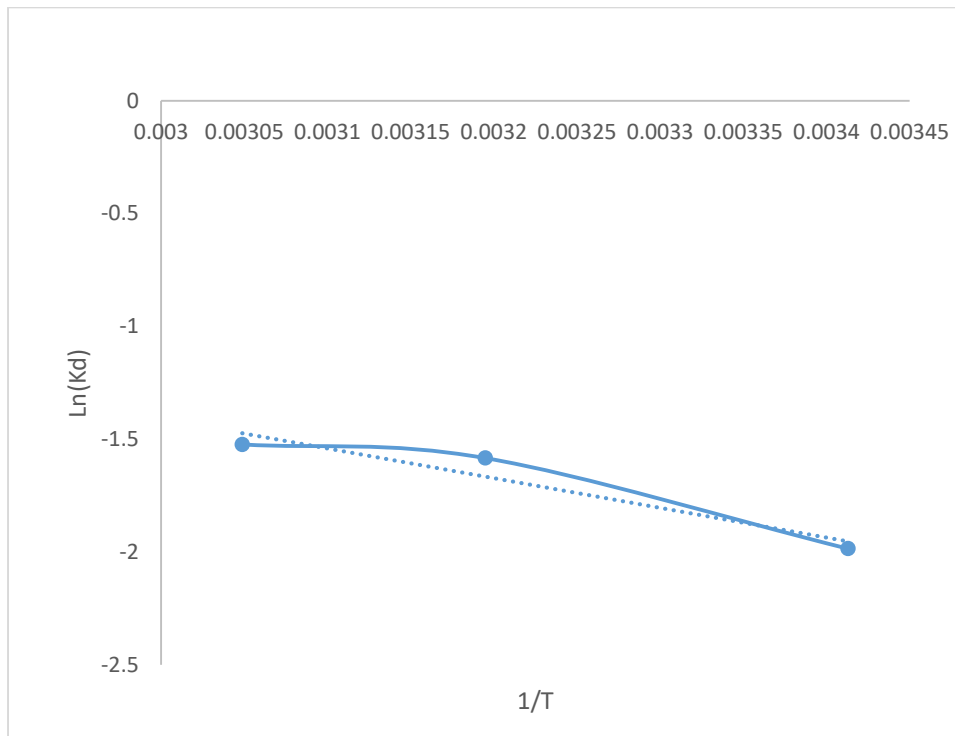
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.20})$$

En remplaçant la valeur de  $\Delta G^\circ$  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.14) qui nous permet d'appliquer l'équation (II.21) et déterminer l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), et l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ), 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.14):



**Figure (II.14) :** Courbe du  $\ln(k_d)$  en fonction  $1/T$  pour l'adsorption phénol sur l'argile brute

A partir de trace la figure (II.14) nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau (II.10).

**Tableau II.10 :** paramètres thermodynamiques de l'adsorption du phénol sur l'argile a-brute.

Adsorbant	$\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (KJ.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	T (K)	$\Delta G$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
A-brute	-13,40	0,086	293	-38,87
			313	-40,61
			323	-41,48

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.

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

## II.11. COMPARISON DE QUANTITÉS ADSORBÉES DE PHENOL PAR DIFFÉRENTS ADSORBANTS DE BENTONITE

**Tableau II.11 :** Quantités adsorbée du phénol par différents adsorbants.

Adsorbants	Qm [mg g <sup>-1</sup> ]	References
Na-bentonite	14,50	[18]
Charbon de Samla	13,30	[19]
Charbon naturel	18,80	[20]
Argile (quartz, kalinite)	30,30	[21]
Argile brute	100,8	Notre etude

La comparaison de la quantité maximale adsorbée de l'argile brute (**Tableau II. 11**) présente une bonne capacité d'adsorption, car elle est supérieure à la majorité d'adsorbants ; Ce matériau pourrait de ce fait se révéler très efficace à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à l'échelle industrielle.

## II.12.CONCLUSION

Cette étude montre que notre argile brute peut éliminer des polluants organiques tels que le phénol des solutions aqueuses prenant compte de certains paramètres expérimentales.

Les résultats expérimentaux montrent que :

- La rétention de phénol sur une argile brute, l'influence de certains paramètres a été vérifiée et discutée.
- Le taux d'adsorption dépend le milieu de la solution ou le pH égal à 5,71,
- 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.
- L'isotherme d'adsorption de phénol sur l'argile brute suit parfaitement le modèle de Freundlich,
- L'élimination de Phénol est un processus exothermique et spontané.

## 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 , Belfaqir 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, 2023
- [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. Benghalem , 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 byorgano-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, doi: 10.1021/ja01269a066, 1918.
- [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. Boukhlifi 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.2005.01.075, (2005).

[20] Y.I. Tarasevich, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 176, 267 doi:10.1016/S0927-7757(00)00702-0,(2001)..

[21] P.S. Nayak and B.K. Singh, *Desalination* 207, 71 doi:10.1016/j.desal.2006.07.005, (2007).

## CONCLUSION GENERALE

Cette présente étude avait pour objectifs, l'utilisation d'un matériau naturel abondant dans notre Pays qui est l'argile brute pour l'adsorption d'un polluant organique présent dans les effluents industriels. Elle nous a permis, d'une part, de dégager quelques conclusions quant à l'importance de l'adsorption de ce polluant, de la nature des argiles adsorbantes, du pH, et d'autre part, nous avons pu mettre en évidence les processus probables d'adsorption des polluants organiques sur les argiles.

L'étude de la rétention phénol sur l'argile brute entreprise.

L'influence des paramètres tels que : pH, temps, température et la concentration initiale a été étudiée.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- ❖ L'adsorption est favorisée dans un milieu acide ( $\text{pH} = 5,71$ ).
- ❖ La cinétique d'adsorption de Phénol par l'argile brute suit le modèle pseudo-second ordre et Elovich.
- ❖ La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale.
- ❖ L'isotherme d'adsorption de phénol sur notre matériau suit de manière satisfaisante le modèle de Freundlich.
- ❖ Les valeurs négatives de  $\Delta H$  et  $\Delta G$  montrent que la réaction est exothermique et spontanée.
- ❖ Il ressort de ces résultats expérimentaux que l'argile brute est efficace pour l'élimination d'une solution synthétique de ce polluant organique : phénol, présent largement dans les effluents industriels.

=====