



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  
Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculty of Sciences and Technology  
قسم هندسة الطرائق  
Department of Process Engineering



## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option: Génie chimique**

**N° d'ordre : M2...../GC/2022**

### Thème

ETUDE D'ADSORPTION D'UN COLORANT ANIONIQUE  
PAR DEUX MATERIAUX

Présenté par

- 1- DOUANE Imene
- 2- BERKANE Fatima

Soutenu le 07/07/ 2022 devant le jury composé de :

Présidente :	BOUCIF Fatima	M.C.A	Université de Mostaganem
Examinatrice :	DELLALI Halima	M.A.A	Université de Mostaganem
Encadrante :	BESSAHA Fatiha	M.C.A	Université de Mostaganem
Co-Encadrante :	BAHNES Zohra	M.C.B	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021-2022

# Remerciements

Tous d'abord nous remercions ALLAH pour nous avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de l'Université Abdelhamid Ibn Badis à Mostaganem.

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements à notre encadrante Melle BESSAHA Fatima Maître de conférences A, à l'université de Mostaganem, qui par ses encouragements renouvelés, ses remarques pertinentes, ses conseils, sa disponibilité, et son soutien qui ne nous ont jamais fait défaut, nous avons pu achever notre travail de recherche dans les meilleures conditions.

Nous adressons également nos vifs remerciements à Madame BOUCIF Fatima Maître de conférences A à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle nous fait de présider le jury de ce mémoire.

Nous sommes très reconnaissantes à Melle DELLALI Halima Maître assistant A à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner ce mémoire.

Nous adressons également nos remerciements à Melle BAHNES Zohra Maître de conférences B à l'Université de Mostaganem, notre co-encadrante pour son aide.

Pour finir, nous adressons nos remerciements à ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Merci pour votre soutien.



## Dédicace

*Merci à Allah de m'avoir donné la santé, le courage et la capacité d'élaborer ce modeste travail et de me donner la patience d'aller jusqu'au bout.*

*Je dédie ce travail :*

*A l'homme de ma vie mon père Berkane Mohammed, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, «Je t'aime papa ».*

*A ma mère Kahloul kheira qui a été toujours à mes côtés, pour ses encouragements, sa patience et son aide, «Maman que je t'adore».*

*A mes frères, Fadhila, Ahlem, Mahdi et Nourdine, et ma petite chère sœur Sihem .Leur soutien est sans faille.*

*Enfin, je dédie ce mémoire à mes oncles, mes tantes et mes cousins paternels et maternels ainsi que toute personne m'ayant encouragé de près ou de loin durant mon cursus universitaire.*

*Fatima*





## Dédicace

*Je dédie ce travail en signe du respect,  
d'amour et de reconnaissance à,*

*Ma chère décédée, maman qui j'adore, bien que vous soyez  
absent, vous êtes présents avec votre consentement, que Dieu te  
garde dans son vaste paradis, tous les mots du monde, ne  
rempliront pas ton droit et tes difficultés pour atteindre ce que je  
suis maintenant.*

*A mon Père, pour son soutien, son affection et la confiance  
qu'il m'accorde.*

*A mon unique Frère HAMZA*

*A mes chères Sœurs MAROUA et HANANE que j'aime  
énormément.*

*A toute ma Famille DOUANE et SEDDIKI*

*Dédicace très spéciale à AICHA GRINE et sa famille et  
LAHOVARIA LARABI et son mari OMAR et tous ceux qui  
m'aiment...*

*Sans oublier tous les Professeurs que ce soit du primaire, du  
moyen, du secondaire ou l'enseignement supérieur.*

*Mille fois merci.*

*IMANE*



## ملخص

يوصف هذا العمل ادمصاص برتقال الميثيل من خلال مادتين الفحم المنشط و الطين المعدل. تظهر أن الكمية المدمصة تزداد في الوسط الحمضي بالنسبة للفحم وتظل مستقرة على معظم قيم الاس الهيدروجيني بالنسبة للطين المعدل. يتم الوصول إلى توازن الامتزاز بعد 120 دقيقة من الاتصال بالفحم المنشط و 30 دقيقة بالنسبة للطين المعدل. مع تطبيق نموذج الدرجة الثانية لكلا المادتين, تظهر النتائج أن تقارب ادمصاص الفحم المنشط أكبر من تقارب الطين المعدل عند 25 درجة مئوية. تشير دراسة تأثير درجة الحرارة على معدل ادمصاص إلى أن التفاعل ناشر للحرارة, يتم وصف تظهير قيم الطاقة الحرة أن العملية عفوية. التوازن من خلال نموذج لونغمير و تمكن لكلا المادتين متساوي درجة حرارة تشير هذه النتائج إلى أنه يمكن استخدام هذه المواد لإزالة الأصباغ.

الكلمات الدالة : طين ؛ فحم ؛ ادمصاص ؛ ميثيل برتقالي .

## Résumé

Le présent travail décrit l'adsorption d'orange de méthyle par deux matériaux charbon actif et l'Argile modifiée. Les résultats du pH montrent que la quantité adsorbée augmente dans un milieu acide pour le charbon actif et restées stable sur la plupart des valeurs de pH pour l'Argile intercalée, L'équilibre d'adsorption est atteint après 120 minutes de contact pour le charbon actif et 30 minutes pour l'Argiles modifiée, avec l'application du modèle de pseudo seconde ordre pour les deux matériaux, les résultats montrent que L'affinité d'adsorption de charbon actif la plus grande par rapport à l'Argile intercalée à 25 °C.

L'étude de l'effet de la température sur le taux d'adsorption indique que la réaction est exothermique. Les isothermes à l'équilibre sont décrites par le modèle de Langmuir et Temkin pour les deux matériaux. Les valeurs de l'énergie libre montrent que le processus est spontané. Ces résultats indiquent que les matériaux peut être utilisés à l'élimination des colorants.

Mots Clés : Argile ; Charbon actif ; Adsorption ; Orange méthyle.

## Abstract

The present work describes the adsorption of methyl orange by two materials activated carbon and modified Clay. The pH results show that the adsorbed amount increases in an acidic medium for activated carbon and remained stable over most pH values for intercalated Clay. The adsorption equilibrium is reached after 120 minutes of contact for activated carbon and 30 minutes for modified Clay, with the application of the pseudo second order model for both materials, the results show that the adsorption affinity of activated carbon is greatest compared to intercalated Clay at 25 °C. The study of the effect of temperature on the adsorption rate indicates that the reaction is endothermic. The equilibrium isotherms are described by the Langmuir and Temkin model for both materials. The free energy values show that the process is spontaneous. These results indicate that the material can be used for dye removal.

**Keywords :** Clay; Activated carbon; Adsorption; Methyl orange.

## *Liste Des Figures*

<b>Figure I.1:</b> Phénomène d'adsorption .....	8
<b>Figure I.2:</b> Structure de Zéolithe.....	10
<b>Figure I.3:</b> Structure d'un MOF .....	11
<b>Figure I.4:</b> Structure de HDL.....	12
<b>Figure I.5:</b> Minérale Argileux de type 1 :1.....	13
<b>Figure I.6:</b> Minérale Argileux de type 2 :1.....	14
<b>Figure I.7:</b> Minérale Argileux de type 2 :1 :1.....	14
<b>Figure I.8:</b> Image de Bentonite.....	15
<b>Figure I.9:</b> Différentes formes de charbon actif.....	16
<b>Figure I.10:</b> Orange de méthyle en poudre .....	20
<b>Figure I.11:</b> Structure d'orange méthyle .....	21
<b>Figure II.1 :</b> Spectre d'absorption d'Orange méthyle.....	24
<b>Figure II.2 :</b> Courbes d'étalonnage d'orange Méthyle .....	24
<b>Figure II.3 :</b> Effet du pH sur la fixation d'orange méthyle par CA et AI.....	25
<b>Figure II.4 :</b> Evolution de la quantité adsorbée d'OM par CA et AI en fonction du temps à 25°C.....	26
<b>Figure II.5 :</b> Evolution de la quantité adsorbée d'Orange méthyle par CA en fonction du temps et la température.....	26
<b>Figure II.6 :</b> Evolution de la quantité adsorbée d'Orange méthyle par AI en fonction du temps et la température.....	27
<b>Figure II.7 :</b> Modélisation cinétique de CA utilisant le pseudo-premier ordre et le pseudo-second-ordre .....	30
<b>Figure II.8 :</b> Modélisation cinétique AI utilisant le pseudo-premier ordre et le pseudo-second-ordre .....	31

**Figure II.9 :** Isothermes d'adsorption de CA et l'Argile modifiée respectivement à différentes température.....34

**Figure II.10 :** Affinité d'adsorption OM par le CA et AI à 25 °C.....35

**Figure II.11 :** Isothermes d'adsorption expérimentales (■●▲) et théorique par différents modèles, à 25, 40 et 55 °C par CA .....43

**Figure II.12 :** Isothermes d'adsorption expérimentales (■●▲) et théorique par différents modèles, à 25, 40 et 55 °C par AI .....44

## *Liste Des Tableaux*

<b>Tableau I.1</b> : La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	9
<b>Tableau I.2</b> : Caractérisation physique-chimique du colorant orange de méthyle.....	20
<b>Tableau II.1</b> : Conditions opératoires considérées pour CA et AI.....	23
<b>Tableau II.2</b> : Paramètres cinétiques du modèle pseudo-premier ordre.....	28
<b>Tableau II.3</b> : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre.....	29
<b>Tableau II.4</b> : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.....	33
<b>Tableau II.5</b> : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.....	36
<b>Tableau II.6</b> : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.....	37
<b>Tableau II.7</b> : Paramètres du modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick .....	38
<b>Tableau II.8</b> : Paramètres du modèle du Temkin.....	40
<b>Tableau II.9</b> : Les valeurs d'erreurs pour le Charbon actif.....	41
<b>Tableau II.10</b> : Les valeurs d'erreurs pour l'Argile modifiée.....	42
<b>Tableau II.11</b> : Capacités de fixation d'OM par différents adsorbants reportées dans la bibliographie.....	45
<b>Tableau II.12</b> : Grandeurs thermodynamiques.....	46

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>Chapitre I : Partie théorique</b>	
I.1.Introduction.....	5
I.2.Technique de séparation.....	5
I.2.1. Procédés à membranes .....	5
I.2.1.1. Définition.....	5
I.2.1.2. Avantages et inconvénients des procédés à membranes.....	6
I.2.2. Échange d'ions .....	6
I.2.2.1.Principe.....	6
I.2.2.2. Avantages et inconvénients de procédé d'échange d'ions .....	6
I.2.3. Photo-catalyse.....	7
I.2.3.1. Définition.....	7
I.2.4. Coagulation- floculation .....	7
I.2.4.1. Principe.....	7
I.3. Adsorption.....	8
I.3.1. Généralité.....	8
I.3.2.Définition .....	8
I.3.3.Propriétés d'adsorption .....	8
I.3.3.1.Adsorption chimique .....	9
I.3.3.2.Adsorption physique .....	9
I.3.4.Paramètres influés sur l'adsorption.....	9
I.3.5. Cinétique d'adsorption .....	10
I.4.Adsorbants.....	10
I.4.1.Zéolithe.....	10
I.4.2.Métal organique Framework (MOF).....	11
I.4.3. Hydroxyde double lamellaire (HDL).....	11
I.4.4. Biomasse.....	11
I.4.5. Argiles.....	12
I.4.5.1.Généralité .....	12
I.4.5.2.Définition .....	12
I.4.5.3.Classification des argiles .....	13
I.4.5.4. Bentonite.....	14
I.4.5.5. Utilisation .....	15
I.4.6.Charbon actif .....	15
I.4.6.1. Généralité.....	15
I.4.6.2.Définition.....	15
I.4.6.3. Origine du charbon actif.....	16
I.4.6.4. Classification de charbon actif .....	16

I.4.6.5.Utilisation de charbon actif .....	17
I.4.6.6.Caractéristiques et propriété du charbon actif .....	17
I.5.Colorants.....	18
I.5.1.Généralité.....	18
I.5.2.Définition .....	18
I.5.3.Types des colorants.....	18
I.5.3.1. Colorants naturels.....	18
I.5.3.2. Colorants synthétiques.....	18
I.5.4.Utilisation des colorants.....	18
I.5.5. Toxicité des colorants.....	19
I.5.5.1.Toxicité sur la santé humaine.....	19
I.5.5.2.Toxicité sur l'environnement.....	19
I.5.6.Orange de Méthyle .....	19
I.5.6.1. Propriétés physico-chimiques.....	20
I.5.6.2.Toxicité d'orange Méthyle.....	21

## **Chapitre II : Adsorption d'orange Méthyle**

II.1. Introduction .....	22
II.2. Modification des matériaux.....	22
II.2.1. Mode opératoire .....	22
II.3.Adsorption d'orange méthyle.....	22
II.3.1.Condition opération.....	22
II.3.2. Balayage.....	24
II.3.3. Obtention de la courbe d'étalonnage.....	24
II.4. Effet du pH.....	25
II.5. Cinétique d'adsorption.....	25
II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	27
II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre .....	28
II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	32
II.6. Isothermes d'adsorption.....	33
II.7. Affinité d'adsorption .....	35
II.8. Description des isothermes.....	35
II.8.1. Généralités.....	35
II.8.2. Isotherme de Langmuir.....	35
II.8.3. Isotherme de Freundlich .....	37
II.8.4. Modèle de DRK (Dubinin-Kaganer-Radushkevick) .....	38
II.8.5. Isotherme de Temkin .....	39
II.9.6. Calcul des erreurs .....	40
II.9. Comparaison avec d'autres adsorbants.....	45
II.10. Grandeurs thermodynamiques.....	45
II.11. Conclusion.....	47

## INTRODUCTION GENERALE

L'une des raisons de l'énorme quantité des colorants rejetés est leur utilisation dans une grande variété d'industries, notamment l'industrie textile [1], le caoutchouc et les plastiques [2], cosmétiques [3], l'industrie du papier [4], l'industrie du cuir [5], la tannerie [6], l'industrie alimentaire [7] et l'industrie pharmaceutique [8].

Diverses méthodes de traitement telles que l'adsorption, l'ozonation, la photocatalyse, la floculation- coagulation, l'oxydation, l'oxydation avancée, l'électro-floculation, la séparation par membrane, la dégradation électrochimique et la biodégradation [9] sont appliquées pour le traitement des eaux usées contenant des colorants.

La plupart des techniques conventionnelles ne sont pas efficaces dans le processus de traitement, en particulier à des concentrations élevées. Par conséquent, d'autres procédés de traitement sont nécessaires pour atteindre l'efficacité d'élimination requise [10]. L'adsorption des colorants sur les matériaux est considérée comme très efficace [11]. Cependant, de nombreux facteurs doivent être pris en considération tels que le coût de la fabrication, le coût de la régénération après épuisement et la perte d'efficacité d'adsorption après régénération [12]. La faisabilité du processus d'adsorption dépend largement de la disponibilité d'adsorbants bon marché et largement disponibles.

De nombreux matériaux conventionnels et non conventionnels ont été étudiés pour leur capacité à adsorber les colorants. Cependant, tous ces adsorbants présentent divers inconvénients tels que leur faible disponibilité et leur coût élevé de préparation.

Certains matériaux testés comme l'argile, charbon actif présentent de nombreux avantages qui les rendent supérieures aux autres adsorbants. Le premier avantage est son faible coût d'utilisation puisqu'il s'agit d'un déchet qui ne nécessite aucun prétraitement.

Le manuscrit traite l'utilisation de l'argile modifiée et du charbon actif pour l'adsorption d'orange méthyle (OM). Le mémoire est divisé en deux chapitres :

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

## INTRODUCTION GENERALE

---

Le deuxième chapitre concerne la partie expérimentale qui traite l'adsorption du colorant orange méthyle utilisant l'argile modifiée et le charbon actif. Différents paramètres ont été examinés : pH de solution, temps de contact, concentration du Orange méthyle et la température. Une modélisation des isothermes d'adsorption par différents modèles. Ainsi que le calcul des erreurs par différentes formule pour chaque modèle. L'évolution des grandeurs thermodynamique de l'adsorption du colorant par les deux matériaux a été déterminée.

Enfin, une conclusion, regroupe les différents résultats trouvés.

## REFERENCES

- [1] M. Dastkhoon, M. Ghaedi, A. Asfaram, A. Goudarzi, S.M. Mohammadi, S. Wang, Improved adsorption performance of nanostructured composite by ultrasonic wave: Optimization through response surface methodology, isotherm and kinetic studies, *Ultrason. Sonochem.* 37, 94–105, 2017.
- [2] G. Moussavi, R. Khosravi, The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste, *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 2182–2189, 2011.
- [3] W.R.P. Barros, J.R. Steter, M.R. V Lanza, A.J. Motheo, Degradation of amaranth dye in alkaline medium by ultrasonic cavitation coupled with electrochemical oxidation using a boron-doped diamond anode, *Electrochim. Acta.* 143 180–187.2014.
- [4] N.A. Dahlan, S.L. Ng, J. Pushpamalar, Adsorption of methylene blue onto powdered activated carbon immobilized in a carboxymethyl sago pulp hydrogel, *J. Appl. Polym.* 134, 2017.
- [5] A.P. Abbott, O. Alaysuy, A.P.M. Antunes, A.C. Douglas, J. Guthrie-Strachan, W.R. Wise, Processing of Leather Using Deep Eutectic Solvents, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3, 1241–1247, 2015.
- [6] G. Huang, W. Wang, G. Liu, Simultaneous chromate reduction and azo dye decolourization by *Lactobacillus paracase* CL1107 isolated from deep sea sediment, *J. Environ. Manage.* 157, 297–302, 2015.
- [7] R.R. Krishni, K.Y. Foo, B.H. Hameed, Food cannery effluent, pineapple peel as an effective low-cost biosorbent for removing cationic dye from aqueous solutions, *Desalin, Water Treat.* 52, 6096–6103, 2014.
- [8] S. Datta, N. Mahapatra, M. Halder, PH-insensitive electrostatic interaction of carmoisine with two serum proteins: A possible caution on its uses in food and pharmaceutical industry Dedicated to Professor Mihir Chowdhury., *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 124, 50–62, 2013.
- [9] C. Chen, C. Lu, Photocatalytic degradation of basic violet 4: Degradation efficiency, product distribution, and mechanisms, *J. Phys. Chem. C.* 111, 13922–13932, 2007.
- [10] F.I. Vacchi, P.C. Von der Ohe, A.F. de Albuquerque, J.A. de S. Vendemiatti, C.C.J. Azevedo, J.G. Honório, B.F. da Silva, M.V.B. Zanoni, T.B. Henry, A.J. Nogueira, G. de A.

Umbuzeiro, Occurrence and risk assessment of an azo dye - The case of Disperse Red 1, *Chemosphere*. 156,95–100, 2016.

[11] F Bessaha, N Mahrez, K Marouf-Khelifa, Ali Çoruh, A Khelifa, Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 8, 4253-4260, 2019.

[12] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*. 280,1–13, 2011.

## CHAPITRE I

### PARTIE THEORIQUE

#### I.1. INTRODUCTION

Les activités industrielles génèrent une pollution très importante et contribuent à la détérioration de l'environnement. Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption, etc. L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour l'élimination des polluants, grâce à sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Dans ce chapitre nous présenterons une étude bibliographique sur les techniques de séparation et quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus. Ainsi, des informations essentielles sur les colorants et nos adsorbants charbon actif et l'argile modifiée.

#### I.2. TECHNIQUES DE SEPARATION

Les techniques de séparation des mélanges servent à isoler ou à séparer certains constituants des mélanges dans lesquels ils se trouvent. Il est nécessaire, pour obtenir une substance pure, de la séparer de toutes les autres substances qui l'accompagnent. Le choix de la technique varie en fonction du mélange, de la substance que l'on doit séparer du reste du mélange et des phases qui en constituent le mélange. On distingue deux techniques de cette séparation : les techniques physiques et chimiques [1].

##### I.2.1. Procédés à membranes

###### I.2.1.1. Définition

Les techniques séparatives à membranes sont des procédés physiques de séparation qui utilisent les propriétés de tamisage moléculaire d'une membrane poreuse (semi-perméable ou à perméabilité sélective) balayée par le liquide contenant les constituants à séparer.

Naturelle ou synthétique, une membrane est une paroi très mince présentant des pores beaucoup plus fins que ceux des parois ou toiles filtrantes et grâce à cela capable d'arrêter certaines molécules contenues dans une phase fluide homogène, tout en laissant passer les autres. La sélection se fait d'abord d'après les dimensions des pores et des molécules, mais

---

aussi, lorsqu'il s'agit d'arrêter de petites molécules, d'après des critères d'affinité ou de répulsion entre les molécules et la membrane [2].

#### I.2.1.2. Avantages et inconvénients des procédés à membranes [2].

Les avantages des procédés à membranes par rapport à ceux des autres procédés de séparation (distillation ou centrifugation) sont nombreux :

- La séparation est réalisée à température ambiante : un milieu thermosensible peut donc être traité sans altération de ses constituants, aspect fondamental dans les industries agroalimentaires ou biotechnologiques.
- Le fonctionnement se fait sans changement de phase et rend le procédé par comparaison à la distillation, très économique en énergie.

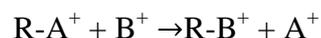
Parmi les inconvénients des techniques à membranes, on peut citer :

- Le colmatage de membranes, qui se traduit, en général, par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité qui n'est pas toujours souhaitable.
- La sélectivité imparfaite des membranes : elle n'est jamais égale à 100%, sauf peut-être en microfiltration.
- La durée de vie de membrane limitée, soit par perte de résistance mécanique, soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.

### I.2.2. Echange d'ions

#### I.2.2.1. Principe

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (ex : cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés [3]. Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives : avec R le squelette de la résine



Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques c'est à dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises [4].

#### I.2.2.2. Avantages et inconvénients de procédé d'échange d'ions [5]

- a) Les avantages :
- Opération continue.
  - Applicables aux rinçages courants.

- Procédé automatique.
- Composition de bain constant.
- b) Les inconvénients :
  - Récupération de produits chimique impossible sans mise en place d'une autre technique de valorisation
  - Mise en place impérative de rinçage statique en amont.

### **I.2.3. Photo-catalyse**

#### **I.2.3.1. Définition**

La Photo-catalyse fait partie des procédés d'oxydation avancée, est un procédé très efficace pour l'élimination des composés organiques, y compris le phénol et les colorants. En particulier, le traitement photo-catalytique utilisant le rayonnement solaire est comme étant une technologie de choix car c'est un procédé simple et économique en utilisant une énergie renouvelable. Ces diverses caractéristiques ont suscité un grand intérêt des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce processus. La photo-catalyse a d'abord été développée pour le traitement de l'eau ou de nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composée organique très différent tel que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composées oxygénés, les pesticides, les colorants... [6].

### **I.2.4. Coagulation-floculation**

#### **I.2.4.1 Principe**

Lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente et pour obtenir une décantation efficace, on utilise les processus de coagulation et de floculation. Une partie importante de ces solides non décantables peut être colloïdale. La surface des particules est chargée négativement, ce qui leur permet de se repousser les unes des autres et les empêche de former des masses plus larges, appelées des floes. Elles ne peuvent donc pas décanter. La coagulation est la déstabilisation de ces colloïdes par la neutralisation des forces qui les tiennent séparées par addition d'un réactif chimique, le coagulant. Elle s'accomplit en général par l'adjonction de coagulants chimiques et par un apport d'énergie nécessaire. La floculation est l'agglomération de ces particules " déchargées " en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables, le floe. Cette floculation peut être améliorée par l'ajout d'un autre réactif : le flocculant ou adjuvant de floculation [3].

## I.3. ADSORPTION

### I.3.1. Généralité

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques, chimiques et applications environnementales et pharmaceutiques. L'adsorption est l'une des opérations les plus répandues pour l'élimination des matières organiques qui sont les principaux polluants et la purification des eaux. Pour mieux définir l'importance de ce processus il faut expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influents [7].

### I.3.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (les interactions entre le solide et les molécules de la phase liquide ou gaz), donc elle est le phénomène de fixation de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, quand les molécules se détachent on a la désorption, l'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles ou les charbons étaient déjà connues (figure I.1) [7].

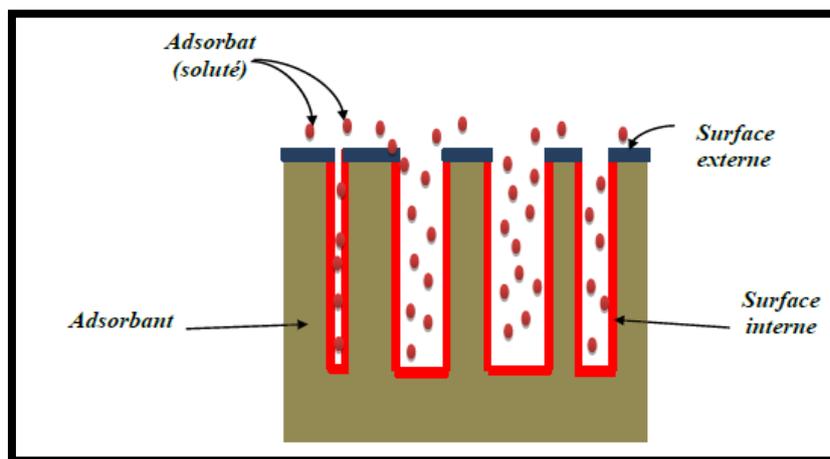


Figure I.1 : Phénomène d'adsorption.

### I.3.3. Propriétés d'adsorption [8]

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption: l'adsorption physique « **physisorption** » et l'adsorption chimique « **chimisorption** »

### I.3.3.1. Adsorption chimique

Elle met en jeu la formation de liaisons chimiques, ce qui suppose que la chaleur d'adsorption est de l'ordre de grandeur des chaleurs de réaction (200 à 400 kJ/mol). Ce type d'adsorption est généralement irréversible et se manifeste en une seule couche (monocouche).

### I.3.3.2. Adsorption physique

Dans le cas de l'adsorption physique la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible.

**Tableau I.1.** La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [9].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	Conservée	Destruction d'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 Kcal/mole	Supérieure à 10 Kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Multicouches et monocouche	Formation en monocouche

### I.3.4. Paramètres influençant sur l'adsorption

L'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux paramètres dont les principaux sont :

#### a) Adsorbat

- Taille moléculaire.
- Polarité.
- Solubilité: moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée.
- Masse moléculaire.

#### b) Adsorbant

La surface spécifique.

La nature des groupements fonctionnels qui se trouvent à sa surface.

C) Les conditions opératoires

- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- Le pH du milieu.
- La vitesse d'agitation.
- La température de la solution.
- La concentration en adsorbat et en adsorbant.

### I.3.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.

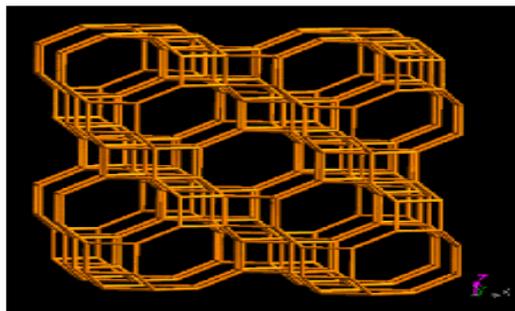
La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que la vitesse d'agitation du milieu. [10].

## I.4. ADSORBANTS

### I.4.1. Zéolithe

En 1997, l'Association Minéralogique International (IMA) définit les zéolithes comme des substances cristallisées ayant une structure constituée de tétraèdre interconnecté. Chacun consistant en 4 atomes d'oxygène emprisonnant un cation (habituellement Si ou Al). Ce sont des aluminosilicates microporeux.

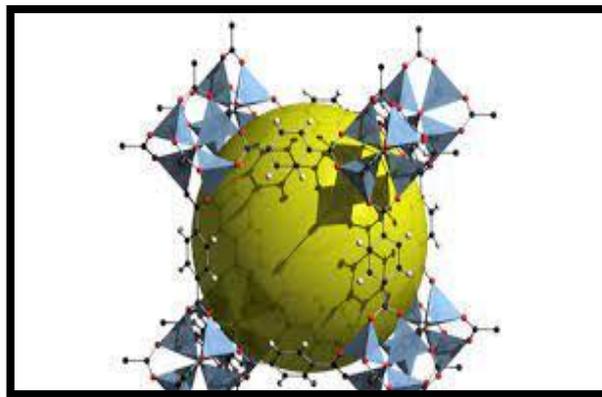
Les zéolithes sont utilisées pour leur propriété d'échange d'ions mais également comme adsorbants, tamis moléculaires ou comme catalyseurs. En théorie, les zéolithes sont des adsorbants pouvant être utilisées pour le traitement et la séparation de n'importe quel type de mélange gazeux. La séparation se fait en fonction de la taille. Il s'agit, du moins en théorie, d'une sorte de tamisages. Il suffit que les molécules de gaz aient une taille moléculaire plus petite que les cavités de la zéolithe pour qu'elles soient retenues. Beaucoup de procédés industriels utilisent déjà les zéolithes comme adsorbants (figure I.2) [11].



**Figure I.2 :** Structure de zéolithe.

#### I.4.2. Métal Organique Framework (MOF)

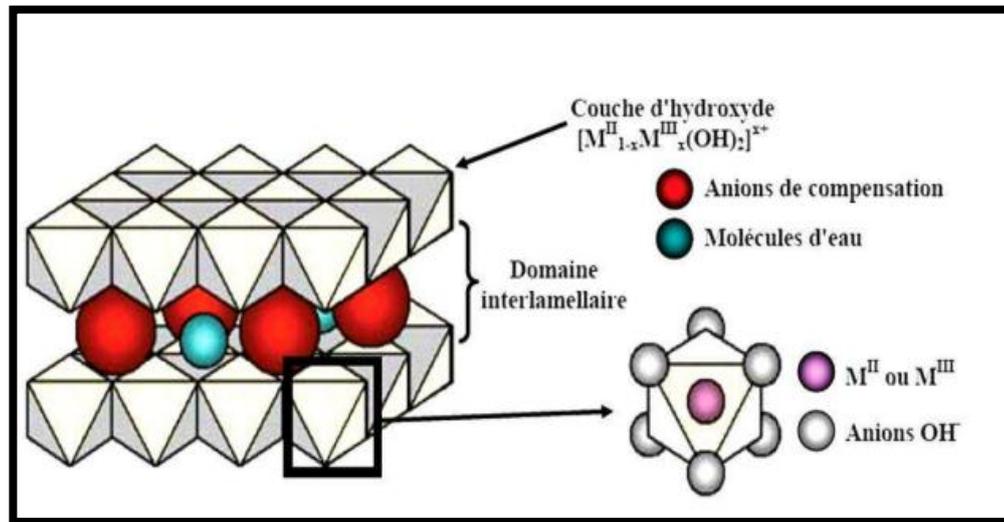
Les matériaux hybrides organiques-inorganiques poreux, constituent une classe relativement récente des matériaux nano poreux cristallins. Les travaux pionniers sur ces matériaux ont été menés par Robson et al. dans les années 90. Il est constitué de groupements inorganiques que l'on nomme SBU (Secondary Building Unit) qui vont être reliés les uns aux autres par des ligands organiques. Les MOF sont des matériaux attractifs du fait de leurs nombreux atouts comme la cristallinité, la surface spécifique et la flexibilité. En outre, la diversité structurale de ces composés, incluant la possibilité de modifications post synthétique, permet d'envisager des applications différentes en fonction des propriétés recherchées ; Par exemple, les MOF peuvent être utilisés pour la séparation de gaz, leur purification et leur stockage , la catalyse , les capteurs ou en médecine pour l'administration de médicament .Le coût des MOF dépend principalement du coût des matières premières telles que la source du métal, les liants, les solvants et les additifs (figure I.3) [12].

**Figure I.3 :** Structure d'un MOF.

#### I.4.3. Hydroxyde double lamellaire (HDL)

Les argiles anioniques, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière. Leur structure s'apparente à celle de

l'hydrotalcite naturel de Magnésium-Aluminium hydroxy carbonaté de formule générale:  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4H_2O]$  (figure I.4) [13].



**Figure I.4 :** Structure de LDH.

#### I.4.4. Biomasse [14]

La biomasse végétale constitue une importante réserve de matière première carbonée, l'utilisation de la biomasse comme matière renouvelable pour diversifier les ressources est donc un enjeu majeur, que ce soit d'un point de vue énergétique ou concernant la production d'intermédiaires chimiques. La biomasse lignocellulosique représente une source très importante de carbone renouvelable disponible en large quantité. Elle est définie comme étant l'ensemble des matières organiques renouvelables, provenant directement d'un processus biologique.

#### I.4.5. Argiles

##### I.4.5.1. Généralité

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication des matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine [15].

##### I.4.5.2. Définition

L'argile est une matière première qui a été utilisée depuis l'antiquité. Le terme argile vient du grec " argilos " provenant de "argos" qui signifie blanc, ou bien, du latin "argila". Elle se définit comme une terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines (<

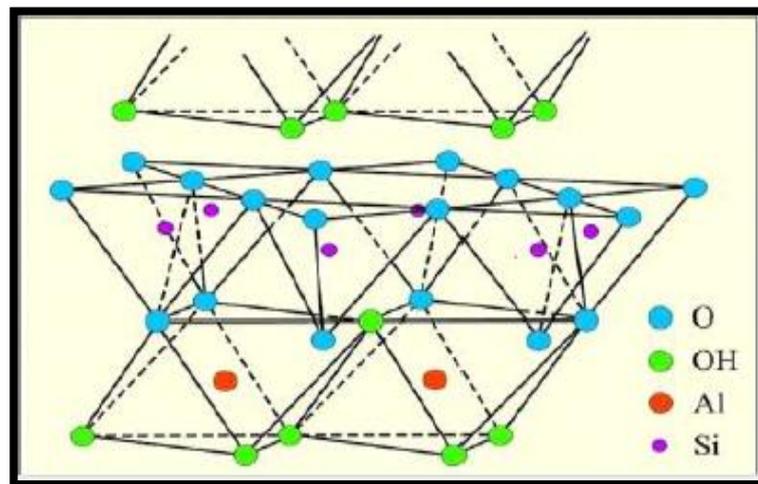
2 $\mu$ m), constituées essentiellement de minéraux à structure en feuillets et présentant une plasticité à l'état humide. Au sens agronomique du terme, une argile est la fraction minérale d'un sol dont les particules ont des dimensions inférieures à 2  $\mu$ m. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant [16].

#### I.4.5.3. Classification des argiles [15]

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimiques et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) varie avec les données structurales.

##### a) Les minéraux argileux 1:1

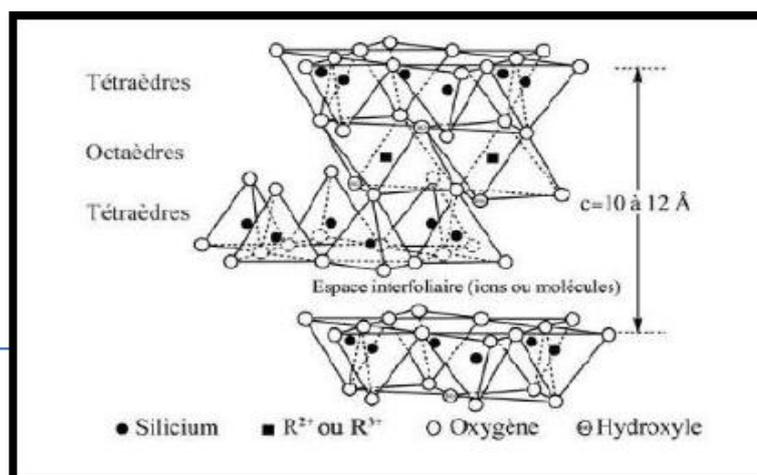
Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O, son épaisseur est d'environ 7 Å (Figure. I.5).



**Figure 1.5 :** Minéral argileux de type 1:1.

##### b) Les minéraux argileux 2:1

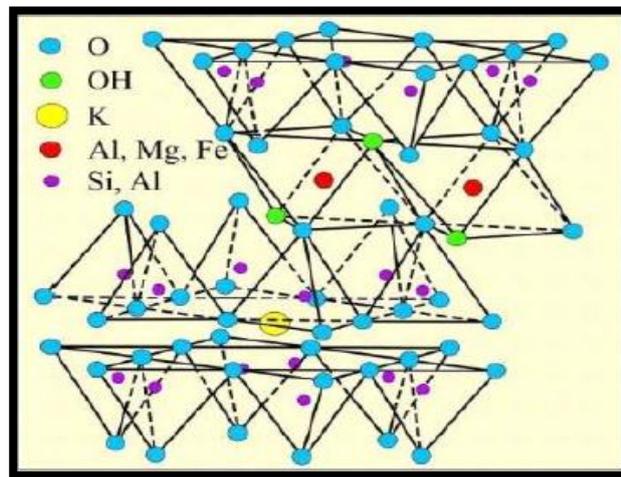
Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T, son épaisseur est d'environ 10 Å (Figure. I.6).



**Figure I.6** : Minéral argileux de type 2:1.

## c) Minéraux argileux 2:1:1

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires, son épaisseur est d'environ 10 Å (Figure. I.7).

**Figure I.7** : Minéraux argileux de type 2:1:1.

## I.4.5.4. Bentonite

D'après Grim et Guven le terme bentonite est utilisé pour n'importe quelle argile prédominée par le groupe des smectites. Elles sont issues de l'altération et de la transformation hydrothermale des cendres et des tufs volcaniques riches en verre entraînant la formation de minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton, Les bentonites contiennent au moins 75% de montmorillonite avec la présence d'autres minéraux qui sont principalement la kaolinite, l'illite, le gypse et les carbonates (Figure I.8) [16]. C'est un matériau argileux de type 2:1.



**Figure I.8** : Image de bentonite.

#### I.4.5.5. Utilisations

Les argiles sont utilisées dans divers domaines pratiques tels que : la céramique, la terre cuite, le ciment, le papier, la raffinerie, la catalyse, l'agriculture, les industries électrique et thermique, matériaux de construction...etc. Une partie des argiles, très pures, permet de rendre la pâte à papier blanche. Dans les peintures, son ajout comme charges minérales conduit à l'obtention de la plasticité souhaitée et la stabilité des suspensions. Dans les fonderies, les argiles sont utilisées pour fabriquer des moules. Leur intégration dans les polymères améliore les propriétés mécaniques (impact) et thermiques (feu) du composite obtenu. En plus, divers types d'argiles (surtout vertes, blanches et rouges) sont utilisés pour leurs propriétés thérapeutiques [16].

### I.4.6. Charbons actifs

#### I.4.6.1. Généralité

Le charbon actif est le premier produit découvert par l'homme lorsqu'il a allumé le premier feu. Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe,...etc.) carbonisées [9].

#### I.4.6.2. Définition

Le charbon actif (CA) également appelé « charbon activé » est un matériau carboné qui peut se présenter sous forme granulaire ou pulvérulente. Il fait partie d'une gamme de substances présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante. Ces qualités lui confèrent un grand pouvoir d'adsorption. Ils sont les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [17].

#### I.4.6.3. Origine du charbon actif [18].

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux d'origine végétale, animale ou minérale.

➤ **Origine végétale**

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la préparation des charbons actifs et sous différentes formes :

- Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne à sucre.
- Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz.
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus.

➤ **Origine animale**

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair.

➤ **Origine minérale**

Les charbons actifs sont obtenus en grande majorité à partir de matériau combustibles comme les houilles, cokes...etc. ou la tourbe.

#### I.4.6.4. Classification de charbon actif

Il existe deux formes de charbon actif : en poudre (CAP) et en grain (CAG).

La plupart du temps le charbon actif en poudre est destiné au traitement des composés en phases gazeuse, et le charbon actif en grain employé dans le traitement de l'eau en mode continu. (Figure I.9)



**Figure I.9 :** Différentes formes de charbon actif.

#### I.4.6.5. Utilisation de charbon actif [9]

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

- 
- Traitement des eaux potables et résiduaires et purification des produits industriels.
  - Elimine les couleurs et les impuretés des produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.
  - Employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
  - Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.
  - Les charbons actifs possèdent une texture idéale pour le développement bactérien.

#### I.4.6.6. Caractéristiques et propriété du charbon actif [19]

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif et de déterminer ses conditions d'utilisation. Ils sont détaillés ci-dessous :

1. Le volume poreux et la taille des pores : Selon la classification IUPAC, les tailles de pores sont réparties en 3 classes: Micropore, Mesopore, Macropore.
2. La surface spécifique : Elle correspond à la surface des poreux. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface.
3. La taille des grains : Elle conditionne la vitesse d'adsorption et la perte de charge à travers le lit.
4. La dureté : Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage.
5. La densité : Plus le charbon activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif.
6. Indice d'iode : La performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores.
7. La teneur en cendres : La teneur en cendres du charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10%.

---

## I.5. COLORANTS

### I.5.1. Généralité

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus.

### I.5.2. Définition

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm).

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration [20].

### I.5.3. Types des colorants [21]

Il existe deux types de colorants : naturels et synthétiques.

#### I.5.3.1. Colorants naturels

Les colorants naturels sont extraits des plantes (bois, racines, grains, fleurs, fruits, etc.) et même dans les corps d'animaux. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau.

#### I.5.3.2. Colorants synthétiques

Les propriétés des colorants synthétiques peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leurs couleurs comparées aux colorants naturels.

### I.5.4. Utilisations des colorants [20]

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. Les colorants ont plusieurs applications, on peut citer entre autres :

- **Industrielles :**
    - ✓ Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport...).
-

- ✓ L'industrie de matières plastiques (pigments).
- ✓ L'imprimerie (encre, papier).
- ✓ L'industrie des cosmétiques et l'industrie agroalimentaire.
- ✓ Diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.
- ✓ L'industrie pharmaceutique.
- ✓ L'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction...

- **Alimentaires :**

L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels, notamment dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans les fruits et légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre.

### **I.5.5. Toxicité des colorants [22]**

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

#### **I.5.5.1. Toxicité sur la santé humaine**

Les colorants synthétiques sont parmi les substances qui représentent des grands risques pour la santé de l'homme. Les colorants de synthèse entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie.

#### **I.5.5.2. Toxicité sur l'environnement**

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, peut provoquer la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. De ce fait, ils peuvent persister longtemps, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore et dans la faune, Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

### **I.5.6. Orange de méthyle**

L'orange de méthyle, autrement appelée l'hélianthine, orangé III ou encore méthyl orange, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide ou d'un milieu basique. Donc l'orange de méthyle est un indicateur de pH fréquemment utilisé dans le titrage en raison de sa variance de couleur claire et distincte à différentes valeurs de

pH. L'orange de méthyle présente une couleur rouge en milieu acide et une couleur jaune en milieu basique (Figure I.10) [23].



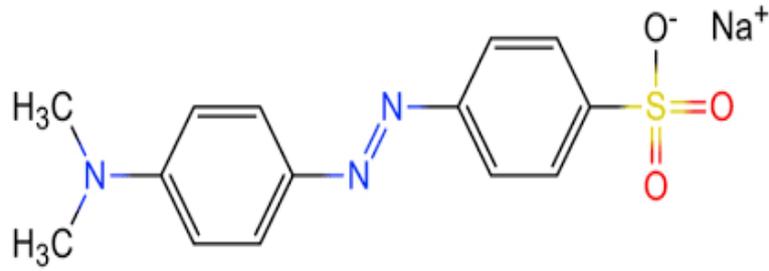
**Figure I.10** : Orange de méthyle en poudre.

#### I.5.6.1. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques de l'orange méthyle sont regroupés dans le tableau I.3 :

**Tableau I.2.** Caractérisation physico-chimique du colorant orange de méthyle [23].

<b>Nom IUPAC</b>	sodium ; 4-[[4-(diméthylamino) phényle] diazenyl] benzenesulfonate
<b>Nom chimique</b>	orange méthyle; Orange III; Gold Orange; Eniamethyl Orange; Hélianthine; méthylorange
<b>Formule moléculaire</b>	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
<b>Masse moléculaire</b>	327,334 g/mol
<b>Point de fusion</b>	>300 °C
<b>Etat physique</b>	Solide (poudre orange-jaune ou balance cristalline)
<b>Solubilité</b>	Soluble dans l'eau et plus soluble dans l'eau chaude (200 mg/L à 25 °C), légèrement soluble dans la pyrimidine, insoluble dans l'éther et l'alcool.
<b><math>\lambda_{max}</math></b>	463 nm
<b>Pka</b>	3,4
<b>La taille de molécule</b>	1.19 nm _ 0.67 nm _ 0.38 nm [24]



**Figure I.13** : Structure d'orange méthyle.

#### I.5.6.2. Toxicité d'orange méthyle

Le chauffage jusqu'à décomposition, l'orange de méthyle dégage des vapeurs toxiques d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre, de monoxyde et dioxyde de carbone. Le méthyl orange est considéré comme une substance toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme et peut provoquer une allergie cutanée [25].

---

**CHAPITRE II****ADSORPTION D'ORANGE METHYLE PAR CHARBON  
ACTIF ET L'ARGILE MODIFIEE****II.1. INTRODUCTION**

Nous avons examiné l'adsorption d'orange méthyle sur le charbon actif et d'argile modifiée. Différents paramètres ont été considérés tels que : étude cinétique, effet de pH, modélisation des isothermes d'adsorption, calcul des erreurs avec différentes formules et étude thermodynamique.

**II.2. MODIFICATION DES MATERIAUX****II.2.1. Mode opératoire**

Le protocole de préparation du charbon actif a été donné dans un travail précédent [1]. Tandis que l'argile brute (AB) a été modifiée par un tensioactif. Une quantité de AB a été mélangée avec le tensioactif un certain temps, sous agitation magnétique et à température donnée. La solution est filtrée et l'échantillon solide lavé par l'eau distillée et séché à l'étuve pendant une nuit.

**II.3. ADSORPTION D'ORANGE METHYLE****II.3.1. Conditions opératoire**

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution d'orange méthyle à différents pH et à la concentration désirée. Le mélange est agité pendant un certain temps. La fluctuation de températures dans le bain est  $\pm 0,5$  K. Par la suite, le mélange est centrifugé. La quantité de méthyle orange (OM) adsorbée est déterminée à l'aide du spectrophotomètre OPTIZEN UV-Vis.

Différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH, temps de contact et de concentration. Le tableau II.1 regroupe l'ensemble des conditions opératoires. La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

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

Où  $C_i$  : Concentration initiale d'OM ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

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

V : Volume de la solution (L).

m : Quantité d'adsorbant (g).

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

$Q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant t ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_t$  : Concentration à l'instant t ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

**Tableau II.1** : conditions opératoires considérées pour le charbon actif et l'argile modifiée.

1 / pH							
Temps de contact (min)		Concentration de l'adsorbant ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentration de l'adsorbant ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH de la solution		Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	
CA	AI	200	1	3	25		
				5			
120	30			7			
				9			
				11			
2 / Cinétique							
Temps de contact (min)		Concentration de l'adsorbant ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentration de l'adsorbant ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH de la solution		Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	
5		200	1	CA	AI	25	
10							
20							
30							
40							
60							
120							
180							
240							
							3
						55	
4 / Isothermes d'adsorption							
Temps de contact (min)		Concentration de l'adsorbant ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentration de l'adsorbant ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH de la solution		Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	
CA	AI	50	1	CA	AI	25	
		100					
		150					
		200					
		300					
		400					
		500					
120	30	600 seulement pour le CA			3	5,8	40
							55
<b>Les adsorbants sont :</b>							
Charbon actif : CA							
Argile modifiée (intercalée): AI							

### II.3.2. Balayage

Un balayage de longueur d'onde est effectué entre 400 et 750 nm, au préalable, afin de déterminer les bandes caractéristiques relatives à l'orange méthyle. Le spectre obtenu est représenté sur la figure II.1.

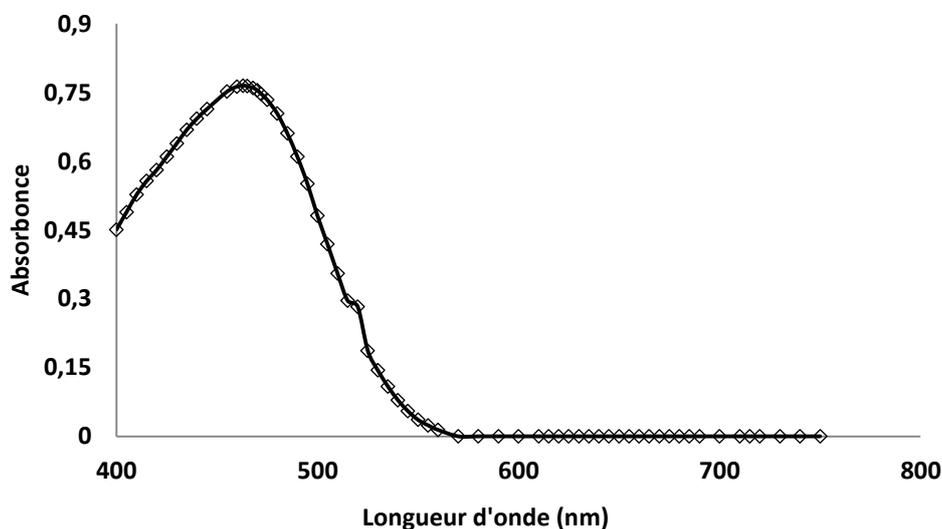


Figure II.1: Spectre d'absorption de l'Orange méthyle.

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible a révélé l'existence d'une bande d'absorption à 463 nm, caractéristique d'orange méthyle.

### II.3.3. Obtention de la courbe d'étalonnage

La détermination de la courbe d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie. L'orange méthyle a été dosé à 463 nm. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 10 ppm avec  $R^2 = 0,996$ . Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure II.2

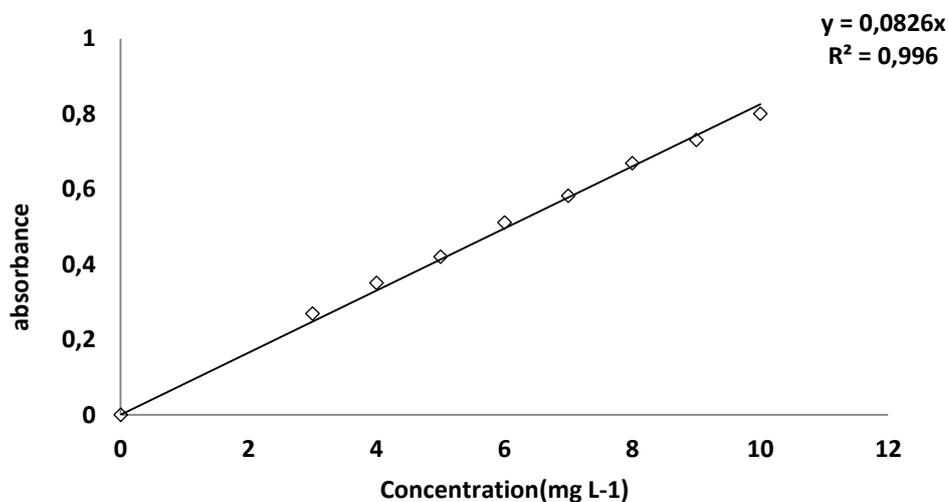
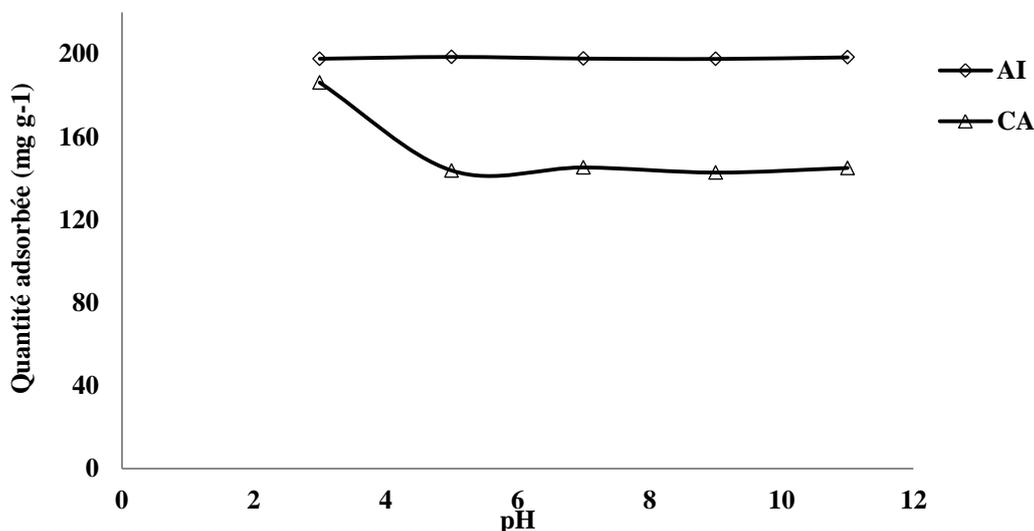


Figure II.2: Courbe d'étalonnage d'orange Méthyle établie à 463 nm.

#### II.4. EFFET DU pH

La figure II.3 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par chaque matériau en fonction du pH de la solution.



**Figure II.3:** Effet du pH sur la fixation d'orange méthyle par charbon actif et l'Argile modifiée.

La figure II.3 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par chaque matériau en fonction du pH de la solution. La capacité de rétention dépend du pH. Elle est maximale pour un pH de 3 pour le charbon actif et 5,8 pour l'argile modifiée.

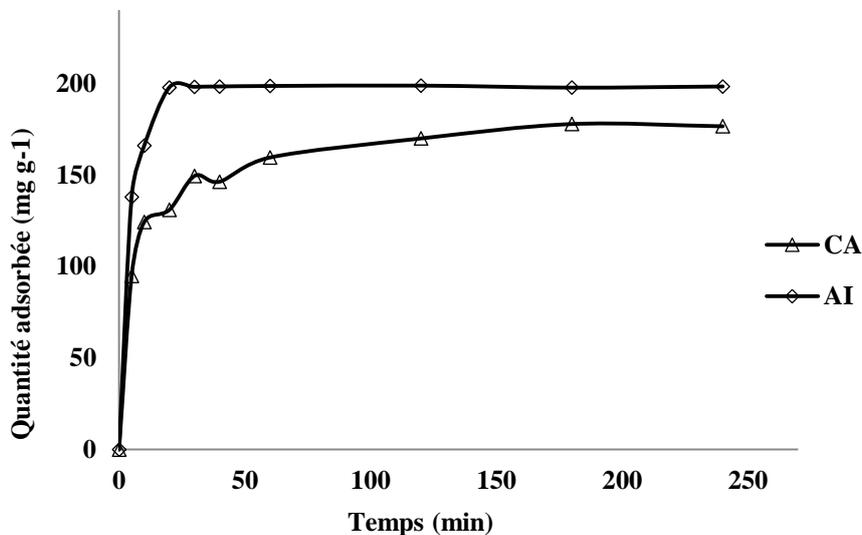
Pour l'argile intercalée, l'adsorption d'OM est principalement attribuée à l'attraction électrostatique entre les groupes sulfates d'OM et la charge positive du tensioactif, et donc les efficacités d'élimination sont restées stable sur la plupart des valeurs de pH étudiées.

Dans le cas du charbon actif la capacité d'adsorption est meilleure pour un pH=3. Dans le milieu acide, les groupes amine tertiaire d'OM ( $pK_a = 3,46$ ) ont été protonés avec des charges positives; de sorte que des interactions intermoléculaires peuvent se former entre les groupes amines protonés et les groupes sulfates du colorant orange de méthyle, ce qui augmente encore la capacité d'adsorption [2]. Tijani et al. [3], ont trouvé qu'un pH=2 est meilleur pour l'adsorption d'OM par une zéolithe modifiée.

#### II.5. CINETIQUE D'ADSORPTION

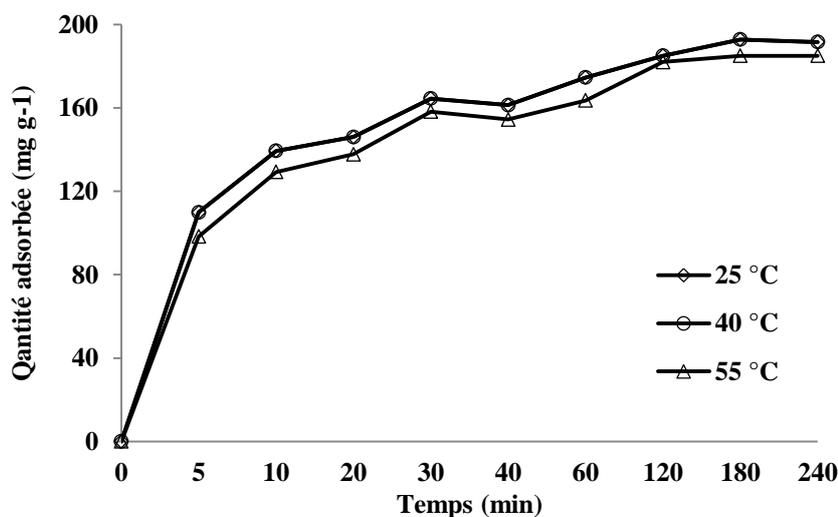
L'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption, la cinétique d'adsorption.

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure II.4.

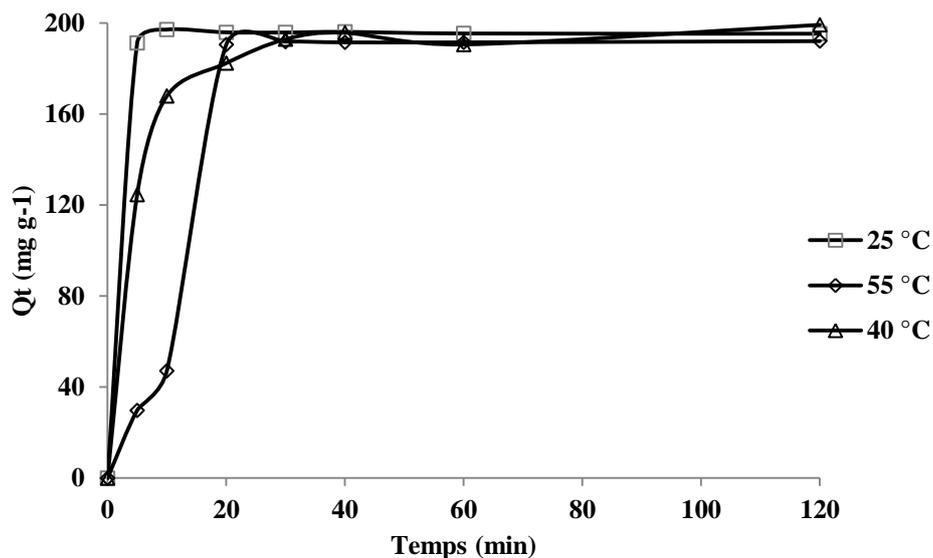


**Figure II.4:** Evolution de la quantité adsorbée d'OM par le charbon actif et l'argile modifiée en fonction du temps à 25 °C.

L'adsorption d'OM est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint après 30 et 120 min de contact, pour CA et AI, respectivement. Au-delà la variation n'est plus significative. Zahrah Alhalili [4] est montré que 2 h, est suffisante pour atteindre l'équilibre, le cas d'élimination d'OM par une nanoparticule d'oxyde de cuivre CuO. L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption est représenté sur la figure II.5 et II.6.



**Figure II.5:** Evolution de la quantité adsorbée d'Orange méthyle par le charbon actif en fonction du temps et la température.



**Figure II.6:** Evolution de la quantité adsorbée d'Orange méthyle par l'Argiles modifiée en fonction du temps et la température.

On remarque que la capacité de rétention d'orange méthyle n'est pas influencée par la température le cas du charbon actif. Mais dans le cas de l'argile modifiée la cinétique est plus rapide à basse température.

### II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [5] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant  $t$ , soit:

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

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

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

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

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

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

$t$ : temps de contact (min);

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\log (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps est une droite de pente  $- k_1/2,303$ . Les paramètres de linéarisation sont regroupés dans le tableau II.2

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

Adsorbants	Modèle de pseudo-premier ordre					
	T (°C)	Concentration de l'adsorbat (mg L <sup>-1</sup> )	Q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CA	25	200	192,85	72,76	0,032	0,927
	40		192,85	72,76	0,032	0,927
	55		185,00	73,63	0,025	0,856
AI	20	200	196,54	112,75	0,125	1,000
	40		196,54	106,63	0,057	0,980
	55		196,54	14,07	0,031	0,228

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats (Tableau II.2), car une différence entre les valeurs de la quantité adsorbée calculée et expérimentale confirme la non validité de ce modèle (Figure II.7 et II.8).

### II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [6] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation :

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

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

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

Où  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>)

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

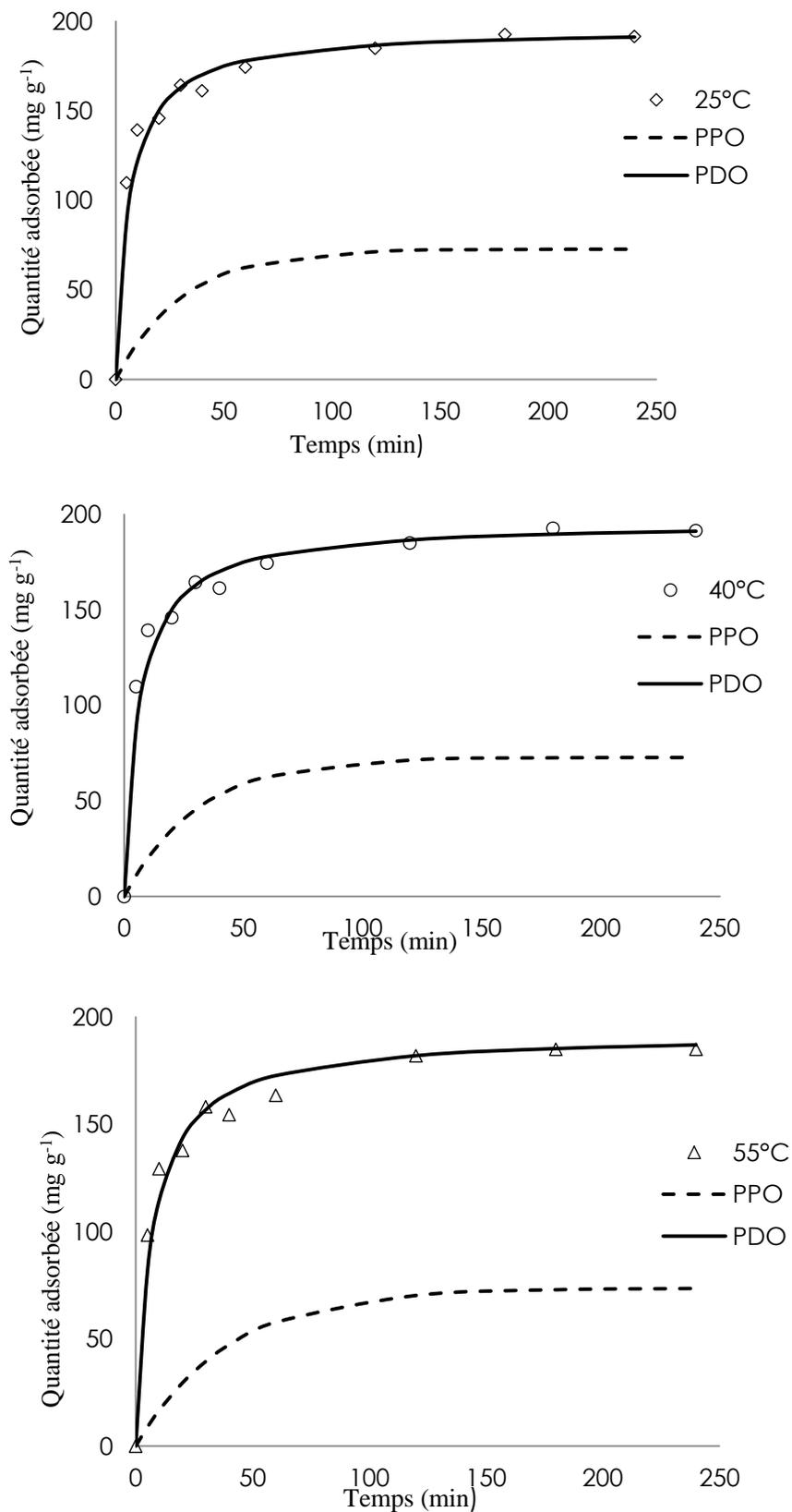
$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.6})$$

$h$ ,  $Q_e$  et  $k_2$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $t / Q_t$  en fonction de  $t$ , Les paramètres sont présentés dans le tableau II.3

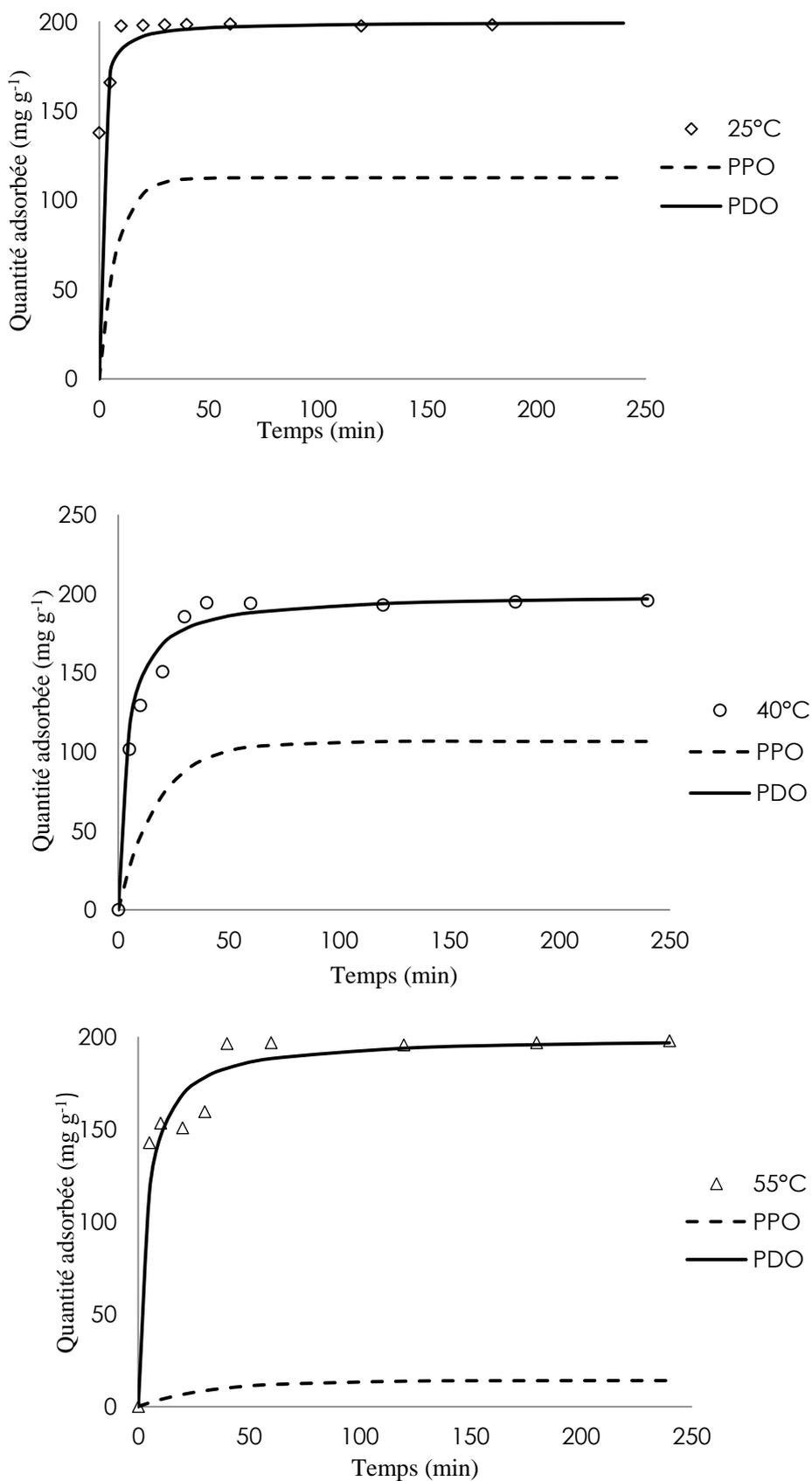
**Tableau II.3:** Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre						
	T °C	Ci (mg L <sup>-1</sup> )	Q <sub>eexp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	H (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> in <sup>-1</sup> )(10 <sup>-4</sup> )	R <sup>2</sup>
CA	25	200	192,85	196,07	32,154	8,3	0,999
	40		192,85	196,07	32,154	8,3	0,999
	55		185,00	192,30	28,248	7,6	0,999
AI	25	200	196,54	200	238,095	59,5	0,999
	40		196,54	200	52,910	13,2	0,999
	55		196,54	200	54,347	13,5	0,999

Les résultats montrent que le modèle de pseudo deuxième ordre s'applique car R<sup>2</sup> est 0,99, pour l'argile intercalée et charbon actif. Ahmed et al. [7] ont également constaté que le modèle s'applique pour le cas d'adsorption d'OM par oxyde de magnésium. Les figures (Figure II.7 et II.8) montrent la cinétique d'adsorption expérimentale et théorique d'après le modèle pseudo premier ordre et deuxième ordre, à différentes températures et pour les deux matériaux.



**Figure II.7:** Modélisation cinétique de charbon actif utilisant le pseudo-premier ordre et le pseudo-second-ordre.



**Figure II.8:** Modélisation cinétique d'Argile modifiée utilisant le pseudo-premier ordre et le pseudo-second-ordre.

### II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

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

- 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 les pores, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption des molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [8] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat ( $Q_t$ ) varie linéairement avec  $t^{1/2}$ , selon l'équation:

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

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

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

Les tracés de la courbe:  $Q_t = f(t^{1/2})$  ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre: la diffusion

intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire,  $k_{id}$ , l'ordonnée à l'origine,  $l$ , représentant l'épaisseur de la couche limite.

**Tableau II.4:** Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire					
	T (°C)	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	Q <sub>eexp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>id</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	l (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CA	25	200	192,85	5,121	128,52	0,920
	40		192,85	5,121	128,52	0,920
	55		185,00	5,403	118,83	0,909
AI	25	200	196,54	0,280	196,56	0,992
	40		196,54	23,938	47,14	0,923
	55		196,54	24,187	37,82	0,856

Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau II.4 sont globalement  $\geq 0,90$ . Ces résultats confirment bien la diffusion intra-particulaire. Aichour et al. [9] ont trouvé la même évolution pour le cas de l'élimination d'OM par un biocharbon.

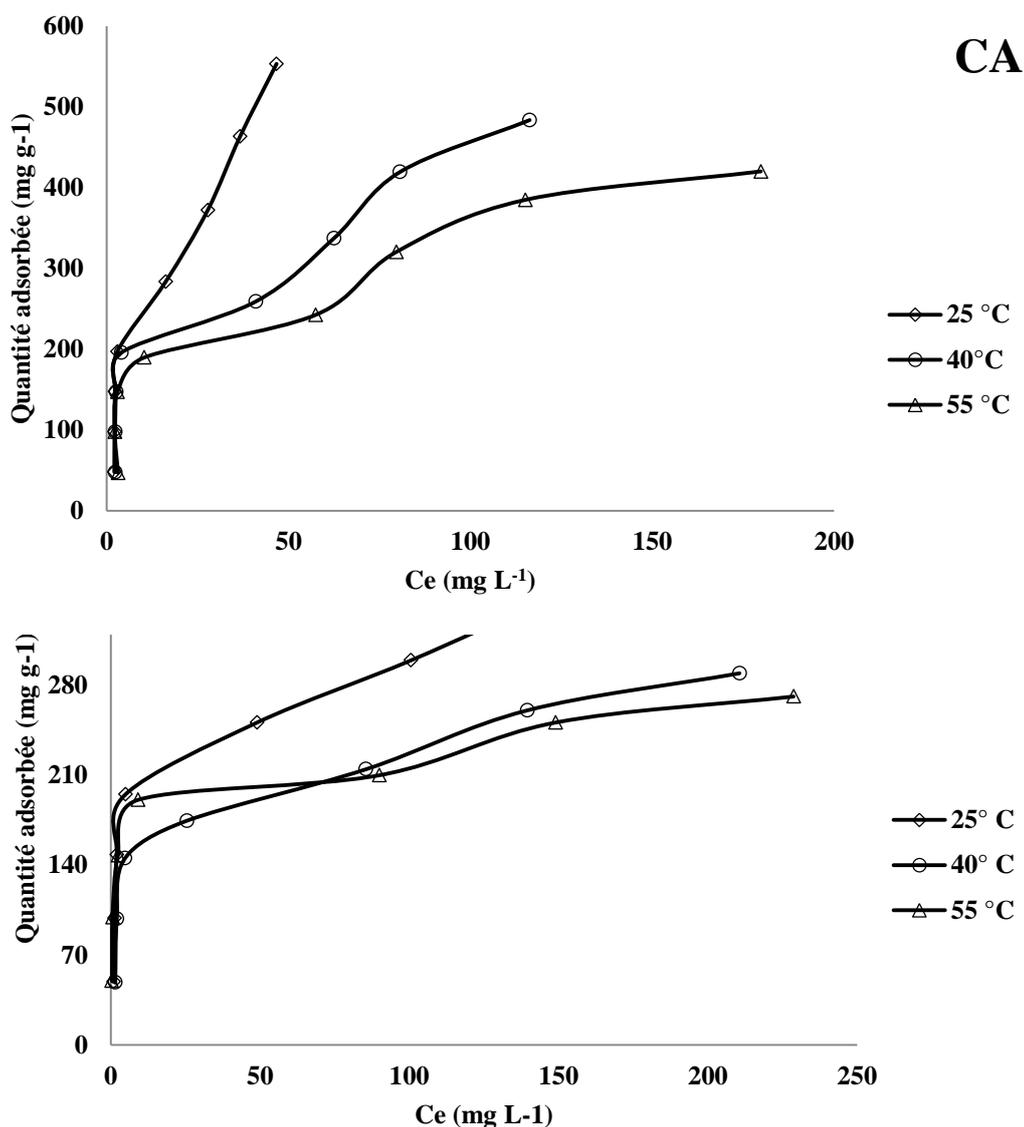
## II.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption d'orange méthyle, à 25, 40 et 55 °C, par le charbon actif et l'argile modifiée, sont représentées sur la figures II.9, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  (mg g<sup>-1</sup>), en fonction de la quantité de OM restante en solution à l'équilibre,  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>).

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente ; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. A titre d'exemple, CA adsorbe 553 et

420 mg g<sup>-1</sup> à 25 et 55 °C, respectivement. Une température basse favorise considérablement l'efficacité de nos adsorbants.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [10] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type H.



**Figure II. 9:** Isothermes d'adsorption de charbon actif et l'Argile modifiée respectivement à différentes températures.

## II.7. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité d'orange méthyle adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative aux CA et AI, mesurée à 25 °C, est représentée sur la figure II.10. Nous remarquons que CA présente la plus grande affinité, tandis que l'argile modifiée manifeste la plus petite capacité de fixation.

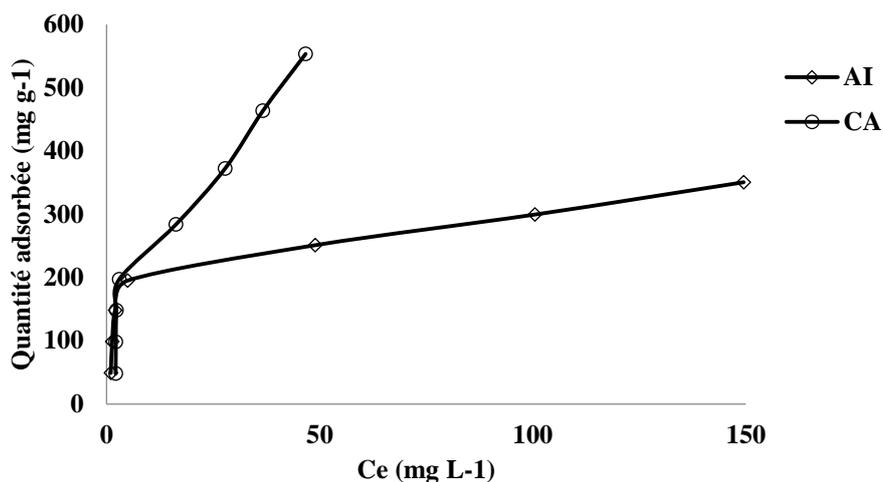


Figure II.10 : Affinité d'adsorption d'OM par le charbon actif et l'argile modifiée à 25 °C.

## II.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

### II.8.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

### II.8.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir [11], considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption mono moléculaire, la formule générale suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.8})$$

Avec:

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ;

$Q_m$  : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ;

$C_e$  : Concentration à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ;

$K_L$  : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

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

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{II.9})$$

Si l'équation II.9 est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées  $C_e/Q_e = f(C_e)$  une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot K_L$ . Les principaux résultats figurent dans le tableau II.5.

**Tableau II.5:** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir

Echantillons	T (°C)	$Q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$
CA	25	666,67	0,063	0,846
	40	500,00	0,061	0,925
	55	434,70	0,051	0,955
AI	25	344,82	0,150	0,984
	40	294,11	0,086	0,984
	55	263,15	0,195	0,989

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis des données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination,  $R^2$ .

On remarque que le modèle de Langmuir décrit la majorité des isothermes expérimentales, car les coefficients de détermination,  $R^2$ , sont globalement  $\geq 0,93$ .

### II.8.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich [12] considère qu'il y a différents types des sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(II.10)}$$

Avec:

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ;

$C_e$  : Concentration à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ;

$K_F$  : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption ( $\text{L g}^{-1}$ ) ;

$n$  : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption ;

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

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  est 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.6.

**Tableau II.6:** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillons	T (°C)	$K_F$	N	$R^2$
CA	25	65,814	1,840	0,809
	40	69,151	2,507	0,788
	55	63,104	2,718	0,793
AI	25	86,178	3,463	0,799
	40	66,849	3,570	0,849
	55	95,433	4,904	0,851

D'après le tableau II.6, le modèle de Freundlich ne décrit pas les isothermes expérimentales, car les coefficients de détermination sont faibles.

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

Le modèle DRK [13] est utilisé pour représenter l'interaction entre l'adsorbé et la surface de l'adsorbant selon l'équation suivante:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II.11})$$

Dont :

$Q_e$ : quantité adsorbée (mol/g) ;

$\beta$ : constante reliée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ) ;

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

$\varepsilon$ : Potentiel Polanyi (kJ/mol) ;

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

(II.12)

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

T: température adsorbée (K) ;

Alors l'énergie E (kJ/mol) :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{II.13})$$

**Tableau II.7:** Paramètres du modèle de Dubinin-Radushkevick--Kaganer

ADSORBANT	T (°C)	$\beta$	$Q_m$	E (kJ/mol)	$R^2$
CA	25	$2.10^{-6}$	425,81	0,500	0,851
	40	$2.10^{-6}$	369,03	0,500	0,843
	55	$2.10^{-6}$	287,66	0,500	0,612
AI	25	$6.10^{-7}$	277,16	0,913	0,954
	40	$9.10^{-7}$	233,02	0,745	0,910
	55	$9.10^{-8}$	210,60	0,236	0,908

L'isotherme de DRK est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. La valeur de l'énergie apparente calculée dans le modèle DKR aide également à prédire la nature du processus d'adsorption, c'est-à-dire adsorption physique ou chimisorption. Les résultats indiquent que le modèle décrit les isothermes d'adsorption pour AI car  $R^2 \geq 0,91$ . Mais le modèle ne convient pas pour CA.

### II.8.5. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [14] utilisé possède l'avantage de pouvoir représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues et permet d'accéder à la variation de l'énergie d'adsorption. La principale hypothèse est que le terme d'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption sur la surface du matériau. Cette baisse de l'affinité est liée aux interactions entre molécules si la surface de l'adsorbant est uniforme, dans le cas d'une surface non uniforme, ces interactions entre molécules peuvent se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface.

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

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

$R=8.314 \text{ J/mol K}$  ;

$T$ =Température absolue (K) ;

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

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

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

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

Le tracé de  $Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permet la détermination de  $B$  et  $K$  à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement. Les paramètres sont regroupés dans le tableau II.8.

**Tableau II.8:** Paramètres du Modèle du Temkin

Echantillon	T (°C)	B	K	R <sup>2</sup>
CA	25	19,887	1,039	0,915
	40	31,137	1,392	0,891
	55	38,420	1,324	0,907
AI	25	50,446	5,731	0,939
	40	63,711	3,853	0,946
	55	94,890	41,851	0,951

On remarque que le modèle de Temkin s'applique globalement pour l'ensemble des isothermes, avec un coefficient de détermination supérieur ou égal 0,90.

#### II.8.6. Calcul des erreurs

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

Six expressions d'erreur, **RMSE** [15],  $\chi^2$  [16], **SSE** [17], **ARE** [18], **SAE** [19], et **ERM** ont été adoptées pour résoudre les équations de l'isotherme en minimisant les erreurs entre les données théoriques de  $Q_e$  calculées à partir des équations et les données expérimentales. Les tableaux II.9 et II.10, regroupent les résultats trouvés.

**Tableau II.9:** Valeurs des erreurs pour le charbon actif.

<b>Erreur</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Langmuir</b>	<b>Freundlich</b>	<b>Temkin</b>	<b>DRK</b>
<b>ARE</b>	25	2,16	1,98	2,20	2,23
	40	2,36	2,08	2,24	2,04
	55	2,16	1,99	2,16	3,17
<b>X<sup>2</sup></b>	25	162,58	100,45	92,36	158,04
	40	240,32	101,94	90,01	129,37
	55	227,40	73,29	76,64	270,43
<b>RMSE</b>	25	52,88	39,14	49,04	73,25
	40	63,07	41,28	49,91	63,87
	55	50,90	33,47	38,45	73,63
<b>SSE</b>	25	22374,68	12260,07	19242,51	42928,78
	40	31823,35	13635,28	18367,30	32636,74
	55	20733,31	8962,44	11827,64	43382,78
<b>ERM</b>	25	0,27	0,24	0,27	0,27
	40	0,29	0,26	0,28	0,25
	55	0,27	0,24	0,27	0,39
<b>SAE</b>	25	367,77	245,85	346,67	493,44
	40	430,21	281,75	341,30	413,49
	55	344,47	225,64	260,95	535,98

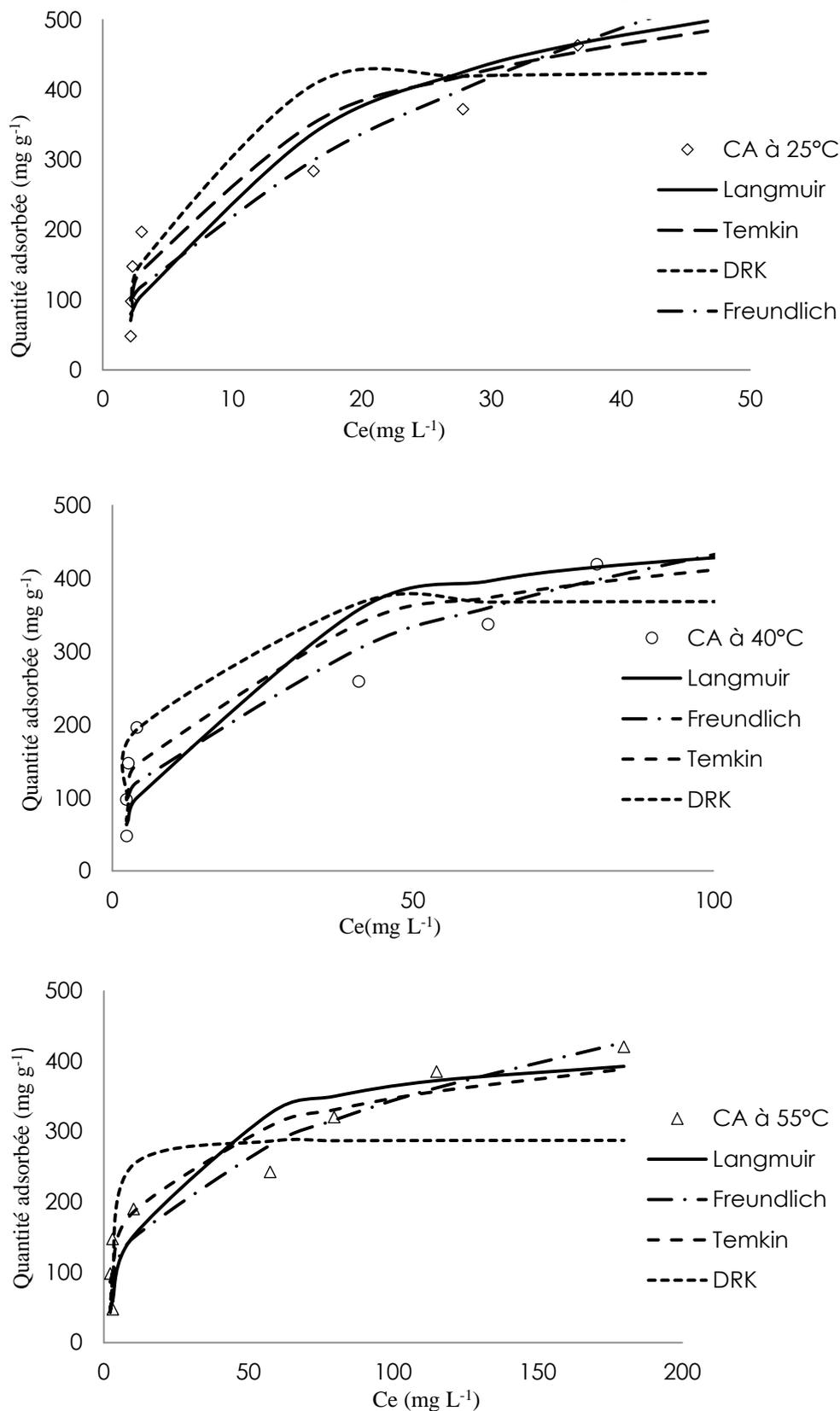
On remarque que le cas du modèle DRK, les valeurs de l'erreur calculée par les différentes expressions présente globalement la plus grande valeur comparant avec les autres modèles (Tableau II.9). Par contre le modèle de Freundlich présente les plus faibles valeurs des erreurs. Bien que le modèle de Langmuir et Temkin ont des valeurs de  $R^2$  supérieurs par rapport au modèle de Freundlich.

**Tableau II.10** : Valeurs des erreurs pour l'Argile modifiée

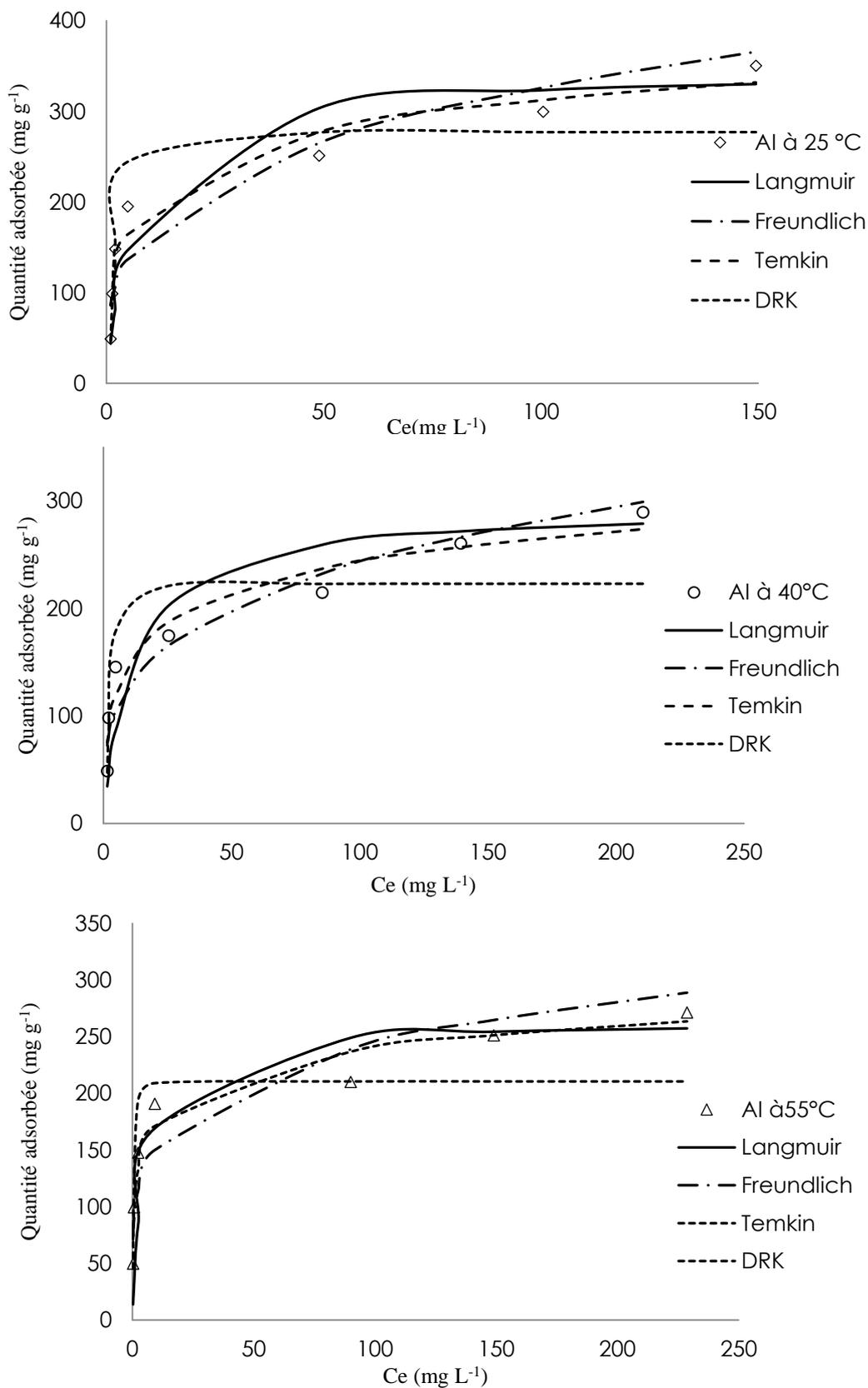
<b>Erreurs</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Langmuir</b>	<b>Freundlich</b>	<b>Temkin</b>	<b>DRK</b>
<b>ARE</b>	25	1,55	1,58	1,31	0,81
	40	1,69	1,19	1,06	1,07
	55	2,23	1,31	0,85	1,00
<b>X<sup>2</sup></b>	25	115,44	62,09	32,12	35,14
	40	124,26	31,98	19,94	44,74
	55	332,27	35,98	14,02	39,82
<b>RMSE</b>	25	42,10	33,34	24,72	36,10
	40	37,05	21,57	18,43	36,55
	55	42,34	26,36	16,39	33,82
<b>SSE</b>	25	12408,99	7782,45	4279,72	9126,35
	40	9609,19	3258,53	2378,98	9354,36
	55	12551,19	4864,77	1880,47	8007,00
<b>ERM</b>	25	0,22	0,22	0,18	0,11
	40	0,24	0,17	0,15	0,15
	55	0,31	0,18	0,12	0,14
<b>SAE</b>	25	258,12	199,24	154,59	187,37
	40	221,44	127,51	118,46	207,20
	55	248,33	171,64	96,93	183,11

Le cas de l'argile modifiée, les modèles de Temkin et langmuir présentent les plus faibles valeurs des erreurs par rapport aux autres modèles. Les valeurs sont en accord avec les  $R^2$  calculés.

Les isothermes expérimentales et théoriques d'après les modèles de Langmuir, Freundlich, DRK et Temkin, pour les deux matériaux, à différentes températures sont représentées sur les figures II.11 et II.12.



**Figure II. 11:** Isothermes d'adsorption expérimentales (■●▲) et théorique par différents modèles, à 25, 40 et 55 °C par Charbon actif.



**Figure II. 12 :** Isothermes d'adsorption expérimentales (■●▲) et théorique par différents modèles, à 25, 40 et 55 °C par argile intercalée.

## II.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.11 compare la quantité maximale adsorbée par CA et AI avec d'autres adsorbants. On remarque nos adsorbants présentent une capacité d'adsorption supérieure par rapport à la majorité des matériaux utilisés.

**Tableau II.11:** Capacités de fixation d'OM par différents adsorbants reportées dans la bibliographie.

Adsorbant	Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	References
Zéolithe imidazole framwork-8	5,22	[20]
Zéolithe modifiée	8,33	[21]
Oxyde de graphene	16,83	[22]
Charbon nano poreux de Forme hexagonal	18,08	[23]
Carboxyméthyle cellulose	39,47	[24]
Chitosan	57,37	[25]
Cadmium Zéolithe imidazole framwork	93,24	[3]
Nano composites de silice	221,73	[26]
Mg LDH intercalé e nitrate	583,00	[27]
<b>Charbon actif</b>	<b>184,98</b>	<b>Cette étude</b>
<b>Argile intercalée</b>	<b>198,12</b>	<b>Cette étude</b>

## II.10. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ , de l'enthalpie,  $\Delta H$ , et de l'entropie,  $\Delta S$ , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff [28]:

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

Où

$K_d$ : Coefficient de distribution ;

$\Delta H$ : Enthalpie (Joule mole<sup>-1</sup>) ;

$\Delta S$ : Entropie (Joule mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) ;

T: Température absolue (K) ;

R: Constante des gaz parfaits (8,32 Joule mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) ;

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

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

Le tracé linéaire est obtenu en portant  $\ln K_d$  en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard,  $\Delta H$ , et l'entropie standard,  $\Delta S$ , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ :

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

Le tableau II.12 : Regroupe les grandeurs thermodynamiques, déterminées dans le cas du charbon actif et de l'argile modifiée.

**Tableau II.12:** Grandeurs thermodynamiques

Echantillons	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ mole <sup>-1</sup> )		
				25 °C	40 °C	55 °C
CA	200	-34,392	-0,079	-10,660	-9,466	-8,271
	400	-32,128	-0,874	-6,058	-4,747	-3,433
AI	200	-18,616	-0,356	-8,001	-7,467	-6,933
	400	-15,586	-0,436	-2,573	-1,918	-1,263

Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ mole<sup>-1</sup>, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle 80-400 kJ mole<sup>-1</sup>.

Les valeurs négatives de l'énergie libre,  $\Delta G$ , impliquent la spontanéité du processus. L'énergie libre augmente avec la température qui signifie que le processus devient moins

spontané avec l'augmentation de température. Les résultats sont en accord avec l'isotherme d'adsorption.

Les valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont négatives. Elles montrent également la nature exothermique du processus d'adsorption. La fixation de OM sur la surface des matériaux aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant ordonné ( $\Delta S < 0$ ). Nguyen et al. [29], ont abouti à la même évolution dans le cas d'adsorption d'OM par un matériau organique Framework.

## II.11. CONCLUSION

Dans ce chapitre on a étudié l'adsorption d'orange méthyle par une argile modifiée et charbon actif. L'effet du pH a montré qu'un pH de 3 est meilleur pour l'adsorption d'OM par le charbon actif. Mais la variation du de pH n'influe pas sur la capacité d'adsorption d'OM par l'argile modifiée. L'étude cinétique révèle l'application du modèle pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption montrent que l'augmentation de la température diminue la capacité d'adsorption. La modélisation a montré l'application de modèles de Langmuir et Temkin. Les grandeurs thermodynamiques indiquent que le processus devient moins spontané avec l'augmentation de température.

---

**REFERENCES**

- [1] Z. BAHNES, Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif, Thèse de doctorat en sciences, Université de Mostaganem, Algérie, 2018.
- [2] J. Pan , L. Zhou , H. Chen, X. Liu, C. Hong, D. Chen, B. Pan, Mechanistically understanding adsorption of methyl orange, indigo carmine, and methylene blue onto ionic/nonionic polystyrene adsorbents, *Journal of Hazardous Materials* 418, 126300, 2021.
- [3] B. B. Mohammed, H. Lgaz, A. A. Alrashdi, K. Yamni, N. Tijani, Y. Dehmani, H. El Hamdani, Ill-M. Chung, Insights into methyl orange adsorption behavior on a cadmium zeolitic-imidazolate framework Cd-ZIF- 8: A joint experimental and theoretical study *Arabian Journal of Chemistry*14, 102897, 2021.
- [4] Zahrah Alhalili, Green synthesis of copper oxide nanoparticles CuO NPs from Eucalyptus Globoulus leaf extract: Adsorption and design of experiments, *Arabian Journal of Chemistry*, 15, 103739, 2022.
- [5] S. Lagergren, About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances., K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl., 24, 1–39, 1898.
- [6] G. Ho, Y. S. McKay, Pseudo-second order model for sorption process, *Process Biochem.*, 34. 451–465, 1999.
- [7] S. Ahmed, H. Ur Rehman, Z. Ali, A. Qadeer, A. Haseeb, Z. Ajmal, Solvent assisted synthesis of hierarchical magnesium oxide flowers for adsorption of phosphate and methyl orange: Kinetic, isotherm, thermodynamic and removal mechanism, *Surfaces and Interfaces* 23, 100953, 2021.
- [8] J. C. Weber Jr., W.J. and Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution., *J. Sanit. Eng. Div.*, 89, 31–59, 1963.
- [9] A. Aichour, H. Zaghouane-Boudiaf, H. D. Khodja, Highly removal of anionic dye from aqueous medium using a promising biochar derived from date palm petioles: characterization, adsorption properties and reuse studies, *Arabian Journal of Chemistry*, 15, 103542, 2022.
- [10] D. Giles, C. H. Macewan, T. H. Nakhwa, S. N. Smith, Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids, *Chem. Soc.* 93, 3973, 1960.
- [11] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403, 1918.

- [12] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57, 385–470, 1907.
- [13] L. V. R. M.M. Dubinin, The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Dokl. Akad. Nauk Sssr*, 55, 327–329, 1947.
- [14] 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, 296–332, 1941.
- [15] J.S. Armsytrong, F. Collopy, Error measures for generalizing about forecasting methods: Empirical comparisons, *International Journal of Forecasting* 8, 69-80, 1992.
- [16] Y.S. HO, Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon* 42, 2113-2130, 2004.
- [17] K.H. Choy. Equilibrium sorption studies of acid dyes on activated carbon [Thesis (M.Phil.)]: Hong Kong University of Science and Technology, 1999.
- [18] A. Kapoor, R. YANG, Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents, *Gas Sep. Purif.* 3,187-192. 1989.
- [19] J. Porter, G. MckaY, K. Choy, The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single-and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory, *Chem. Eng. Sci.* 54, 5863-5885, 1999.
- [20] X. Zhang, L. Qian, S. Yang, Y. Peng, B. Xiong, J. Li, P. Fang, C. He, Comparative studies of methyl orange adsorption in various metal-organic frameworks by nitrogen adsorption and positron annihilation lifetime spectroscopy. *Microporous Mesoporous Mater.* 296, 109993, 2020.
- [21] Y. Yang, J. Yang, Y. Du, C. Li, K. Wei, J. Lu, W.Chen, L. Yang, Preparation and characterization of cationic watersoluble pillar(5)arene-modified zeolite for adsorption of methyl orange. *ACS Omega* 4,17741–17751, 2019
- [22] D. Robati, B. Mirza, M. Rajabi, O. Moradi, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase. *Chem. Eng. J.* 284, 687 697,2016.
- [23] S. Kundu, I, H, Chowdhury, M.K. Naskar, Synthesis of hexagonal shaped nanoporous carbon for efficient adsorption of methyl orange dye. *J. Mol. Liq.* 234, 417–423, 2017.
- [24] J. Yu, X. Zhang, D. Wang, P. Li, Adsorption of methyl orange dye onto biochar adsorbent prepared from chicken manure. *Water Sci. Technol.* 77, 1303–1312,2018.

- [25] N. Tahari, L. Pedrode Hoyos-Martinez, L. Nagore, N. Houwaida, M. Abdelrrabba, S. Ayadi, J. Labidi, Préparation of chitosan/Tannin and montmorillonite films as adsorbents for Methyl orange dyes removal, International Journal of Biological Macromolecules, 210, 94-106, 2020.
- [26] W. Bohui, J. Yongjian, Z. Fengyang, L. Materials Synthesis of mussel-inspired silica nanocomposites for efficient removal of methyl orange, 13183, 2022.
- [27] B.S. Yadav, S. Dasgupta, Effect of time, pH, and temperature on kinetic for adsorption of K.J KJKmethyl orange dye into the modified nitrate intercalated Mg Al LDH adsorbent, Inorganic Chemistry Communications, 137, 109203, 2022.
- [28] X. Y. Huang, H. T. Bu, G. B. Jiang and M. H. Zeng, Cross-linked succinyl chitosan as an adsorbent for the removal of Methylene Blue from aqueous solution, Int. J. Biol. Macromol., 49, 643, 2011.
- [29] L. H. T. Nguyen, H. T. T. Nguyen, B. Q.G. Le, M.-H. D. Dang, T. T. T. Nguyen, N. X. D. Mai, T. L. H. Doan, Microwave-assisted solvothermal synthesis of defective zirconium-organic framework as a recyclable nano-adsorbent with superior adsorption capacity for efficient removal of toxic organic dyes, Colloid and Interface Science Communications 46, 100511, 2022.

### CONCLUSION GENERALE

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

L'étude de l'influence de pH a montré qu'un pH de 3 est meilleur pour le charbon actif. Ainsi que la variation de pH n'influe pas sur la capacité d'adsorption pour l'argile intercalée. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est 30 et 120 min, pour l'argile modifiée et charbon actif, respectivement. Le modèle de pseudo-second ordre décrit la cinétique d'adsorption avec la contribution de la diffusion externe.

Les isothermes d'adsorption sont de type H. La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de température quel que soit le matériau. L'affinité d'adsorption a montré que le charbon actif a une capacité d'adsorption plus grande que l'argile intercalée.

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

Les grandeurs thermodynamiques montrent que les valeurs de l'énergie libre,  $\Delta G$ , sont négatives pour les deux matériaux ceci implique que le processus est spontané. Le processus devient moins spontané avec l'augmentation de température. Ces résultats sont en accord avec les isothermes d'adsorption.

Les valeurs négatives de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  montrent la nature exothermique du processus d'adsorption. La fixation d'orange méthyle sur la surface des matériaux aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant ordonné.

## CONCLUSION GENERALE

---