



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

**ADSORPTION D'UN COLORANT ANIONIQUE PAR UNE
ARGILE MODIFIEE**

Présenté par

- 1- MECHEHOUD Khedidja
- 2- DJEMIL PACHA Fatima Zohra

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

Présidente :	BENALIOUA Bahia	M.C.B	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BELHOUARI Houria	M.A.A	Université de Mostaganem
Encadrante :	BESSAHA Fatiha	M.C.A	Université de Mostaganem
Co-Encadrante :	BESSAHA Gania	Doctorante	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021-2022

Remerciements

Nous remercions Allah le tout-puissant de nous avoir le courage, la volonté et patience de mener à terme ce présent travail.

Tout d'abord nous souhaitons avant tout remercier notre encadrante BESSAHA Fatîha, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Nous exprimons nos sincères remerciements à madame BENALIOUA Bahía Maître de conférences A à l'université de Mostaganem d'avoir accepté de présider le jury de ce travail. Nous remercions également Madame BELHOUARI Houria Maître-assistant A à l'université de Mostaganem d'avoir accepté d'examiner le travail.

Enfin, nous tenons à témoigner nos sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de notre stage de fin d'études et à l'élaboration de ce modeste travail.

Un remerciement très spécial à nos parents
Merci pour tous ce que vous avez faits pour nous.

DEDICACES

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier
comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me
guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force
pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.
que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes très chers frères *Adel* et *Abd EL-Djalil* et mes belles sœurs

Insaf et *Hala*.

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment,
puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout
réussite.

MECHEHOUD Khadidja.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour ;

A celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoirs, à la source d'amour Incessible ;

à la mère des sentiments fragiles qui m'a bénie par ces prières

Ma mère

A mon support dans ma vie, qui m'a appris m'a supporté et ma dirigé vers la gloire

Mon père

A mes chères sœurs *Soumia, Fairouz et Ikram*

Pour leur soutien moral et leurs aides et supports dans les moments difficiles

A ma chère grande mère

A mes grands-pères

A mes meilleures amies

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment,

puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout

réussite.

DJEMIL PACHA Fatima Zohra

ملخص :

تبحث الدراسة الواردة في هذا العمل في ادمصاص الحمض الأحمر 114 بواسطة الطين الخام والمعدل و قد أوضحت النتائج أن زمن التوازن لادمصاص الحمض الأحمر 114 بواسطة الطين الخام هو 60 دقيقة وبالطين المعدل هو 30 دقيقة. تكون قدرات الادمصاص أفضل عند درجة حموضة = 5. تتبع حركية الادمصاص للصبغة بواسطة الطين الخام نموذج الرتبة الأولى الزائف وبواسطة الصلصال المعدل يتبع نموذج الرتبة الثانية الزائفة ، يتم وصف متساوي الامتزاز بشكل جيد للغاية بواسطة نموذج Langmuir غير الخطي ، تكون متساوي الادمصاص مواتية عند درجة حرارة عالية. تشير الكميات الديناميكية الحرارية إلى أن العملية تصبح تلقائية مع زيادة درجة الحرارة. تبلغ سعة الادمصاص القصوى للطين المعدل 477.66 مجم جم⁻¹

الكلمات المفتاحية : الطين؛ التغيير ؛ الادمصاص؛ الحمض الأحمر 114

ABSTRACT :

The study reported in this work examines the adsorption of 114 acid red by crude and modified clay. The results show that the equilibrium time of adsorption of the acid red 114 by the crude clay is 60 minutes and by the modified clay is 30 minutes. Adsorption capacity is better at pH=5. Dye adsorption kinetics by raw clay follows the first-order pseudo-model and modified clay follows the second-order pseudo-model. The adsorption isotherm is very well described by the non-linear Langmuir model. The adsorption isotherm is favorable at high temperature. Thermodynamic quantities indicate that the process becomes spontaneous with the increase in temperature. The maximum adsorption capacity of the modified clay is 477.66 mg g⁻¹

Key word : clay; modification; adsorption; acid red 114

RÉSUMÉ :

L'étude rapportée dans ce travail examine l'adsorption de rouge acide 114 par l'argile brute et modifiée. Les résultats montrent que le temps d'équilibre de l'adsorption du rouge acide 114 par l'argile brute est de 60 minutes et par l'argile modifiée est de 30 min . Les capacités d'adsorption est meilleure à un pH=5. La cinétique d'adsorption du colorant par l'argile brute suit le modèle de pseudopremier ordre et par l'argile modifiée suit le modèle de pseudo deuxième ordre, L'isotherme d'adsorption est très bien décrite par le modèle de Langmuir non linéaire, l'isotherme d'adsorption est favorable à haute température . Les grandeurs thermodynamique indiquent que le processus devient spontané avec l'augmentation de température. La capacité d'adsorption maximale de l'argile modifiée est de 477.66 mg g⁻¹

Mot clé : L'argile ; modification ; adsorption ; RA 114 .

Sommaire :

INTRODUCTION GENERALE.....	1
RÉFÉRENCES.....	3

CHAPITRE I: GENERALITES

I.1. INTRODUCTION	4
I.2. TECHNIQUES DE SEPARATION	4
I.2.1. Techniques physiques	4
I.2.1.1. Centrifugation	5
I.2.2. Techniques chimiques	5
I.2.2.1. Précipitation.....	6
I.3. ADSORPTION	6
I.3.1. Définition	6
I.3.2. Types d'adsorption.....	6
I.3.2.1. Physisorption (adsorption physique)	6
I.3.2.2. Chimisorption (adsorption chimique).....	7
I.3.3. Paramètres influant sur l'adsorption	7
I.3.3.1. Surface spécifique.....	7
I.3.3.2. Structure de l'adsorbant.....	7
I.3.3.3. Porosité	7
I.3.3.4. Polarité.....	7
I.3.3.5. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution	7
I.4. ADSORBANTS	8
I.4.1. Définition	8
I.4.2. Polymère.....	9
I.4.3. Hydroxydes Doubles Lamellaires	9
I.4.4. Métal Organique Framework (MOFs)	10
I.4.5. Zéolithes	11
I.4.6. Biomasse	12
I.4.7. Membranes	12
I.4.8. Charbon actif.....	13
I.4.9. Argiles	13
I.4.9.1. Généralités	13
I.4.9.2. Structure des argiles.....	15
I.4.9.3. Classification des argiles	16
I.4.10. Bentonite	19

I.5. GENERALITE SUR LES COLORANTS	19
I.5.1. Définition	19
I.5.2. Toxicité des colorants.....	19
I.5.3. Utilisation des colorants	20
I.5.4. Rouge acide 114	20
Références	22

CHAPITRE II : ADSORPTION ROUGE ACIDE 114

II.1. INTRODUCTION	24
II.2. MODIFICATION DU MATERIAU	24
II.2.1. Mode opératoire	24
II.3. ADSORPTION ROUGE ACIDE 114	24
II.3.1. Conditions opératoires	24
II.3.2. Balayage.....	26
II.3.3. Obtention de la courbe d'étalonnage	26
II.4. EFFET DU pH.....	27
II.5. CINETIQUE D'ADSORPTION	27
II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre	30
II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre	31
II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	33
II.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	35
II.7. AFFINITE D'ADSORPTION	36
II.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES.....	37
II.8.1. Généralités	37
II.8.2. Isotherme de Langmuir	37
II.8.3. Isotherme de Freundlich	40
II.8.4. Modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick (DRK)	41
II.8.5. Isotherme de Temkin	43
II.8.6. Calcul des erreurs.....	46
II.8.7. Isotherme de Langmuir non linéaire	48
II.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	49
II.10. CONCLUSION	51
REFERENCES.....	52

Liste des Figures:

CHAPITRE I : GENERALITES

Figure I.1: Schéma de principe de la centrifugation.	5
Figure I.2: Monomère.	9
Figure I.3: Structure de LDH.	10
Figure I.4: Structure d'un MOF.	11
Figure I.5: Exemple de structure zéolithique: FAU.	11
Figure I.6: Tétraèdre TO4.	11
Figure I.7: Structures membranaires et leur organisation.	12
Figure I.8: Représentation schématique d'un empilement de feuillets.	14
Figure I.9 : Différents types d'empilement des feuillets des phyllosilicates.	14
Figure I.10: Plans anioniques (O ²⁻ , OH ⁻) de la charpente d'un feuillet selon les références.	16
Figure I.11: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO.	17
Figure I.12: Représentation schématique des empilements de tétraèdres Siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT.	18
Figure I.13: Argile de type TOTO.	18
Figure I.14: Structure de rouge acide 114.	21

CHAPITRE II : ADSORPTION ROUGE ACIDE 114

FigureII.1: Spectre d'absorption rouge acide 114.	26
FigureII.2: Corbes d'étalonnage de rouge acide établie à 520 nm.	26
FigureII.3: Effet du pH sur la fixation de rouge acide 114 par l'argile brute et modifiée.	27
Figure II.4: Evolution de la quantité adsorbée rouge acide 114 par l'argile brut et modifiée en fonction du temps, à 25 °C.	28
Figure II.5: Evolution de la quantité adsorbée rouge acide 114 par AB et AM en fonction du temps, et la température.	29
Figure II.6: Cinétique d'adsorption de rouge acide 114 expérimentales (▲●■) et théoriques d'après le modèle de pseudo-premier ordre (---) pour AB.	31
Figure II.7 : Cinétique de rouge acide 114 expérimentales (▲●■) et théoriques d'après le modèle de pseudo-second ordre (---) pour AM à différentes température.	33
Figure II.8: Isothermes d'adsorption de AC 114 par AB et AM à 25, 40 et 55 °C.	36
Figure II. 9: Affinité relative aux argiles brute et modifiée à 55 °C.	37
Figure II.10: Isothermes d'adsorption de RA-114 expérimentales (■●▲) et théoriques d'après le modèle de Langmuir (---) pour AB et AM.	39
Figure II.11: Isothermes d'adsorption de RA-114 expérimentales (■●▲) et théoriques d'après le modèle de Freundlich (---) pour AB et AM.	41
Figure II. 12: Isothermes RA-114 expérimentales (▲●■) et théoriques d'après le modèle de DRK (---) pour AB et AM.	43
Figure II.13: Isothermes d'adsorption de RA-114 expérimentales (▲●■) et théoriques d'après le modèle de Temkin (---) pour AB et AM.	45
Figure II.14: Isothermes d'adsorption de RA-114 expérimentales (■●▲) et théoriques d'après le modèle de Langmuir non linéaire (---) pour AM.	49

Liste des tableaux:

CHAPITRE I : GENERALITES

Tableau I.1 : Méthodes de séparation et leurs principes.....	5
Tableau I.2 : Propriétés du rouge acide 114	20

CHAPITRE II : ADSORPTION ROUGE ACIDE 114

Tableau II.1: conditions opératoires considérées	25
Tableau II.2: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre	30
Tableau II.3: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre.....	32
Tableau II. 4: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire	35
Tableau II.5: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.....	38
Tableau II.6: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich	40
Tableau II.7: Paramètres du modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick	42
Tableau II.8: Paramètres du Modèle du Temkin	44
Tableau II.9 : Valeurs des Erreurs des différents modèles d'adsorption de RA-114 par AB.	46
Tableau II.10: Valeurs des erreurs des différents modèles d'adsorption de RA-114 par AM.	47
Tableau II.11 : Paramètres de modèle de Langmuir non linéaire.....	48
Tableau II.12: Grandeurs thermodynamiques	50

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les procédés de traitement physico-chimiques, la technique d'adsorption est considérée comme l'une des technologies les plus efficaces et les plus éprouvées, ayant des applications potentielles dans le traitement de l'eau et des eaux usées [1]. Les données d'équilibre d'adsorption sont les informations les plus importantes pour comprendre un processus d'adsorption. Les équilibres d'adsorption des composants purs sont l'ingrédient essentiel pour comprendre la quantité de ces composants qui peut être absorbée par un adsorbant solide [2]. La modélisation des données isothermes d'adsorption est importante pour prédire et comparer les performances des systèmes d'adsorption.

Actuellement, une variété d'adsorbants potentiels a été employée pour l'élimination d'une grande quantité des molécules de colorants dans l'eau [3-5].

Le rouge acide 114 (AR-114), un colorant bis-azoïque biphénylique a des effets cancérigènes il est largement utilisé en grandes quantités dans l'industrie pharmaceutique et dans la teinture des tissus et des textiles en laine et en coton. Les colorants azoïques de structure aromatique, résistent à la digestion aérobie et sont stables aux agents oxydants, ce qui entraîne de nombreux problèmes environnementaux [6,7].

Ces dernières années, l'étude des argiles par de nombreux chercheurs dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations interfoliaires [8].

Plusieurs modifications ont été reportées sur l'argile, telles que modification thermique, chimique [9], tensioactif [10] etc.

Le présent travail consiste à utiliser l'argile brute et modifiée pour l'élimination de rouge acide 114 par adsorption. Le manuscrit est divisé en deux chapitres :

Le premier chapitre aborde une étude bibliographique détaillée sur l'argile et quelques généralités sur les techniques de séparation, la technique d'adsorption, les différents adsorbants et les colorants.

Le deuxième chapitre concerne la partie expérimentale qui traite les résultats obtenus lors l'élimination du colorant rouge acide 114 par le procédé d'adsorption en utilisant l'argile brute et modifiée. L'optimisation de différents paramètres tels que : pH de solution, temps de contact, concentration du colorant et la température. Une partie de modélisation des isothermes d'adsorption par différents modèles a été également abordée, ainsi que le calcul des erreurs pour chaque modèle. L'évolution des grandeurs thermodynamique de l'adsorption du colorant par les deux matériaux a été aussi déterminée.

Enfin, et pour conclure, une conclusion générale et quelques propositions et perspectives pour la poursuite de ce travail.

REFERENCES

- [1] S. VENKAT MOHAN , S. KRISHNA MOHAN, J. KARTHIKEYAN, Adsorption mechanism of acid-azo dye from aqueous solution on to coal/coal based sorbents and activated carbon: A mechanist study, In: S. Jayarama Reddy (Eds.), Analytical Techniques in Monitoring the Environment, Student offset printers, Tirupathi, India, 97-103. 2000.
- [2] D. Do DUONG, Adsorption analysis: equilibria and kinetics, Imperial College Press, 1998.
- [3] B. O. OKESOLA and D. K. SMITH, Chem. Commun, 49, 11164, 2013.
- [4] H. P. C. VAN KURINGEN, G. M. EIKELBOOM, I. K. SHISHMANOVA, D. J. BROER and A. P. H. J. SCHENNING, Adv. Funct. Mater, 24, 5045, 2014.
- [5] H. P. C. VAN KURINGEN, D. J. MUDER, E. BELTRAN, D. J. BROER and A. P. H. J. SCHENNING, Polym. Chem, 7, 4712, 2016.
- [6] P. JHA, R. JOBBY and N. S. DESAI, J. HAZARD. Mater., 311, 158, 2016.
- [7] N. THINAKARAN, P. PANNEERSELVAM, P. BASKARALINGAM, D. ELANGO and S. SIVANESAN, J. HAZARD. Mater, 158, 142. 2008,
- [8] F. BESSAHA, Modification thermique, chimique et application d'une argile de type 1: 1 à la coadsorption de colorants, Thèse de Doctorat en sciences, Université de Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie, 2016.
- [9] F. BESSAHA, N. MAHREZ, K. MAROUF-KHELIFA, A. 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.
- [10] N. MAHREZ, F. BESSAHA, K. MAROUF-KHELIFA, A. CORUH, A. KHELIFA, Performance and mechanism of interaction of crystal violet with organohalloysite, desalination and water treatment, 2020. <https://hdl.handle.net/20.500.12619/95974>.



CHAPITRE I :
GENERALITES

CHAPITRE I : GENERALITES

I.1. INTRODUCTION

Le traitement physico-chimique a pour but d'éliminer les polluants (organiques et/ou inorganiques) soit en les transformant, in situ, en substances inoffensives ou bien en les piégeant par réactions chimiques ou par fixation dans certains matériaux adsorbants. L'adsorption des polluants sur ces matériaux a été largement étudiée par de nombreux chercheurs. De nombreuses informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation ont été obtenues, notamment sur les nouveaux adsorbants très poreux. Ces solides sont microporeux à porosité contrôlée et sont semblables aux zéolithes, c'est le cas des argiles. Ce chapitre couvre quelques données essentielles sur les techniques de séparation, l'adsorption et les colorants et une étude bibliographique détaillée sur notre adsorbant l'argile.

I.2. TECHNIQUES DE SEPARATION

Il est souvent 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 constituent le mélange. On distingue deux grandes classes de procédés de séparation [1]:

I.2.1. Techniques physiques

Ces techniques se basent sur des propriétés physiques, mécaniques ou des phénomènes de diffusion. La séparation mécanique est basée sur : la mouillabilité de surface (flottation), la masse volumique (sédimentation, décantation, centrifugation, essorage), la granulométrie (filtration, tamisage, chromatographie d'exclusion stérique), la mobilité électrique (électrophorèse) et la mobilité magnétique (séparation magnétique des métaux ferreux).

La Séparations par diffusion englobe les techniques chromatographiques, les extractions, les séparations thermiques basées sur les transitions de phase (évaporation, distillation, cristallisation, sublimation), les séparations membranaires par diffusion (osmose et osmose inverse, dialyse) et les séparations par transfert d'ions (échange d'ions, techniques électromembranaires).

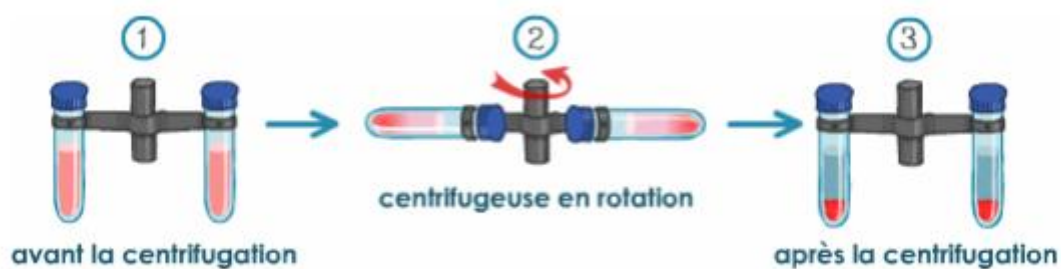
Tableau I.1 : Méthodes de séparation et leurs principes.

Méthodes de séparation	Principe
Tamissage, Filtration	Taille des particules
Décantation, sédimentation	Grande différence de densité
Centrifugation	Faible différence de densité
Évaporation, distillation simple	Grande différence entre les points d'ébullition
Distillation fractionnée	Faible différence entre les points d'ébullition
Sublimation	Différence entre les points de sublimation
Cristallisation, précipitation	Solubilité, point de solidification
Chromatographie, extraction	Différence de polarité, Solubilité

I.2.1.1. Centrifugation

La centrifugation est un procédé de séparation qui utilise l'action d'une force centrifuge pour provoquer la décantation accélérée des particules d'un mélange solide-liquide (Figure I.1). Dans l'enceinte de centrifugation se forment deux phases distinctes :

- Un culot de centrifugation (appelé sédiment) : Ce culot n'a pas une structure homogène car il y a classification des particules selon leur masse volumique.
- Un liquide surnageant (appelé centrât ou centrifugat) : Ce liquide n'est pas toujours bien clarifié (notamment en cas de présence de colloïdes). Il peut aussi comporter deux phases en cas de présence d'une phase plus légère que l'eau [2].

**Figure I.1:** Schéma de principe de la centrifugation.

I.2.2. Techniques chimiques

Il existe des techniques plus complexes de séparation des mélanges, qui nécessitent l'ajout de réactifs pour initier une réaction chimique (la précipitation).

I.2.2.1. Précipitation

La précipitation peut être utilisée afin d'extraire une espèce chimique particulière d'un mélange, l'espèce précipitée étant en suite filtrée. La précipitation est la création d'un solide à partir d'une solution. Lorsque la réaction se produit dans une solution liquide, le solide formé est appelé "précipité". Le produit qui provoque la formation du solide est appelé précipitant.

La technique consiste à former une phase hétérogène au sein d'une autre phase. Si l'on suspecte la présence de certains ions dans une solution, nous pouvons ajouter un autre ion qui formera une substance solide avec eux. Ainsi, s'il y a effectivement présence de l'ion recherché, on verra apparaître une substance solide qu'on pourra par la suite filtrer et récupérer [2].

I.3. ADSORPTION

I.3.1. Définition

L'adsorption est définie comme étant un phénomène physico-chimique qui est spécifié en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles, aussi comme étant un phénomène de surface où des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus.

A partir de type des phases adjacentes, on peut spécifier cinq types d'interface : gaz-solide; gaz-liquide; liquide-liquide; liquide-solide; et solide-solide. L'adsorption aura lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces mises en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant [3].

I.3.2. Types d'adsorption

I.3.2.1. Physisorption (adsorption physique)

La physisorption met en jeu des liaisons faibles de type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le fluide n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [4].

I.3.2.2. Chimisorption (adsorption chimique)

L'adsorption chimique entraîne un transfert d'électrons entre le solide et le gaz. C'est une véritable réaction chimique [4].

I.3.3. Paramètres influant sur l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

I.3.3.1. Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant une surface par unité de masse, elle est exprimée en (m^2/g). En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [5].

I.3.3.2. Structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant, mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [5].

I.3.3.3. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

I.3.3.4. Polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat

I.3.3.5. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution

➤ pH

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable. Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption, pour les composés dont le pKa est voisin des pH étudiés, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés. Dans la plupart des cas les meilleurs résultats

sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [6]. L'adsorption de composés organiques n'est pas modifiée par la présence de tampon dans le milieu.

➤ **Température**

Les expériences montrent que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid.

➤ **Temps de contact**

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, la longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court.

➤ **Concentration des substances à adsorber**

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables.

I.4. ADSORBANTS

I.4.1. Définition

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m²/g et jusqu'à plus de 2000 m²/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption. Il existe de nombreuses variétés d'adsorbants. Le choix se fera en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée.

Généralement, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique. Dans l'industrie, les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées, ils peuvent être classifiés en fonction de leur taille des pores d'après la classification donnée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) il existe trois catégories de pores [7]:

- Les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm,
- Les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm,

- Les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

Les adsorbants se caractérisent par trois propriétés texturales principalement : la surface spécifique (rapport entre la surface accessible aux molécules et la masse d'adsorbant), le volume poreux (rapport entre le volume accessible aux molécules et la masse d'adsorbant) et la distribution en taille des pores (tailles des pores présentes dans la structure).

Les adsorbants industriels les plus connus :

I.4.2. Polymère

Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique, composée de longues séquences de molécules appelées monomères composées principalement de carbone et d'hydrogène (Figure I.2) liées chacune aux autres par des liaisons primaires, le plus souvent covalentes [8].

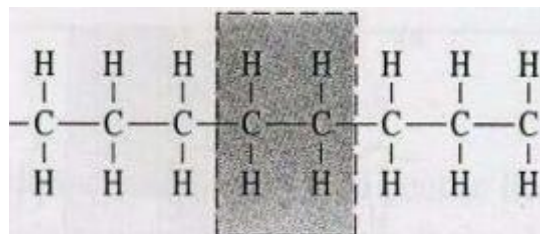


Figure I.2: Monomère.

I.4.3. Hydroxydes Doubles Lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), connus aussi sous le nom d'argiles anioniques ou composés de type hydrotalcite.

Les HDLs s'apparentent à l'hydrotalcite naturel $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$, dans laquelle des cations magnésium divalents sont remplacé par des cations aluminium trivalents (figure I.3).

La structure des HDLs a été élucidée à la fin des années 60 [9].

La formule générale d'un HDL est : $[M^{II}_{1-y}M^{III}_y(OH)_2]^{y+} [X^{n-}]_{y/n.m} (H_2O)$

M^{II} : le cation divalent (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ...).

M^{III} : le cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} , ...).

X^{n-} : l'anion de compensation intercale de valence n, situé dans l'espace interfoliaire.

n : la charge d'anion.

y : la fraction du cation trivalent dans la structure qui est défini comme la valeur comprise entre $(0.2 \leq x \leq 0.33)$.

$$y = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$$

m : nombre des molécules d'eau : $= 1 - 3/y$ [9].

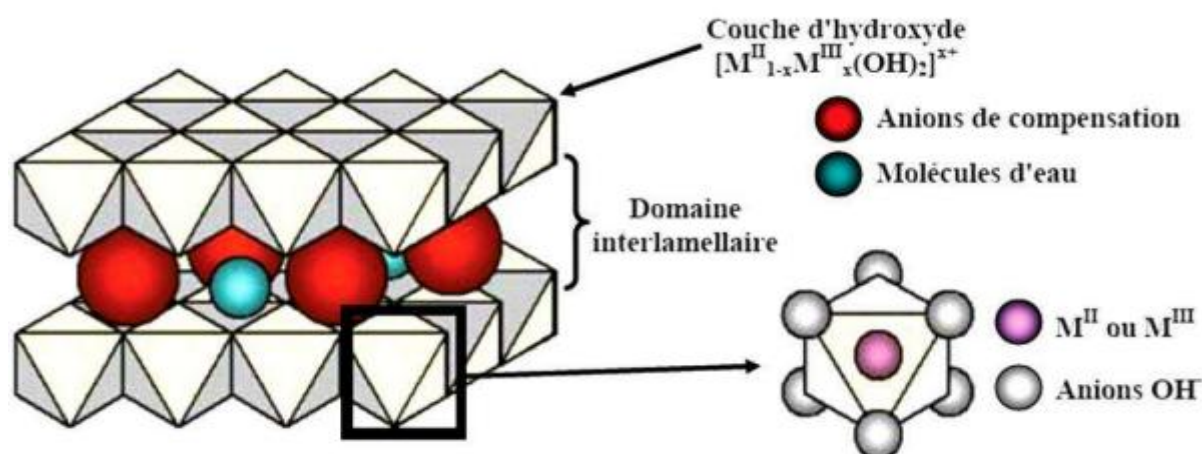


Figure I.3: Structure de LDH.

I.4.4. Métal Organique Framework (MOFs)

L'histoire des MOFs commence par l'invention de la chimie de coordination par A. Werner, en 1893. En effet, A. Werner a proposé des structures contenant des complexes dans lesquels un atome central d'un métal est entouré par des ligands neutres ou anioniques.

Les matériaux sont des atomes métalliques simples qui sont liés par des ligands organiques «linkers ». Un nombre de sites fonctionnels au niveau des ligands génère la formation de structures étendus en une, deux ou trois dimensions de l'espace (figure I.4).

C'est grâce aux travaux de Yaghi qu'actuellement on a une meilleure connaissance des réseaux organométalliques (MOFs). Yaghi a montré qu'en utilisant des ligands organiques carboxyliques pour réunir les ions métalliques, on peut former des structures étendues et très stables avec une porosité très importante.

Si l'expression MOF est la plus courante et officielle, le terme de polymères de coordination poreux (PCP) est également utilisé dans la littérature scientifique et a essentiellement la même signification.

L'aspect le plus important dans la formation des MOFs est la modulation de l'assemblage des sous-unités metal-carboxyle, qui constituent les nœuds du réseau, et les ligands organiques [10].

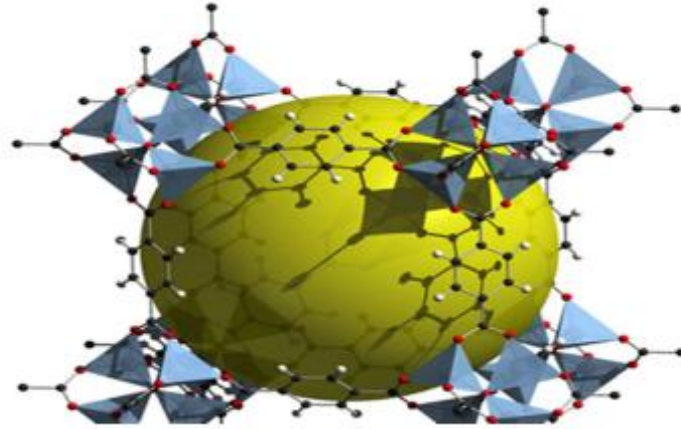


Figure I.4: Structure d'un MOF.

I.4.5. Zéolithes

Le mot « zéolithe » est introduit par le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt, qui les a découvertes en 1756. Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés généralement tridimensionnelle, formées par un enchainement des tétraèdres TO_4 (Figure. I.5), avec T représentant les éléments aluminium ou silicium. L'organisation des tétraèdres génère des micropores sous forme des canaux et des cages répartis de manière périodique au sein du solide. Ceci est illustré par l'exemple de la zéolithe de type FAU sur la figure.I.6 [11].

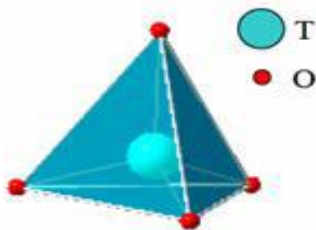


Figure I.6: Tétraèdre TO_4

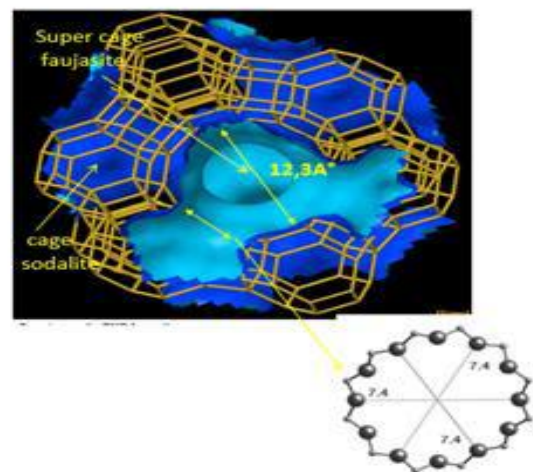


Figure I.5: Exemple de structure zéolithique: FAU.

I.4.6. Biomasse

La biomasse désigne l'ensemble de la matière vivante. Depuis le choc pétrolier de 1973, cette terminologie s'applique aux produits organiques végétaux ou animaux utilisés à des fins énergétiques ou agronomiques, que l'on classe couramment, selon leur taux d'humidité, en deux grandes familles :

- La « biomasse sèche » qui comprend la « biomasse ligneuse » (bûches, rémanents forestiers et petits bois de haie, produits connexes de la transformation du bois, élagages urbains et des bords de routes, bois de rebut, ainsi que les pailles et autres résidus de récoltes.

- La « biomasse humide » qui regroupe les flux de déchets organiques issus de l'activité agricole (déjections animales), des industries agroalimentaires (abattoirs, laiteries, cidreries- distilleries, etc.) et des collectivités (déchets verts, boues d'épuration, fraction fermentescible des ordures ménagères, graisses organiques et produits résiduaux).

Selon une autre définition, la biomasse est toute matière provenant du vivant. Elle a la propriété d'être une source soit d'énergie soit de matière première [12].

I.4.7. Membranes

Les membranes peuvent appartenir suivant leur structure à trois grandes familles: membranes symétriques, asymétriques ou composites. Dans chacun des cas, la texture propre de la couche active est un élément-clef, dense (homogène) ou poreuse suivant le cas (figure I.7) [13].

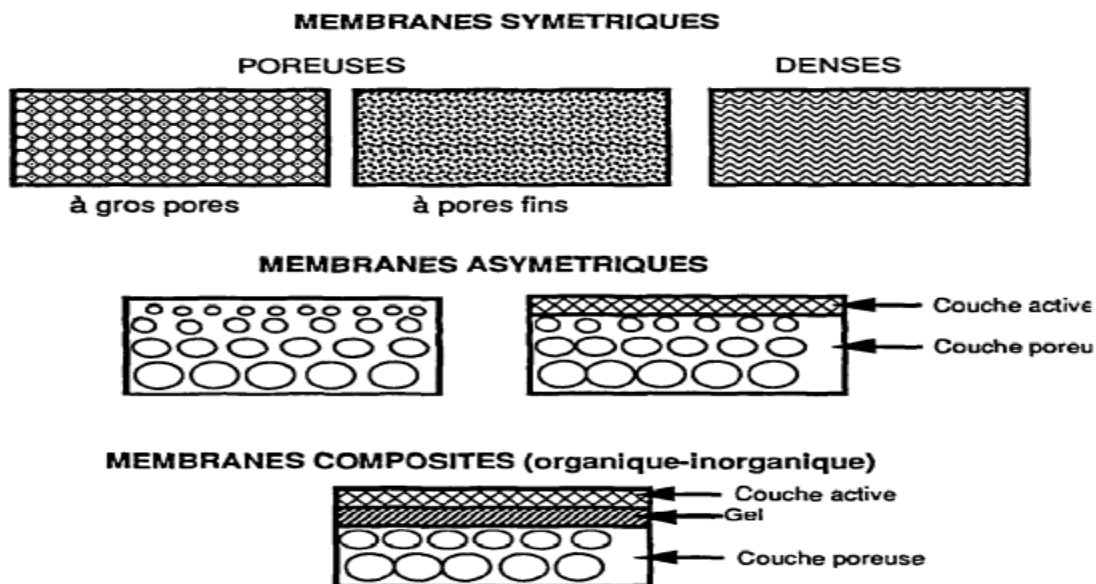


Figure I.7: Structures membranaires et leur organisation.

I.4.8. Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement. Il est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une grande surface de contact avec le milieu extérieur. Il peut être obtenu par pyrolyse du bois, de la noix de coco, de la lignine, du charbon, etc. Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, surface spécifique) jouent un rôle important dans les capacités et les cinétiques d'adsorption [14].

I.4.9. Argiles

I.4.9.1. Généralités

Les argiles sont des matériaux naturels répandus sur tous les continents et utilisés depuis l'antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc. Une argile résulte essentiellement de la désintégration physico-chimique et thermique des roches. En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le terme argile définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre est inférieur à 2 μ m. Leurs potentialités d'utilisation à l'état naturel, selon les variétés présentes dans les différentes régions, sont bien en dessous des possibilités offertes par leurs diverses propriétés (plasticité, surfaces spécifiques et porosités élevées, capacités d'échange cationique et de sorption importantes, etc.).

Les argiles peuvent acquérir d'autres propriétés par différentes modifications qui peuvent être par voie chimique, physique et/ou thermique. Ces propriétés ouvrent de nouvelles voies d'applications. Ces matériaux sont d'excellents échangeurs de cations ce qui permet de les utiliser pour fixer des polluants.

Les argiles sont des aluminosilicates simples. Il existe une grande variété d'argiles qui diffèrent par leur structure moléculaire, cristalline et leur composition chimique. La plupart des minéraux argileux sont en formes de feuilles, d'où leur nom de phyllosilicates. Un minéral de structure lamellaire se présente sous forme d'une poudre fine. Chaque particule est constituée d'un empilement, ordonné et/ou désordonné, d'une dizaine (particule primaire) ou une centaine au moins (agrégat) de feuillets. L'épaisseur de la particule primaire peut atteindre 10 nm et la taille de l'agrégat une 10 μ m [15].

a) Le feuillet

Le feuillet, de composition chimique très variée, est l'unité structurale de base (élémentaire) définissant la nature minéralogique, le type d'argile et les propriétés physico-chimiques. Les épaisseurs des feuillets sont de l'ordre du nanomètre avec des écartements, selon

l'état d'hydratation, de 7 à 20 Å (Figure I.8). L'extension latérale, qui peut atteindre le micromètre, est rigide ou souple.

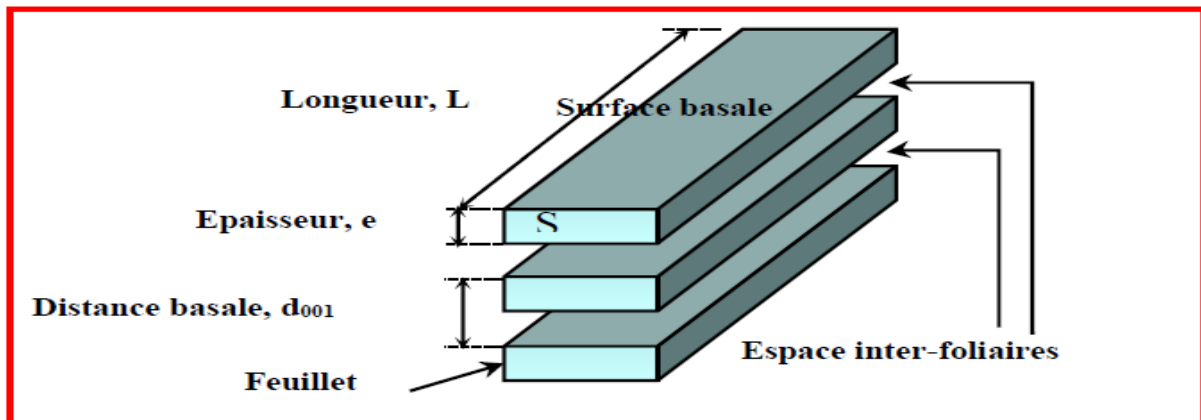


Figure I.8: Représentation schématique d'un empilement de feuillets.

b) Particule primaire

La particule primaire constitue le premier niveau d'organisation multi-échelle de l'argile [16]. L'empilement des feuillets, parallèlement à leurs faces basales, est maintenu par des forces de cohésion plus faibles que celles existant au sein du feuillet. La distance inter-feuillets peut être constante ou variable. L'empilement peut être parfait (très ordonné) ou imparfait (semi-ordonné et désordonné) (figure I.9).

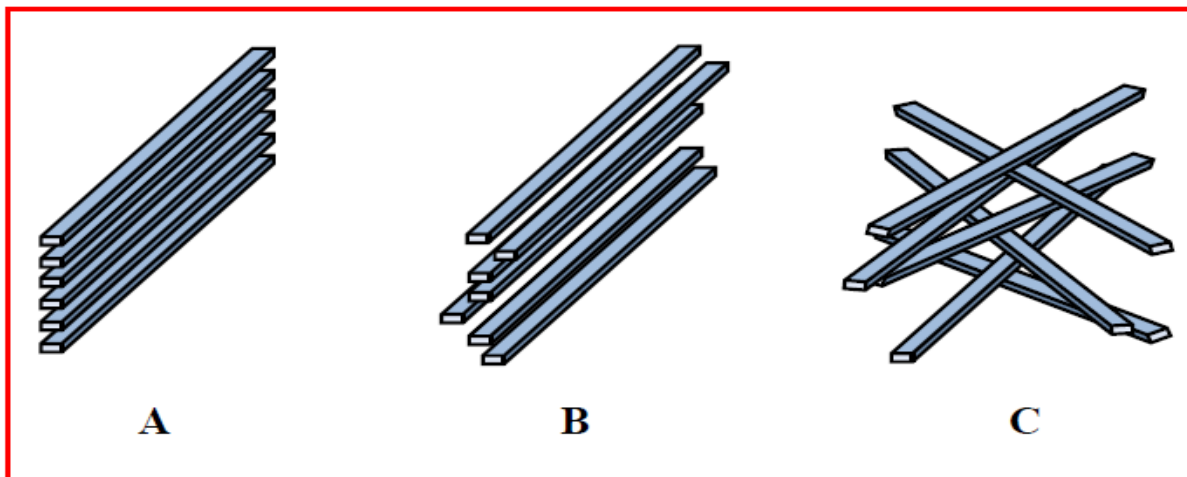


Figure I.9 : Différents types d'empilement des feuillets des phyllosilicates.

A : ordonné ;

B : semi-désordonné (feuillets translatés) ;

C : désordonné dit turbostratique (translation et rotation des feuillets) ;

c) Agrégat

Les interactions entre les particules donnent des agrégats plus au moins denses selon le nombre des particules et les distances entre-elles. Un agrégat est poreux, en effet l'assemblage aléatoire des particules engendre des pores inter-particulaires. Des agrégats peuvent s'arranger d'organisation dépend de l'argile et de son taux d'hydratation [17].

I.4.9.2. Structure des argiles

La structure des feuillets est déterminée par l'arrangement d'oxygènes et d'hydroxyles, de taille très supérieure à celle des cations, ces derniers pouvant se situer dans deux types de cavités, tétraédriques et octaédriques.

Le feuillet est formé par la répétition horizontale d'unités élémentaires en couches planes : couches de tétraèdres centré sur du silicium et couches d'octaèdres centré sur de l'aluminium ou de magnésium .Ceci leur confère une allure de plaquettes peu épaisses et largement développées dans deux directions de l'espace .Leurs structures sont organisées en plans ioniques successifs .La charpente anionique du feuillet est constituée trois types de plans (figure I.10) anioniques superposés et parallèles formés d'anions O^{2-} ou OH^- . Les cations (Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{3+} , ...) sont dispersés dans cette charpente. Les rayons ioniques de ces cations sont, en général, inférieurs à ceux des anions auxquels ils sont associés.

Les atomes de silicium partageant leurs quatre charges positives avec quatre atomes d'oxygène et les atomes d'aluminium (ou de magnésium) liés à six oxygènes et groupements OH, ou oxhydroyles. La formule structurale s'établie en plaçant Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{3+} dans la couche tétraédrique à concurrence de 4 atomes par unité $O_{10}(OH)_2$ puis en plaçant les cations Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Li^+ , Ti^{4+} , ... dans les sites octaédriques du feuillet. Les sites inter-foliaires sont habituellement occupés par les cations Na^+ , K^+ et Ca^+ d'où le caractère sodique, potassique ou calcique de l'argile.

La présence des charges électriques sur la surface des feuillets et surtout l'échangeabilité des cations inter-foliaires sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et propriétés hydrophiles des argiles [18].

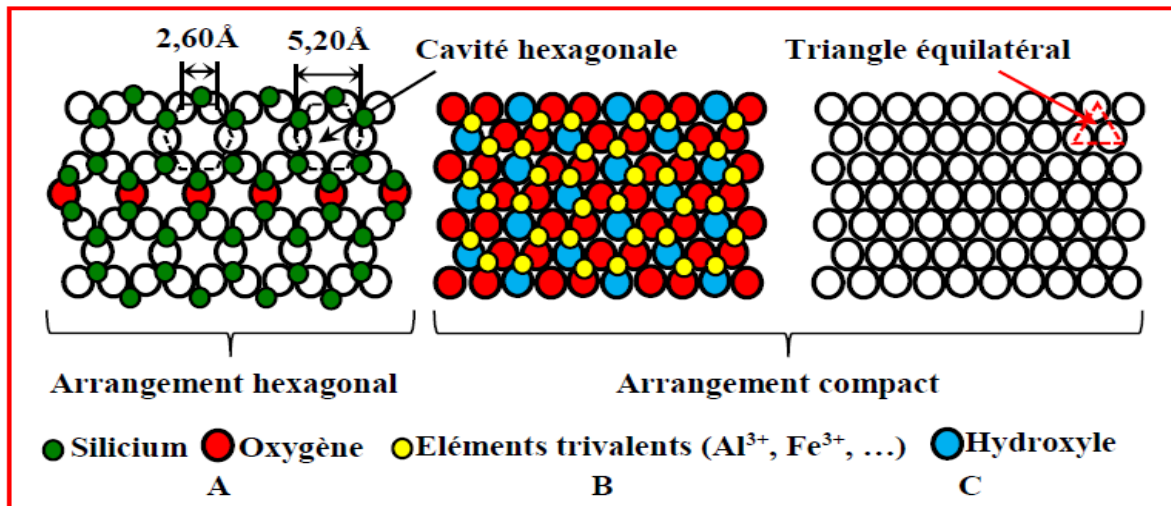


Figure I.10: Plans anioniques (O²⁻, OH⁻) de la charpente d'un feuillet selon les références.

La coordinence de ces groupes est de 4 dans le plan A et de 6 dans les plans B et C

I.4.9.3. Classification des argiles

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimique 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. Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue deux grandes familles de minéraux :

- 1) Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgite) et les sépiolites.
- 2) Les minéraux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique).

Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1(T-O-T-O).

➤ Minéraux de type T-O :

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes inter feuillets stabilisent alors l'empilement (figure I.11). Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral.

L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l'halloysite. L'équidistance caractéristique est environ 7\AA .

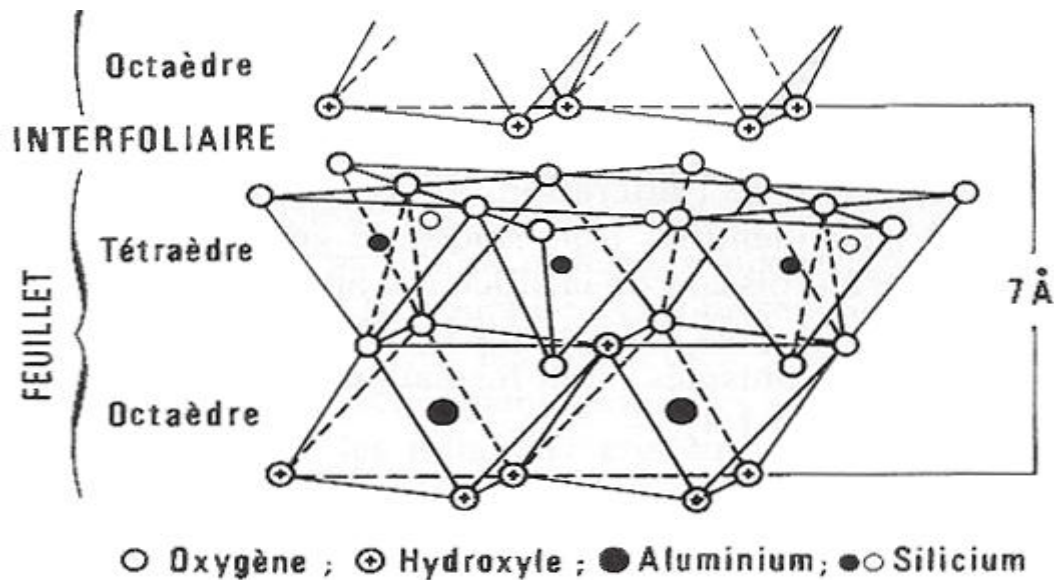


Figure I.11: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO.

➤ Minéraux de type T-O-T :

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédrique (figure I.12). Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux, car les substitutions sont fréquentes aussi bien dans la couche tétraédrique que dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison plus ou moins intime avec le feuillet qu'ils relient, multiplie les espèces chimiques et modifie les propriétés physicochimiques des minéraux.

L'équidistance caractéristique varie de 9.4 à 15\AA selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas.

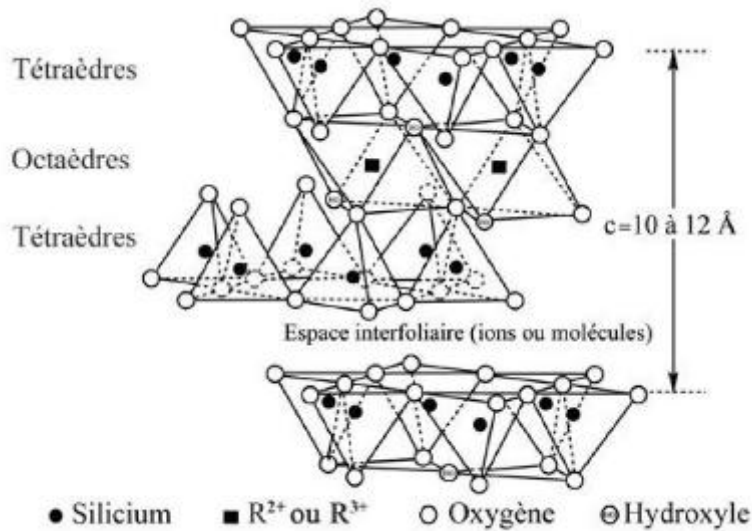


Figure I.12: Représentation schématique des empilements de tétraèdres Siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT.

➤ **Minéraux type T-O-T-O :**

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (figure I.13). L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 \AA , à ce type correspond le groupe du chlorite [19].

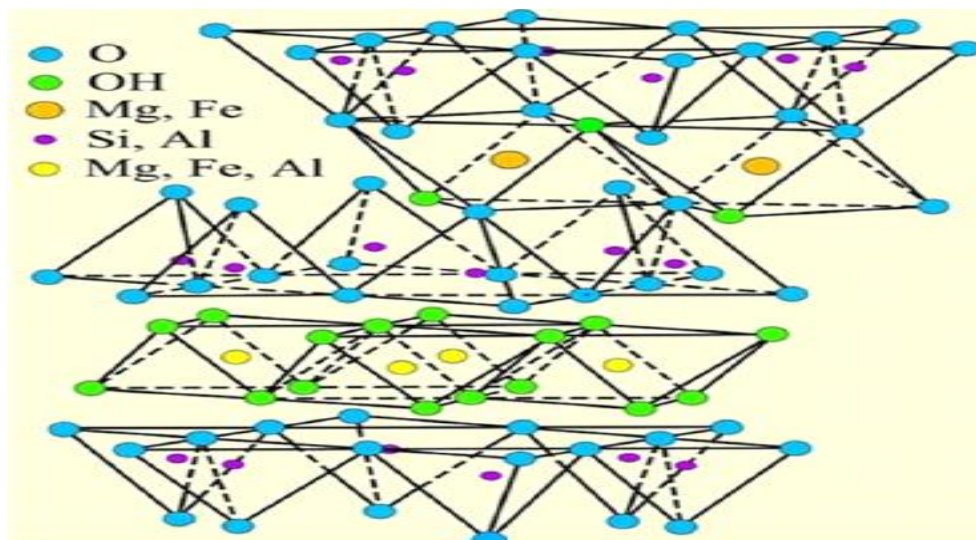


Figure I.13: Argile de type TOTO.

I.4.10. Bentonite

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute : $\text{Si}_4 (\text{Al} (2-x) \text{R}_x) (\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O}) (\text{Cex}, n\text{H}_2\text{O})$

Ou $\text{Si}_4 (\text{Al} (2-x) \text{R}_x) (\text{H}_2\text{O}) n$ avec :

$\text{R} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Ce}$ (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. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de 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 teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc [20].

I.5. GENERALITE SUR LES COLORANTS

I.5.1. Définition

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps, est un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude.) ou même animales (carmin tiré de la cochenille) [21].

I.5.2. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides. D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de 250 mg kg⁻¹. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de

textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [22]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl) [23].

I.5.3. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [23]:

- Pigments (industrie des matières plastiques);
- Encre, papier (imprimerie);
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire);
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment);
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques);
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique);
- Carburants et huiles (industrie automobile, ... etc.).

I.5.4. Rouge acide 114

Les propriétés physico-chimiques du colorant rouge acide sont regroupés dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Propriétés du rouge acide 114

Formule moléculaire	C ₃₇ H ₂₈ N ₄ Na ₂ O ₁₀ S ₃
Synonymes	Acid Leather Red BG ; Acid Red 114 C.I. Acid Red 114 ; C.I. Acid Red 114, disodium salt CI Acid Red 114 ; Erionyl Red RS
Masse moléculaire (g/mol)	830,8
λ_{max} (nm)	520

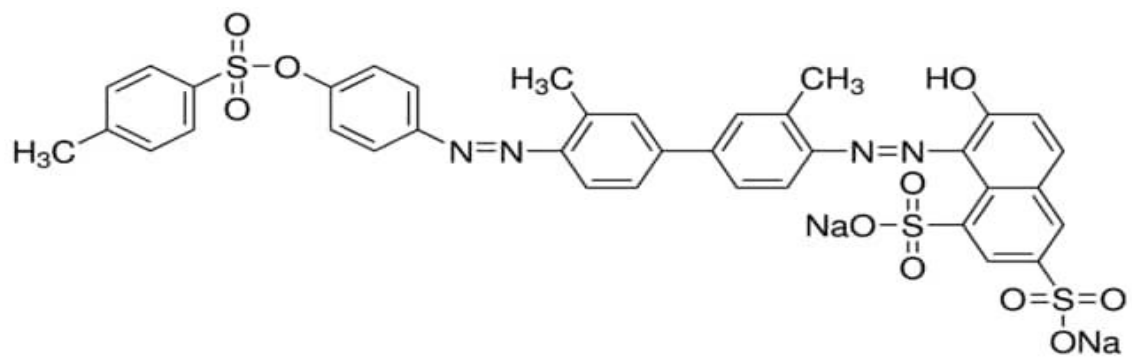


Figure I.14: Structure de rouge acide 114.

Références

- [1] C. JUDSON KING, Separation Processes, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, McGraw-Hill College; Subsequent edition, 1980.
- [2] S. DRUGEON, Techniques expérimentales en chimie, École Nationale de la Santé Publique, thèse de doctorat, France, 2002.
- [3] F. MEUNIER; Adsorption et adsorbants, Adsorption - Aspects théoriques Lian-Ming SUN, J2730 v1, 2003.
- [4] F.K. AYEVID, comme exigence partielle de la maîtrise en science de l'énergie et des matériaux, mémoire de magister, université du Québec, Canada, 2015.
- [5] D. RUTHVEN, Principal of adsorption and adsorption process, library of congress cataloging in publication data, p135, 1984.
- [6] W.J. MASSCHELEIN, Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Librairie Eyrolles – Paris, p109, 1996.
- [7] A. DJOURDEM, Elimination du phenol et du vert de malachite par la sciure de bois active, Mémoire de Magister, Université de Mostaganem, Algérie, 2009.
- [8] I. TERAOKA, Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, 2002.
- [9] F. GOMRI, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles, Elimination des chlorophénols, mémoire de magister, université de Ferhat Abbas Setif, Algérie, 2010.
- [10] H. TALMOUDI, Elaboration et caractérisations de nanofibres obtenues par l'électrofilage de mélanges polymère/nano-objet, thèse de doctorat, Université de HAUTE ALSACE, BioValley, France, 2018.
- [11] L. ALOUI. Synthèse de nano-adsorbant à base d'argile, application à l'adsorption de métaux lourds et de chlorophénols .thèse doctorat, Université d'Aix Marseille, France, 2017.
- [12] B. FEDDAL-BENABED, Etude des propriétés thermophysiques des mélanges contenant des composés dérivés de la biomasse, mémoire de master, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, Algérie, 2018.
- [13] M. MULDER, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Springer; 2nd edition, 1996.
- [14] F.A. MARDINI, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux: effet compétiteur des matières organiques naturelles, thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'ingénieurs de Poitiers (ENSIP), France, 2008.

- [15] M. GHAYAZA, Réactivité argiles-polluants métalliques :simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets, Thèse de doctorat, L'université d'Orléans, France, 2012.
- [16] A. BENCHABEN, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles – polymères :Effets de l'ajout de polymères, thèse de doctorat, université de Louis Pasteur Strasbourg, France, 2006.
- [17] O. TOURET, Structure des argiles hydratées :Thermodynamique de la déshydratation et de la compaction des smectites, Thèse de doctorat, Université de Loius Pasteur Strasbourg, France, (1988).
- [18] O. BOURAS, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation .thèse de doctorat, Université limoges, France, (2003).
- [19] K. ZEMOURI et D. ZOUGAGH, Etude de l'adsorption de colorants organiques Bleu de Méthylène et Méthyle Orange sur les coquilles de noix de coco, Université Abderrahmane Mira De Bejaia, Algérie, 2015.
- [20] N. BOUZIANE, Elimination 2-mercaptobenzthiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, mémoire de master,(2016), Université De Constantine. Algérie.
- [21] R. PERRIN et J. PSCHARFF, Chimie industrielle, 2ème Edition Dunod, Paris,(1999), p 661-679.
- [22] K.T. CHUNG and al, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, Appl. Environ. Microbio, p 641-648, 1981.
- [23] K. SECHT and T. PLATZEK, Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm.-Rundsch, p352-359, 1995.
- [24] R. M. CHRISTIE, Colour chemistry, Royal Society of Chemistry, p23, 2001.



CHAPITRE II :
ADSORPTION
ROUGE ACIDE 114

CHAPITRE II

ADSORPTION DE ROUGE ACIDE 114 PAR L'ARGILE BRUTE ET MODIFIEE

II.1. INTRODUCTION

Nous avons examiné l'adsorption rouge acide 114 (RA-114) par l'argile brute (AB) et l'argile modifiée (AM). Le travail entrepris consiste à étudier l'adsorption de rouge acide 114 par l'argile brute et modifiée à une partie de l'application qui comporte étude cinétique, effet de pH, modélisation des isothermes d'adsorption par des modèles linéaires et non linéaires, calcul d'erreur par différentes expressions et étude thermodynamique.

II.2. MODIFICATION DU MATERIAU

II.2.1. Mode opératoire

Une quantité de l'argile brute (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 est lavé par l'eau distillée et séché à l'étuve pendant une nuit.

II.3. ADSORPTION ROUGE ACIDE 114

II.3.1. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution rouge acide 114 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 RA-114 adsorbée est déterminée à l'aide du spectrophotomètre OPTIZEN UV-Vis. Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH, temps de contact et de la concentration. Le tableau II.1 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

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

Où C_i : Concentration initiale de RA-114 (mg L^{-1}) ;

C_e : Concentration de RA-114 à l'équilibre (mg L^{-1}) ;

V : Volume de la solution (L) ;

m : Quantité d'adsorbant (g) ;

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

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg g^{-1}) ;

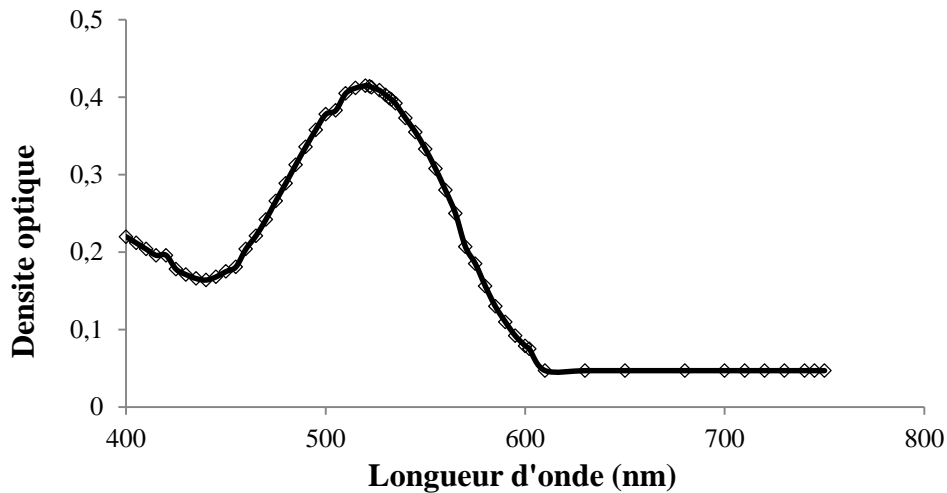
C_t : Concentration à l'instant t (mg L^{-1}) ;

Tableau II.1: conditions opératoires considérées

1 / Ph					
Temps de contact (min)		Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Concentration de l'adsorbant (g L^{-1})	pH de solution	Température ($^{\circ}\text{C}$)
AB	AM	200	1	3	25
60	30			5	
				7	
				9	
			11		
2 / Cinétique					
Temps de contact (min)		Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Concentration de l'adsorbant (g L^{-1})	pH de solution	Température ($^{\circ}\text{C}$)
5		200	1	5	25
10					
20					
30					
40					
60					
120					
240					
3 / Isothermes d'adsorption					
Temps de contact (min)		Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Concentration de l'adsorbant (g L^{-1})	pH de la solution	Température ($^{\circ}\text{C}$)
AB	AM	50	1	5	25
60	30	100			
		200			
		300			
		400			
		500			
Les adsorbants sont : Argile brute (AB) Argile modifiée (AM)					

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 au RA-114. Le spectre obtenu est représenté sur la figure II.1.

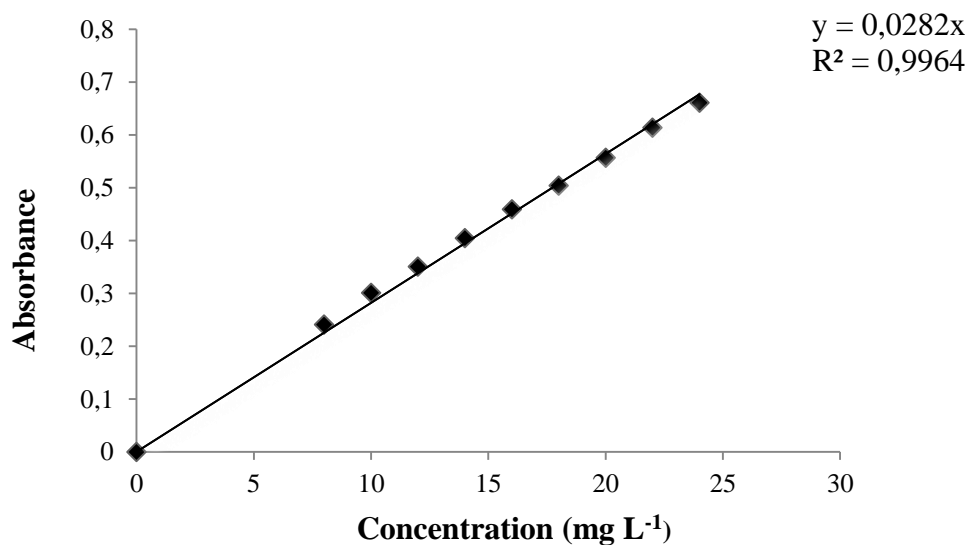


FigureII.1: Spectre d'absorption rouge acide 114.

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible a révélé l'existence d'une bande d'absorption à 520 nm, caractéristiques du rouge acide 114.

II.3.3. Obtention de la courbe d'étalonnage

La détermination de la courbe d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie. Rouge acide 114 a été dosé à 520 nm. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 24 ppm. Le tracé de courbe d'étalonnage est représenté sur la figure II.2



FigureII.2: Corbes d'étalonnage de rouge acide établie à 520 nm.

II.4. EFFET DU pH

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

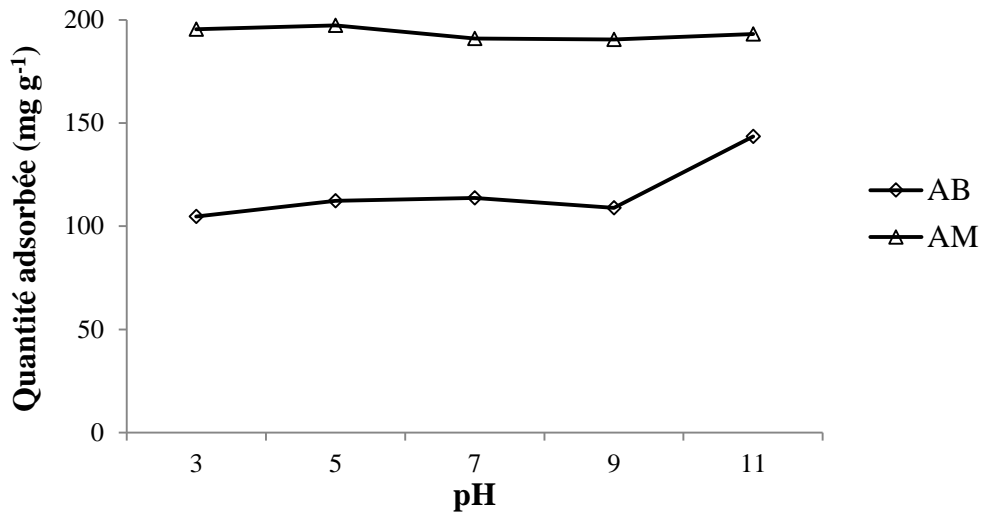


Figure II.3: Effet du pH sur la fixation de rouge acide 114 par l'argile brute et modifiée.

La figure II.3 montre l'évolution de la quantité adsorbée par chaque matériau, à l'équilibre, en fonction du pH de la solution. La capacité d'adsorption dépend du pH. Elle est maximale pour un pH de 5 pour l'argile modifiée et un pH de 11 pour l'argile brute. A titre d'illustration pour AM, elle est 197,4 et 193,2 mg g⁻¹, pour un pH 5 et 11, respectivement. Donc la quantité adsorbée reste presque constante quelque soit le pH. Le cas de l'argile brute, elle passe de 104,8 à 143,5 mg g⁻¹, pour un pH de 3 et 11, respectivement.

Pour l'argile intercalée ou modifiée, l'adsorption de RA-114 est principalement attribuée à l'attraction électrostatique entre les groupes sulfates de RA-114 et la charge positive de tensioactif HDTMA, et donc les efficacités d'élimination sont restées presque stables sur la plupart des valeurs de pH étudiées. Galangash et al. [1], ont observé qu'un pH=2 est meilleur pour l'adsorption de RA-114 par nanoparticules magnétique.

II.5. CINETIQUE D'ADSORPTION

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

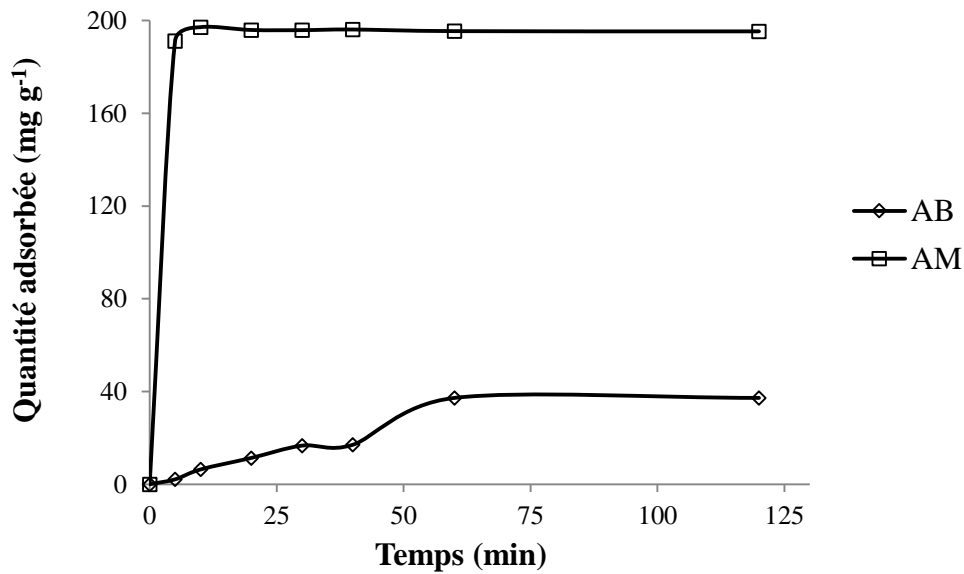


Figure II.4: Evolution de la quantité adsorbée rouge acide 114 par l'argile brut et modifiée en fonction du temps, à 25 °C.

L'adsorption rouge acide 114 est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'argile modifiée. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 30 min et 60 min de contact, pour l'argile modifiée et brute, respectivement. Magdy et al [2] ont montré que dans le cas de l'adsorption du R-114 par poussière de four à ciment, l'équilibre est atteint après 30 min en utilisant une dose de 40 g/L et une concentration initiale de 500 mg/L de colorant. Cette valeur a augmenté à 90 minutes en utilisant la même dose d'adsorbant avec une concentration initiale de colorant de 300 mg/L.

L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption rouge acide 114 par AB et AM est représenté sur la figure II.5

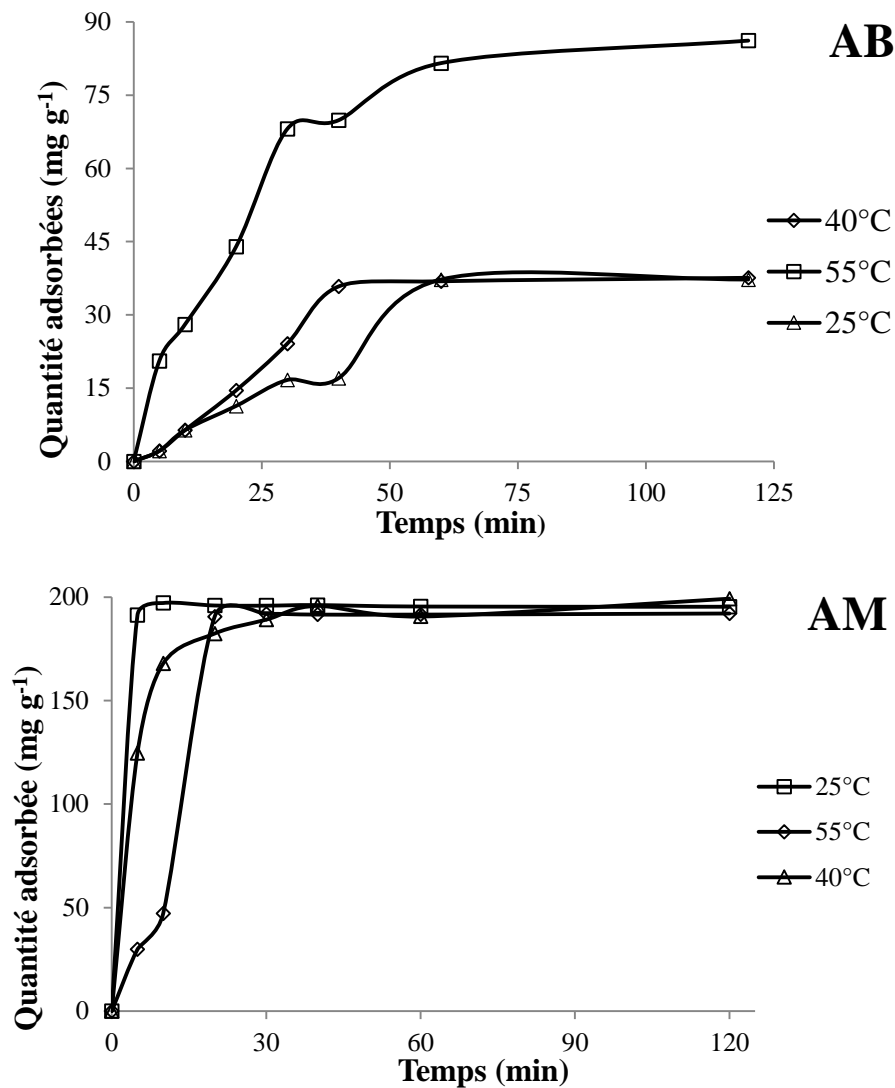


Figure II.5: Evolution de la quantité adsorbée rouge acide 114 par AB et AM en fonction du temps, et la température.

L'adsorption est très rapide au premier temps est attribuée à la grande quantité de sites actifs libres sur la surface de l'argile modifiée et à leur accessibilité pratique pour les molécules d'AR-114 [1]. Pour l'argile brute, l'augmentation de température augmente considérablement la cinétique et la quantité d'adsorption pour la même concentration de l'adsorbat.

Pour l'argile intercalée, la quantité est la même pour les trois températures, mais pour les premiers temps la cinétique est rapide à 25 °C.

II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [3] 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 (mg g^{-1})

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

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

t : temps de contact (min)

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.2 ainsi que les cinétiques expérimentales et théoriques d'après le modèle de pseudo-premier ordre pour l'argile brute sont représentées sur la figure II.6.

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

Adsorbants	Modèle de pseudo-premier ordre					
	T (°C)	Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Q_{exp} (mg g^{-1})	Q_{cal} (mg g^{-1})	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2
AB	25	200	37,23	36,67	0,017	0,945
AM			/	/	/	/
AB	25	200	37,23	36,67	0,017	0,945
	40		36,88	82,70	0,090	0,796
	55		81,56	86,32	0,053	0,938
AM	25	200	/	/	/	/
	40		190,60	120,64	0,143	0,986
	55		191,52	1950,29	0,362	0,904

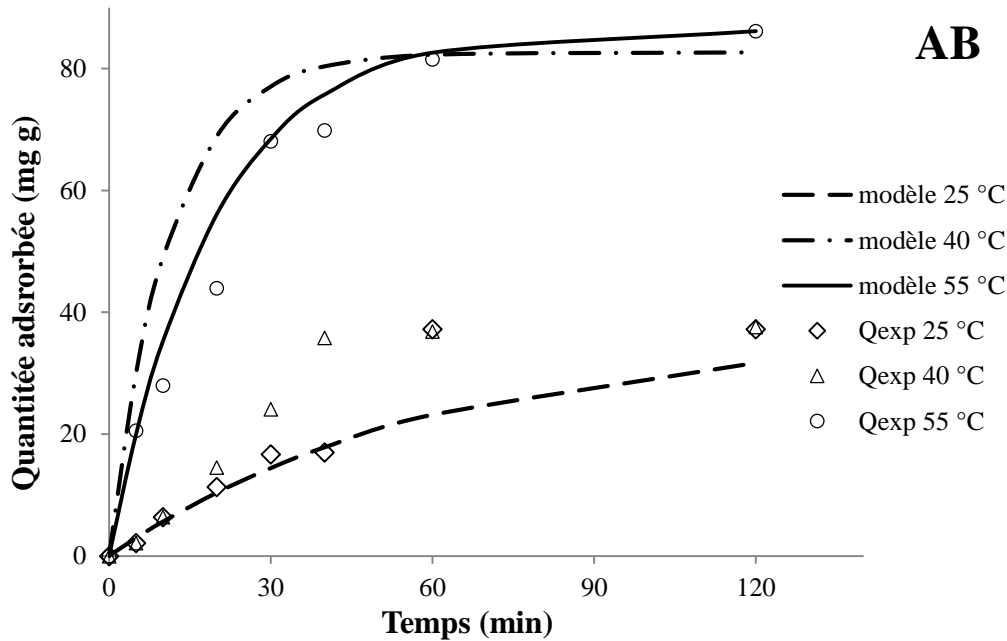


Figure II.6: Cinétique d'adsorption de rouge acide 114 expérimentales (\blacktriangle \bullet \blacksquare) et théoriques d'après le modèle de pseudo-premier ordre (---) pour AB.

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats dans le cas de l'argile modifiée (Tableau II.2). Pour l'argile brute le modèle s'applique à 25 et 55 °C (Figure II.6). Mais pour 40 °C le modèle ne s'applique pas car il existe une différence entre les quantités adsorbées calculées par le modèle pseudo premier ordre et expérimentale. Le modèle convient aussi pour AM à 40 °C.

II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [4] 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 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

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 (figure II.7). Les paramètres sont présentés dans le tableau II.3.

Les cinétiques expérimentales et théoriques pour AM d'après le modèle pseudo-second ordre pour l'argile modifiée sont représentées sur la figure II.7.

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

Adsorbants	Modèle de pseudo-second ordre						
	T (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ in ⁻¹)	R ²
AB	25	200	37,23	97,09	0,597	0.000006	0,4735
AM			195,42	196,08	3333,33	0,0867	1,00
AB	25	200	37,23	97,09	0,597	6.10 ⁻⁶	0,4735
	40		36,88	85,47	0,765	1.10 ⁻⁴	0,3904
	55		81,56	104,16	4,789	4.10 ⁻⁴	0,9854
AM	25	200	195,42	196,08	3333,33	0,0867	1,00
	40		190,60	204,08	82,64	0,0019	0,9996
	55		191,52	192,31	1250,00	0,034	1,00

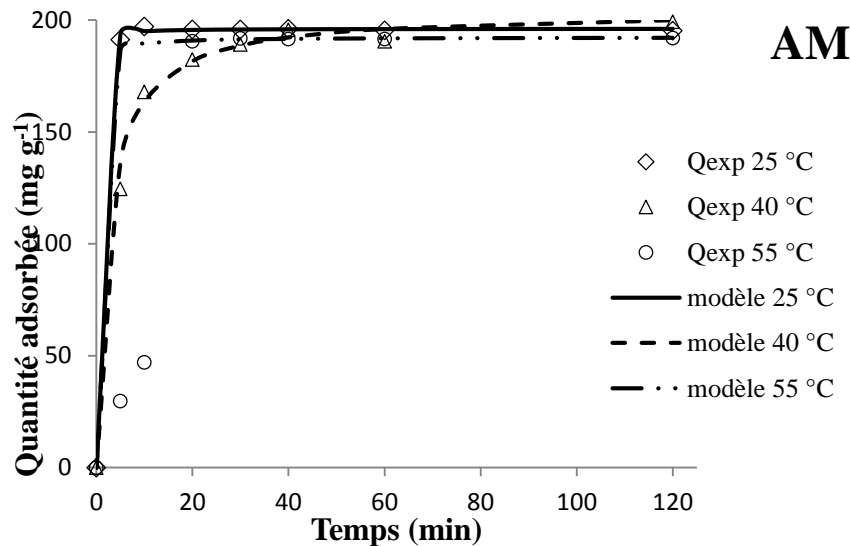


Figure II.7 : Cinétique de rouge acide 114 expérimentales (\blacktriangle \bullet \blacksquare) et théoriques d'après le modèle de pseudo-second ordre (---) pour AM à différentes température.

D'après le tableau II.3, les résultats montrent que les données expérimentales ne suivent pas le modèle pseudo second ordre, pour AB car les valeurs de coefficients de détermination, R^2 , sont trop faibles. Contrairement pour AM, l'adsorption du RA-114 suit le modèle de pseudo-second ordre, car la quantité calculée par le modèle coïncident avec les quantités expérimentales (Figure II.7). En plus les valeurs de R^2 , sont proches de 1 (Tableau II.3).

II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

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

- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- Diffusion dans le liquide retenu dans les pores, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

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

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

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [5] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t_{1/2}$, selon l'équation:

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

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

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

Les tracés de $Q_t = f(t_{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre: la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, K_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite.

Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau II.4 sont globalement $\geq 0,91$, pour la majorité des échantillons. Ces résultats confirment que la diffusion intra-particulaire n'est l'étape limitante.

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

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire					
	T (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	k _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	l (mg g ⁻¹)	R ²
AB	25	200	37,23	4,101	0,00	0,997
AM			195,43	-0,057	198,79	0,849
AB	25	200	37,23	4,101	0,00	0,997
	40		36,88	6,177	32,92	0,993
	55		81,56	5,595	0,00	0,935
AM	25	200	195,43	-0,057	198,79	0,849
	40		190,60	7,200	150,01	0,997
	55		191,52	0,124	190,67	0,910

II.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de rouge acide 114, à 25, 40 et 55 °C, par l'argile brute et modifiée, sont représentées sur les figures II.8, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g⁻¹), en fonction de la quantité du colorant restante en solution à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹).

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente ; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. A titre d'exemple, AM adsorbe 365 et 478 mg g⁻¹ à 25 et 55 °C, respectivement. Une augmentation de température favorise considérablement l'efficacité de nos adsorbants.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [6] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir) pour l'argile brute, et de type S pour l'argile modifiée.

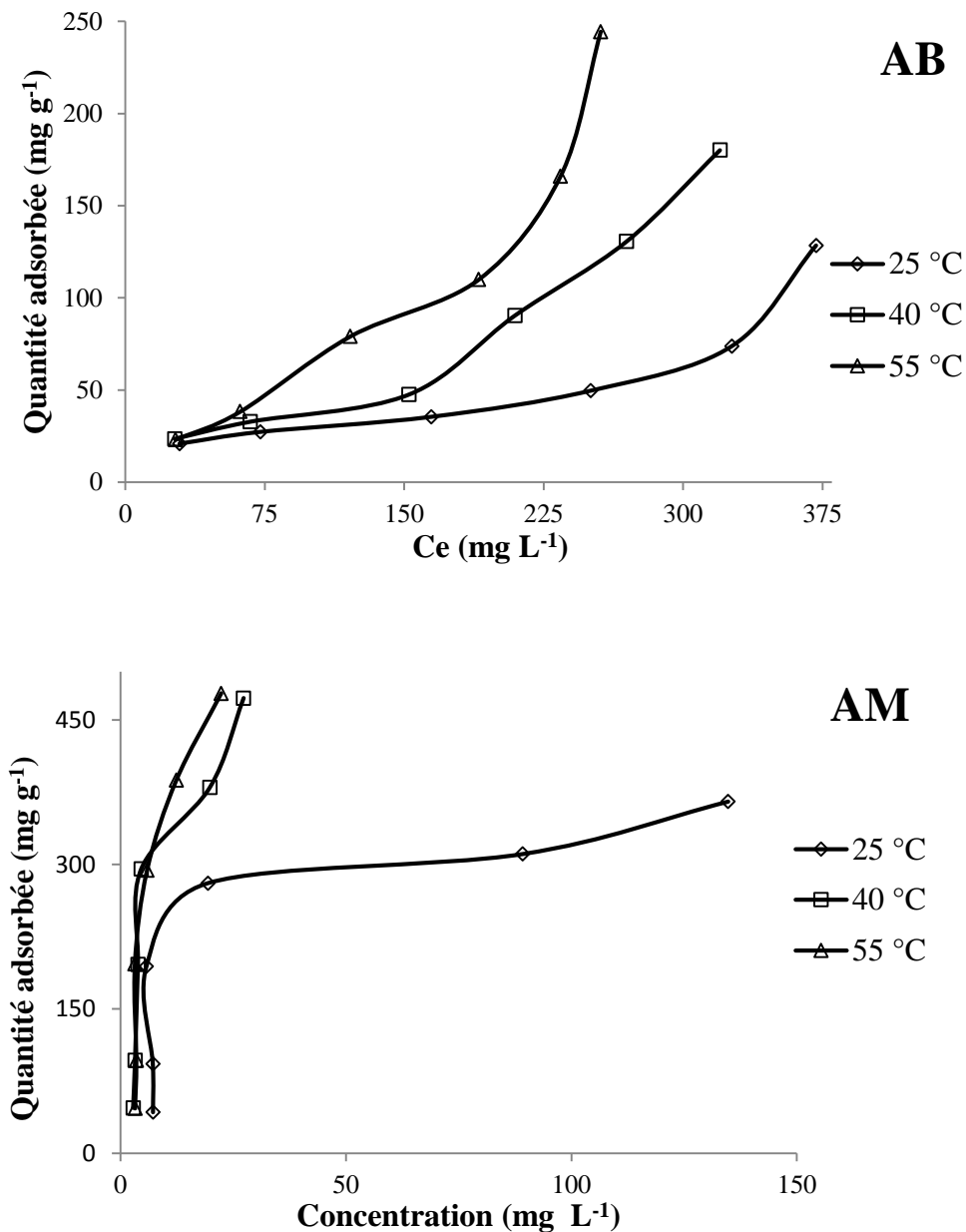


Figure II.8: Isothermes d'adsorption de AC 114 par AB et AM à 25, 40 et 55 °C.

II.7. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité de rouge acide 114 adsorbée par les deux échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative aux argiles modifiées, mesurée à 55 °C, est représentée sur la figure II.9. Nous remarquons que l'argile modifiée présente la plus grande affinité, tandis que l'argile brute manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence suivie est la suivante:

$$AM > AB$$

Une comparaison entre l'argile brute et modifiée montre que cette dernière a une capacité de récupération environ 2 fois plus élevée. La modification du matériau entraîne, de ce fait, un changement considérable dans les propriétés des adsorbants.

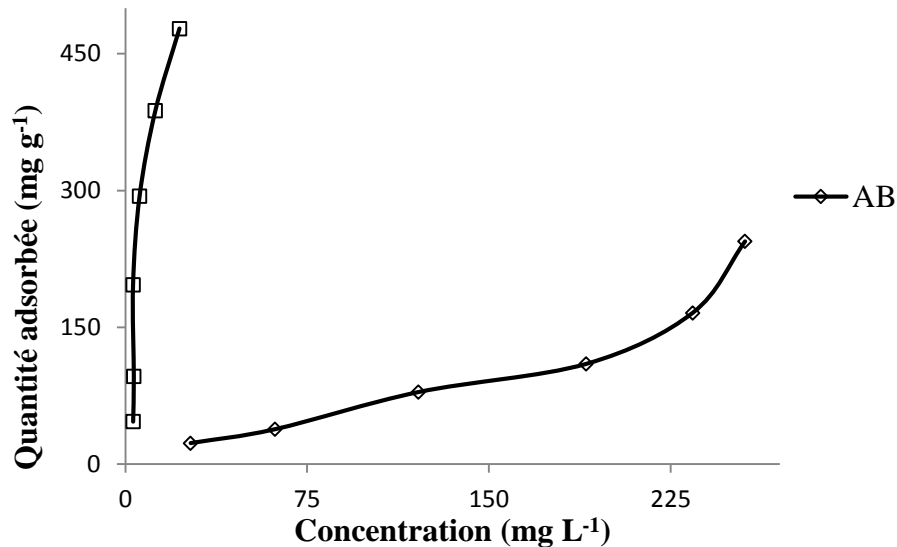


Figure II. 9: Affinité relative aux argiles brute et modifiée à 55 °C.

II.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

II.8.1. Généralités

L'évaluation des isothermes d'adsorption est importante pour développer un modèle d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant et fournissent des informations complètes sur la nature des interactions [7,8].

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

II.8.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir [9], considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante:

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

Avec:

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

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

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

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

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

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

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.

Les isothermes expérimentales et théoriques d'après le modèle du Langmuir pour l'argile brute et modifiée sont représentées sur la figure II.10.

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

Echantillons	T (°C)	Q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2
AB	25	181,82	0,0023	0,2813
	40	769,23	$7 \cdot 10^{-4}$	0,0445
	55	-2500,00	$-3 \cdot 10^{-4}$	0,0184
AM	25	434,78	0,0349	0,8691
	40	1000,00	0,0342	0,0169
	55	3333,33	0,0087	0,3149

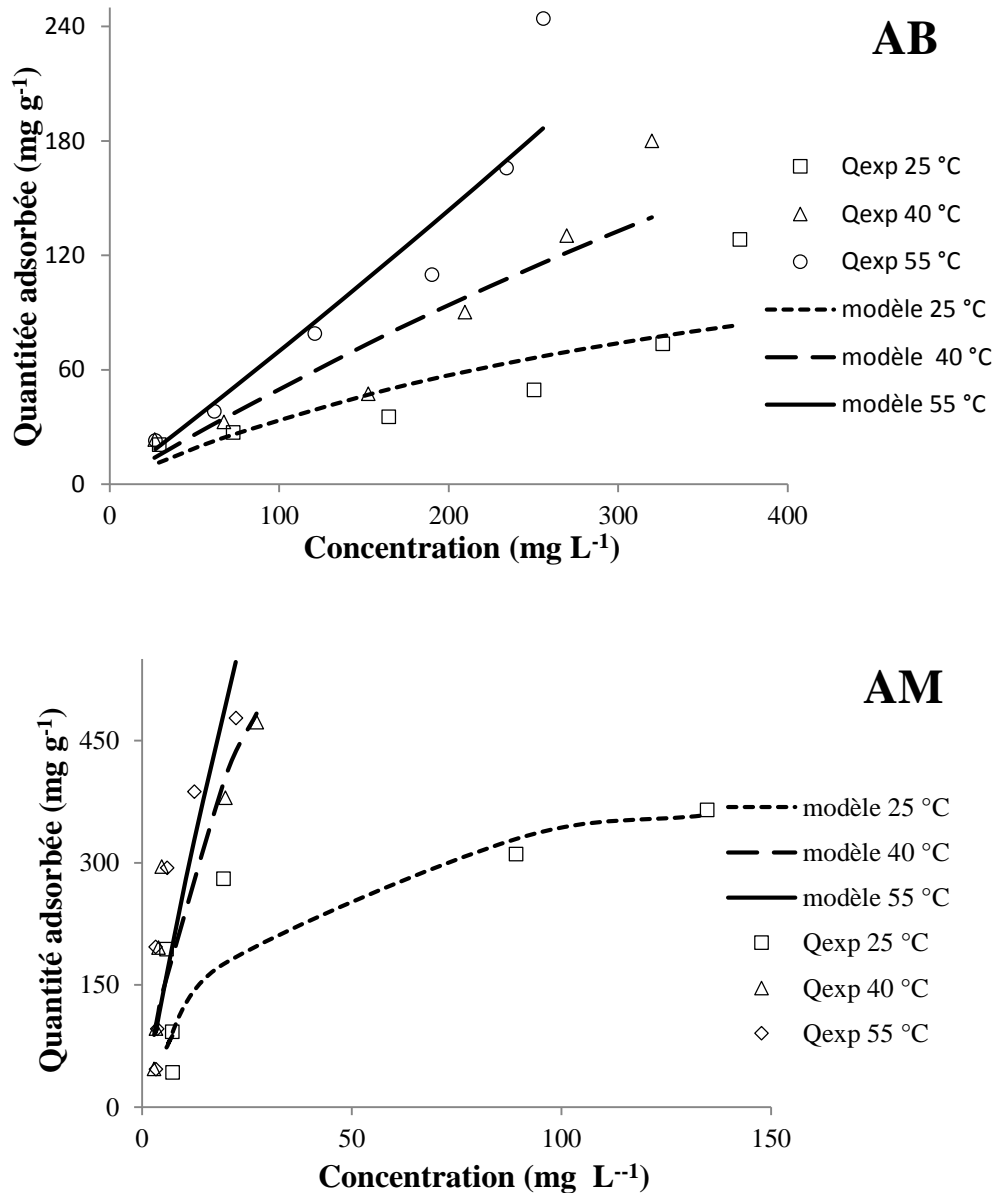


Figure II.10: Isothermes d'adsorption de RA-114 expérimentales (■●▲) et théoriques d'après le modèle de Langmuir (---) pour AB et AM.

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

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination, R^2 , est très faible. En plus les tracés des isothermes expérimentales et théoriques ne coïncident pas.

II.8.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich [10] considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confirme son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

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

Avec:

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

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

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

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

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

Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.6

Les isothermes expérimentales et théoriques d'après le modèle de Freundlich pour l'argile brute et modifiée sont représentées sur la figure II.11.

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

Echantillons	T (°C)	K_F	n	R^2
AB	25	2,21	1,65	0,807
	40	1,40	1,27	0,952
	55	0,76	1,02	0,879
AM	25	44,96	2,26	0,533
	40	47,30	1,37	0,663
	55	37,27	1,12	0,651

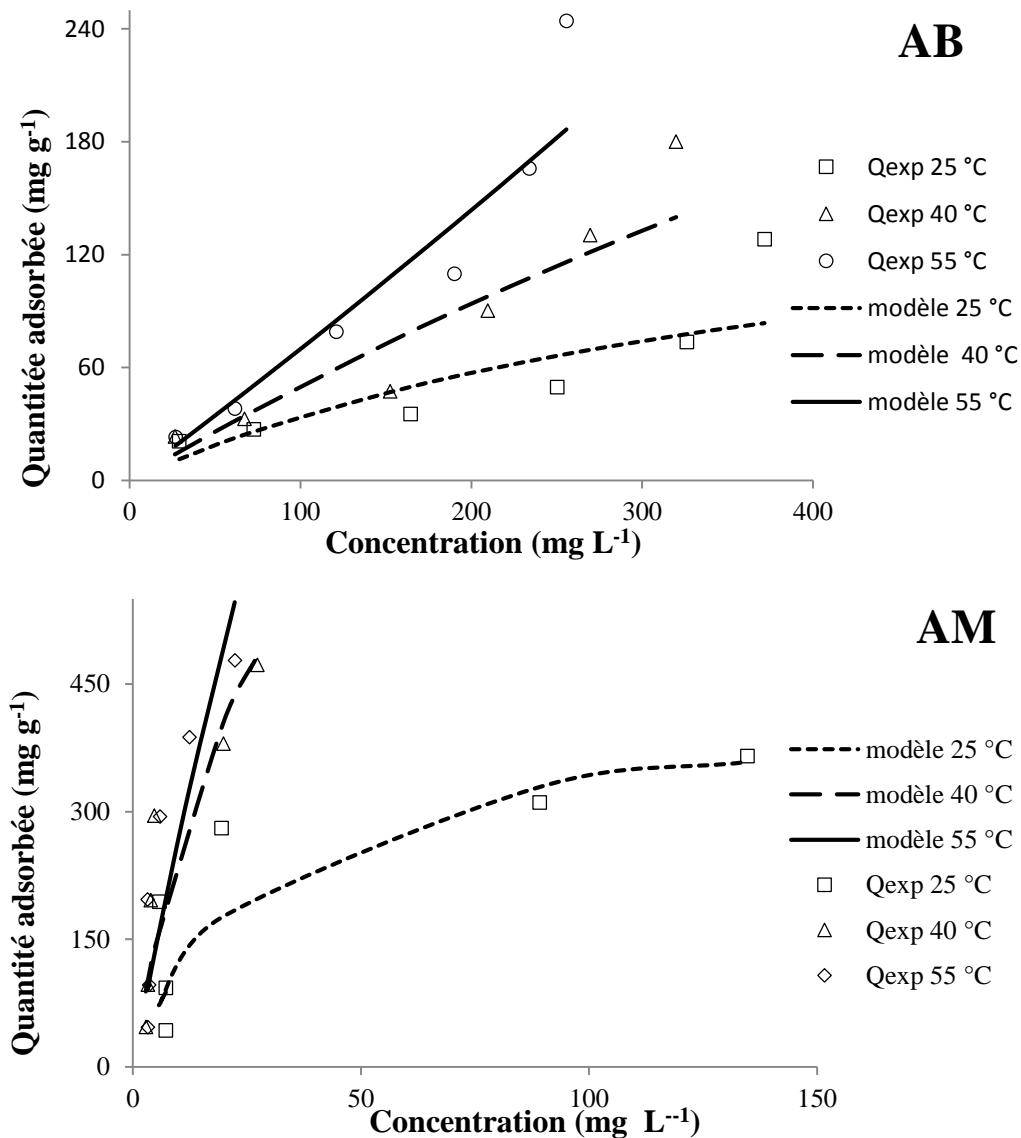


Figure II.11: Isothermes d'adsorption de RA-114 expérimentales (■●▲) et théoriques d'après le modèle de Freundlich (---) pour AB et AM.

Les résultats indiquent que le modèle de Freundlich ne décrit pas les data expérimentales (tableau II.6), à l'exception de l'argile brute à 40 °C. Les tracés représentés sur la Figure II.11 confirment les résultats.

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

Le modèle Dubinin-Kaganer-Radushkevick [11] est utilisé pour représenter l'interaction entre l'adsorbé et la surface de l'adsorbant selon l'équation suivante:

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

Dont :

Q_e: quantité adsorbée (mol/g) ;

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

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

ε : potentiel Polanyi (kJ/mol) ;

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

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

T: température adsorbée (K) ;

Alors l'énergie E (kJ mol⁻¹):

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

Les résultats sont représentés dans le tableau II.7, ainsi que Les isothermes expérimentales et théoriques d'après le modèle de DRK pour l'argile brute et modifiée sont représentées sur la figure II.12.

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

Echantillons	T(°C)	B	Qm	R ²	E (J mol ⁻¹)
AB	25	2.10 ⁻⁴	57,84	0,4346	50,00
	40	2.10 ⁻⁴	87,73	0,6429	50,00
	55	2.10 ⁻⁴	121,99	0,5012	50,00
AM	25	8.10 ⁻⁶	283,25	0,4062	250,00
	40	3.10 ⁻⁶	515,33	0,9218	408,00
	55	3.10 ⁻⁶	475,28	0,7157	408,00

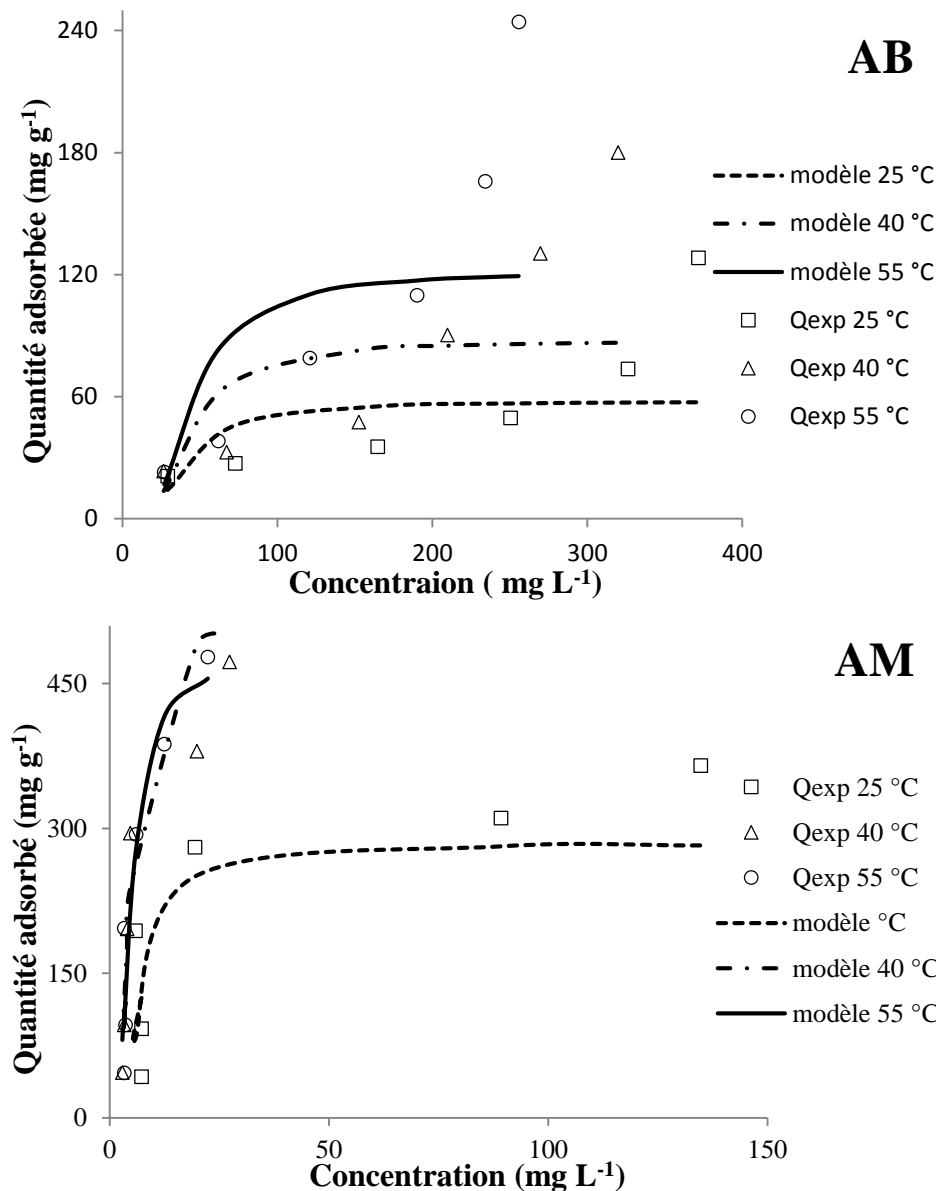


Figure II. 12: Isothermes RA-114 expérimentales (▲●■) et théoriques d'après le modèle de DRK (---) pour AB et AM

Les résultats montrent la non validité du modèle, les coefficients de déterminations, R^2 , sont faibles et les quantités adsorbées expérimentales et théoriques sont éloignées (figures II.12).

II.8.5. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [12] 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 d'affinité est liée aux interactions entre molécules si la surface de l'adsorbant est uniforme, dans le cas d'une surface

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

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

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

R=8.314 J/mol K

T=Température (K) ;

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

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

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

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

Le tracé de Q_e en fonction de $\ln C_e$ permet la détermination de B et K à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement. Les paramètres sont regroupés dans le tableau II.8, ainsi que Les isothermes expérimentales et théoriques d'après le modèle de DRK pour l'argile brute et modifiée sont représentées sur la figure II.13.

Tableau II.8: Paramètres du Modèle du Temkin

Echantillons	T (°C)	B	K_T (L/mg)	R^2
AB	25	79,75	0,040	0,588
	40	47,92	0,036	0,738
	55	33,57	0,034	0,706
AM	25	31,20	0,732	0,738
	40	16,75	0,736	0,858
	55	14,04	0,611	0,880

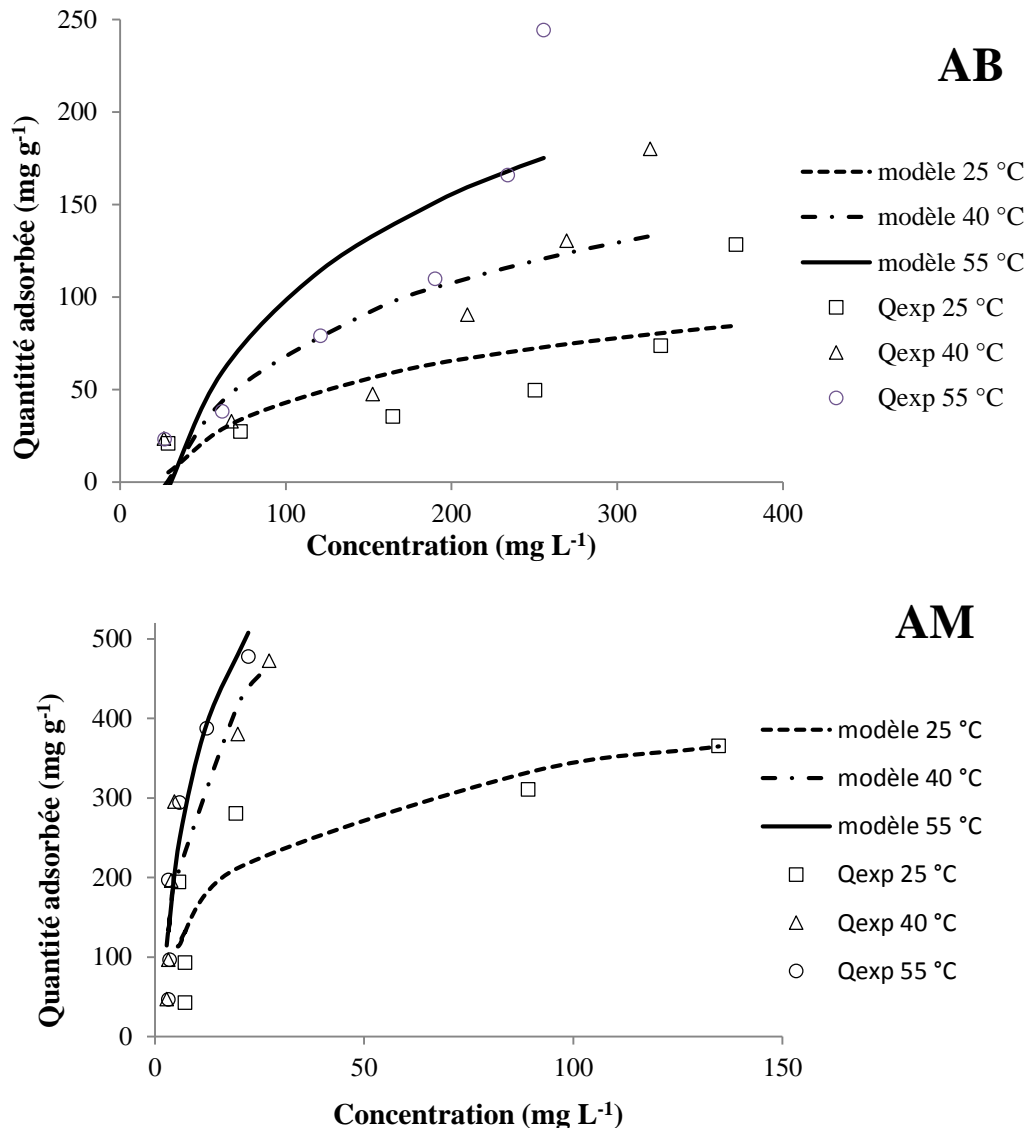


Figure II.13: Isothermes d'adsorption de RA-114 expérimentales (▲●■) et théoriques d'après le modèle de Temkin (---) pour AB et AM.

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui prend explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbé. En ignorant les valeurs extrêmement faibles et élevées des concentrations, ce modèle suppose une distribution uniforme des énergies de liaison entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Les résultats montrent que le modèle ne décrit pas les isothermes d'adsorption avec R^2 trop faible.

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 sont importante pour la conception et l'exploitation pratique des systèmes d'adsorption.

Six expressions d'erreur, RMSE [13], χ^2 [14], SSE [15], ARE [16], SAE [17], 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 des différents modèles d'adsorption de RA-114 par AB.

Modèles Erreurs	T(°C)	Langmuir	Freundlich	DRK	Temkin
RMSE	25	20,80	21,16	32,04	23,55
	40	20,57	23,23	46,81	31,42
	55	26,16	28,68	59,08	40,46
ERM	25	0,27	0,22	0,41	0,42
	40	0,23	0,23	0,51	0,39
	55	0,15	0,15	0,45	0,335
SSE	25	2594,68	2687,045	6159,004	3327,22
	40	2539,20	3236,59	13148,33	4934,56
	55	4104,70	4933,83	20940,64	8183,87
ARE	25	1,65	1,32	2,49	2,54
	40	1,38	1,37	3,07	1,95
	55	0,89	0,89	2,69	1,68
SAE	25	90,60	82,14	139,93	118,93
	40	94,084	103,87	220,90	134,17
	55	102,56	107,039	261,65	169,06
χ^2	25	40,61	36,29	111,59	86,66
	40	28,84	30,64	162,60	47,54
	55	24,99	30,071	185,65	57,102

Tableau II.10: Valeurs des erreurs des différents modèles d'adsorption de RA-114 par AM.

Modèles Erreurs	T (°C)	Langmuir	Freundlich	DRK	Temkin
RMSE	25	68,51	68,072	69,54	59,50
	40	74,79	76,83	55,31	56,83
	55	79,85	80,56	50,49	54,22
ERM	25	0,36	0,45	0,54	0,54
	40	0,32	0,40	0,27	0,41
	55	0,38	0,44	0,34	0,50
SSE	25	28162,46	27803,14	29016,23	21240,29
	40	33565,48	35414,49	18353,52	19375,58
	55	38258,50	38944,12	15293,88	17636,61
ARE	25	2,18	2,72	3,25	3,25
	40	1,94	2,40	1,60	2,46
	55	2,30	2,65	2,01	2,99
SAE	25	301,65	336,34	367,75	300,029
	40	316,69	387,53	271,84	286,28
	55	413,44	432,19	244,83	286,46
χ^2	25	288,75	216,84	249,79	152,13
	40	255,30	232,25	60,80	117,55
	55	264,72	211,101	148,37	117,70

D'après les tableaux II.9 et II.10, on remarque que malgré les valeurs trop faibles de quelques erreurs, mais aucun de ces modèles ne s'applique. A titre d'exemple, les valeurs de ERM ne dépassent pas 1 pour l'ensemble des modèles quel que soit le matériau et la température. La

même remarque pour ARE. La taille de la fonction d'erreur seule n'est pas un facteur décisif pour choisir l'isotherme optimale [18].

II.8.7. Isotherme de Langmuir non linéaire

En raison du problème inhérent à la linéarisation, les ensembles des paramètres isothermes ont été déterminés par régression non linéaire. Cela fournit une méthode mathématiquement rigoureuse pour déterminer les paramètres isothermes en utilisant la forme originale de l'équation isotherme. Les données d'équilibre d'adsorption pour l'adsorption du colorant sur AM ont été analysées par une analyse d'ajustement de courbe non linéaire.

Le Tableau II.11 donne l'estimation des paramètres de Langmuir non linéaire et les erreurs calculées.

Tableau II.11 : Paramètres de modèle de Langmuir non linéaire

T (°C)	Paramètres		Erreurs	
	25	K_L	0,0759	χ^2
Q_m		385,95	RSS	981,06
R^2		0,9946		
40	K_L	0,0826	χ^2	11,97
	Q_m	676,27	RSS	47,86
	R^2	0,9998		
55	K_L	0,1161	χ^2	3,07
	Q_m	662,03	RSS	12,27
	R^2	0,99996		

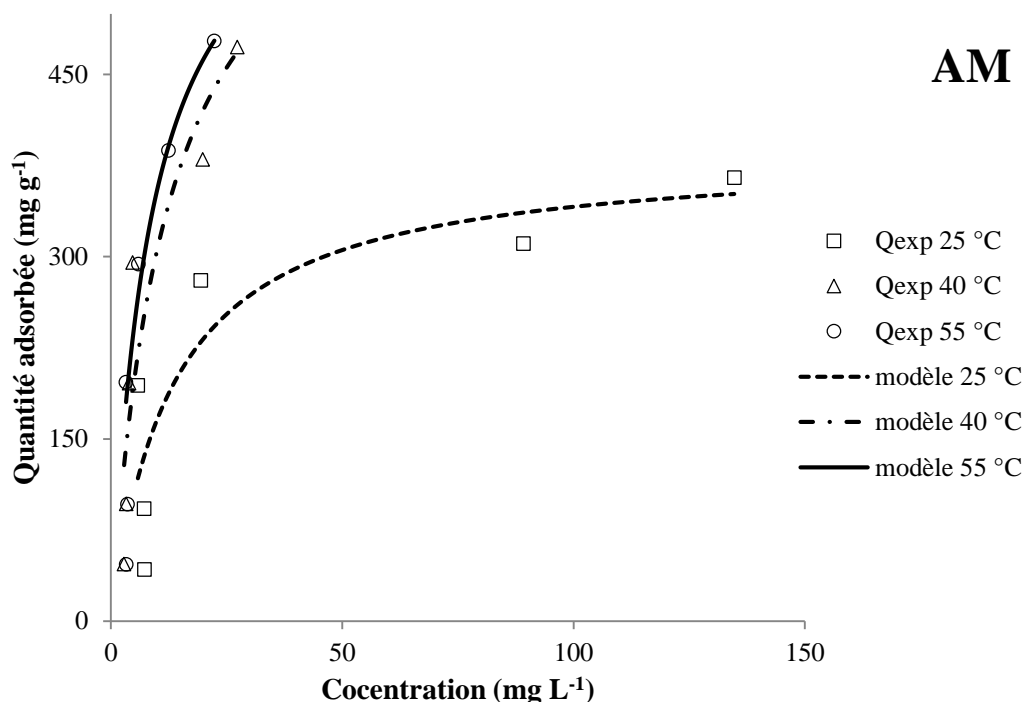


Figure II.14: Isothermes d'adsorption de RA-114 expérimentales (■●▲) et théoriques d'après le modèle de Langmuir non linéaire (---) pour AM.

On remarque que la méthode non linéaire est une meilleure façon d'obtenir les paramètres isothermes. Les valeurs de R^2 sont 0,99, et les isothermes d'adsorption expérimentales et théoriques se coïncident. L'analyse non linéaire du χ^2 pourrait être une meilleure méthode que la régression linéaire pour la sélection du modèle isotherme [19].

Kumar et al. [20] ont étudié l'adsorption de vert malachite par pelure de citron en utilisant des méthodes linéaires et non linéaires.

Comparaison des modèles d'isothermes linéarisés et non linéarisés, le développement des isothermes non linéaires représente un outil viable et puissant et conduit à l'amélioration supérieure dans le domaine de la science de l'adsorption [21].

II.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

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

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff [22]:

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

Où

K_d : Coefficient de distribution ;

ΔH : Enthalpie (Joule mole⁻¹) ;

ΔS : Entropie (Joule mole⁻¹ K⁻¹) ;

T: Température absolue (K) ;

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

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

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

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

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

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

Le tableau II.12 regroupe les grandeurs thermodynamiques, déterminées dans le cas des deux matériaux.

Tableau II.12: Grandeurs thermodynamiques

Echantillons	Concentration	ΔH (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mole ⁻¹)		
				25 °C	40 °C	55 °C
AB	50	20,88	0,066	1,060	0,063	-0,935
	100	20,88	0,061	2,78	1,87	0,96
AM	50	-0,56	0,0094	-3,36	-3,51	-3,65
	100	-0,56	0,0037	-1,65	-1,70	-1,76

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

Les valeurs de l'énergie libre, ΔG , sont négatives pour AM et généralement positives pour AB impliquent la spontanéité du processus pour AM. L'énergie libre diminue avec la température qui signifie que le processus devient spontané avec l'augmentation de température. Galangash et al. [23] ont trouvé la même évolution dans le cas d'adsorption de RA-114 par Fe₃O₄@SiO₂ modifié par méthyle propylaminopropanoate. Les valeurs de ΔH sont négatives pour AM, et positive pour AB. Ces valeurs montrent également la nature exothermique et endothermique du processus d'adsorption, pour AM et AB, respectivement. La fixation du RA-114 sur la surface de l'argile aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant désordonné ($\Delta S > 0$).

II.10. CONCLUSION

Dans ce chapitre on a étudié l'adsorption de rouge acide 114 par une argile brute et modifiée. L'effet du pH a montré que l'augmentation de pH favorise l'adsorption pour l'argile brute. L'étude cinétique révèle l'application du modèle pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption sont favorables à haute température. La modélisation a montré l'application de modèles de Langmuir non linéaire. Les grandeurs thermodynamiques indiquent que le processus devient spontané avec l'augmentation de température.

REFERENCES

- [1] M. MOHAMMEDI GA, Z. NIYAZI KOLK ASARAEI, A. GHAVDASTAB, M. SHIRZED-SIBONI, Facile synthesis of methyl propylaminopropanoate functionalized magnetic nanoparticles for removal of acid red 114 from aqueous solution, *RSC Adv*,6, 113492, 2016.
- [2] Y.H. MAGDY, H. ALTAHER, Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust, *journal of environmental chemical engineering* <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.009>.
- [3] S. LAGERGREN, About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances., *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.*, 24, 1–39, 1898.
- [4] G. Ho, Y. S. MCKAY, Pseudo-second order model for sorption process, *Process Biochem.*, 34. 451–465, 1999.
- [5] J. C. WEBER Jr., W.J. and MORRIS, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution., *J. Sanit. Eng. Div.*, 89, 31–59, 1963.
- [6] 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.
- [7] I. LANGMUIR, The dissociation of hydrogen into atoms. Iii. The mechanism of the reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221, 1916.
- [8] N. KANNAN and M. M. SUNDARAM, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study *Dyes Pigm.*, 51, 25, 2001.
- [9] I. LANGMUIR, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403, 1918.
- [10] H. FREUNDLICH, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57, 385–470, 1907.
- [11] L. V. R. M.M. DUBININ, The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Dokl. Akad. Nauk Sssr.* 55, 327–329, 1947.
- [12] 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.
- [13] J. S. ARMSYTRONG, F. COLLOPY, Error measures for generalizing about forecasting methods: Empirical comparisons, *International Journal of Forecasting* 8, 69-80, 1992.

- [14] Y.S. HO, Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon* 42, 2113-2130, 2004.
- [15] K. H. CHOY. Equilibrium sorption studies of acid dyes on activated carbon [Thesis (M.Phil.)]: Hong Kong University of Science and Technology, 1999.
- [16] A. KAPOOR, R. YANG, Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents, *Gas Sep. Purif.* 3,187-192.1989.
- [17] 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.
- [18] K. V. KUMAR, K. PORKODI, F. ROCHA, Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 150, 158- 165, 2008.
- [19] Y. S. Ho, Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon* 42, 2115-2116, 2004.
- [20] K. V. KUMMAR, Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel, *Dyes and Pigments* 74, 595-597, 2007.
- [21] K. Foo, B. HAMMED, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156, 2-10, 2010.
- [22] 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.
- [23] M. M. GALANGASH, Z. N. KOLKASARAEI, A. GHAVIDAST, M. SHIRZAD-SIBONI, Facile synthesis of methyl propylaminopropanoate functionalized magnetic nanoparticles for removal of acid red 114 from aqueous solution, *RSC Adv.*, 6, 113492, 2016.

CONCLUSION GENERALE

Dans le présent travail on a étudié l'adsorption de rouge acide 114 par l'argile brute et modifiée. On a considéré différents paramètres tels que : pH de solution, temps de contact, concentration du colorant, concentration de l'adsorbat, modélisation des isothermes d'adsorption et grandeurs thermodynamiques.

L'étude de l'influence de pH a montré qu'un pH de 5 est meilleur. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est 30 et 60 min, pour l'argile modifiée et brute, respectivement. Le modèle de pseudo seconde ordre décrit la cinétique d'adsorption avec la contribution de la diffusion externe.

Les isothermes d'adsorption sont de type L et S, pour l'argile brute et modifiée, respectivement. L'augmentation de température favorise la capacité d'adsorption quel que soit l'échantillon. L'affinité d'adsorption a montré que l'argile modifiée a une capacité d'adsorption deux fois plus grande.

La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que les modèles linéaires utilisés Langmuir, Freundlich, DRK et Temkin ne s'applique pas avec R^2 faible. En plus différentes expressions ont été utilisées pour les calculs d'erreurs.

Par contre les données expérimentales suivent parfaitement le modèle de Langmuir non linéaire, avec un coefficient de détermination égale 0,99.

Les grandeurs thermodynamiques montrent que les valeurs de l'énergie libre, ΔG , sont négatives pour AM et généralement positives pour AB impliquent la spontanéité du processus pour AM. Une diminution des valeurs de ΔG , avec la température indique la spontanéité du procédé avec l'augmentation de température.

Pour AM, les valeurs de ΔH sont négatives indiquent que le procédé est exothermique, ainsi que les valeurs sont positives pour AB, donc le processus d'adsorption est endothermique. La fixation du colorant sur la surface de l'argile aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant désordonné.