



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/2021

Thème

Adsorption d'un colorant anionique sur un
matériau poreux naturel

Présenté par

1- KALLOUCHA Zahia

Soutenu le 12/07/ 2021 devant le jury composé de :

Président :	GHELAMALLAH Madani	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	BOUZID Hebib	M.C.A	Université de Mostaganem
Examinatrice :	MOUSSA Nawel	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 2020-2021

Remerciements

Je commence d'abord par remercier Dieu, qui m'a procuré la patience pour aller au bout de mon objectif.

Toute ma gratitude,

à mon encadrante, docteur BESSAHA Fatiha, Maitre de conférences A, pour sa patience, sa disponibilité et ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie Mr GHELAMELLAH Madani, Professeur à l'Université de Mostaganem, qui a accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je suis très reconnaissante à Mr BOUZID Hebib, Maitre de conférences A à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je suis très reconnaissante à Madame Moussa Nawel, Maître assistant A à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle a fait d'examiner ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier Mademoiselle BESSAHA Gania, doctorante 3^{ème} cycle à l'Université de Mostaganem, pour ses encouragements incessants.

A tous ceux qui m'ont apporté leur support moral et intellectuel.

A tous nos chers collègues de ma promotion master 2 génie chimique.

Dédicaces

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis, à toi mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

A mon grand et petit frère Tahar et laïd, et mes sœurs louiza, naïma

Et hadja que j'aime énormément.

Je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour leurs conseils, aides, et encouragements, Mourad, Karim et Sihem.

ملخص

يصف العمل الحالي امتزاز صبغة برتقالية ميثيل صبغة النسيج بواسطة بنتونايت خام. أظهرت النتائج أن زمن التوازن لامتصاص برتقال الميثيل هو 120 دقيقة. تتبع حركية الامتزاز للصبغة النموذج الزائف من الدرجة الأولى ويتم وصف متساوي الامتزاز جيداً بواسطة نموذج فرنديش. قدرة الامتزاز أفضل عند درجة الحموضة = 3. تشير دراسة تأثير درجة الحرارة على معدل الامتزاز إلى أن التفاعل ماص للحرارة مع اضطراب في الوسط. تظهر قيم الطاقة الحرة أن العملية عفوية. تظهر نتيجة هذا العمل أنه يمكن استخدام الممتزات لمعالجة مياه الصرف الصحي.

Résumé :

Le présent travail décrit l'adsorption d'un colorant textile le l'orange de méthyle par une bentonite brute. Les résultats montrent que le temps d'équilibre de l'adsorption de l'orange de méthyle est de 120 minutes. La cinétique d'adsorption du colorant suit le modèle de pseudo premier ordre et l'isotherme d'adsorption est très bien décrite par le modèle de Freundlich. Les capacités d'adsorption est meilleure à un pH=3. L'étude de l'effet de la température sur le taux d'adsorption indique que la réaction est endothermique avec un désordre du milieu. Les valeurs de l'énergie libre montrent que le processus est spontané. Le résultat de ce travail montre que l'adsorbant peut être utilisé pour le traitement des eaux usées.

Abstract :

The present work describes the adsorption of a textile dye methyl orange by a raw bentonite. The results show that the equilibrium time of methyl orange adsorption is 120 minutes. The adsorption kinetics of the dye follows the pseudo first order model and the adsorption isotherm is very well described by the Freundlich model. The adsorption capacities are better at pH=3. The study of the effect of temperature on the adsorption rate indicates that the reaction is endothermic with a disorder of the adsornate and the adsorbent. The free energy values show that the process is spontaneous. The result of this work shows that the adsorbent can be used for wastewater treatment.

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I	02
GENERALITES.....	02
I.2.ADSORPTION	02
I.2.1. Définition	02
I.2.2. Principe	03
I.2.3. Types d'adsorption	03
I.2.3.1. Adsorption physique	03
I.2.3.2. Adsorption chimique	03
I.3. ADSORBANTS	03
I.3.1. Charbon actif	03-04
I.3.2. Métal Organique Framework (MOF)	04-05
I.3.3. Hydroxyde double lamellaire (LDH)	05
I.3.4. Argiles	06
Généralité	06
I.3.5. Classifications des argiles	06-07
I.3.5.1 Minéraux de type TO	07
I.3.5.2. Minéraux de type TOT	07-08
I.3.5.3. Minéraux type TOTO	08
I.3.6. Bentonite	08-09
I.4. COLORANTS	09
I.4.1. Historique	09
I.4.2. Définition	09
I.4.3. Types des colorants	09
I.4.3.1. Colorants réactifs	09
I.4.3.3. Colorants dispersés	09

I.4.3.4. Colorants à mordants	10
I.4.3.5. Les colorants de cuve	10
I.4.4. Utilisation des colorants	10
I.4.5. Toxicité des colorants	10
I.4.5.1. Toxicité par les rejets industriels	10
I.4.5.2. Toxicité par les colorants alimentaires	10
- Méthyle Orange	11
Références	12

CHAPITRE II

ADSORPTION DU METHYLE ORANGE PAR UNE ARGILE BRUTE

II.1. INTRODUCTION	13
II.2. ADSORPTION DE METHYLE ORANGE	13
II.2.1. Conditions opératoires	13-14-15
II.2.2. Balayage	15
II.2.3. Obtention de la courbe d'étalonnage	15-16
II.3. EFFET DU pH	16-17
II.4. CINETIQUE D'ADSORPTION	17
II.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre	17-18-19
II.4.2. Modèle de pseudo-second ordre	19-20
II.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	20-21-22
II.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION	22-23
II.6. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS	23-24
II.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES	24
II.7.1. Généralités	24
II.7.2. Isotherme de Langmuir	24-25

II.7.3. Modèle de DRK (Dubinin-kaganer-Radushkevick)	26-27
II.7.4. Isotherme de Freundlich	27-28
II.8. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	28-29-30
II. 9. Conclusion	30
REFERENCES	31-32-33
CONCLUSION GENERALE	34

INTRODUCTION GENERALE

Les opérations unitaires représentent donc un concept utilisé par les ingénieurs chimistes afin de permettre de façon optimale la transformation des substances brutes déterminées en un ou plusieurs produits

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

Différents adsorbants sont utilisés pour la mise en œuvre de ces techniques.

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières années,

Généralement, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant des importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles.

Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance.

L'adsorption des colorants utilisée par de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques, devienne l'intérêt premier des chercheurs.

Le présent travail consiste à adsorber le Méthyle Orange par une bentonite non modifiée. Le manuscrit est divisé en deux chapitres

Chapitre I comporte des généralités sur l'adsorption, adsorbants, colorants...

Deuxième chapitre est la partie expérimentale qui étudie l'influence des différents paramètres sur l'adsorption de MO tels que pH, Cinétique, température....

Enfin une conclusion qui regroupe les différents résultats trouvés.

CHAPITRE I

GENERALITES

I.2.ADSORPTION

I.2.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz. L'adsorption est définie comme le passage d'espèce chimique d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions [2].

Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement, elle peut être physique ou chimique [3].

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat (figure I.1). Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique [3].

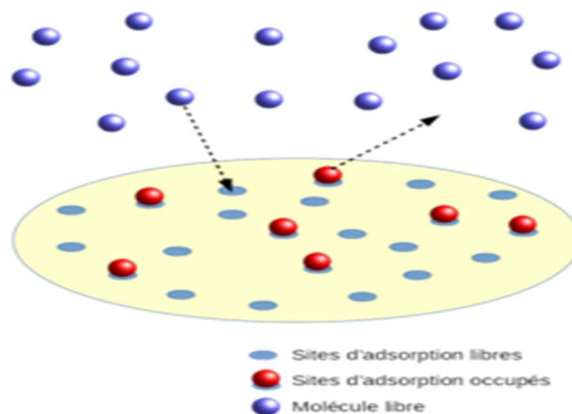


Figure I.1 : Processus d'adsorption

I.2.2. Principe

L'adsorption repose sur la propriété lorsque les surfaces solides sont capables de fixer certaines molécules, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre [4].

I.2.3. Types d'adsorption

I.2.3.1. 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 [3].

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat [5].

I.2.3.2. Adsorption chimique

La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique [3].

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche mono moléculaire, on peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et isobares ; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente [5].

I.3. ADSORBANTS

I.3.1. Charbon actif

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre

avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique [5].

Outre ces propriétés adsorbants, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer des nouvelles molécules. Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif grains (CAG). Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau (figure I.2) [6].



Figure I.2 : Image d'un charbon actif

1.3.2. Métal Organique Framework (MOF)

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques poreux, constituent une classe relativement récente de matériaux nano poreux cristallins. Les travaux pionniers sur ces matériaux ont été menés par Robson et la dans les années 90 [13].

L'utilisation du terme "Metal-Organique Framework " remonte à 1995, et l'étude systématique de ces matériaux comme une classe à part entière remonte au début des années 2000. Le groupe de Omar Yaghisynthésia, en 1999, une MOF de taille de pore très importante appelée MOF-5, suscitant ainsi la curiosité de toute la communauté scientifique travaillant sur les matériaux poreux (figure I.3) [12].

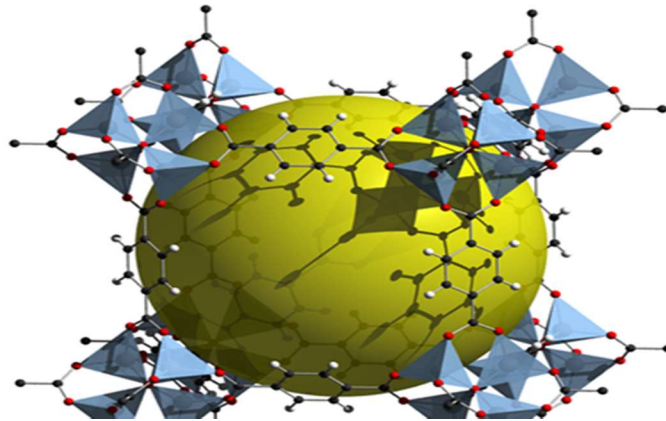


Figure I.3 : Structure d'un MOF

I.3.3. Hydroxyde double lamellaire (LDH)

Les LDH se trouvent dans la nature sous forme de minéraux, sous-produits du métabolisme de certaines bactéries, et aussi involontairement, tels que les produits de corrosion des objets métalliques [13] (figure I.4).

Plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour l'obtention de HDLs. La méthode la plus utilisée est la coprécipitation, qui consiste à faire précipiter simultanément les cations divalents et trivalents par ajout d'une solution basique (NaOH, NaHCO₃ et/ou Na₂CO₃). Elle peut être réalisée à forte sursaturation ou à faible sursaturation, ou encore à pH constant ou pH variable. Le pH joue notamment un rôle crucial dans la morphologie, structure et composition chimique du HDL [12].

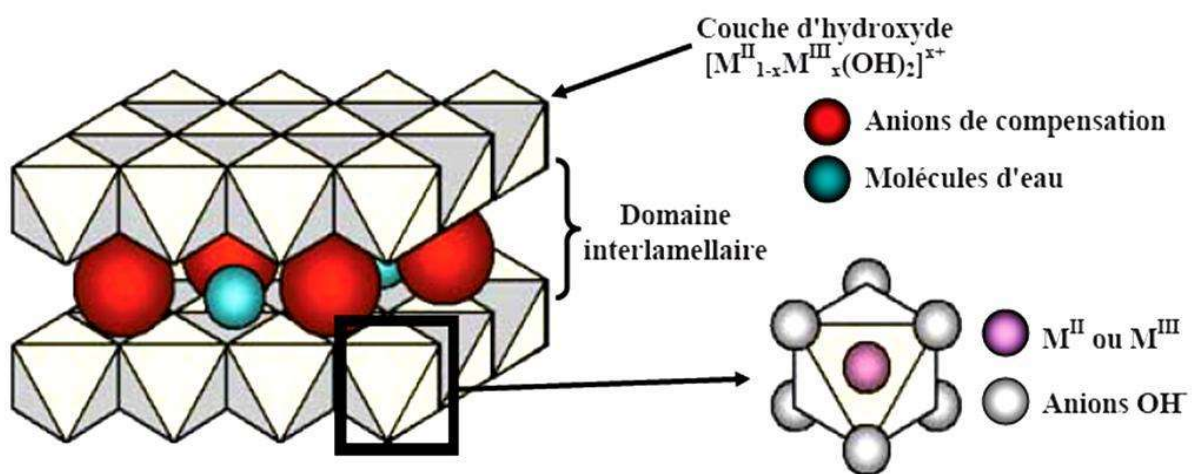


Figure I.4 : Structure de LDH

I.3.4. Argiles

Généralité

L'argile est l'un des matériaux les plus anciens utilisé par l'être humain. Récoltée à même la terre dans des carrières, on ne trouve pas une mais des argiles. De part une structure spécifique, ainsi que des propriétés multiples, les argiles répondent à de nombreuses indications. L'argile est déformable, transformable, adhérente, coulante, glissante, fixant et a ainsi de nombreuses capacités parmi lesquelles le transport, la capture, la libération de substances liquides, gazeuses, mais également solides, vivantes, et mortes [6].

Ce document retrace l'histoire de l'argile, décrit sa formation, sa structure et en ressort ses propriétés. Il recueille les différentes formes d'argiles, leurs indications, utilisations possibles, les dernières innovations santé en cours de recherche. Une étude est réalisée pour mettre en évidence les usages actuels de l'argile par ses consommateurs, sa place à l'officine et dans le conseil au comptoir [7].

Les argiles sont généralement cristallisées, on les trouve très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques. L'argile se trouve généralement dans les sols, roches sédimentaires et les formations superficielles car elle est issue de l'altération par l'eau et d'autre silicate (sauf quartz) [2].

Il comporte plusieurs caractéristiques telles que gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption.

Selon la structure de feuille argileuse, on distingue :

- Les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique+1 couche octaédrique)
- Les argiles 2/1 (2 tétra. pour 1 octaédrique)
- Les argiles 2/1/1(Tétra pour 2 octaédrique) [7].

I.3.5. Classifications des argiles

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. Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue 2 grandes familles de minéraux [1] :

1) Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgite) et les sépiolites.

2) Les minéraux phylliteux 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)[7].

I.3.5.1 Minéraux de type TO

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.5).

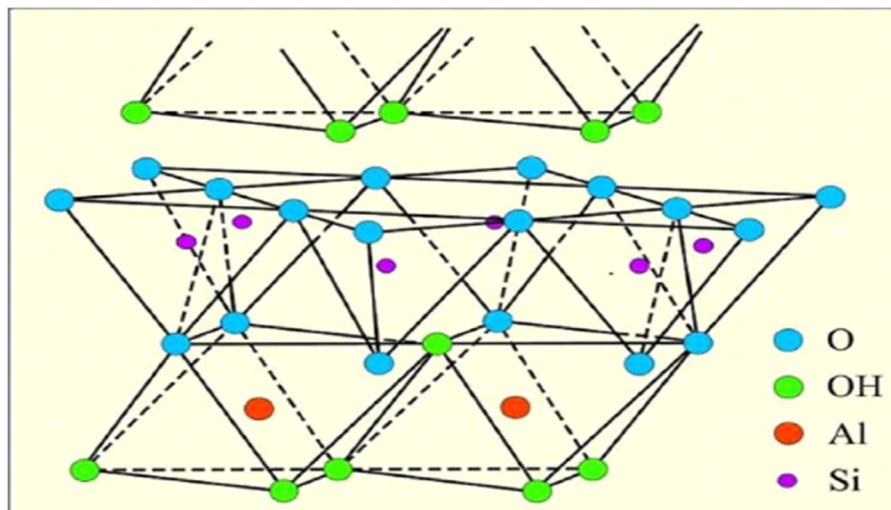


Figure I.5 : Minéral argileux de type 1:1.

I.3.5.2. Minéraux de type TOT

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédrique (figure II.9). 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 (figure I.6) [7].

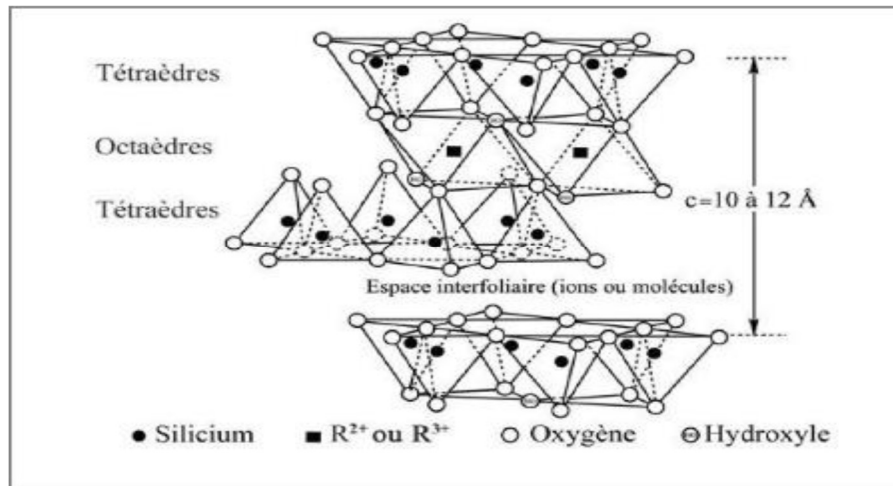


Figure I.6 : Minéral argileux de type 2:1.

I.3.5.3. Minéraux type TOTO

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 II.10) [2]. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å°, à ce type correspond le groupe du chlorite (figure I.7) [7].

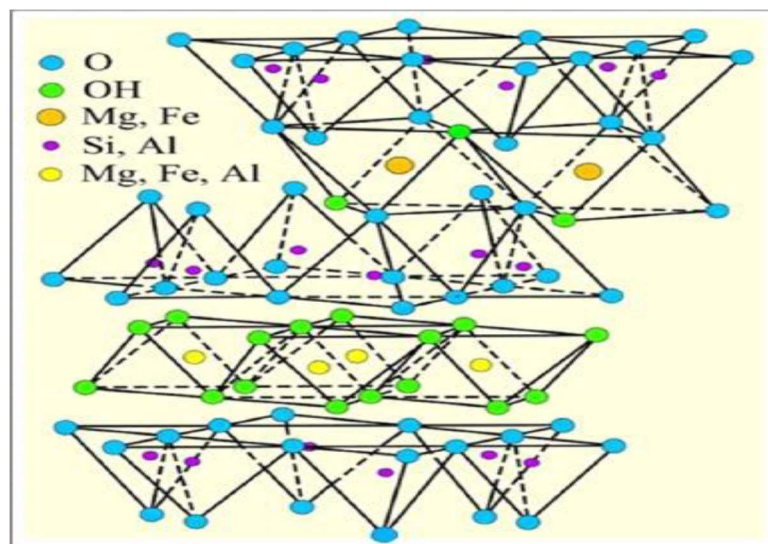


Figure I.7 : Minéraux argileux de type 2:1:1.

I.3.6. Bentonite

La bentonite est une argile d'origine volcanique découverte en 1888 provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide, Celle-ci étant des silicates d'alumine hydratés contient plus de 75% de montmorillonite et le

reste réparti entre des minéraux argileux (kaolinite, illite,...) et quelque impureté sous forme de gypses, de carbonates, etc....[6].

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [3].

I.4. COLORANTS

I.4.1. Historique

Le colorant était découvert en 1500 avant JC par les égyptiens dont ils réalisaient les teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge) jusqu'à la fin du xixe siècle, la majorité de ces colorants utilisés étaient d'origine végétale (extraits des plantes, des arbres ,ou des lichens) ou bien d'origine animale ou des pigments minéraux (oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns etc...)[2].

I.4.2. Définition

Le colorant est une substance utilisée pour pénétrer et apporter une couleur à un objet, à la différence d'un pigment qui recouvre seulement l'objet. Le colorant teint d'une façon permanente une ou plusieurs structures [1].

I.4.3. Types des colorants

I.4.3.1. Colorants réactifs

Les colorants réactifs sont caractérisés par la présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines et par la présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans l'eau [2].

I.4.3.2. Colorants directs

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négative sélectro statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leurs molécules [9].

I.4.3.3. Colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.4.3.4. Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [10].

I.4.3.5. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau et ils sont utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradations [9].

I.4.4. Utilisation des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papiers : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie [11].

I.4.5. Toxicité des colorants

I.4.5.1. Toxicité par les rejets industriels

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, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [10].

I.4.5.2. Toxicité par les colorants alimentaires

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ces produits répondait à des considérations socio-psychologiques (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ceci a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés [8].

- Méthyle Orange

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. Le méthyle orange présente une couleur rouge en milieu acide et une couleur jaune en milieu basique [10].

Tableau1 : caractérisation physico-chimique du colorant azoïque méthyl orange.

Nom IUPAC	sodium;4-[[4(dimethylamino)phenyl]diazanyl]benzenesulfonate
Nom chimique	L'orange de méthyle; 547-58-0; Orange III; Gold Orange; Enia méthyl Orange; Hélianthine.
Formule moléculaire	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
Masse moléculaire	327,334 g/mol
Point de fusion	>300 °C
Etat physique	Solide (poudre orange-jaune ou balance cristalline)
Solubilité	Soluble dans l'eau et plus soluble dans l'eau chaude (200 mg/L at 25 °C), légèrement soluble dans la pyrimidine, insoluble dans l'éther et l'alcool.
λ max	A pH acide $\lambda_{\max} = 505$ nm A pH basique $\lambda_{\max} = 465$ nm
pKa	3.7

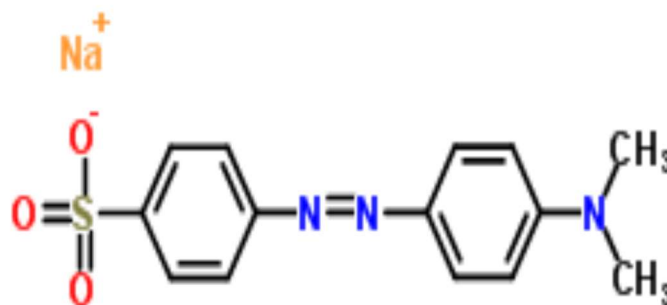


Figure I.8 : structure de méthyle orange

Références

- [1] F.Z. Bennadji et F.Z. Radouani, l'élimination de méthyle orange par adsorption sur l'argile naturel, Université Echahid Hamma Lakhdar Et Oued, 2017.
- [2] A. Koheil, Activation d'un précurseur naturel en vue de l'élimination des polluants organiques dans les solutions simples et binaires, Université de Mostaganem, 2016.
- [3] N. bouziane, Elimination 2-mercaptopbenzthiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Université De Constantine, 2016.
- [4] A. El Hachmi, Argile et minéraux argileux : propriétés physico-chimiques et propriétés colloïdes, Université de Arabie saoudite , 2013.
- [5] H. Amari, Etude De l'adsorption et teste d'élimination de phényle parabène sur une argile naturelle, Université De Tlemcen, 2019.
- [6] S. Meradboudia, préparation de composites bentonite/P4VP Application à l'adsorption de colorants, Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, 2018.
- [7] K. Zemouri, 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, 2015.
- [8] F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Université Ferhat Abbas Setif-1 (2014).
- [9] S. Aliouche, étude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, Université Mentouri–Constantine, 2017.
- [10] N. Bouanimba, modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse, Université Mentouri, Constantine, 2009.
- [11] F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Université Ferhat Abbas Setif, 2014.

CHAPITRE II

ADSORPTION DU METHYLE ORANGE PAR UNE ARGILE BRUTE

II.1. INTRODUCTION

Nous avons examiné l'adsorption du méthyle orange (MO) sur une argile brute. Différents paramètres ont été considérés tels que : étude cinétique, effet de pH, modélisation des isothermes d'adsorption et étude thermodynamique.

II.2. ADSORPTION DE METHYLE ORANGE

II.2.1. 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 de méthyle orange 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 MO adsorbée est déterminée à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-Vis.

Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH et du temps de contact et de la concentration. Le tableau II.1 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

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 la solution	Température (°C)
120	200	1	3,14 5,10 7,02 9,00	25
2 / Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
0 5 10 20 30 40 60 120 240	200	1	6	25
4 / Concentration initiale sur cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
0 5 10 20 30 40 60 120 240	200 400	1	6	25
4 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
120	0 100 150 200 250 300 350 400 500 600	1	6	25 40 55

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

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e).V}{M} \quad (\text{II.1})$$

Où

C_i : Concentration initiale de MO (mg L^{-1}), C_e : Concentration de MO à l'équilibre (mg L^{-1})

V : Volume de la solution (L), M : Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q_e est remplacé par Q_t et C_e ont été remplacés par C_t

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

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

II.2.2. Balayage

Un balayage de longueur d'onde est effectué entre 350 et 650 nm, au préalable, afin de déterminer les bandes caractéristiques relatives au méthyle orange. Le spectre obtenu est représenté sur la figure II.1.

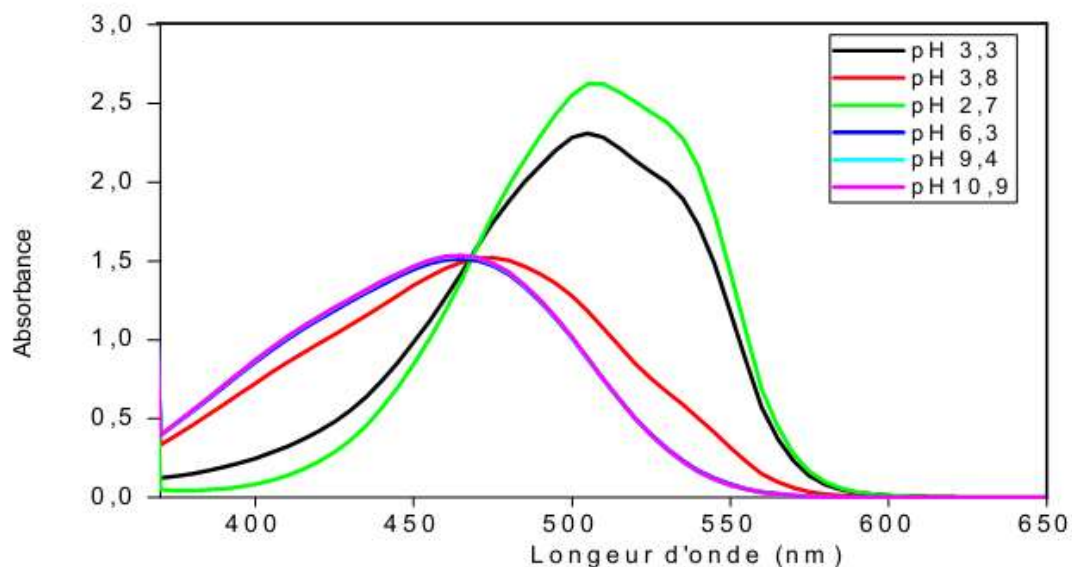


Figure II.1: Spectre visible du colorant l'orange de méthyle à différents pH.

Deux absorptions maximales ont été obtenues, l'une correspond à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 466 \text{ nm}$ à pH basique qui représente la forme 1 et l'autre correspond à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$ à pH acide qui représente la forme 2 [1].

II.2.3. Obtention de la courbe d'étalonnage

La détermination de la courbe d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie. Le méthyle orange a été dosé à 466 nm. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 14 ppm. Le tracé de courbe d'étalonnage est représenté sur la figure II.2

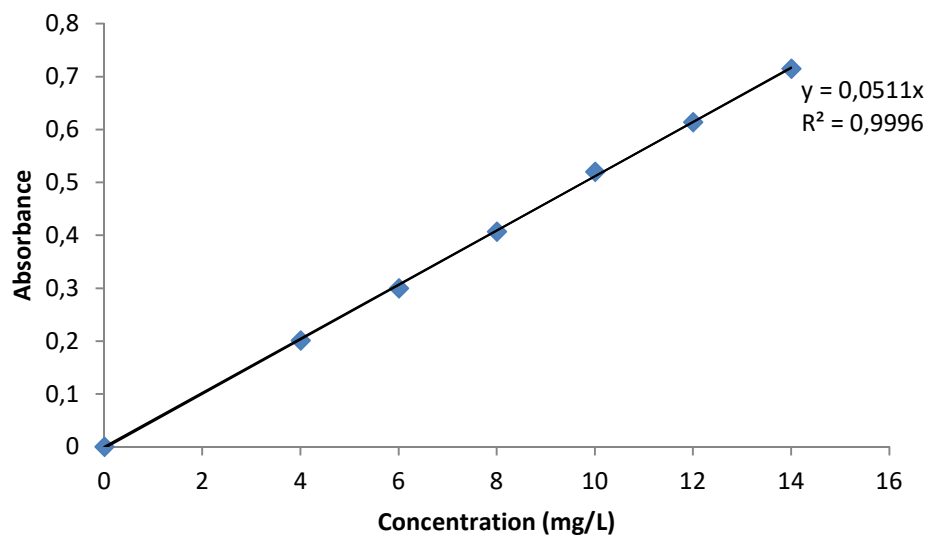


Figure II.2: Courbes d'étalonnage de MO établie à 466 nm

II.3. EFFET DU pH

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

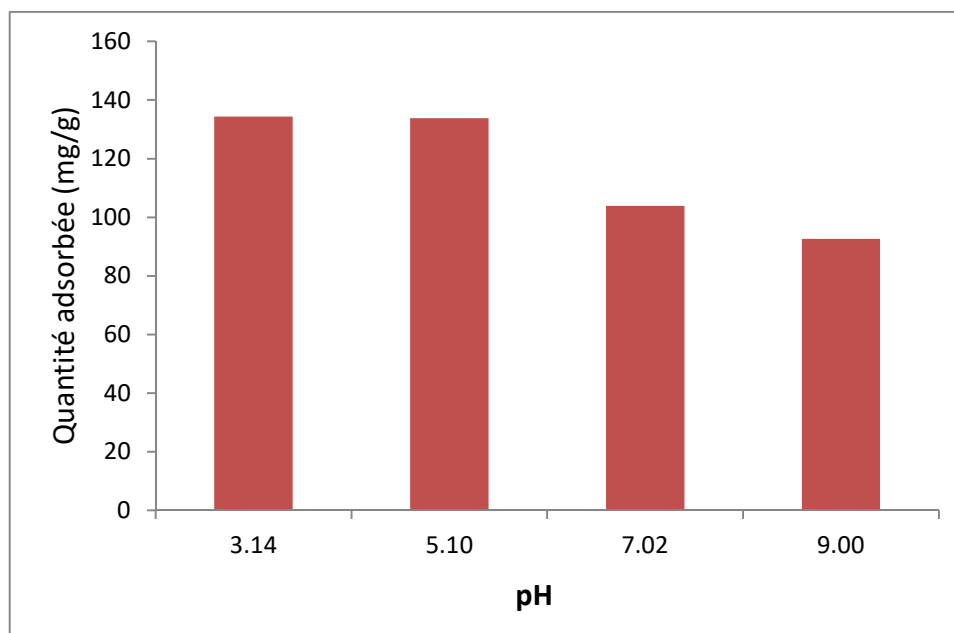


Figure II.3 : Effet du pH sur la fixation du MO par une argile brute.

La figure II. 3 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution. La capacité de rétention augmente avec l'augmentation du pH, après elle se stabilise. A titre d'illustration, elle diminue de 134 à 92 mg g⁻¹, entre 3 et 9, respectivement. Les auteurs. ont abouti à une telle évolution, dans le cas de l'adsorption du méthyle orange par vermiculite modifié [2] et palygorskite [3], respectivement.

II.4. CINETIQUE D'ADSORPTION

L'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption est la cinétique d'adsorption, exprimée en terme de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint. Elle est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant.

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

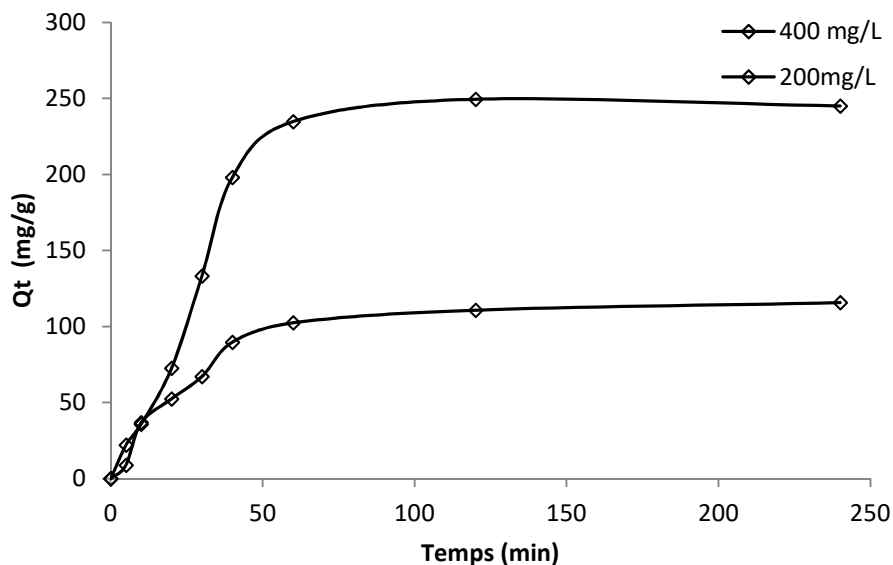


Figure II.4 : Evolution de la quantité adsorbée de MO par une argile brute en fonction du temps, à 25 °C

L'adsorption de méthyle orange est rapide au cours des dix premières minutes. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de deux heures de contact, car au-delà la variation n'est plus significative [4,5]. L'évolution similaire a été obtenue pour la concentration 400 mg/L [6].

II.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [7] 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.4 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)

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 $-k_1/2,303$. L'application du modèle est illustrée sur la figure II.5; les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.2.

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

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre					
	T (°C)	Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Q_{exp} (mg g^{-1})	Q_{ecal} (mg g^{-1})	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2
AB	25	200	110,78	132,43	0,043	0,979
		400	249,51	386,37	0,050	0,948

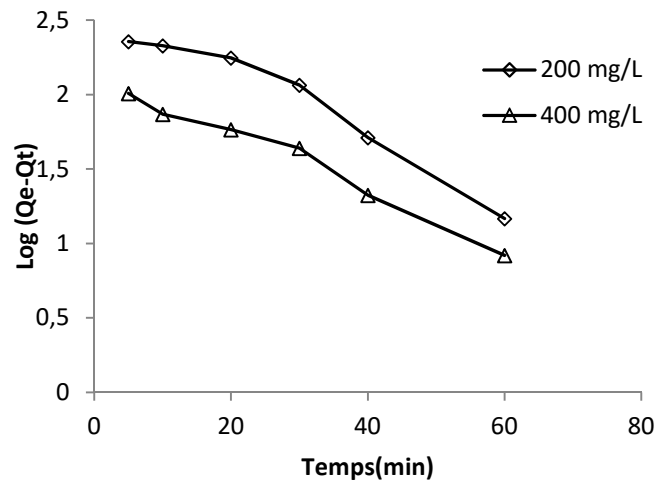


Figure II.5: Evolution de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction de temps

Nous constatons que ce modèle est en bonne adéquation avec nos résultats (Figure II.5), car on a obtenu une droite. Avec des coefficients de déterminations $R^2 \geq 0,95$ Mais il existe une différence entre les valeurs de la quantité adsorbée calculée et expérimentale. Le même résultat a été trouvé dans le cas d'adsorption de MO par une chitosan [8,9]

II.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [10] 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.6 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 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

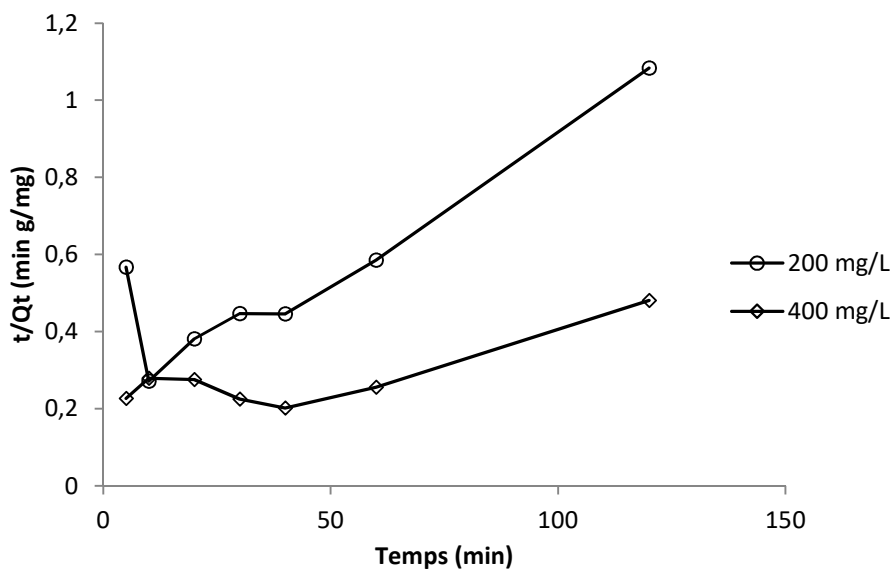
La vitesse initiale d'adsorption, h , à $t \rightarrow 0$ est définie comme :

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

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.6). 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)	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	110,78	200	3,320	0,083	0,795
		400	249,51	100	5	0,500	0,658

**Figure II.6 :** Evolution de t/Q_t en fonction du temps

Les résultats montrent que l'adsorption du méthyle orange ne suit pas le modèle de pseudo-second ordre, au lieu des droites on a obtenu des courbes. Les coefficients de détermination R^2 sont $\leq 0,80$. En plus une différence considérable entre les quantités adsorbées expérimentales et théoriques.

II.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

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

- transport dans la solution;
- diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- diffusion dans le liquide retenu dans le pore, 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 de 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 [11] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation:

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

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

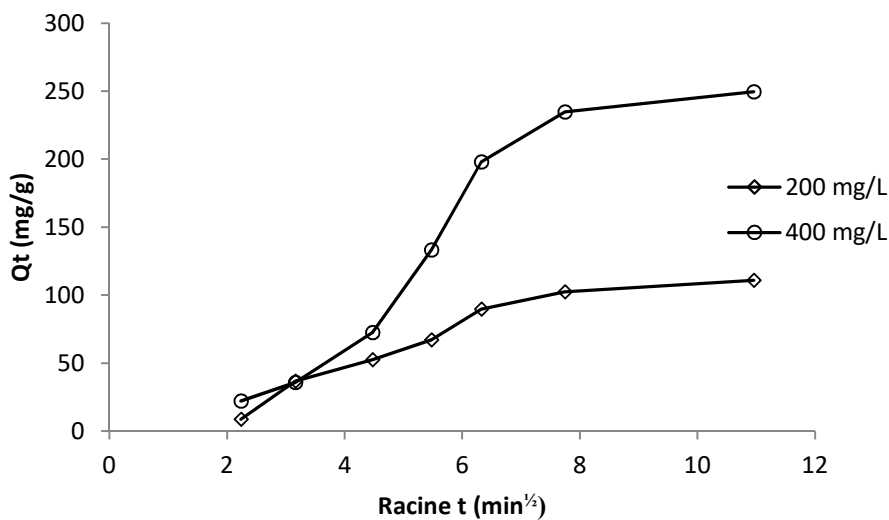
L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

Les tracés de la courbes : $Q_t = f(t^{1/2})$ 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 0,995 et 0,706, pour 400 et 200 mg/L, respectivement.

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

Adsorbant	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
BT	25	200	110,784	27,70	0	0,706
		400	249,509	67,52	0	0,995

**Figure II.7** : Evolution de quantité adsorbée en fonction de racine de temps

II.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du méthyle orange, à 25, 40 et 55 °C, par l'argile brute, sont représentées sur la figures II.8, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g⁻¹), en fonction de la quantité de méthyle orange restante en solution à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 minutes a été considéré pour la suite des travaux.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une augmentation et diminution de la quantité adsorbée avec l'augmentation du température.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [12] 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). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du

nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

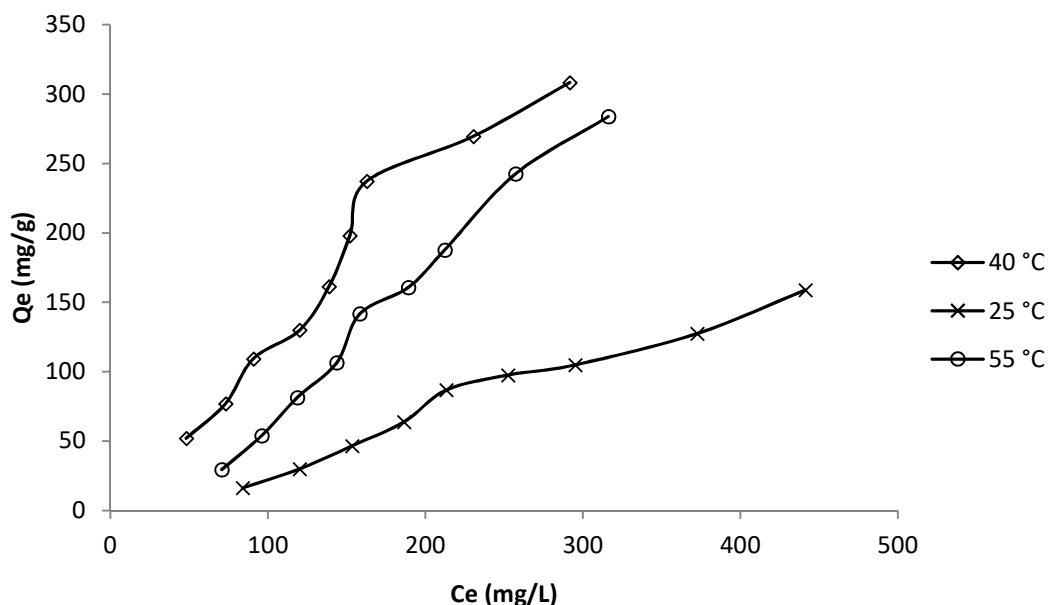


Figure II.8 : Isothermes d'adsorption de l'argile brute à différentes températures.

La quantité adsorbée de la bentonite non modifiée évolue selon la séquence suivante :

$$40\text{ °C} > 55\text{ °C} > 25\text{ °C}$$

II.6. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.9 compare la quantité d'adsorbée de l'argile brute avec d'autres adsorbants.

Tableau II.5: Capacités de fixation du MO par différents adsorbants.

Adsorbant	Qe (mg g ⁻¹)	References
Matériau mésoporeux	102,4	[13]
carbone modifié par un acide	147,06	[14]
Fibres composites de nanotubes de carbone	14,13	[15]
déchet agricole	87,03	[16]
Chitosan	250,63	[16]
LDH	210	[17]
Chitosan/Zeolithe Composite	153	[18]
Bentonite brute	308	Présent travail

Les résultats montrent que la bentonite brute présente une capacité d'adsorption supérieure aux différents adsorbants tels que LDH, zéolithe, Chitosan...etc. Ce matériau pourrait de ce fait se révéler très efficace quant à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à grande échelle.

II.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

II.7.1. 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 [19], Freundlich [20] et DRK (Dubinin-kaganer-Radushkevick) [21] sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

II.7.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir, 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 cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les principaux résultats figurent dans le tableau II.5. L'erreur relative moyenne, E_{rm} , est déterminée par la relation suivante:

$$\text{Erm}(\%) = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad (\text{II.10})$$

avec Q_{exp} : quantité adsorbée expérimentale.

Q_{cal} : quantité adsorbée calculée.

N_{exp} : Nombre de données expérimentales.

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

Echantillons	T (°C)	Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2
AB	25	/	-0,0009	0.422
	40	1000	0.002	0.242
	55	/	-0,002	0,587

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R^2 et l'erreur (E) calculée.

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas des isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination, R^2 , est $\leq 0,59$. La même évolution a été obtenue par Azam et al. [22].

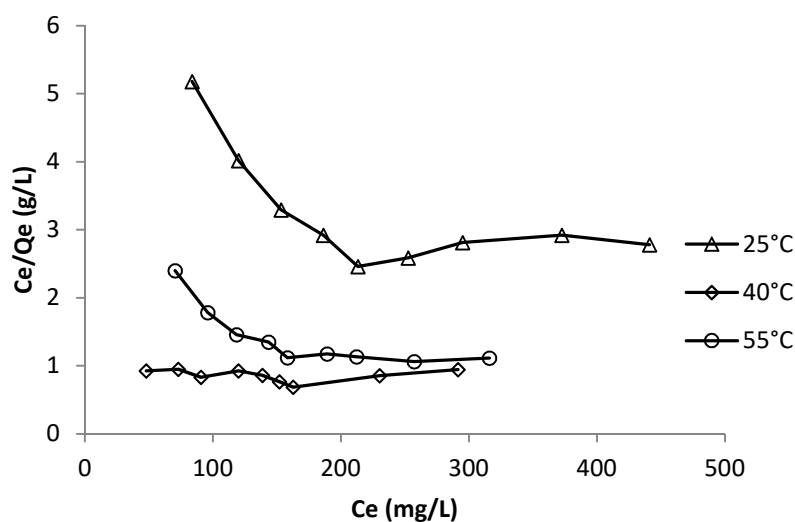


Figure II.9 : Evolution de C_e/Q_e en fonction de C_e

II.7.3. Modèle de DRK (Dubinin-kaganer-Radushkevick)

Ce modèle est utilisé pour représenter l'interaction entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant selon l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \dots\dots\dots \quad (\text{II.11})$$

Avec

q_e : quantité adsorbée (mol/g)

β : constante reliée à l'énergie d'adsorption (mol^2/J^2)

q_m : capacité de saturation théorique (mol/g)

ε : potentiel Polanyi (kJ/mol)

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

R : constante de gaz (8,314 J/mol.k)

T : température absolue (k)

Alors :

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

Le tableau suivant regroupe les différents paramètres du modèle DRK

Tableau II.7: Paramètres du modèle de DRK

Echantillons	T (°C)	Q_m (mg g ⁻¹)	β	R ²	E (kJ/mol)
AB	25	252,4	-0,00049	0.519	32,25
	40	11259,9	-0,00033	0.974	40
	55	54720,8	-0,00033	0,989	40

On remarque que le modèle ne décrit pas les isothermes d'adsorption car le coefficient de détermination est faible et la quantité adsorbée maximale est trop élevée par rapport à la quantité adsorbée expérimentalement. Les tracés sont présentés dans la figure II.10.

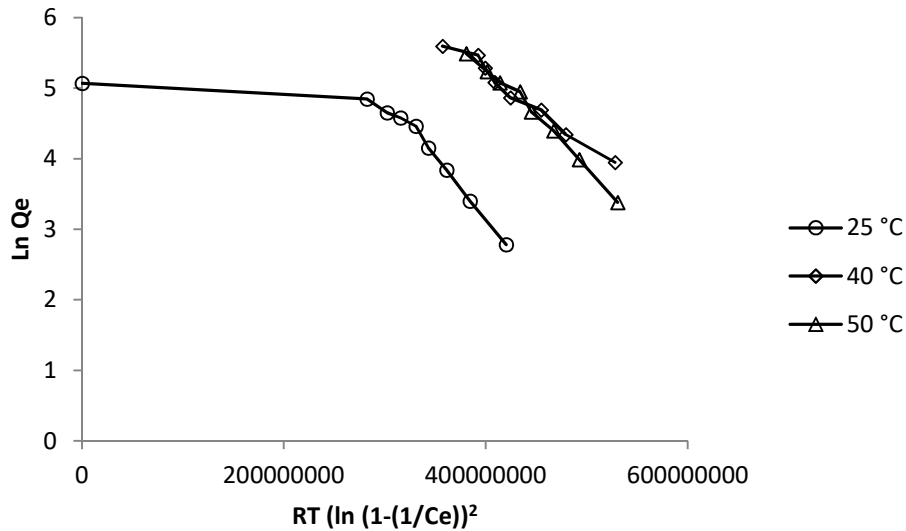


Figure II.10: Evolution $\ln Q_e$ en fonction de ε

II.7.4. Isotherme de Freundlich

Freundlich 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 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:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.14})$$

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})

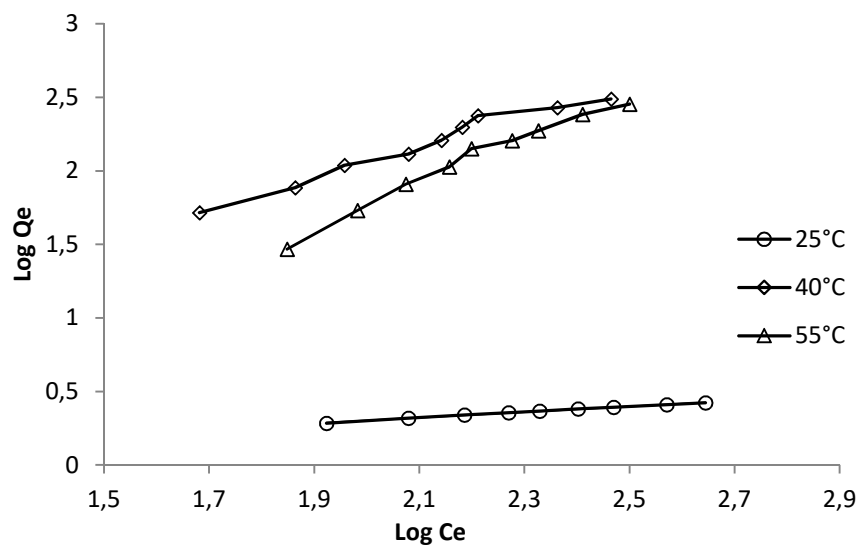
n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

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

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.8.

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

<i>Echantillons</i>	T (°C)	K_F	n	R^2	E
<i>AB</i>	25	0,048	0,739	0.963	11,50
	40	0,931	0,956	0.968	07,66
	55	0,053	0,657	0.977	08,19

**Figure II.11:** Evolution de $\log(Q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$

D'après le tableau II.8 et la figure II.11, le modèle de Freundlich décrit convenablement les isothermes expérimentales, comparativement aux autres modèles car les coefficients de détermination est $\geq 0,96$, et l'erreur est faible. Les valeurs de n sont inférieures à 1, indiquent que l'adsorption est favorable. En plus les valeurs de n la plus grande est pour la température 40 °C. La même évolution a été obtenue par Umma et al. [18] le cas d'adsorption du MO par les différents matériaux.

II.8. 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

($\Delta H > 0$) [23]. 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:

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.15})$$

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:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.12})$$

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 :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II.16})$$

Le tableau II.9 regroupe les grandeurs thermodynamiques, déterminées dans le cas du bentonite brute.

Tableau II.9: Grandeurs thermodynamiques

Echantillon	Concentration	ΔH (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mole ⁻¹)		
				25 °C	40 °C	55 °C
AB	300	21,906	67,724	-20,159	-21,175	-22,191
	600	25,284	77,933	-23,198	-24,367	-25,536

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 [15].

Les valeurs négatives de l'énergie libre, ΔG , impliquent la spontanéité du processus [24]. L'énergie libre diminue avec la température qui signifie que le processus devient moins spontané avec l'augmentation de température [25].

Les valeurs de ΔH et ΔS sont positives. Elles montrent également la nature endothermique du processus d'adsorption. La fixation de méthyle orange sur la surface de l'argile brute aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant désordonné [26] ($\Delta S > 0$).

II. 9. Conclusion

L'élimination du méthyle orange par la bentonite brute a permis de déterminer les paramètres optimaux tels que le pH de la solution de 6, le temps de contact de 2h. Les isothermes d'adsorption ont été décrites par le modèle de Freundlich.

REFERENCES

- [1] A. Inagawa, K. Saito, A. Sasaki, and N. Uehara, "Dataset for reproducing absorption spectra of methyl orange from the RGB values of microscopic images," *Data Br.*, vol. 31, p. 105998, 2020.
- [2] G. Cao, M. Gao, T. Shen, S. Guo, B. Zhao, and Q. Zhao, "Asymmetric gemini surfactants modified vermiculite- and silica nanosheets- based adsorbents for removing methyl orange and crystal violet," *Colloids Surfaces A*, vol. 596, no. January, p. 124735, 2020.
- [3] J. Tang, L. Zong, B. Mu, Y. Zhu, and A. Wang, "Preparation and cyclic utilization assessment of palygorskite / carbon composites for sustainable efficient removal of methyl violet," *Appl. Clay Sci.*, vol. 161, pp. 317–325, 2018.
- [4] A. Gallo-Cordova, J. Lemus, F. J. Palomares, M. P. Morales, and E. Mazario, "Superparamagnetic nanosorbent for water purification : Assessment of the adsorptive removal of lead and methyl orange from aqueous solutions," *Sci. Total Environ.*, p. 134644, 2019.
- [5] Y. Jiang *et al.*, "Cross- linked chitosan / β -cyclodextrin composite for selective removal of methyl orange : Adsorption performance and mechanism," *Carbohydr. Polym.*, pp. 1–35, 2017.
- [6] A. A. A. Darwish, M. Rashad, and H. A. Al-aoh, "Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies," *Dye. Pigment.*, pp. 1–32, 2018.
- [7] S. Lagergren, "About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances.," *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [8] N. N. Bahrudin, M. A. Nawi, and Z. Zainal, "Insight into the synergistic photocatalytic-adsorptive removal of methyl orange dye using TiO₂ / chitosan based photocatalyst," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 165, pp. 1–13, 2020.
- [9] Z. Zhang, G. Wang, W. Li, L. Zhang, T. Chen, and L. Ding, "Degradation of methyl orange through hydroxyl radical generated by optically excited biochar: Performance and mechanism," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, p. 125034, 2020.
- [10] G. Ho, Y. S. McKay, "Pseudo-second order model for sorption process," *Process*

- Biochem.*, vol. 34, pp. 451–465, 1999.
- [11] J. C. Weber Jr., W.J. and Morris, “Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution.,” *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, pp. 31–59, 1963.
- [12] D. Giles, C. H. MacEwan, T. H. Nakhwa, S. N. Smith, “Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids,” *Chem. Soc.*, vol. 93, p. 3973, 1960.
- [13] S. Hosseini, M. A. Khan, M. R. Malekbala, W. Cheah, and T. S. Y. Choong, “Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 171, pp. 1124–1131, 2011.
- [14] W. Cheah, S. Hosseini, M. A. Khan, T. G. Chuah, and T. S. Y. Choong, “Acid modified carbon coated monolith for methyl orange adsorption,” *Chem. Eng. J.*, vol. 215–216, pp. 747–754, 2013.
- [15] Y. Li *et al.*, “Energy Procedia Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution by Calcium Alginate / Multi-walled Carbon Nanotubes Composite Fibers,” *Int. Conf. Futur. Energy, Environ. Mater. Remov.*, vol. 16, pp. 863–868, 2012.
- [16] H. Chen, J. Zhao, J. Wu, and G. Dai, “Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, pp. 246–254, 2011.
- [17] A. Zaghloul *et al.*, “Characterization and application of MgAl layered double hydroxide for methyl orange removal from aqueous solution,” *Mater. Today Proc.*, vol. 37, pp. 3793–3797, 2020.
- [18] U. Habiba *et al.*, “Adsorption study of Methyl orange by Chitosan/Polyvinyl Alcohol/Zelite Electrospun Composite Nanofibrous Membrane.,” *Carbohydr. Polym.*, pp. 1–20, 2018.
- [19] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, pp. 1361-1403., 1918.
- [20] H. Freundlich, “Über die adsorption in lösungen,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57, pp. 385–470, 1907.
- [21] L. V. R. M.M. Dubinin, “The equation of the characteristic curve of activated charcoal,” *Dokl. Akad. Nauk Sssr*, vol. 55, pp. 327–329, 1947.
- [22] K. Azam *et al.*, “Development of recoverable magnetic mesoporous carbon adsorbent for removal of methyl blue and methyl orange from wastewater,” *Biochem. Pharmacol.*,

- p. 104220, 2020.
- [23] M. J. Jaycock, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horw. Chichester, 1981.
- [24] A. R. Agcaoili, M. U. Herrera, C. M. Futralan, M. Donnabelle, and L. Balela, "Fabrication of polyacrylonitrile-coated kapok hollow microtubes for adsorption of methyl orange and Cu (II) ions in aqueous solution," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 0, pp. 1–11, 2017.
- [25] X. Sun, Y. Zhou, and X. Zheng, "Comparison of adsorption behaviors of Fe-La oxides co-loaded MgO nanosheets for the removal of methyl orange and phosphate in single and binary systems," *Biochem. Pharmacol.*, p. 104252, 2020.
- [26] S. Yang *et al.*, "Processable hypercrosslinked ionic networks for effective removal of methyl orange," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 258, p. 117986, 2021.

CONCLUSION GENERALE

Dans le présent travail on a étudié l'adsorption de méthyle orange par une bentonite brute. On a considéré différents paramètres tels que : pH, effet du temps, isothermes d'adsorption, modélisation et grandeurs thermodynamiques.

L'effet du pH a montré qu'un pH= 3 présente la plus grande capacité d'adsorption avec la diminution de la quantité au fur à mesure que le pH augmente.

L'équilibre d'adsorption du colorant méthyle orange est au bout de deux heures d'agitation par la suite la variation n'ai plus significative. Le modèle de pseudo premier ordre d'écrit convenablement les isothermes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption sont de type L d'après la classification de Giles et al. La variation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la température n'est pas claire, elle augmente à 40 °C et après diminue à 55 °C.

Le modèle de Freundlich décrie convenablement les isothermes d'adsorption. Les grandeurs thermodynamique, montrent qu'il s'agit d'un processus spontané et endothermique.