



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

Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption

Présenté par

1- LARBAOUI Amina

2- MAHMOUDI Ikram

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

Président(e) :	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

En premier lieu, nous tenons à remercier le bon Dieu le tout puissant qui nous a donné la force, le courage et la patience pour mener à bon terme ce travail.

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

Nous remercions l'enseignante BESSAHA Fatiha, Maitre de conférences A à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de nous encadrer, d'être à l'origine du thème de ce mémoire de fin d'études de master en génie des procédés et pour son aide précieuse dans la rédaction de ce modeste travail.

Nous adressons également mes vifs remerciements à Mr GHELMELLAH Madani, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury de ce mémoire.

Nous sommes très reconnaissantes à Mr BOUZID Hebib, Maitre de conférences A à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner ce mémoire.

Nous sommes très reconnaissantes à Madame Moussa Nawel, Maître assistant A à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle nous fait d'examiner ce mémoire.

Nous tenons aussi à remercier Mademoiselle BESSAHA Gania, doctorante 3^{ème} cycle à l'Université de Mostaganem, pour sa contribution à la réalisation du mémoire.

Enfin, nous exprimons nos reconnaissances et nos affections à notre famille, nos amis ainsi qu'à toutes les personnes qui nous ont soutenues durant toutes ces années.

Dédicace

C'est accompagné d'un vent de tendresse et d'affection que j'adresse
mille merci aux deux êtres qui me sont les plus chers

« Mes parents ».

Merci à vous de m'avoir laissé la liberté de choisir, d'avoir
toujours répondu

« Présent » quand j'avais besoin de quoique ce soit. Et sachez
qu'aucune dédicace et aucun mot ne pourront exprimer la profondeur de
mes sentiments pour vous ;

Mes remerciements les plus chaleureux se dirigent à:

✚ mes frères Marwan, Hamza, Kader et Mohamed.

✚ mes chers grands parents.

✚ mes tantes et oncles.

✚ Toute la famille Larbaoui et Saim.

✚ Tous mes amies et tous ceux que je connais qui m'ont souhaité
la réussite et à toute la promotion 2021 de génie des procédés, à
qui je souhaite un bon parcours.

Larbaoui Amina

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mon père

A ma mère

Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui m'a
poussée vers le succès, vous avez été toujours les plus importants
dans ma vie.

A mes frères

A ma sœur

A Toute ma famille

A mes chers amis

A toute la promotion 2021 de génie des procédés.

ملخص

الهدف من عملنا هو امتزاز الميثيل البرتقالي بواسطة البنتونيت الخام. تمت دراسة متغيرات مختلفة: الأس الهيدروجيني ، التأثير الزمني ، النموذج الحركي ، متساوي درجة حرارة الامتزاز ، النمذجة والمعلومات الديناميكية الحرارية. تظهر نتيجة الأس الهيدروجيني أن الكمية الممتصة تزداد مع الرقم الهيدروجيني. يتم الوصول إلى توازن الامتزاز بعد ساعتين من الاتصال ، مع تطبيق نموذج الدرجة الثانية الزائف. متساوي الامتزاز من النوع L. تزداد كمية الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة. تم وصف متساوي درجة حرارة التوازن بواسطة نموذج فرنديش و تيمكين. تظهر الكميات الديناميكية الحرارية أن العملية عفوية. تشير هذه النتائج إلى أنه يمكن استخدام المادة لإزالة الأصباغ.

Résumé

L'objectif de notre travail est l'adsorption de méthyle orange par une bentonite brute. Différents paramètres ont été étudié : pH, effet du temps, modèle cinétique, Isothermes d'adsorption, modélisation et paramètres thermodynamiques. Le résultat du pH montre que la quantité adsorbée augmente avec le pH. L'équilibre d'adsorption est atteint après 2h de contact, avec l'application du modèle de pseudo seconde ordre. Les isothermes d'adsorption sont de type L, La quantité adsorption augmente avec la température. Les isothermes à l'équilibre sont décrites par le modèle de Freundlich et Temkin. Les grandeurs thermodynamique montrent que le processus est spontané. Ces résultats indiquent que le matériau peut étes utilisé à l'élimination des colorants.

Abstract

The objective of our work is the adsorption of methyl orange by a raw bentonite. Different parameters have been studied: pH, time effect, kinetic model, adsorption isotherms, modeling and thermodynamic parameters. The pH result shows that the adsorbed quantity increases with the pH. The adsorption equilibrium is reached after 2h of contact, with the application of the pseudo second order model. The adsorption isotherms are of type L, the adsorbed quantity increases with the temperature. The equilibrium isotherms are described by the model of Freundlich and Temkin. The thermodynamic quantities show that the process is spontaneous. These results indicate that the material can be used for dye removal.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I: GENERALITES

I.1. ADSORPTION.....	3
I.1.1. Phénomène d'adsorption.....	3
I.1.2. Propriétés d'adsorption.....	3
I.1.2.1. Adsorption physique.....	3
I.1.2.2. Adsorption chimique.....	3
I.1.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	4
I.1.3.1. Concentration.....	4
I.1.3.2. Vitesse d'adsorption.....	4
I.1.3.3. Nature de l'adsorbant.....	4
I.1.3.4. La nature de l'adsorbat.....	4
I.1.4. Cinétique d'adsorption.....	4
I.1.5. Principaux adsorbants.....	5
I.1.5.1. Charbon actif.....	5
I.1.5.2. Zéolithe.....	5
I.1.5.3. Nanotube de carbone.....	6
I.2. ARGILE.....	..
	..6
I.2.1. Définition.....	6
I.2.2. Minéraux argileux.....	6
I.2.3. Différents types de minéraux argileux.....	7
I.2.3.1. Minéraux argileux 1:1 ou TO.....	7
I.2.3.2. Minéraux argileux 2:1 ou TOT.....	7
I.2.3.3. Minéraux argileux 2:1:1 ou TOTO.....	8
I.3. COLORANTS.....	8
I.3.1. Généralités.....	8
I.3.2. Classification des colorants textiles.....	8
I.3.2.1. Colorants indigoïdes.....	8
I.3.2.2. Colorants phtalocyanines.....	8
I.3.2.3. Colorants nitrés et nitrosés.....	8
I.3.2.4. Colorants acides ou anioniques.....	8
I.3.2.5. Colorants basiques ou ationiques.....	9
I.3.3. Toxicité des colorants.....	9
I.3.3.1. Toxicité sur la santé humaine.....	9
I.3.3.2. Toxicité des milieux aquatiques.....	9
I.3.4. Généralités sur le colorant utilisé dans notre étude (méthyle violet).....	9
I.3.4.1. Description générale.....	9

I.3.4.2. Utilisation et application du méthyle violet.....	10
I.3.4.3. Toxicité du méthyle violet.....	10
I.4. SPECTROPHOTOMETRIE.....	10
I.4.1. Domaine UV-visible de la spectrophotométrie.....	11

CHAPITRE II: ADSORPTION DU METHYLE VIOLET PAR UNE ARGILE NON MODIFIEE

II.1. INTRODUCTION.....	14
II.2. ADSORPTION DE <i>METHYLE VIOLET</i>	14
II.2.1. Conditions opératoires.....	14
II.2.2. Balayage.....	16
II.2.3. Obtention de la courbe d'étalonnage.....	16
II.3. EFFET DU pH.....	17
II.4. CINETIQUE D'ADSORPTION.....	18
II.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	19
II.4.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	20
II.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	21
II.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	23
II.6. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS.....	24
II.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES.....	25
II.7.1. Généralités.....	25
II.7.2. Isotherme de Langmuir.....	25
II.7.3. Isotherme de Freundlich.....	27
II.7.4. Modèle de DRK (Dubinin-Kaganer-Radushkevick).....	28
II.7.5. Isotherme de Temkin.....	29
II.8. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.....	30
II.9. CONCLUSION.....	32
CONCLUSION GENERALE.....	35

INTRODUCTION GENERALE

Les opérations sont dites unitaires car elles sont fondées sur des règles de nature physique à caractère général et traduisent des transformations simples.

Le principe fondamental de toute opération unitaire est toujours le même, à savoir la préparation et la mise en contact intime des phases en présence pour assurer le développement des réactions, les mécanismes de transport et de transfert de masse (ou matière), de chaleur et de quantité de mouvement qui ont lieu durant la chaîne de transformation, ainsi que la séparation des constituants du mélange résultant.

L'adsorption est une opération unitaire importante en génie chimique. Elle trouve son application dans divers domaines, grâce à son coût réduit et la facilité de sa mise en œuvre. Elle est utilisée dans l'élimination de nombreux polluants. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle constitue aujourd'hui une des techniques les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, tels que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnements et pharmaceutiques.

L'argile est un adsorbant présent un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance. Elles sont des matières premières naturelles, souvent composées de mélanges complexes de minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables. Elles sont utilisées dans différents domaines tels que la construction, la pétrochimie, la papeterie, l'alimentation, le plastique, la santé,... grâce à de nombreuses propriétés dont la plasticité, la lubrification, le transport, la capture, la libération de fluides.

Dans le présent travail, nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant méthyle violet sur l'argile naturelle, qui est une argile produite en Algérie.

Notre mémoire sera organisé de la manière suivante :

Premier chapitre, consiste les principes de base concernant l'adsorption, et les types d'adsorption, les principaux facteurs influençant l'adsorption sont également évoqués. Une partie sur les types d'argiles, une partie sur les colorants et les types des colorants. Enfin une partie sur le spectrophotomètre.

Deuxième chapitre, nous exposons les méthodes expérimentales, propres à l'élimination du colorant. Nous présentons tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions ; l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du méthyle violet (MV) par l'argile (bentonite), telles que : concentration initiale du colorant, pH, température, et validation de quelques modèles des isothermes et cinétique d'adsorption.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les différentes étapes en présentant les différents résultats de ce travail.

CHAPITRE I

GENERALITES

I.2. ADSORPTION

I.2.1. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène superficiel qui se produit à la couche séparatrice de deux milieux et qui consiste en une adhésion des molécules à la surface d'une matière adsorbante grâce à l'attraction moléculaire.

Le solide est appelé adsorbant, le liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. L'adsorption s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène exothermique [1].

I.2.2. Propriétés d'adsorption

L'adsorption est en général physique ou chimique et se déroule seulement à l'interface.

I.2.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide (adsorbat) sur d'un solide (adsorbant) s'effectue essentiellement par des forces d'interaction molécules-surface active de type Van Der Waals, qui sont des forces attractives [2].

I. 2. 2.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, l'adsorption est les forces d'interaction (molécules-surface active) sont pareilles à celles des liaisons covalentes, ou électrovalences [2].

Le tableau suivant (Tableau I.1) résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau I.1. Différences principales entre les deux types d'adsorption [1].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	$\leq 6\text{Kcal/mole}$	$> 10\text{Kcal/mole}$
Température du processus.	Favorisée par un abaissement de la Temperature	Favorisée par accroissement de la temperature
Désorption	Facile	Difficile
Spécifique	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

I.2.3. Facteurs influençant l'adsorption**I.2.3.1. Concentration**

La variation de la concentration de l'adsorbat influe sur la capacité d'adsorption.

I.2.3.2. Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide [3].

I.2.3.3. Nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes » [3].

I.2.3.4. La nature de l'adsorbat

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire [3].

I.2.4. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption [4].

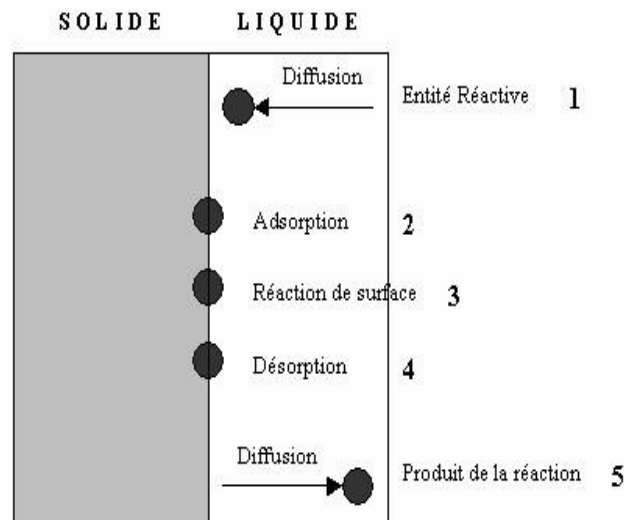


Figure I.1. Cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à interface solide/ solution aqueuse [4].

I.2.5. Principaux adsorbants

I.2.5.1. Charbon actif

Les charbons actifs sont, de loin, les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés et activés [5].



Figure I.2. Charbon actif en poudre.

I.2.5.2. Zéolithe

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés. Leur structure est un arrangement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène. Les zéolithes sont des échangeurs de cations et des minéraux microporeux.

Les zéolithes sont utilisées dans une multitude d'applications qui peuvent être regroupées en quatre grands domaines : Adsorption/Désorption des liquides et des gaz, Stockage d'énergie, Echange Cationique, Catalyse.



Figure I. Image de zéolithe.

I.2.5.3. Nanotube de carbone

Les nanotubes se présentent comme des tubes creux concentriques séparés de 0,34 nanomètre (parfois il n'y a qu'un seul tube), avec un diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques micromètres. Ces structures allongées sont éventuellement fermées à leurs extrémités par des pentagones de carbone

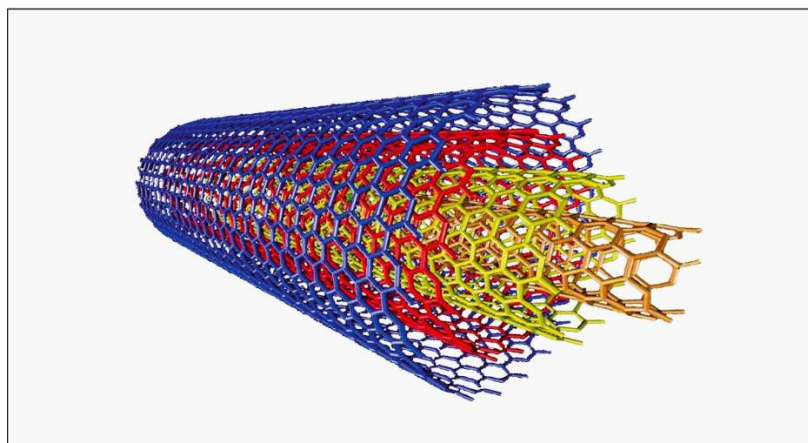


Figure : Nanotube de carbone.

I.3. ARGILES

I.3.1. Définition

Le mot argile est relativement récent, il vient du grec Argilos , dérivé d'Argos. Une argile naît majoritairement par altération des roches, puis est en perpétuelle évolution sur des temps à l'échelle géologique [6].

I.3.2. Minéraux argileux

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages

tétraédriques et octaédriques. Les éléments s'organisent pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire[6].

I.3.3. Différents types de minéraux argileux

Il existe différents types de minéraux

I.3.3.1. Minéraux argileux 1:1 ou TO (Fig. I.4)

Minéraux argileux dits 1:1 sont constitués d'un feuillet tétraédrique surplombant une couche octaédrique, comme c'est le cas de la kaolinite.

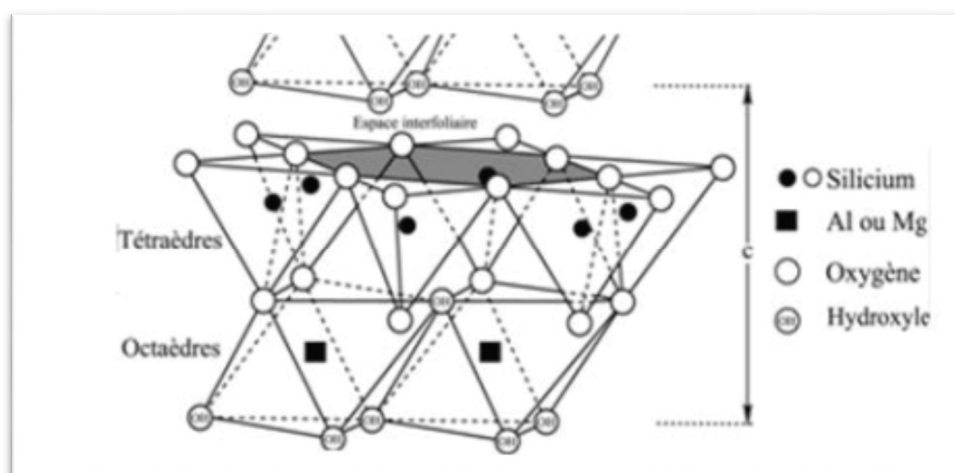


Figure I.4. Minéral argileux de type 1:1.

I.3.3.2. Minéraux argileux 2:1 ou TOT (Fig. I.5).

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques qui encadrent une couche octaédrique. Dans ce cas, la maille élémentaire est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques.

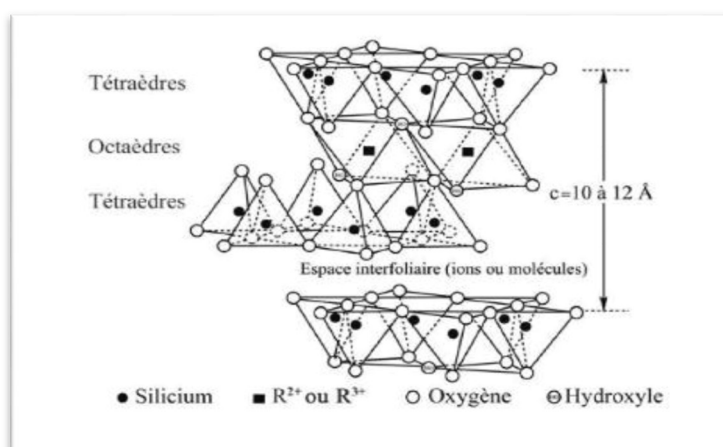


Figure I.5. Minéral argileux de type 2:1.

I.3.3.3. Minéraux argileux 2:1:1 ou TOTO (Fig. I.6)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet TOT et de couche octaédrique interfoliaire, l'espace interfoliaire étant occupé par une couche d'octaèdres[6].

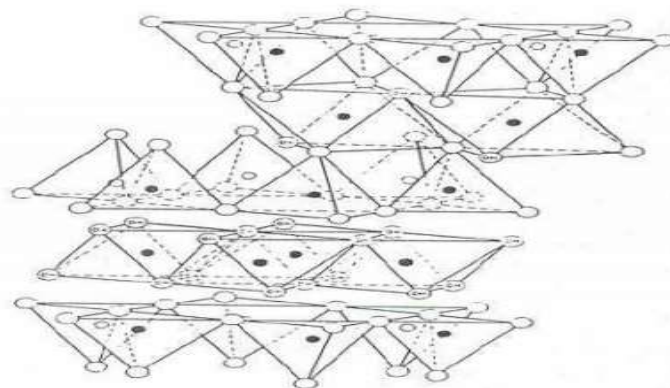


Figure I.6. Minéraux argileux de type 2:1:1.

I.4. COLORANTS

I.4.1. Généralités

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700nm). Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration [7].

I.4.2. Classification des colorants textiles

I.4.2.1. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile.

I.4.2.2. Colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central.

I.4.2.3. Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne [8].

I.4.2.4. Colorants acides ou anioniques

Comme leur nom l'indique, ce sont des « acides », la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H^- et COOH). Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides.

I.4.2.5. Colorants basiques ou cationiques

Leur appellation découle de leur nature chimique : ce sont des bases. Les groupements basiques peuvent s'unir aux fonctions acides des fibres animales [9].

I.4.3. Toxicité des colorants

I.4.3.1. Toxicité sur la santé humaine

Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes.

I.4.3.2. Toxicité des milieux aquatiques

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore et dans la faune [10].

I.4.4. Généralités sur le colorant utilisé dans notre étude (méthyle violet)

I.4.4.1. Description générale

Le méthyle violet est une famille de composés organiques de la famille des triphénylméthanés [11].

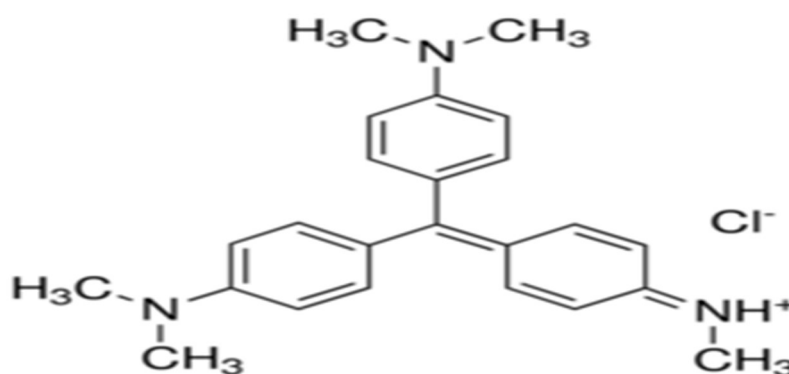


Figure I.7. Structure Chimique de méthyle violet

Le méthyle violet 2B (MV2B), un colorant basique appartenant à la classe des triphénylméthanés, est un solide vert foncé et se dissout dans l'eau pour donner une couleur violette intense [11].

Tableau I.2 : Propriétés chimiques de Méthyle Violet

Nom	Violet de méthyle 2 B
Formule chimique	$C_{24}H_{28}N_3Cl$
Masse moléculaire	393,96 g/mol
Solubilité	4 g/L
Point de fusion	137 °C
Caractéristique chimique	Colorant basique
λ_{max}	587(nm)
Etat	Poudreux
Couleur	Violet
Odeur	Inodore

I.4.4.3. Utilisation et application du méthyle violet

Le méthyle violet est souvent utilisé dans la teinture du coton, soie, papier, paille et cuir. Dans les domaines biomédicaux, MV est l'ingrédient actif dans la coloration biologique de Gram pour la classification des bactéries. Il est utilisé comme un agent bactériostatique, dans les médicaments destinés aux animaux [11].

I.4.4.4. Toxicité du méthyle violet

Le méthyle violet est cancérigène et a été classé comme une molécule récalcitrante puisqu'elle est peu métabolisée par les microbes.

Le colorant est responsable de causer une irritation oculaire modérée, ce qui provoque une sensibilité douloureuse à la lumière. Il est hautement toxique pour les cellules de mammifères et s'il est absorbé en quantités nocives à travers la peau [11].

I.5. SPECTROPHOTOMETRIE

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Béer-Lambert [12].



Figure I.8. Spectrophotométrie UV-Visible.

I.5.1. Domaine UV-visible de la spectrophotométrie :

Un soluté coloré ou chromophore absorbe la lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm) on parle alors de spectrophotométrie UV.

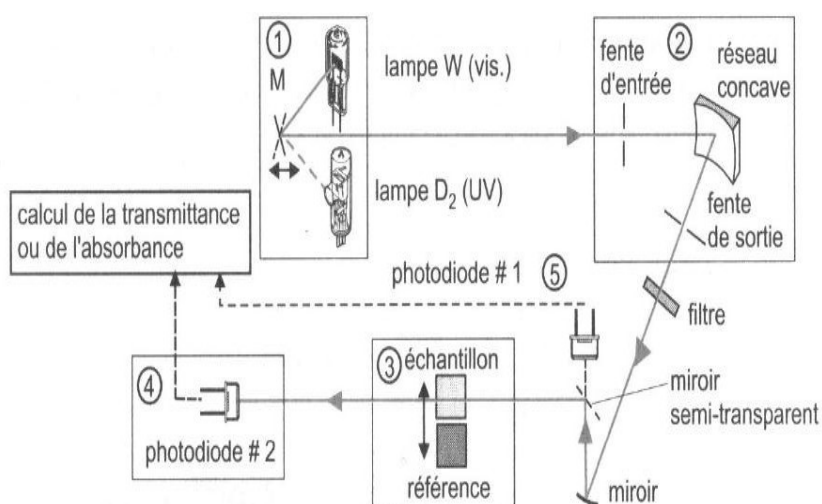


Figure I.9. Principe du spectrophotomètre UV-visible.

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur.

Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage) [12].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. BENDOU, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Génie Industriel, Université m'hamed Bougara, Boumerdes.2009.
- [2] A.A. MEDJANI, Adsorption du bleu méthylène par le charbon actif et l'argile, Mémoire de master, Génie Chimique, Université larbi ben m'hidi, Oum el bouaghi.2017.
- [3] A. KOHEIL, Activation d'un précurseur naturel en vue de l'élimination des polluants organiques dans les solutions simples et binaires, Mémoire de Master, Analyse Spectral en Chimie, Université de Mostaganem, 2015.
- [4] A. OUADI, Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions aqueuses, Thèse "Institut National polytechnique", Toulouse.1987.
- [5] A. ALA, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Mémoire de Magister, Chimie analytique et physique, Université Mentouri – constantine, 2009.
- [6] A. BERESSA, Adsorption de tetracycline par une halloysite intercalée par un tensioactif cationique, Mémoire de Master, Génie des procédés (génie chimique), Université de Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem, 2019.
- [7] I. BELBACHIR, Modification de la bentonite de Maghnia et applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds, Mémoire de doctorat, Génie chimie analytique et environnement , Université de Abou-bekr belkaid-Tlemcen , 2018.
- [8] A. KHOUALDI, Adsorption du bleu méthylène par le charbon actif et l'argile, Mémoire de master, Génie Chimique, Université larbi ben m'hidi, Oum el bouaghi.2017.
- [9] N.H. BEN MASSAOUD, Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque (Rouge Congo) par coagulation-floculation, Mémoire de Master, Hydraulique Urbaine, Université Mohamed khider –Biskra, 2019.

[10] ZEMOURI KAHINA et ZOUGAGH DOUNIA, Etude de l'adsorption de colorants organiques(Bleu de méthylène et méthyle orange)sur les coquilles de noix de coco, Mémoire de Master, Génie Chimique, Université Abderrahmane MIRA de Bejaia,2019.

[11] H. MEHENNAOUI et A. TAFAT, Etude d'élimination de violet de gentiane par les noyaux de datte à l'état brut et traités par une solution alcaline", Mémoire de Master, Génie Chimique, Université Bouira, 2018.

[12] K. ABADI et R. OMRI, Etude vérificatif de la validité des concentrations des quelques composés actifs dans les médicaments commercialisés, Mémoire de Master, Génie Chimique, Université d'El Oued, 2014.

CHAPITRE II

ADSORPTION DU METHYLE VIOLET PAR UNE
ARGILE NON MODIFIEE

II.1. INTRODUCTION

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

II.2. ADSORPTION DE *METHYLE VIOLET*

II.2.1. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 20 mg de matériau est mélangé avec 20 mL de solution de méthyle violet à différents pH et à la concentration désirée. Le mélange est agité pendant un certain temps. La fluctuation de température dans le bain est $\pm 0,5$ K. Par la suite, le mélange est centrifugé. La quantité du MV adsorbée est déterminée à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-Vis.

Une optimisation de ces différents paramètres a été considérée. 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 MV (mg L^{-1})

C_e : Concentration de MV 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 la solution	Température (°C)
120	200	1	3,12 5,01 7,1 9,02	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)
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)
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	100 150 200 250 300 350 400 500 600	1	6	25 40 55
L'adsorbant est : Argile non modifiée				

II.2.2. Balayage

Un balayage de longueur d'onde est effectué entre 400 et 800 nm, au préalable, afin de déterminer les bandes caractéristiques relatives au méthyle violet. Le spectre obtenu est représenté sur la figure II.1.

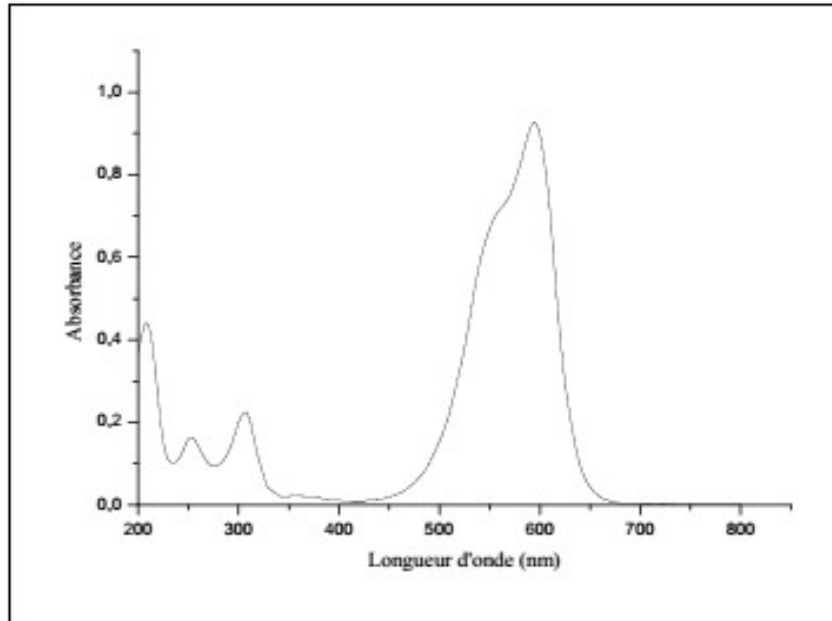


Figure II.1: Spectre d'absorption du Méthyle Violet

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible a révélé l'existence d'une bande d'absorption à 587 nm, caractéristiques de méthyle violet.

II.2.3. Obtention de la courbe d'étalonnage

La détermination de la courbe d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie. Le méthyle violet a été dosé à 587 nm. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 6 ppm. Le tracé de courbe d'étalonnage est représenté sur la figure II.2

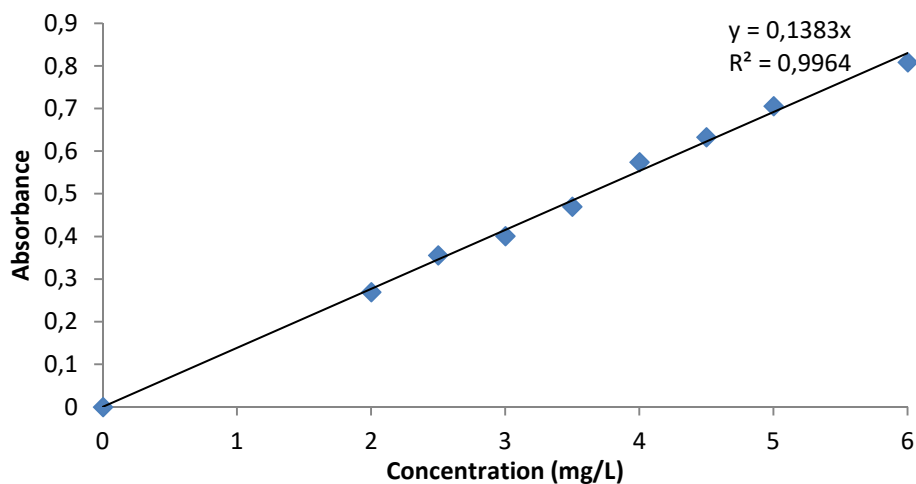


Figure II.2: Courbes d'étalonnage de méthyle violet établie à 587 nm

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.

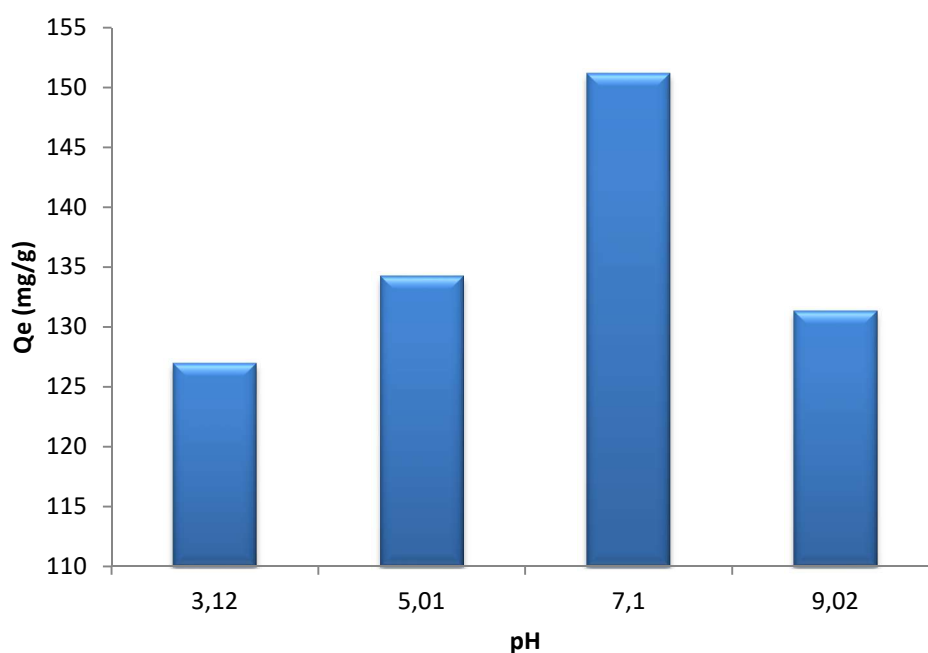


Figure II.3: Effet du pH sur la fixation du méthyle violet.

La capacité de rétention dépend du pH . Elle est maximale pour un pH de 7. A titre d'illustration, elle augmente de 126 à 151 mg g⁻¹, entre 3 et 7, respectivement.

La valeur pH_{PZC} de la bentonite brute égale 6,8. Cependant, la bentonite développe des charges électriques positives à leur surface à des valeurs de pH inférieures à 6,8, tandis que ces charges deviennent négatives au-dessus de pH 6,8. Makhado et al [1], ont constaté que un pH 5 est meilleur le cas d'élimination de MV par graphene.

II.4. CINETIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption, exprimée en terme de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint 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 est représentée sur la figure II.4.

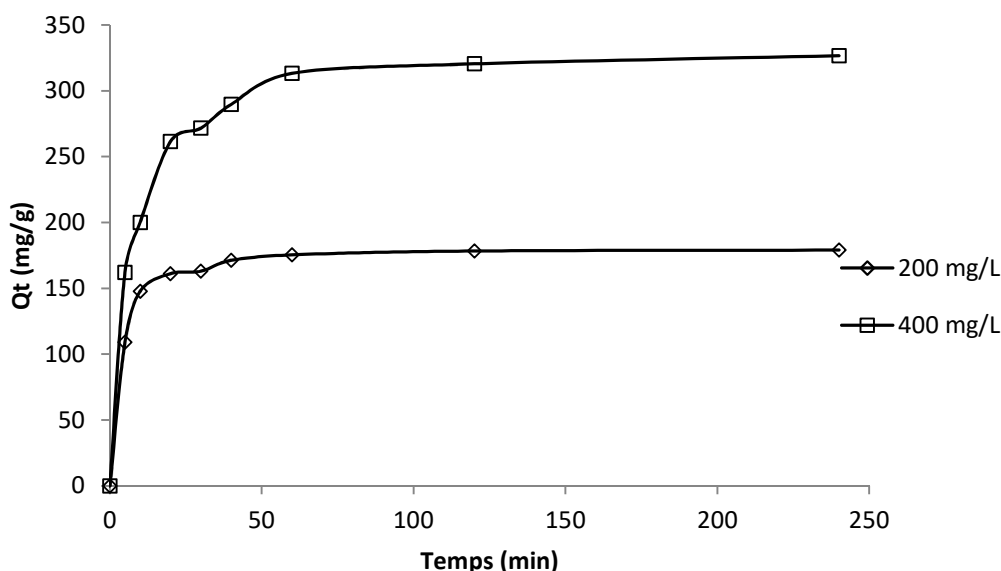


Figure II.4: Evolution de la quantité adsorbée de MV en fonction du temps, à 25 °C

L'adsorption de MV est très 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.

Un taux d'adsorption rapide au début peut probablement s'expliquer par un plus grand nombre de sites actifs vacants sur la surface de l'adsorbant, améliorant la diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant. En prolongeant le temps de contact, les sites d'adsorption disponibles sont presque entièrement occupés par les molécules de MV, ce qui s'accompagne également d'une

diminution du gradient de concentration. Par la suite, la capacité d'adsorption ralentit et conserve finalement l'état d'équilibre en raison de la saturation graduelle de la plupart des sites d'adsorption et de l'utilisation efficace de la surface d'interaction [2]. Dans l'ensemble, le temps de contact de 120 min est alors sélectionné pour la suite des travaux. Tian et al [3] ont remarqué que un temps d'équilibre est 40 min le cas d'adsorption de MV par nanoparticules sur charbon actif.

II.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de Lagergren [4] 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:

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

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

t : temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit ce modèle, 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
MV	25	200	178,30	64,54	0,053	0,957
		400	320,46	208,50	0,053	0,978

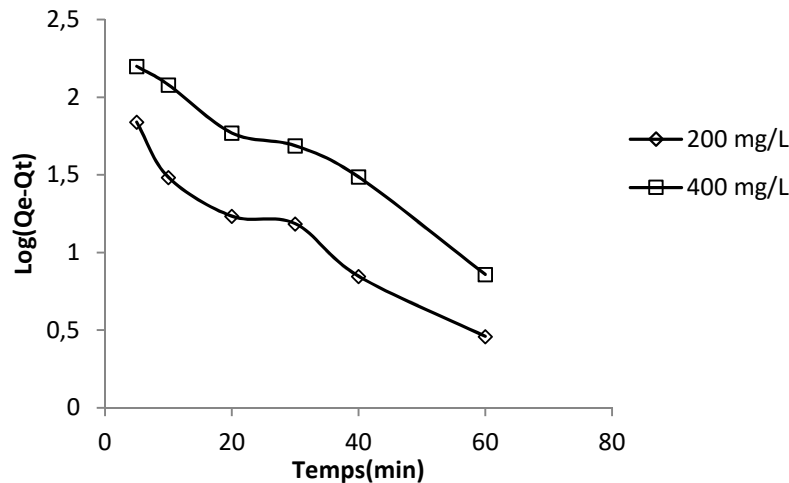


Figure II.5 : Evolution de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps pour le matériau.

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats (Figure II.5), car au lieu de droites des courbes. La différence entre les valeurs de la quantité adsorbée calculée et expérimentale confirme également la non validité de ce modèle.

II.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [5] 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 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

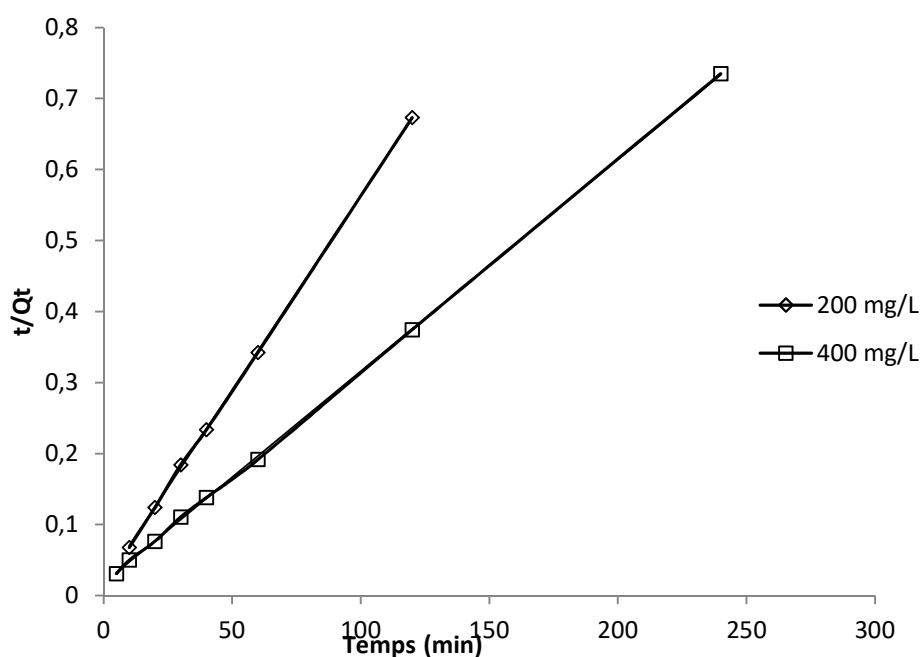
La vitesse initiale d'adsorption, h , à $t \rightarrow 0$ est définie comme :

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

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.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
MV	25	200	178,30	181,82	66,12	0,002	0,999
		400	320,46	333,33	55,55	0,0005	0,999

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

L'adsorption du MV suit le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , sont ≥ 999 . Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Kim et al [6], ont trouvé le même résultat.

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h , le matériau adsorbe rapidement pour une concentration 200 mg/L par rapport à une concentration 400 mg /L. La même évolution est obtenue pour la constante k .

II.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Dans le cas de l'adsorption d'une solution aqueuse vers des solides poreux, le procédé passe par plusieurs étapes. 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 [7] 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 divisés en trois parties. 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. 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 $\geq 0,94$, Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire.

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
MV	25	200	178,30	5,927	131,48	0,94
		400	320,46	31,489	100,53	0,95

La constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , augmente avec l'augmentation de la concentration. L'épaisseur de la couche limite, l , est très important quelque soit la concentration confirme l'implication de la diffusion externe dans la cinétique d'adsorption.

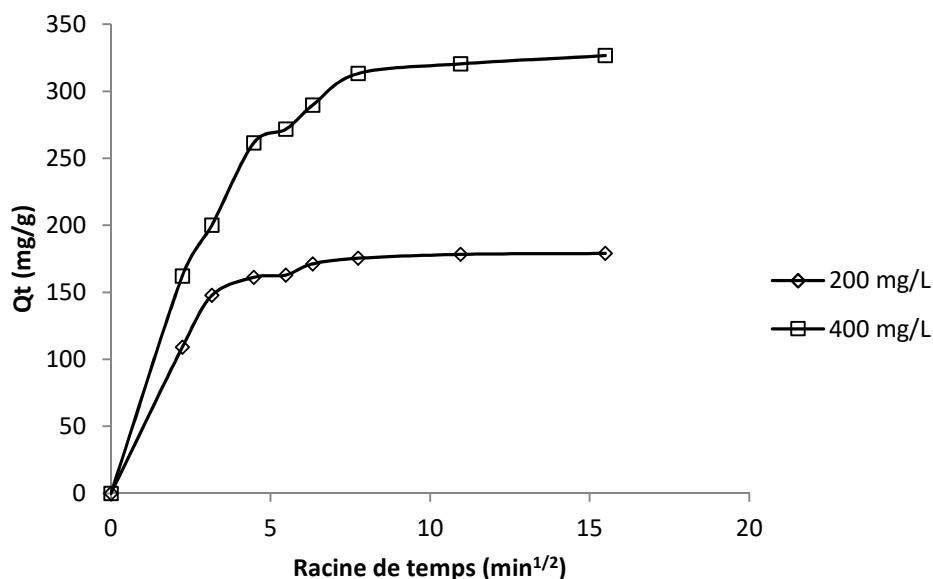


Figure II.7: Evolution de Q_t en fonction du racine de temps

II.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du MV, 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 MV 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. Y. Song et al. [8] ont abouti à la même évolution le cas de l'adsorption du MV par gel magnétique. A titre d'exemple, le matériau adsorbe 476 et 420 mg g^{-1} à 55 et 25 °C, respectivement. L'augmentation de température favorise considérablement l'efficacité du adsorbant [9].

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

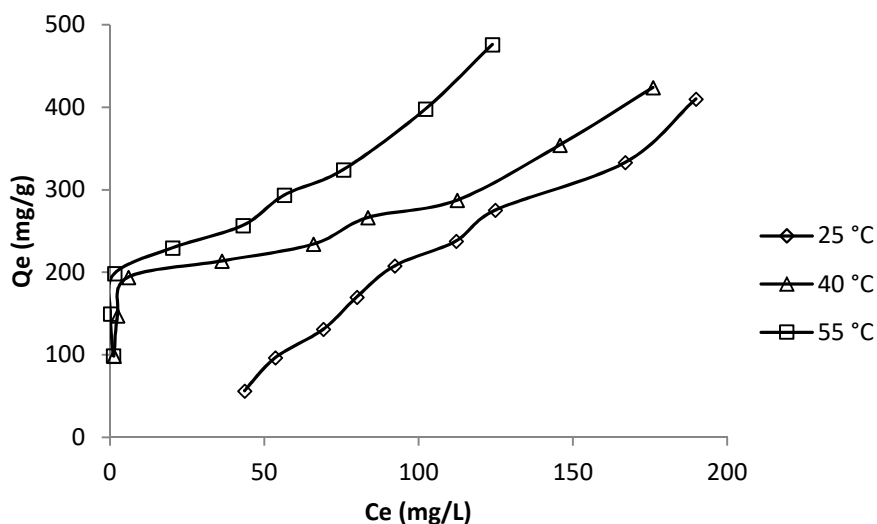


Figure II. 8: Isothermes d'adsorption de l'argile brute en fonction des différentes températures.

II.6. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.5 compare la quantité maximale adsorbée par l'argile brute avec d'autres adsorbants.

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

Adsorbant	Qe (mg g ⁻¹)	References
Kaolin	31,94	[11]
Charbon actif	351,33	[12]
Biomasse	30,58	[13]
Coque de riz	123	[14]
Pulpe de banane	12	[15]
Sciure de bois	93	[16]
nanocomposite	378,8	[17]
Cellulose fonctionalisée	107	[18]
Argile brute	472	Cette etude

D'après le tableau capacité d'adsorption de l'**Argile brute** est supérieure aux différents adsorbants tels que nanocomposite, biomasse et Kaolin. 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

La corrélation des données expérimentales, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle, et à un aspect important de l'analyse des données et la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir [19], Freundlich [20], Modèle de DRK (Dubinin-Kaganer-Radushkevick) [21] , et Temkin [22] sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser. 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.6.

L'erreur relative moyenne, E_{rm} , est déterminée par la relation suivante:

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

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

Echantillon	T (°C)	Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	E
MV	25	/	/	0,32	12,21
	40	400	0,051	0,91	34,09
	55	434,78	0,079	0,91	36,30

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 les isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination, R^2 sont faibles, et l'erreur est très important.

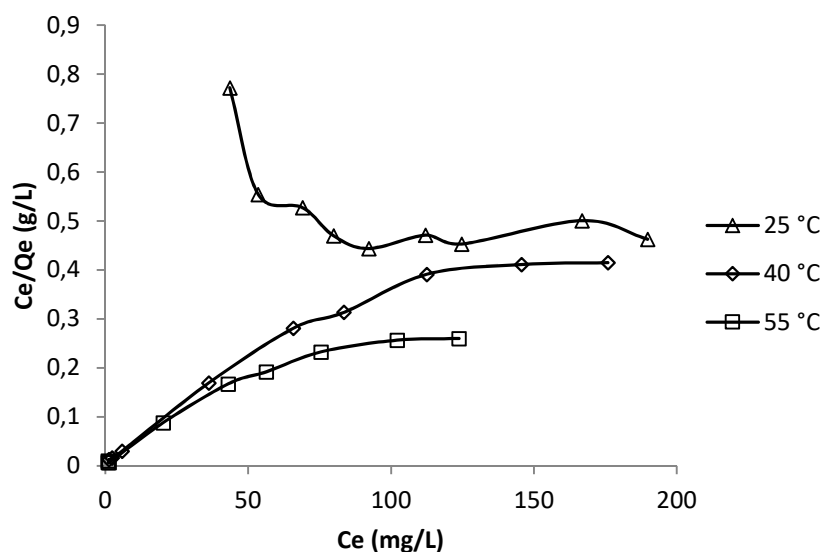


Figure II.9: Tracé de C_e/Q_e en fonction de C_e

II.7.3. Isotherme de Freundlich

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:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.11})$$

Avec:

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.7

Tableau II.7: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

Echantillon	T (°C)	K_F	N	R^2	E%
AB	25	0,638	0,801	0,96	9,83
	40	108,04	4,47	0,88	13,07
	55	133,87	4,60	0,84	16,23

D'après le tableau II.7, le modèle de Freundlich décrit convenablement les isothermes expérimentales à 25 °C, comparativement aux autres températures, car les coefficients de détermination est $\geq 0,96$ avec une erreur faible.

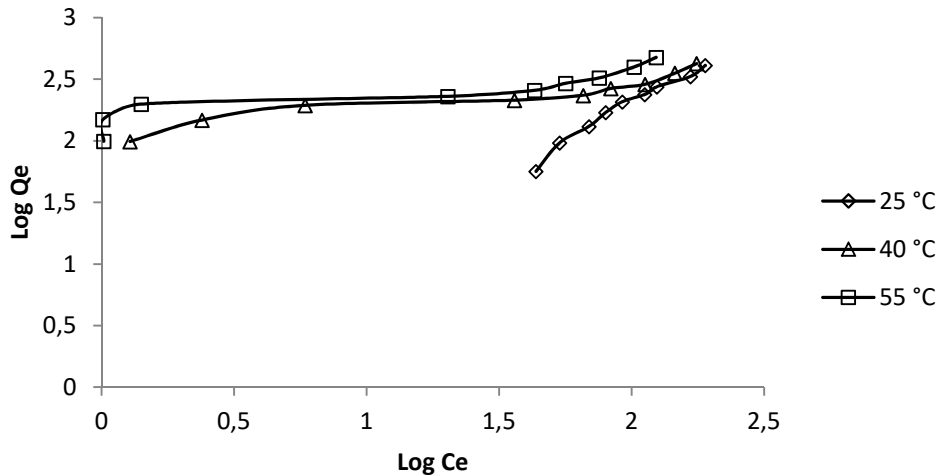


Figure II.10: Tracé de Log Qe en fonction de Log Ce.

II.7.4: Modèle de DRK (Dubinin-Kaganer-Radushkevick)

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

$$\ln qe = \ln qm - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II.12})$$

Dont :

qe: quantité adsorbée (mol/g)

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

qm: capacité de saturation théorique (mol/g)

ε : potentiel Polanyi (kJ/mol)

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \left(\frac{1}{C_e} \right) \right) \quad (\text{II.13})$$

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

T: température adsorbée (K)

Alors:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{II.14})$$

Les résultats sont représentés dans le tableau (II.8).

Tableau II.8: Paramètres du modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick

Echantillon	T(°C)	β	Qm	R ²	E (kJ/mol)
AB	25	0,00034	34440,9	0,97	0,038
	40	0,00025	641,24	0,88	0,045
	55	0,00012	715,66	0,82	0,067

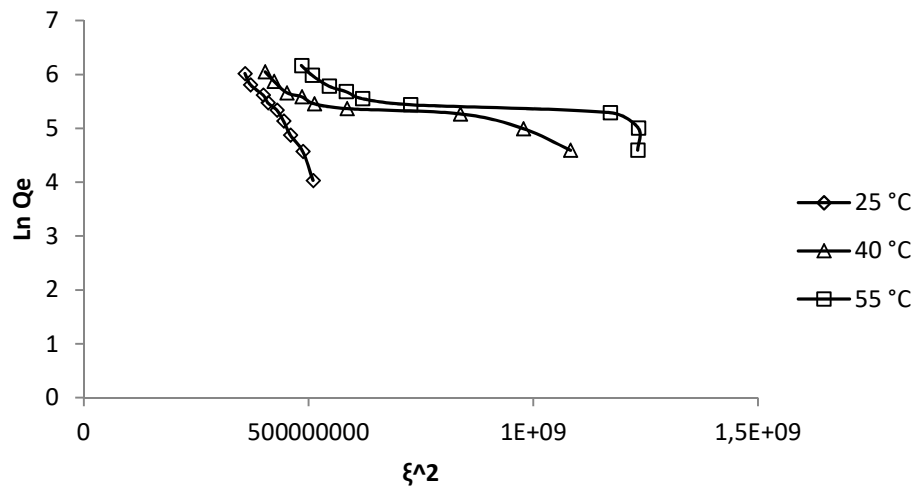


Figure II.11: tracé de Ln Qe en fonction de ξ^2

L'isotherme de Dubinin Radushkevich est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. La valeur de l'énergie apparente calculée dans le modèle DKR aide également à prédire la nature du processus d'adsorption, c'est-à-dire adsorption physique ou chimisorption. Les résultats indiquent que le modèle ne décrit pas les isothermes d'adsorption.

II.7.5. Isotherme de Temkin

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

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

$$qe = \frac{RT(\ln KCe)}{b} \quad (\text{II.15})$$

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

$T=\text{Température absolue (K)}$

$K=\text{constante de Temkin (L/mg)}$ correspondant à l'énergie maximale de liaison

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

La forme linéaire de l'équation II.15 est la suivante :

$$qe = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln K + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln Ce \quad (\text{II.16})$$

Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ (figure II.12) 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.9.

Tableau II.9: Paramètres du Modèle du Temkin

Echantillon	T (°C)	B	K_t	R^2
AB	25	232,6	0,026	0,99
	40	65,65	0,661	0,92
	55	69,89	1,185	0,91

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. Le modèle décrit convenablement les isothermes d'adsorption avec $R^2 \geq 0,91$. Les valeurs élevées de B indiquent une possibilité de chimisorption.

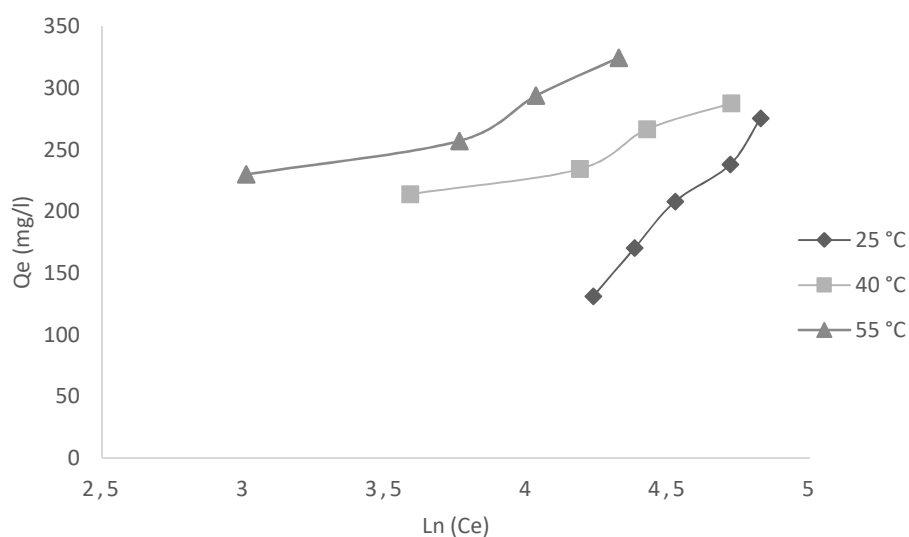


Figure II.12: Tracé de l'isotherme de Temkin.

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

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

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:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.18})$$

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température permet de déterminer, ΔH , ΔS , à travers la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

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

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II.19})$$

Le tableau II.10 regroupe les grandeurs thermodynamiques, déterminées dans le cas de l'argile brute.

Tableau II.10: Grandeurs thermodynamiques

Echantillon	ΔH (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mole ⁻¹)		
			25 °C	40 °C	55 °C
200	117,30	0,40	-2,06	-8,07	-14,08
400	17,87	0,07	-1,804	-2,79	-3,78

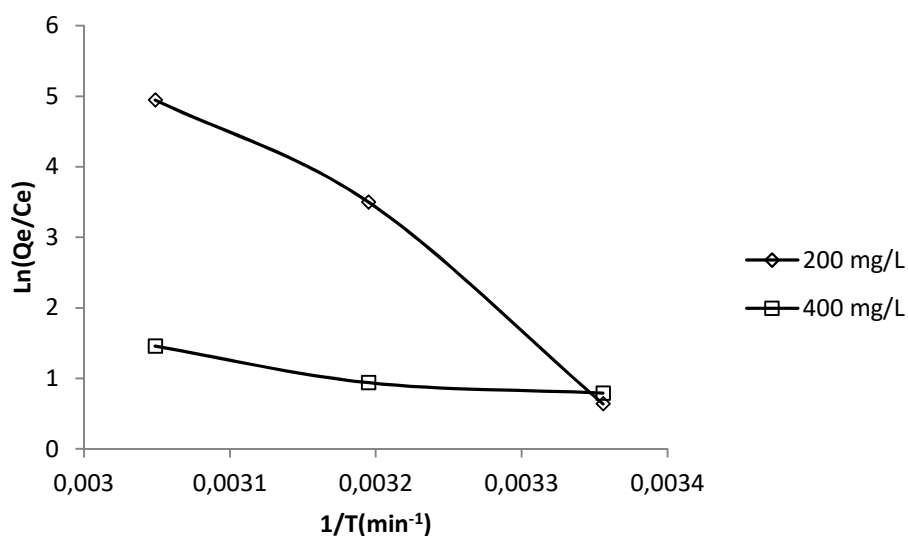


Figure II.13. Tracé de $\ln (Q_e/C_e)$ en fonction de temps.

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 [23].

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

Les valeurs de ΔH et ΔS sont positives [8]. Elles montrent également la nature endothermique du processus d'adsorption. La fixation du méthyle violet sur la surface de l'argile aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant désordonné ($\Delta S > 0$).

II.9. CONCLUSION

Dans ce chapitre on a étudié l'adsorption de méthyle violet par une argile brute. L'effet du pH a montré que augmentation de pH favorise l'adsorption. L'étude cinétique a révélé l'application du modèle pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption sont favorables à haute température. La modélisation a montré l'application de modèles Freundlich et Temkin.

REFERENCES

- [1] E. Makhado, S. Pandey, and J. Ramontja, "PT US Centre for Nanomaterials Science Research , University of Johannesburg , South Africa," *Int. J. Biol. Macromol.*, pp. 1–47, 2018.
- [2] M. Ghaedi, A. M. Ghaedi, I. Tyagi, S. Agarwal, and V. Kumar, "Application of least squares support vector regression and linear multiple regression for modeling removal of methyl orange onto tin oxide nanoparticles loaded on activated carbon and activated carbon prepared from Pistacia atlantica wood," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 461, pp. 425–434, 2016.
- [3] G. Tian, W. Wang, Y. Kang, and A. Wang, "Ammonium sulfide-assisted hydrothermal activation of palygorskite for enhanced adsorption of methyl violet," *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE*, pp. 1–11, 2015.
- [4] S. Lagergren, "About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances.," *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [5] G. Ho, Y. S. McKay, "Pseudo-second order model for sorption process," *Process Biochem.*, vol. 34, pp. 451–465, 1999.
- [6] Y. Kim, J. Bae, H. Park, J. Suh, Y. You, and H. Choi, "Adsorption dynamics of methyl violet onto granulated mesoporous carbon: Facile synthesis and adsorption kinetics," *Water Res.*, pp. 1–37, 2016.
- [7] 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.
- [8] Y. Song, Y. Duan, and L. Zhou, "Multi-carboxylic magnetic gel from hyperbranched polyglycerol formed by thiol-ene photopolymerization for efficient and selective adsorption of methylene blue and methyl violet dyes," *J. Colloid Interface Sci.*, pp. 1–41, 2018.
- [9] H. Mittal, V. Kumar, and S. Sinha, "Adsorption of methyl violet from aqueous solution using gum xanthan / Fe₃O₄ based nanocomposite hydrogel," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 89, pp. 1–11, 2016.
- [10] D. Giles, C. H. MacEwan, T. H. Nakhwa, S. N. Smith, "Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids," *Chem. Soc.*, vol. 93, p. 3973, 1960.
- [11] B. K. Nandi, A. Goswami, A. K. Das, B. Mondal, and M. K. Purkait, "Kinetic and

- Equilibrium Studies on the Adsorption of Crystal Violet Dye using Kaolin as an Adsorbent Adsorption of Crystal Violet Dye using,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 43, pp. 1382–1403, 2008.
- [12] S. Chen, J. Zhang, C. Zhang, Q. Yue, Y. Li, and C. Li, “Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*,” *Desalination*, vol. 252, pp. 149–156, 2010.
- [13] K. Samal, N. Raj, and K. Mohanty, “Saponin extracted waste biomass of *Sapindus mukorossi* for adsorption of methyl violet dye in aqueous system,” *Surfaces and Interfaces*, pp. 1–28, 2018.
- [14] A. Z. Xu, R.K., Xiao, S.C., Yuan, J.H., Zhao, “Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 10293–10298, 2011.
- [15] G. Annadurai, R. Juang, and D. Lee, “Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 92, pp. 263–274, 2002.
- [16] B. H. Hameed, “Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, pp. 204–212, 2008.
- [17] S. P. S. Ghorai, A. Sarkar, M. Raoufi, A.B. Panda, H. Schönherr, “Enhanced Removal of Methylene Blue and Methyl Violet Dyes from Aqueous Solution Using a Nanocomposite of Hydrolyzed Polyacrylamide Grafted Xanthan Gum and Incorporated Nanosilica,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, p. 4766–4777, 2014.
- [18] S. M. Musyoka, H. Mittal, S. B. Mishra, and J. C. Ngila, “Effect of functionalization on the adsorption capacity of cellulose for the removal of methyl violet,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 65, pp. 389–397, 2014.
- [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] M. I. Temkin, “Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules,” *Zhurnal Fiz. skoi Khimii*, vol. 15, pp. 296–332, 1941.
- [24] G. . Jaycock, M.J. and Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horw. Chichester, 1981.

CONCLUSION GENERALE

Le travail effectué consiste à récupérer le méthyle violet par une bentonite brute. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie visible, à la longueur d'onde caractéristique de 587 nm. Les paramètres considérés sont le pH de la solution, temps de contact, isothermes d'adsorption.

L'adsorption de méthyle violet est rapide au cours des dix premières minutes. L'équilibre est atteint après 2h de contact. Trois modèles cinétiques ont été utilisés : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. L'adsorption du MV suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Par rapport à la diffusion intra-particulaire, l'augmentation de la valeur de k_p révèle l'implication de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Donc la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption, la diffusion contribue également.

Les isothermes sont de type L d'après la classification de Giles et al. La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la température.

Les modèles d'adsorption sont décrites par les modèles de Freundlich et Temkin, avec des coefficients de détermination élevés.

Les grandeurs thermodynamique, montrent qu'il s'agit d'un processus spontané et endothermique.