

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمّار تليجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

قسم علوم المادة

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Par :

Mlle. BENOMRANE Yousra

THEME

Elaboration d'un support organo-argileux. Application à l'adsorption

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. HAMDY Ahmed	MCA	Président
Mme. HAMDY Fatima Zohra Karima	MCB	Examinatrice
Mr. KORIBA Bakhti	MAA	Examineur
Mlle. BATANA Fatima Zohra	MCA	Promotrice
Mlle. BRICHI Nour Elhouda	Doctorante	Invité

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et le tout miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, je tiens à remercier très chaleureusement mon enseignante **Dr. BATANA Fatima Zohra** qui m'a encadré et guidé, merci pour tous son aide et son esprit, pour ces précieux conseils et son aide durant toute la période de travail. Merci d'avoir accepté de diriger ce travail avec beaucoup d'efficacité

Mes vifs remerciements vont également être adressés aux membres du jury : **Dr. HAMDI Ahmed** d'avoir accepté de présider le jury, **Mr. KORIBA Bakhti** et **Dr. HAMDI Fatima Zohra Karima** pour l'intérêt qu'ils vont apporter à mon manuscrit en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Je remercie également le chef du département **Dr. HAMDI Ahmed** et l'adjointe du chef de département **Dr. BATANA Fatima Zohra**, ainsi que tous les enseignants du département Sciences de la Matière pour tout ce qu'ils ont fourni, des études ou des conseils.

Cette mémoire n'aurait pas été possible sans l'intervention consciente, d'un grand nombre de personnes : le personnel du laboratoire pédagogique du département des Sciences de la Matière : **Mme. BEN H'MED BENMOULAI Sarah**, **Mr. FIDJEL Brahim**, **Mr. BOUZIDI Hocine** et **Mme. BOUAFIA Amina**.

Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Avec l'aide de dieu tout puissant, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je le dédie à :

A Mes **chers parents**, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien être.

À ma chère sœur **Fatima Zohra** et mon adorable frère **Nouredine**, je leur dédie cette mémoire afin de les remercier pour leur appui, leurs encouragements permanents, sans oublier mon petit frère que j'adore beaucoup **Aboubaker**.

À ma deuxième chère sœur **Fatima Zohra** qui j'aime beaucoup

À ma douce tante, qui est comme ma mère **Rabia** et mon frère Bachir.

À ma défunte grand-mère et deuxième maman « **Mayma** »

J'aurais tant aimé qu'elle soit à mes côtés. Ou elle m'a toujours accompagnée par ces prières, sa douceur, et ces conseils.

Aux deux familles **Mechoui** et **BenOmrane**.

À Mon cher oncle **Noureddine**, merci pour votre soutien moral, sans oublier mes chers oncles **Said et Ali**.

A toutes mes chères amis Hazel kaoutar Metlili Abderrahmane Et Djamate
maria

A toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail. A tous ceux que j'ai omis de citer.

Table des matières

Introduction générale	1
I.Partie bibliographique	3
I.1 Colorants	3
I.1.1 Famille des colorants	3
I.1.2 Classification des colorants	3
I.1.3 Toxicité des colorants	3
I.2Violet de gentiane (VG)	3
I.2.1 Utilisations de VG	4
I.2.2 Toxicité de VG	4
I. 3 Matériaux adsorbants	5
I.3 .1 Argile	5
1.3.2 Bentonite	5
I.3.3 Propriétés de la bentonite.....	5
I.3.4 Tension actif	6
I.3.5 Pontage.....	6
I.3.6 Bromure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium CTAB	7
I.4 Adsorption	7
I.4 .1 Types d'adsorption	7
I.4.2 Mécanismes d'adsorption.....	8
I.4.3 Facteurs influençants sur l'adsorption	8
I.4.4 Capacité d'adsorption	9
I.4 .5 Cinétique d'adsorption.....	9
I.4.6 Modèle du pseudo premier ordre (Lagergren).....	9
I.4.7 Modèle du pseudo-second ordre (Blanchard).....	9
I.4.8 Modèle de la diffusion intra particulaire	10
I.4.9 Thermodynamique d'adsorption.....	10
II. Partie expérimentale	11
II.1 Produits.....	11
II.2 Matériels	11
II.3 Préparation des solutions de VG	11
II.4 Préparation de l'adsorbant	12
II.5 Analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	12

II.6 Etablissement de la courbe d'étalonnage	13
II.7 Protocoles expérimentaux	14
II.7.1 Processus d'adsorption	14
II.7.2 Effet de la masse.....	15
II.7.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption.....	15
II.7.4 Effet du pH	16
II.7.5 Effet de la température	17
II. 8 Modèles cinétiques	18
II.8.1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (Lagergren).....	18
II.8.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre (Blanchard)	19
II.8.3 Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire (DIP)	20
II.9 Etude thermodynamique.....	22
Conclusion générale	25
Références bibliographiques	27

Liste des abréviations

C : Epaisseur de la couche limite	
C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution	(mg. L ⁻¹)
CEC : Capacité d'échange cationique	
C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat	(mg. L ⁻¹)
CTAB : Bromure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium	
DIP : Diffusion intra-particulaire	
K_d : Constante de distribution	(L. g ⁻¹)
K_{id} : Constante de la vitesse de diffusion intra-particulaire	(mg. g ⁻¹ .min ^{1/2})
K₁ : Constante de vitesse d'adsorption du premier ordre	(min ⁻¹)
K₂ : Constante de vitesse d'adsorption de deuxième ordre	(g. mg ⁻¹ . min ⁻¹)
m : Masse de l'adsorbant	(g)
PPO : Pseudo-premier ordre	
PSO : Pseudo-second ordre	
q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant	(mg. g ⁻¹)
q_{e, calc} : Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée	(mg. g ⁻¹)
q_{e, exp} : Capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale	(mg. g ⁻¹)
q_t : Quantité d'adsorbât à l'instant t, par gramme d'adsorbant	(mg. g ⁻¹)
R : Constante des gaz parfait	(J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)
R : Rendement d'élimination	(%)
R² : Coefficient de corrélation des régressions linéaires	
T : Température absolue	(K)
V : Volume de la solution	(L)
VG : Violet de gentiane	
ΔH° : Variation de l'enthalpie	(j. mol ⁻¹)
ΔG° : Variation de l'enthalpie libre standard	(j. mol ⁻¹)
ΔS° : Variation de l'entropie	(j. mol ⁻¹ .k ⁻¹)

Liste des figures

Figure I. 1: Couche tétraédrique et couche octaédrique.....	5
Figure I. 2: Tensioactif.....	6
Figure I. 3: Schéma de la préparation de l'argile par échange cationique.....	6
Figure I. 4: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	7
Figure I. 5: Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant.....	8
Figure II. 1: Principe du spectrophotomètre UV-visible.....	12
Figure II. 2: Spectre UV-vis relatif au pic du VG.....	13
Figure II. 3: Représentation de la courbe d'étalonnage de VG ($\lambda=560$ nm).....	13
Figure II. 4: Schéma descriptif de l'adsorption de VG.....	14
Figure II. 5: Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée de VG ($V=50$ ml, $C_0=30$ mg.L ⁻¹ , $v=250$ tr.min ⁻¹ , $T=22 \pm 2$ C°, $pH=6 \pm 0.2$).....	15
Figure II. 6: Effet du temps de contact sur l'adsorption de VG ($V=50$ ml, $C_0=30$ mg.L ⁻¹ , $m=5$ mg, $v=250$ tr.min ⁻¹ , $T=20 \pm 2$ C°, $pH=6 \pm 0.2$).....	16
Figure II. 7: Effet du pH de la solution sur l'adsorption du VG ($V=50$ ml, $C_0=30$ mg.L ⁻¹ , $T=20 \pm 2$ C°, $m=5$ mg, $t_{eq}=20$ min)......	17
Figure II. 8: Effet de la température de la solution sur la quantité de VG adsorbée ($V=50$ ml, $C_0=30$ mg.L ⁻¹ , $v=250$ tr.min ⁻¹ , $pH=6 \pm 0.2$, $t_{eq}=20$ min, $m=5$ mg).....	18
Figure II. 9: Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du VG sur bentonite.....	19
Figure II. 10: Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du VG sur bentonite.....	19
Figure II. 11: Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire du VG sur bentonite.....	20
Figure II. 12: Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de VG sur Bentonite pontée.....	22

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Propriétés physico-chimiques de violet de gentiane.....	4
Tableau I. 2: Propriétés physico-chimiques du CTAB	7
Tableau II. 1: Caractéristique de la régression linéaire de VG.....	14
Tableau II.2: valeurs des constantes de vitesse et coefficients de corrélation des différents modèles cinétiques.....	21
Tableau II. 3: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de VG sur la bentonite.....	22

Introduction générale

Introduction générale

L'homme a utilisé les couleurs depuis longtemps (peinture, vêtements, décors corporels des populations primitives). L'industrie des colorants constitue un domaine important dans la chimie où les colorants sont utilisés pour la teinture, les fibres textiles et l'impression.

Les vêtements utilisés par l'être humain sont fabriqués par des fibres textiles colorées avec des teintures différentes qui provoquent une pollution de l'environnement qui est dangereuse pour les citoyens. Une partie importante de la production mondiale des colorants est rejetée lors des étapes de fabrication [1].

Le traitement reste un facteur important pour éviter la pollution de l'environnement et l'eau à travers des techniques de traitement des déchets domestiques ou industriels tels que l'extraction, l'électrolyse, la dissolution, la flottation, la précipitation, l'échange ionique et l'adsorption qui est l'objet de cette étude qui a révélé une grande capacité pour éliminer certains polluants ainsi que les colorants.

Le type de substrat utilisé comme adsorbant détermine son efficacité en plus son coût, sa disponibilité et sa régénération. Le but de la recherche est de développer et améliorer les capacités d'adsorption.

L'utilisation de la bentonite notamment celle pontée comme adsorbant pour la rétention de certains colorants a attiré les chercheurs vu sa disponibilité et son faible coût par rapport aux autres adsorbants, sa structure en feuille qui lui donne une surface spécifique très élevée et sa capacité d'adsorption [2].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant cationique, le violet de gentiane des solutions aqueuses par une bentonite pontée par un tensio-actif.

Des études de l'influence de certains paramètres ont été réalisées tels que, la masse d'adsorbant, le pH, la température et le temps de contact. Aussi nous avons étudié la cinétique d'adsorption et les paramètres thermodynamiques afin de mieux comprendre le mode de fixation de ce colorant.

Ce travail est organisé en deux parties :

Première partie comporte :

- Une compilation bibliographique qui comprend des informations générales sur les colorants plus précisément le violet de gentiane.
- Rappels sur les adsorbants notamment la bentonite pontée.

- Rappels sur le phénomène d'adsorption, étude cinétique et ses différents modèles et thermodynamique.

Deuxième partie comporte :

- Décrire le protocole expérimental et l'exploitation des produits et des matériaux.
- Interpréter les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Enfin, l'étude est terminée par une conclusion générale suivie par des perspectives.

Partie bibliographique

I. Partie bibliographique

I.1 Colorants

On appelle couleur propre d'un corps, la propriété qu'il possède d'absorber une partie des rayons colorés du spectre et de laisser traverser les autres, s'il est transparent, ou de les réfléchir, s'il est opaque [3].

I.1.1 Famille des colorants

Il existe deux grandes familles sont :

- **Colorants naturels** : (extraits de matières minérales ou organiques) tels que les plantes, les arbres, les lichens ou les insectes et les mollusques.
- **Colorants synthétiques** : issus de la synthèse chimique principalement à partir de produits pétroliers, notamment du benzène et ses dérivés [4].

I.1.2 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon plusieurs manières mais les plus utilisées sont la classification chimique et classification selon l'utilisation ou tinctoriale [4]

- **Classification chimique** : indigoïdes, xanthènes, Anthra-quinoniques, phtalocyanines, nitrés et nitrosés.
- **Classification tinctoriale** : Acides, directs, azoïques insolubles, cuve et à mordants.

I.1.3 Toxicité des colorants

Les colorants synthétiques sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme car ils entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs de la vessie. Des réactions allergiques, asthme et dermites eczémateuses peuvent aussi être observés.

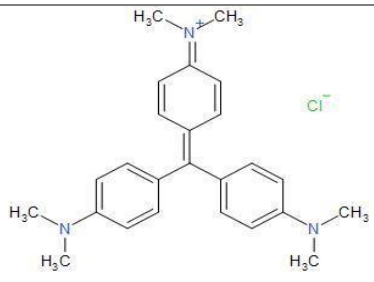
Sur les milieux aquatiques, les déchets ou les rejets colorés peuvent affecter les animaux, les plantes et les micro-organismes vivant dans ces eaux.

Pour notre étude, nous avons choisi le violet de gentiane.

I.2 Violet de gentiane (VG)

Le violet de gentiane (violet de cristal) est un colorant de la famille des "violets de méthyle" qui possède les propriétés physico-chimiques citées dans la tableau ci-dessous [2].

Tableau I. 1: Propriétés physico-chimiques de violet de gentiane.

Nom chimique	Chlorure de méthyl rosaniline
Formule brute	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
Formule développée	
Température de décomposition	≈ 215°C
Solubilité (eau, 25 °C)	4 g·l ⁻¹
Longueur d'onde d'absorption max	560
Couleur	Violet verre
Pureté (%)	97.2

I.2.1 Utilisations de VG

Il est utilisé dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. On le retrouve également dans le domaine médical pour la coloration biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [5].

I.2.2 Toxicité de VG

- **Pour l'environnement**

Cette toxicité peut être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans le milieu aquatique, la faible biodégradabilité, le poids moléculaire élevé et la structure complexe de ce composé. Il peut persister longtemps dans ce milieu, engendrant des perturbations importantes pour la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et pour la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) [6].

- **Pour la santé**

- Par inhalation de la poussière : Irritation des muqueuses, difficultés respiratoires
- Par ingestion : nausées, vomissements, maux de tête, vertige, troubles gastro-intestinaux
- Effets irréversibles sur les yeux : lésions des tissus oculaires, destruction de la cornée, opacité persistante de la cornée et inflammation de l'iritis.
- Effet cancérigène pour l'être humain dans le cas d'un contact prolongé et avec de grandes quantités [7].

I. 3 Matériaux adsorbants

I.3.1 Argile

L'argile est une substance chimique répandue, disponible et peu coûteuse sous forme de mélange de minéraux argileux et d'impuretés, elle appartient à la famille des phyllosilicates. La composition chimique des argiles est d'au moins 50% des silicates d'alumine plus ou moins hydratée [8], avec la présence de certains minéraux tels que les oxydes, les hydroxydes de fer, les carbonates et le quartz.

Les minéraux argileux sont caractérisés par une structure feuilletée qui est composée de deux unités : couche tétraédrique et couche octaédrique comme montré sur la Figure I.1.

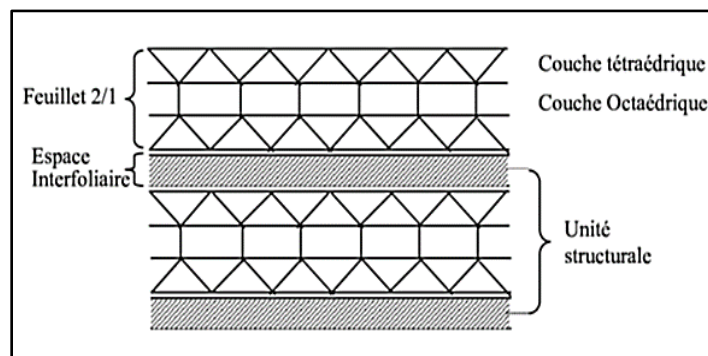


Figure I. 1: Couche tétraédrique et couche octaédrique.

I.3.2 Applications des argiles

Elles peuvent être utilisées dans différents secteurs tels que :

- Industrie de forage (Liant)
- Industrie alimentaire (Décoloration des huiles)
- Industrie pharmaceutique et cosmétique (Liant des pommades)
- Industrie des colorants (Vernis)

I.3.3 Bentonite

La bentonite dérivée du nom Fort Benton dans le Wyoming (USA) est une appellation technique, donnée pour toute argile ayant comme composant principal la montmorillonite (montagne Montmorillon) près de Vienne où elle a été découverte pour la première fois [8].

I.3.4 Propriétés de la bentonite

Elle possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres argiles, qui sont :

1. Gonflement (spécifique) : l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets pour les écarter.
2. Grande réactivité de surface : particulièrement vis-à-vis des ions OH⁻.

3. Sensibilité au pH, à la nature et à la concentration des électrolytes, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales.
4. Capacité d'échange cationique : substitution d'un cation par un autre. Elle se mesure en milliéquivalents (mmol de charge par 100 grammes d'argile) [9].

I.3.5 Tension actif

Les tensioactifs sont des substances solubles dans l'eau qui permettent la réduction de la tension de surface d'une interface avec une autre substance peu soluble. Une partie de la structure moléculaire (monomère) est localisée dans la phase gazeuse (queue hydrophobe) tandis que la seconde dans la phase liquide (tête hydrophile).

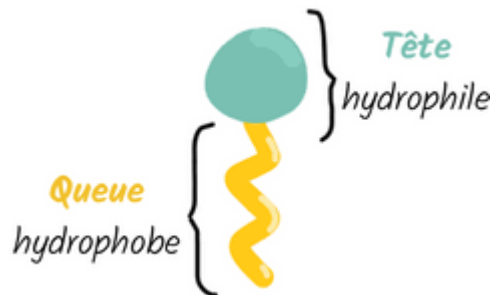


Figure I. 2: Tensioactif.

I.3.6 Pontage

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques ou organiques simples ou mixtes par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux avec un grand espacement inter foliaire [10].

La figure ci-dessous récapitule un schéma du pontage de l'argile par CTAB :

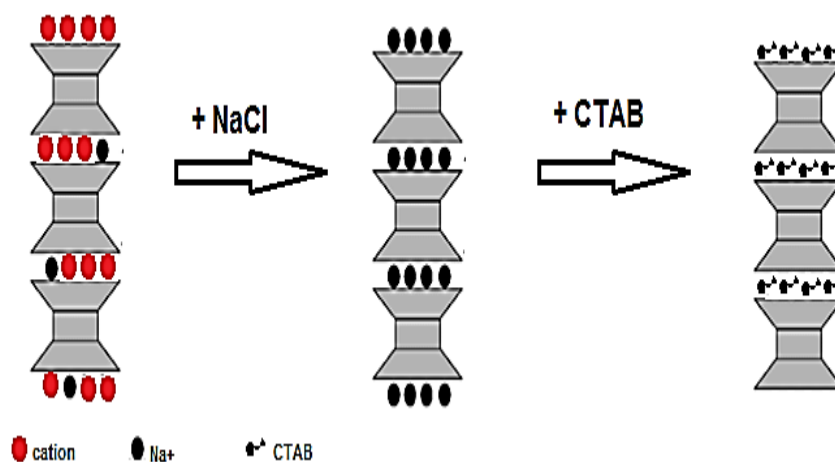



Figure I. 3: Schéma de la préparation de l'argile par échange cationique.

I.3.7 Bromure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium CTAB

C'est un composé organique sous forme d'une poudre blanche utilisée comme tensioactif. Le tableau suivant récapitule quelques propriétés physico-chimiques du CTAB [11].

Tableau I. 2: Propriétés physico-chimiques du CTAB

Nom chimique	Bromure d'hexadactyle-triméthyl-ammonium
Formule brute	$C_{19}H_{42}NBr$
Formule développée	
Température de décomposition	$\approx 245^{\circ}C$
Solubilité (eau, 25 °C)	$4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
Pureté (%)	98
Couleur	Blanche

I.4 Adsorption

L'adsorption est un phénomène physicochimique de fixation des atomes ou des molécules liquides ou gazeux (adsorbat) sur la surface du solide (adsorbant) par des forces d'interaction faible de type Vander Waals ou des liaisons chimiques (Figure) [12].

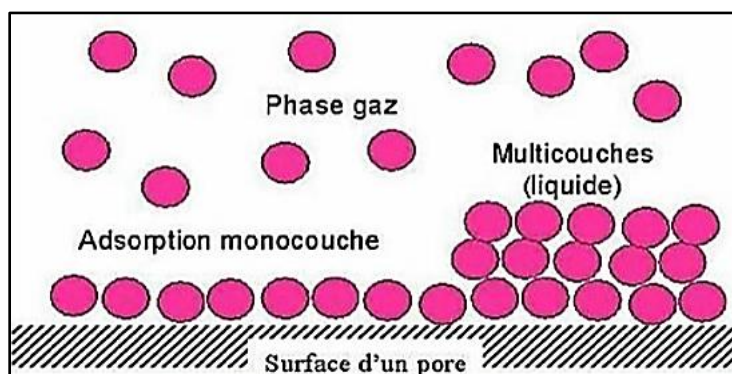


Figure I. 4: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

I.4.1 Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

a. Adsorption physique (physisorption)

Elle est favorable à des basses températures, rapide et réversible. La fixation est due à des forces de Van der Waals et des liaisons d'hydrogène, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (quelques kilocalories).

b. Adsorption chimique (chimisorption)

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie très élevée. C'est un phénomène irréversible, lent et géré par des interactions chimiques qui font intervenir des liaisons covalentes ou ioniques.

I.4.2 Mécanismes d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption se fait en plusieurs étapes pouvant déterminer de la cinétique globale du processus d'adsorption comme la montre la Figure I.5 :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au considérée comme immobile [12].

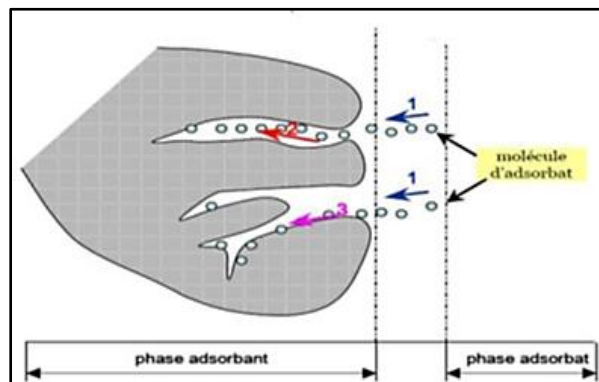


Figure I. 5: Mécanisme de diffusion de l'adsorbât vers l'adsorbant.

I.4.3 Facteurs influençants sur l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés à :

- **Adsorbant** : nature des groupements fonctionnels, surface spécifique, distribution des pores et masse de l'adsorbant.
- **Adsorbât** : solubilité, polarité, masse molaire et taille des particules.
- **Conditions opératoires** : pH, température, vitesse d'agitation, compétition entre les espèces, temps de contact et force ionique

I.4.4 Capacité d'adsorption

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation suivante [13] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{I. 1}$$

q_e : Quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (mg. g⁻¹).

C_0 : Concentration initiale du soluté (mg. L⁻¹).

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg. L⁻¹).

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

On peut aussi calculer le rendement d'élimination à l'aide de l'équation suivante :

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad \text{I. 2}$$

I.4 .5 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbée par un adsorbant en fonction du temps de contact. Sa modélisation permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption. Nous avons utilisé trois modèles comme suit [14] :

I.4.6 Modèle du pseudo premier ordre (Lagergren)

Le modèle cinétique proposé par Lagergren en 1898 est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{I. 3}$$

Où :

K_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (min⁻¹),

Après intégration, l'équation devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{I. 4}$$

I.4.7 Modèle du pseudo-second ordre (Blanchard)

Ce modèle est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{I. 5}$$

Où

K_2 : Constante de vitesse de réaction de second ordre (g. mg⁻¹. min⁻¹).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{I. 6}$$

I.4.8 Modèle de la diffusion intra particulaire

L'équation de Weber et Morris permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores en utilisant l'équation suivante :

$$q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad \text{I. 7}$$

Où :

k_{id} : Constante de la diffusion intra particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

C : Valeur de l'épaisseur de la couche limite.

I.4.9 Thermodynamique d'adsorption

La détermination des paramètres thermodynamiques, chaleur d'adsorption (ΔH°) et entropie d'adsorption (ΔS°) est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption [15]. Elle permet aussi de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. La variation de l'énergie peut être exprimée en fonction de la constante d'équilibre K_d .

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{I. 8}$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$ et par conséquent :

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \text{Ln } K_d \quad \text{I. 9}$$

On obtient alors :

$$\text{Ln } K_d = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{R} \right) \frac{1}{T} \quad \text{I. 10}$$

Avec :

ΔG^0 : Enthalpie libre ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

ΔH^0 : Variation de l'enthalpie ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

ΔS^0 : Variation de l'entropie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) [16]

Partie expérimentale

II. Partie expérimentale

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire pédagogique du département des Sciences de la Matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat, dont l'objectif est l'élimination par adsorption d'un colorant cationique (Violet de gentiane) par une bentonite pontée par un tensioactif.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les produits et matériels utilisés ainsi que les méthodes suivies lors des procédés expérimentaux :

II.1 Produits

- Violet de gentiane VG (Garde pharmaceutique)
- Bentonite pontée par CTAB
- Hydroxyde de sodium NaOH (97%).
- Acide chlorhydrique HCl (37%).
- Bromure (1-Hexadecyl) trimethyl-ammonium (98%).
- Nitrate d'argent AgNO₃ (99,5%)
- Eau distillée préparée au laboratoire.

II.2 Matériels

- Etuve (Memmert).
- Agitateurs magnétiques (OVAN).
- Balance (OHAUS).
- Flocculateur Jar test (VELP SCIENTIFICA JLT6).
- Centrifugeuse (Sinal TD4 A).
- pH mètre (BPH-231)
- Thermomètre digital
- UV-visible (SP-3000 nano OPTIMA).
- Verrerie courante de laboratoire.

II.3 Préparation des solutions de VG

Une solution mère de violet de gentiane de concentration égale à 1 g. L⁻¹ a été préparée par dissolution d'une quantité appropriée du colorant dans l'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation. Des solutions filles sont ensuite obtenues par des dilutions.

II.4 Préparation de l'adsorbant

Dans un bécher contenant 100 ml d'eau distillée, on introduit 1g de bentonite sodée en présence d'une quantité de CTAB de l'ordre de 0,328 g qui correspond à 1 CEC, le mélange est agité à l'aide d'un flocculateur Jar-test pendant 1 heure à une vitesse égale à 250 tr. min⁻¹. Après décantation, filtration et plusieurs lavages à l'eau distillée (jusqu'à test négatif à AgNO₃) ; le produit obtenu est séché à 105°C pendant 24 heures et broyé.

II.5 Analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible. [17]. Comme montré sur la Figure II.1

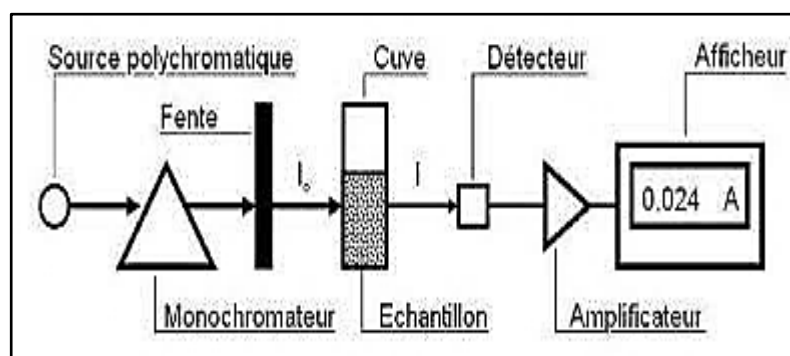


Figure II. 1: Principe du spectrophotomètre UV-visible.

Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme suivante :[17].

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{II. 1}$$

I_0, I : Intensités du rayonnement incident et transmis respectivement

A : Absorbance

ε : Coefficient d'extinction molaire (L.mg⁻¹ .cm⁻¹).

C : Concentration des espèces absorbantes (mg. L⁻¹).

l : Distance traversée par le faisceau lumineux (cm)

L'analyse du colorant étudié VG a été réalisé par un spectrophotomètre UV-visible (SP-3000 nano OPTIMA) entre 400 nm et 800 nm.

Le spectre UV visible associé à la molécule de violet de gentiane VG est représenté sur la Figure suivante :

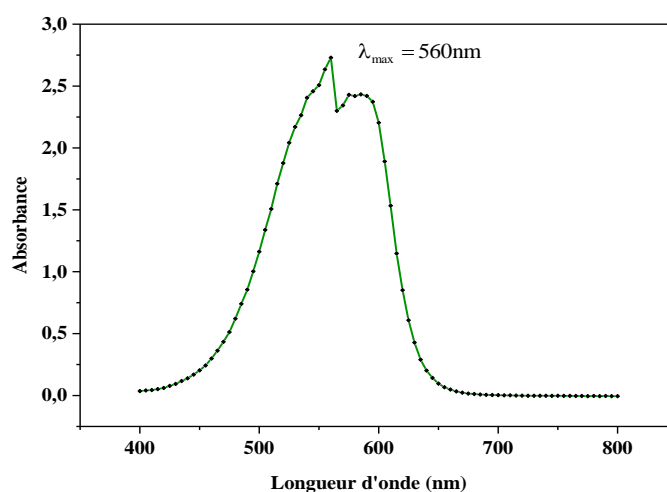


Figure II. 2: Spectre UV-vis relatif au pic du VG.

D'après la figure précédente, nous constatons que le colorant présente une absorbance maximale à une longueur d'onde égale à 560 nm, qui représente λ_{\max} .

II.6 Etablissement de la courbe d'étalonnage

La quantification du violet de gentiane nécessite la réalisation d'une courbe d'étalonnage et pour cela, des dilutions successives de la solution mère de VG -préparée précédemment- ont été effectuées ensuite analysées à l'aide du spectrophotomètre à $\lambda_{\max} = 560$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

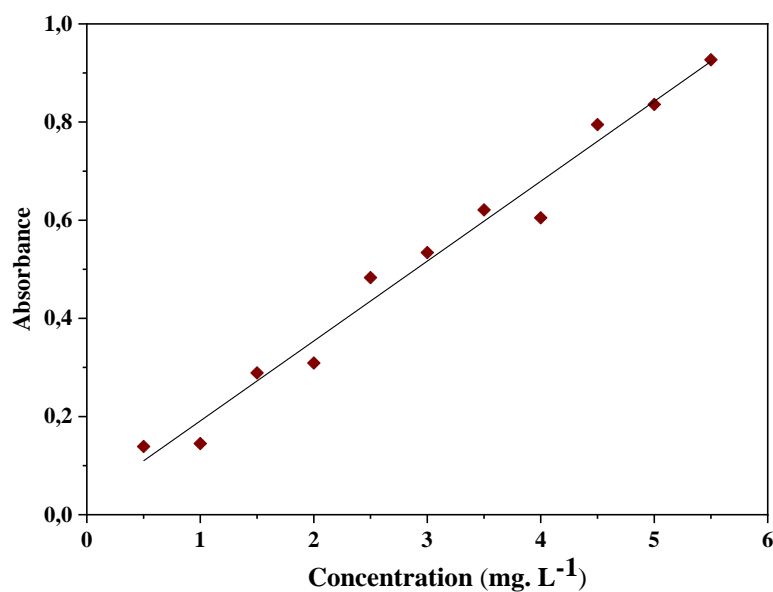


Figure II. 3: Représentation de la courbe d'étalonnage de VG ($\lambda=560$ nm).

Le tableau II.1 récapitule les caractéristiques de la régression linéaire de VG

Tableau II. 1: Caractéristique de la régression linéaire de VG.

Composé	Equation	Coefficient de corrélation R ²
Violet de gentiane (VG)	$Y = 0,0249 x + 0,0279$	0,977

D'après la figure II.3 et le tableau II.1, la courbe d'étalonnage obtenue est sous forme d'une droite avec un coefficient de régression linéaire R² égale à 0,977 et par conséquent, la loi de Beer Lambert est respectée.

II.7 Protocoles expérimentaux

II.7.1 Processus d'adsorption

La réaction a lieu dans des flacons opaques contenant 50 ml de solution de colorant VG avec une concentration initiale de 30 mg. L⁻¹, une masse bien définie d'une phase solide (bentonite pontée), le tout est soumis à une agitation continue par un agitateur magnétique à une vitesse constante de 250 tr. min⁻¹ pendant une durée déterminée. Les deux phases sont séparées par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse à 3000 tr. min⁻¹ pendant 5 minutes. Le filtrat obtenu est analysé par UV-visible.

Le schéma ci-dessous récapitule les différentes étapes citées précédemment :

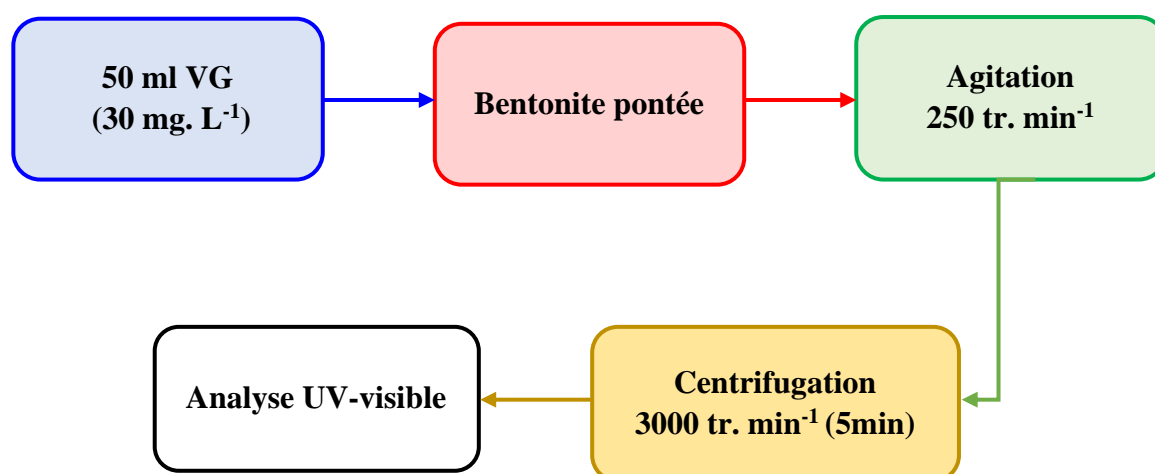


Figure II. 4: Schéma descriptif de l'adsorption de VG.

II.7.2 Effet de la masse

Dans cette expérience qui a été réalisée à température ambiante et au pH de la solution, nous allons étudier l'effet de la masse de la bentonite sur l'adsorption de VG, en faisant varier la masse de l'adsorbant de 5 mg à 50 mg.

La Figure II.5 représente les résultats obtenus :

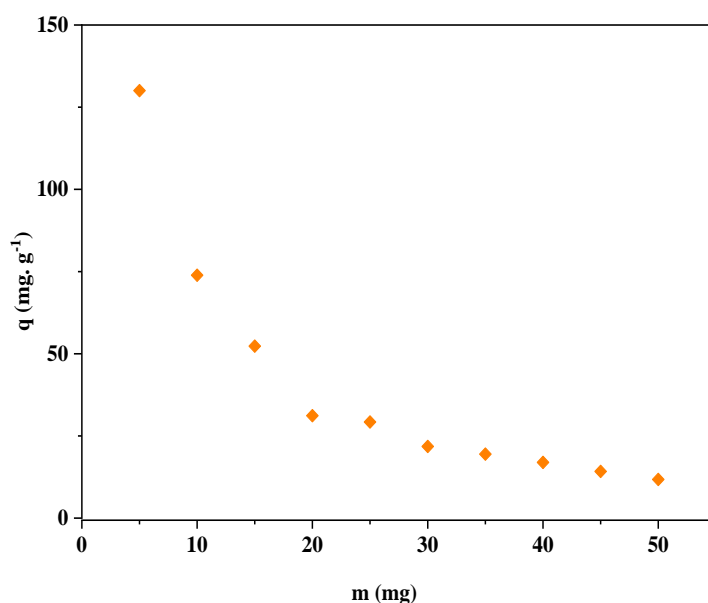


Figure II. 5: Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée de VG ($V=50$ ml, $C_0=30$ mg. L⁻¹, $v= 250$ tr.min⁻¹, $T= 22 \pm 2$ C°, $pH = 6 \pm 0.2$).

D'après les résultats illustrés sur la Figure II.5, on remarque que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant ajoutée.

A des faibles masses d'adsorbant, les cations du colorant VG accèdent facilement aux sites d'adsorption, d'où l'accroissement rapide de la quantité adsorbée avec la masse. Au-delà de cette masse, le nombre de sites libres accessibles devient stable.

L'addition de la bentonite augmente le nombre des sites libres mais ces additions supplémentaires entraînent la formation des agglomérations des particules d'adsorbant et par conséquent, l'exclusion de certaines particules du processus d'adsorption. Cette diminution de la capacité d'adsorption en fonction de la masse s'explique par l'encombrement stérique et seules quelques particules en périphérie de la sphère formée participent réellement à l'adsorption [18]

II.7.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert d'un soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases est un facteur important. Des expériences d'adsorption ont été réalisées à différents temps de contact.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure II.6.

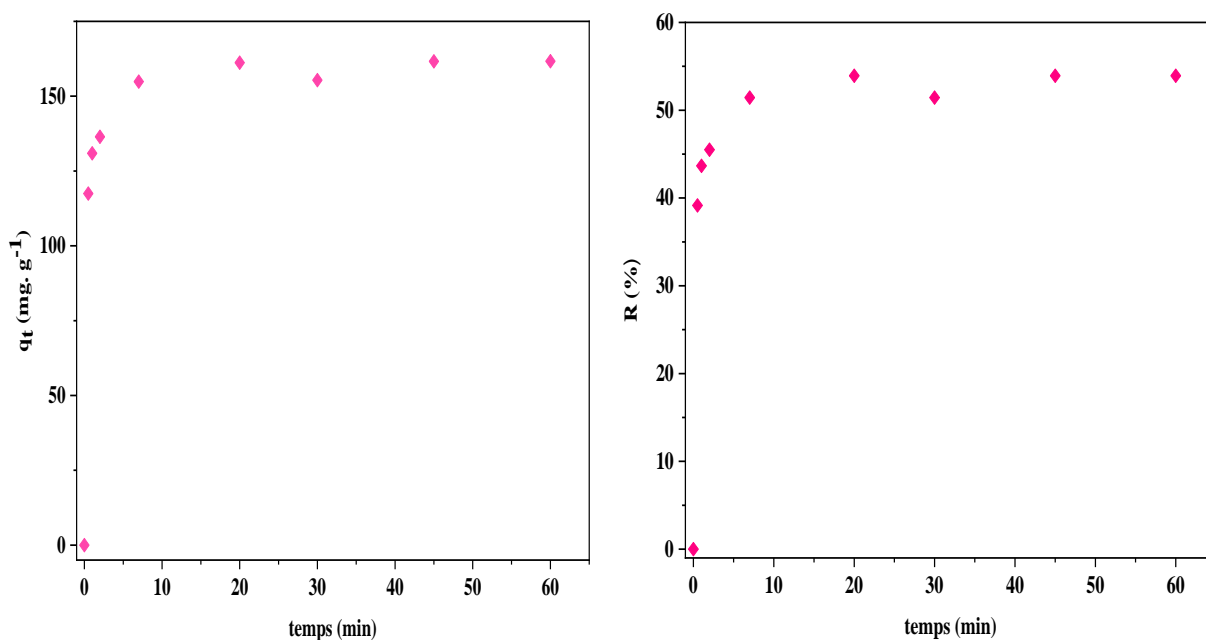


Figure II. 6: Effet du temps de contact sur l'adsorption de VG.
($V=50$ ml, $C_0=30$ mg. L^{-1} , $m= 5$ mg, $v= 250$ tr.min $^{-1}$, $T= 20 \pm 2$ C°, $pH = 6 \pm 0.2$).

D'après la Figure II.6, on remarque l'existence de deux étapes de fixation du violet de gentiane sur la bentonite et la quantité adsorbée augmente en fonction du temps jusqu'à l'obtention d'un palier après 20 minutes, au-delà de ce temps, la quantité reste presque constante. Après 2 minutes de contact, environ $137 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (45%) du colorant a été éliminé, ensuite le processus d'adsorption devient plus lent et au bout de 20 minutes, nous avons obtenu un maximum d'élimination égal à $162 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ce qui représente 54%. Par la suite, la quantité adsorbée devient pratiquement stable à cause de la saturation de la surface de l'adsorbant.

Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de l'adsorption, peut être interprété par le fait qu'au début d'adsorption, le nombre de sites actifs vacants disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps (la saturation de ces sites avec les molécules du colorant) [19].

II.7.4 Effet du pH

Nous avons étudié l'évolution de la quantité adsorbée du colorant cationique pour différentes valeurs de pH (2 à 10), pour avoir un milieu acide, nous avons ajouté l'acide chlorhydrique HCl (0,1M), et le milieu basique a été obtenu par l'addition d'hydroxyde de sodium NaOH (0,1M). Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre et à température ambiante.

Les résultats obtenus sont représentés par la Figure II.7

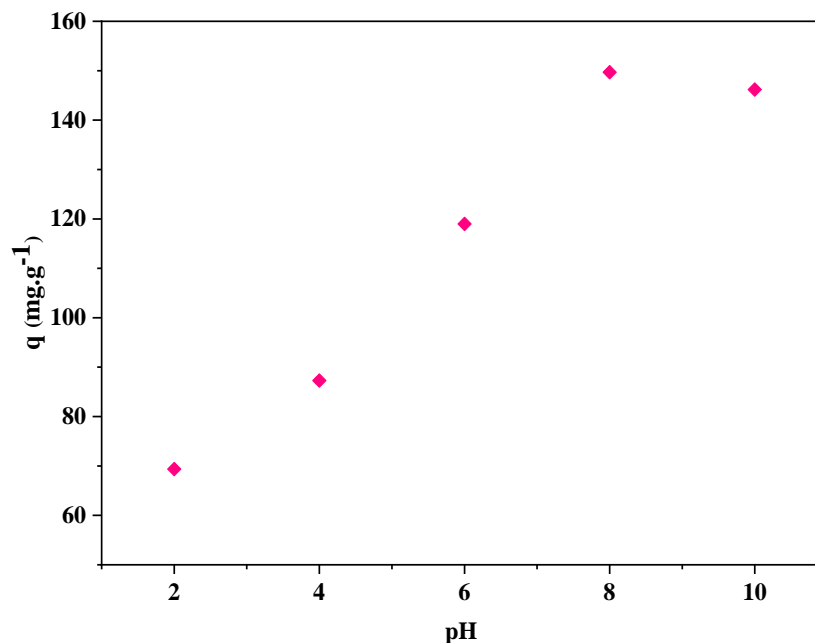


Figure II. 7: Effet du pH de la solution sur l'adsorption du VG.
($V=50$ ml, $C_0=30$ mg. L⁻¹, $v= 250$ tr.min⁻¹, $T= 20 \pm 2$ C°, $m=5$ mg, $t_{eq}=20$ min).

Au cours de l'étude expérimentale, le pH a été varié de 2 à 10. Les résultats montrent que quelle que soit la valeur de ce paramètre, une influence sur la capacité de rétention est aperçue. Les résultats obtenus pour les différentes valeurs de pH sont comme suit :

- A pH fortement acide (pH=2) : l'adsorption est faible, elle est de l'ordre de 70 mg. g⁻¹. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration des protons H⁺ est élevée en solution ce qui induit leur compétition avec les cations du VG pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant supposée chargée négativement. Donc il y a eu une répulsion électrostatique entre les cations du colorant et la surface qui a acquis une charge positive.
- A pH= 4 à 8 : la concentration des protons H⁺ diminue par contre celle des cations du colorant reste constante ce qui explique l'augmentation de la quantité adsorbée jusqu'à 150 mg. g⁻¹.
- A pH=10 : la quantité retenue diminue légèrement car on commence à s'approcher du pH de précipitation des ions du colorant.[17].

II.7.5 Effet de la température

L'effet de ce paramètre sur l'élimination du colorant par la bentonite pontée a été étudié sur une gamme de température entre 20°C et 50°C et a une masse constante 5 mg.

La Figure II.8 montre l'effet de la température sur la quantité adsorbée de colorant :

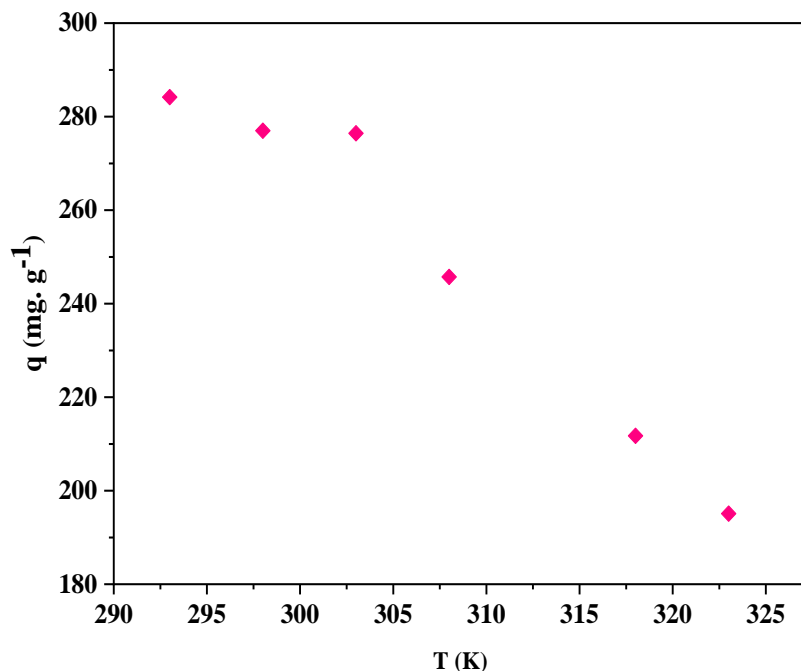


Figure II. 8: Effet de la température de la solution sur la quantité de VG adsorbée ($V=50$ ml, $C_0=30$ mg. L⁻¹, $v= 250$ tr.min⁻¹, $pH = 6 \pm 0.2$, $t_{eq}=20$ min, $m=5$ mg).

La Figure montre qu'une élévation de la température s'accompagne d'une diminution de la capacité d'adsorption du colorant VG à partir de 285 mg. g⁻¹ (à 293 K) à 195 mg. g⁻¹ (à 323 K). Ce phénomène indique que l'augmentation de la température va réduire l'activité de surface, ce qui n'est pas favorable au mécanisme d'adsorption. Cela pourrait résulter de la diminution de la force d'adsorption entre les espèces colorantes et les sites actifs de l'adsorbant du fait de l'augmentation de la température [20].

II. 8 Modèles cinétiques

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption d'un corps fixé sur un adsorbant. Nous avons adopté trois modèles à savoir le pseudo premier ordre PPO, le pseudo second ordre PSO et la diffusion intra-particulaire DIP.

II.8.1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (Lagergren)

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps représenté sur la Figure II.9 :

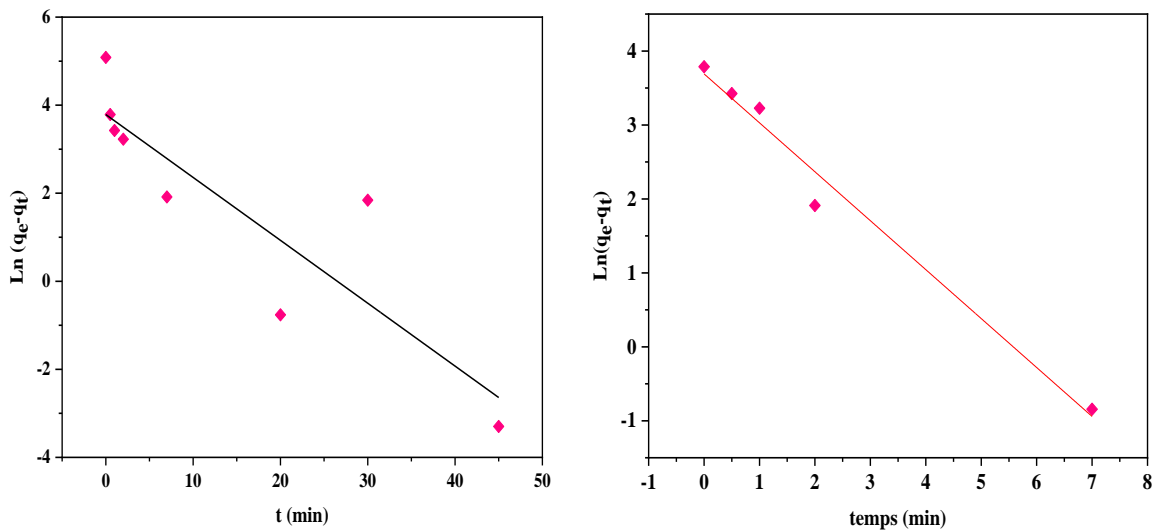


Figure II. 9: Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du VG sur bentonite

D'après la figure ci-dessus, on constate que lorsqu'on applique le modèle cinétique du pseudo premier ordre pour tout l'intervalle du temps de l'expérience, on trouve qu'il n'est pas adéquat pour modéliser notre étude en raison du faible coefficient de corrélation $R^2 = 0,782$ alors qu'il est bien adapté pour les premières minutes avant d'atteindre l'équilibre avec un coefficient de régression linéaire égal à 0,981.

II.8.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre (Blanchard)

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le graphique de représentation linéaire t/q_t en fonction de t pour l'adsorption de VG est représenté sur la Figure II.10 :

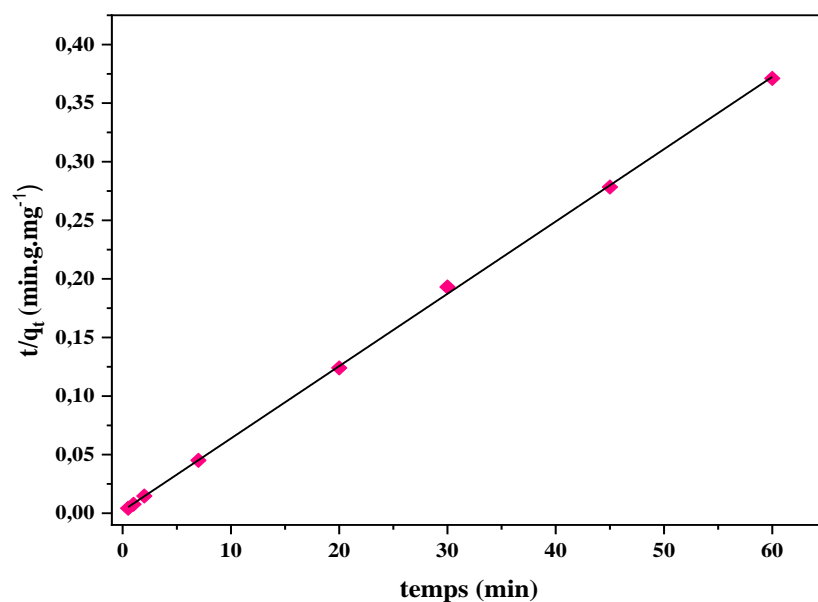


Figure II. 10: Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du VG sur bentonite

A partir la figure précédente, nous avons obtenu une droite avec un coefficient de corrélation très élevé et proche de l'unité $R^2 = 0.999$.

II.8.3 Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire (DIP)

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra-particulaire qui consiste à tracer $q(t) = f(t^{1/2})$

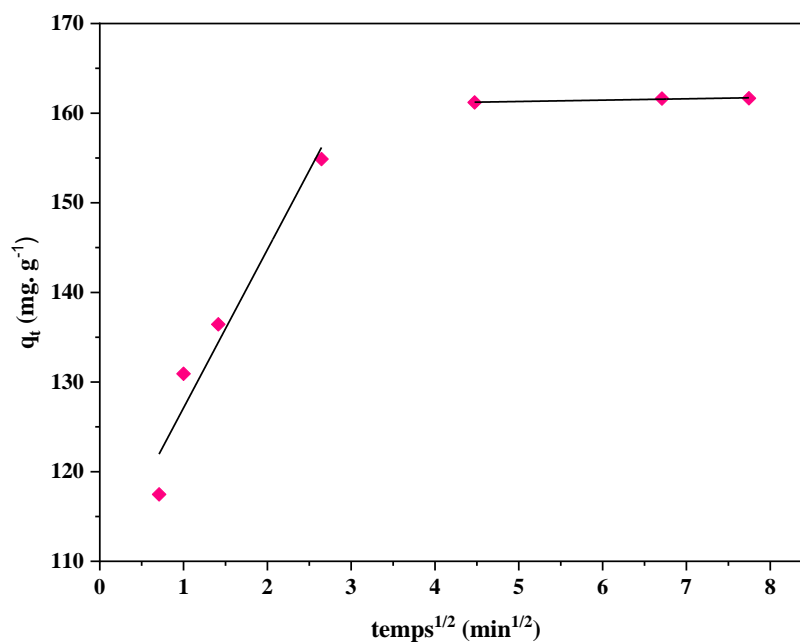


Figure II. 11: Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire du VG sur bentonite.

A partir des graphiques tracés précédemment, nous avons pu regrouper les différentes constantes de chaque modèle à savoir les constantes de vitesses, les coefficients de corrélation et les quantités adsorbées à l'équilibre dans le tableau suivant.

D'après les données citées dans le tableau II.2, dans le cas de pseudo premier ordre, il existe deux cas :

- Le premier cas il se compose à étudier tous les points (de 0 à 60 minutes) ; on obtient un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,782 avec une quantité adsorbée à l'équilibre calculée de l'ordre de 44,13 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ qui est vraiment faible par rapport à celle obtenue expérimentalement [21].

Tableau II.2: valeurs des constantes de vitesse et coefficients de corrélation des différents modèles cinétiques

$q_{e, \text{exp}} \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	161,67	
Pseudo premier ordre		
	Global	Avant équilibre
$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,143	0,662
$q_{e, \text{calc}} \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	44,13	40,08
R^2	0,782	0,981
Pseudo second ordre		
$K_2 \text{ (g. mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0,0178	
$q_{e, \text{calc}} \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	162,07	
R^2	0,999	
Diffusion intra-particulaire		
$K_{id1} \text{ (mg. g}^{-1}\text{. min}^{1/2}\text{)}$	17,651	
$C_1 \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	109,473	
R_2^1	0,944	
$K_{id2} \text{ (mg. g}^{-1}\text{. min}^{1/2}\text{)}$	0,151	
$C_2 \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	160,547	
R_2^2	0,942	

- Le deuxième cas, nous avons pris les points qui se trouvent avant l'équilibre, on constate une différence entre les courbes, où on opte à appliquer le pseudo premier ordre seulement avant l'équilibre dont le coefficient de corrélation obtenu est égal à 0,981 ainsi, la quantité adsorbée à l'équilibre calculée égale à 40.08 mg. g⁻¹.
- On compare entre les modèles cinétiques du pseudo premier ordre et pseudo second ordre, on constate que le second cas est plus adéquat pour modéliser la cinétique d'adsorption du violet de gentiane par la bentonite pontée par CTAB ou la valeur de la quantité adsorbée à l'équilibre calculée 162.07 mg. g⁻¹ coïncide avec celle déterminée expérimentalement et le coefficient de régression linéaire est proche de l'unité et de l'ordre de 0,999 [22].
- Dans le modèle de la diffusion intra-particule donne deux droites séparées qui ne passent pas à l'origine :
la première partie peut être attribuée à la diffusion externe, tandis que la deuxième partie correspond à l'équilibre d'adsorption [23].

- Le tableau précédent indique que la constante de diffusion k_{id1} est supérieure à k_{id2} , ce qui peut être expliqué par la grande vitesse d'adsorption pour la première partie, les valeurs de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche diffuse [20].

II.9 Etude thermodynamique

Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption du colorant VG par la bentonite pontée par CTAB, nous avons suivi la décoloration en variant la température des solutions colorées de 20°C à 50°C.

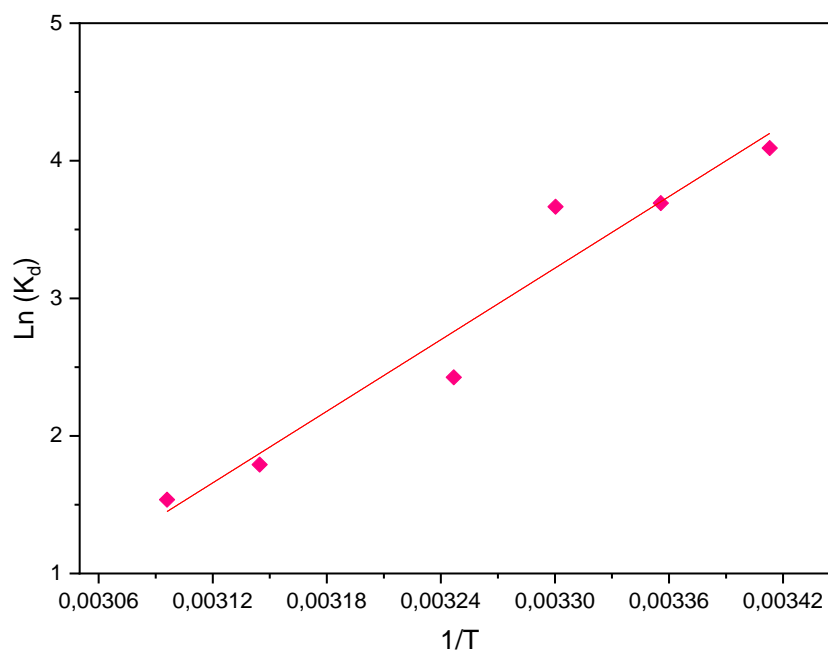


Figure II. 12: Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de VG sur Bentonite pontée.

L'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Figure II.12), nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives au système adsorbât/adsorbant étudié qui sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II. 3: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de VG sur la bentonite

T(K)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)	R ²	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)
293				-10,229
298				-9,173
303				-8,118
308	-72,093	-211,142	0.944	-7,062
318				-4,950
323				-3,895

D'après les résultats obtenus précédemment dans le tableau II.3, nous constatons que :

- Le processus d'adsorption est faisable et de nature spontanée suite à une valeur négative de ΔG° .
- La valeur calculée de l'enthalpie est aussi négative ($\Delta H^\circ < 0$), ce qui montre que ce procédé est exothermique en confirmant les résultats obtenus précédemment, aussi, ($\Delta H^\circ = -72,093 \text{ KJ. mol}^{-1}$) montre qu'il s'agit d'une physisorption
- La valeur d'entropie a également été calculée et déterminée ($\Delta S^\circ = -211,142 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Une très faible valeur d'entropie [24] indique qu'il y a moins de caractère aléatoire des molécules de cristal violet à la surface du composite par rapport à la surface de bentonite.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce mémoire, ont eu pour objectif d'étudier l'adsorption d'un colorant cationique (Violet de gentiane) sur une bentonite pontée par tensioactif (CTAB) afin de déterminer les points optimaux de quelques paramètres physico-chimiques. L'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques (temps de contact, pH, température et la masse de colorant) sur la capacité d'adsorption du VG par la bentonite a montré que :

- L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint au bout de 20 minutes de temps de contact adsorbat-adsorbant.
- L'adsorption est favorable en milieu basique dû à l'attraction électrostatique entre les cations VG et la surface de bentonite pontée.
- Diminution de la capacité d'adsorption avec l'ajout d'adsorbant en raison de l'insaturation des sites.
- Diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.
- L'adsorption du VG suit une cinétique de second-ordre et la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante.
- Paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔG° et $\Delta S^\circ < 0$) ont révélé que le processus d'adsorption est exothermique, spontané avec une diminution du caractère aléatoire à l'interface solide/liquide.

D'une façon globale, ces résultats montrent que la capacité d'adsorption intéressante de la bentonite pontée vis-à-vis du Violet gentiane. Etant disponible et à faible coût, elle peut jouer un rôle important dans la dépollution des effluents colorés sous réserve d'envisager une étude complémentaire telle que la régénération de ce produit pour qu'il devienne commercialement compétitif.

En perspective et pour finaliser l'étude de l'adsorption, il faut :

- Caractérisation de l'adsorbant notamment sa surface spécifique.
- Utilisation d'autres adsorbants et/ou adsorbats.
- Etudier l'influence d'autres paramètres tels que la force ionique et la vitesse d'agitation.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Mansour, H.B., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau, 2011. **24**(3): p. 209-238.
2. Bentahar, S., A. Dbik, and N. El-Messaoudi, *Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies of removal of crystal violet by adsorption onto a natural clay*. Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment, 2015. **6**(4).
3. Ben Mansour, H. and L. Latrach Tlemcani, *Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires?* Phytothérapie, 2009. **7**(4): p. 202-210.
4. Azbar, N., T. Yonar, and K. Kestioglu, *Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent*. Chemosphere, 2004. **55**(1): p. 35-43.
5. Akinola, L. and A. Umar, *Adsorption of crystal violet onto adsorbents derived from agricultural wastes: kinetic and equilibrium studies*. Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 2015. **19**(2): p. 279-288.
6. Habet, L., *Application des plans d'expériences pour la modélisation et l'optimisation du procédé d'adsorption du violet de gentiane par le charbon actif*, 2019, université akli mohand oulhadj-bouira.
7. Negrulescu, A., et al., *The adsorption of tartrazine, congo red and methyl orange on chitosan beads*. Med. Environ. Appl. Chitosan, 2014. **89**.
8. Dali, A., et al., *Allylic oxidation of cyclohexene over ruthenium-doped titanium-pillared clay*. RSC advances, 2015. **5**(37): p. 29167-29178.
9. Boukhemkhem, A. and K.R. Rida, *Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène*, 2018.
10. Chouih, F., *Préparation et caractérisation d'une argile locale modifiée par pontage inorganique*, 2016, université ibn khaldoun-tiaret.
11. Ma, Y.-H., et al., *Phase diagrams for pseudo-ternary system of {IPM (1)+[CTAB (21)+ butan-1-ol (22)](2)+ water (3)} at temperature 303.15 K*. Journal of Molecular Liquids, 2015. **209**: p. 603-610.
12. Karim, A.B., et al., *Removal of basic dye "methylene blue" in aqueous solution by Safi clay*. Revue des Sciences de l'Eau, 2010. **23**: p. 375-388.
13. Bamba, D., et al., *Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron*. J. soc. Ouest-Afr. chim, 2009. **28**: p. 41-52.
14. Momčilović, M., et al., *Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon*. Desalination, 2011. **276**(1-3): p. 53-59.
15. Sakr, F., et al., *Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus)*. Journal of materials and Environmental Science, 2015. **6**(2): p. 397-406.
16. Zeid, M.S., A. Ben Saci, and A. Dif, *Etude thermodynamique et cinétique de l'adsorption de quelques colorants sur charbon actif*, Université KASDI-MERBAH Ouargla.
17. Sedira, N., *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes*. Magister, University of Souk Ahras, Souk Ahras, 2013.
18. Kifuani, K.M., et al., *Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de Cucumeropsis mannii Naudin*. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 2018. **12**(1): p. 558-575.

19. Mesboua, N., et al., *Calcinated Bentonite as Supplementary Cementitious Materials in Cement-Based Mortar*. Journal of Applied Engineering Sciences, 2021. **11**(1): p. 23-32.
20. Batana, F.Z., M.N. Rebizi, and A. Guibadj, *Algerian Bentonite Bridged for removes cationic dye from aqueous solutions by adsorption: Modelling, optimization and kinetics study*. International Journal of Advanced Studies in Computers, Science and Engineering, 2022. **11**(3): p. 11-27.
21. Batana, F., M. Taouti, and A. Guibadj, *Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite brute et traitée*. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 2019. **5**(4).
22. Rajan, M.S., P. Prabhu, and S. Keerthinarayana, *Biosorption kinetics of nitrate onto tamrind fruit shells*. Asian Journal of Research in Social Sciences and Humanities, 2017. **7**(6): p. 1-12.
23. Batana, F.Z., H.D. Bouras, and H. Aouissi, *Biosorption Of Congo Red And Basic Fuchsin Using Micro Fungi Fusarium Oxysporum F. Sp. Pisi As A Biosorbent: Modeling Optimization And Kinetics Study*. Egyptian Journal of Chemistry, 2022. **65**(13): p. 225-235.
24. Nargawe, T., et al., *Adsorption study for removal of crystal violet dye using MMT-MWCNTs composite from aqueous solution*. Journal of Applicable Chemistry, 2018. **7**(5): p. 1252-1259.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة ظاهرة ادمصاص البنفسج الجنطيانا على البنتونيت. تم دراسة تأثير عدة عوامل (وقت التلامس، درجة الحموضة، درجة الحرارة وكتلة المدمص) على قدرة ادمصاص هذا الملون. اثبتت التجارب ان القدرة العظمى تم التحصل عليها عند درجة الحموضة 10. تم الحصول على التوازن بعد 20 دقيقة لتركيز ابتدائي يساوي 30مغ/ل. نسبة التفاعل كانت 54 % من اجل كتلة مدمص تساوي 5 مغ/ل. نموذج من شبه درجة الثانية يبدو مناسب لتمثيل حركية ادمصاص مع معاملات الانحدار الخطي جد مرتفعة وقريبة من الوحدة. تشير دراسة الديناميكية الحرارية ان عملية ادمصاص ناشرة للحرارة، تلقائية وتزايد الترتيب عند السطح بين السائل والصلب.

الكلمات المفتاحية: البنتونيت، الجنطيانا البنفسجي، ادمصاص، حركية الامتزاز، ايزوترم، الديناميكية الحرارية.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier le phénomène d'adsorption du violet de gentiane sur la bentonite pontée. L'effet de certains paramètres opératoires (temps de contact, pH, température et masse de l'adsorbant) sur la capacité d'adsorption de colorant a été étudié et évalué. Les expériences ont montré que, pour le VG, la capacité d'adsorption maximale est obtenue à pH = 10. L'équilibre d'adsorption est atteint à 20 minutes pour une concentration initiale égale à 30 mg. L⁻¹. Le taux de décoloration est 54% pour une masse d'adsorbant de 5 mg. Le modèle de pseudo second ordre semble adéquat pour modéliser la cinétique d'adsorption avec des coefficients de régression linéaires bien élevés et proches de l'unité. L'étude thermodynamique indique que le processus d'adsorption est exothermique, spontanée et en ordre croissant à l'interface liquide-solide.

Mots clés : Bentonite, Violet de gentiane, adsorption, cinétique, isotherme, Thermodynamique.

Abstract

The objective of this work is to study the phenomenon of adsorption of gentian violet on bridged bentonite. The effect of certain operating parameters (contact time, pH, temperature and mass of the dye) on the dye adsorption capacity has been studied and evaluated. Experiments have shown that, for VG, the maximum adsorption capacity is obtained at pH = 10. Adsorption equilibrium is reached at 20 minutes for an initial concentration equal to 30 mg. L⁻¹. The discoloration rate is 54% for an adsorbent mass of 5 mg. The pseudo second order model seems adequate to model the adsorption kinetics with very high linear regression coefficients close to unity. The thermodynamic study indicates that the adsorption process is exothermic, spontaneous and in increasing order at the liquid-solid interface.

Key words: Bentonite, Gentian violet, adsorption, kinetics, isotherm, thermodynamics.