

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Saad Dahleb –Blida 1



**Faculté des Sciences**

Département de Chimie

Mémoire Présenté Pour l'obtention du diplôme de Master

**Filière:** Chimie

**Option:** Chimie Analytique

Par :

**Nadia Abdelbaset**

et

**Bouguelmani Maroua**

**Thème**

Etude d'élimination d'un colorant par adsorption sur une argile  
modifiée

**Devant le jury composé de:**

**Mme N.Bouzidi**

**(Pr)**

**Présidente**

**Mme S.Oukil**

**(MCB)**

**Examinatrice**

**Mme Y.Brahami**

**(MAA)**

**Promotrice**

Soutenu le : 12 juillet 2023

## Remerciement :

Nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la force et l'aptitude et la volonté afin de mener à terme ce travail.

Le présent travail a été effectué au laboratoire du département de chimie dans la faculté des sciences le présent travail de matière.

Nous tenons à remercier vivement notre promotrice Mme. BRAHAMI Yamina pour avoir accepté de nous encadrer et conseiller pendant la réalisation de ce travail, Merci pour le temps que vous nous avez consacré, surtout pour votre patience et vos encouragements.

Nous exprimons nos vifs remerciements à Mme. OUKIL et Mme. BOUZIDI qui nous ont fait un grand honneur en acceptant d'examiner ce travail.

Nous voudrions également remercier toutes les enseignants de la faculté des sciences.

Enfin, nous remercions, tous les amies et les collègues.

## Dédicace

Je tiens à remercier en premier lieu ALLAH le tout puissant qui nous à donné les capacités physiques et morales ainsi que le courage et la santé pour la réalisation de ce travail

A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure la bonne santé et longue vie.

A mes chères sœurs.

A mes adorables petits neveux et nièces.

A toute ma famille et mes ami(e)s.

A tous ceux qui me sont chers.

Nadia Abdelbaset

## Dédicace

Avec tous mes sentiments de respect, avec l'expérience de ma reconnaissance, je dédie ma remise de diplôme et ma joie à mon paradis, à la prunelle de mes yeux, à la source de ma joie et mon bonheur, ma moitié maman.

À celui qui m'a fait une femme, ma source de vie, d'amour et d'affection, à mon support qui était toujours à mes cotés pour me soutenir et m'encourager, à mon prince papa.

A mes sœurs Aya, Bouchra, Malek pour l'amour qu'elles me réservent.

A mon adorable petite sœur Dodi qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

A tous les nombres de ma grande famille BOUGUELMANI, mes tantes et mes cousines.

A la famille KHELIFI et mon fiancé qui m'a encouragé durant cette période.

Aux membres de jury Mme OUKIL et Mme BOUZIDI et sans oublié ma promotrice Mme BRAHAMI.

A mes amis Bouchra, Amina, Khadija et tous mes collègues de promotion de Master 2 chimie analytique.

A tout ce qui ont participé à ma réussite et a tous qui m'aiment.

Bouguelmani Maroua

## Liste des figures

Figure I.1. Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption.....	6
Figure I.2. Différents types d'isothermes selon Giles et al.....	8
Figure I.3. Représentation de la couche tétraédrique et octaédrique.....	12
Figure II.1. Protocole de préparation l'adsorbant montm-Al-CTAB .....	22
Figure II.2. Molécule de bleu de méthylène .....	24
Figure II.3. Spectre UV - VIS de BM.....	25
Figure II.3. Courbe d'étalonnage de l'adsorption de BM.....	26
Figure III.1. Spectres IR de : a) montmorillonite sodique. b ) mont-Al-CTAB.....	29
Figure III.2. Détermination de $pH_{Pzc}$ pour l'argile CTAB.....	30
Figure III.3. Evolution de quantité d'adsorption en fonction de la concentration initiale de BM. ( $T = 21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	31
Figure III.4. Evolution du rendement en fonction de la concentration initiale de BM. ( $T = 21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	31
Figure III.5. Cinétique d'adsorption de BM sur mont-Al CTAB.....	32
Figure III.6. Application des modèles 1 <sup>er</sup> et 2 <sup>eme</sup> ordre a l'adsorption de BM .....	33
Figure III.7. Application de modèle de diffusion intraparticulaire à l'adsorption du BM sur la montm- $Al_x(OH)_y$ -CTAB .....	34
Figure III.8. Application de modèle d'Elovich à l'adsorption du BM sur montm-Al-CTAB.....	35
Figure III.9. Isotherme d'adsorption de Bleu de méthylène sur COIM à PH 3 et 5.....	36
Figure III.10. Application des modèles aux isothermes d'adsorption a) Freundlich , b) Langmuir, c ) Elovich , d) D-R .....	38

## **Liste des Tableaux**

Tableau.II.1. Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids).....	18
Tableau.III.1. Paramètres d'adsorption pour les modèles de Freundlich et de Langmuir.....	38
Tableau.III.2. Paramètres d'adsorption pour les modèles d'Elovich et de D-R.....	39

## Liste des abréviations

% : pourcentage

°C : degré celsius, unité de mesure de la température

BM : bleu de méthylène

C : la concentration

C<sub>0</sub>: la concentration initiale de BM

Ce ou Cr : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre

CIA : complexes inorgano-argileux

COIM : composite de montmorillonite organique- inorganique

Cr : la concentration restante ou résiduelle de BM

CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium

D.O : densité optique ou l'absorbance

ENOF :Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux

FTIR : infrarouge à transformée de fourrier

K<sub>1</sub> : constante de vitesse du processus d'adsorption du pseudo premier ordre

K<sub>2</sub> : constante de vitesse du processus d'adsorption du pseudo second ordre

KBr : bromure de potassium

K<sub>dés</sub>: Constante de désorption

K<sub>f</sub> : constante de Freundlich

K<sub>L</sub> : constante d'équilibre de Langmuir caractéristique de l'adsorbant

L : le trajet optique

m : la masse de l'adsorbant

Mont-m : montmorillonite

PAF: perte au four

PCBA : solution intercalante à base d'aluminium

pH pzc : potentiel d'hydrogène au point zéro charge

pH : potentiel d'hydrogène

Q max: capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant

qe et qt : capacités d'adsorption à l'équilibre à l'instant

Qe: capacité d'adsorption à l'équilibre

R : coefficient de corrélation

R<sup>2</sup> : coefficient de régression linéaire

T : température

t : temps

UV : ultra-violet

V : le volume de la solution

V<sub>i</sub>: vitesse initiale d'adsorption

ε : le coefficient d'extinction molaire

λ<sub>max</sub> : longueur d'onde maximale

## Résumé :

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption de Bleu de méthylène en milieux aqueux par une montmorillonite intercalée par l'aluminium et le tensioactif CTAB. L'analyse quantitative du colorant a été faite par spectrophotométrie UV-visible. Les effets de la concentration initiale, du temps de contact ainsi que du pH sur la rétention de BM a été étudié.

Les données expérimentales ont été analysées par différents modèles d'isotherme.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du BM s'améliore en augmentant le pH et qu'un temps du contact de 4 heures est suffisant pour l'élimination de presque 70 % de BM.

**Mots clés :** Adsorption, montmorillonite, argile, bleu de méthylène.

## ملخص :

الهدف من هذا العمل هو دراسة امتزاز الميثيلين الأزرق في الوسائط المائية بواسطة مونت موريلونيت مقحم بالألمنيوم و بروميد سيتريمونيوم خافض للتوتر السطحي. تم قياس كمية الملون بواسطة الطيف الضوئي المرئي بالأشعة فوق البنفسجية.

تمت دراسة تأثيرات التركيز الأولي وقت التلامس حموضة الوسط على الاحتفاظ بـ الميثيلين الأزرق و قد تم تحليل البيانات التجريبية بواسطة نماذج مختلفة. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن امتزاز الميثيلين الأزرق يتحسن عن طريق زيادة حموضة الوسط وأن وقت اتصال 4 ساعات كافٍ للتخلص من 70٪ تقريباً من الميثيلين الأزرق.

**الكلمات المفتاحية :** الامتزاز، مونت موريلونيت، الطين، الميثيلين الأزرق

## Abstract :

The aim of this work is the study of methylene blue adsorption in aqueous media by an algerian modified clay with surfactant mont-Al-CTAB.

The amount of BM dye was measured by UV-visible spectrophotometer. The effect of initial concentration, contact time and pH was studied

Experimental data have been analyzed by different models of isotherms.

The obtained results show that the adsorption of BM improves by increasing the pH and that a contact time of 4 hours is sufficient for the elimination of almost 70% of BM.

**Keywords:** Adsorption, montmorillonite, clays, methylene blue

# Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste d`abréviation

Résumé

Introduction

## I. Synthèse bibliographique

1. Adsorption.....	3
1.1. Définition : .....	3
1.2. Types d'adsorption : .....	3
1.3. Facteurs influençant l'adsorption : .....	4
1.3.1. Nature de l'adsorbat : .....	4
1.3.2. Nature du milieu : .....	4
1.3.3. Nature de l'adsorbant : .....	5
1.4. Description du mécanisme d'Adsorption : .....	5
1.5. Modèles cinétiques d'adsorption : .....	6
1.6. Isothermes d'adsorption : .....	7
1.6.1. Classification : .....	7
1.7 Expressions mathématiques de quelques modèles isothermes : .....	8
A) Modèle de Langmuir : .....	8
B) Modèle de Freundlich : .....	9
C) Modèle d'Elovich : .....	9
1.8. Domaine d'application de l'adsorption : .....	10
1.9. Grands types d'adsorbants : .....	10
2. Argile : .....	10
2.1. Définition : .....	10

2.2. Origine de l'argile : .....	11
2.3. Structure des minéraux argileux : .....	11
2.4. Classification des argiles : .....	12
2.5. Types d'argile.....	12
2.6. Propriétés des argiles : .....	14
2.7 . Activation des argiles:.....	14
<b>II. Matériels et Méthodes.....</b>	<b>18</b>
<b>II.1 Préparation de la matrice adsorbante.....</b>	<b>188</b>
II.1.1 Purification de l'argile.....	188
II.1.2 Préparation des solutions pontantes .....	200
II.1.3 Préparation de complexes inorgano- argileux (CIA) .....	200
II.1.4 Préparation des complexes organo- inorgano-argileux.....	21
<b>II.2. Caractérisation de la matrice adsorbante.....</b>	<b>22</b>
II.2.1 Détermination de point charge nulle de l'argile.....	22
II.2.2 infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) .....	23
<b>II.3 Application à l'adsorption .....</b>	<b>23</b>
II.3.1 Choix de l'adsorbat : Bleu de méthylène.....	23
<b>II.4. Méthodes d'analyses .....</b>	<b>25</b>
<b>II.5 Application à l'adsorption .....</b>	<b>27</b>
II.5.1 Effet de la concentration initiale du BM.....	27
II.5.2 Cinétique d'adsorption.....	27
II.5.3 Isothermes d'adsorption et effet du pH .....	277
<b>III. Résultats et discussion .....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>III.1 Caractérisation de l'argile organo-inorganique mont – Al – CTAB....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>III.1.1 Analyse Infrarouge .....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>III.1.2 Détermination du point isoélectrique de mont – Al – CTAB.....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

<b>III.2 Application à l'adsorption .....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>III.2.1 Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption.....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>III.2.2 Effet du temps de contact .....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>III.2.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....</b>	<b>33</b>
<b>III.3 Isothermes d'adsorption.....</b>	<b>35</b>
<b>Conclusion général.....</b>	<b>42</b>

# **Introduction Générale**

## Introduction Générale

L'eau indispensable à toutes les formes de vie connues, est une source unique et irremplaçable existant en quantité limitée. En effet, la quantité majeure de l'eau douce, qui représente 2,5% de l'ensemble de l'eau terrestre, se trouve sous forme de glace,

Par ailleurs la pollution est l'utilisation excessive menacent cette eau et sa qualité se dégrade de manière préoccupante.

La pollution de l'eau et l'environnement résulte essentiellement de l'augmentation des rejets industriels dans la nature. Parmi ces rejets, ceux issus des industries de textiles fortement concentrés en colorants qui sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture.

Ces colorants très toxiques et non biodégradables sont des composés stables. Leur présence dans le système aquatique, réduit la pénétration des rayons solaires dans cette eau, ce qui influe considérablement sur sa qualité.

Le traitement des eaux usées issues des activités des textiles est devenu une préoccupation majeure pour de nombreux pays dans le monde. Ce traitement peut être réalisé par différents procédés de type physico-chimique et/ou biologique.

L'adsorption constitue pour les traiteurs d'eau un des procédés les plus importants pour éliminer les micropolluants organiques ou inorganiques des eaux

Parmi les adsorbants utilisés pour la dépollution des eaux, les argiles à l'état brut ou modifiées ont manifesté une grande capacité de capter les différentes molécules organiques ou minérales. En effet dans de nombreux travaux scientifique, les argiles organo-inorganique ont montré d'une manière générale, une affinité adsorbant- adsorbat très élevée en vers les divers espèces organique.

Dans ce contexte, et dans le but de valoriser une bentonite algérienne issue de gisement de Maghnia que nous menons cette étude.

De façons plus globales, ce manuscrit aborde l'étude de l'adsorption de colorant cationique Bleu de méthylène sur une argile modifié chimiquement.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux rappels théoriques sur l'adsorption, l'argile et les colorants.

Dans le deuxième chapitre, sont représentés les matériels et méthodes utilisés pour réaliser ce travail.

Le troisième chapitre regroupe tous les résultats obtenus au cours cette étude avec les interprétations correspondantes.

E nous terminons par une conclusion.

**Chapitre I :**  
**Etude Bibliographique**

# Etude bibliographique

## 1. Adsorption

### 1.1. Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel des molécules de gaz ou de liquide adhèrent à la surface solide de l'adsorbant par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals ou fortes comme les liaisons chimiques

L'adsorption est une méthode de séparation, bien adaptée pour purifier les gaz et les liquides. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [1].

### 1.2. Types d'adsorption :

Selon la nature des forces existant à la surface d'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption :

#### 1.2.1. Adsorption physique (ou physisorption) :

La fixation d'adsorbat sur l'adsorbant est due à des forces d'interaction physique, qui font intervenir des forces de Van Der Waals et des liaisons d'hydrogène, elle est favorable à des basses températures, et caractérisée par une énergie d'adsorption faible de l'ordre de quelques kilocalories [2- 3- 4-5].

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface du support peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produits adsorbés [2].

#### 1.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption) :

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible, lent, géré par des interactions chimiques qui font intervenir des liaisons covalentes de même type que celle qui lie les atomes d'une molécule, Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie très élevée [6].

L'adsorption physique est rapide et peut se faire en mono ou en multicouches que l'adsorption chimique [7,8].

### **1.3. Facteurs influençant l'adsorption :**

Les principaux paramètres pouvant affectés l'adsorption d'une substance sur un rapport sont [9,10] :

#### **1.3.1. Nature de l'adsorbat :**

##### **a - Solubilité :**

D'après la règle de Lundenius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux est adsorbée »

##### **b- Polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant polaire ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limité (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques), en solutions aqueuses, est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymère poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine,... ; etc.)

##### **C- Taille des pores :**

La taille des pores est comprise entre 100 nm (0,1 micron) et 10 micron. Elles laissent passer presque toutes les espèces dissoutes et n'arrêtent que les particules solides<sup>1</sup>. Le diamètre extérieur du pore est d'environ 150 nm, tandis que le diamètre intérieur est d'environ 45 nm<sup>2</sup>. Les pores sont classés en fonction de leurs dimensions en chimie appliquée : macropores (le plus grand 50 nm), mésopores (une largeur comprise entre 2 et 50 nm) et micropores (inférieur à 2 nm)<sup>3</sup>.

#### **1.3.2. Nature du milieu :**

##### **a - pH :**

Le pH a un effet non négligeable sur le processus d'adsorption. Dans la plupart des cas et surtout pour les substances acides, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

##### **b - Concentration :**

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables. De façon générale, l'adsorption augmente dans le même sens que la concentration initiale.

### **c - Température :**

l'adsorption physique est généralement un processus exothermique et est donc favorisée à basse température. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. Par contre la chimisorption est un processus endothermique.

#### **1.3.3. Nature de l'adsorbant :**

L'adsorption qui est un processus de surface est directement liée à la surface spécifique de façon que l'augmentation de cette dernière engendre une augmentation de la quantité de soluté adsorbé (La surface spécifique englobe les surfaces interne et externe).

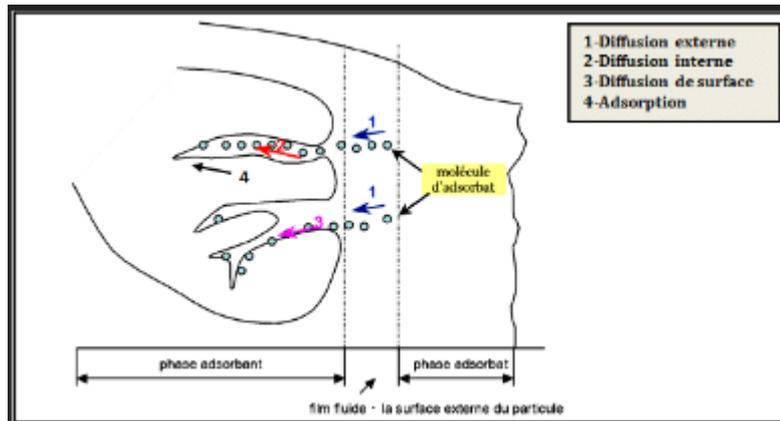
La surface spécifique est d'autant plus grande que le support est finement divisé et la forme des grains est irrégulière

La présence des micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité de rétention car l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus intense que sur les parois des autres pores (mésopores et macropores) . .

#### **1.4. Description du mécanisme d'Adsorption :**

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes [11] :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra -granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption sur les sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est immobile.



**Figure 1.1 :** mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption

### 1.5. Modèles cinétiques d'adsorption :

La cinétique d'adsorption permet d'étudier l'effet du temps de contact sur sa rétention. Elle détermine le temps d'agitation minimum pour les expériences d'adsorption qui permet d'atteindre l'équilibre.

#### a - Modèle du pseudo- premier ordre :

Le pseudo- premier ordre exprimée par l'équation de Lagergren [12] est :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad \text{A 1.1}$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant  $t$ , respectivement (mg. g<sup>-1</sup> d'adsorbant),  $K_1$  est la constante de vitesse du processus d'adsorption ( temps<sup>-1</sup>).

Après intégration, l'équation A 1.1 devient logarithmique et devient :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - K_1 * t \quad \text{A 1.2}$$

#### b - Modèle du pseudo-second ordre :

Selon Ho et al. [13], la cinétique du pseudo-second ordre est déterminée par l'équation suivante

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{A 1.3}$$

$q_e$  et  $q_t$  sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant  $t$ , respectivement (mg. g<sup>-1</sup> d'adsorbant).  $K_2$  est la constante de vitesse du processus d'adsorption du pseudo second ordre (g. mg<sup>-1</sup>. unité de temps<sup>-1</sup>).

L'intégration de l'équation A 1.3 donne la formule linéaire suivante [14, 15] :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 * qe^2} + \frac{1}{qe} * t \quad \text{A 1.4}$$

## 1.6. Isothermes d'adsorption :

### 1.6.1. Classification :

Les différents systèmes adsorbant/adsorbé ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent traités par un comportement isotherme.

Les isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Les isothermes d'adsorption des substances dissoutes sont analogues par leurs formes générales aux isothermes d'adsorption relatives aux gaz [16].

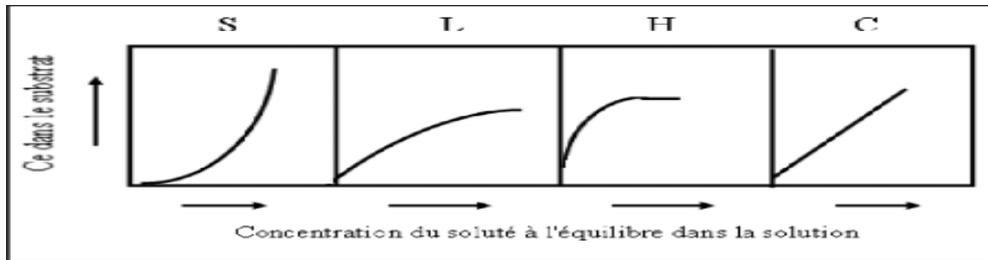
Pour l'adsorption en systèmes mono-composés simple en solution aqueuse, on distingue 4 classes principales selon Giles et al [17].

**Classe L :** Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

**Classe S :** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû à l'attraction latérale des molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals.

**Classe H :** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Dans ce cas, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide très fortes [18].

**Classe C :** Ce type montre des isothermes pratiquement linéaires à de faibles concentrations d'équilibre. La répartition du soluté entre la solution et l'adsorbant s'effectue de façon très égale. L'affinité de l'adsorbant pour le soluté est plus importante, ce qui facilite sa pénétration à l'intérieur du solide [17]. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.



**Figure I-2 :** Différents types d'isothermes selon Giles et al [17]

## 1.7 Expressions mathématiques de quelques modèles isothermes :

### A) Modèle de Langmuir :

Ce modèle d'isotherme [19] est très fréquent. Il est valable pour une adsorption en monocouche à la surface de l'adsorbant où l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins [20].

La formule empirique de modèle de Langmuir est :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} * K_L * C_e}{(1 + K_L * C_e)} \quad \text{B 1.1}$$

Avec : **Q<sub>e</sub>** est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g<sup>-1</sup>), **Q<sub>max</sub>** est la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant (mg. g<sup>-1</sup>), **C<sub>e</sub>** est la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>) et **K<sub>L</sub>** est la constante d'équilibre de Langmuir caractéristique de l'adsorbant (L. mg<sup>-1</sup>).

La linéarisation de l'équation du modèle de LANGMUIR est donnée par l'équation B 1.2,

$$\frac{1}{q} = \left[ \left( \frac{1}{C_e} \right) \left( \frac{1}{q_m K} \right) \right] + \left[ \frac{1}{q_m} \right] \quad \text{B 1.2}$$

La faisabilité de l'isotherme de Langmuir peut être expliquée à partir du facteur de séparation adimensionnel  $R_L$ :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{B 1.3}$$

si :  $R_L > 1$  , l'isotherme d'adsorption est défavorable .

$R_L = 1$  , l'isotherme d'adsorption est linéaire .

$0 < R_L < 1$  , l'isotherme d'adsorption est favorable .

$R_L = 0$  , l'isotherme d'adsorption est irréversible.

### **B) Modèle de Freundlich :**

Ce modèle de sorption [21] est utilisé à de nombreux cas notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec interactions possibles entre les molécules adsorbées.

L'isotherme est exprimée par l'équation suivante :

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{B 1.4}$$

$Q_e$  est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g<sup>-1</sup>),  $C_e$  est la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>),  $k_f$  et  $n$  sont des constantes de Freundlich.

Les constantes de l'isotherme de Freundlich peuvent être déterminées en traçant  $\ln Q_e$  versus  $\ln C_e$  en utilisant l'équation logarithmique suivante :

$$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} (\ln C_e) \quad \text{B 1.5}$$

La constante  $\frac{1}{n}$  donne une indication sur l'intensité de l'adsorption, et selon Hamdaoui [22].

Elle est favorable pour  $1/n < 1$

### **C) Modèle d'Elovich :**

Le modèle d'Elovich (1962) est basé sur un développement cinétique sur la base de l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, à l'équilibre le modèle d'Elovich s'écrit comme suit [23].

$$\frac{qe}{qm} = K_E \cdot C_e \cdot e^{\left(\frac{qe}{qm}\right)}$$

Ce : concentration à l'équilibre (mmol/l)

qe : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol/g)

qm : Capacité maximale d'adsorption (mmol/g)

KE : Constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (L/mmol)

La forme linéaire du modèle d'Elovich est donnée sous la forme suivante :

$$\text{Ln } \frac{qe}{ce} = \text{Ln } K_E * qm - \frac{qe}{qm}$$

### 1.8. Domaine d'application de l'adsorption :

L'adsorption voit ses applications dans différents domaines. En pratique, elle est utilisée pour :

- ❖ Séchage.
- ❖ Traitement des huiles.
- ❖ Traitement des gaz.
- ❖ Industrie textile.
- ❖ Décoloration et traitement des eaux [24].

### 1.9. Adsorbants le plus utilisés :

On distingue cinq grands types d'adsorbants plus usuelle « physiques » à savoir les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

Environ 150 000 t.an<sup>-1</sup> de zéolithes sont fabriquées pour l'adsorption et 400 000 t.an<sup>-1</sup> de charbon actif, 75 000 t.an<sup>-1</sup> d'alumine activée, 400 000 t.an<sup>-1</sup> d'argile et 25 000 t.an<sup>-1</sup> de gel de silice.

## 2. Argile :

### 2.1. Définition :

Le mot argile a deux définitions dans le jargon géologique. La première définit le terme « Argile » introduit tout d'abord par les géologues et les pédologues (les spécialistes de la science des sols) pour caractériser les particules élémentaires dont le diamètre des grains est

inférieur à 2 micromètre (2 $\mu$ m). Il recouvre toutes les petites particules formées par les processus d'érosion ou d'altération des roches et ce, quelle que soit sa nature minéralogique. Pour la deuxième, est un minéral (plus exactement une famille de minéraux) de la famille des silicates plus précisément des phyllo silicates (silicates en feuillets) , en général plus ou moins hydratés, qui présentent une structure feuilletée, capacité plastique, ou bien une structure fibreuse et une capacité d'absorption. Il est généralement issu de l'altération par l'eau des autres silicates (provenant en général de l'altération de silicates à charpente tridimensionnelle, tels que les feldspaths). [25]

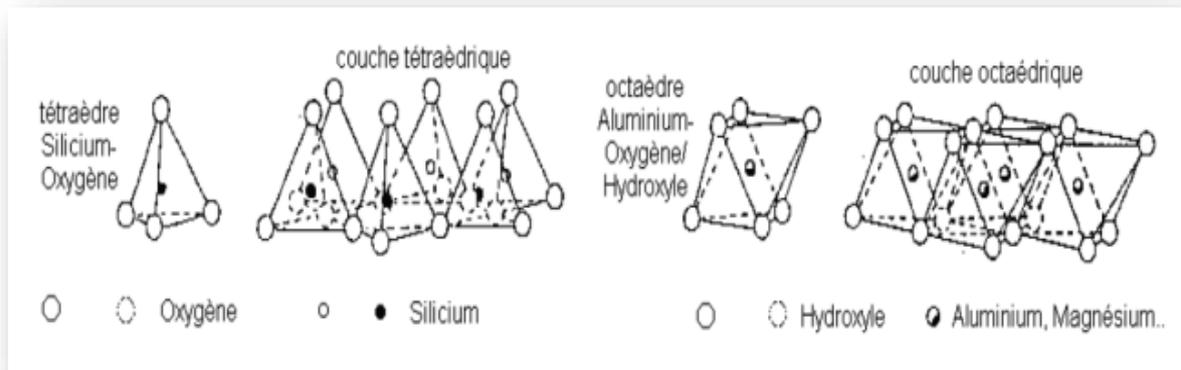
## **2.2. Origine de l'argile :**

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fine. Les conditions dans les quelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [26].

## **2.3. Structure des minéraux argileux :**

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllo - silicates : empilements des feuillets bidimensionnels.

L'organisation structurale des phyllo silicates est basée sur une charpente d'ion et OH<sup>-</sup>. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup>) et tétraédriques O<sup>2-</sup>. Dans les creux de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> et Mg<sup>2+</sup>) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur de feuillet [27].



**Figure I.3.** Représentation de la couche tétraédrique et octaédrique.

#### 2.4. Classification des argiles par rapport à la structure :

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes selon l'épaisseur du feuillet :

- **Minéraux de type 1 : 1 ou (T-O) :**

Ils sont constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La distance interfeuillets est de l'ordre de  $7\text{Å}$ . Les principaux représentants de cette famille sont les Kaolinites ( $\text{Si}_2(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) et Halloysites [28].

- **Minéraux de type 2 : 1 (ou T-O-T) :**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques de silice et d'une couche octaédrique alumineuse. L'équidistance caractéristique varie de  $9,4$  à  $15\text{Å}$  selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspond les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas [27].

- **Minéraux de type 2 : 1 : 1 (ou T-O-T-O) :**

Le feuillet est constitué de l'alternance de deux couches tétraédrique et deux couches octaédriques (T : O : T : O). L'équidistance caractéristique est alors d'environ  $14\text{Å}$ . A ce type appartient le groupe du chlorite [26].

- **Minéraux inter stratifiés :**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus (type 1 et 2).

## **2.5. Types d'argiles :**

Il existe de nombreux types d'argiles dans la nature en raison de la diversité de leurs caractéristiques et il est difficile de les énumérer, mais nous mentionnerons les groupes souvent rencontrés en géotechnique [29].

### **2.5.1. Kaolinites :**

Les kaolinites appartiennent à la famille des phyllo silicates (1:1). Le feuillet élémentaire est composé d'une couche tétraédrique de silicium et d'une couche octaédrique d'aluminium.

D'un feuillet de kaolinite à l'autre des ions hydroxyles OH des couches octaédriques sont en vis-à-vis d'un plan contenant des ions d'oxygène O<sup>2-</sup> de la couche tétraédrique ; dans ce cas, les liaisons inter foliaires résultent de l'effet composé de liaisons hydrogène et de forces de Van der Waals

### **2.5.2. Smectites :**

Les smectites, dont la montmorillonite et la bentonite, appartiennent à la famille des phyllo silicates (2:1) gonflant. Le feuillet élémentaire est caractérisé par l'empilement de 2 couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique.

Les atomes de silicium constituent majoritairement les tétraèdres mais des cations (Al, Fe) peuvent se substituer aussi dans ces tétraèdres. Les couches octaédriques sont quant à elles composées d'Al, Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>1</sup>).

Les smectites ont, de par leur structure, la nécessité d'équilibrer leur charge dans l'espace inter foliaire par l'insertion de cations dans cet espace. Ces cations, peu liés à la structure, sont susceptibles d'être échangés par d'autres cations

### **2.5.3. Illites :**

Les illites appartiennent à la famille des phyllo silicates (2 :1). Le feuillet élémentaire est composé d'une couche octaédrique d'aluminium comprise entre deux couches tétraédriques de silicium. Dans les couches tétraédriques de silicium un ion Si<sup>4+</sup> sur quatre est remplacé par un ion Al<sup>3+</sup>. Le déficit de charge qui en résulte est compensé dans l'espace inter foliaire par des ions potassium K<sup>+</sup> qui assurent des liaisons fortes entre les feuillets.

### **2.5.4. Chlorites :**

On les trouve fréquemment, dans les fissures des roches et dans les sédiments récents

Dans les roches sédimentaires, le chlorite riche en fer est issu de l'altération des minéraux ferromagnétiques (pyroxène, biotite...). Elle a un feuillet d'une épaisseur double de celui de la kaolinite, comprenant une couche octaédrique dite bronchitique (la brucite :  $Mg(OH)_2$ ).

## **2.6. Propriétés des argiles :**

Parmi les différents avantages que possèdent les argiles, quelques propriétés physiques et chimiques méritent d'être soulignées

**a-** La capacité d'échange des éléments avec leur environnement : en fonction des substitutions dans les feuillets d'argiles, ceux-ci présentent une charge électrique négative. Pour la compenser, les argiles (smectites, illite...) fixent des cations en position interfoliaire (Na, Ca, K). Ces cations entourés d'un nombre variable de molécules d'eau, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de plasticité et ils confèrent aux argiles des propriétés hydrophiles. Ils ont aussi la possibilité de s'échanger avec ceux contenus dans la solution environnante en fonction du degré d'affinité pour la surface de l'argile. Cette capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante et mesurable expérimentalement.

La CEC dépend du type d'argile. Elle est faible pour l'illite, le chlorite et la kaolinite mais importante pour la vermiculite et les smectites. [29]

**b** – La capacité de gonflement en présence d'eau

L'espace inter foliaire des argiles est occupé par des cations qui compensent le déficit de charge des feuillets d'argile. Lorsque le matériau est hydraté, ces cations ont la capacité de s'entourer de molécules d'eau. Dans le cas de la montmorillonite, les forces d'attraction électrostatiques entre les feuillets (force de Van der Waals) n'étant pas suffisantes pour s'opposer à la pénétration de l'eau dans les espaces inter foliaires, l'interaction de molécules d'eau dans les espaces inter foliaires conduit à un écartement des feuillets [29].

**c**– la capacité de fixer certaines molécules sur leur surface :

Les capacités d'adsorption des argiles résultent généralement d'une charge négative nette sur la structure des minéraux. Cette charge donne à l'argile la capacité d'adsorber des espèces chargées positivement. Au cours de ces dernières années, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation des minéraux argileux tels que la bentonite et la kaolinite, en tant que telle et sous forme activée dans l'adsorption de molécules inorganiques et organiques

## **2.7 Activation des argiles :**

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique. Afin d'améliorer leur capacité à adsorber des matières colorées et d'autres impuretés présentes dans les solutions et des huiles[30,31]. Le comportement physique et chimique des argiles a été étudié par plusieurs chercheurs [32]. Le traitement ou la modification des minerais d'argile est classifié en deux catégories : activation physique et activation chimique.

## Référence de Partie bibliographique

- [1]: Subramani, A “Adsorption of organic pollutants onto natural adsorbents“ thesis of master degree in chemical engineering, Missii State University, (2002).
- [2]: M.E. Romero-Gonzalez, C.J. Williams et P.H.E. Gardiner. Study of the Mechanisms of Cadmium Biosorption by Dealginated Seaweed Waste. Environ. Sci. Technol., 2001, Vol. 35,,p. 3025– 3030.
- [3]: R.H. Crist, R.J. Martin, D.R. Crist. Interaction of metal ions with acid sites of biosorbents peat moss and vaucheria and model substances alginic and humic acids. Environ. Sci. Technol., 1999, Vol. 33, p. 2252– 2256.
- [4] : J-F. Fiset, J-F. Blais, R. Ben cheick et R. Dayal Tyagi., Revue sur l’enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. Revue des sciences de l’eau, 2001, Vol. 13 (3), p. 323-347.
- [5] : M. Nameni, M. R. Alavi Moghadam et M. Arami. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. Int. J. Environ. Sci. Tech., 2008, Vol. 5 (2), p. 161-168.
- [6] : Rachidi, 1994 ; Mekaoui, 2001.
- [7] : Abid O. “Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solution aqueuse “, these de Doctorat, National Polytechnique de Toulouse, 1987.
- [8] : Bouras O. “Synthese et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes“, these de magister (1992).Institut de Chimie Industrielle. Université de Blida (Algérie).
- [9] :Mekaoui,M., “Etude de l’adsorption,de la persistance et de la photodégradation de l’herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l’eau “ . Thèse de Doctorat, Université. Mohammed V, (2001).
- [10] :Hamsas, Sabrina . ; “Contrebutions à l’étude de la décoloration des eaux sur grognons d’olives valorises. Etudes dynamiques “, Mémoire de Magister . , Université M’Hamed Bougara, Boumerdas, (2008).
- [11] : M. Nameni, M. R. Alavi Moghadam et M. Arami. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. Int. J. Environ. Sci. Tech., 2008, Vol.5 (2), p. 161-168.

- [12] : Srivastava V.C., Swamy M.M., Malli D., Prasad B. et Mishra I.M. (2006) Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 272:89-104.
- [13] : Ho Y.S., MCKay G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Proc. Biochem.* 34:451-465.
- [14] : Martins A.E, Pereira M.S, Jorgetto A.O., Martines M.A.U., Silva R.I.V., Saeki M.J. & Castro G.R. (2013) The reactive surface of Castor leaf (*Ricinus communis L.*) powder as a green adsorbent for the removal of heavy metals from natural river water. *Applied Surface Science*, 276:24–30. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.02.096.
- [15] : Li W., Zhang L., Peng J., Li N., Zhang S., and Guo S. (2008) Tobacco Stems as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Pb(II) from Wastewater: Equilibrium and Kinetic Studies. *Industrial Crops and Products*, 28:294-302.
- [16]: M. Ajmal, A.H. Khan, S. Ahmad et A. Ahmad. Rôle of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Wat. Res.*, 1998, Vol. 32, p. 3085-3091.
- [17]:BARKA, N .; “L’élimentation des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et per dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté“, Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Faculté des sciences Agadir , 2008 .
- [18] :BARKA,N “L’élimentation des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté “, Thèse de Doctorat Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences Agadir,2008.
- [19] : Langmuir I. (1916) The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38(11):2221-2295. DOI: 10.1021/ja02268a002.
- [20] : Rocher V. (2008) Synthèse et caractérisation de billes d’alginate magnétiques pour l’élimentation de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de Doctorat de l’Université Pierre et Marie Curie.
- [21] : Freundlich H.M.F. (1906) Über die Adsorption in Lösungen. *J. Phys. Chem.* 57:385-470.

- [22] : Hamdaoui O., Naffrechoux E. (2007) Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2):381-394. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.021.
- [23]: S.GUPA ,K.G BHATTACHARYYA, 2006, Adsorption of Ni(II) on clays, *J. Colloid, Int,sci*, 295, 21-32.
- [24]: T.Daoud, Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte« La *Streptomyces rimosus* », Diplôme de Magister, Ecole nationale Polytechnique El-Harrach-Alger, 2007.
- [25] :Berrah, Y.(2017). Etude mécanique et minéralogique des sols gonflants de la région de Tébessa N.E Algérie. Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat en géologie, Université de Tébessa
- [26] :S. Caillers, S. Henin, S. Rautureau, M. Minéralogie des argiles, Tomes I, 2eme édition masson et cie, (1982).
- [27] : MARTY Nicola « Modilisation couplée (transport-réaction) des interaction fluides-argiles et de leurs effets en retour sur les propriétés physique de barrière ouvragées en bentonite », Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur strasbourg (2006).
- [28]: N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, *Chemosphere* 55 (2004)35-43.
- [29] : Mme Brahami yamina. « Etude de la Co-adsorption des Espèces Organique et inorganique sur l'argile Pontées Mixtes » Thèse de magister .Université Saad Dahleb Blida.2012
- [30] : F. R. Valenzuela-Diaz, P. Souza-Santos, *Quim. Nova.* 24 (2001)263-268.
- [31]: H. Babaki, A. Salem, A. Jafarizad, « Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid », *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008).
- [32] : I. C. Bourg, « Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets : transport diffusif des traceurs ionique (Na<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>) dans la bentonite sodique compactée saturée, et titration acide-base de la montmorillonite », Thèse doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour (2004).

# **Chapitre II**

## **Matériels et Méthodes**

## Matériels et Méthodes

Ce chapitre englobe les techniques utilisées dans la préparation, la caractérisation ainsi que l'utilisation de la matrice adsorbante que nous avons préparé à partir d'une bentonite algérienne pour l'élimination du bleu de méthylène présent dans les rejets des industries textiles.

### II . 1. Préparation de la matrice adsorbante :

Cette partie de notre travail a pour but essentiel de modifier la structure de la montmorillonite afin d'améliorer sa surface spécifique et sa distance basale et de créer des sites plus favorables à l'adsorption tout en conservant le maximum de ses caractéristiques.

La préparation de cet adsorbant nécessite d'abord une purification de la terre argileuse suivie d'un traitement chimique ou thermique.

Dans cette étude nous avons choisi de traiter la bentonite homoionisée par l'intercalation de gros polycations hydroxymétalliques puis par co-insertion de grandes molécules de cetyl trimethyl ammonium (un tensioactif cationique) en suivant le protocole optimisé par BOURAS et KHELLAF [1,2].

La bentonite utilisée dans ce travail est d'origine algérienne provenant de gisement de Roussel (prés de Maghnia à l'ouest de l'Algérie). Elle nous a été fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux). La composition chimique de cette argile, à l'état brute, est donnée dans le tableau 2-1 (Bouras 1992; Khalaf et al 1997).

Tableau II.1. Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	As	PAF
%	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

PAF: perte au four à 900 °C.

#### II.1.1. Purification de l'argile

La purification de la bentonite consiste à éliminer les phases cristallines (quartz, calcite,...) et à récupérer la fraction argileuse de taille inférieure à 2 µm correspondante à la montmorillonite. Le procédé de purification comprend:

### **1 - La dispersion :**

L'argile est dispersée dans l'eau distillée en proportion (10 % P/P). Après avoir éliminé les phases cristallines (quartz, sable, calcite,...) par sédimentation, nous obtenons une suspension argileuse que nous soumettons à une bonne agitation pendant 8 heures afin de la bien homogénéiser. Par la suite, nous transférons l'ensemble de cette suspension dans des éprouvettes de 2 litres pour la décantation.

### **2- Traitement de l'argile par NaCl :**

Le mode opératoire de cette étape consiste à remplacer l'eau surnageante après la décantation de la l'argile par une solution molaire de chlorure de sodium. La suspension ainsi obtenue est soumise, de nouveau, à un cycle de réagitation pendant 4 heures puis à une décantation.

L'opération est répétée 4 à 5 fois afin d'assurer le remplacement total des cations échangeables de natures diverses localisés entre les feuillets de l'argile par les mêmes ions du sodium. Par ce traitement, nous obtenons une montmorillonite homoionique sodique qui contient encore des phases cristallines non éliminées.

### **3 - Lavage de la montmorillonite sodique :**

La bentonite sodique obtenue après l'homoionisation est lavée plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer l'excès du chlore encore présent dans la suspension.

### **4 - Récupération de la fraction granulométrique inférieure à 2 $\mu\text{m}$ :**

Après un repos de 8 heures dans des éprouvettes graduées, la fraction argileuse inférieure à 2  $\mu\text{m}$  est récupérée en aspirant le volume correspondant aux dix premiers centimètres ; profondeur obtenue par un calcul basé sur la loi de Stokes.

### **5- Centrifugation :**

Les quantités d'argiles récupérées par siphonage doivent être centrifugées pour éliminer à la fois l'excès de l'eau et du sel ainsi que le reste des impuretés encore présents. Cette fraction représente la montmorillonite sodique symbolisée dans la suite de notre travail par montm-Na.

### **6- Elimination des sels résiduels :**

Afin d'éliminer tout le reste des sels sous forme d'ions chlorures, nous procédons à la dialyse. Les suspensions de montm-Na obtenues sont mises dans des sacs de film transparent

"cellophane étirable" qui sont immergés dans l'eau distillée. Cette dernière est changée chaque jour jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

## **7 – Séchage :**

La montm-Na finalement obtenue est séchée à 40 °C dans une étuve, broyée, puis conservée dans un flacon brun loin de toute contamination par les produits organiques volatils.

### **III .1.2. Préparation des solutions pontantes**

Dans ce travail, nous avons synthétisé un polymère inorganique à base d'aluminium (PCBA) qui peut fournir les polycations de type  $Al_x(OH)_y$ .

La préparation de ce polymère a été réalisée comme suit : Une solution 0,5 M de  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (Panreac) est titrée goutte à goutte par une solution 0,225 M de NaOH (Panreac) en utilisant une burette avec un débit très faible et sous une forte agitation pour éviter la préparation du précipité  $Al(OH)_3$  .

Les volumes des deux solutions ont été calculés en tenant compte des conditions opératoires suivantes [Bouras et al., (1998), (1999), (2000)]:

- $Al / montm-Na = 4 \text{ mmoles/g}$
- $OH / Al = 1,8$
- $[Al]_f = 0,1 \text{ M}$

La solution obtenue à la fin de titration doit être soumise à une bonne agitation pour un certain temps encore afin d'assurer l'homogénéisation totale puis laissée vieillir à l'obscurité 48 heures.

### **II.1.3. Préparation de complexes inorgano- argileux (CIA)**

Avant d'être intercalée par le polymère hydroxymétallique préparé ; la montmorillonite sodique est dispersée dans l'eau distillée en proportion de 0,5 % (p/v) pendant 18 heures dans le seul but de bien hydrater ses feuillets.

La solution pontante PCBA préparée précédemment mure, est ajoutée goutte à goutte à la suspension argileuse initialement bien homogénéisée avec un débit moyen et sous agitation mécanique rapide et permanente.

Afin d'assurer un bon échange cationique entre la montmorillonite sodique et les espèces polycationiques métalliques, la suspension obtenue après la réaction complète est laissée sous agitation pendant encore 8 heures puis laissée au repos pour décantation.

Après la séparation liquide-solide, le précipité est filtré, lavé plusieurs fois par l'eau distillée puis séché dans une étuve à 40 °C.

Le solide obtenu après broyage est soumis à un traitement thermique par calcination à 400°C avec une montée de température de 5 °C/min suivi d'un plateau de 4 heures à cette même température. Le four à moufle utilisé est de modèle Nabertherm Mod 25.

Nous réservons le nom de montmorillonites pontées à ces échantillons calcinés que nous symbolisons par CIM.

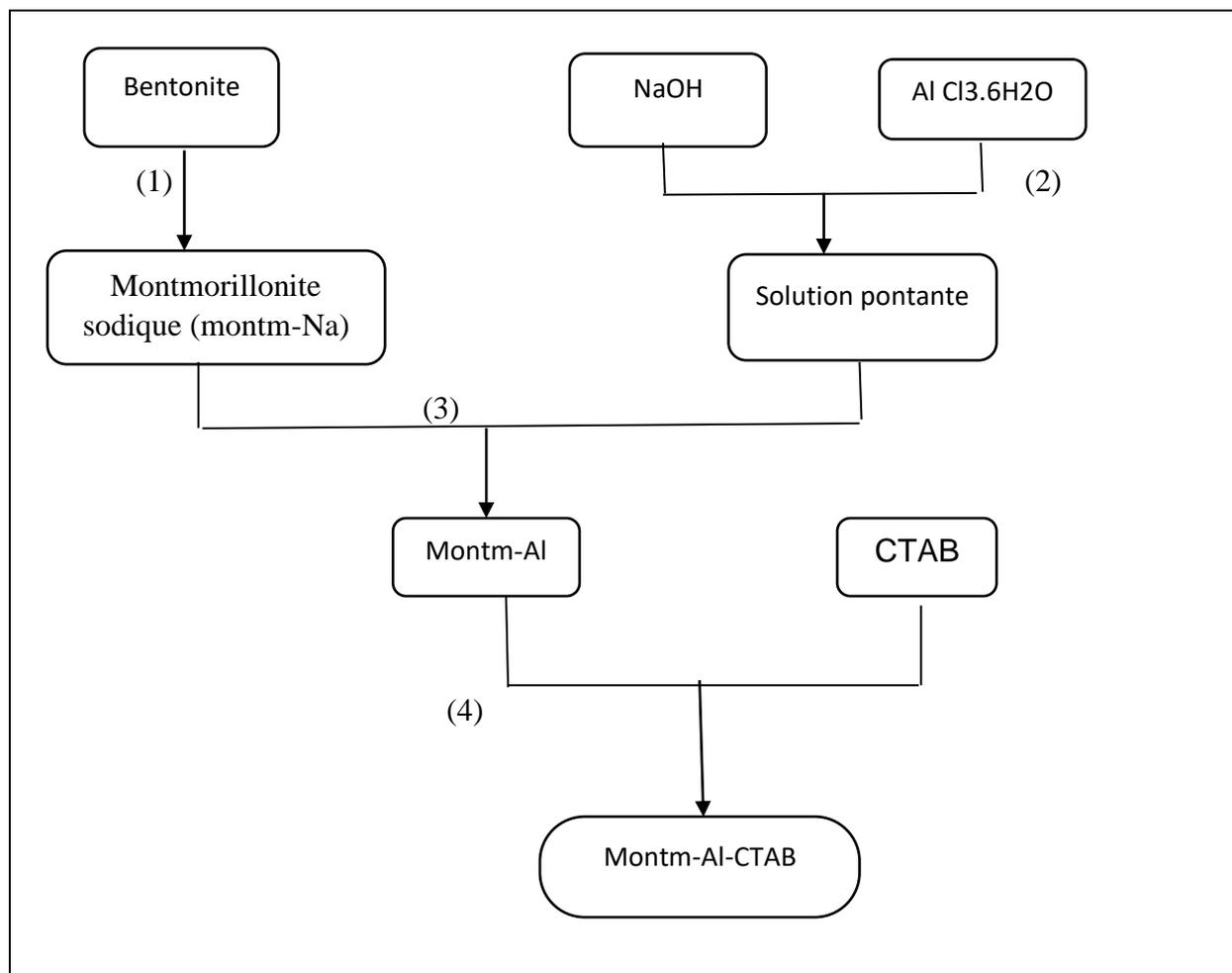
#### **II.1.4. Préparation des complexes organo- inorgano-argileux**

Dans le but de rendre les complexes inorganiques (déjà préparés) plus hydrophobes et organophiles, nous procédons, par la suite, à la coadsorption des molécules de bromure de cetyltriméthyl ammonium (  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-N (CH}_3\text{)}_3^+ \text{Br}^-$  ), un tensioactif cationique de formule  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-N (CH}_3\text{)}_3^+ \text{Br}^-$  et de masse molaire 354.46 g/mol sur le complexe CIA préparé. Les produits ainsi obtenus sont appelés argiles pontées mixtes ou complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIM).

A l'aide d'une burette, une suspension argileuse de complexe CIM (0,5% p/p) déjà homogénéisée pendant 1 heure est titrée par une solution de CTAB de concentration de 2 g/L avec un débit moyen . La titration se fait sous une forte agitation mécanique. Le volume de CTAB ajouté à la suspension argileuse dépend du rapport CTAB/CIM choisi. Ce dernier étant égal à 5.

L'agitation est poursuivie encore après la titration pendant une durée de 5 heures. Les produits obtenus sont filtrés et lavés plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à la disparition de la mousse qui représente l'excès de tensioactif utilisé.

Le diagramme ci-dessous (figure 2-1) présente les différentes méthodes utilisées dans la préparation de notre support adsorbant montm-Al-CTAB.



- (1) Purification de l'argile, homogénéisation sodique
- (2) Préparation et maturation de la solution pontante
- (3) Pontage de l'argile purifiée.
- (4) Intercalation par CTAB

Figure II.1. Protocole de préparation l'adsorbant montm-Al-CTAB

Avant de l'utiliser dans les essais d'adsorption, le solide préparé a été caractérisé par deux méthodes usuellement employés dans la caractérisation des supports solides.

## II.2. Caractérisation de la matrice adsorbante

### II.2.1. Détermination de point charge nulle de l'argile

Le pH du point de charge nulle de l'adsorbant  $P_{ZC}$  est un paramètre important pour caractériser la surface d'un adsorbant, et deviner le comportement de l'adsorbant envers l'adsorbant. Il est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre.

La détermination du  $pH_{pzc}$  se fait en ajoutant 50 mg de l'argile modifiée à 20 ml de NaCl à différents pH. Le pH est ajusté par l'ajout de HCl ou NaOH (0,1 M). Le mélange est, ensuite, soumis à une agitation pendant 24 heures. Après filtration le pH de la solution sera mesuré pour tracer la courbe  $pH_f - pH_i = f(pH_i)$ .

### **II.2.2. Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)**

Cette méthode fonctionnelle très fine permet d'obtenir des informations sur les fonctions chimiques organiques, inorganiques existant dans le composé à analyser et les énergies des liaisons des atomes.

Sur le plan pratique un mélange de solide finement divisé et du bromure de potassium KBr séché (en proportion 1/250 en poids) est comprimé à l'aide d'une pastilleuse pour obtenir des pastilles solides et transparentes destinées à l'analyse par spectrométrie IRTF.

Les spectres IRTF ont été réalisés sur une gamme de 400 à 4000  $cm^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu 8900 équipé d'un logiciel IPER-IR.

### **II.3. Application à l'adsorption**

L'objectif principal de cette partie est d'étudier la capacité de notre argile modifiée à adsorber les molécules du BM afin de l'éliminer de l'eau. Pour cela, nous avons procédé de la manière suivante :

En premier lieu, nous avons examiné l'effet de la concentration initiale du BM sur le taux de sa rétention. La deuxième partie a été consacré l'étude cinétique où nous avons essayé de suivre la fixation de BM sur notre solide en fonction du temps, afin de déterminer le temps nécessaire pour une adsorption maximale.

Dans la troisième partie relative à l'étude des isothermes d'adsorption, nous avons examiné l'influence du pH sur l'adsorption du BM.

#### **II.3.1. Choix de l'adsorbat : Bleu de méthylène**

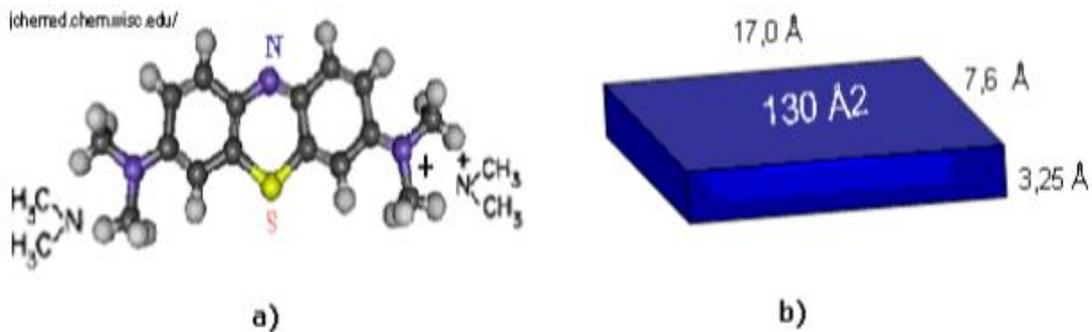
Dans nos essais d'adsorption, nous nous sommes intéressés à éliminer un polluant nocif et dangereux pour l'homme et l'environnement. Il s'agit du bleu de méthylène BM

## Présentation

Le bleu de méthylène ou chlorure de méthylthionium à la fois médicament et colorant dont l'action repose sur les propriétés rédox est un composé organique de classe des hétérocycles aromatiques utilisé dans de nombreux domaines.

À température ambiante, il se présente sous forme d'un solide cristallin, inodore, de couleur bleu foncé, très soluble dans l'eau

La molécule de bleu de méthylène de formule  $C_{16}H_{18}N_3S$  peut être considérée comme un volume prismatique de dimensions 17,0 Å, 7,6 Å et 3,25 Å. La surface projetée de la molécule, c'est-à-dire lorsque la molécule de bleu de méthylène se trouve à plat sur sa plus grande face a donné 135 Å<sup>2</sup> [3].



**Figure II.2.** Molécule de bleu de méthylène ,a)Structure chimique , b) Volume rectangulaire

## Utilisation

- Il est utilisé comme colorant dans les industries alimentaires et textiles.
- En chimie analytique, le bleu de méthylène est le plus couramment utilisé comme indicateur coloré dans les réactions acido-basique, ainsi que pour la production de peroxydes organiques et l'analyse des sulfures
- En aquaculture, en particulier dans les aquariums domestiques, il est utilisé pour traiter l'infection protozoaire parasitaire des poissons Ichthyoptiliosis, également connue sous le nom d'Ichthion ou Ichthion
- En médecine, il est utilisé comme antidote en cas d'empoisonnement par des agents de cyanure et de métaémoglobine et aussi pour soigner les plaies profondes.
- Il est également utilisé en biologie (surtout en histologie) pour colorer le noyau et le nucléole de chaque cellule

Bien qu'il soit très utile, à cause de son utilisation excessive dans les industries de textiles, les rejets de ces derniers sont très chargés en BM, ce qui influe considérablement sur la qualité de l'eau.

#### II.4. Méthodes d'analyses

Comme son nom l'indique, la solution de BM est bleue donc elle adsorbe en VIS. Son spectre présenté dans la figure (II -3) a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre (UV-1700 Pharma spec / Shimadzu) muni d'une cuve en quartz de 1 cm de largeur.

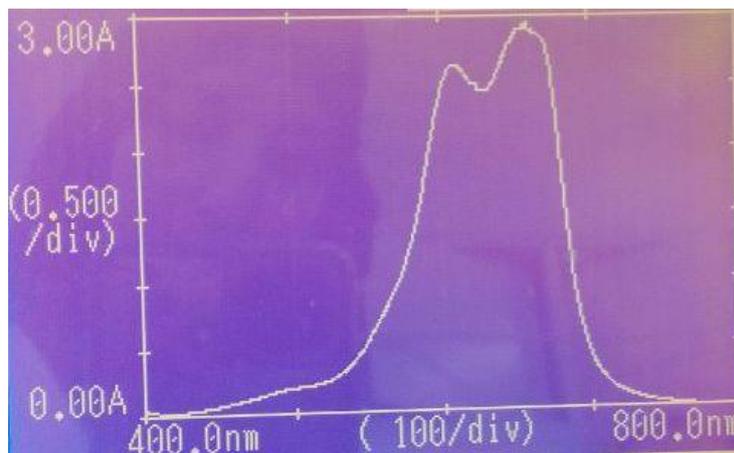


Figure II.3. Spectre UV - VIS de BM

L'étude de son spectre à des longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm pour une solution très diluée nous a permis de choisir la longueur d'onde d'absorption maximale 664 nm pour réaliser les mesures des densités optiques de tous nos solutions.

A cette longueur d'onde, nous avons établi, pour un pH égale à 5, la courbe d'étalonnage dans un domaine de concentration compris entre 0 et 4 mg /L.

Par la suite, les concentrations inconnues des différentes solutions de BM sont déterminées directement par extrapolation à partir de cette courbe.

La méthode de la construction de la courbe d'étalonnage consiste à préparer, par dilutions successives, plusieurs solutions de concentrations connues à partir d'une solution mère. Ces solutions sont analysées par spectrophotométrie UV-VIS et la courbe d'étalonnage (une droite) est obtenue en traçant la densité optique en fonction de la concentration ( figure II- 4 ).

Cette droite obéit à la loi de Beer Lambert :

$$D.O = \epsilon.L.C$$

Où D.O: représente la densité optique ou l'absorbance.

L : représente le trajet optique (cm).

C : représente la concentration (g / L)

$\epsilon$  : représente le coefficient d'extinction molaire.

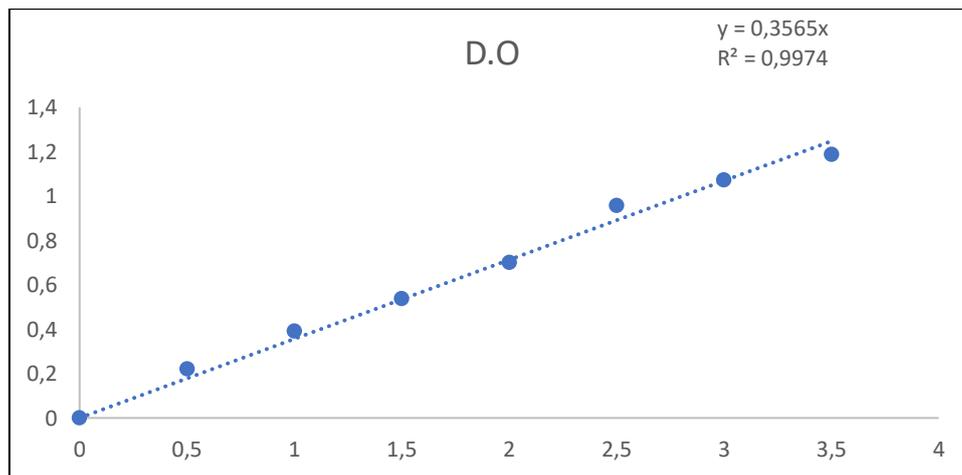


Figure II.4. Courbe d'étalonnage de BM

Pour déterminer les concentrations résiduelles après chaque test d'adsorption (toutes les manipulations), les solutions sont 10 fois diluées et leurs D.O sont mesurées après avoir ajusté leur pH à nouveau à 5 (pour qu'on puisse utiliser la courbe d'étalonnage établie auparavant).

Pour tous les tests effectués, la quantité adsorbée du BM par gramme d'adsorbant argileux sec Q en fonction de la concentration résiduelle de BM en solution est calculée par la relation suivante :

$$Q = (C_0 - C_r) * V / m$$

Où  $C_0$  : représente la concentration initiale de BM (mg/L).

$C_r$  : représente la concentration restante ou résiduelle de BM.

V : représente le volume de la solution (L)

m : représente la masse de l'adsorbant (g)

## **II.5. Application à l'adsorption**

### **II.5.1. Effet de la concentration initiale du BM**

Dans une série d'erlenmeyer de 250 mL, nous avons introduit des masses d'adsorbants égales à 100 mg auxquelles sont ajoutés des volumes de 100 mL des solutions de BM de différentes concentrations (30, 50, 75 et 100 mg / L). Le pH du milieu est ajusté à 5.

Les erlenmeyers hermétiquement fermés et couverts par du papier aluminium (pour protéger les solutions contre la lumière) sont soumis à une même agitation pendant 4 heures à une température de  $22 \pm 2$  °C. Après 4 heures les solutions sont centrifugées et analysées.

### **II.5.2. Cinétique d'adsorption**

Afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour l'établissement d'équilibre, paramètre indispensable pour la réalisation des isothermes d'adsorption, des volumes de 100 ml d'une solution de concentration 30 mg / L de Bleu de méthylène sont mis en contact avec 100 mg de mont-Al-CTAB dans des erlenmeyers de 250 mL et soumis à une agitation à une température de  $22 \pm 2$  °C après l'ajustement de leur pH à 5.

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers allant de 7 minutes jusqu'à 24 heures. Après centrifugation le surnageant est analysé par UV -VIS

### **II.5.3. Isothermes d'adsorption et effet du pH**

Pour réaliser les isothermes d'adsorption de BM sur la mont-Al-CTAB, nous procédons de la même manière que la cinétique et dans les mêmes conditions opératoires de température et de vitesse d'agitation. Nous soumettons à l'agitation des erlenmeyers de 250 mL contenant des masses d'adsorbant variant de 10 à 100 mg mélangées avec des mêmes volumes de 100 mL de solution BM de concentration initiale 30 mg /L. Après l'ajustement du pH, l'agitation est poursuivie jusqu'à 18 heures pour s'assurer de l'équilibre.

## Références bibliographiques

- [1]. Bouras O, Chami T, Houari M, Khalaf H, Bollinger J.C et Baudu M, "Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption on to surfactant–modified Ti-pillared montmorillonite", *Environmental Technology* 23, 2002, p. 405 - 411
- [2]. Bouras O, Houari M et Khalaf H, "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite", *Toxicological and Environmental Chemistry* 70, 1998, p. 221-227.
- [3] : K.Jean, caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène ,Thèse de Doctorat, Université Lava, 2008.

# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussion**

## Résultats et discussion

Dans ce dernier chapitre, nous regroupons les différents résultats de caractérisation de la matrice argileuse préparée obtenus essentiellement par FTIR et la mesure de Pzc ainsi que ceux relatifs à son utilisation dans l'adsorption (cinétique et isothermes).

### III. 1. Caractérisation de l'argile organo-inorganique mont – Al – CTAB :

#### III. 1.1. Analyse Infrarouge

Les spectres infra-rouge de la montmorillonite sodique , mont – Al et mont – Al – CTAB sont représentés sur les figures ci – dessous

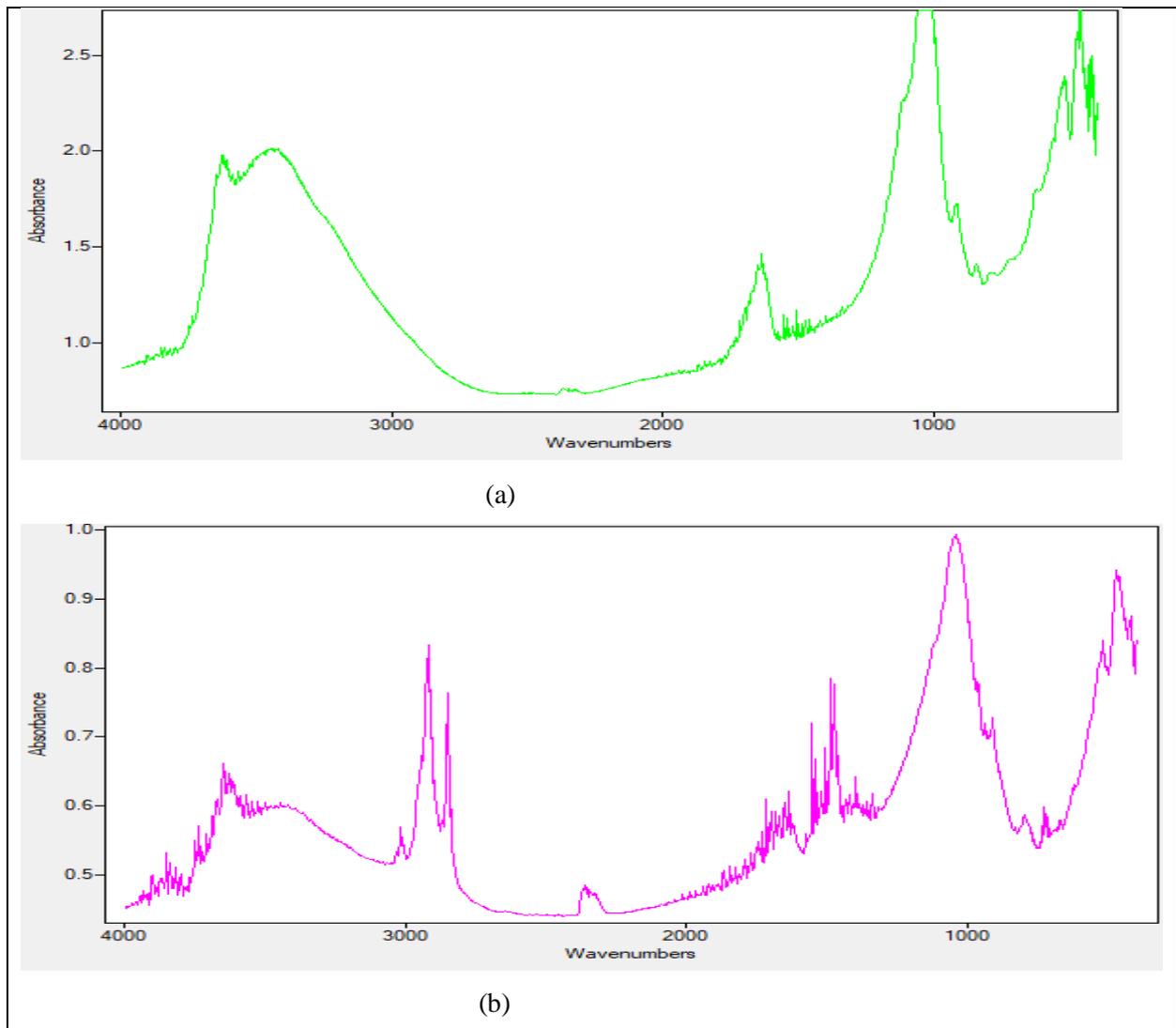


Figure III.1. Spectres IR de : a) montmorillonite sodique. b ) mont-Al-CTAB

Le pic le plus intense sur ces trois spectres est situé à 1032  $\text{cm}^{-1}$ . Il caractérise les bandes de vibration d'élongation des liaisons Si-O de la couche tétraédrique dans la montmorillonite. -

La sensibilité de technique IRTF permet de visualiser la présence des molécules organiques sur les spectres après le traitement des argiles par le tensioactif CTAB. En effet, la pénétration de ces molécules dans l'argile réduit l'intensité des pics d'eau entre 3200 et 3800  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que le pic fin situé à 1637  $\text{cm}^{-1}$  et qui caractérise l'eau adsorbée entre les feuillets.

De plus, nous remarquons sur les spectres de « montm-Al-CTAB » l'apparition de quelques nouvelles bandes caractéristiques du tensioactif bien visibles dans le spectre IRTF du CTAB [1]. En s'appuyant sur les travaux de [2], nous attribuons les bandes d'absorption de la façon suivante :

- le doublet à 2924 et 2850  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la vibration d'élongations symétrique et asymétrique du groupe  $\text{CH}_2$  aliphatique. - les vibrations de valence de liaison  $\text{CH}_3\text{-N}$  sont localisées à 2921  $\text{cm}^{-1}$ .

- le groupe  $\text{CH}_3$  subit des vibrations de déformations dont la bande est situé à 1475  $\text{cm}^{-1}$ .

### III. 1.2. Détermination du point isoélectrique de mont – Al – CTAB

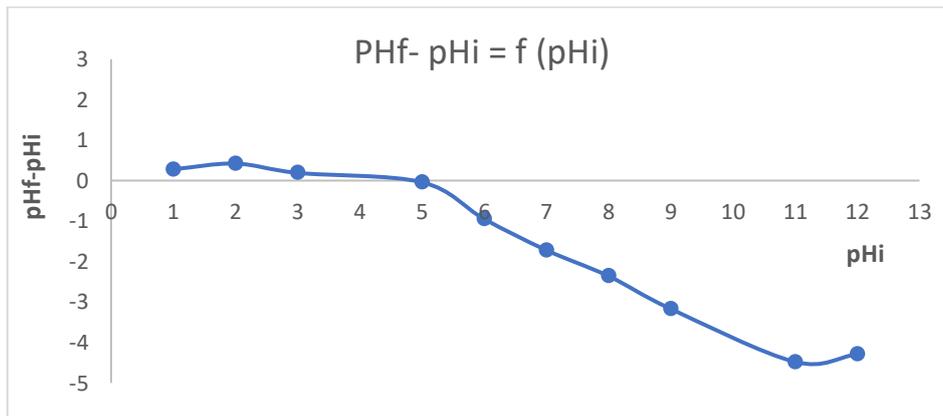


Figure III. 2 : Détermination de  $\text{pH}_{\text{Pzc}}$  pour l'argile CTAB

La courbe  $\text{pHf} - \text{pHi} = f(\text{pHi})$  présentée sur la figure ci-dessus (III.3) montre que la valeur de  $\text{pH}$  de  $\text{Pzc}$  pour bleu de méthylène est égale à 5

Pour des  $\text{pHf} > \text{pHi}$  ( $\text{pHi} < 5$ ) la surface de notre adsorbant est chargée positivement à cause sa protonation par la présence d'un excès de protons  $\text{H}^+$  de la solution ce qui favorise la fixation des espèces de charge négative.

Au-delà  $\text{pH} = 5$  ( $\text{pHf} < \text{pHi}$ ), la surface de mont- Al-CTAB est déprotonée et donc chargée négativement ce qui conduit à la fixation des espèces ayant une charge positive [3].

## III.2. Application à l'adsorption :

### III.2.1. Effet de la concentration initial du colorant sur l'adsorption :

Les figures (III.3) et (III.4) représentent respectivement l'évolution de la quantité du colorant adsorbée par gramme d'argile et le rendement d'adsorption en fonction de la concentration initial de la solution en colorant ..

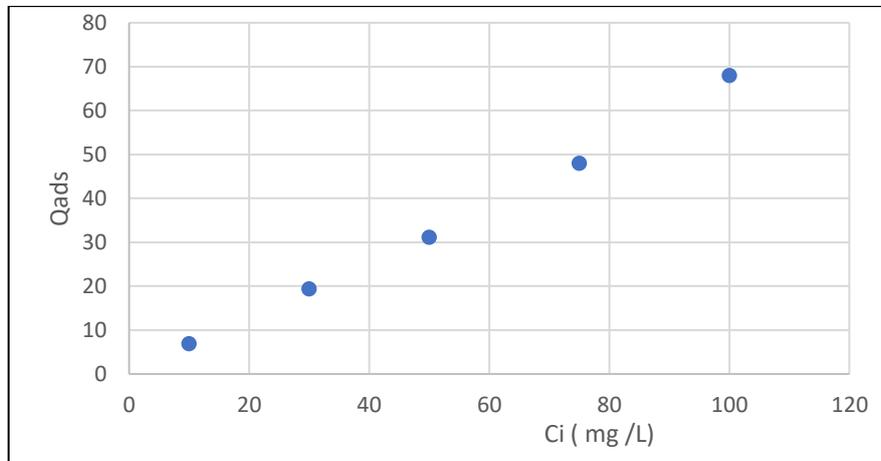


Figure III.3. Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale.

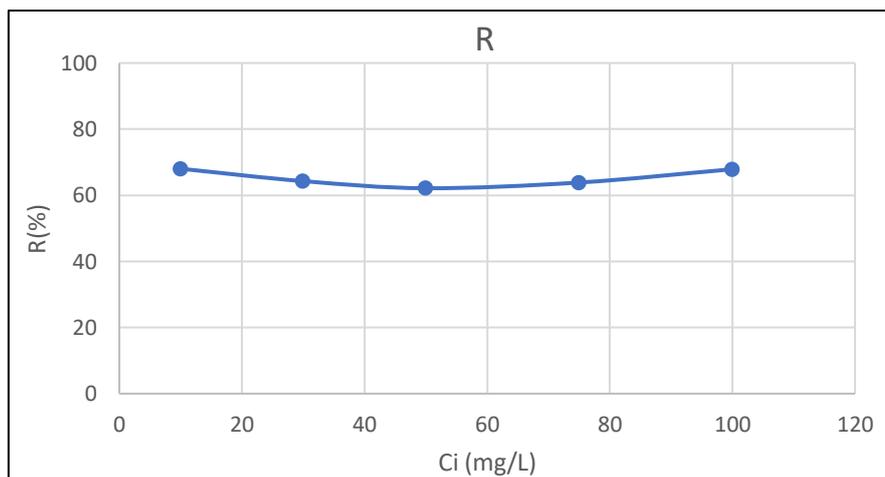


Figure III.4 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale

Nous constatons que la quantité du BM adsorbée par l'argile modifiée à l'équilibre augmente avec la concentration initiale. Une concentration élevée en soluté aide à fournir une force motrice suffisante pour vaincre la résistance au transfert de BM entre les phases aqueuse et solide [4].

En revanche, les valeurs du rendement calculées pour les différentes concentrations initiales sont comprises entre 62 et 68 %. Cela signifie que la concentration initiale n'a pratiquement pas d'effet sur le rendement de rétention de BM par cette matrice adsorbante

### III.2.2. Effet du temps de contact :

La cinétique d'adsorption de BM a été effectuée à pH = 5.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (III.5) sous forme de courbe  $Q_t = f(t)$ . Celle-ci montrent clairement que la quantité adsorbée de colorant augmente rapidement dès les premières minutes et reste presque constante après 3 heures, ce qui implique que la rétention du BM colorant sur notre COIM est moyennement rapide.

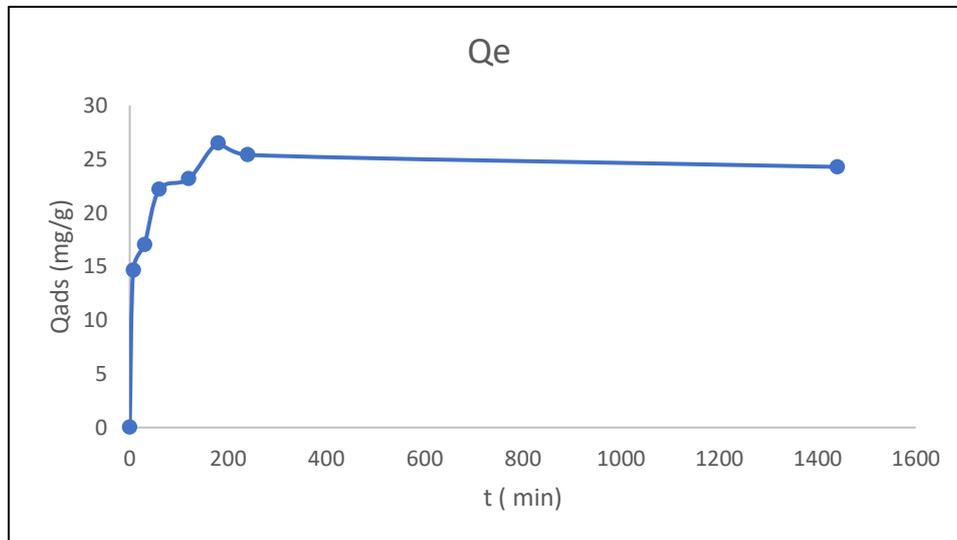


Figure III.5 : Cinétique d'adsorption de BM sur mont-Al-CTAB

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption, pour le BM, est caractérisée par les trois principales étapes suivantes :

- Adsorption importante et rapide pendant la première heure correspondant à l'attachement rapide de BM sur la surface de l'adsorbant.
- Adsorption très lente à partir de la deuxième heure de contact due, peut-être, à la diffusion intra particulaire.
- Adsorption presque nulle montrant un état de pseudo-équilibre au-delà de 4 heures de contact [3].

La vitesse élevée d'adsorption initiale peut être attribuée à l'existence de surface libre. Lorsque le taux de recouvrement augmente, le nombre de sites libres de surface disponibles à l'adsorption diminue, ce qui affaiblit la vitesse d'adsorption jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint [5].

D'après ce résultat, nous constatons que notre matrice a une meilleure affinité envers le BM, en parfait accord avec le résultat obtenu auparavant [3, 4 et 6].

### III.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Les données expérimentales d'adsorption du BM sur montm- $Al_x(OH)_y$ -CTAB ont été, en premier lieu, modélisées au moyen des modèles de pseudo premier et second ordre, en traçant les graphes linéaires de  $\ln (q_e - q_t) = f(t)$  pour le premier et de  $(1 / q_t) = f(1 / t)$  pour le deuxième (Figure III.6)

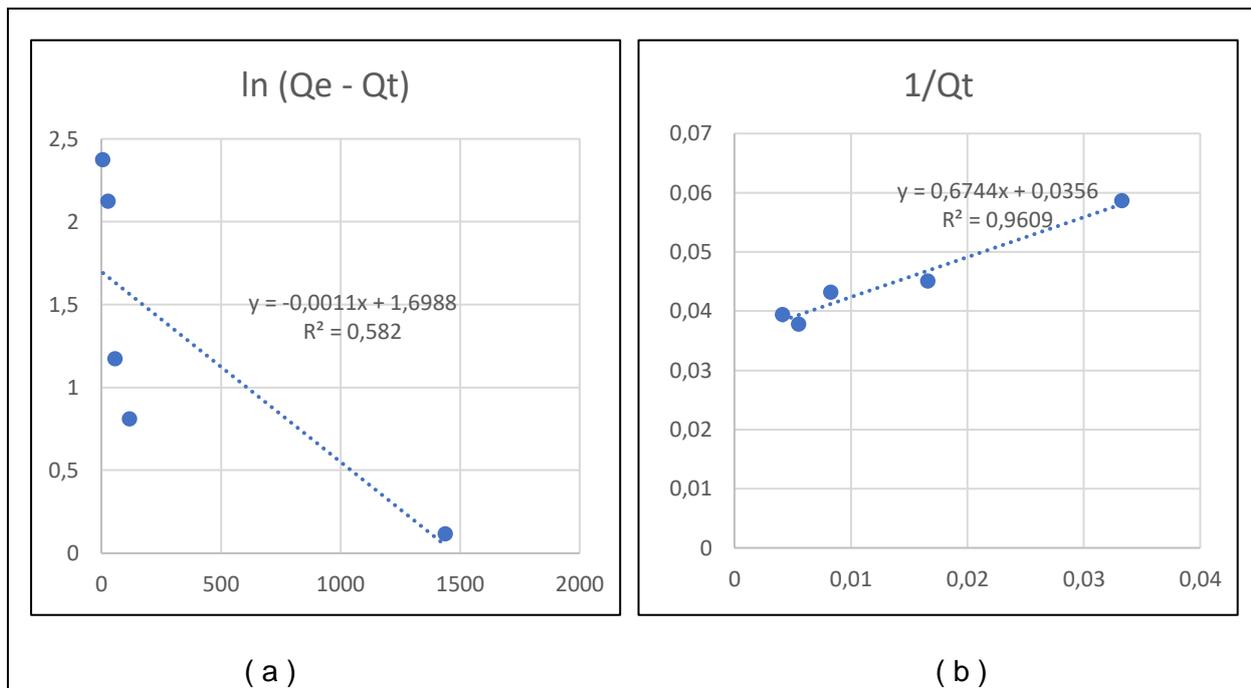


Figure III.6. Application des modèles pseudo 1<sup>er</sup> (a) et 2<sup>ème</sup> ordre (b) à l'adsorption du BM

Les coefficients de régression  $R^2$  des deux droites (0.582 pour le premier et 0.9609 pour le deuxième modèle) montrent que la cinétique d'adsorption de BM sur le COIM est correctement décrite par le modèle de pseudo second ordre.

La valeur de la constante de vitesse  $k_2$  pour ce modèle est égale à  $0.0528 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$

La validité du modèle 2<sup>nd</sup> ordre peut aussi être vérifiée par la valeur expérimentale de  $q_e$  ( $25.3997 \text{ mg / g}$ ) de même ordre que celle calculée à partir de ce modèle ( $28.09 \text{ mg / g}$ ). Résultat en accord avec Amrhar [3] et F. Mohamedi [4].

La bonne adéquation du modèle de pseudo-second ordre au résultat expérimental suggère que le mécanisme d'adsorption du BM est attribuée en grande partie à la chimisorption, avec

formation de liaisons de valence entre les fonctions de surface d'argile et le BM [7,8]. En général le phénomène d'adsorption est gouverné soit par le transfert de masse externe soit par la diffusion intra-particulaire soit par les deux.

Le modèle de diffusion intra-particulaire de formule  $q_t = k_{id} * t^{1/2} + I$ , a été ainsi appliqué à nos résultats expérimentaux afin de déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption.

Le tracé de  $Q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  pour BM sur notre COIM est représenté sur la figure (III.7)

La courbe est composée de deux sections. La première section, selon Cagnon B et al [8]. et Vimonses V et al [9], illustre le stage d'adsorption graduelle où la vitesse d'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire. La deuxième étape, marquée par le ralentissement de la diffusion intra-particulaire et par conséquent de l'évolution de la quantité adsorbée du soluté  $Q_t$ , correspond à l'équilibre dû à l'appauvrissement de la solution en soluté.

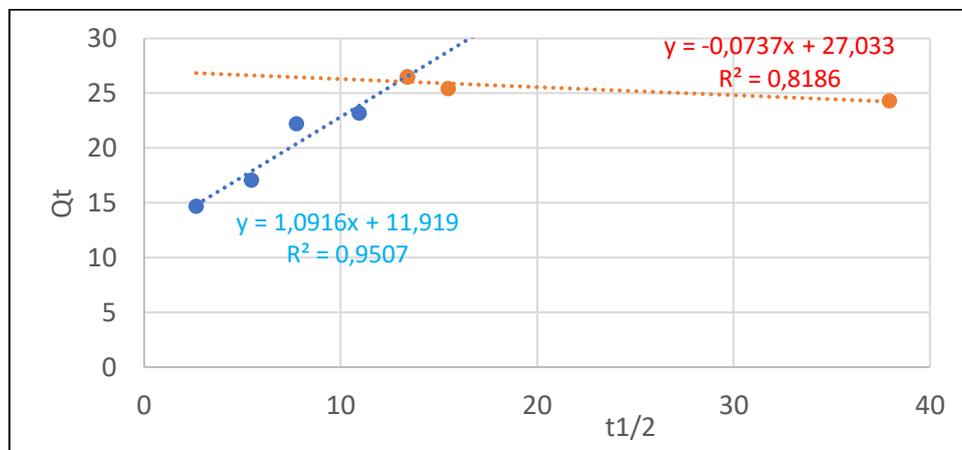
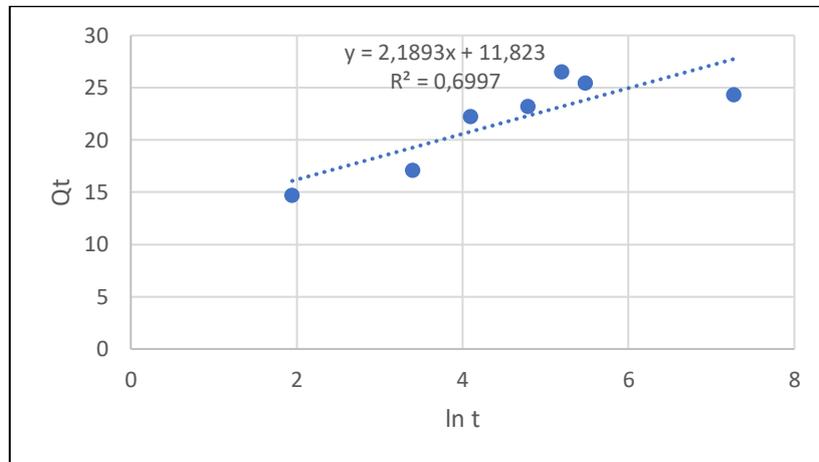


Figure III.7.: Application de modèle de diffusion intraparticulaire à l'adsorption du BM sur la montm- $Al_x(OH)_y$ -CTAB

Les données obtenues correspondantes à l'application de ce modèle (1<sup>ère</sup> section) sont : 1.0916 (mg .g<sup>-1</sup>.min<sup>-1/2</sup>) pour  $K_d$  et 0.9507 pour  $R^2$ .

Il est aussi remarqué d'après la figure que les deux lignes droites ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion intra-particulaire a lieu simultanément avec un autre phénomène, à savoir, le transfert de masse (diffusion externe). Ainsi la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus de rétention du BM mais elle n'est pas la seule étape limitante de la vitesse de son adsorption [1].

Pour vérifier si l'adsorption de BM le COIM est de type chimique, nous avons jugé utile d'utiliser le modèle d'Elovich, qui a été montré d'être utilisable pour la description de l'adsorption chimique sur les adsorbants hautement hétérogènes [10]. Le modèle d'Elovich est exprimé par l'équation suivante :  $\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = \ln K_E * q_m - \frac{q_e}{q_m}$



**Figure III.8 :** Application de modèle d'Elovich à l'adsorption du BM sur la montm-Al<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>-CTAB

La non linéarité remarquée sur le tracé de  $\ln q_t = f(\ln t)$  pour le BM sur la mont – Al – CTAB (figure III.8) révèle que l'adsorption de ce composé n'est pas de type chimique.

### III.3. Isothermes d'adsorption :

Bien que le temps nécessaire pour l'obtention d'un état de pseudo équilibre soit entre 3 et 4 heures, nous avons néanmoins prolongé ce dernier jusqu'à 18 h afin de pousser cet état jusqu'à l'équilibre.

Le comportement de BM en solution dépend essentiellement de pH. Pour cela, nous avons opté de réaliser les isothermes d'adsorption pour deux pH 3 et 5

Les isothermes d'adsorption sont obtenues par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$  où  $Q_e$  et  $C_e$  sont, respectivement, la quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant

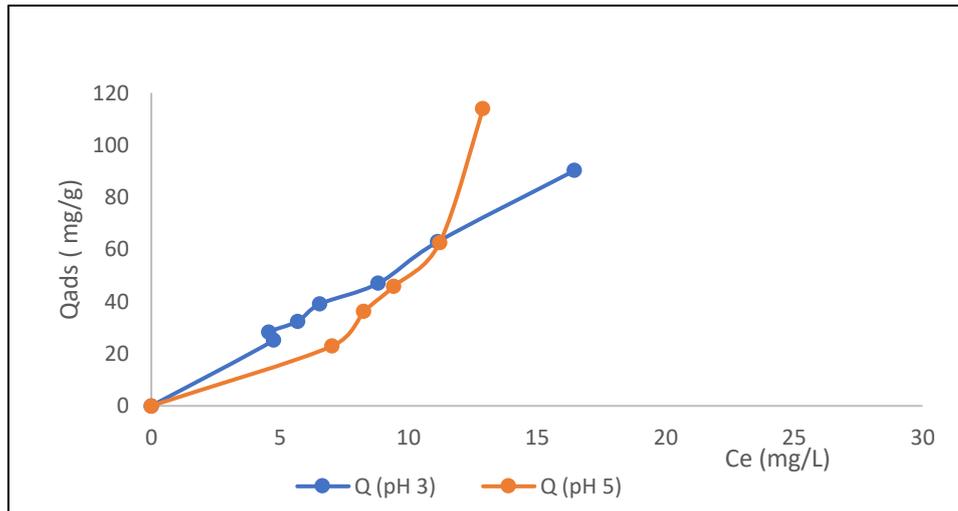


Figure III.9 : Isotherme d'adsorption de Bleu de méthylène sur COIM à PH 3 et 5

Comme le montre la figure (III.9), les isothermes d'adsorption du BM sur l'argile pontée mixte obtenues à pH 3 et à pH 5 présentent des allures différentes.

De façon plus précise, l'isotherme du pH 5 est de type S d'après la classification de Giles. C'est un isotherme de type multicouche typique à une interaction modérée entre l'adsorbant et le solide suivie d'un effet coopératif des molécules déjà adsorbées [1]. En effet, nous remarquons une faible rétention du BM aux concentrations plus faibles. Par la suite, les molécules du BM déjà adsorbées peuvent influencer la nature de la surface de l'argile, la rendant ainsi plus hydrophobe, ce qui favorise de plus l'adsorption.

L'isotherme correspondant à pH 3 est de type C. Les isothermes de ce type sont pratiquement linéaires à de faibles concentrations d'équilibre. La répartition du soluté entre la solution et l'adsorbant s'effectue de façon très égale. L'affinité de l'adsorbant pour le soluté est très importante, ce qui facilite sa pénétration à l'intérieur du solide [11,12]. C'est souvent le cas des argiles [13].

D'après Rawajfih Z et al [14], les molécules aromatiques, du à leur forme plane et à la délocalisation des liaisons  $\pi$ , réagissent fortement avec le tensioactif cationique CTAB, ce qui conduit au réarrangement des chaînes alkyles. Dans ce mécanisme "donneur-accepteur" induit par interaction entre la surface de l'argile organo-inorganique et les noyaux aromatiques de BM, le matériau joue le rôle de donneur d'électrons et les cycles le rôle d'accepteur.

La quantité adsorbée de colorant par l'argile modifiée augmente avec le pH de la solution. ; ce comportement peut être dû au fait que la surface de l'argile est chargée négativement aux  $\text{pH} > 5$ , ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique bleu de méthylène. Par contre, pour des valeurs, de  $\text{pH} < \text{PzC}$ , la surface de l'argile est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les cations du colorant [3, 4 et 6].

A  $\text{pH} 5$ , légèrement supérieur à  $\text{pH}$  de  $\text{Pzc}$  les molécules de BM montrent une grande affinité vers l'adsorbant COIM. Cette affinité est traduite par la valeur prononcée de la quantité maximale adsorbée de BM.

La bonne rétention du BM à ce  $\text{pH}$  où l'argile est presque de charge nulle, indique que d'autres forces que celle de Van Der Waals ont amélioré sa fixation sur l'argile très probablement les liaisons soluté –soluté [2].

Du point de vue modélisation, pour décrire nos résultats expérimentaux nous avons utilisé quatre modèles classiques utilisés couramment dans la littérature scientifique à savoir le modèle de Langmuir, de Freundlich, d' Elovich et celui de Dubinin- Radushkevich "D-R".

La linéarisation des isothermes (figure III.10) a montré que le modèle d'Elovich et celui de D-R s'adaptent très bien aux points expérimentaux pour l'étude à  $\text{pH} 5$  alors que les résultats obtenus à  $\text{pH} 3$  sont mieux représentés par le modèle de Freundlich et Langmuir.

x isothermes d'adsorption a) Freundlich,

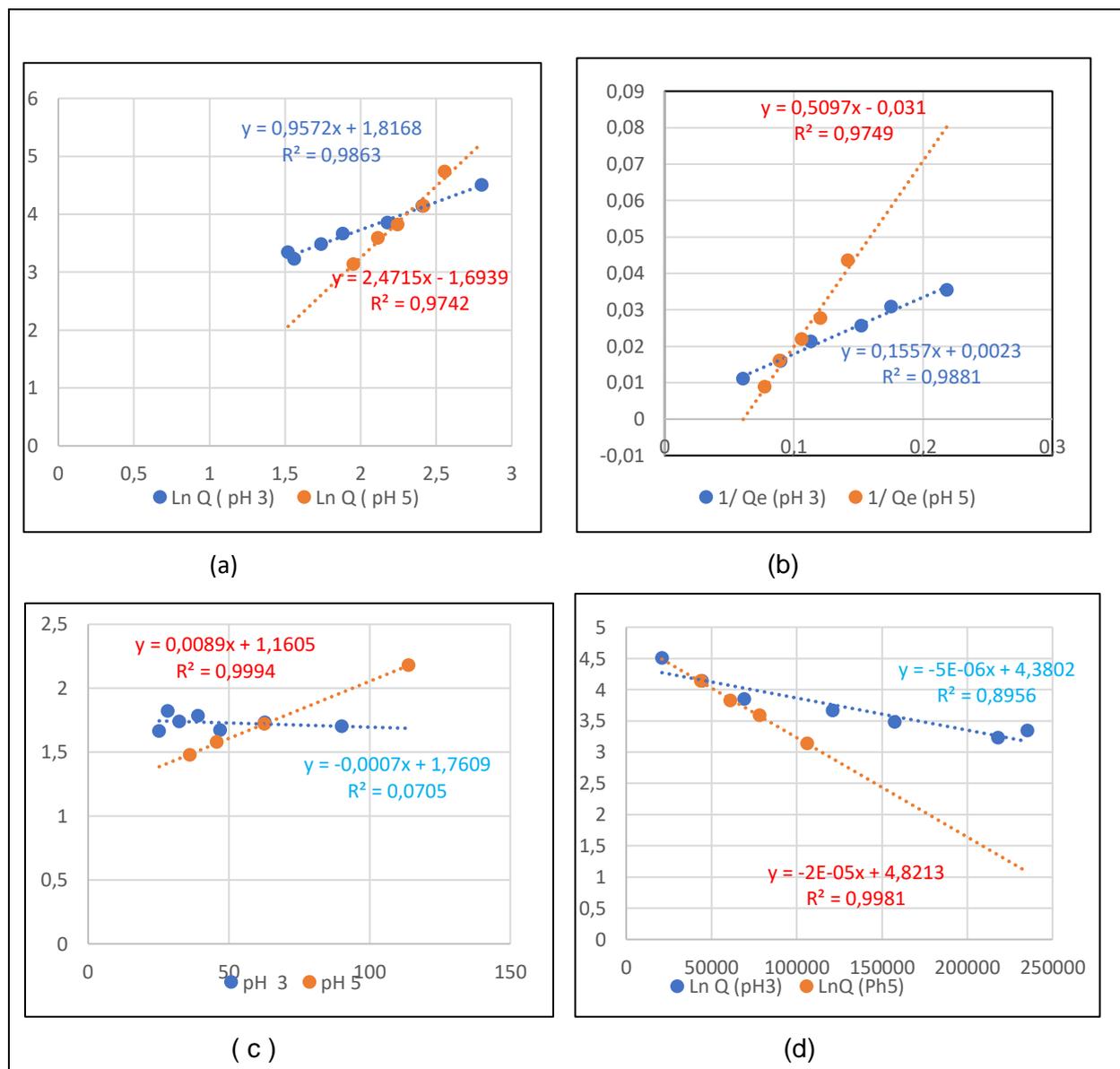


Figure III.10 : Application des modèles a) Freundlich , b) Langmuir, c) Elovich , d) D-R

Les valeurs des paramètres et des coefficients de régression ainsi déduites par les quatre modèles sont dressées dans les tableaux (III.1) et (III.2) ci-dessous.

	Freundlich			Langmuir		
	$K_f (\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	$R^2$	$Q_{\max} (\text{mg/g})$	$K (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
pH = 3	6.152	0.9572	0.986	434	0.015	0.9881
pH = 5	----	2.7296	0.9742	/		0.9749

Tableau III.1 : Paramètres d'adsorption pour les modèles de Freundlich et de Langmuir

Tableau III.2 : Paramètres d'adsorption pour les modèles d'Elovich et de D-R

Elovich			D-R		
K	Q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub>	E (kJ /mol)	R <sup>2</sup>
/	101.01	0.9991	124.13	-0.158	0.9981

Malgré la bonne adéquation de modèle de Langmuir aux résultats du pH 3 ( $R^2 > 0.98$ ), la valeur de Q<sub>max</sub> semble illogique.

En revanche, le modèle de Freundlich avec une valeur de  $1/n = 0.9572$  proche de l'unité confirme la forme « C » de l'isotherme à pH 3.

La valeur de  $n = 1.045$  comprise entre 1 et 2 montre que l'adsorption du BM sur COIM est moyennement difficile [15].

L'application des modèles d'Elovich et de D-R à l'isotherme de pH 5 donne des valeurs de Q<sub>max</sub> proches de la valeur expérimentale (101 mg/g pour le premier et 124 mg /g pour le deuxième)

Par ailleurs, la valeur de l'énergie d'adsorption ( $0.158 \text{ kJ} < 8$ ) calculée via le modèle D-R confirme le caractère physique de l'adsorption du BM sur notre support adsorbant pour un pH égale à 5 déjà prouvé par le modèle d'Elovich pour la cinétique.

## Références bibliographiques

1. Brahami Y « Etude de la coadsorption des espèces organiques et inorganiques sur argile pontée mixte » Thèse de Magister, université de Blida 1, 2012.
2. Bouras O. "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation", thèse de Doctorat, Université de Limoges N° d'ordre 02–2003 (2003).
3. Amrhar O, Nassali H, Elyoubi M. S. « Adsorption of a cationic dye, Methylene Blue, onto Moroccan Illitic Clay », Environ. Sci. 6 (11) (2015) 3054-3065
4. Mahammed F , Benguella B « Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using natural clay », Environ. Sci. 7 (1) (2016) 285-292.
5. Bhattacharyya K.G et Sen Gupta S, "Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 277, 2006, p. 191 – 200.
6. Bennani Karim A, Badia M, Hachkar M, Bakasse M and Yaacoubi, A « Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi », Journal of Water Science 23.
7. Joseph O. "Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués", thèse de Doctorat, Ecole doctorale : Chimie de Lyon, N° d'ordre 2009- ISAL- 0108, 2009
8. Cagnon B, Chedeville O, Cherrier J.F, Caqueret V, Porte C. " Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone: Comparison to the raw material", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (2011
9. Vimouses V, Lei S, Jin B, Chow C.W.K et Saint C, "Adsorption of congo red by three Australian kaolins", Applied Clay Science 43, 2009, p. 465–472
10. Sen Gupta S et Bhattacharyya K.G, "Adsorption of Ni(II) on clays", Journal of Colloid and Interface Science 295, 2006, p. 21–32.
11. Slasli M.A, "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale", thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 2002

12. Chitour C.E., "Physico-chimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide- solide", Tome 2, Ed. OPU. (2004)
13. Zermane F; Bouras; Baudu M et Basly J-P " Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay" , Journal of Colloid and interface Science 350,2010, p 315-319.
14. Rawajfih Z et Nsour N, " Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite", Journal of Colloid and Interface Science 298 , 2006, p. 39–49.
15. Selmani F ; « Etude de l'adsorption, en mélange binaire, des colorants cationiques par argile organophile pontée au titane », thèse de Magister, Université de blida 1, 2011.

# **Conclusion Générale**

## Conclusion générale

Cette étude avait pour but essentiel de tester l'efficacité d'une argile pontée mixte organophile (COIM) dans l'adsorption du BM.

Dans la première partie de ce travail, nous avons synthétisé un complexe adsorbant (montm- Al-CTAB) selon des conditions bien déterminées. Cette matrice adsorbante a été caractérisée par IRTF et DRX.

Dans la deuxième partie relative à l'application, nous avons examiné le comportement de la matrice synthétisée vis-à-vis du BM susceptible de polluer les eaux. Les essais d'adsorption ont été réalisés en faisant varier le pH du milieu.

Les résultats obtenus nous ont permis d'accéder aux informations suivantes :

- La concentration initiale de BM a un effet prononcé sur sa quantité adsorbée contrairement au rendement d'adsorption qui s'avère constant dans l'intervalle de concentration étudié.
- La fixation de BM sur COIM est rapide.
- L'étude des isothermes d'adsorption a montrée globalement que la matrices COIM présente des capacités de rétention importante vis-à-vis de BM
- La modélisation de la cinétique d'adsorption du BM ainsi que celle des isothermes d'adsorption du BM à pH 5, a montré que l'adsorption de ce dernier est de type physique et que la diffusion intra-particulaire externe interviennent dans le processus d'adsorption.

A la fin de cette conclusion, nous proposons de poursuivre cette étude en étudiant :

- l'adsorption du BM sur d'autres matrices (montmorillonite modifiée autrement)
- l'effet d'autres paramètres ( la granulométrie du solide, la température...) sur cette adsorption.
- l'adsorption du BM en système binaire.