

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Bejaïa -  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

## Mémoire de Master

Présenté par :

*SAOUDI Samiha*

*HAMOUMA Ouezna*

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Analyse*

Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène  
sur une argile acidifié

**Soutenu le : Lundi 24 juin 2013**

**Devant le jury composé de :**

Ait Braham	LiLa	Présidente
BENKHOUDJA(GRABA)	Zahra	Examinatrice
BOUROUINA	Mustapha	Encadreur

**2012-2013**

## *Remerciements*

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*En second lieu, nous tenons à remercier notre promoteur **Mr Bourouina** ; son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

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



*Samiha et Ouezna.*

# *Dédicaces*

*Je dédie cet humble travail*

*A Mes très chers parents*

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

*Je les remercie de m'avoir accompagnée tout au long de mon parcours*

*A ma chère sœur Ibtissam*

*A mes chers frères Messoud et Ayachi*

*A mon adorable amie et binôme Ouezna*

*A mon cher ami Nasserddine*

*A tous ceux qui me sont proches et chers,*

*Merci également à tous ceux qui ont, un jour ou l'autre, m'ont offert leurs amitiés et des moments inoubliables...*

***Samiha***

# *Dédicaces*

*J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail :*

*Aux deux êtres les plus chers au monde, ma mère et mon père, pour tout votre amour, votre soutien et votre stimulante fierté.*

*Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments et la reconnaissance que je vous porte.*

*Pour mon cher frère Massinissa, et chère sœur Mayssa que le bon dieu vous protège.*

*A ma chère amie et binôme Samiha,*

*A toute ma famille,*

*A tous ceux qui me sont proches et chers,*

*Merci également à tous ceux qui ont, un jour ou l'autre, m'ont offert leurs amitiés et des moments inoubliables...*

***Ouezna***

# Liste d'abréviations

# *Liste des abréviations*

## ➤ SYMBOLES LATINS

A	Facteur d' Arrhenius
Abs	Absorbance
B <sub>D-R</sub>	Constante de Dubnin-Radushkevich
B <sub>T</sub>	Constante de Temkin
C <sub>0</sub>	Concentration initial du colorant (mg/L)
C <sub>e</sub>	Concentration à l'équilibre (mg/L)
C <sub>t</sub>	Concentration du colorant à l'instant t (mg/g)
dp	Diamètre de la particule (nm)
E	Energie d'adsorption (J.mol <sup>-1</sup> )
E <sub>a</sub>	Energie d'activation (J.mol <sup>-1</sup> )
K <sub>1</sub>	Constante de vitesse du modèle de 1 <sup>er</sup> ordre (min <sup>-1</sup> )
K <sub>2</sub>	Constante de vitesse du modèle de 2 <sup>eme</sup> ordre (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
K <sub>d</sub>	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (min <sup>-1</sup> )
K <sub>F</sub>	Constante de Freundlich (mg <sup>1-(1/n)</sup> l <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )
K <sub>L</sub>	Constante de Langmuir (L/mg)
K <sub>T</sub> :	Constante de Temkin(L.mg <sup>-1</sup> )
m	Masse d'adsorbant (g)
n <sub>f</sub>	Coefficient de Freundlich
q <sub>e</sub>	Quantité de colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g)
q <sub>max</sub>	Quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g)
q <sub>s</sub>	Constante de Dubnin-Radushkevich
q <sub>t</sub>	Quantité de colorant adsorbée à l'instant t (mg/g)
R	Constante des gaz parfaits (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
R <sup>2</sup>	Coefficient de corrélation

$R_L$	Facteur de séparation ou paramètre d'équilibre
$t$	Temps (min)
$t^{0.5}$	Temps de demi-adsorption
taux%	Taux d'élimination du colorant
$T$	Température (°C)
$v$	Volume (L)

➤ **SYMBOLES GREQUES**

$\Delta H$	Variation d'enthalpie ( $J. mol^{-1}$ )
$\Delta G$	Variation d'énergie libre ( $J. mol^{-1}$ )
$\Delta S$	Variation d'entropie ( $J. mol^{-1}.K^{-1}$ )
$\varepsilon$	Constante de Polanyi
$\lambda$	Longueur d'onde (nm)
$\omega$	Vitesse d'agitation ( $tr.min^{-1}$ )

➤ **ABRÉVIATIONS**

ARE	Average Relative Error
BET	Brunauer, Emmet et Teller
BM	Bleu de Méthylène
CEC	Capacité d'Echange cationique
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
O	Octaédrique
T	Tétraédrique
USB	Unités Structurales de Base
UV-Vis	Ultraviolet-Visible

# Sommaire

# Sommaire

## Liste des abréviations

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

## **Chapitre I : Les colorants**

<b>I.1 Définition .....</b>	<b>3</b>
-----------------------------	----------

<b>I.2 Classification des colorants .....</b>	<b>3</b>
---	----------

I.2.1 Chimique... ..	3
----------------------	---

I.2.2 Selon la méthode d'application.....	4
---	---

a) Les colorants directs .....	4
--------------------------------	---

b) Les colorants acides .....	4
-------------------------------	---

c) Les colorants cationiques (ou basique) .....	4
---	---

d) Les colorants de cuve .....	4
--------------------------------	---

e) Les colorants dispersés .....	4
----------------------------------	---

f) Les colorants mordant.....	5
-------------------------------	---

<b>I.3 Toxicité des colorants des rejets industriels .....</b>	<b>5</b>
--	----------

<b>I.4. Utilisations et applications des colorants .....</b>	<b>5</b>
--	----------

<b>I.5. Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées.....</b>	<b>6</b>
--	----------

I.5.1. Le traitement biologique.....	6
--------------------------------------	---

I.5.2. Le traitement chimique .....	6
-------------------------------------	---

I.5.3. Photo-décomposition de colorant dans les eaux usées : .....	6
--	---

I.5.4. Traitement physique.....	7
---------------------------------	---

## **Chapitre II : Généralités sur l'adsorption**

<b>II.1. Définition.....</b>	<b>8</b>
------------------------------	----------

<b>II.2. Les types d'adsorption.....</b>	<b>8</b>
--	----------

II.2.1. Adsorption chimique ou chimisorption .....	8
--	---

II.2.2. Adsorption physique ou physisorption .....	8
--	---

<b>II.3. Le mécanisme d'adsorption .....</b>	<b>9</b>
--	----------

<b>II.4. Classification des isothermes.....</b>	<b>9</b>
---	----------

II.4. 1. Les isothermes de type S.....	10
--	----

II.4.2. Les isothermes de type L .....	10
--	----

II.4.3. Les isothermes de type H.....	10
---------------------------------------	----

II.4.4. Les isotherme de type C.....	10
<b>II.5. Les facteurs influents sur l'adsorption.....</b>	<b>11</b>
<b>II.6. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....</b>	<b>12</b>
II.6.1. Modèle de Langmuir.....	12
II.6.2. Modèle de Freundlich.....	13
II.6.3. Modèle de Temkin.....	13
II.6.4. Modèle de Dubnin-Radushkevich.....	14
<b>II.7. Cinétique d'adsorption.....</b>	<b>15</b>
II.7.1. Modèle de premier ordre.....	15
II.7.2. Modèle du second-ordre.....	16
II.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	16
<b>Chapitre III : Les adsorbants</b>	
<b>III.1. Caractéristiques des adsorbants.....</b>	<b>17</b>
<b>III.2. Charbon actif.....</b>	<b>17</b>
<b>III.3. Adsorbants alternatifs.....</b>	<b>18</b>
III.3.1. Les Adsorbants Alternatifs bon marché.....	18
a) Déchets agricoles solides.....	18
b) Déchets ou sous-produits industriels.....	18
III.3.2. Matériaux naturels.....	19
a) Biologiques.....	19
1. La tourbe.....	19
2. La chitine et le chitosane.....	19
3. La biomasse.....	19
b) Minéraux.....	20
b).1. Alumine et Bauxite.....	20
b).2. Gel de silice.....	20
b).3. Zéolithes.....	20
b).4. Argile.....	20
<b>III.4. Généralités sur les argiles.....</b>	<b>20</b>
III.4.1. Structure.....	21
III.4. 2. Propriétés.....	22
a) Capacité d'échange ionique.....	22
b) Surface spécifique.....	22

c) Phénomène de gonflement.....	22
III.4.3. Classification des argiles.....	22
III.4.4. Activation des argiles.....	23
<b>Chapitre IV : Matériels et méthodes</b>	
<b>IV. 1. Matériel et réactifs .....</b>	<b>24</b>
IV.1.2. Matériel utilisés .....	24
IV.1.2. Produits chimiques .....	24
<b>IV.2. Méthodes de dosage .....</b>	<b>25</b>
<b>IV.3. Protocole expérimental.....</b>	<b>25</b>
<b>IV.4. Etude thermodynamique.....</b>	<b>27</b>
<b>Chapitre V : Résultats et discussions</b>	
<b>V.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de colorant .....</b>	<b>29</b>
V.1.1. L'influence de la concentration initiale du BM .....	29
V.1.2. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbât:.....	30
V.1.3. Influence du pH : .....	31
V.1.4. L'influence de la température .....	32
V.1.5. Influence de la masse d'adsorbants .....	33
V.1.6. Effet de la vitesse d'agitation: .....	33
<b>V.2. Isotherme d'adsorption.....</b>	<b>34</b>
V.2.1. Type d'isotherme .....	34
V.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	35
<b>V.3. Les modèles cinétiques .....</b>	<b>37</b>
V.3.1. Cinétique de premier ordre .....	37
V.3.2. Cinétique pseudo-second ordre.....	37
V.3.3. La diffusion intra-particulaire.....	38
<b>V.4. Calcul des paramètres thermodynamique .....</b>	<b>39</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>40</b>

## **Bibliographie**

## **Annexes**

## **Liste des tableaux**

## **Liste des figures**

# Introduction

## **Introduction**

Depuis l'invention des colorants de synthèse en 1856, plusieurs types de colorants sont actuellement disponibles, plus de 700 000 tonnes/an sont fabriqués et utilisés à des fins spécifiques.

Au cours du processus de teinture 15 à 20 % des colorants sont évacués avec les effluents liquides vers les oueds souvent sans aucun traitement préalable. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes.

Comme tous les polluants nocifs, les effluents colorés nécessitent un traitement approprié avant de les déverser dans la nature si l'on veut minimiser les risques de nuisances sur la santé humaine, la faune et la flore.

Dans ce contexte, une large variété de techniques physique, chimique, biologique et de techniques couplées a été développée. On peut citer la décoloration microbienne et fongique, la coagulation, la floculation, l'oxydation chimique et électrochimique, la nanofiltration, l'osmose inverse. Entre autres, l'adsorption s'est révélée efficace, de mise en œuvre facile et peu coûteuse. Cependant, le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de ses propriétés d'adsorption intéressantes mais onéreux et difficile à régénérer. Les recherches sont alors orientées vers l'exploitation de matériaux naturels, de sous-produits et de déchets agricoles et certains déchets industriels en raison de leur abondance et de leurs faibles coûts.

Plusieurs travaux de recherche relatifs à l'utilisation des argiles naturelles ou modifiées en qualité d'adsorbants ont été reportés. Ceux-ci démontrent bien leurs efficacités dans l'élimination de polluants tant organiques que minéraux. L'intérêt accordé aux argiles se justifie par ses qualités de surface spécifique élevée, une capacité d'échange cationique, une large disponibilité et un faible coût.

Afin de tester le rôle de dépollution d'une argile acidifiée, nous avons testé un colorant cationique modèle; le bleu de méthylène. Cette étude expérimentale concerne l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption : pH, température, agitation, concentration initiale de la solution BM, masse d'argile. Les résultats de ces essais ont été exploités dans la représentation des isothermes. Nous avons appliqué quatre modèles : Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich et confronté les courbes théoriques aux points expérimentaux.

Comme nous avons mené une étude cinétique du procédé d'adsorption dans laquelle le modèle pseudo-premier, pseudo-second ordre et de diffusion intra-granulaire ont été testés.

Nous avons aussi déterminé les paramètres thermodynamiques et confirmé le type d'adsorption.

# Chapitre 1

## Les colorants

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large des composés chimiques organiques rencontrés dans notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonne/an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de fabrication [1].

### I.1. Définition

Un colorant textile est un composé organique coloré qui absorbe fortement la lumière dans le domaine du visible (400 à 800 nm) [2] et peut fermement s'attacher à la fibre par une ou plusieurs forces physiques comprenant la liaison hydrogène, de Van Der Waals, ou les forces ioniques ainsi que dans certains cas chimiquement liées par des liaisons covalentes [3].

### I.2. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon plusieurs manières [3] :

- la couleur,
- l'utilisation prévue,
- le non commercial,
- la constitution chimique,
- la base de l'application.

Les plus utilisées sont les classifications selon la structure chimique et la méthode d'utilisation ou d'application.

#### I.2.1 La classification chimique

Dans cette méthode, les colorants sont regroupés selon certains dispositifs structuraux chimiques communs. Suivant cette méthode de classification un colorant textile peut être classé selon son groupement chromophore qui lui confère la couleur ou selon son groupement auxochrome qui permet sa fixation [4]. Le tableau I.1 représente les principaux groupes chromophores et auxochromes.

**Tableau I.1** : principaux chromophores et auxochromes [5]

Croupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

## **I.2.2. Classification selon la méthode d'application**

Les méthodes pour teindre varient avec la structure chimique de la fibre à colorer. Un colorant approprié aux laines ou la soie peut être insuffisant pour le coton.

Les classes des colorants décrites ci-dessous sont les plus importantes selon la méthode d'application.

### **a) Les colorants directs**

Ils contiennent souvent un ou plusieurs groupes azoïques reliant les chromophores aromatiques [3].

Ces colorants sont souvent employés pour teindre la laine, la soie, la rayonne, le coton, le papier, le cuir et le nylon [2, 4].

### **b) Les colorants acides**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelque fibres acrylique modifiées (nylon) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [6].

### **c) Colorants cationiques (ou basiques)**

Les colorants basiques ou cationiques sont des d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie [6].

### **d) Les colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont habituellement des colorants insolubles dans l'eau qui peuvent être chimiquement réduit en présence de la base pour former un dérivé hydrosoluble et sans couleur. Ces colorants sont généralement des indigoïdes (tel que l'indigo) ou des dérivés d'anthraquinone qui s'appliquent à basses températures ( $30^{\circ} \leq T \leq 60^{\circ}$ ) [3].

### **e) Les colorants dispersés**

Les colorants de dispersion sont de petites molécules polaires, habituellement contenant l'anthraquinone ou les groupes azotiques, qui n'ont pas chargé les groupes cationiques ou anioniques dans la structure, ils sont économiquement solubles dans l'eau et doivent être dispersés à l'aide d'un agent tensioactif (phénol, le crésol, ou l'acide benzoïque) dans le bain de teinture.

Ces colorants sont employés pour teindre des fibres thermoplastiques hydrophobes comprenant l'acétate, le tri-acétate, le polyester, les rayonnées d'acétate, le nylon et d'autres fibres synthétiques [2,3].

#### **f) Les colorants mordants**

Cette classe des colorants exige un traitement préparatoire de la fibre avec un matériau mordant engendré pour lier le colorant [2,3].

Les mordants utilisés généralement sont les oxydes de l'aluminium, du cuivre, du fer, de l'étain et du cobalt [3].

Cette classe de colorants est généralement employée pour teindre la laine, la soie, le coton, le papier, l'encre et le cuivre [4].

### **I.3. Toxicité des colorants des rejets industriels**

Les rejets d'effluents chargés en colorants des industries textiles, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, est liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible (toxicité aigue et toxicité chronique). De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto-épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatique, etc.....) ainsi dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganisme, etc....) [7].

Il y a plus de 30 ans, l'industrie des colorants en Europe occidentale a commencé à étudier les propriétés toxicologiques des colorants. Actuellement, des lois et des règlements exigent des fabricants, d'évaluer le potentiel de risque, de chacune de leurs substances [4].

### **I.4. Utilisations et applications des colorants :**

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration de bâtiment, de transport, textile à usage médical ...); des matières plastiques (pigments); pharmaceutique (colorants); des cosmétiques; agroalimentaire (colorants alimentaires); Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles; Dans l'imprimerie (encre, papier).

## **I.5. Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées**

Dans les pays développés les eaux usagées des usines de colorants et de textiles sont traitées par plusieurs techniques d'élimination avant de quitter l'usine [4].

Les principales techniques d'élimination des colorants dans les eaux usagées sont :

### **I.5.1. Le traitement biologique**

C'est la technique la plus utilisée dans le traitement des effluents colorés, elle a été utilisée pendant plus de 150 années. Il y a deux types de traitement biologique, l'aérobique a besoin de l'air (l'oxygène) pour que les bactéries effectuent le processus de dégradation sur la boue activée, tandis que les bactéries anaérobiques fonctionnent en absence d'air [4].

### **I.5.2. Le traitement chimique**

Le traitement chimique de l'effluent avec un agent de floculation est généralement la manière la plus efficace et la plus puissante d'enlever la couleur. Le processus implique l'ajout d'un agent de floculation, tel que les ions ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ou d'aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ), à l'effluent.

L'oxydation chimique est une méthode plus récente de traitement d'effluent, particulièrement les effluents chimiques. Ce procédé emploie des oxydes forts tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le chlore, ou le permanganate de potassium pour forcer la dégradation même de certaines molécules organiques plus résistantes [4].

### **I.5.3. Photo-décomposition de colorant dans les eaux usées :**

La photo-décoloration est l'une des réactions importantes de rayonnement UV sur les molécules de colorants. La lumière UV peut causer divers types de réactions, apportant des changements structurels ou de la transformation de molécules de colorant qui pourraient contribuer considérablement à leur dégradation dans l'environnement et photo-gradation dans la solution. Dans la photo-décomposition sont classées trois techniques principales. La photo-dégradation directe, les processus de photo-oxydation et de photo-réduction. La photo-dégradation directe est un processus dans lequel la dégradation procède par excitation directe du polluant par la lumière UV [8]. La photo-oxydation est un processus d'oxydation axés sur la lumière initiées par des espèces oxydantes actives tels que l'oxygène moléculaire ou les radicaux hydroxyles [9] et la photo-réduction est axée sur la lumière principalement initié par une source d'hydrogène [10].

### **I.5.4. Traitement physique**

Il existe plusieurs techniques physiques pour le traitement des eaux colorées entre autres la filtration sur membrane, l'osmose inverse, l'adsorption, etc....

L'adsorption est la technique la plus largement utilisée dans le traitement des eaux usées industrielles vu sa mise en œuvre facile et peu coûteuse par rapport aux autres techniques.

# Chapitre 2

Généralités sur l'adsorption

## II.1. Définition

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'un atome libre (l'adsorbat) avec une surface (adsorbant). En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules passant à proximité [11].

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané qui se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide [12].

## II.2. Les types d'adsorption

### II.2.1. Adsorption chimique ou chimisorption

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible puisqu'elle produit une monocouche. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mole, la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [1].

### II.2.2. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée (forces de Van der Waals). [13]

L'adsorption peut être physique ou chimique, le tableau suivant montre la différence entre ces deux types :

**Tableau II.1** : principales différences entre les deux types d'adsorption

CRITERE DE COMPARAISON	ADSORPTION PHYSIQUE	ADSORPTION CHIMIQUE
Nature des interactions	Liaisons faibles de Van Der Waal	Liaisons chimiques
Chaleur d'adsorption $ \Delta H_{ads} $	<40 kJ/mole	>40 kJ/mole
Activation du processus	Processus non activé	Processus activé
Cinétique du processus	Spontanée	Appréciable
Réversibilité	Complètement réversible	Souvent irréversible
Spécificité	Non spécifique	Spécifique
Distance d'équilibre Mol-Surface	4 à 6 Å	<3 Å
Nombre de couches adsorbées	Mono- ou polymoléculaire	Monomoléculaire
Température du processus	Basse température	Température élevée

### II.3. Le mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'un des transferts de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [1,14] :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- Interaction d'adsorption du colorant au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

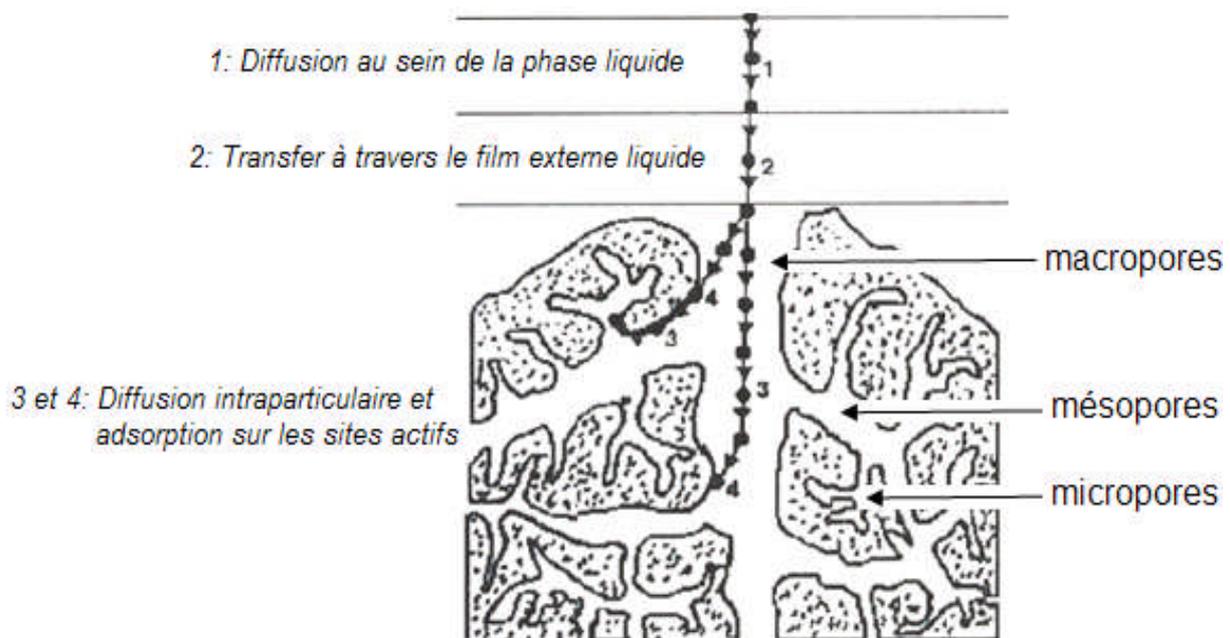


Figure II.1 : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux.

### II.4. Classification des isothermes

Giles et Coll (1974) ont classé les isothermes d'adsorption en phase liquide/solide, en quatre groupes principaux.

#### **II.4.1. Les isothermes de type S**

Elles sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [15,16].

#### **II.4.2. Les isothermes de type L**

Elles sont dites de Langmuir et sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations et l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules du solvant et du soluté, pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [15,16].

#### **II.4.3. Les isothermes de type H**

Elles sont obtenues lorsqu'il y'a affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas par un zéro mais par une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il ya chimisorption du soluté, ou bien un échange d'ion. [15,16]

#### **II.4.4. Les isothermes de type C**

Cette classe est caractérisée par l'adsorption des molécules d'un soluté ayant une grande affinité pour un adsorbant. Elle est rencontrée lorsqu'il ya compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption et lorsque l'adsorption concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant [17].

Dans chaque classe, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut induire une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouches. Pour certaines isothermes, on obtient un maximum d'adsorption (optimum). Ce phénomène pourrait résulter d'une association de soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue. La figure (II.2) représente les classes des isothermes :

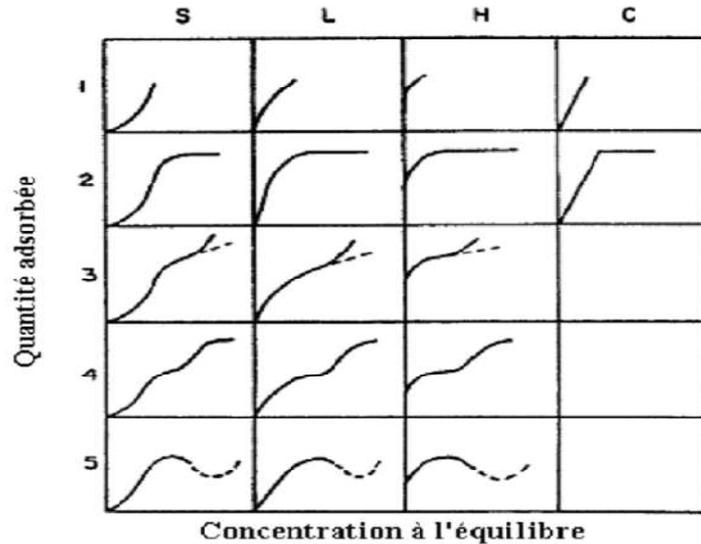


Figure II.2 : Classe des isothermes d'après Gilles et Coll.

## II.5. Les facteurs influents sur l'adsorption

Un grand nombre de paramètres sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, entre autres, on distingue les facteurs liés à:

La nature de l'adsorbant, défini par les caractéristiques principales suivantes [18] :

- Surface spécifique ;
- La densité et la nature du groupe fonctionnel qui se trouve à sa surface ;
- La distribution de la taille des pores ;

La nature de l'adsorbat [19] :

- Sa masse moléculaire ;
- Sa polarité ;
- Sa solubilité ;
- La taille des molécules ;
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques) ;

Les conditions opératoires [20] :

- La concentration en adsorbant et en adsorbat ;
- La température de la solution ;
- Les forces ioniques ;
- Le pH du milieu ;
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- Vitesse d'agitation.

## II.6. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée pouvant comporter plusieurs paramètres.

### II.6.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase gazeuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [21] :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- l'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation II.1

$$q_e = q_{\max} \times \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{II.1})$$

$q_e$  : Quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire (mg/g)

$q_{\max}$  : Quantité maximale adsorbable (mg/g)

$k_L$  : Constante de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )

$C_e$  : Concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

La linéarisation de l'équation nous donnera l'équation II.2

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (\text{II.2})$$

La représentation graphique de  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  nous donnera une droite de pente  $1/q_{\max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/k_L q_{\max}$ .

La constante de Langmuir  $k_L$ , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat par rapport à l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$  défini par Weber et Chakkravorti par la relation suivante [22] :

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (\text{II.3})$$

Si :

- $0 < R_L < 1$  indique que l'adsorption est favorable ;
- $R_L > 1$  l'adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$  adsorption linéaire ;
- $R_L = 0$  adsorption irréversible.

### II.6.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation II.4 [23] :

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{II.4})$$

$k_F$  = Constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ) qui donne une indication sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

$n$  : coefficient de Freundlich qui caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

$k_F$  et  $n$  sont des constantes expérimentales qu'il faut déterminer pour chaque couple (adsorbant / adsorbat) à chaque température, elles sont obtenues graphiquement en traçant  $\text{Log}(q_e)$  en fonction de  $\text{Log}(C_e)$ , équation II.5

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } k_F \quad (\text{II.5})$$

### II.6.3. Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbat dans l'isotherme d'adsorption. En effet à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement avec la couche recouverte [24].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (\text{II.6})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{II.7})$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (\text{II.8})$$

Où ; R : La constante des gaz parfaits ( $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

T : La température absolue (K).

$K_T$  : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

$B_T$  : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite  $q_e = f(\ln C_e)$ .

#### II.6.4. Modèle de Dubnin-Radushkevich

Le modèle de Dubnin-Radushkevich(1947) est souvent utilisé pour estimer la caractéristique de la porosité (il est utilisé pour les surfaces homogènes et hétérogène) et de l'énergie libre apparente d'adsorption [24].

L'équation de Dubnin-Radushkevich (D-R) s'écrit :

$$q_e = q_s \exp(-B_{D-R} \varepsilon^2) \quad (\text{II.9})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$\ln q_e = \ln q_s - B_{D-R} \varepsilon^2 \quad (\text{II.10})$$

$\varepsilon$  est la constante de Polanyi et peut être corrélée par :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{II.11})$$

Où :  $q_s$  : La constante de D-R ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

La constante  $B_{D-R}$  donne l'énergie d'adsorption  $E$  et peut être calculée en utilisant le rapport :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{D-R}}} \quad (\text{II.12})$$

La courbe  $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$  nous permet de déterminer  $q_s$  et  $E$

## II.7. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase liquide et l'adsorbant fixé sur le solide, est atteint avec une cinétique qui dépend non seulement de la vitesse ; à laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant au sein du fluide; mais aussi de l'interaction adsorbant/adsorbant.

Les paramètres cinétiques sont utiles pour la prévision du taux d'adsorption, qui fournit une information pour modéliser le processus. Généralement trois modèles sont utilisés pour l'analyse de la cinétique d'adsorption [1] :

### II.7.1. Modèle de premier ordre

LAGERGREN (1898) a proposé le modèle cinétique du pseudo-premier ordre [25]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (\text{II.13})$$

L'intégration de cette équation nous donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.14})$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbées ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) à l'équilibre et à l'instant  $t$  ;  $k_1$  est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ) dont la valeur est estimée en traçant  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ .

La valeur de  $q_t$  est obtenue par la relation :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{II.15})$$

Avec :

$C_t$  : La concentration résiduelle de la solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) à l'instant  $t$ .

$C_0$  : La concentration initiale de la solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$V$  : Le volume de la solution(L).

$m$  : La quantité d'adsorbant en solution (g).

Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif [26].

### II.7.2. Modèle de second-ordre

L'équation différentielle du modèle d'adsorption du second- ordre est donnée sous forme [26] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.16})$$

Sa forme linéaire s'écrit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.17})$$

$k_2$  : Constante de vitesse du second ordre ( $\text{g.m g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

Notons que  $k_2$  et  $q_e$  sont déterminés en traçant  $\frac{1}{q_e - q_t}$  en fonction de t.

### II.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire exactement le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra-particulaire, décrit par l'équation suivante II.18 [27] :

$$q_t = k_D t^{1/2} + C \quad (\text{II.18})$$

Avec :

$k_D$  : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{g. mg}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ).

$C$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg/g}$ ).

La représentation de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  permet de calculer la constante de vitesse  $k_D$ .

# Chapitre 3

## Les adsorbants

### III.1. Caractéristiques des adsorbants

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes [28] :

- Haute capacité d'adsorption,
- Sélectivité élevée,
- Aptitude à être facilement régénérés,
- Prix peu élevé.

Les capacités d'adsorption particulières élevées des adsorbants sont liées à leur :

- Porosité

La classification de l'UPAC définit trois types de porosité

- Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores.
- Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mésopore.
- Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelée micropores.
  - Surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbant donné.

### III.2. Charbon actif

Le charbon actif est utilisé pour le traitement des eaux usées en raison de sa grande capacité à adsorber différents types de polluants tels que les phénols [29], colorants, pesticides [30], détergents [31]. La capacité d'adsorption élevée des charbons actifs est principalement due à leur très haut degré de porosité associée à une grande surface développée ( $500\text{-}2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), et leur nature chimique qui peut être facilement modifiée par un traitement chimique afin d'augmenter leurs propriétés.

Le charbon actif reste l'adsorbant le plus populaire et le plus largement étudié pour adsorber des substances polluantes. Néanmoins, d'un point de vue économique c'est un adsorbant coûteux, et sa régénération nécessite de le porter à haute température ce qui est nuisible sur un plan environnemental. Les chercheurs ont essayé de trouver des matériaux alternatifs, qui peuvent avoir des propriétés d'adsorption qui ressemble à celles du charbon actif avec un faible coût.

### III.3. Adsorbants alternatifs

#### III.3.1. Les Adsorbants Alternatifs bon marché

Selon Bailey et al. [32], un adsorbant peut être considéré à faible coût s'il nécessite peu de transformations, s'il est abondant dans la nature ou est un sous-produit ou un déchet d'une autre industrie.

De nombreuses tentatives ont été effectuées, dans le domaine de la gestion des déchets et de contrôle de la pollution, pour développer des adsorbants alternatifs moins chers que les charbons actifs. A cet effet, divers matériaux ont été étudiés; ils comprennent à la fois des matériaux naturels, des déchets et des sous-produits générés par de nombreuses industries. Ces matériaux ont été utilisés en tant que tels et parfois après un traitement, et sont connus comme adsorbants bon marché. Ces derniers peuvent être classés de deux façons: soit selon leur origine, soit en fonction de leur nature.

##### a) Déchets agricoles solides

Les déchets agricoles bruts tels que des feuilles, des fibres, des fruits, des graines, les pelures et les déchets des industries forestières comme la sciure, l'écorce, etc... ont été utilisés comme adsorbants [32]. Ces matériaux sont disponibles en grandes quantités et peuvent être de potentiels adsorbants en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques et de leur faible coût.

*Hamdaoui et Coll* [24] ont étudié l'élimination du bleu de méthylène, d'une solution aqueuse (40 mg/L) sur la sciure de cèdre afin d'explorer leur potentiel d'utilisation comme adsorbants à faible coût pour la l'élimination de teinture des eaux usées.

##### b) Déchets ou sous-produits industriels

Les déchets solides industriels tels que les boues, les cendres volantes et les boues rouges sont classés comme matériaux à faible coût en raison de leur coût et de la disponibilité locale et peuvent être utilisés comme adsorbants pour l'élimination des colorants [33,34].

Les cendres volantes de bagasse, déchet de l'industrie sucrière, ont été largement utilisées pour l'adsorption des colorants [35]. La cendre volante possède une surface de  $15,6\text{m}^2/\text{g}$  [36].

Ses propriétés sont extrêmement variables et dépendent fortement de son origine [36]. Wang et al. ont utilisé des cendres volantes pour l'élimination du BM ; la capacité d'adsorption de cendres volantes brutes a été estimée à  $4,47\text{ mg/g}$ .

Les pneus en caoutchouc usagés ont été étudiés par Streat et al. [37] pour la sorption de phénol et de p-chlorophénol. Les déchets de pneus en caoutchouc ont également été utilisés par San Miguel et al. [38] pour l'adsorption de composés organiques comme le phénol, le bleu de méthylène, et les colorants textiles.

Les déchets de papier journal ont également été mis à profit pour la préparation des adsorbants alternatifs. Shimada et al. [39] ont utilisé le papier journal comme précurseur de

charbon actif. Il était mélangé avec 8% de résine phénolique, puis activé physiquement sous atmosphère de CO<sub>2</sub> pour obtenir du charbon actif. Ce dernier possède une bonne surface (1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) et le rendement est de 40%. Compte tenu de sa grande surface, ce produit fonctionne comme un bon adsorbant, comme en témoigne le nombre élevé d'iode (1310 mg.g<sup>-1</sup>) et le nombre bleu de méthylène (326 mg.g<sup>-1</sup>).

### **III.3.2. Matériaux naturels**

Ce sont des matériaux présents dans la nature utilisés tels quels ou avec un traitement mineur.

#### **a) Biologiques**

##### **1. La tourbe**

C'est l'un des matériaux naturels les plus largement étudiés comme adsorbant alternatif par un bon nombre de chercheurs. Poots et al. [40] l'ont utilisé sans aucun prétraitement pour l'adsorption du bleu Telon. Ils ont constaté que la performance de la tourbe était significativement meilleure que celle du bois. La tourbe peut être éliminée par le feu après utilisation, et la chaleur produite peut être utilisée pour la production de la vapeur et le chauffage domestique.

##### **2. La chitine et le chitosane**

La chitine est un biopolymère naturel assez abondant ; il se trouve généralement dans les carapaces de crabes et autres arthropodes et aussi dans les parois cellulaires de certains champignons, tandis que le chitosane ou la glucosamine est un dérivé désacétylé de la chitine et peuvent être synthétisés chimiquement. La chitine et le chitosane sont utilisés comme précurseurs d'adsorbants intéressants, notamment pour l'élimination de métaux.

Figueiredo et al. [41] ont utilisé la chitine de calamars, sépia, etc... pour le traitement des eaux usées de textiles polluées par des colorants.

##### **3. La biomasse**

La biomasse de racines séchées de la jacinthe d'eau [42] (sans prétraitement) est explorée comme adsorbant pour l'élimination du bleu de méthylène et bleu victoria.

Un adsorbant préparé à partir de la biomasse de la fermentation de la pénicilline donne une capacité maximale d'adsorption de Ni (II). Cet adsorbant pourrait être réutilisé pendant au moins 10 cycles sans perdre de sa capacité d'absorption.

### c) Minéraux

#### 1. Alumine et Bauxite

L'alumine est un gel cristallin poreux synthétique, disponible sous forme de granulés de différentes tailles, sa surface peut aller de 200 à 300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. La bauxite est une alumine cristalline poreuse naturelle contenant des oxydes de fer et de la kaolinite en proportions variables, selon son origine. Sa surface spécifique varie de 25 à 250 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

#### 2. Gel de silice

Il est préparé par la coagulation de l'acide silicique colloïdal, ce qui conduit à la formation de granulés poreux et non cristallins de différentes tailles. Sa surface varie de 250 à 900 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

#### 3. Zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants microporeux naturels et sont également préparés par synthèse. Elles montrent des propriétés d'adsorption sélectives, d'échange d'ions [43] et d'adsorption moléculaire [44]. Ce sont des aluminosilicates (assemblage de SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub>) cristallins capables de subir des réactions d'échange réversibles. Les zéolithes naturelles ont de faibles surfaces [45], cependant, la surface apparente de zéolithes synthétiques peut atteindre 700 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

#### 4. Les argiles

Les capacités d'adsorption élevées des argiles résultent d'une charge négative nette sur la structure des minéraux. Cette charge négative attire les espèces chargées positivement. Leurs propriétés de sorption viennent aussi de leur surface spécifique, de leur porosité et de leur capacité d'échange cationique élevée. Le prix des argiles sur le marché est 20 fois moins cher que celui du charbon actif.

Au cours de ces dernières décennies, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation des minéraux argileux tels que la bentonite, la kaolinite et la diatomite pour leur capacité à adsorber non seulement des molécules organiques mais aussi inorganiques. En particulier, les interactions entre les colorants et les particules d'argile ont été largement étudiées.

Al-Ghouti et al. [46] ont montré que le mécanisme d'adsorption du colorant sur la diatomite est de type physique ; il dépend de la taille des particules et du pH du milieu.

La capacité élevée d'élimination de colorants par des matériaux argileux a été démontrée. Ils ont rapporté qu'une capacité d'adsorption de 360,5 mg de colorant/g bentonite a été atteinte. Grâce à sa grande surface, il a été prouvé que la bentonite est un bon adsorbant pour l'élimination de colorants basiques.

Des résultats similaires ont été publiés par Bagane et Guiza [47]. Ils ont constaté que 1 g de bentonite peut absorber 300 mg de bleu basique 9. L'adsorption des colorants sur la kaolinite a également été étudiée. L'adsorption de la kaolinite est d'environ 20 fois supérieure à celle de l'alumine [48].

### III.4. Généralités sur les argiles

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 fines, dont le diamètre des grains est inférieure à deux micromètre ( $d_p < 2\mu\text{m}$ ). 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 [49].

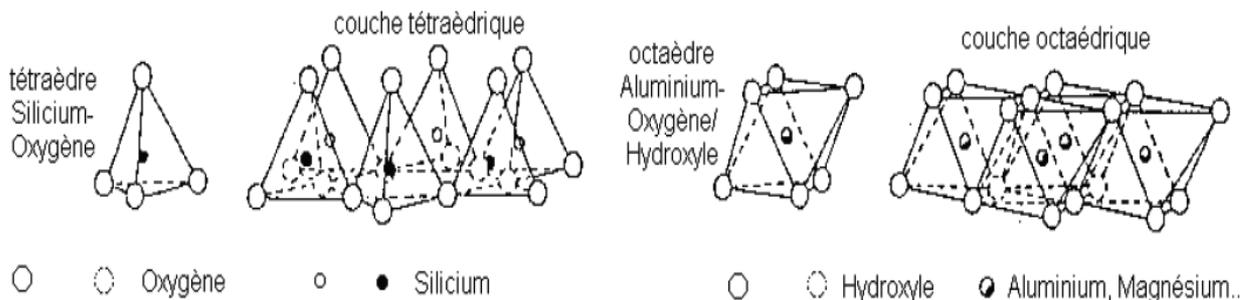
### III.4.1. Structure

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 ya eu un intérêt croissant pour l'utilisation des minéraux argileux telles que la bentonite et la kaolinite, en tant que telle et sous forme activée dans l'adsorption de molécules inorganiques et organiques [50].

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

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou de deux couches de tétraèdre siliceux ( $\text{SiO}_4$ ) et d'une couche d'octaèdre alumineux, ferrifères et magnésiens.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ion et  $\text{OH}^-$ . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ) et tétraédriques  $\text{O}^{2-}$ . Dans les creux de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) 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 [51].



**Figure III.1** : structure des minéraux argileux.

### III.4.2. Propriétés

#### a) Capacité d'échange ionique

L'existence d'une capacité d'échange ionique dans les argiles est due soit : à la présence de substitution de  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  dans la couche octaédrique. Ou aux phénomènes de bordure, par la concentration des déficits de charge du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part. Par hydrolyse des molécules d'eau avec l'apparition de groupe silanole (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction de pH peuvent capter ou libérer des protons [52, 53].

La capacité d'échange cationique (C E C), correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100g d'argile. Elle s'exprime généralement en milli-équivalents pour cent gramme (meq /100g) [54].

#### b) Surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant, elle comprend la surface externe et constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne correspond uniquement à la surface des parois des micropores [55].

#### c) Phénomène de gonflement

L'espace interfoliaire 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 interfoliaires, l'interaction de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires conduit à un écartement des feuillets [56].

#### d) Classification des argiles

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

- **Minéraux de type 1 : 1 ou (T-O)**

Ils sont constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La distance inter feuillets est de l'ordre de  $7\text{\AA}$ . Les principaux représentants de cette famille sont les Kaolinites ( $Si_2$ ) ( $Al_2$ )  $O_5(OH)_4$  et Halloysites [57].

- **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 15Å° selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas [51].

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

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillet T-O-T et de couche octaédrique inters foliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å°. A ce type correspond le groupe du chlorite [5].

**e) 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. [58, 59] Le comportement physique et chimique des argiles a été étudié par plusieurs chercheurs. [60] Le traitement ou la modification des minerais d'argile est classifié en deux catégories (activation physique et activation chimique).

# Chapitre 4

## Matériels et méthodes

## IV.1. Matériel et réactifs

### IV.1.1. Matériel utilisés

*pH-mètre* : Le pH de l'eau distillée a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque JENWA muni d'une électrode en verre.

*Balance* : Les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC de précision  $\pm 0,0001$  g.

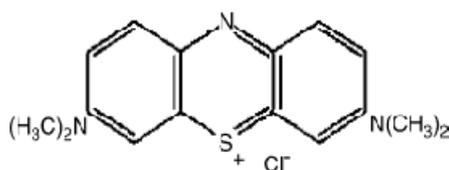
*Centrifugeuse* : La séparation du mélange (colorant, argile) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH.

*Conductimètre* : La conductivité de l'eau distillée a été contrôlée avec un conductimètre à affichage numérique de marque Inolab.

*Plaque chauffante* : Le chauffage et l'agitation des solutions ont été fait sur des plaques chauffantes à agitation Heidolph.

### IV.1.2. Produits chimiques

- Acide chlorhydrique (HCl), pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire égale à 36.5g/mol, de marque (SIGMA-ALDRICH).
- Soude (NaOH), pureté 97%, et de masse molaire égale à 40g/mol, de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).
- Bleu de méthylène,  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , solubilité 1% dans l'eau, (BIOCHEM Chemopharma).



**Figure IV.1** : Formule chimique du bleu de méthylène

- **Tableau IV.1.** : Propriétés de l'argile étudiée

Propriété	Valeurs
taux d'humidité, %	5.9
pH	3.1
densité apparente, kg/m <sup>3</sup>	520
Surface (BET), m <sup>2</sup> /g	185
Perte au feu, %	7

- **Tableau IV.2.** : Composition minéralogique de l'argile

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
74,2%	13,2%	3,1%	1,1%	1,1%	0,5%	0,4%

## IV.2. Méthodes de dosage

- **Spectrophotomètre UV-VIS :**

Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre à mono faisceau de marque UV min-1240 SHIMADZU. Il permet de doser les molécules présentes en solution qui sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 400nm-800nm [66]. L'absorbance (A) de la solution a été calculée à partir de la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon cl = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{IV.1})$$

$\varepsilon$  : Coefficient d'absorbance ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), il dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température ;

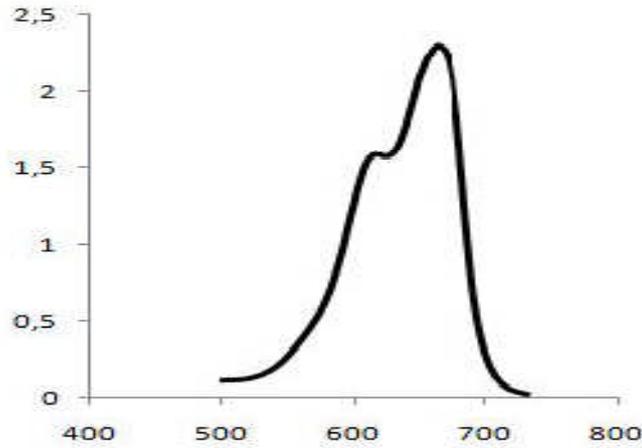
$I_0$  : Intensité du faisceau incident ;

$I$  : Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

## IV.3. Protocole expérimental

Les expériences d'adsorption ont été effectuées à différentes valeurs initiales de pH, de la température, de la concentration en colorant, de la vitesse d'agitation et de la masse d'adsorbant.

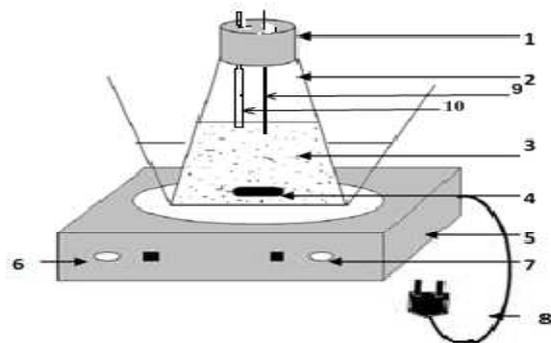
Les expériences de l'adsorption ont été réalisées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un erlenmeyer contenant un volume de 100 mL de solution du colorant bleu de méthylène à concentration voulue. Les prélèvements ont été effectués toutes les 5 min dans les premiers temps puis 10mn, et vers la fin toutes les 15min. La solution colorée a été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 5000 rpm pendant 5 min. L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée en utilisant un spectromètre (UV-Vis) à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ( $\lambda_{\text{max}} = 613\text{nm}$  à pH acide et  $612.5\text{nm}$  à pH basique).



**Figure IV. 2.** Spectre visible du bleu de méthylène étudié (concentration  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).  
La concentration en colorant résiduel dans le mélange réactionnel a été calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage (cf. Annexe A).

Le dispositif expérimental est représenté dans la figure IV.3 :

1. Couvercle
2. Erlenmeyer
3. Solution du colorant
4. Barreau magnétique
5. Agitateur magnétique chauffant
6. Bouton de réglage de la température du chauffage
7. Bouton de réglage de la vitesse d'agitation
8. Alimentation électrique
9. Thermomètre
10. Electrode pH



**Figure IV.3 :** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.

- **Détermination du taux d'élimination du colorant (%)**

Le taux d'élimination a été déterminé par l'équation suivante :

$$\text{taux}\% = \left( \frac{c_0 - c_t}{c_0} \right) \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

$C_0$  : concentration initiale de la solution de colorant ;

$C_t$  : concentration de colorant à l'instant  $t$ .

#### **IV.4. Etude thermodynamique**

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [67] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

L'influence de la température sur l'adsorption du colorant BM par l'argile a été déterminée à partir de  $\ln K_d$  en fonction de l'inverse de la température absolue. Les paramètres thermodynamiques ; la chaleur d'adsorption ( $\Delta H$ ) et l'entropie ( $\Delta S$ ) d'adsorption sont déterminées graphiquement.

Le tracé de  $\ln k_d = f(1/T)$  donne une droite dont la pente permet de calculer l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), et l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) est obtenue à partir de l'axe des ordonnées. Ces deux derniers permettent de calculer l'enthalpie libre d'adsorption ( $\Delta G^\circ$ ) à différentes températures en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (IV.3)$$

Avec :

$\Delta H$  : Variation d'enthalpie (Joule/mole)

$\Delta S$  : Variation d'entropie (Joule/mole K)

$\Delta G$  : Variation d'enthalpie libre (Joule/mole K)

La variation de l'enthalpie libre peut aussi s'exprimer en fonction de la constante  $K_d$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln K_d \quad (IV.4)$$

$K_d$  : La constante du coefficient de distribution qui égale à :

$$K_d = q_e / C_e$$

$q_e$  : Quantité du colorant adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg/g).

Comme :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (IV.5)$$

Alors :

$$K_d = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_e} \right) \cdot \frac{V}{m} \quad (IV.6)$$

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

À l'équilibre  $\Delta G = 0$  donc :

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_d \quad (\text{IV.7})$$

D'autre part :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{IV.8})$$

Par conséquent :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{IV.9})$$

T : Température absolue (K)

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

# Chapitre 5

## Résultats et discussions

## V.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de colorant

Le procédé d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile peut être influencé par divers paramètres à savoir ; le pH, la température, la vitesse d'agitation, la concentration de l'adsorbât et la masse de l'adsorbant.

### V.1.1. Influence de la concentration initiale du BM

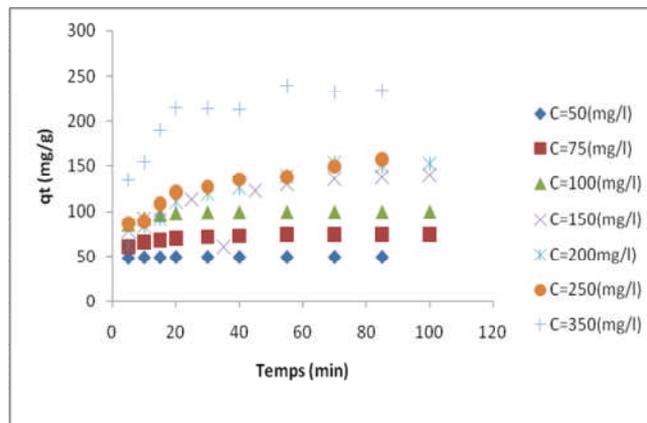
Cette étude est menée afin de déterminer les quantités de BM fixées par l'adsorbât depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre dynamique.

Toutes les conditions opératoires sont conservées constantes, on fait varier uniquement la concentration initiale du BM de 50 à 350 mg/L.

Les conditions sont les suivantes :

- vitesse d'agitation : 500tr/min,
- volume de la solution de colorant : 100mL,
- pH de la solution de colorant : 5,
- masse de l'adsorbant : 0,1g,
- température ambiante.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous:

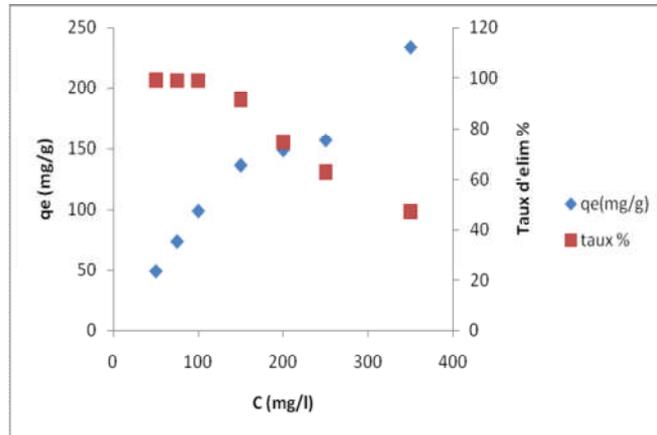


**Figure V.1.** Evolution de la quantité adsorbée de BM par l'argile en fonction de temps de contact ( $m=0,1g$  ;  $pH=5$ ,  $\omega=500tr/min$ ,  $T=20^\circ$ ).

La figure V.1 montre que la quantité du BM adsorbée par unité de masse d'argile augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de BM. Cela est dû à l'accroissement du gradient de concentration qui favorise l'énergie cinétique des molécules du BM de la solution vers l'adsorbant.

Cette figure montre également que le processus d'adsorption est plus rapide au cours des 15 premières minutes. Ceci s'explique par la disponibilité d'un nombre élevé de sites actifs vacants. Après, la vitesse d'adsorption devient lente du fait que les sites libres deviennent moins accessibles.

L'effet de la concentration initiale du BM sur l'adsorption et son taux d'élimination sont donnés sur la Figure V.2.



**Figure V.2 :** Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre ( $m=0,1g$  ;  $pH=5$  ,  $\omega=500tr/min$ ,  $T=20^\circ$ ).

Ainsi, il apparaît que la quantité de BM retenu par l'adsorbant est plus élevée, et le mécanisme d'adsorption est plus efficace, avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, mais le taux d'élimination est important à faible concentration.

En outre, les quantités adsorbées et les taux d'élimination du BM par l'argile à l'équilibre sont donnés à différentes concentrations initiales dans le tableau V.1.

**Tableau V.1. :** Les quantités à l'équilibre et le taux d'adsorption pour différente concentration :

[BM] <sub>i</sub> ; mg/L	50	75	100	150	200	250	350
qe (mg/g)	49,52	74,14	99,45	140,2	149,34	157,31	156,2
Taux %	99,035	98,75	98,91	93,45	74,67	62,92	44,62

L'ensemble de ces résultats indiquent que la concentration initiale en BM a une influence sur la capacité d'adsorption de l'argile.

### V.1.2. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat

Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend de la concentration initiale de colorant. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM à des concentrations initiales différentes est illustré sur la figure V.1. On voit que l'adsorption est rapide au cours de la phase initiale et l'équilibre est atteint en moins de 20 min.

### V.1.3. Influence du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption. Ce paramètre agit sur l'état d'ionisation de l'adsorbant.

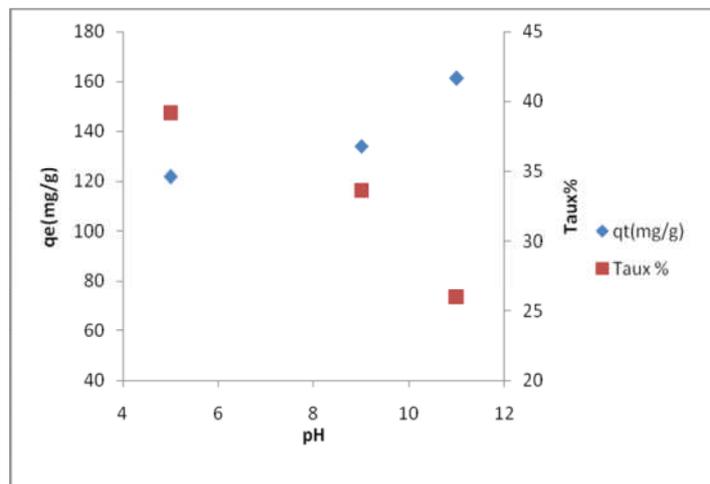
L'étude est réalisée pour des pH de 5, 9, 11. Le pH de la solution (eau- bleu de méthylène) est ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl (0,1N) ou de NaOH (0,1N).

Nous avons gardés constantes les autres conditions expérimentales excepté la concentration du BM, nous l'avons fixé à 200 mg/L. Les résultats sont représentés sur la figure V.3.

La figure V.3 montre que la quantité adsorbée de BM par l'argile est d'autant plus importante pour le pH est basique. Les quantités adsorbées et les taux d'adsorption pour les trois pH étudiés sont les suivants : pH=5 ; 121,58 mg/g, 39,21%, pH=9 ; 134,083mg/g, 33,62% et pH=11 ; 161, 22 mg/g, 26,007%.

Ainsi, il est clair que le procédé d'adsorption dépend du pH de la solution. Le taux d'adsorption diminue quand le pH augmente, le taux maximal est enregistré à pH=5. En solution aqueuse, le BM est sous forme de cationique. Son adsorption sur l'argile dépend essentiellement de la charge superficielle de celle-ci. En effet, elle est influencé par les équilibres acido-basiques des groupements en surface pouvant être neutre et ionisé (silanol :  $Si-O^-$  et aluminol :  $Al-O^-$ ). Cependant, lorsque le milieu est fortement acide une compétition des  $H^+$  avec le BM peut avoir lieu causant ainsi une diminution du taux d'adsorption.

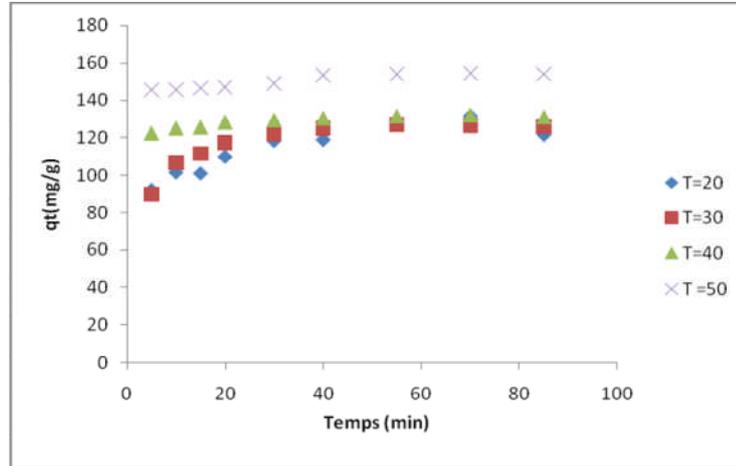
Dans toutes les expériences qui suivent, nous avons fixé le pH à 5.



**Figure V.3 :** Influence du pH sur l'adsorption BM par l'argile (m=0,1g,  $C_0=200\text{mg/L}$ ,  $\omega=500\text{tr/min}$ ,  $T=20^\circ$ ).

#### V.1.4. L'influence de la température

L'influence de la température sur le procédé d'adsorption du colorant est étudiée en maintenant la température à la valeur désirée à l'aide d'un bain-marie. La gamme de température exploitée varie de 20° C à 50°C. Les autres conditions opératoires sont maintenues fixes.



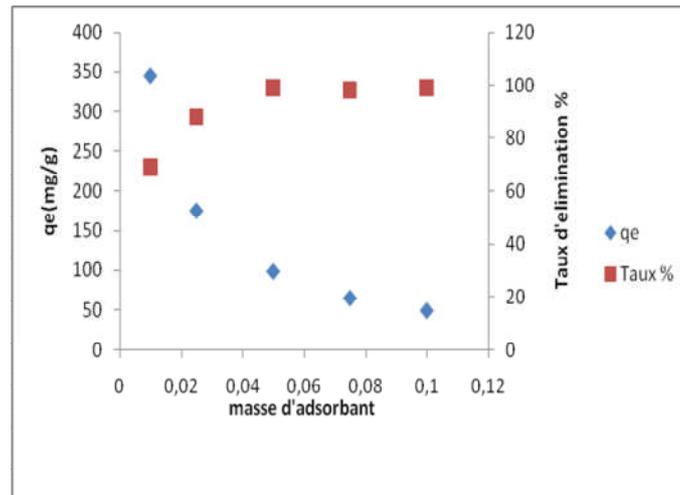
**Figure V.4 :** Influence de la température sur l'adsorption du BM par l'argile ( $C_i=200\text{mg/l}$  ;  $m=0,1\text{g}$  ;  $\text{pH}=5$  et  $w=500\text{tr/min}$ ).

On remarque sur la figure V.4 que la quantité adsorbée varie peu entre 20 et 40 °C puis croît de manière considérable. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente de 121,58 mg/g à 153,9 mg/g à 20°C et 50°C respectivement. L'augmentation de la température favorise l'accroissement de la vitesse de la diffusion des molécules du BM vers la couche limite externe et minimise le phénomène de résistance au transfert de matière.

#### V.1.5. Influence de la masse d'adsorbants

L'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée, à été étudiée par la mise en contact des solutions de colorant (BM) à une concentration initiale de 50 mg/L avec des masses variables d'adsorbant : 0,01 ; 0,025 ; 0,05 ; 0,075 et 0,1 g. La vitesse d'agitation a été maintenue à 500 tr/min et le temps d'équilibre est de 85 minutes.

Les résultats de cette analyse sont représentés sur la figure V.5.



**Figure V.5. :** Evolution de la quantité et du taux d'adsorption en fonction de la masse d'argile ( $C_i=200$  mg/L ; pH=5 ; T=20°C et w=500 tr/min).

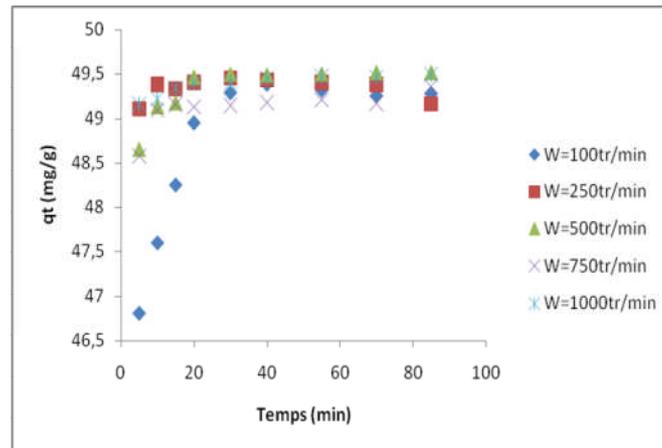
Nous remarquons sur la figure V.5 que l'augmentation de la masse de l'adsorbant a pour effet d'améliorer le taux d'élimination du BM, masse accrue d'adsorbant implique une plus grande surface d'argile et, par conséquent, un plus grand nombre de sites actifs possibles. Mais pour la quantité d'adsorption diminue avec l'ajout d'adsorbant. Ce comportement peut être expliqué :

- Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement;
- Une grande quantité d'adsorbant peut créer des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [68].

#### V.1.5. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus d'adsorption. L'agitation a pour rôle d'homogénéiser la suspension et d'accélérer la diffusion des particules de la solution vers la phase solide.

Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale, puisque c'est un paramètre lié directement à la consommation énergétique (prix de revient de l'expérience), et qui agit sur le taux d'élimination, nous avons testé les vitesses de rotation de 100, 250, 500, 750 et 1000 rpm. Nous avons gardé les autres conditions opératoires constantes. Les résultats sont représentés sur la figure suivante :



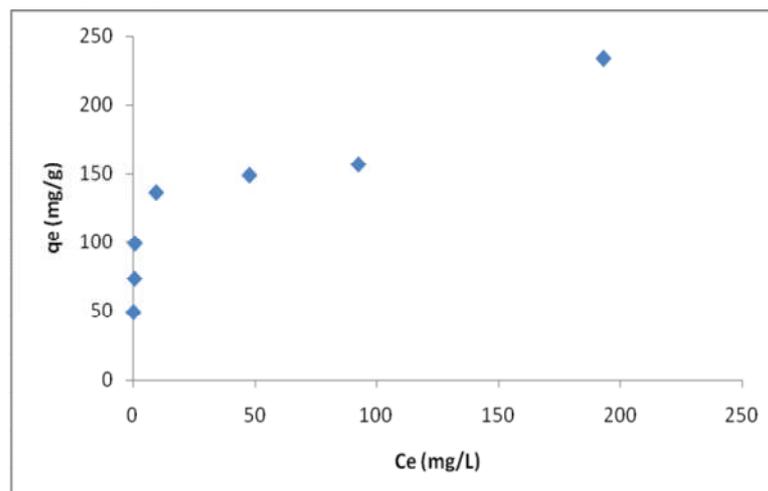
**Figure V.6 :** Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de BM sur l'argile ( $m=0,1\text{ g}$  ;  $C_i=50\text{mg/l}$ ,  $\text{pH}=5$  et  $T=20^\circ\text{C}$ ).

Les résultats de la figure V.6, montrent qu'au fur et à mesure que la vitesse d'agitation augmente, la capacité d'adsorption augmente. Mais au delà de 250 tr/min la capacité d'adsorption varie peu. Donc, la vitesse d'agitation optimale est 250 tr/min ; suffisante pour favoriser le contact entre les particules d'argile et les molécules de colorant et suffisamment faible pour ne pas briser les forces d'adsorption.

## V.2. Isothermes d'adsorption

### V.2.1. Type d'isotherme

L'isotherme d'adsorption a été réalisée en représentant la quantité de colorant à l'équilibre en fonction de la concentration équivalente de la solution à  $\text{pH}=5$  et à une température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ).



**Figure V.7 :** Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile.

L'isotherme d'adsorption obtenue dans ce cas est représentée sur la figure V.7, il est comparé aux modèles des isothermes d'adsorption de la classification de Giles et al [15, 16,17].

On observe que l'isotherme d'adsorption de la quantité du colorant augmente plus au moins rapidement pour des faibles concentrations en solution, puis se stabilise pour atteindre un palier qui correspond à une saturation des sites d'adsorption. C'est une isotherme de type L ; il indique une adsorption en monocouche et une faible compétition entre le BM et les molécules de solvant.

### V.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

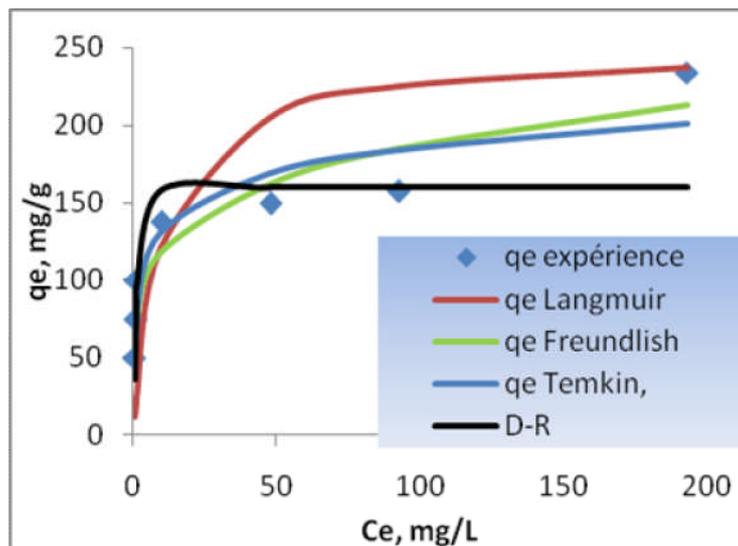
Pour décrire l'isotherme d'adsorption du BM sur l'argile, nous avons étudié les isothermes qu'on a citées dans la partie théorique. Les constantes des isothermes et les erreurs relatives moyennes (ARE) sont présentées dans le tableau V.2.

La modélisation des isothermes d'adsorption du colorant sur l'argile par le modèle de Langmuir, a été réalisée avec la forme linéarisée  $C_e/q_e = f(C_e)$ .

Les valeurs des modèles des isothermes regroupées dans le tableau V.4, montrent que le modèle de Langmuir présente un bon coefficient de corrélation ( $R= 0,915$ ) mais l'erreur est très élevée, elle est de 45,72%.

Le facteur de séparation  $R_L$  varie de 0,174 à 0,30, ce qui indique que l'adsorption est favorable. On note que l'adsorption est plus favorable à des concentrations faibles de BM vu les valeurs de  $R_L$  qui diminuent quand la concentration de BM augmente.

Les résultats de l'essai de modélisation des isothermes d'adsorption du BM par l'argile, selon le modèle de Freundlich, sont représentés sur la (figure 4 dans l'Annexe B).



**Figure V. 8 :** Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du BM sur l'argile avec celle obtenue expérimentalement.

**Tableau V.2** : représentation des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés.

Modèle	Paramètres	Les valeurs
<b>Langmuir</b>	$R^2$	0,951
	$q_{\max}$ (mg/g)	250
	$K_L$ (L/g)	0,095
	$R_L$ (L/mg)	0,174 - 0,3
	ARE (%)	45,72
<b>Freundlich</b>	$R^2$	0,873
	$K_F$ (L/mg)	74,89
	$n_f$	5,0251
	ARE(%)	14,66
<b>Temkin</b>	$K_T$	3,3
	$RT/b$	23,49
	$R^2$	0,88
	ARE (%)	13,18
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$B_{D-R}$	$2 \cdot 10^{-7}$
	$\ln q_s$	5,072
	$E$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	1,581
	$R^2$	0,854
	ARE(%)	14,40

Les valeurs numériques de  $K_f$  et de  $1/n$  calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, sont données dans le tableau IV.2. La valeur numérique de  $n$  comprise entre 1 et 10 indique que l'adsorption du BM sur l'argile est favorable.

Le modèle de Temkin à un coefficient de corrélation  $R^2= 0,88$  et une erreur relative moyenne de 13,18%.

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est aussi proche du précédent; le coefficient de corrélation  $R^2= 0,84$  et l'erreur relative moyenne est de 14,40%. L'énergie d'activation  $E_a$  est inférieure à 20 kJ ( $1,58 < 20$  kJ), ce qui est caractérisé la physisorption [69].

La figure V.11 représente les courbes théoriques des quatre modèles étudiés superposées sur les points expérimentaux. Nous remarquons que les courbes théoriques des modèles de Freundlich ( $R^2=0,87$  ; ARE= 14,66%), de Temkin ( $R^2=0,88$ ; ARE= 13,18%) et de Dubinin-Radushkevich ( $R^2=0,873$  ; ARE= 14,40%), sont les plus proches.

Par conséquent, le procédé d'adsorption du BM sur l'argile est mieux représenté par ces trois derniers modèles.

### V.3. Les modèles cinétiques

Trois modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption : le premier ordre, le second ordre et la diffusion intra-particulaire.

#### V.3.1. Cinétique de premier ordre

La cinétique d'adsorption de premier ordre est réalisée par le tracé de la courbe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau V.3 :** les paramètres de la cinétique de pseudo-premier ordre

Co (mg/L)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$K_1$	ARE(%)	$R^2$
50	49,517	1,6181	0,125	97,1	0,833
75	74,07	16,533	0,0634	82,5	0,986
100	99,37	12,515	0,084	89,6	0,965
150	137,211	108,635	0,046	32,0	0,85
200	152,763	130,843	0,05	23,0	0,897
250	157,315	81,125	0,031	64,2	0,95
350	233,842	126,090	0,066	53,8	0,85

D'après les résultats du tableau V.3, nous remarquons que le modèle pseudo premier ordre n'est pas adapté pour la cinétique de cette adsorption compte tenu des faibles valeurs des coefficients de corrélation et des valeurs importantes des moyenne des erreurs relatives (ARE).

#### V.3.2. Cinétique second ordre

Les paramètres de la cinétique d'adsorption du second ordre sont déterminés partir de la représentation linéaire de  $t/q_t$  en fonction du temps. Les valeurs des paramètres sont regroupées dans le tableau V.4 :

**Tableau V.4 :** Les valeurs des paramètres du modèle cinétique pseudo-second ordre

$C_i$ (mg/L)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$K_2$	ARE	$R^2$
50	49,517	49,504	0,255	0,162	1
75	74,152	75,187	0,0091	0,715	1
100	99,458	100	0,0156	1,0196	1
150	140,19	156,25	0,0005	12,474	0,946
200	151,973	169,491	0,00052	4,79	0,996
250	157,315	166,66	0,00075	5,38	0,994
350	233,842	250	0,00085	3,6	0,998

On remarque que les coefficients de corrélation sont très proches de 1. De même les valeurs des capacités d'adsorption calculées ( $q_{e,cal}$ ) à partir du modèle du pseudo second-ordre sont voisines des valeurs expérimentales ( $q_{e,exp}$ ) et les erreurs relatives sont faibles. Par conséquent, nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption de BM sur l'argile suit le modèle de pseudo-second ordre.

D'après le modèle on peut conclure que le procédé d'adsorption est type chimique, mais pour avoir une meilleure appréciation nous avons tracé la courbe  $\ln K_2 = f(1/T)$ .

On calcule  $E_a$  à partir de la pente de graphe3 annexe C, selon l'équation V.1 :

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (V.1)$$

l'énergie d'adsorption calculée pour la cinétique de second ordre est de  $38,99 \text{ kJ. mol}^{-1}$ . Cette valeur indique que le processus d'adsorption est de type physique.

### V.3.3. La diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est réalisé par le tracé de la courbe  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$ . Les résultats sont représentés dans le tableau V.5 pour les différentes concentrations.

Si la représentation des  $q_t$  en fonction  $t^{0,5}$  donne une droite qui passe par l'origine, on dit que la diffusion intra-particulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption [70,71].

La figure 4 de l'annexe C, représente deux segments de droite pour chaque concentration. Le premier segment dont la constante de vitesse est plus élevée est relatif à la diffusion externe tandis que le second correspond à la diffusion dans les micropores. Les droites ne passant pas par l'origine, indiquent que la cinétique de diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante ; elle est couplée à la diffusion externe.

**Tableau V.5 :** Les constantes du modèle diffusion intra particulaire

C <sub>i</sub> (mg/l)	q <sub>e</sub> exp (mg/g)	q <sub>e</sub> cal (mg/g)	Kd <sub>1</sub>	b1	R <sup>2</sup>	Kd <sub>2</sub>	b2	ARE	R <sup>2</sup>
50	49,517	49,512	0,337	47,94	0,932	0,01	49,42	0,1	0,847
75	74,068	74,188	4,306	51,24	0,983	0,719	67,56	0,5	0,892
100	99,368	99,595	5,71	73,29	0,963	0,248	97,18	0,5	0,768
150	137,211	137,662	17,18	24,81	0,983	6,429	75,15	2,3	0,932
200	149,342	150,824	20,63	15,72	0,975	8,208	75,15	2,3	0,932
250	157,315	155,307	36,63	45,96	0,881	7,499	86,17	2,6	0,932
350	233,842	236,782	16,1	47,44	0,97	5,378	187,2	2,6	0,657

#### V.4. Calcul des paramètres thermodynamique

L'étude thermodynamique est représenté par le tracé  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ . les valeurs des paramètres thermodynamiques sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau V.6 :** Les paramètres thermodynamique

T (K)	$\Delta G$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ. mol <sup>-1</sup> K <sup>1</sup> )
293	-51,67	0,0880
303	-52,55	0,0880
313	-53,43	0,0880
323	-54,31	0,0880
$\Delta H$ (KJ. mol <sup>-1</sup> )	-25,90	

La valeur négative de  $\Delta H$  (-25,90 kJ. mol<sup>-1</sup>) indique que le processus d'adsorption est exothermique. Les valeurs positives de la variation d'entropie montrent que l'adsorption de BM sur argile est accompagnée par un désordre du milieu (les molécules de colorant adsorbées sur la surface d'argile sont organisées d'une façon aléatoire). La variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  est négative l'adsorption sur l'argile est donc faisable et le processus est spontané [66].

**Conclusion**

## Conclusion

Le but de ce travail est d'étudier l'adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur une argile acidifiée afin de déterminer les points optimaux de quelques paramètres physico-chimiques.

L'étude de l'influence des paramètres physico-chimique (temps de contact, concentration initiale de colorant en solution, pH, masse d'adsorbant, température et vitesse d'agitation) sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile a montré que :

- L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint en moins de 20 minutes de temps de contact adsorbat-adsorbant.
- La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du BM.
- L'adsorption est favorable en milieu acide.
- La vitesse d'agitation n'a pas d'influence sur la capacité d'adsorption au delà vitesse 250 tr/min.
- Le taux d'élimination croît avec l'augmentation de la masse d'argile.

L'isotherme d'adsorption du BM sur l'argile est de type L selon la classification de Gill ; les molécules du BM s'adsorbent en couche mono-moléculaire. Les isothermes de Freundlich, Temkin et D-R sont comparables. Ils simulent le procédé d'adsorption du BM sur l'argile mieux que le modèle de Langmuir.

L'adsorption du BM suit une cinétique second ordre et la diffusion intra-granulaire n'est pas la seule étape limitante.

L'étude thermodynamique montre que l'adsorption du BM sur l'argile est exothermique, la variation d'enthalpie d'adsorption  $\Delta H = -25,90$  kJ/mol montre qu'il s'agit d'une adsorption physique.

D'une façon globale, ces résultats montrent la capacité d'adsorption intéressante de l'argile vis-à-vis du bleu de méthylène. Celle-ci peut jouer un rôle important dans la dépollution des effluents colorés.

# Liste de Figures

# ***LISTE DES FIGURES***

<b><i>Liste des figures.....</i></b>	<b><i>Pages</i></b>
<b>Figure II-1 : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux.....</b>	<b>9</b>
<b>Figure II-2 : Classe des isothermes d'après Gilles et Coll.....</b>	<b>11</b>
<b>Figure III-1 : structure des minéraux argileux.....</b>	<b>22</b>
<b>Figure IV-1 : Formule chimique du bleu de méthylène.....</b>	<b>25</b>
<b>Figure IV.2 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudié (concentration en colorant 100 mg•L<sup>-1</sup>).....</b>	<b>28</b>
<b>Figure I-3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.....</b>	<b>29</b>
<b>Figure V.1 : Spectre DRX l'argile pendant 10min.....</b>	<b>31</b>
<b>Figure V.2. : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par l'échantillon d'argile.....</b>	<b>33</b>
<b>Figure V.3. : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77K sur l'argile.....</b>	<b>34</b>
<b>Figure V.4 : Evolution de la quantité adsorbée de MB par l'argile en fonction de temps de contact.....</b>	<b>36</b>
<b>Figure V.5 : Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre .....</b>	<b>37</b>
<b>Figure V.6 : Influence du pH sur l'adsorption BM par l'argile.....</b>	<b>38</b>
<b>Figure V.7 : Influence de la température sur l'adsorption du BM par l'argile.....</b>	<b>39</b>
<b>Figure V. 8 : Evolution de la quantité et du taux d'adsorption en fonction de la masse d'argile.....</b>	<b>39</b>
<b>Figure V.9: influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de BM sur l'argile (m=0,1g ; Ci=50mg/l et pH=5).....</b>	<b>40</b>
<b>Figure V.10 : Isotherme d'adsorption du colorant de bleu de méthylène sur l'argile.....</b>	<b>41</b>
<b>Figure V.11: Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du BM sur l'argile avec celle obtenue expérimentalement.....</b>	<b>42</b>

**liste des tableaux**

# ***LISTE DE TABLEAUX***

<b>Tableau I.1</b> : principaux chromophores et auxochromes.....	3
<b>Tableau II.1</b> : principales différences entre les deux types d'adsorption.....	8
<b>Tableau IV.1</b> Propriétés de l'argile étudiée .....	24
<b>Tableau IV.2</b> Composition minéralogique de l'argile .....	25
<b>Tableau V.3</b> : Les quantités à l'équilibre et le taux d'adsorption pour différentes concentrations .....	37
<b>Tableau V.4</b> : représentation des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés.....	43
<b>Tableau V.5</b> : les paramètres de la cinétique de pseudo-premier ordre.....	44
<b>Tableau V.6</b> : Les valeurs des paramètres du modèle cinétique pseudo-second ordre...	44
<b>Tableau V.7</b> : Les constantes du modèle diffusion intra particulaire.....	45
<b>Tableau V.8</b> : Les paramètres thermodynamique .....	46

# **Bibliographie**

## Bibliographie

- [1] N. Barka, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté», thèse doctorat, Agadir, (2008).
- [2] M. Iqbal, Ministry of Science and Technology (Applied Chemistry) (2008)
- [3] L. Howard. Needles, «Textile fibres, dyes, finishes, and processes », University of California, Davis, Davis California (Mars 1986).
- [4] K. Hunger, « industrial dyes : chemistry, proprieties, applications », Edition : Wiley vch (2003)
- [5] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, Chemosphere 55 (2004)35-43
- [6] A. khenifi , Z. boubarka, F. sekrane, M. kameche, Adsorption 13(2007)149-158.
- [7] R.G. Zepp and D.M. Cline, Environment. Sci. Tech, 11 (1997) 359-366
- [8] A.T. Peters and H.S. Freeman, Blackie Academic and professional, London (1996)
- [9] J.R. Bolton and S.R. Catter, in G.R. Helz, R.G. Zepp and D.G. Crosby, Aquatic and surface photochemistry, ed Lewis Publisher, (1994)467-490
- [10] E. Zawlotzki Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétique », thèse de doctorat, Université de Marne-la – vallée, (2004).
- [11] C.M.Gaetan«contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux» thèse doctorat, université de Neuchatel, décembre 2002.
- [12] TERCHI Smail, «adsorption du Bore en solution aqueuse essai de dépollution» mémoire de magister, université Mentouri Constantine. Département de chimie.
- [13] Site internet [http : //www.inp-toulouse.fr/tice/pdf/00Extrait\\_ adsorption\\_ sechage.pdf](http://www.inp-toulouse.fr/tice/pdf/00Extrait_adsorption_sechage.pdf).
- [14] B.K.Nandi, A. Goswami, M.K Purkait, Journal of Hazadous Materials 161 (2009) 387-395.
- [15] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. Chemosphere, 58(2005)1049-1070.
- [16] Boudrahem F « Contribution à l'étude de l'adsorption des ions pb (+II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé », thèse de magistère, université de Bejaïa, Algérie. (2006).
- [17] F. Rouesac, A. Rouesac, «Analyse chimique, méthode et technique instrumentales modernes », édition Dunod, Paris (2000).

- [18] A. Talidi, «Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée», Thèse de doctorat, Université Mohamed V-Agdal Rabat (2006).
- [19] I.I. Salam, T. J. Bandoz, *Journal of colloid and interface Science* 264(2005)37-312.
- [20] M. Bagane, «Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption», *Annal de Chimie Paris* (2000).
- [21] R. Baccara et al, *Journal of Hazardous Materials* 162(2009) 1522-1529.
- [22] F. Rouesac, A. Rouesac, «Analyse chimique, méthode et technique instrumentales modernes », édition Dunod, Paris (2000).
- [23] C.E. Chitour, «Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger (1979).
- [24] O. Hamdaoui, *J. Hazard. Materials*. B135 (2006) 264–273.
- [25] W. Rudzinski, A. William. Steele, G. Zgrablich, «Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous solid Surfaces», Publisher : Elsevier Science et Technology Books (1997).
- [26] V. Fierro Torné-Fernández, A. Celzard, *Microporous and mesoporous Materials* (101), p 419-431, 2007.
- [27] W. T. Tsai, Y. M. Chang, C. W. Lai, C. C. Lo, *Applied clay Science* 29(2005)149-154.
- [28] N. Yahyaoui «Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif», mémoire de magister, université Mouloud Maamri Tizi ouzou, département de chimie, 2012.
- [29] Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., and Ahmad, M.N.A; *Sep. Sci. Technol.*, 36, (2001) 91.
- [30] Hu, J., Aizawa, T., Ookubo, Y., Morita, T., and Magara, Y; *Water Res.*, 32, (1998) 2593.
- [31] Lalezary, S., Pirbazari, M., and McGuire, M.J; *J. Am. Water Works Assoc.*, 78, (1986) 76.
- [32] Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, M., Adrian, D.D., *Water Res.* 33, (1999) 2469–2479.
- [33] O. Gulnaz, A. Kaya, F. Matyar, B. Arikan, *J. Hazard. Mater.* B108 (2004) 183–188.
- [34] M. Otero, F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, A. Moran, *Biochem. Eng. J.* 15 (2003) 59–68.
- [35] S. Wang, Y. Boyjoo, A.A. Choueib, *Chemosphere* 60 (2005) 1401–1407.
- [36] V.K. Gupta, D. Mohan, S. Sharma, M. Sharma, *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 2097–2113.
- [37] Streat, M., Patrick, J.W., and Comporro Perez, M.J.; *Water Res.*, 29 (1995), 467.
- [38] San Miguel, G., Fowler, G.D., and Sollars, C.J.; *Sep. Sci. Technol.*, 37 (2002), 663.

- [39] Shimada M., Hamabe H., Iida T., Kawarada K. and Okayama T; « J. Porous Mat », 6, (1999), 191.
- [40] Poots, V.J.P., McKay, G., and Healy, J.J; «Water Res », 10, (1976) 1061.
- [41] Figueiredo, S.A., Loureiro, J.M., and Boaventura, R.A; «Water Res. », 39, (2005), 4142.
- [42] Low, K.S., Lee, C.K., and Tan, K.K, « Bioresour». Technol. 52, (1995), 79.
- [43] Adebajo, M.O., Frost R.L., Klopogge J.T., Carmody, O., and Kokot, S.; « J.Porous Mater », 10, (2003), 159.
- [44] Caputo, D., and Pepe, F.; « Microporous Mesoporous Mater», 105(3), (2007)222.
- [45] Auerbach, S.M., Carrado, K.A., and Dutta, P.K,« Hanok of zeolite science and technology». New York: Marcel Dekker, (2003).
- [46] M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, J. Environ. Manage. 69 (2003) 229–238.
- [47] M. Bagane, S. Guiza, Removal of a dye from textile effluents by adsorption, Ann. Chim. 25 (2000) 615–626.
- [48] Harris, R.G., Wells, J.D, Johnson, B.B., Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces. Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 180 (2001) 131–140.
- [49] S.Guiza, M. Bagane, « processus de transport de matière interne au cours de l'adsorption du bleu de méthylène sur argile naturelle », Ecole nationale d'ingénieurs de Gabès, Tunisie, (Janvier 2012).
- [50] AMIROUCHE LEILA, « Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc(II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiation micro-ondes ». Mémoire de Magister, Université MOULOD MAMMERI de TIZI-OUZOU. Département de chimie
- [51] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, « Minéralogie des argiles » Tome1, Edition Masson(1982).
- [52] R. Gleaser, « Complexes organo-argilleux et rôle des cations échangeables », Thèse de doctorat, Université Paris VI(1953)
- [53] H. Chamayou, JP. Legros, « Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol ». Agence de coopération culturelle et technique. Presses universitaires de France (1989)68-70.
- [54] J. Reungoat, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et l'oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriel », Thèse doctorat, Université de Toulouse (2007)
- [55] J. Wakim, « Influence des solutions aqueuse sur le comportement mécanique des roches argileuses », Thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des mines de paris.France, (2005)

- [56] BAZIZ MRIEN, « synthèse et caractérisation de nanocomposites polyaniline-sépiolite », Mémoire de magister, Université MOHAMMED BOUDIAF d'oran. Faculté des sciences (2010)
- [57] MARTY Nicolas, « 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)
- [58] F. R. Valenzuela-Diaz, P. Souza-Santos, Quim. Nova. 24 (2001)263-268
- [59] H. Babaki, A. Salem, A. Jafarizad, « Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid », Mater. Chem. Phys. 108 (2008)
- [60] I. C. Bourg, « Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets : transport diffusif des traceurs ionique ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ) 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)
- [61] M. Dani, A. Meunier, M. Zahraoui, D. Beaufort, M. Elwartiti, C. Fontaine, B. Boukili, B. ElMahi, Clay and Clay Mineral, 53 (2005) 250-267
- [62] S. Paumier, « facteur determinant l'organisation et la rhéologie du systeme argile –eau pour des suspensions de smectites », Thèse doctorat, Université de poitiers (2007)
- [63] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, « Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico chimiques » Tome II, Edition Masson, Paris, 1982.
- [64] A. Bouchet, A. Meunier, P. Sardini, « Minéraux argileux », Edition Eyrolles, 2000.
- [65] Vincent Rocher, «Synthèse et caractérisation des billes d'alginate magnétique pour l'élimination de polluants organiques dans les effluent par séparation magnétique», Thèse doctorat, Université de Pierre Marie curie (2008).
- [66] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, « Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin », Université de Tlemcen(2009).
- [67] K. Asmaa Bennani, M. Badia, M. Hachkar, M. Bakasse , A. Yaacoubi, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 23, n° 4, p. 375-388 (2010).
- [68] Y. Seki, K. Yurdaoç, Adsorption, (98), P89-100 (2006).
- [69] B.K. Nandi, A. Goswami, M. K. Purkait, Journal of Hazardous Materials 161(2009) 387-395
- [70] N. Fradin, « Argile », Editions scientifiques GB, Neuil, (2003).
- [71] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 71 (2003) 751.

# Annexes

A partir d'une solution mère de 100mg/l en BM, on prépare des étalons à des concentrations connues (5mg/l, 10mg/l, 15mg/l, 20mg/l, 25mg/l, 30mg/l) par une dilution successive. Les absorbances de ces solutions sont obtenues à  $\lambda_{\max}$  (613nm pour pH acide et 612,5 pour les pH basique) qu'on détermine à partir de la solution mère, à l'aide d'un spectrophotomètre.

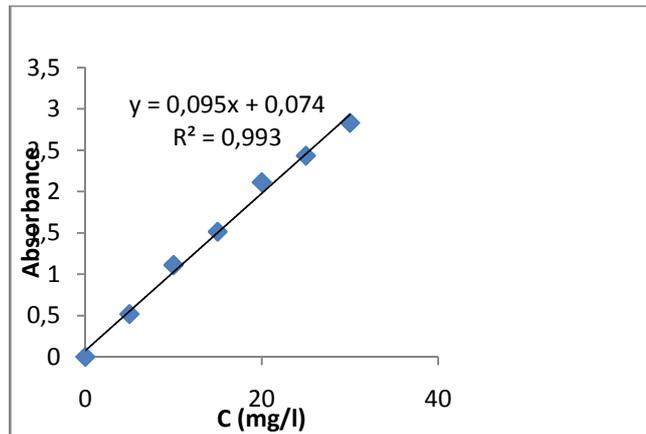


Figure 1 : courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à pH acide (pH=5).

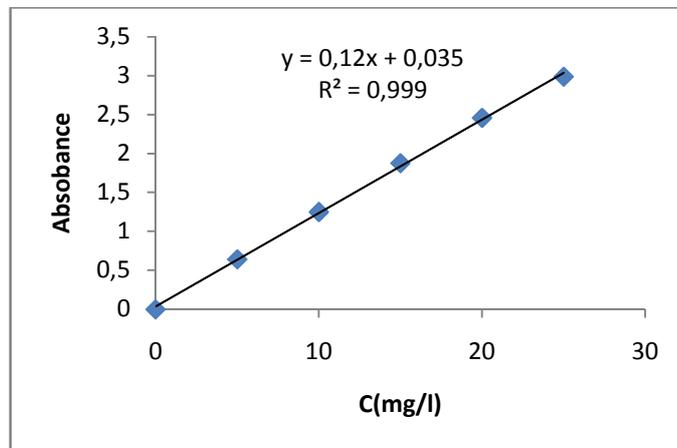
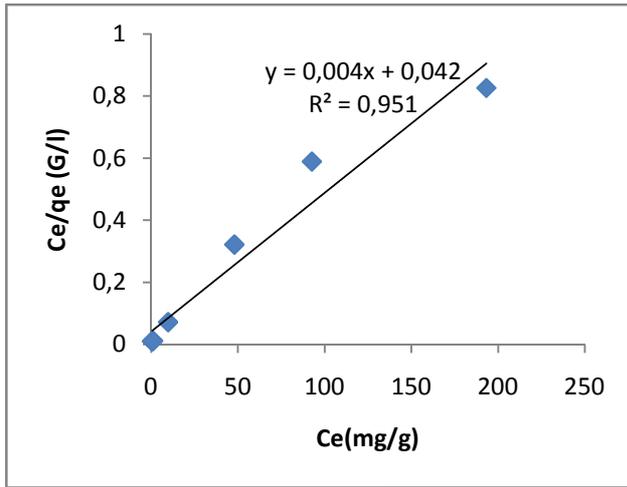
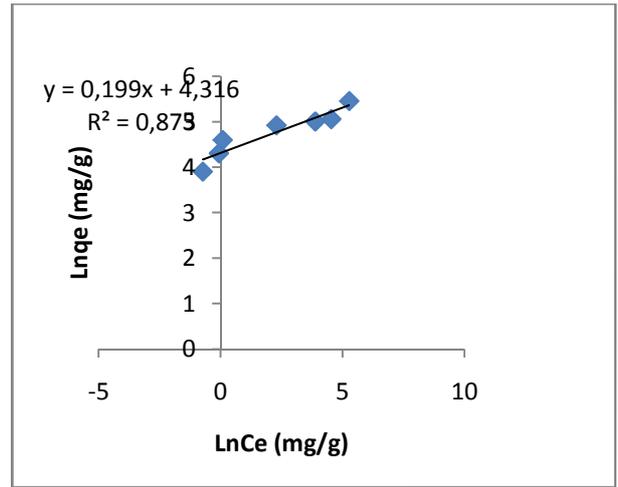


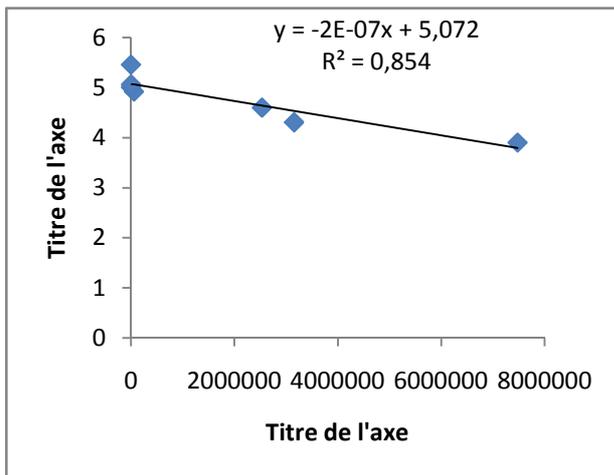
Figure 2 : courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à pH basique (pH=9).



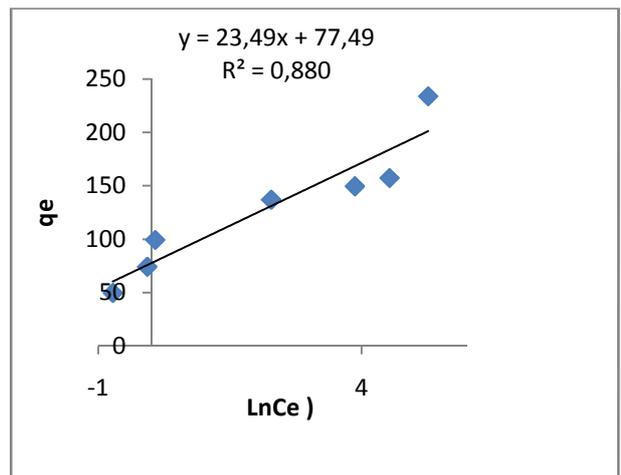
**Figure 1 :** Modélisation des résultats expérimentaux du modèle de Langmuir.



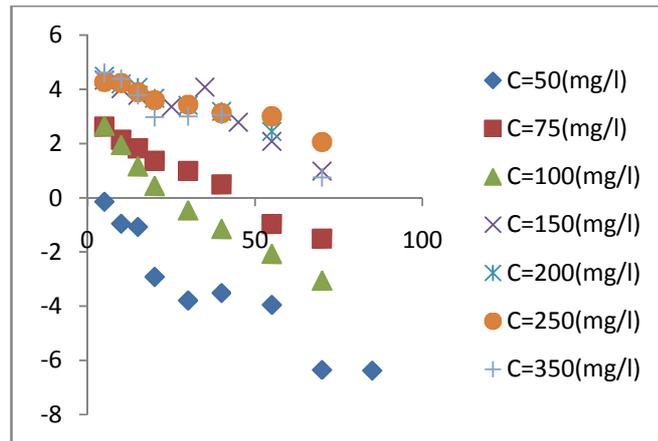
**Figure 2 :** Modélisation des résultats expérimentaux du modèle de Freundlich.



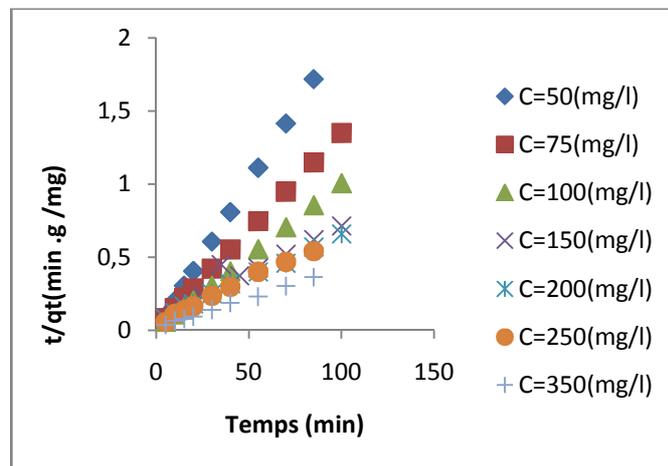
**Figure 3 :** Modélisation des résultats expérimentales du modèle Dubinin-Radushkevich.



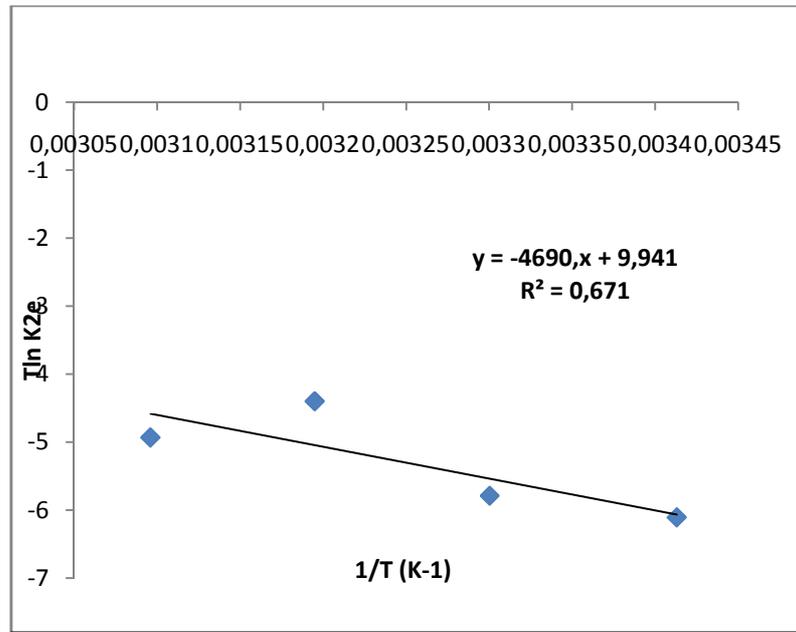
**La figure 4 :** Modélisation des résultats expérimentales du modèle du Temkin



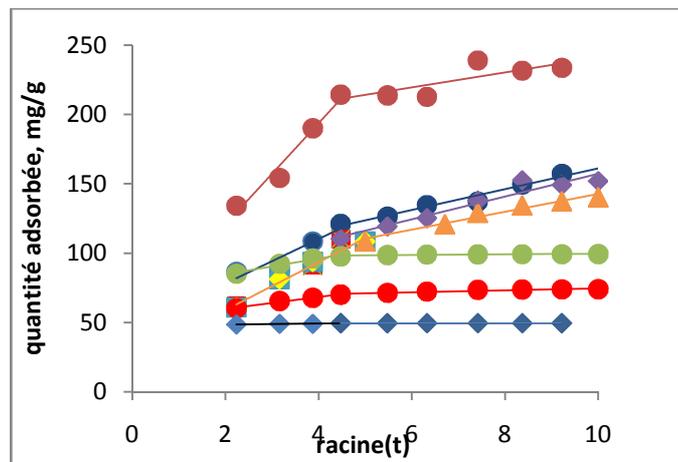
**Figure 1 :** Représentation du modèle cinétique ‘pseudo-premier ordre’ pour l’adsorption du BM sur l’argile ( $m=0,1g$  ;  $pH= 5$  et à  $T=20^{\circ}C$ ).



**Figure 2 :** Représentation du modèle cinétique ‘pseudo-second ordre’ pour l’adsorption du BM sur l’argile ( $m=0,1g$  ;  $pH= 5$  et à  $T=20^{\circ}C$ ).



**Figure 3 :**



**Figure 4 :** Représentation graphique de modèle «diffusion intra-particulaire » pour les différentes Concentrations à T=20°C.

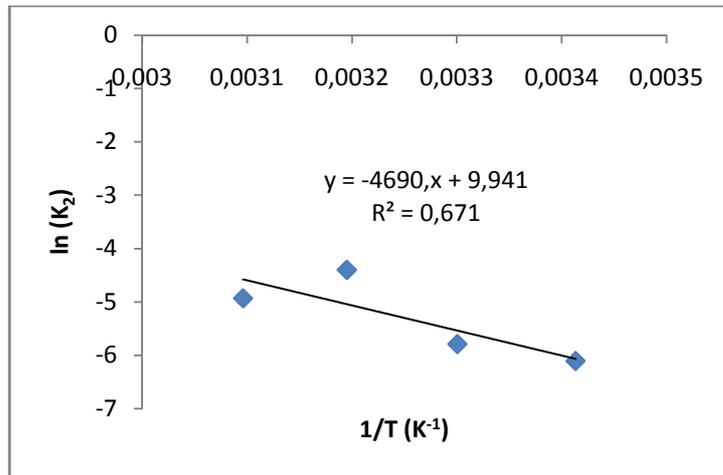


Figure 1: courbe d'Arrhenius  $\ln K_2$  en fonction de  $1/T$

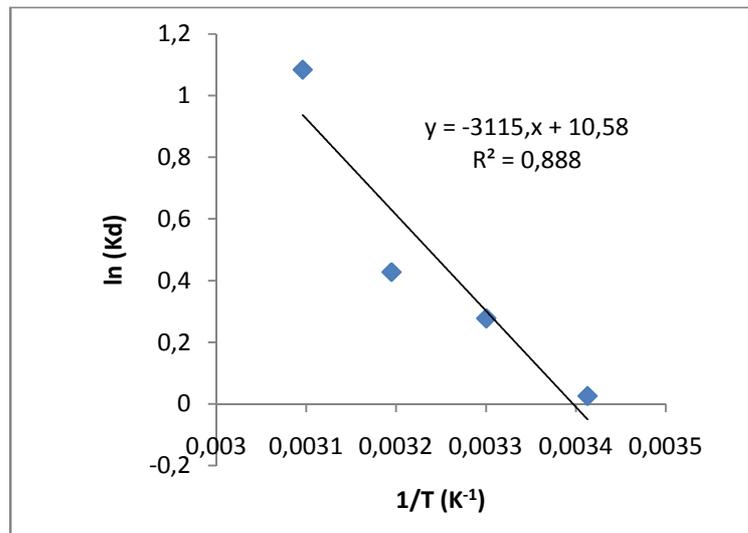


Figure 2 :  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$