

# Mémoire

Présenté par

**ZOUATINI Bilal**  
**OUCHENE Ali**

Pour l'obtention du diplôme de

## MASTER

**Filière :** Génie des Procédés

**Spécialité :** Génie Chimique

Synthèses des composites Alginate /Bentonite  
comme adsorbants de bleu de méthylène :  
Caractérisation et Modélisation

Déposé le 30 /10/ 2021

**Devant le jury :**

IGUI Kahina	MCA	Institut de Technologie Univ Bouira	Président
MARRAKCHI Akila	MCB	Institut de Technologie Univ Bouira	Examinatrice
DAIRI Nassima	MAA	Institut de Technologie Univ Bouira	Examinatrice
BENHOURIA Assia	MCB	Institut de Technologie Univ Bouira	Promotrice

**Année Universitaire : 2020/2021**

## **Remerciement**

*Tous d'abord nous remercions ALLAH pour nous avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail.*

*Merci aussi à Madame BENHOURIA Assia d'avoir accepté de diriger ce travail et de investi dans le suivi scientifique ainsi que dans la rédaction du manuscrit.*

*Nous remercions à tous les membres du jury qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce travail.*

# ***Dédicace***

***A***

*La femme qui m'a fait un homme*

***MAMA***

***A. Ouchene***

---

# ***Dédicace***

*Au meilleur des pères*

*A ma très chère maman*

*Qu'ils trouvent en moi la source de leur  
fierté*

*A qui je dois tout*

*A mes Amis*

*A tous ceux qui me sont chers*

***B.ZOUATINI***

---

# Sommaire

**Liste d'abréviations**

**Liste des tableaux**

**Liste des figures**

**Introduction générale**

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

I.1	Généralités sur les colorants .....	2
I.1.1	Introduction .....	2
I.1.2	Classification .....	2
I.2	Utilisation des colorants .....	4
I.3	Méthode de traitement .....	5
I.3.1	Méthodes physiques .....	5
I.3.2	Méthodes chimiques .....	5
I.3.3	Méthodes biologiques .....	6
I.4	Généralités sur les adsorbants .....	6
I.4.1	Les argiles .....	6
I.4.2	Charbon actif .....	8
I.4.3	Alginates .....	8
I.5	Mécanismes et cinétique d'adsorption .....	9
I.5.1	Généralités .....	9
I.5.2	Facteurs influençant le processus d'adsorption .....	9

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

II.1	Synthèse et préparation des formules .....	12
II.1.1	Composition des adsorbants étudiés .....	12
II.1.2	Préparation des billes d'alginate .....	12
II.1.3	Préparation des billes d'alginate/ bentonite .....	13
II.2	Polluant .....	13

II.3	Caractérisation des matériaux .....	14
II.3.1	Détermination du point isoélectrique .....	14
II.3.2	Spectrophotométrie UV Visible .....	14
II.3.3	Spectrophotométrie Infra Rouge .....	15
II.3.4	Etude des effets influençant le rendement d'élimination de BM.....	15
II.3.5	Isothermes d'adsorption.....	17
II.3.6	Les modèles cinétiques .....	18

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

III.1	Caractérisation des matériaux .....	20
III.1.1	Spectrométrie Infra Rouge IR.....	20
III.1.2	Point isoélectrique.....	21
III.1.3	Spectrophotométrie UV-Visible .....	22
III.2	Etude d'adsorption .....	24
III.2.1	Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène.....	24
III.2.2	Etude des isothermes d'adsorption de BM .....	25
III.2.3	Mécanisme d'adsorption.....	27
III.2.4	Effet de la température sur l'adsorption et l'étude thermodynamique.....	29
III.2.5	Effet de pH sur l'adsorption .....	30
	<b>Conclusion .....</b>	<b>33</b>

### **Bibliographie**

## Liste d'abréviations

<b>Symbole</b>	<b>Désignation</b>
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
T	Temps
IRTF	Spectroscopie Infrarouge Transformé de Fourier
BM	Le Bleu de méthylène
A	Alginate
B	Bentonite
L	Litre
ml	Millilitre
CaCl <sub>2</sub>	Chlorure de calcium
Tpm	Tour par minute
Nm	Nanomètre
Ppo	Pseudo-premier-ordre
Pso	Pseudo-second-ordre
Ph	Potentiel hydrogène
G	Gramme
µm	Micromètre
T	Température
Mg	Milligramme

## Liste des tableaux

<b>Tableau II 2.</b> rapports massiques des adsorbants préparés.....	12
<b>Tableau II 3.</b> Caractérisations physico-chimiques du colorants utilisé.....	14
<b>Tableau III 1.</b> Résultats de détermination des points isoélectriques pour chaque composite .....	21
<b>Tableau III 2.</b> La concentration des solutions avant la dilution $C_t$ , la quantité éliminée et le rendement. ....	22
<b>Tableau III 3.</b> Paramètres cinétiques pour l'adsorption BM. ....	25
<b>Tableau III 4.</b> Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de BM le composite 0,5:0,5. ....	26
<b>Tableau III 5.</b> Paramètres de diffusion intraparticulaire et de diffusion de film dans l'adsorption de BM. ....	28
<b>Tableau III 6.</b> Paramètres thermodynamiques. ....	30

## Liste des figures

<b>Figure I. 1.</b> structure chimique des agiles. ....	7
<b>Figure I. 2.</b> Structure et composition de l'alginate : (a) monomères d'acides uroniques, (b) conformation des chaînes et (c) distribution des blocs.....	9
<b>Figure II. 1.</b> Equipement de préparation de mélange .....	12
<b>Figure II. 2.</b> les billes d'alginate avant et après séchage .....	13
<b>Figure II. 3.</b> les billes d'alginate/ Bentonite avant et après séchage.....	13
<b>Figure II. 4.</b> Prélèvements effectués à différents intervalles de temps. ....	16
<b>Figure II. 5.</b> Solutions à différentes valeurs de pH.....	16
<b>Figure III. 1.</b> Spectre Infrarouge des adsorbants préparés.....	20
<b>Figure III. 2.</b> Point isoélectrique des matériaux purs. ....	22
<b>Figure III. 3.</b> Point isoélectrique des composites. ....	22
<b>Figure III. 4.</b> Taux d'élimination des matériaux adsorbants.....	23
<b>Figure III. 5.</b> Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les billes Alginate-Bentonite à 30°C .....	24
<b>Figure III. 6.</b> Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de BM le composite 0,5:0,5. ....	26
<b>Figure III. 7.</b> Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption de la diffusion intraparticulaire .....	27
<b>Figure III. 8.</b> Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption de la diffusion dans le film.....	28
<b>Figure III. 9.</b> Variation de la quantité adsorbée en fonction de température.....	29
<b>Figure III. 10.</b> $\ln(K_e)$ en fonction de $1/T$ . ....	30

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne [1].

Mais à travers ces diverses utilisations, l'eau est souvent polluée. Son rejet en milieu naturel sous forme d'effluents plus ou moins fortement polluée, peut engendrer à court ou à long terme des conséquences graves, tant sur les plans de l'environnement et avoir en sus des répercussions économiques non négligeables.

Lorsqu'on réalise un processus de teinture en industrie, une proportion importante de colorants, souvent utilisée en excès pour améliorer la teinture, est rejetée dans les cours d'eau. Etant difficilement dégradables ils risquent de s'accumuler dans l'environnement ou ils constituent une toxicité non négligeable vis-à-vis des organismes vivants, d'où la nécessité de mettre au point des procédés de dépollution spécifiques afin de protéger notre ressource en eau [2].

L'adsorption est utilisée, en tant que technique de séparation, dans l'élimination des colorants susceptibles d'être présents dans les rejets industriels [3].

Le travail présent consiste à étudier l'adsorption d'un colorant industriel (Bleu de Méthylène) par un adsorbant composé des alginates de sodium et le bentonite, formulé en variant le pourcentage de ses adsorbants afin de déterminer la composition qui donne le meilleur rendement.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les colorants, les adsorbants et les mécanismes d'adsorption.

Le deuxième exposera les matériaux utilisés ainsi que d'analyse et de caractérisation des matériaux à étudier

Le troisième chapitre sera consacré à l'interprétation des résultats obtenus .

# **Chapitre I**

## **Synthèse Bibliographique**

# Chapitre I

## I.1 Généralités sur les colorants

### I.1.1 Introduction

Les matières colorantes sont des composés qui absorbent l'énergie électromagnétique dans le spectre du visible (*380 à 750 nm*). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophore [4].

### I.1.2 Classification

Contrairement à la chimie organique, la terminologie utilisée dans le domaine des colorants ne suit pas de règles strictes. Il est difficile de classer avec précision les colorants organiques. Certains auteurs regroupent ces colorants selon leur composition chimique, en tenant compte des propriétés des chromophores [5].

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application

#### I.1.2.1 Structure chimique

##### a. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ( $-N=N-$ ) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation. Les colorants azoïques comptent plus que 1000 produits et représentent 50% de la production mondiale de colorants.

##### b. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [5].

### **c. Colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [5].

### **d. Colorants xanthines**

Les colorants xanthines, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc [5].

## **I.1.2.2 Classification tinctoriale[6]**

### **a- Colorants directs**

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

### **b- Colorants de cuve**

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

### **c- Colorants réactifs**

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

### **d- Colorants à mordants**

Les colorants à mordants sont caractérisés par la présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

**e- Colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont solubles dans l'eau, car ce sont des sels d'amines organiques. Ils forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres et possèdent une faible résistance à la lumière.

**f- Colorants acides ou anioniques**

Les colorants acides sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils possèdent une affinité élevée aux fibres textiles et ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).

**g- Colorants dispersés**

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

**I.2 Utilisation des colorants**

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, on cite quelques-unes :

- Pigments (Industrie Des Matières Plastiques);
- Encre, Papier (Imprimerie);
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire);
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment);
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques);
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique);
- Carburants et huiles (industrie automobile, ...etc);
- Colorants textiles a usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical, ...etc [7].

## **I.3 Méthode de traitement**

### **I.3.1 Méthodes physiques**

#### **I.3.1.1 Adsorption**

C'est la méthode la plus utilisée dans le traitement des eaux usées, elle est basée sur le contact entre l'effluent et la poudre ou les granules poreux, tels que le charbon actif, l'argile, déchets agricoles et les grignons d'olive.

La capacité de décoloration par adsorption sur charbon actif est maximale pour les colorants cationiques à mordant et les colorants acides, tandis qu'elle est très faible pour les colorants dispersés, directs, réactifs et les pigments [4].

#### **I.3.1.2 Procédés membranaires**

Ces procédés incluent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse. Dans ces procédés passe à travers une membrane semi perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores pour produire un perméat purifié, et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organique [2].

#### **I.3.1.3 Méthode physico-chimique ; coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation – floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visible et séparable (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration, puis évacués. Les coagulants inorganiques tel que confirmer donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

D'importance quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [8].

### **I.3.2 Méthodes chimiques**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des

eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue :

- Les procédés classiques d'oxydation chimique;
- Les procédés d'oxydation avancée;

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter [9].

### **I.3.3 Méthodes biologiques**

Les propriétés d'adsorption peuvent être modifiées aussi par des procédés biologiques, en vue d'augmenter la capacité d'adsorption de ces matériaux. La dégradation du substrat est réalisée par la biomasse microbienne. L'un des procédés de modification biologique employé consiste en une dégradation anaérobie durant 60 jours environ [10].

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr, la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO 5 > 0,5, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DBO 5 /DCO, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées [9].

## **I.4 Généralités sur les adsorbants**

### **I.4.1 Argiles**

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme « Argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4 µm), les

ingénieurs en génie civil s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité, quelle que soit la taille, et enfin les minéralogistes se réfèrent à un minéral caractérisé par sa structure cristallographique [11].

#### I.4.1.1 Structure chimique des argiles[12]

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plupart des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Ces feuillets sont constitués de deux types de couches, octaédrique et tétraédrique, dont les sommets sont occupés par les ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ . Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure. La représentation structurale des minéraux argileux peut être schématisée comme une unité qui associe un feuillet et un espace interfoliaire. Généralement le feuillet est formé par deux types de couches :

- La couche tétraédrique formée par un atome central A, en principe le silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène (figure I-2). Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles. L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å.

- La couche octaédrique est formée par un atome centrale A, souvent l'aluminium, entouré par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (figure I-13). Chaque octaédrique est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arrêts entre eux.

L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å.

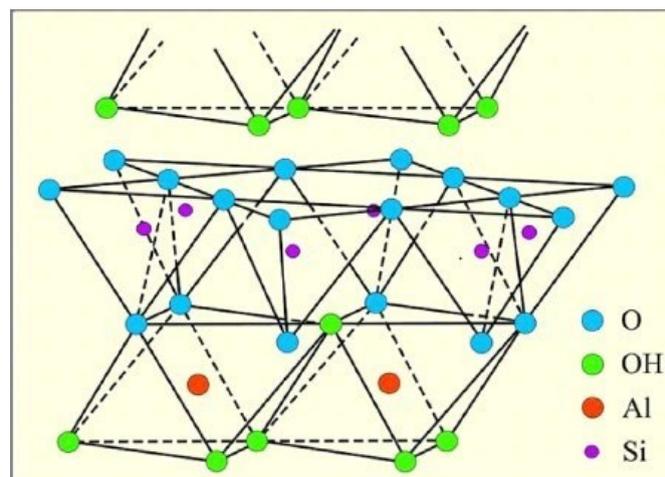


Figure I. 1. Structure chimique des argiles.

## **I.4.2 Charbon actif**

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [9].

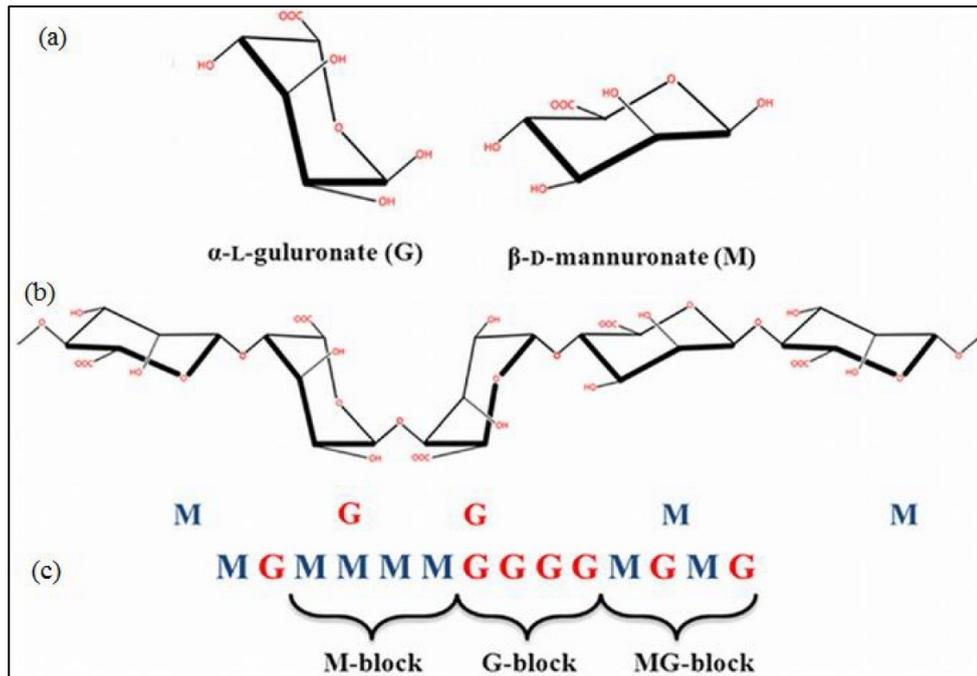
## **I.4.3 Alginates**

### **I.4.3.1 Présentation de l'alginate**

L'alginate est un polysaccharide naturel relativement abondant puisqu'il constitue le composant structurel des algues brunes marines (Phaeophyceae), représentant plus de 40% en masse sèche. Ces algues peuvent se trouver au bord des littoraux du monde entier. L'alginate est l'un des polysaccharides constituant la capsule entourant certaine bactérie, et peut également être produit par fermentation microbiologique. Néanmoins, les alginates commerciaux utilisés pour des applications industrielles sont la plupart du temps issus d'algues marines brunes. Les applications industrielles de l'alginate sont souvent liées à ses propriétés de rétention d'eau, son pouvoir viscosifiant, gélifiant ou encore stabilisant [13].

### **I.4.3.2 Structure chimique**

L'alginate fait partie de la famille des copolymères : il est composé de deux résidus  $\alpha$ -L-guluronique et  $\beta$ -D-mannuronique liés en (1→4). Ainsi, les possibilités de composition et de séquence sont très larges et varient en fonction du type d'alginate. L'alginate peut être considérée comme un véritable copolymère à blocs composé de régions homopolymériques M et G (dénommées blocs M et blocs G), séparées par des séquences alternées de M et G (appelées blocs MG). La quantité relative entre ces différentes séquences dépend de l'origine de l'alginate [13].



**Figure I. 2.** Structure et composition de l'alginate : (a) monomères d'acides uroniques, (b) conformation des chaînes et (c) distribution des blocs.

## I.5 Mécanismes et cinétique d'adsorption

### I.5.1 Généralités

La rétention des polluants par la surface des solides correspond en général à trois phénomènes possibles :

- L'absorption qui correspond à l'incorporation de contaminant à l'intérieur de la matrice solide.
- La précipitation qui correspond à la formation d'une nouvelle phase solide grâce aux interactions entre les deux phases solide et liquide.
- L'adsorption qui correspond à la fixation des molécules du contaminant sur la surface du solide.

### I.5.2 Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

### **- Structure des adsorbants**

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organique et inorganique présent dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté. Parmi les adsorbants naturels qui ont fait l'objet de nombreuses études d'adsorption, on trouve les argiles.

La taille de leurs particules fines, leur structure en feuillet et leur grande surface spécifique sont les principales propriétés qui leur confère une importante capacité d'adsorption. Les zéolites sont aussi parmi les adsorbants naturels qui sont caractérisés par une grande capacité de rétention qui est due essentiellement à leurs structures fibreuses et à leurs surfaces spécifiques importante.

Les adsorbants industriels font aussi partie des solides qui possèdent des propriétés considérables d'adsorption ; notamment le charbon actif qui est caractérisé par une surface spécifique importante et par une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques ont aussi une grande surface spécifique. Cette catégorie de solides sont essentiellement utilisés pour adsorber les métaux lourds vu l'affinité qu'ils ont envers ces éléments.

### **- Adsorbat**

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire.

### **- pH**

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations.

**- Température**

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [8].

# **Chapitre II**

## Matériaux et méthodes

## Chapitre II : Matériaux et méthodes

### II.1 Synthèse et préparation des formules

#### II.1.1 Composition des adsorbants étudiés

On prépare quatre (4) solutions avec les rapports massiques de composition montrées dans le tableau au-dessous

**Tableau II 1.** Rapports massiques des adsorbants préparés.

Rapport massique		Masse d'Alginate (g)	Masse de Bentonite (g)	Masse totale(g)
<b>Composites</b>	0,5 : 0,5	1	1	2
	0,75 : 0,25	1.5	0.5	2
<b>Pures</b>	1 : 0	2	0	2
	0 : 1	0	2	2

On note désormais (A) pour les Alginates et (B) pour les Bentonites.

#### II.1.2 Préparation des billes d'alginate

La préparation des billes se fait en versant lentement la masse de la poudre d'alginate dans 100 ml de l'eau distillée à température ambiante et sous agitation forte pendant 1h jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse homogène, l'appareillage utilisé est le JarTest,

Une solution de Chlorure de Calcium de concentration 40 g / L a été préparé pour accueillir la solution d'alginate à l'aide d'une burette. Les billes doivent être rincer plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les traces de  $\text{CaCl}_2$ , elles sont laissées pendant 48 h jusqu'au séchage complet.



**Figure II. 1** .Préparation des billes d'alginate de sodium .

### II.1.3 Préparation des billes d'alginate/ bentonite

En suivant le même protocole décrit juste avant, on prépare la solution d'alginate, la masse de bentonite est ajoutée lentement jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse homogène, elle est recueillie dans 100 ml de la solution de  $\text{CaCl}_2$ . Elle est laissée au repos 24 h, rincée et séchée à température ambiante.



**Figure II. 2.** Billes d'alginate avant , après séchage.

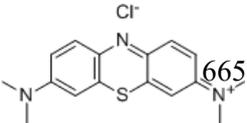


**Figure II. 3.** les billes d'alginate/ Bentonite avant et après séchage.

## II.2 Polluant

Pour déterminer les capacités d'adsorption des matériaux vis-à-vis de polluants organiques, nous avons choisi d'utiliser comme molécule modèle : le bleu de méthylène (BM), un colorant cationique. Le tableau suivant présente ses caractéristiques.

**Tableau II 2.**Caractérisations physico-chimiques du colorants utilisé

Formule brute	Nom IUPAC	Masse molaire(g/L)	Solubilité dans l'eau à 20° C(g/L)	Structure chimique	$\lambda$ (longueur d'onde)(nm)
C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl	chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7phénazathionium	319.85	50		665

## II.3 Caractérisation des matériaux

### II.3.1 Détermination du point isoélectrique

La connaissance de ce paramètre est très importante dans la connaissance du mécanisme d'interaction des surfaces solides avec les solutions aqueuses .

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de nos adsorbants, il est primordial de connaître le point isoélectrique qui est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives. Sa détermination repose sur les étapes suivantes :

- ✓ Préparation des solutions à différents pH initiaux allant de 2 à 12, leur pH a été ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0. 1M .
- ✓ Mise en contact des masses (des différents adsorbants) de 0.1g avec 100 mL des solutions sous agitation pendant 24h. Puis, le pH des solutions a été mesuré[13].

### II.3.2 Spectrophotométrie UV Visible

Les solutions filles sont préparées par dilutions successives de la solution mère pour obtenir des solutions des concentrations variantes.

Les solutions de BM avant et après adsorption sont analysées par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde déterminée expérimentalement par balayage du domaine de longueurs d'onde allant de 400 nm à 700nm, pour les différents paramètres étudiés. Les concentrations sont alors déduites à partir de la loi de **Beer-Lambert** : pour une solution contenant une solution absorbante,  $A = \epsilon.l.c$ ,

Avec :

[  $l$  ] la largeur de la cuve contenant l'échantillon

[  $c$  ] la concentration molaire de l'échantillon

[  $\epsilon$  ] le coefficient d'extinction molaire exprimé usuellement en mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>

Cette loi est valable pour les solutions diluées, la relation de linéarité est valide tant que l'absorbance garde des valeurs faibles[1].

### II.3.2.1 Détermination de taux d'élimination du BM

Dans des ErlenMyer, On met une quantité de  $0,1\text{ g}$  des adsorbants dans  $100\text{ mL}$  de solution colorée ( $C_m=100\text{ mg/L}$ ), les solutions sont mises sous agitation pendant 24 h à température ambiante. On mesure l'absorbance pour déterminer le taux d'élimination de Bleu de Méthylène BM pour chaque adsorbant.

Notons, que la dilution est obligatoire avant de les introduire dans les cuvettes, On verse 1 mL de l'échantillon dans une fiole, et on remplit avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On continue le travail sur le matériau possédant le meilleur taux d'élimination.

### II.3.3 Spectrophotométrie Infra Rouge

Le développement de la Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) au début des années 70 a permis d'améliorer considérablement la détection des espèces traces atmosphériques. Cette technique présente de nombreux avantages par rapport aux premiers spectromètres infrarouges, les spectromètres dispersifs (balayage du spectre longueur d'onde par longueur d'onde). D'une part à temps d'échantillonnage T égal, le rapport signal-sur-bruit est nettement meilleur qu'avec un spectromètre dispersif. L'IRTF permet de gagner considérablement en résolution avec une perte d'énergie minimale et pratiquement sans perte de sensibilité. De plus, les spectres obtenus par IRTF sont extrêmement précis en longueurs d'onde. Tous les avantages de l'IRTF et son principe, qui repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. Expérimentalement, cette méthode offre une sensibilité élevée de détection, une excellente sélectivité, une détection in situ, une grande rapidité d'acquisition et une possibilité d'analyser des mélanges gazeux complexes (jusqu'à plusieurs dizaines de composants).

### II.3.4 Etude des effets influençant le rendement d'élimination de BM

#### II.3.4.1 Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les billes Alginate- Bentonite

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle est également dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant à la cinétique la plus rapide possible[2].

Les essais de cinétique sont réalisés en versant des masses de 0.2 g des différents adsorbants dans des volumes de 100 ml de solutions de colorant à des concentrations de 10 à 100ppm, dans des béchers de 250 mL à 25 °C au pH de 6,3. L'homogénéisation des mélanges est assurée par un agitateur à barreau magnétique avec une agitation constante de 300 tpm. La concentration du colorant est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible après des prélèvements qui sont effectués à différents intervalles de temps



**Figure II. 4.** Prélèvements effectués à différents intervalles de temps.

#### II.3.4.2 Effet de pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption de BM en variant le pH de 2 à 10 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N) selon le pH voulu. Une masse de 0,1 g de l'adsorbant a été ajoutée dans 100 mL de la solution colorée à 50 mg/L.[14]



**Figure II. 5.** Solutions à différentes valeurs de pH.

#### II.3.4.3 Effet de masse

Afin de déterminer l'influence du dosage des matériaux sur l'adsorption du bleu de méthylène, des masses croissantes de chaque matériau sont ajoutées à des volumes de 100 mL de solutions colorées à 50 ppm en BM. Les mélanges sont laissés sous agitation pendant 24 h

à une température ambiante (30 °C). La concentration résiduelle du colorant dans les échantillons a été déterminée par spectrophotométrie UV Visible.

### II.3.5 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbé ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

$$qe = (C_0 - Ce) \times V/m$$

Où

V: Volume de la solution ( L).

m: Masse d'adsorbant (g).

C<sub>0</sub> : Concentration initiale de soluté (mg/L).

q<sub>e</sub> : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse du solide (mg/g),

C<sub>e</sub> : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

#### II.3.5.1.1 Modèle de Freundlich[15]

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et s'exprime par la relation suivante :

$$q_t = K \times C_{eq}^{1/n}$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et n sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante :

$$\text{Log } q_t = \text{log } K + n \times \text{log } C_{eq}$$

#### II.3.5.2 Modèle de Langmuir [13]

Ce modèle est simple et largement utilisé. Il joue un rôle important dans la détermination de la capacité maximale d'adsorption.

Ce modèle est appliqué à l'adsorption mono moléculaire du soluté à la surface du solide et la quantité adsorbée est donnée par l'équation suivante :

$$q_{ads} = \frac{k_l \cdot q_{max} \cdot c_e}{1 + k_l c_e}$$

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

$$\frac{c_e}{q_{ads}} = \left[ \left( \frac{1}{q_{max} \times K_l} \right) + \left( \frac{c_e}{q_{max}} \right) \right]$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente  $\frac{1}{q_{max}}$  et l'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{q_{max} \times K_l}$  ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristique de l'équilibre :  $K_l$  et  $q_{max}$

### II.3.6 Les modèles cinétiques

#### II.3.6.1 Le modèle de pseudo-premier-ordre (PPO)

L'expression est donnée par Lagergren:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

Après intégration avec les conditions initiales  $q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation devient

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

On trace  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ , on trouve une droite de pente  $k_1$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln q_e$ . Où

$k_1$ : constante de vitesse de réaction de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg/g}$ ),

$q_t$ : quantité adsorbée à l'instant ( $\text{mg/g}$ ),  $t$ : temps de contact ( $\text{min}$ ).

#### II.3.6.2 Le modèle pseudo-second ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [11] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Après intégration on obtient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

On trace  $t/q_t = f(t)$ , on a une droite de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/k_2 q_e^2$

Où

$k_2$ : constante de vitesse de réaction du second ordre (g/mg/min),

$q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g);  $q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$t$  : temps de contact (min),

$h = K_2 q_e^2$  vitesse initiale d'adsorption (mg/gmin).

La validité des modèles est estimée par le coefficient d'ajustement  $R^2$ .

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - q_{e.cal.n})^2}{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - \overline{q_{e.exp.n}})^2}$$

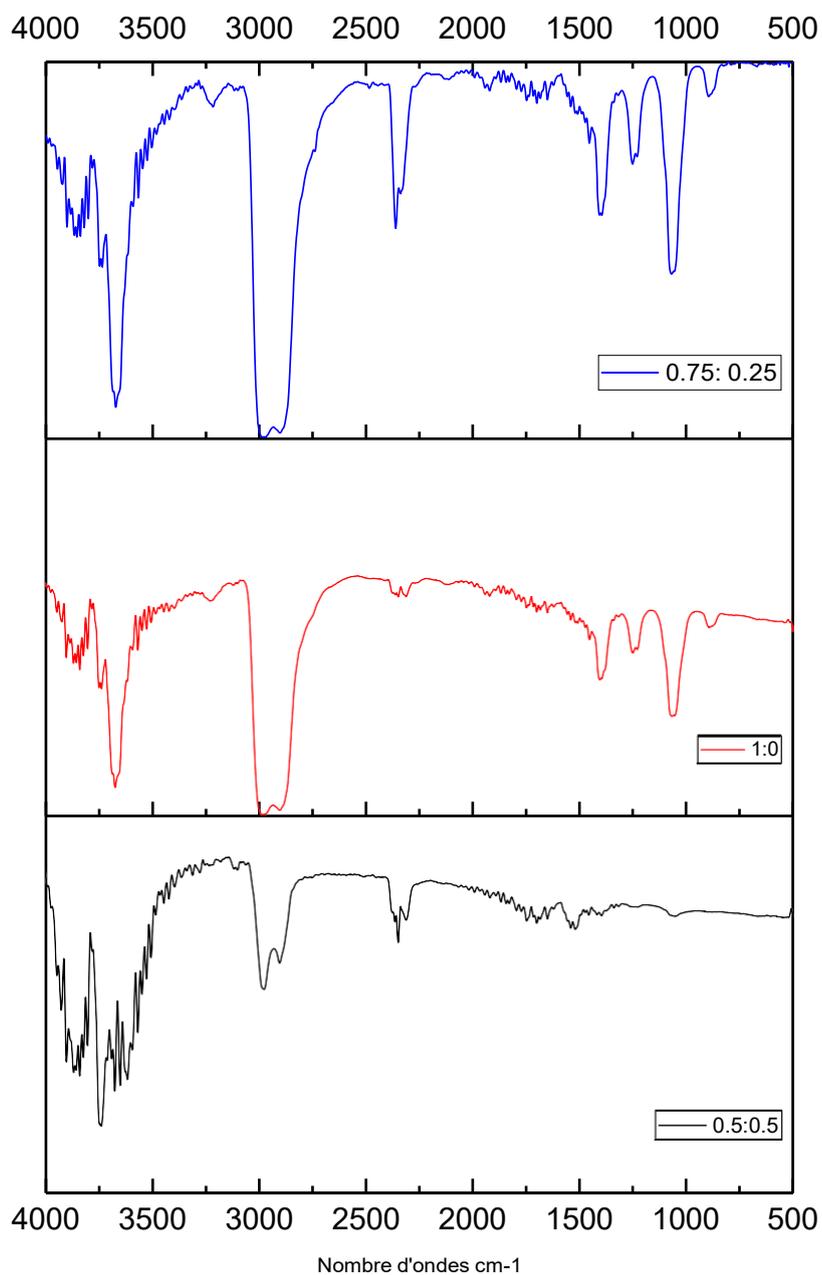
# **Chapitre III**

## **Résultats Et Discussions**

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III.1 Caractérisation des matériaux

#### III.1.1 Spectrométrie Infra Rouge IR



**Figure III .1.** Spectre Infrarouge des adsorbants préparés.

Le spectre IR des adsorbants préparés est présenté dans la figure ci-dessus. Le spectre IR de l'alginate présente une bande d'absorption à  $3600\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux vibrations OH. Une bande  $1415\text{ cm}^{-1}$  observée dans les spectres sont attribuées au bande COO symétriques de la molécule d'alginate.

### III.1.2 Point isoélectrique

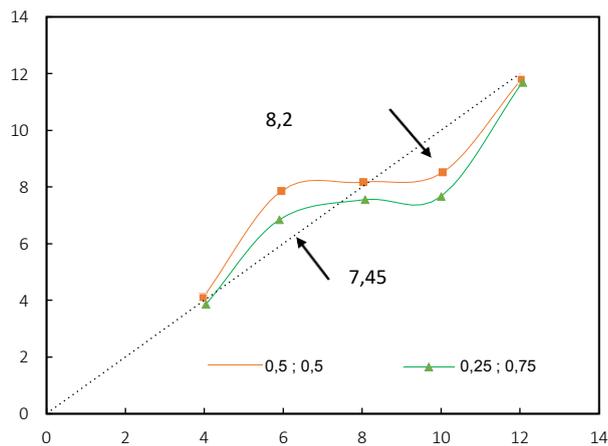
Le tableau suivant récapitule les résultats de détermination des points isoélectriques pour chaque composite.

**Tableau III 1.** Résultats de détermination des points isoélectriques pour chaque composite.

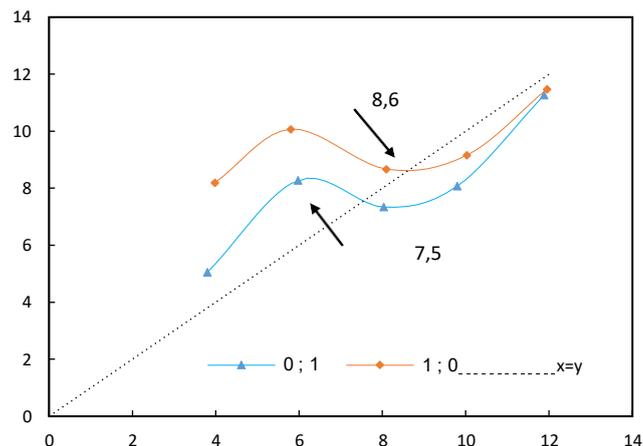
1 : 0		0 : 1		0,5 : 0,5		0,75 : 0,25	
pHi	PHe	pHi	pHe	pHi	pHe	pHi	pHe
3,8	5,05	3,98	8,19	3,98	4,09	4,04	3,85
5,98	8,28	5,8	10,07	5,9	7,86	5,9	6,84
8,03	7,34	8,09	8,67	8	8,17	8,07	7,55
9,8	8,08	10,03	9,16	10,1	8,52	10,00	7,66
11,88	11,26	11,95	11,48	11,98	11,8	12,06	11,68

Les résultats obtenus du pHe (pH à l'équilibre) en fonction de pHi (pH initiale) sont représentés sur la figure

Pour évaluer l'effet du pH sur l'adsorption, le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) des adsorbants doit être étudié. Les valeurs de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  des échantillons AB 1:0, 0:1, 0,5:0,5 et 0,75:0,25 ont été trouvées à 8.6, 7.5, 8.2 et 7.45 respectivement,. Par conséquent, le plus faible pourcentage d'élimination de MB se trouve dans les milieux acides ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ), c'est en raison de la répulsion électrostatique entre l'excès de  $\text{H}^+$  et les charges positives du colorant dans les mêmes sites actifs, l'élimination du MB augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à pH 6 où elle reste constante dans la plage restante du pH étudié. Dans les milieux basiques ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ), l'interaction électrostatique entre  $\text{OH}^-$  et charge positive de BM conduit à un pourcentage d'élimination élevé. Des résultats similaires ont également été rapportés par plusieurs auteurs



**Figure III. 3.** Point isoélectrique des composites.



**Figure III. 2.** Point isoélectrique des matériaux purs.

### III.1.3 Spectrophotométrie UV-Visible

Dans une étude spectrophotométrique UV-Visible, il est d'usage de tracer le graphe de l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

L'analyse de ce spectre permet de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption  $\lambda_{max}$ . Dans notre cas, celle-ci est de **665 nm**.

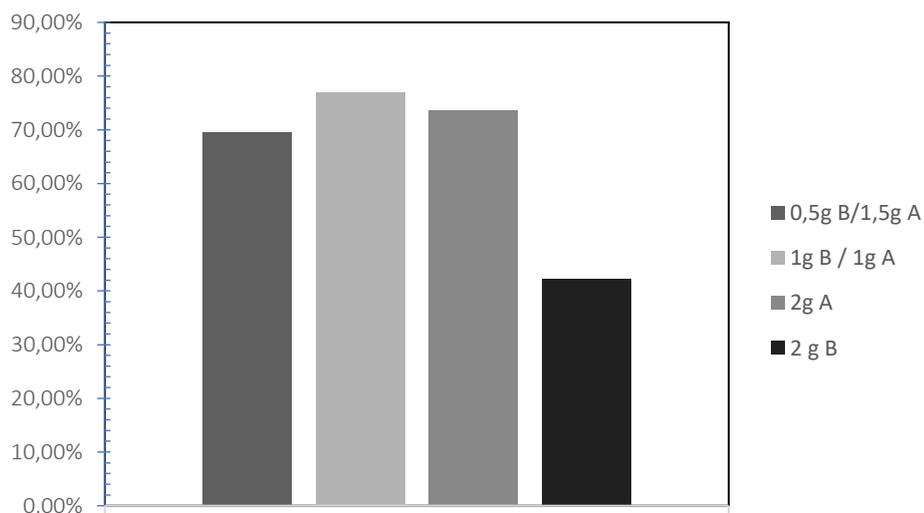
On procède à la préparation d'une solution colorée mère de 100 ppm (mg/L), suivie par la préparation des solutions diluées pour tracer le courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration) qui nous permet de déduire les concentrations des échantillons par la suite.

#### III.1.3.1 Détermination de taux d'élimination du BM

La concentration des solutions avant la dilution  $C_t$ , la quantité éliminée et le rendement seront donc :

**Tableau III 2.** La concentration des solutions avant la dilution  $C_t$ , la quantité éliminée et le rendement.

Composition	0,5g B/1,5g A	1g B / 1g A	2g A	2 g B
R %	69,59%	76,96%	73,57%	42,22%



**Figure III. 4.** Taux d'élimination des matériaux adsorbants.

L'adsorbant composé de la proportion 1g de A et 1g de B parait qu'il a le meilleur rendement avec un taux arrive à 77,

Notre étude sera consacrée alors pour prouver son efficacité

## III.2 Etude d'adsorption

### III.2.1 Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène

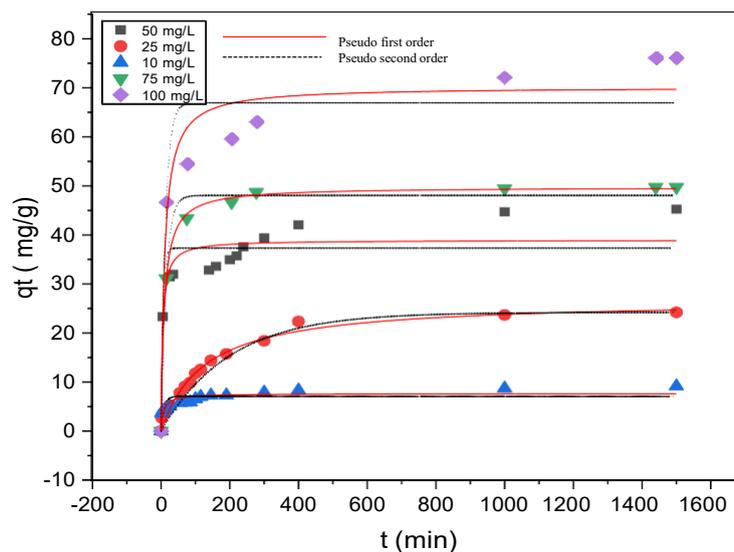
L'étude de l'effet de temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption de BM est montré sur la figure III 5.

La cinétique d'adsorption est l'une des caractéristiques les plus importantes pour être responsable de l'efficacité de l'adsorption. Le taux d'adsorption est très important dans la conception et l'évaluation de l'adsorbant dans l'élimination des colorants de la solution.

Les courbes de la réaction montre que ce matériau absorbe jusqu'au 95% pour les concentrations inférieures à 50 ppm, et jusqu'au 76% pour les concentrations de 75 et 100 ppm.

Il est observé également que le temps d'équilibre est atteint rapidement pour les concentrations faibles.

La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants. L'adsorption de BM semble être rapide au début, suivie d'une étape lente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint après 24 heures. Ceci s'explique par l'existence dans les premières minutes de sites facilement accessibles, probablement localisés sur les surfaces externes des supports puis par une diffusion moléculaire du colorant avant d'atteindre un bilan d'adsorption où tous les sites sont saturés.



**Figure III. 5.** Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les billes Alginate-Bentonite à 30°C.

(m= 0,1 g pH= 6,3 V= 100 ml Vit= 300 tpm)

**Tableau III 3.** Paramètres cinétiques pour l'adsorption BM.

(m = 0.1 g, V = 100 mL, Vitag=300 tr, C= 50 ppm)

C <sub>0</sub>	Pseudo first-ordre				Pseudo second-ordre			
	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	RMSE	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	RMSE
10	7,08	0,12	0,7	1,69	7,65	0.017	0.832	0,99
25	24,21	0,005	0,94	3,56	26,75	2,984	0,978	1,369
50	24,54	0.184	0.84	22.31	38.94	0.005	0.888	15.07
75	48,04	0,06	0,98	4,92	49,74	0,002	0,99	2,37
100	66,93	0,07	0,88	69,02	70,15	0,001	0,94	40,03

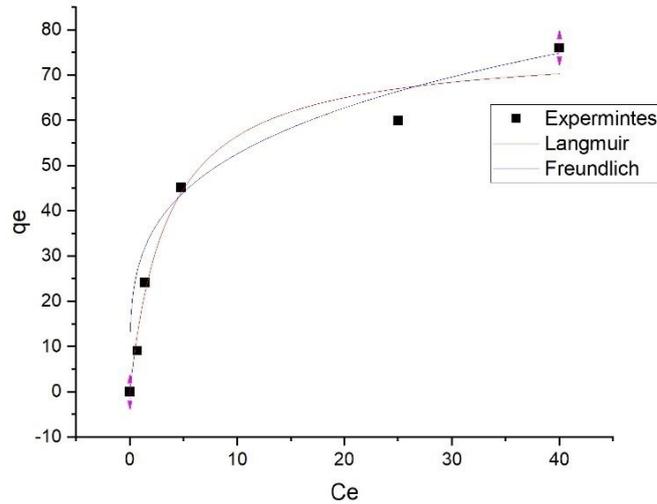
Selon les valeurs les plus élevées du coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>) et le coefficient d'erreur le plus faible (RMSE), la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène est mieux décrite par le modèle de pseudo-second ordre.

Pour des raisons de temps et des moyennes, on a dû choisir une seule concentration initiale qui égale à 50 ppm, le reste de travail sera consacré pour l'étude des effets sur cette concentration.

### III.2.2 Etude des isothermes d'adsorption de BM

Les isothermes d'adsorption de BM sur le composite 0,5:0,5 sont représentés sur la figure ci-dessous. Les isothermes ont un aspect de type H selon la classification de Gilles. Ils se caractérisent par une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat apportée par des interactions entre la molécule adsorbant et la surface adsorbant. La capacité d'adsorption de BM sur 0,5:0,5 est d'environ 76,48 mg/g. Ainsi, la plus grande quantité de MB adsorbée est probablement due à de fortes interactions entre le groupe carboxylate de l'alginate et la charge de colorant MB.

Les données obtenues sur les isothermes d'adsorption de BM ont été analysées à l'aide des modèles de Langmuir et Freundlich pour évaluer le processus d'adsorption.



**Figure III. 6.** Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de BM le composite 0,5:0,5.

( $m = 0.1$  g,  $V = 100$  mL,  $V_{itag}=300$  tr,  $C = 50$  ppm)

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant. Le modèle de Langmuir suppose que le phénomène d'adsorption est en monocouche et sous une surface homogène. Le modèle de Freundlich suppose que l'adsorption multicouche se fait sur la surface hétérogène. Selon le coefficient de corrélation  $R^2$  le plus élevé et le RMSE le plus faible, l'adsorption de BM est mieux décrite par le modèle de Langmuir. Ce résultat indique que les sites d'adsorption des adsorbants sont uniformes ayant la même énergie d'adsorption et qu'une adsorption monocouche mise en jeu.

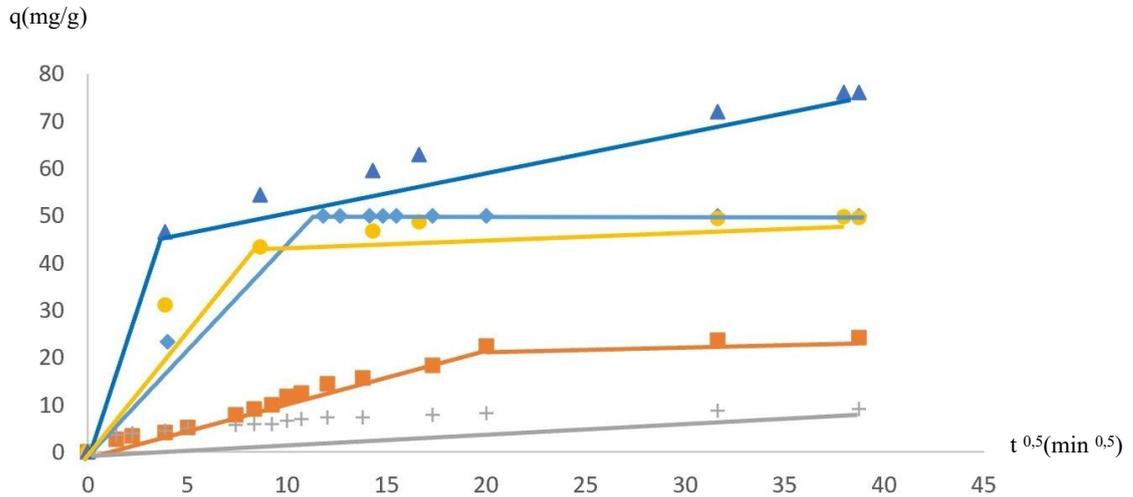
**Tableau III 4.** Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de BM le composite 0,5:0,5.

( $m = 0.1$  g,  $V = 100$  mL,  $V_{itag}=300$  tr,  $C = 50$  ppm)

$C_0$ (mg/L)	Freundlich				Langmuir			
	$K_F$ $((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	N	$R^2$	RMSE	$q_e$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	RMSE
50	29.291	0.254	0.916	25.7	76.48	0.283	0.976	14.7

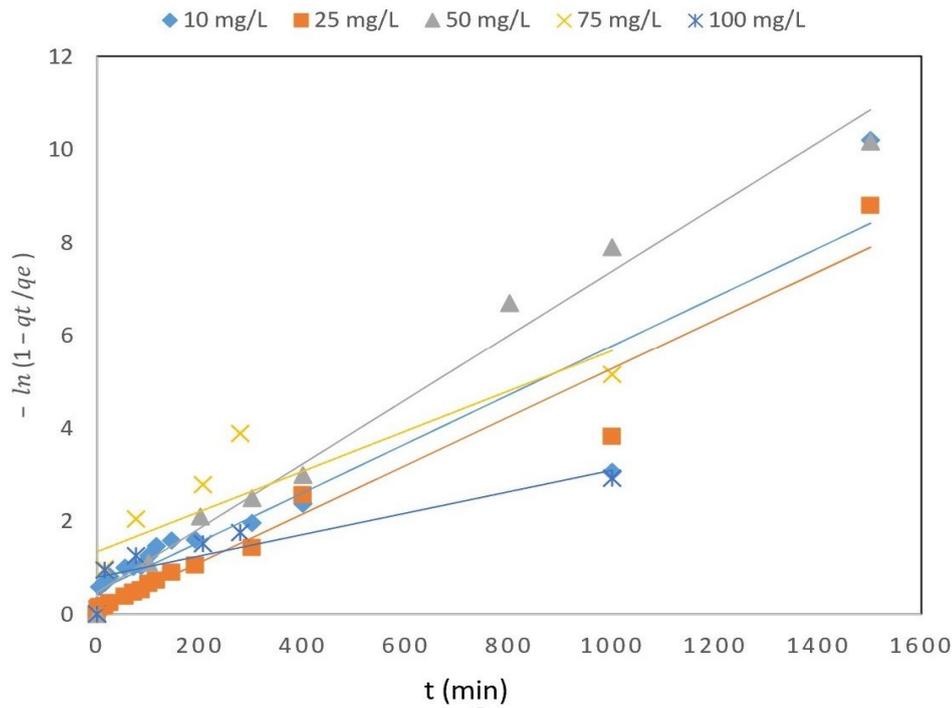
### III.2.3 Mécanisme d'adsorption

Le modèle de la diffusion intra particulaire a été utilisé afin de déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption. L'expression de ce modèle est donnée par la relation proposée par Weber et Morris.



**Figure III. 7.** Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption de la diffusion intraparticulaire.

La lecture de la figure ci-dessus indique que les courbes ne sont pas linéaires pour toute la gamme de concentration étudiée, Pour le colorant BM, deux étapes de pentes différentes ont été observées pour les concentrations supérieures de 10 mg/L , indiquant que la diffusion intraparticule n'est pas la seule étape mise en jeu, mais d'autres processus peuvent être impliqués dans le processus d'adsorption. Afin d'élucider quel mécanisme contrôle la cinétique d'adsorption de BM sur A-B 0,5: 0,5, le modèle de film de diffusion a été appliqué. Ce modèle est donné par l'équation suivante :  $-\ln(1 - qt/q_e) = kt$



**Figure III. 8.** Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption de la diffusion dans le film.

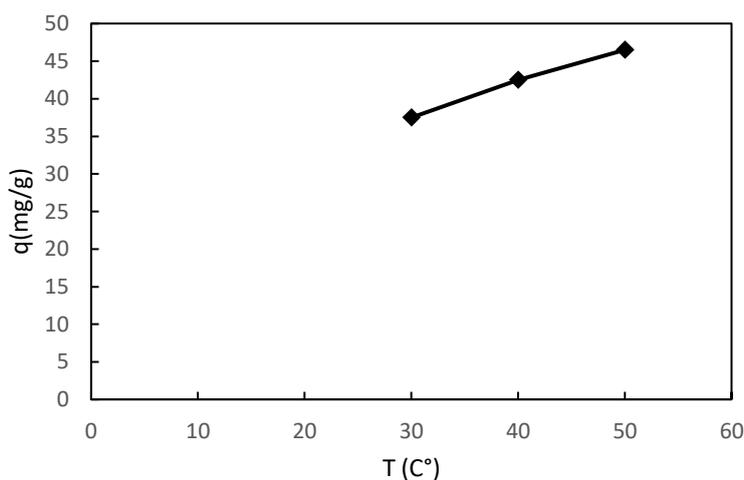
Les tracés de  $-\ln(1 - q_t/q_e)$  en fonction de  $t$  à différentes concentrations initiales sont linéaires ou non linéaires mais ne passent pas par l'origine, alors, le processus d'adsorption suit le mécanisme de diffusion du film. Les courbes de Boyd sont présentées sur la figure 7 (C et D) elles sont linéaires mais ne passent pas par l'origine, expliquant l'influence du mécanisme de diffusion du film sur le taux d'adsorption. D'autre part, en comparant les données présentées dans le tableau 3, les valeurs  $R^2$  pour le modèle de diffusion de film étaient plus élevées que celles du modèle de diffusion intraparticulaire, suggérant que la diffusion de film contrôle le processus.

**Tableau III 5.** Paramètres de diffusion intraparticulaire et de diffusion de film dans l'adsorption de BM.

C (mg/L)	diffusion intraparticulaire				diffusion de film	
	1 <sup>er</sup> étape		2 <sup>ème</sup> étape		$R^2$	K
	$R^2$	K	$R^2$	K		
10	0,6737	0,17697	/	/	0,9458	0,0078
25	0,9911	1,0889	0,92	1,0033	0,9375	0,0102
50	0,6288	2,5825	0,7541	5,0502	0,981	0,0091
75	0,7911	3,0596	0,7154	0,9179	0,9177	0,0189
100	0,7092	3,7013	0,7908	6,5242	0,8024	0,0023

### III.2.4 Effet de la température sur l'adsorption et l'étude thermodynamique

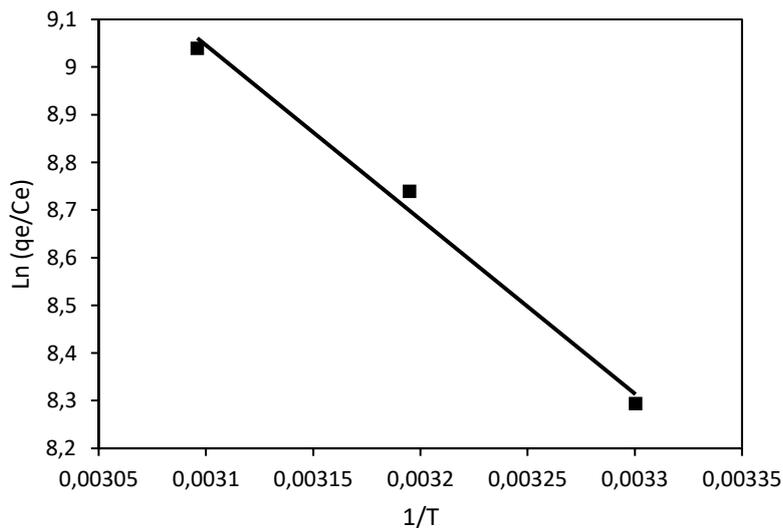
L'influence de la température sur l'adsorption de BM sur l'adsorbant 0,5:0,5 a été étudiée à différentes températures 30, 40 et 50 C°. L'effet de la température sur l'adsorption de BM nous permet d'accéder à des paramètres thermodynamiques tels que  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , et  $\Delta S^\circ$ . Les paramètres thermodynamiques  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  d'adsorption des BM et CR sur les adsorbants sont calculés à l'aide de l'équation de Van'tHoff



**Figure III. 9.** Variation de la quantité adsorbée en fonction de température.

La courbe  $\ln(K_e)$  en fonction de  $1/T$  (équation de Van'tHoff) est illustrée (sur la figure III 10) Tandis que les paramètres thermodynamiques  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont répertoriés dans le tableau....

Les valeurs de l'énergie libre  $\Delta G^\circ$  à différentes températures sont négatives, ce qui montre que le processus d'adsorption BM est spontané et qu'il a des caractéristiques physiques. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  diminuent avec l'augmentation de la température ce qui montre que l'adsorption est favorable à des températures plus élevées. La valeur négative de  $\Delta H^\circ$  indiquent que le processus d'adsorption du BM est exothermique. La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  indique la grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat ce qui explique le caractère aléatoire accru à l'interface solution/adsorbant lors du processus d'adsorption.



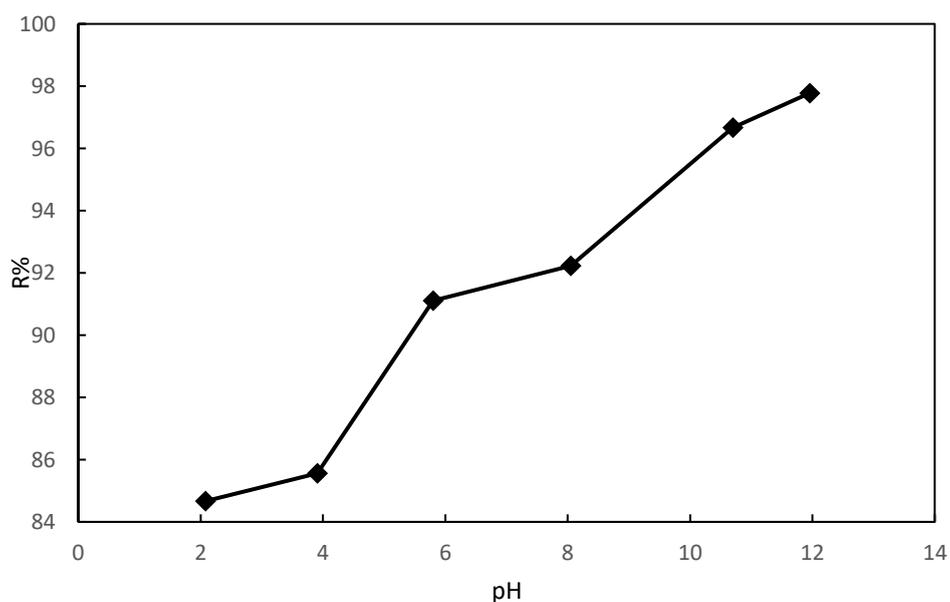
**Figure III. 10.**  $\ln(K_e)$  en fonction de  $1/T$ .

**Tableau III 6.** Paramètres thermodynamiques.

T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)
303	-20,89		
313	-22,74	-30,4	169,45
323	-24,27		

### III.2.5 Effet de pH sur l'adsorption

La variation de pH parmi les facteurs les plus importants qui influencent le rendement d'élimination



**Figure II.** Variation de taux d'élimination en fonction de Ph.

En milieu basique, l'adsorption du bleu de méthylène par le composite alginate Bentonite est maximale et la quantité de colorant adsorbé est proche de 97%. Dans le domaine basique, les fonctions carboxylate des billes sont déprotonées ainsi les billes sont chargées négativement, ce qui leur permet d'adsorber quasi totalement le colorant cationique.

Ces résultats sont exprimés par *Asma Oussalah et al*[16], avec un petit différence qui peut être dû à des conditions de travail non idéaux ou identiques.

# **Conclusion générale**

# Conclusion

Ce travail a été pour but d'étudier le taux d'élimination du colorant Bleu de méthylène en utilisant un matériau composite formulée de 50% de Bentonite de Meghnia et de 50% d'alginate de Sodium.

L'examen des résultats expérimentaux révèle que :

- L'adsorption est favorisée en milieu basique, car les interactions électrostatiques sont très favorisées entre les molécules de BM chargés positivement et les molécules de matériau chargé négativement.
- Les cinétiques d'adsorption du BM sont bien décrites par le modèle de pseudo-second ordre.
- A l'équilibre, les résultats sont bien décrits par le modèle de Langmuir.
- L'étude thermodynamique a révélé que :
  - L'adsorption est favorable à des températures plus élevées.
  - Le processus d'adsorption est exothermique.
- L'adsorption du BM sur le composite étudié est favorisée aux pH basiques.
- Le meilleur modèle qui décrit la cinétique est le modèle de pseudo-second-ordre ainsi que la diffusion est contrôlée par la diffusion dans le film.

## Bibliographie

- [ 1] Kifline Milebudi KIFUANI , K. K. M. Anatole , N. V. Philippe , I. L. Bernard , E. B. Gracien , M. M. Blaise et M. L. Jérémie , «Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de Cucumeropsis mannii Naudin,» pp. 558-575, Février 2018.
- [ 2] L. Fatma, Mémoire de Magister: " Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles", Université d'Oran Es-Senia, 2008.
- [3] R. B. O. B. & M. A. Salim Koraichi, «Synthèse de HC<sub>5</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>.16H<sub>2</sub>O et application à l'adsorption de la matière organique: bleu de méthylène,» *Rev. Sci. Technol*, p. 17 – 23, 2012.
- [ 4]B. Nabila, «Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme,» 2016.
- [5] H. B. B. O. D. D. B. D. C.-G. L. & M. R. Mansour, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement.Revue des sciences de l'eau,» 2011.
- [ A. Nejib, These de doctorat: " Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers-6] Influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants", Université de Strasbourg, 2015.
- [ N. CHERFAOUI et R. DJEBRI , Memoire de master: Etude de l'adsorption du 7] colorant (bleu de méthylène) sur un charbon actif préparé à partir des noyaux du Genévrier oxycédre, UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA -, 2017.
- [ E. Errais, These de doctorat: " Réactivité de surface d'argile naturelle, Etude de 8] l'adsorption des colorants anionique", Université de Starsbourg, 2011.
- [ S. HAMMAMI, These de Doctorat: Étude de dégradation des colorants de textile par 9] les procédés d'oxydation avancée.Application à la dépollution des rejets industriels., 2008: Université Paris-Est et Tunis El Manar .
- [ K. ZEMOURI et D. ZOUGAGH , Mémoire de Master :Etude de l'adsorption de 10] colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix decoco, Université Abderrahmane MIRA de Bejaia, 2019.
- [ B. MEROUFEL, These de docotorat: " Adsorption des polluants organiques et

- 11] inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropis procera* et Noyaux de dattes ", 'Université de Lorraine, 2015.
- [ Y. Bentahar., Thèse de Doctorat: " Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Université Côte d'Azur , Université Abdelmalek Essaâdi, 2016.
- 12] A. Benhouria, Thèse de doctorat: "Synthèses des composites smectites /biopolymères comme adsorbants des micropolluants : Caractérisation et Modélisation", UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 .
- 13] A. A. , S. A, E. K. M et T. S, «Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers,» *J. Mater. Environ. Sci*, pp. 1927-1939, 2014.
- 14] P. PASCAUD, These de doctorat: Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse :Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate, Université de Toulouse, 2012.
- 15] O. Asma, . B. Abdelhamid et A. Amina , «Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies,» *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018.
- 16]

## Résumé :

Ce travail vise à étudier l'adsorption du bleu de méthylène coloré en préparant au laboratoire des billes composées de bentonite et d'alginate de sodium.

Ce travail contient l'étude des différents paramètres influençant le phénomène d'adsorption (pH, concentration initiale, étude cinétique et étude thermodynamique.) afin de trouver le modèle optimal pour modéliser le phénomène, et de déterminer les conditions optimales pour améliorer le rendement d'adsorption.

**Mots clés :** adsorption, bleu de méthylène, bentonite, alginate de sodium.

## Abstract:

This work aims to study the adsorption of methylene blue dye by preparing beads composed of bentonite and sodium alginate. This work contains the study of the various parameters influencing the adsorption phenomenon (pH, initial concentration, kinetic study and thermodynamic study.) In order to find the model that controls the phenomenon, and to determine the optimal conditions to improve the efficiency of adsorption.

**Key words:** adsorption, methylene blue, bentonite, sodium alginate.

## ملخص:

يهدف هذا العمل الى دراسة امتزاز ملون ازرق الميثيلان عن طريق تحضير كريات مكونة من البنتونيت والجيلينات الصوديوم مخبريا.

يحتوي هذا العمل على دراسة مختلف العوامل المؤثرة على خاصية الامتزاز ( الحموضة ، التركيز الأولى ، الدراسة الحركية والدراسة الحرارية) من اجل إيجاد النموذج الأمثل المتحكم في الظاهرة ، إضافة الى تحديد الشروط الأمثل للتحسين من مردود الامتزاز .

**الكلمات المفتاحية :** الامتزاز ، ازرق الميثيلان ، البنتونيت ، الجينات الصوديوم.