

Partie expérimentale

II-1- Introduction:

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser l'argile purifiée, en vue de récupérer le bleu de méthylène à partir de la phase aqueuse, différents paramètres sont considérés tels que le pH de la solution, le ratio solide/solution, la concentration et la température, le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption.

II.2. Préparation et caractérisation de la bentonite

II.2.1. Préparation et purification de la bentonite

II.2.1.1. Concassage, Séchage et broyage

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires suivantes :

- Concassage des roches de Bentonite (B) en morceaux par à un mortier,
- Séchage dans l'étuve pendant 24 h ($T = 65^{\circ}\text{C}$),
- Broyage des morceaux de bentonite dans un broyeur,
- Tamisage de la poudre de bentonite (Tamis de $75\mu\text{m}$).

II.2.1.2. Purification de la bentonite

Pour la purification de la bentonite, **120 g** de bentonite sont dispersés dans un bécher de 5 L contenant 1,5 L d'eau distillée sous agitation pendant 15 minutes. On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium 0,3 M, bicarbonate de sodium 1 M et chlorure de sodium 2 M) à $\text{pH} = 7,3$. Le mélange est chauffé sous agitation à une température de 75°C pendant 20 minutes. On ajoute ensuite lentement 15 g de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Après 15 minutes d'agitation, l'autre moitié de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ est ajoutée, soit 15 g.

Le mélange refroidi est centrifugé à 6000 tr/min pendant 15 minutes. Le culot de bentonite est lavé deux fois par HCl 0,05 M (1,5 L) pendant 3 à 4 heures.

Après centrifugation, la bentonite est redispersée dans 2,5 L d'eau oxygénée (H_2O_2 : 10 volumes) pendant une nuit, puis chauffée à 70°C pendant 30 minutes pour éliminer la matière organique, (une quantité de Fe^{+2} pourrait être réoxydée en Fe^{+3}). L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois par une solution NaCl (0,5 M). Par échange d'ions, on obtient la bentonite sodique.

Les ions Cl⁻ gênants sont éliminés par lavage à l'eau distillée (3 fois). Un test à AgNO₃ confirme l'absence des ions Cl⁻.

La fraction de bentonite dont la taille des particules est inférieure à 2 µm est recueillie par sédimentation au bout de huit heures.

La bentonite-Na⁺ (Na-B) recueillie est séchée à 60°C à l'étuve pendant 3 jours, puis stockée pour usage ultérieur.

II.2.2. Caractérisation de la Bentonite sodée

II.2.2.1. Analyse chimique

Les tableaux II.1 et II.2 montrent les résultats de l'analyse chimique de notre échantillon de Bentonite, et cela pour l'état naturel et l'état purifié respectivement [54].

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

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O +	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
(%)	61,0	16,10	2,80	3,53	3,15	1,50	1,60	0,04	0,22	10,16	6,44

Eléments en trace	Ba	Sr	Cu	Pb	Zn	S	SO ₄
(ppm)	210	160	20	35	70	270	810

Tableau II.2. Analyse chimique de la bentonite purifiée, sous forme sodique (% en poids)

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O +	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
(%)	62,4	17,33	1,2	2,56	0,81	1,59	1,50	0,04	0,20	12,37	6,12

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans notre échantillon. La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), ont par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieure à 60%), ce qui conduit à un rapport massique SiO₂/Al₂O₃ égale respectivement à 6,44 et 6,12 dans notre bentonite brute et purifié respectivement. Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice sur alumine varie entre 3,2 (substitution maximale de Si⁴⁺ par Al³⁺) et 4,8 (substitution maximale d'Al³⁺ par Mg²⁺). [55]. Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre dans notre échantillon.

La teneur en oxyde de fer, est assez importante dans notre bentonite. D'après la littérature [56,57], le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH α), et/ou d'oxydes tels que l'hématite (Fe₂O₃ α) et la maghémite (Fe₂O₃ γ). Enfin, la teneur en CaO et MgO est très élevée. Le magnésium et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette teneur en CaO et MgO, très élevée, suggèrerait aussi la présence de calcite, CaCO₃, et de dolomite, MgCa(CO₃)₂.

L'analyse chimique de l'échantillon de la bentonite brute montre aussi une teneur relativement élevée en soufre ce qui suggère la présence de gypse ou d'anhydride. On remarque une diminution de la teneur en fer après purification.

L'élimination des impuretés alumineuses (hydroxydes) et siliceuses (quartz) augmente sensiblement les teneurs en Al et Si (réseau argileux).

Le tableau II.3 montre la variation de la teneur des principaux constituants après la purification.

Tableau II.3. Variation de la teneur des oxydes après la purification

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O ⁺
Δen(%)	+1,40	+1,23	-1,60	-0,97	-2,34	+0,09	+0,10	-0,10	-0,02	2,21

Le tableau montre que la bentonite a tendance à perdre entre 20 à 30% de son potassium, la perte étant plus ou moins proportionnelle au taux de sable. Leur gain en eau de cristallisation est appréciable. Ces observations suggèrent une perte en feldspaths.

II.2.2.2. Caractérisation par (DRX) du matériau

II.2.2.2.1. La montmorillonite brute

La diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute et de préciser la nature des minéraux argileux. Le spectre de diffraction des rayons X des phases de l'échantillon de la bentonite brute de Roussel est montré sur la figure II.1

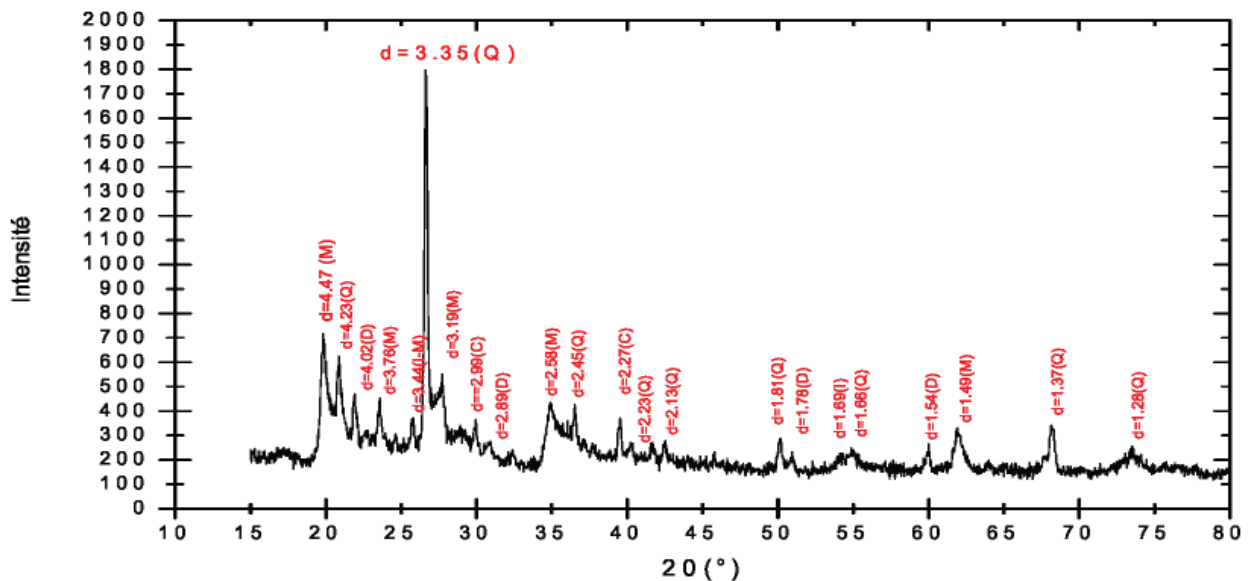


Figure II.2. Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute [54]

Après diffraction, on obtient un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

L'examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite brute révèle la présence des minéraux suivants : Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).

Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite. L'examen du diffractogramme d'un échantillon de bentonite brute, montre la présence du pic relatif à la montmorillonite, en particulier à ($2\theta = 19,84^\circ$), et des impuretés cristallines (quartz). Cela nous permet de nous assurer de l'identité du produit brut comme étant de la bentonite. Par contre les pics à ($2\theta = 34,65^\circ$) et à ($2\theta = 54,08^\circ$) sont attribués à la présence de l'illite.

Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz à ($2\theta = 26,53^\circ$) et à ($2\theta = 20,89^\circ$) comme impureté majeure dans la bentonite brute. La calcite à ($2\theta = 29,97^\circ$) et ($2\theta = 39,58^\circ$) existe en très faible quantité sur l'échantillon. Les réflexions à ($2\theta = 22,10^\circ$) et à ($2\theta = 30,92^\circ$) sur le spectre prouvent la présence de dolomite.

II.2.2.2.2. la montmorillonite purifiée

La bentonite a été caractérisée après l'opération de sodification par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes des bentonites précurseurs (bentonite naturelle et bentonite-Na) présentés sur les figure II.2. et figure II.3. confirment réellement une bonne purification de la bentonite avec:

- une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26,8^\circ$.
- une intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 5,7$ et 29° .
- apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers $2\theta = 15^\circ$ et 17° à la montmorillonite.

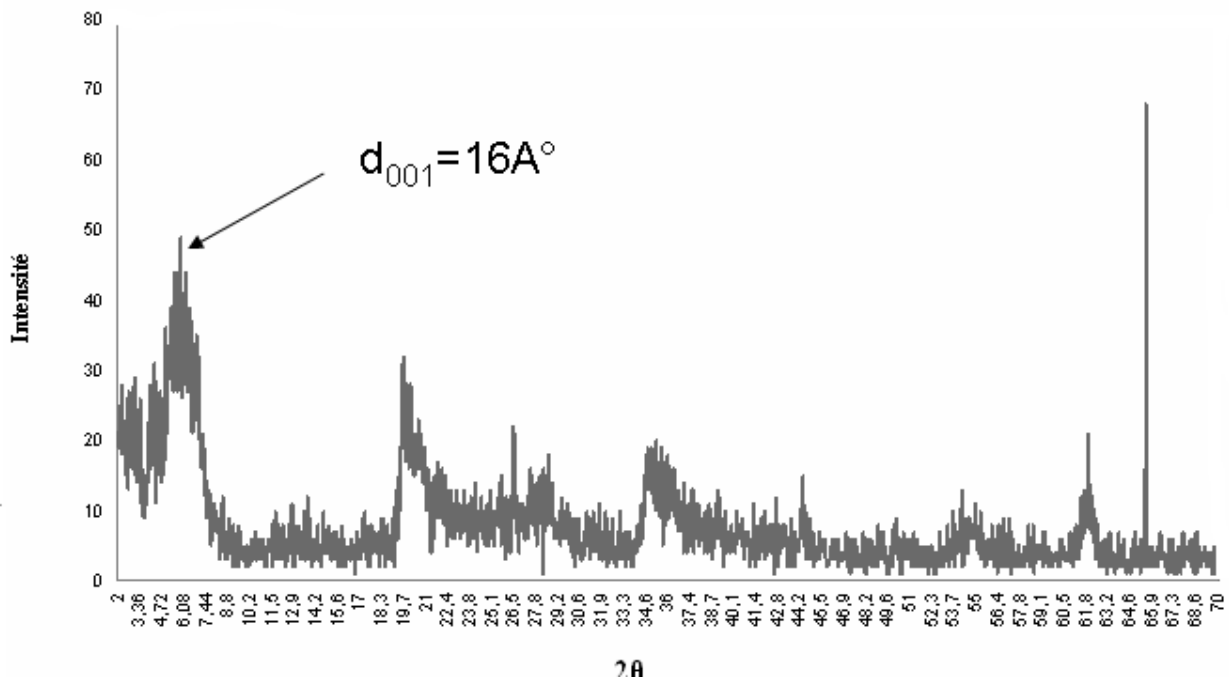


Figure II.2. Diffractogramme de la bentonite naturelle

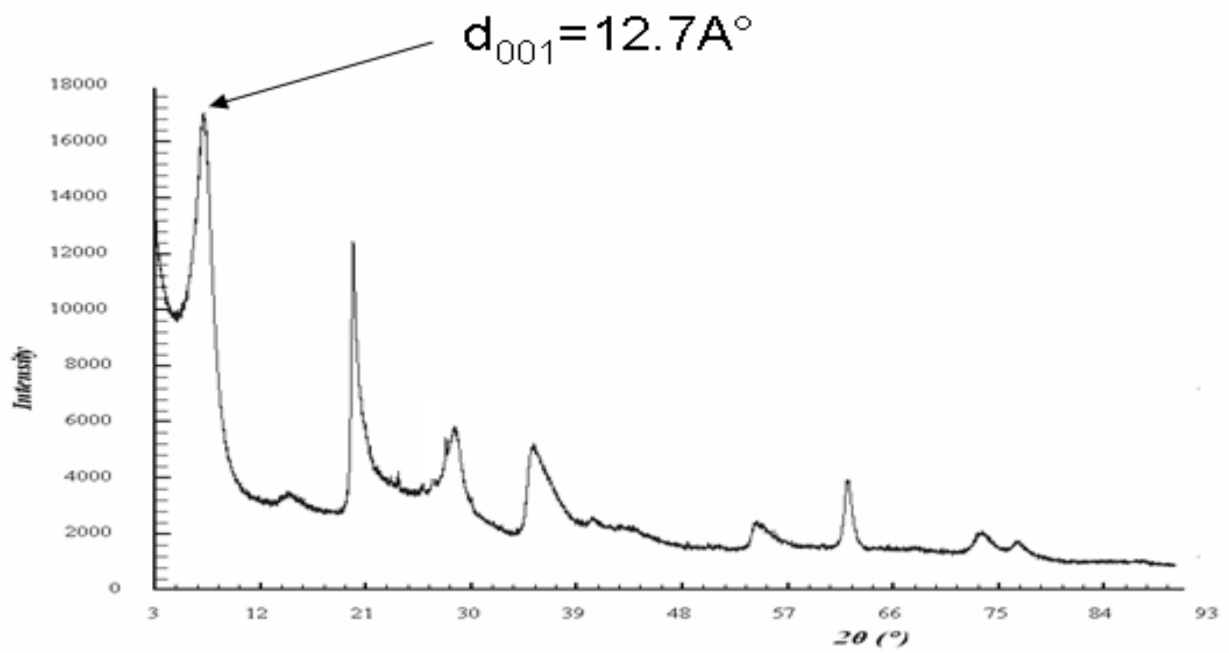


Figure II.3. Diffractogramme de la bentonite après purification

Nous remarquons que la distance réticulaire a subi une baisse (elle passe de 16 Å dans la bentonite naturelle à 12,7 Å dans la bentonite purifiée). Cette baisse est due au départ des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ , remplacés par Na^+ de rayon atomique plus petit.

II.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie IR :

Les figures II.4 et II.5 présentent les spectres infrarouges de la bentonite naturelle et purifié respectivement. On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

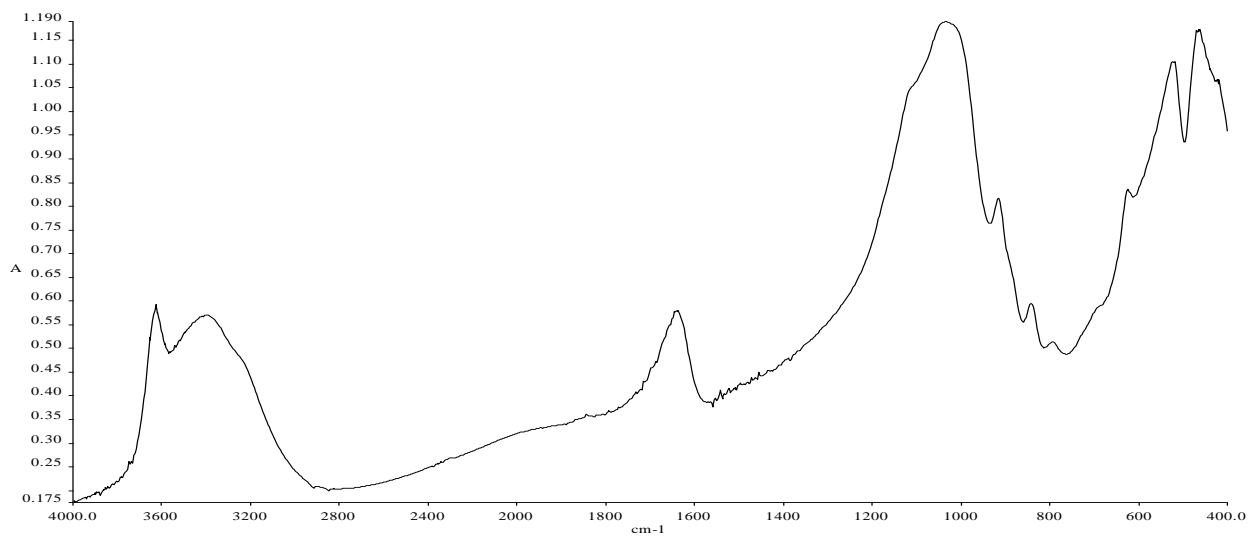


Figure II.4. Spectre IRTF de la bentonite naturelle

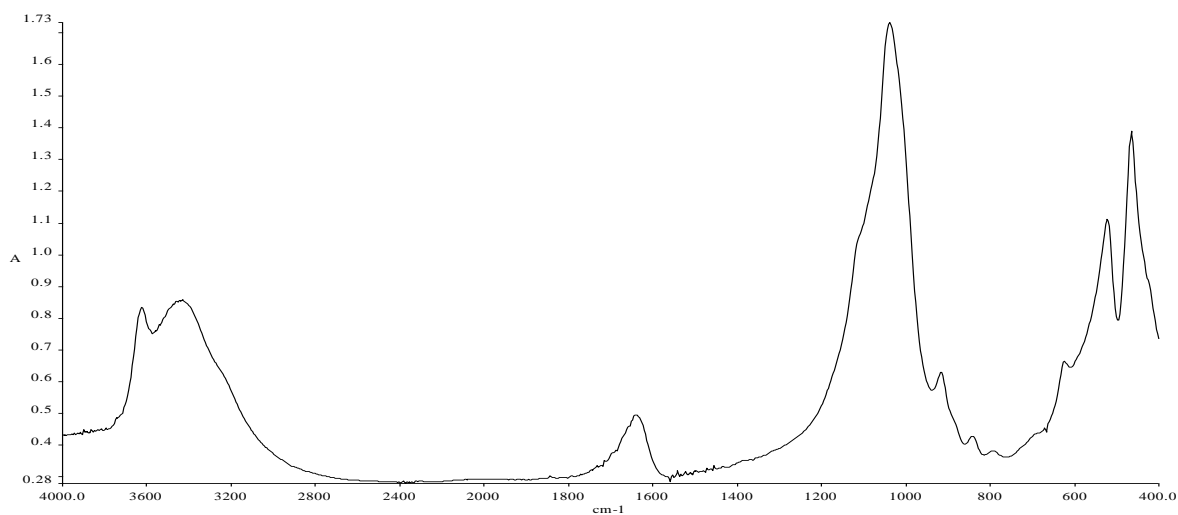


Figure II.5. Spectre IRTF de la bentonite sodique

L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau II.4 [54].

Tableau II.4. Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite brute

	ν (cm ⁻¹): OH	ν (cm ⁻¹): Si-O	ν (cm ⁻¹): Si-O-Al ^{VI}	ν (cm ⁻¹): Al ^{VI} -OH
Bentonite-Na ⁺	3626, 1634	1027	692	913

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre 1600-1700 cm⁻¹ et 3200-3800 cm⁻¹

- la bande qui s'étale entre 1600-1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

- la bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm⁻¹, avec un pic intense et des épaulements à 625 et 3400 cm⁻¹ caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3640 cm⁻¹) soit à 2 Al (3620 cm⁻¹).

- les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande 3400 cm⁻¹

- la bande centrée vers 1630 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets.

- la bande intense située entre 900-1200 cm⁻¹ et centrée vers 1040 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée, elle est située vers 1030 cm⁻¹ entre 1115 et 1020 cm⁻¹.

- les bandes situées à 525, 468 et 425 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl⁺⁶, SiOMg⁺⁶ et Si-O-Fe.

-Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 530 cm⁻¹ et 560 cm⁻¹.

- Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à 1034, 915, 798 et 694 cm⁻¹. Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz.

La bande caractéristique de la silice libre cristallisée (quartz) se situe à 1010 cm⁻¹, cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1027 cm⁻¹), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre. Dans le spectre infrarouge, on remarque la présence d'un faible pic de vibration à 1394 cm⁻¹ caractérisant la calcite (CaCO₃).

II-3- Récupération du bleu de méthylène

II-3-1- Protocole expérimental :

Pour cette expérience d'adsorption, 50 mg de matériau sont mélangés avec 50 ml de solution de bleu de méthylène à pH = 7 et à la concentration désirée, et à une température ambiante, l'équilibre est atteint au bout de 1 heure 30 minutes. Par la suite, le mélange est centrifugé. La quantité de bleu de méthylène adsorbée est déterminée par spectrophotométrie visible.

La quantité adsorbée de bleu de méthylène est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale, déterminées par spectrophotométrie visible à 664 nm. Cette quantité à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g) sera mesurée à l'aide d'une analyse spectrophotométrie Ultra-violette, elle est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e).V/ M \quad (\text{II.1})$$

Où C_i : Concentration initiale de la solution du bleu de méthylène (mg/L)

C_e : Concentration de la solution du bleu de méthylène à l'équilibre (mg/L)

V: Volume de la solution (L)

M: Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t , respectivement, avec:

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

II-3-2- Obtention de la courbe d'étalonnage

Afin d'établir la courbe d'étalonnage, il fallait tout d'abord déterminer la longueur d'onde maximale du bleu de méthylène

A cet effet, nous avons effectué un balayage de longueur d'onde de 400 à 700 nm. Le spectre d'absorption, $A = f(\lambda)$ obtenue présente une bande d'absorption maximale à 664 nm, pour cela le bleu de méthylène a été dosé à 664 nm, le tracé obtenu est représenté sur la figure (II.7).

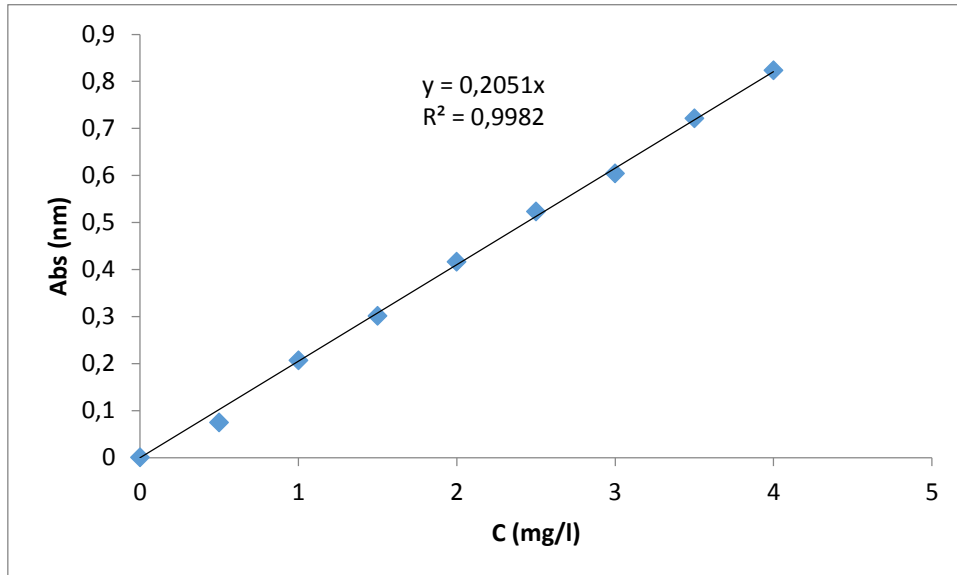


Figure (II.7) : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à 664 nm.

L'évolution de la densité optique est linéaire en fonction de la concentration du colorant, avec un bon coefficient de corrélation R^2 , égal à 0.9982.

II-4- Influence des conditions opératoires :

II.4.1. Influence du temps de contact

De la mise en contact d'une suspension d'argiles avec le colorant, résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente.

Cette étude a été menée sur une série d'échantillons préparés selon le protocole suivant :

0,05g d'adsorbant dans 50 ml de solution du BM à pH initial égale à 6.6, et de concentration initiale 50mg/L. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure II,8 qui représente l'évolution de la quantité adsorbée du BM en fonction du temps de contact à une température ambiante.

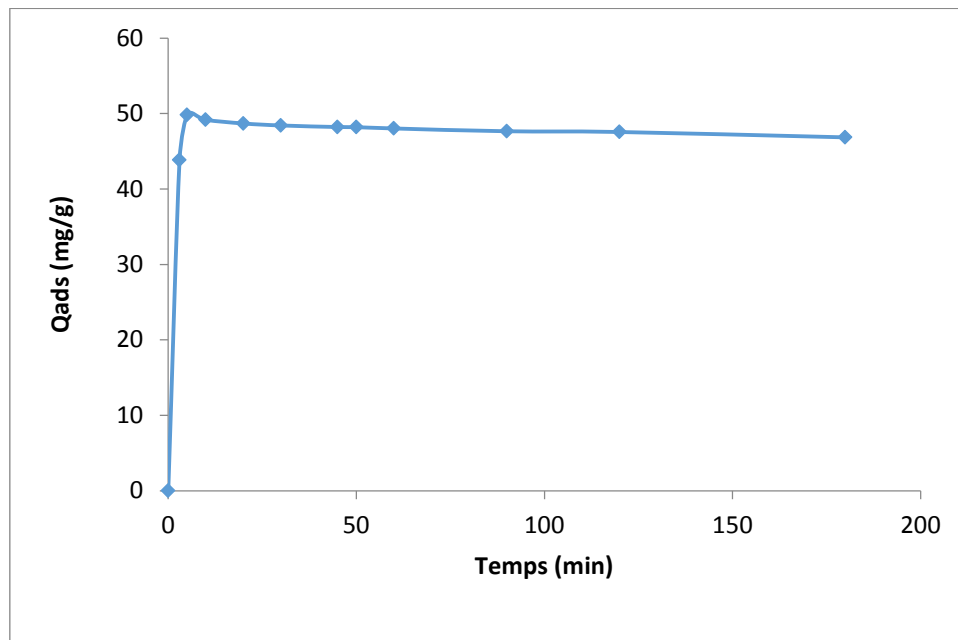


Figure II.8 : Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène à température ambiante

Les résultats obtenus à l'issue de cette expérience montrent que l'évolution de la capacité de rétention du bleu de méthylène sur l'adsorbant utilisé en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation. En fait, on peut constater que la courbe de fixation du bleu de méthylène peut se diviser en deux parties : la première partie de la cinétique correspondant à une phase très courte, où la fixation du bleu de méthylène est très rapide, elle est réalisée dans les premières minutes de l'adsorption et d'une phase deuxième de rapidité moyenne où la quantité adsorbée évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible. Cette dernière est bien représentée par un palier de saturation. Ce

phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du bleu de méthylène sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes des supports solides, suivie d'une diffusion moléculaire des colorants vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, les espaces interfoliaires des argiles, avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

La fixation rapide s'explique par la grande affinité des supports à la rétention du bleu de méthylène et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants. Ces résultats obtenus sont similaires aux résultats de l'adsorption des colorants sur différents adsorbants tels que : la kaolinite, [58] les aérobies granules [59] et d'autres adsorbants. [60,61]

Le temps d'équilibre est environ 5 min pour la concentration étudié, et puisque la concentration initiale du bleu de méthylène dans la solution est faible, ils s'adsorbent uniquement en surface pour former une monocouche pendant un temps très court [62].

II-4-2- Effet du ratio solide / solution :

L'influence du ratio solide / solution sur la capacité de récupération est illustrée sur la figure (II.9)

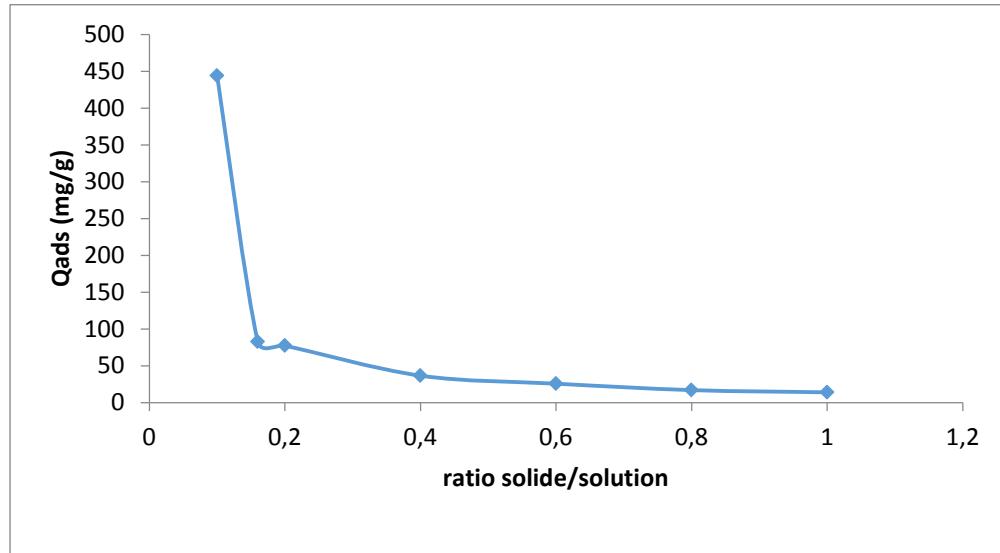


Figure (II.9) : Effet du ratio solide / solution sur l'adsorption du bleu de méthylène

Nous constatons que la quantité adsorbée diminue au fur et à mesure que le ratio augmente. Ce résultat est en accord avec la bibliographie dans le cas de récupération des colorants basiques par les argiles [63]. Le maximum est obtenu pour un ratio de 0.1 g/L. donc

une augmentation de la masse d'argile de 5 à 10 mg entraîne une diminution de la quantité adsorbée exprimée en mg par gramme d'adsorbant de 444 à 14.

II-4-3- Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât.

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du BM par notre matériau, nous avons menés une série d'échantillons du Bleu de Méthylène ($C=50$ mg/L) à différent pH compris entre 2 et 10 sous agitation constante pendant 60 min pour l'argile sodée. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique HCL 0.1N; et la soude NaOH 0.1N a été utilisée pour avoir un pH basique.

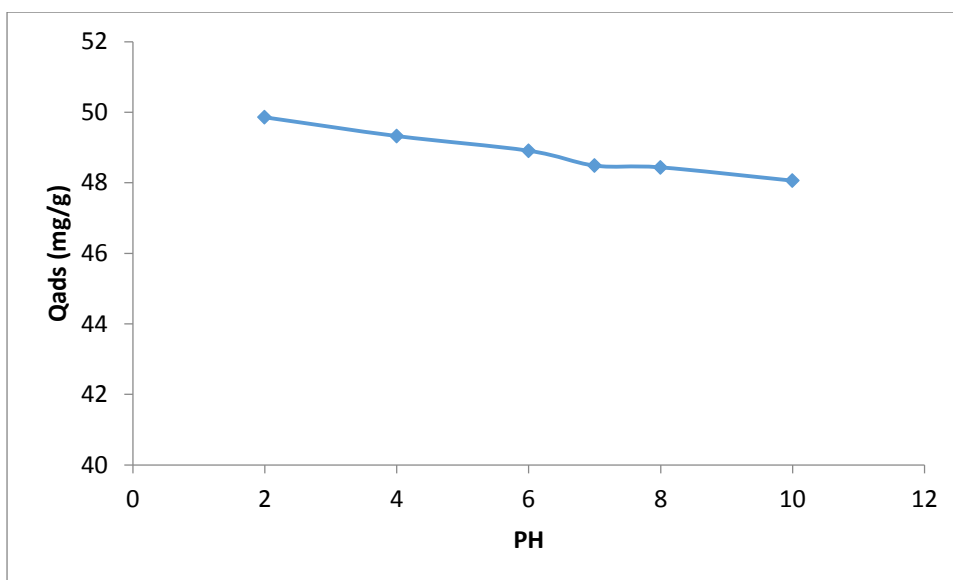


Figure (II.10) : Effet de PH sur la fixation du bleu de méthylène

La Figure II-10 montre que les quantités adsorbées du bleu de méthylène sur l'adsorbant sont nettement supérieures pour les pH faibles (milieux acides) et particulièrement pour le $pH=2$. L'effet de pH sur l'adsorption des colorants observée dans cette étude peut être expliqué par la protonation des surfaces des adsorbants et des interactions électrostatiques entre l'adsorbant et les molécules du colorant. [64]

Au-dessus des **PZC**, égale à 2.5 pour la montmorillonite [54], les charges négatives augmentent sur les surfaces des adsorbants. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement

élevée existe entre les ions OH⁻ de la surface des adsorbants et la forme cationique du colorant. Ce qui par conséquent favorise l'adsorption du bleu de méthylène. [65]

II.5. Modélisation de la cinétique de l'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant.

II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [68] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.2})$$

où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation (II.2) peut être intégrée comme suit:

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

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

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

t : Temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $- k_1/2,303$.

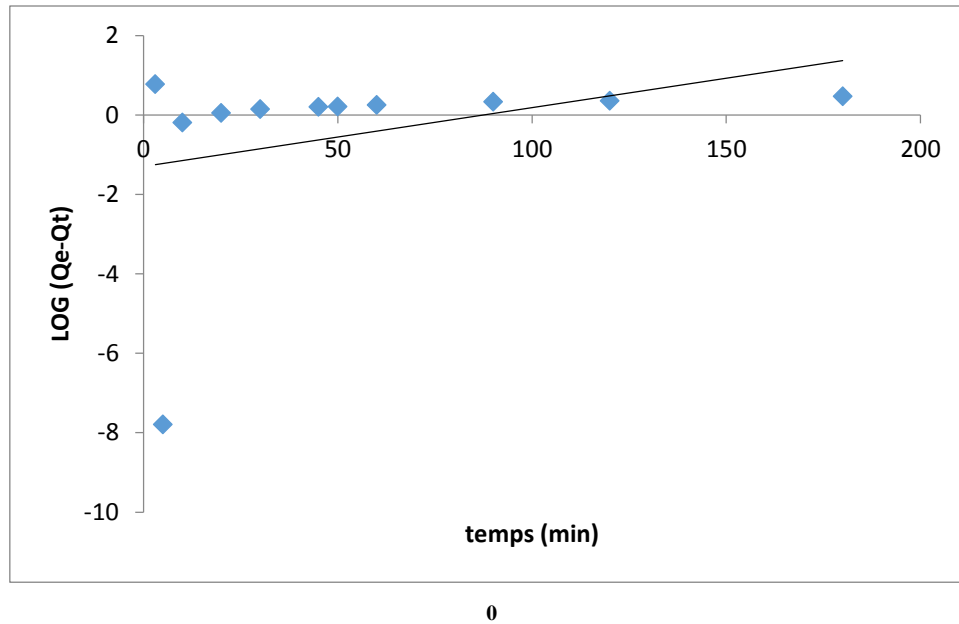


Figure II.11: Application du modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption de BM à température ambiante.

L'application du modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption du bleu de méthylène a conduit aux tracés représentés sur la figure II.11. Nous constatons que l'ajustement des données expérimentales par ce modèle ne convient pas, car au lieu de droites nous obtenons des courbes. Avec un coefficient de détermination très faible égale à 0.1113, confirme également la non validité de ce modèle. Ce résultat est très réconforté par de nombreux auteurs [66-67].

II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [69] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$dQ_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.4})$$

En intégrant l'équation II et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.5})$$

où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)

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

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

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t (figure II.12). Les paramètres sont regroupés dans le tableau II.5

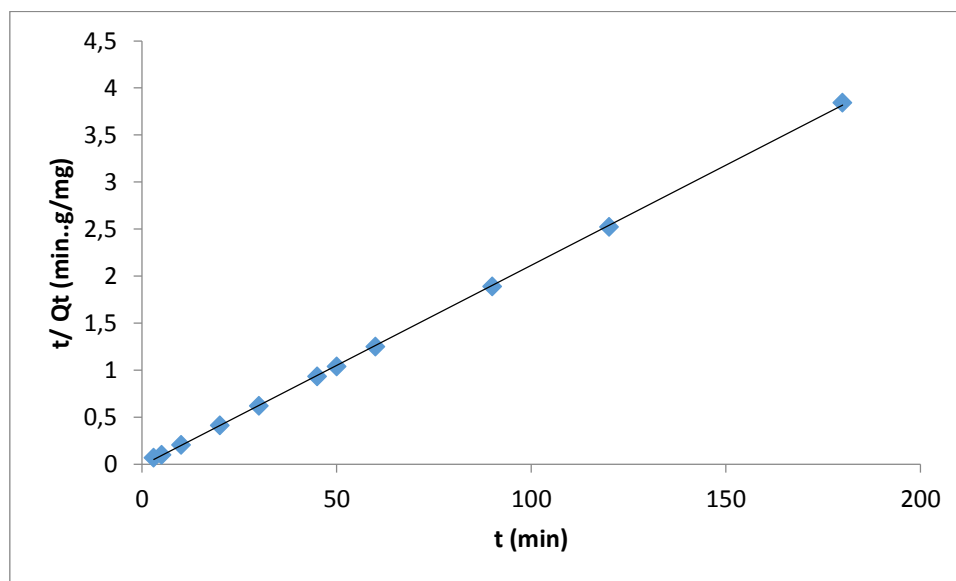


Figure II.12: Application du modèle de pseudo-second ordre à l’adsorption de BM à température ambiante.

Tableau II.5: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre

$Q_{e\text{ exp}}(\text{mg/g})$	$Q_{e\text{ cal}}(\text{mg/g})$	$h(\text{mg/g.min})$	$k_2(\text{g/mg.min})$	R^2	Equation linéaire
49.8049732	46.9483568	-62.5	-0.02519617	$R^2 = 0.9999$	$y = 0.0213x - 0.016$

Nous remarquons, sur le tracé, que l’évolution de t/q_t en fonction du temps est linéaire avec un coefficient de détermination supérieur à 0,99. Nous déduisons, ainsi, que l’adsorption de bleu de méthylène suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre.

Ce Modèle suggère que l’adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s’agit par ailleurs d’une physisorption [69]. Ce modèle a été appliqué avec succès dans beaucoup de systèmes colorants cationiques-matériau [66-67, 70]. En considérant la vitesse initiale d’adsorption, h , le solide adsorbe très rapidement.

II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes:

- transport dans la solution;
- diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [71] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.7})$$

Où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g.min}^{1/2}$)

L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

L'application du modèle de diffusion intra-particulaire est représenté sur la figure

II.13

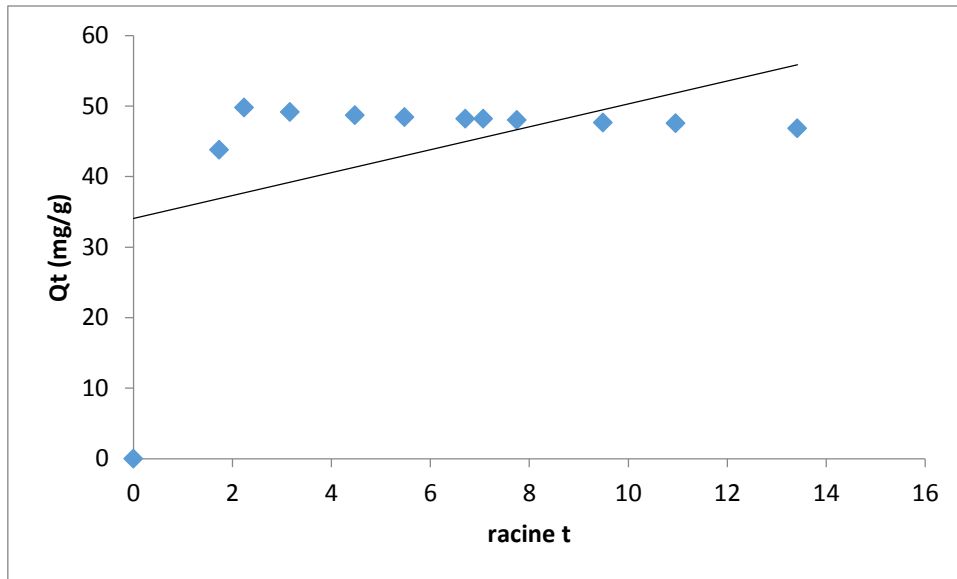


Figure II.13: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de BM à température ambiante

Les tracés de la courbe: $Q_t = f(t^{1/2})$ n'est pas linéaire et met en évidence deux tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par un plateau correspond à un état d'équilibre. La coefficient de détermination est très faible avec une valeur de 0.21. Il confirme bien le non validité du modèle de la diffusion intra-particulaire

II.6. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire l'isotherme expérimentale représentée sur la figure II.14

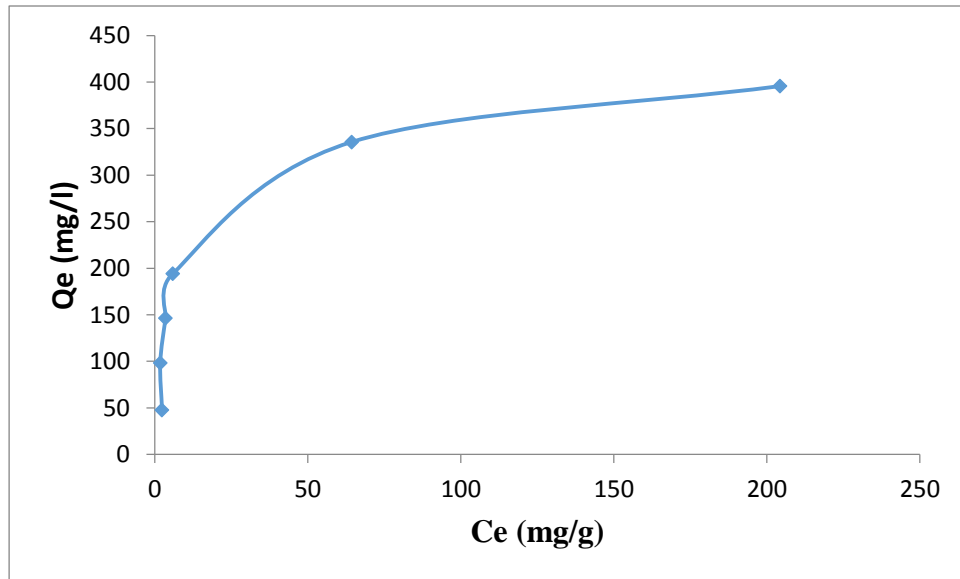


Figure II.14: L'isotherme d'adsorption de BM sur la montmorillonite à température ambiante

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

II.6.1. Isotherme de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.8})$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{II.9})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les principaux résultats figurent dans le tableau II.

Tableau II.6: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir

Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	Equation linéaire
417	0.1	0.996	$y = 0.0024x + 0.0242$

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R^2 . On remarque que le modèle de Langmuir décrit convenablement l'ensemble des isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination, R^2 , est $> 0,97$. Un bon accord, entre les isothermes expérimentales et le modèle de Langmuir a aussi été trouvé, dans le cas de la fixation des colorants basiques sur un certain nombre de matériaux modifiés [66-67, 72-73], à 25 C⁰.

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R_L , qui est calculé par la relation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (\text{II.10})$$

C_0 étant la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

- Défavorable pour $R_L > 1$
- Linéaire pour $R_L = 1$
- Irréversible pour $R_L = 0$

- Favorable pour $0 < R_L < 1$

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, à température ambiante et à un pH de 6.6, est représentée sur la figure II.15, les valeurs de R_L sont inférieures à 1. Ceci montre que l'adsorption de BM par les bentonites purifiées est un processus favorable.

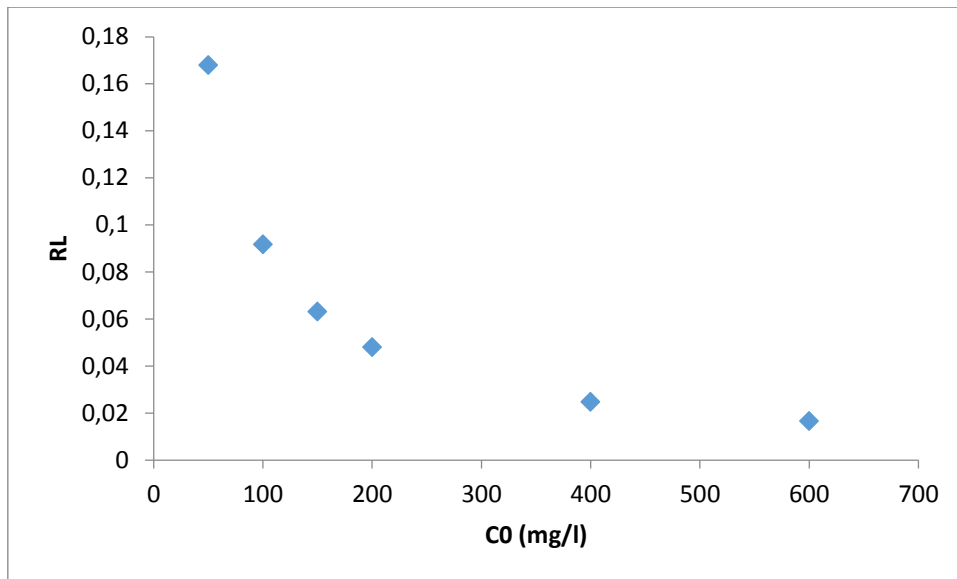


Figure II.15: Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale à température ambiante

II.6.2. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien que empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

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

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau (II.7)

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

K_f	N	R^2	Equation linéaire
71.42	2.9	$R^2 = 0.75$	$y = 0.3513x + 4.2687$

D'après le tableau précédent, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère moins bon, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est en effet $< 0,95$