

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun-Tiaret-

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Nature et de la vie



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Domaine : « Science de la Nature et de la Vie »

Filière : « Sciences biologiques »

Spécialité : « Biotechnologie microbienne »

Thème

Effet de l'intercalation d'une bentonite sur l'adsorption d'un composé organique

Présenté et soutenu publiquement le 01/07/2018 par :

➤ M^{lle} : GAID NAWEL

JURY :

- Président : M^r SASSI.M
- Promoteur : M^r KADI. S

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu tout puissant qui m'a donnée la force de mener à terme ce travail.

Je remercie vivement mon directeur de mémoire Monsieur Samir Kadi, Maître de Conférences B à l'Université d'Ibn Khaldoun Tiaret, pour avoir largement contribué, de par la qualité de ses conseils, de par ses encouragements constants, à l'aboutissement de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Mohamed SASSI, Maître de Conférences A à l'Université d'Ibn Khaldoun Tiaret, qui me fait l'honneur de présider ce jury, en dépit de ses nombreuses occupations.

Je tiens à exprimer mon profond respect et mes sincères remerciements aux techniciens des laboratoires de faculté des sciences de la nature et de la vie et spécialement à Mr Maarouf responsable de laboratoire d'écologie animale pour son aide.

Je n'oublie pas de présenter mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail en signe de respect :

A mes chers parents

A mes chères sœurs et frères

Et leurs enfants Siraj, Mayar, Fares, Ayham

Ma chère nièce Walae Rim

A mes chères amies Nouara, Houria, Zohra, kheira , Nawel, Fatima, Rachida

NAWEL

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale

CHAPITRE I : Matériels Et Méthode	
I.1. Objectif de travail	02
I.2. Date et lieu de travail	02
I.3. Produits et matériels utilisés	02
I.3.1. Produits chimiques	02
I.3.2. Les dispositifs expérimentaux	02
I.3.3. L'argile	03
I.3.4. Bleu triacryl	03
I.4. Protocol expérimental	04
I.4.1. Purification de la bentonite	04
I.4.1.1. Sédimentation	04
I.4.1.2. Décarbonatation du minerai	04
I.4.1.3. Destruction de la matière organique par H ₂ O ₂	04
I.4.1.4. Séchage et tamisage	04
I.4.2. Préparation de la montmorillonite modifiée par diméthyle sulfoxyde	06
I.5. Méthodes instrumentales d'analyses	06
I.5.1. Diffraction des rayons X	06
I.5.2. Microscopie électronique à balayage	07
I.5.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	08
I.5.4. Spectrophotométrie UV /visible	09
I.6. Adsorption du bleu triacryl	09
I.6.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique de bleu triacryl	09
I.6.2. Courbe d'étalonnage	10
I.6.3. Optimisation des paramètres influençant sur l'adsorption	10
I.6.3.1. Rapport solide /liquide	10
I.6.3.2. Effet de pH	10
I.6.3.3. Temps de contact	11

I.6.3.4. Effet de la concentration et la température	11
I.7. Modélisation des cinétiques	11
I.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre	11
I.7.2 Modèle du pseudo-second ordre	13
I.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	14
I.4.4. Modèle de diffusion de Boyd	15
I.8. Isothermes d'adsorption	15
I.8.1 Description des Isothermes d'adsorption	16
I.8.1.1. Isotherme de Langmuir	16
I.8.1.2. Isotherme de Freundlich	17
I.8.1.3. Modèle de Redlich Peterson	17
I.9. Les grandeurs thermodynamiques	17
BIBLIOGRAPHIE	
Chapitre II : Caractérisation Et Adsorption Du Bleu Triacryl Par La Bentonite Intercalée	
II.1. Caractérisation de la bentonite purifiée et modifiée	19
II.1.1 Analyse par FTIR	19
II.1.2. Analyse par diffraction des rayons X	20
II.1.3. Microscopie électronique à balayage	22
II.2. Adsorption du bleu de triacryl par la bentonite purifiée et modifiée	22
II.2.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique	22
II.2.2. Courbe d'étalonnage	24
II.2.3. Rapport solide-liquide	25
II.2.4. Effet du pH	26
II.2.5 Temps de contact	28
II.2.6. Etude cinétiques	28
II.2.6.1. Modèle cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordres	29
II.2.6.2. Modèle de la diffusion intra particulaire	30
II.2.6.3. Modèle de Boyd	31
II.3. Isotherme d'adsorption	32
II.4. AFFINITE D'ADSORPTION	33
II.5. Description des isothermes d'adsorption	33

II.5.1. Les modèles d'adsorption	35
II.5.1.1. Modèle du Langmuir	35
II.5.1.2. Modèle du Freundlich	36
II.5.1.3. Modèle de Redlich Peterson	37
II.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	38
BIBLIOGRAPHIE	
CONCLUSION	
ANNEXES	

Liste des abréviations

DRX : diffraction des rayons X

IFTR : spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier.

MEB : Microscopie Electronique à balayage

DMSO : DIMETHYLE SULFOXYDE

BT : Bleu triacryl

BP : Bentonite purifiée

BM : Bentonite modifiée

C_i : concentration initial

C_e : concentration a l'équilibre

Q_e : quantité adsorbée a l'équilibre

Abs : absorbance

LISTE DES TABLEAUX

Titre	Page
Tableau II.1 : Paramètre cinétique du Modèle cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre	29
Tableau II.2 : Paramètres cinétique du modèle de diffusion intra- particulaire.	30
Tableau II.3 : Paramètres cinétique du modèle de Boyd :	31
Tableau II.4 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par BP et BM	35
Tableau II.5 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par BP et BM	37
Tableau II.6 : Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de BT par BP et BM	38
Tableau II.7 : Grandeurs thermodynamiques de la bentonite purifiée et modifiée	41

LISTE DES FIGURES

Titre	Page
CHAPITRE I : Matériels Et Méthode	
Figure I.1: Structure du bleu triacryl	03
Figure I.2 : Protocole expérimentale	05
Figure I.3 : Illustration de la loi de Bragg	07
Figure I.4 : Schéma d'un microscope électronique à balayage	08
Figure I.5 : Paramètres influençant sur l'adsorption	12
Chapitre II : Caractérisation Et Adsorption Du Bleu Triacryl Par La Bentonite Intercalée	
Figure II.1: Spectres FTIR de la bentonite purifiée et traitée chimiquement	20
Figure II.2 : Spectre DRX de la bentonite purifiée et modifiée	21
Figure II.3 : Photo M.E.B de la bentonite purifiée et modifiée	23
Figure II.4: l'évolution de l'absorbance du bleu triacryl en fonction de la longueur d'onde	24
Figure II.5: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du bleu triacryl	25
Figure II.6 : L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de BT par bentonite purifiée	25
Figure II.7 : L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de BT par bentonite modifiée	27
Figure II.8 : Effet du pH sur l'adsorption de BT par la BP et BM	27
Figure II.9 : L'effet du temps contact sur la fixation de BTA par BP et BM	28
Figure II.10: Représentation du modèle de pseudo 2 ^{ème} ordre	30
Figure II.11: application du modèle de diffusion intra particulaire	31
Figure II.12: Application du modèle de diffusion de Boyd à l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée	32
Figure II.13: Isothermes d'adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée	34
Figure II.14: Affinité d'adsorption du BT par la bentonite purifiée et modifiée	34
Figure II.15: Evolution du facteur de séparation de la bentonite purifiée en fonction de la concentration initiale de BT	36
Figure II.16: Evolution du facteur de séparation de la bentonite modifiée en fonction de la concentration initiale de BT	36
Figure II.17: Isothermes du modèle de Redlich-Peterson appliqué à la bentonite purifiée lors de l'adsorption de BT, 25, 30 et 40°C. Condition expérimentales: pH = 5, R= 1g/l, t= 60 min.	39
Figure II.18: Isothermes du modèle de Redlich-Peterson appliqué à la bentonite modifiée lors de l'adsorption de BTA, 25, 30 et 40°C. Condition expérimentales: pH = 5, R= 1g/l, t= 60 min.	40
Figure II.19: Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T de la bentonite purifiée et modifiée	41

Introduction générale

Introduction générale

Les colorants sont largement utilisés dans différentes industries telles que les textiles, le papier, le cuir, le caoutchouc, les plastiques, la synthèse de colorants, l'imprimerie, l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique. Les colorants ont généralement une origine synthétique et des structures moléculaires aromatiques complexes qui les rendent plus stables et plus difficiles à biodégrader. Beaucoup de colorants organiques sont nocifs pour les humains et toxiques pour les micro-organismes, l'élimination des colorants des eaux usées a reçu une attention considérable au cours des dernières décennies. Une variété de techniques sont aujourd'hui disponibles pour traiter ces contaminants. Parmi ceux-ci, on peut citer la précipitation chimique, l'échange d'ions, le traitement électrochimique, l'osmose inverse et l'adsorption. La précipitation chimique ne convient pas à l'élimination de faibles concentrations et produit également une grande quantité de boues. L'échange d'ions est cher et sophistiqué. Les procédés électrolytiques sont considérés comme rentables uniquement pour des solutions plus concentrées. L'osmose inverse, bien que très efficace, est un procédé coûteux car les membranes nécessitent un remplacement fréquent [1-6]. L'adsorption s'est révélée être une technique efficace, économique et facile à mettre en œuvre. Ses autres avantages sont l'applicabilité à de très faibles concentrations, l'aptitude à l'utilisation de procédés discontinus et continus, la faible production de boues et la possibilité de régénération et de réutilisation [7][8].

Un grand nombre d'études ont été rapportées sur l'utilisation de différents matériaux pour l'élimination des colorants de la solution aqueuse: violet crystal avec la zéolite, rouge de Congo avec l'aluminium, vert de malachite avec kaolin etc.

Notre travail a étudié la faisabilité d'intercaler une bentonite locale par le DMSO, utilisé comme adsorbant à faible coût pour l'élimination du bleu de triacryl de la solution aqueuse. Les matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), FTIR et MEB. Pour atteindre ce but, les effets de la dose d'adsorbant, du pH, du temps de contact, de la concentration de BT et de la température de la solution ont été étudiés. Les données cinétiques, les isothermes d'équilibre et les paramètres thermodynamiques ont également été déterminés et discutés.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] H. J. Hsing, P. C. Chiang, E.-E. Chang, M. Y. Chen, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 8–16.
- [2] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul, , *Water Res.* 35 (2001) 2129–2136.
- [3] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, A. Kettrup, O, *J. Photochem. Photobiol. A* 161 (2003) 87–93.
- [4] N. Saffaj, M. Persin, S. Alami-Younssi, A. Albizane, M. Bouhria, H. Loukili, H. Dach, , *Sep. Purif. Technol.* 47 (2005) 36–42.
- [5] M.G. Buonomenna, A. Gordano, G. Golemme, E. Drioli, , *React. Funct. Polym.* 69 (2009) 259–263.
- [6] M. Arami, N. Yousefi-Limaee, N.M. Mahmoodi, N. Salman-Tabrizi, *J. Hazard. Mater.* B135 (2006) 171–179.
- [7] G. Crini , *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1061–1085.
- [8] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247–255.

CHAPITRE I

Matériels Et Méthode

I.1. Objectif de travail

La présente étude a pour objectif l'élaboration, la caractérisation et l'application de nanocomposite, synthétisée à partir d'une bentonite qui a subi une modification chimique par un monomère (DMSO), pour l'élimination d'un colorant cationique utilisé dans l'industrie textile qui est le bleu triacryl.

I.2. Date et lieu de travail

Notre travail a été réalisé au niveau des laboratoires de la faculté de science de la nature et de la vie de l'université d'Ibn Khaldoun Tiaret durant la période du **28 janvier 2018 au 17 avril 2018**.

I.3. Produits et matériels utilisés

I.3.1. Produits chimiques

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont :

- Eau distillée
- Bleu triacryl
- Argile « bentonite »
- Acide chlorhydrique (HCl)
- L'eau oxygénée (H₂O₂)
- DMSO
- Nitrate d'argent (AgNO₃)
- Hydroxyde de sodium (NaOH)

I.3.2. Les dispositifs expérimentaux

- Eprouvette graduée
- La balance
- Verre de montre
- Boite pitri
- Spatule
- Seringue

- Bécher
- Cristalliseur
- Etuve
- Barreau magnétique
- Agitateur

I.3.3. L'argile

L'argile que nous avons utilisée est la bentonite riche en montmorillonite et provenant du Nord-ouest de l'Algérie. La première bentonite provient des gisements de M'Zila (Mostaganem). Ce matériau est commercialisé sans additifs par la société BENTAL. C'est une bentonite calcique, de couleur gris clair, dans les sols l'argile se trouve mélangé avec d'autres particules comme les sables, les limons et d'autres (carbonates, composés organiques, des composés minéraux...etc.). La capacité d'échange cationique (CEC) de la bentonite naturelle a été évaluée à 48 meq/ 100 g en appliquant la méthode de titrage par conductimétrie [1].

I.3.4. Bleu triacryl

Le bleu triacryl connu aussi sous le nom bleu bezacryl 300 GR, est un colorant cationique utilisé dans l'industrie textile dont la formule est $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$. La structure ce colorant est représenté dans la figure II.1

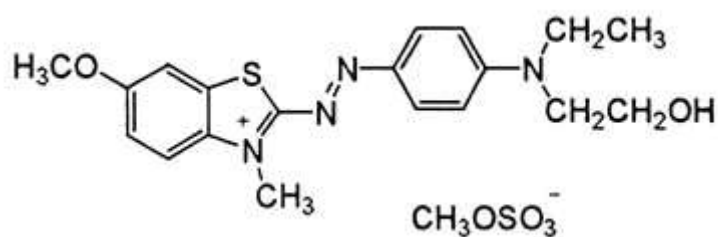


Figure I.1: Structure du bleu triacryl

I.4. Protocole expérimental

Pour réaliser ce travail, nous avons suivi le protocole expérimental représenté sur la figure I.2. Pour cela, nous avons procédé comme suit :

I.4.1. Purification de la bentonite

La purification de la bentonite s'est déroulée en 4 étapes :

I.4.1.1. Sédimentation :

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant entre la taille des particules et leur vitesse de chute dans un liquide donné, et qui permet l'élimination des matières solubles dans l'eau. 20 g d'argile sont dispersés dans 1 litre d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 15 min à température ambiante. Après décantation 24 heures, la partie surnageant est filtrée puis séchée à 80°C. Le produit obtenu est broyé au mortier.

I.4.1.2. Décarbonatation du minerai :

10g d'argile en poudre est attaquée par de l'acide chlorhydrique HCl 0,1N (250 ml) pendant 4 heures. Lors de l'adjonction de l'acide on vérifie au pH mètre que le pH ne descend pas au-dessus de 3,5 pour éviter l'attaque acide de l'argile. Après décantation, on siphonne le liquide et en lave par l'eau distillée.

Le but de ce traitement est de dissoudre les carbonates les oxydes et les hydroxydes qui relient les cristaux argileux entre eux.

I.4.1.3. Destruction de la matière organique par H₂O₂

On traite l'argile par l'eau oxygénée (10g d'argile avec 250 ml d'H₂O₂ 10 volume), pendant une nuit, ensuite à l'étuve à 70 °C pendant 30min, puis filtrée par centrifugation et lavée à l'eau distillée. L'argile est séchée à 80 °C.

I.4.1.4. Séchage et tamisage

On récupère notre argile et on la met dans un mortier et broyer après on le met dans le tamis de 106µm.

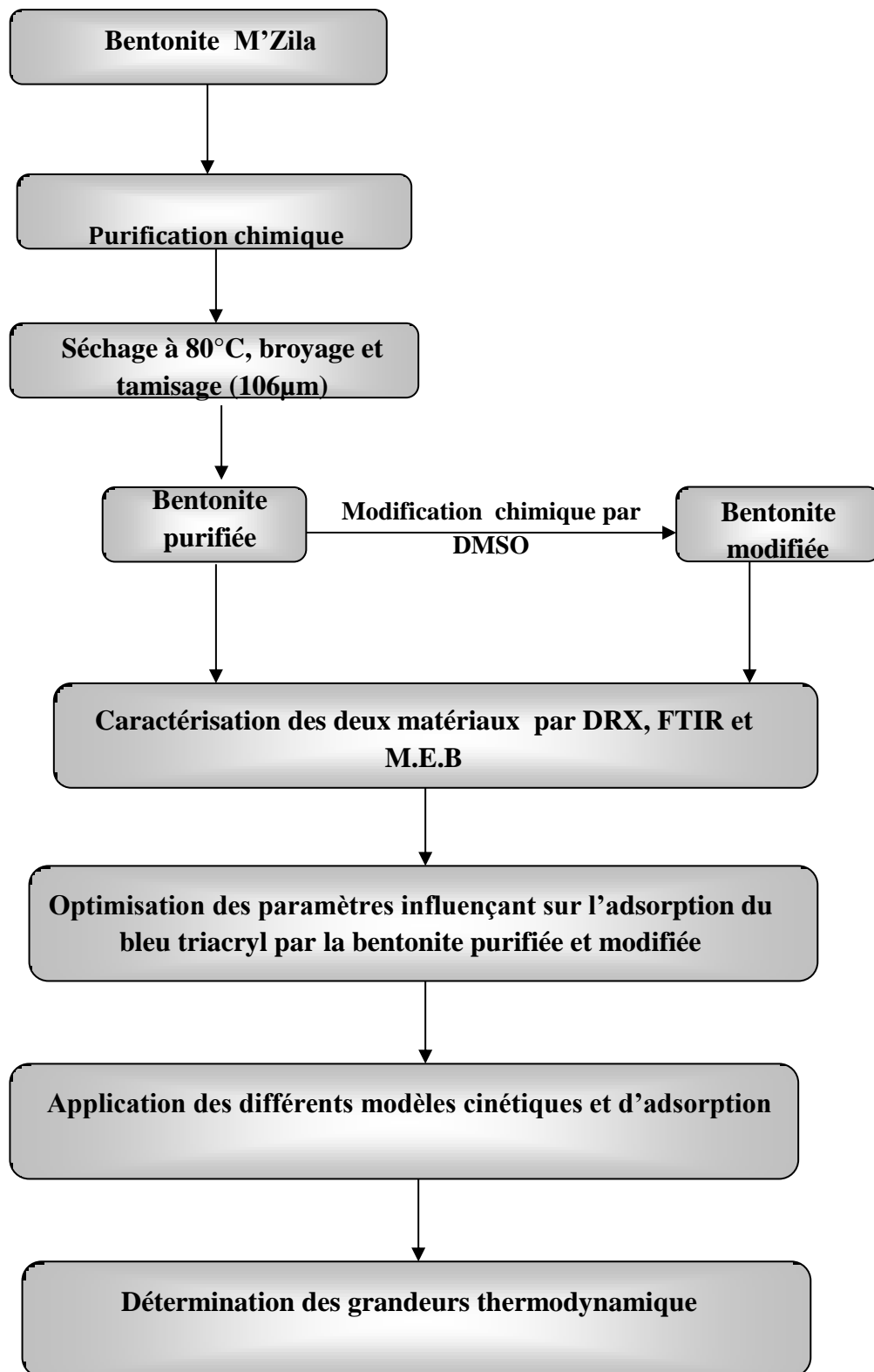


Figure I.2 : Protocole expérimentale

I.4.2. Préparation de la montmorillonite modifiée par diméthyle sulfoxyde

Pour modifier la montmorillonite nous avons procédé comme suit [2]:

- a- On prend 4mg de l'argile purifiée avec 54 ml de DMSO.
- b- Agitation pendant 96 heures à température ambiante.
- c- Centrifugation pendant 10 min (4500tours /min).
- d- Séchage à 60°C pendant 24heures, broyage et tamisage à 106µm.

I.5. Méthodes instrumentales d'analyses

I.5.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X, c'est une méthode non destructive .elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau par comparaison avec un fichier de références JCPDS (joint committee on powder Diffraction Standard)

Cette méthode spectrale d'analyse consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde λ compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide orientée. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons.

Dans les solides cristallins ou les objets diffusants sont disposés de façon périodique, ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté [3]. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par loi de Bragg (figure I.3)

$$2.d.\sin \theta =n \lambda \quad (I.1)$$

ou :

λ : longueur d'onde(cm^{-1})

n : nombre de plan

d : distance réticulaire

θ : angle de diffraction

Les rayons X, ont permis des progrès essentiels dans le domaine de la cristallographie des argiles et on conséquence, dans celui de leur détermination minéralogique

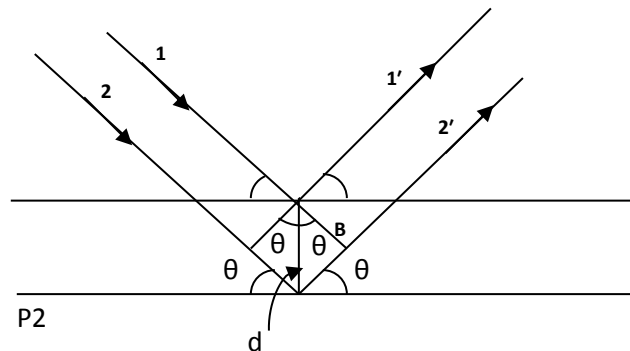


Figure I.3 : Illustration de la loi de Bragg

I.5.2 Microscopie électronique à balayage :

Au cours des dernières années et grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'électronique, de l'imagerie, de l'acquisition et de traitement des données, les techniques de microscopie électronique se sont considérablement développées et perfectionnées.

Parmi toutes ces techniques, la microscopie électronique à balayage, M.E.B., est l'une des méthodes d'observation et d'analyse les plus utilisées en géologie, science des matériaux et biologie. Elle a permis, du fait de la profondeur de champ exploré, l'observation du relief d'échantillon massif.

Les microscopes électroniques à balayage ne fournissent pas, comme les microscopes électroniques à transmission, une image simultanée de l'ensemble du champ. Ils la forment, point par point, en balayant, le champ, par un pinceau d'électrons très fin. Pratiquement, en microscopie par transmission (A), un objectif forme sur l'objet une image très fine, de l'ordre de 0,2 nm, du faisceau d'électrons. Des bobines défléctrices assurent la déviation périodique du faisceau dans deux directions perpendiculaires, pour que ce spot électronique balaie la partie observée de l'objet. Les électrons transmis, soumis à l'action de nouvelles bobines défléctrices, sont orientés vers un multiplicateur d'électrons ou une surface photosensible, émettrice de photons transmis par un guide d'onde à un photomultiplicateur. L'intensité du signal de ce récepteur est adressée à un moniteur à balayage synchrone de celui du faisceau

d'électrons. Ce type d'instrument est plus répandu dans sa version travaillant en microscopie par réflexion (B) (Figure I.4).

Les images produites sont formées par les électrons secondaires, émis par l'objet au cours de son bombardement par le faisceau d'électrons incidents. Il est aussi possible de recueillir d'autres types d'information et de former des images dues à la rétrodiffusion des électrons, dans une direction donnée, ou à leur absorption. Il est de même possible d'analyser le rayonnement X, émis par l'échantillon, ou de détecter le rayonnement photonique ou infrarouge émis par l'échantillon, bombardé par le faisceau d'électrons. La tension d'accélération des électrons incidents est réglable entre 100 V et 30 kV, environ, pour répondre aux différents types d'analyse.

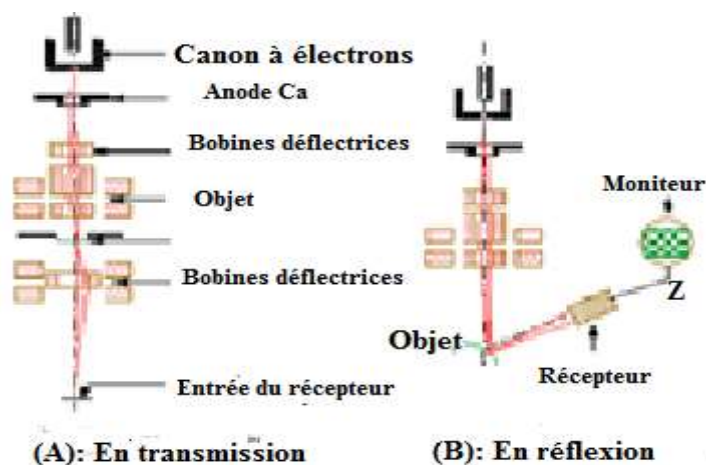


Figure I.4 : Schéma d'un microscope électronique à balayage

I.5.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode complémentaire à la diffraction X pour l'étude des matériaux mal cristallisés. Elle a surtout été utilisée dans la chimie organique entre son apparition à la fin du siècle dernier et la guerre mondiale. Pour l'observation des minéraux et des roches, son développement n'a commencé qu'à partir des années 1950 [3]. Les mesures sont en général, réalisées par transmission. Quels que soient leurs arrangements, les atomes, les ions et les électrons peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Ils deviennent de véritables oscillateurs dont les fréquences propres sont variables selon la nature des types de liaisons. Irradiés, ces oscillateurs sont excités et lorsque la fréquence de rayonnement est égale à l'une des fréquences propres du système, il y a une absorption d'énergie électromagnétique. Les spectres IR constituent de véritables

empreintes digitales de la matière. Dans les argiles, la molécule d'eau donc ion hydroxyles jouent un rôle important dans le degré d'organisation d'amorphisation de la matière de la matière, le repérage des bandes d'adsorption associées est fondamental. La spectrométrie infrarouge permet de reconstituer la nature chimique d'un produit minéral par identification de bandes d'adsorption présentes sur un spectre [4-6].

I.5.4. Spectrophotométrie UV /visible

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché comme le montre la loi de Beer Lambert.

$$\log (I_0/I) = A = DO = \varepsilon.C.l \quad (I.2)$$

Ou :

I_0 : intensité de lumière entrante.

I : intensité de lumière sortante.

ε : coefficient d'extinction molaire.

l : chemin optique, longueur de la cuve d'échantillon (cm).

C : concentration de la solution (mol/l)

I.6. Adsorption du bleu triacryl

Pour optimiser les paramètres influençant sur l'adsorption du bleu triacryl par la montmorillonite purifiée et modifiée, nous procédés comme suit (figures I.5) :

1.6.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique de bleu triacryl :

Pour une bonne adsorption du triacryl, il faut déterminer la longueur d'onde spécifique qui correspond à l'absorbance maximale. Pour cela une solution de (10g/l) de BTA sera soumise à un balayage entre 500 nm et 700nm

I.6.2. Courbe d'étalonnage :

Pour tracer la courbe d'étalonnage de BTA, on a préparé des solutions de 1, 2,3, 4, 5 et 6 mg/l de ce colorant. On mesure par la suite, la variation de la densité optique en fonction de la concentration de ces solutions et cela à 580nm

I.6.3. Optimisation des paramètres influençant sur l'adsorption

I.6.3.1. Rapport solide /liquide:

Le rapport solide- liquide est la concentration du solide dans un volume donné. A partir de la formule suivante, on peut déterminer la masse de biosorbant nécessaire pour chaque rapport étant le volume fixe

$$R(S/L)=m/V \quad (I.3)$$

Une fois les masses de la bentonite purifiée ou modifiée sont déterminées, on met ces dernières au contact de 20 ml du bleu triacryl (40 mg/l) pendant 2h sous une agitation modérée et à la température ambiante (25°C). Par la suite on fait une centrifugation pendant 10 min. A la fin, on analyse le surnageant par un spectrophotomètre UV/Visible et on trace le graphe qui représente la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) en fonction du rapport solide-liquide. La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) est déterminée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) * V / m \quad (I.4)$$

Q_e : quantité adsorbée a l'équilibre

C_i : la concentration initiale

C_e : la concentration à l'équilibre

V : le volume

m : la masse d'argile

I.6.3.2. Effet de pH :

Le pH est l'un des facteurs les plus importants dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencé à la fois sur la structure de l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

A fin étudier l'influence du pH sur l'adsorption BTA par la montmorillonite purifiée et modifiée, 20mg d'argile est dispersée dans 20ml de BTA de concentration 40mg/l. Le pH a été étudié dans une gamme allant de 2 à 10 et ajusté par l'ajout de quelques gouttes d'une solution HCl (0,1N) ou NaOH (0,1N). Le mélange est soumis à une agitation modérée pendant 120 min, à température ambiante de 25°C suivi d'une centrifugation et analyse du surnageant

I.6.3.3. Temps de contact :

Des essais d'adsorption ont été réalisés pour différentes temps de contact de 1 min à 2h pour la détermination du temps correspondant à l'équilibre d'adsorption.

Les conditions fixées pour l'étude ce paramètre sont : température ambiante de 25°C, R(S/L) égal à 1, pH =5

I.6.3.4. Effet de la concentration et la température :

L'étude de l'effet de la concentration initiale du BTA et la température sur l'adsorption a été réalisée sous les conditions suivantes: 20mg de bentonite, 20 ml du BTA à des concentrations allant de 10 à 400mg/l, temps de contact 60min, pH=5 et à des températures de 25°C, 30°C et 40°C.

I.7. Modélisation des cinétiques

Pour décrire et comprendre le mécanisme de la cinétique, 4 modèles cinétiques ont été utilisés. Le modèle de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, la diffusion intra particule et le modèle de Boyd

I.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre :

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [7] 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:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (I.5)$$

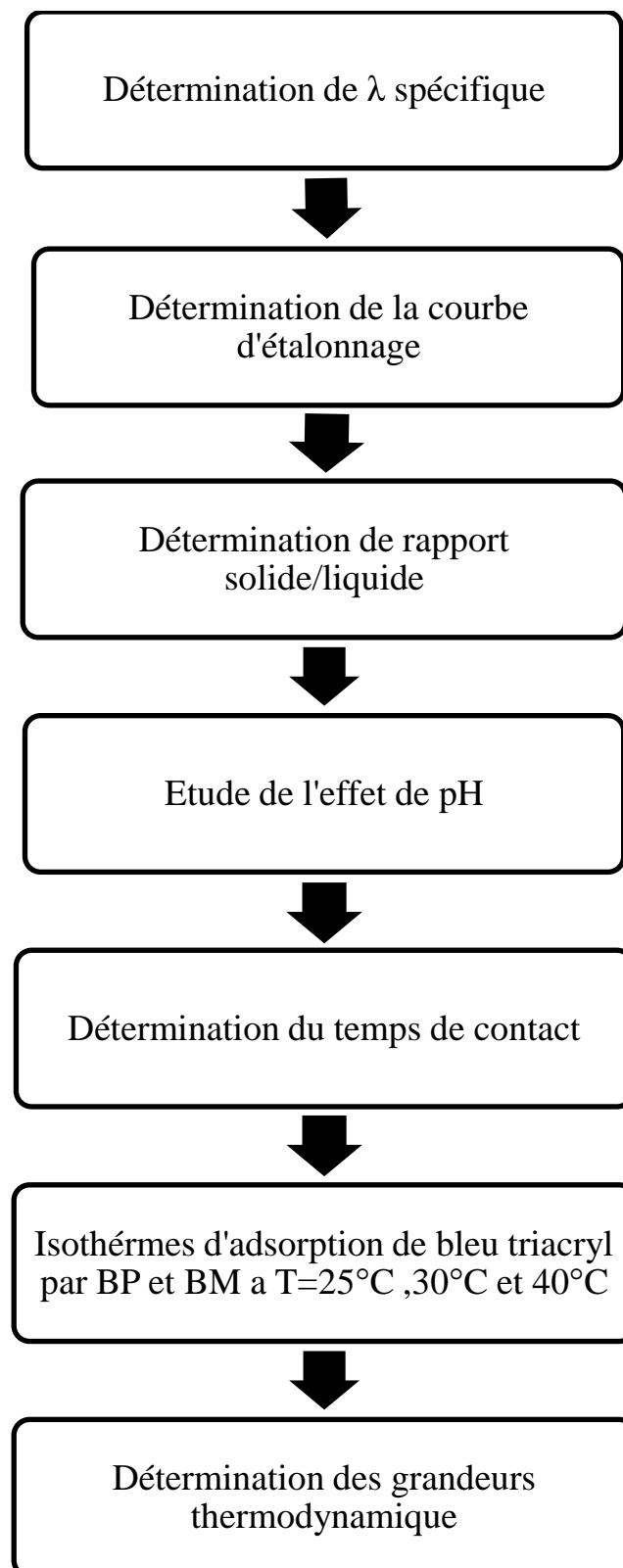


Figure I.5 : Paramètres influençant sur l'adsorption

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

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{I.6})$$

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 $-k_1/2,303$

I.7.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre :

Ho et McKay [8] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$dQ_t / dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{I.7})$$

En intégrant l'équation I.7 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t / Q_t = (1 / k_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \quad (\text{I.8})$$

où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g} / \text{mg} \cdot \text{min}$)

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

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{I.9})$$

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

I.7.3. 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. Des études antérieures [9] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, 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 [10] 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:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{I.10})$$

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

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.

I.7.4. Modèle de diffusion de Boyd

Pour déterminer la vitesse réelle contrôlant les étapes d'adsorption, les résultats expérimentaux sont analysés en appliquant le modèle de Boyd [11]:

$$F = 1 - (6 / \pi^2) \text{Exp} (- B_t) \quad (\text{I.12})$$

Où F: Fraction de soluté adsorbée au temps de contact t.

B_t : Fonction mathématique de F donnée par :

$$F = Q_t / Q_e \quad (\text{I.13})$$

Q_t et Q_e sont respectivement les quantités adsorbées au temps t et à l'équilibre, exprimées en mg/g. La substitution de (I.13) dans (I.12) donne:

$$B_t = -0,4977 - \text{Ln} [1 - (Q_t / Q_e)] \quad (\text{I.14})$$

Les valeurs de B_t sont calculées pour chaque F. Lorsque le modèle de Boyd s'applique, le tracé de B_t en fonction du temps conduit à une droite affine. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption dépend essentiellement du transfert externe

I.8. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants ; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer. L'isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce fait, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution [12].

I.8.1 Description des Isothermes d'adsorption

I.8.1.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [13].

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- l'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité

Dans notre cas d'adsorption en monocouche ; L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots(I.15)$$

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).

Outre ce modèle permet d'identifier le type d'adsorption par le calcul de RL (Facteur de séparation sans dimension).

$$R_L = 1 / (1 + k_L \cdot C_0) \dots\dots(I.16)$$

- Défavorable pour : $R_L > 1$
- Linéaire pour : $R_L = 1$
- Irréversible pour : $R_L = 0$
- Favorable pour : $0 < R_L < 1$

I.8.1.2. Isotherme de Freundlich :

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots (I.17)$$

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.

I.8.1.3. Modèle de Redlich Peterson :

Équation de Redlich-Peterson est la suivante:

$$Q_e = Q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e^\beta} \quad (I.18)$$

Avec

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

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

Q_m : Quantité adsorbée maximale (mg/g).

b : est la constante de l'isotherme (L/mg).

β : est un exposant qui varie entre 0 et 1.

I.9. Les grandeurs thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près

d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots (I.19)$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpie que (ΔH) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van'tHoff :

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \dots (I.20)$$

Avec :

K_d : coefficient de distribution.

ΔH : enthalpie (joule/mole).

ΔS : entropie (joule/mole K).

T : température absolue (k).

R : constante des gaz parfaits (8,314 joule/mole.K).

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbé à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit : $K_d = Q_e/C_e$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, J. Mater. Environ. Sci, 12 (2017) 44523-453
- [2] N.Mahrez et al , improving of the adsorption capacity of halloysite nanotube intercalated with dimethylsulfoxid ,article (2015).
- [3] C.A Jouene, traité des céramiques et matériaux minéraux, (1980) Paris, p 657
- [4] J.D Russel, Infrared methods. In a handbooks of determinative methods in clay mineralogy: New York: M.J. Wilson(1987),p133-172.
- [5] J.R. Ferraro, the saldtler infrared spectra handbook of mineral and clay (1982), p 260
- [6] M.Avram, G.H.Maatex, spectroscopie infra roué, Dunod (1970) Paris, p 180
- [7] S. Lagergren, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar. 24 (1898) 1-39.
- [8] Y.S. Ho, G. McKay, Process Biochem. 34 (1999) 451-465.
- [9] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhatthacharya, J. Colloid. Interface. Sci. 268 (2003) 28-32.
- [10] W.J. Weber, J.C. Morris, J. sanitary Eng. Division 89 (1963) 31-60.
- [11] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2336- 2848.
- [12]N. Bougdah, Étude de l'adsorption de micropolluants organique sur une bentonite, Mémoire de Magister, Skikda, 2007.
- [13]Z. M. Mexent, Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette, MÉMOIRE DE MASTER, 2012.
- [14]M.I. TEMKIN Zh. Fiz. Chim, li, 1941, 296
- [15] E. GILLEADI, B.E. CONW, A yin: modern aspects of electrochemistry, edited by J.O'M. BOCKRIS and B.E. CONW AY, 3, Chap 5, Butterworths London 1964
- [16] M. BOUDART J. Am. Chem.,Soc, 72, 1952, 3556

Chapitre III

Caractérisation Et Adsorption Du Bleu Triacryl Par La Bentonite Intercalée

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

II.1. Caractérisation de la bentonite purifiée et modifiée :

II.1.1 Analyse par FTIR:

Les spectres FTIR des deux échantillons sont présentés sur la figure II.1. Le spectre de la bentonite met en évidence deux bandes dans la région 3700–3600 cm^{-1} .

Cette région est particulièrement reliée aux vibrations d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles. La bande à 3691 cm^{-1} est attribuée aux vibrations -OH de la surface interne. La bande à 3621 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des hydroxyles internes [1]. L'eau interfoliaire est représentée par la bande à 3550 cm^{-1} . La bande à 1627 cm^{-1} est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée [2], tandis que celle à 1115 cm^{-1} est due au mode stretching de Si-O apical. Les bandes entre 1005 et 400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Si-O-Si, Al-OH et OH. Les bandes observées à 2899 et 2337 cm^{-1} sont dues à la présence de calcite et de quartz, respectivement [3]. La présence de ces deux minéraux a aussi été mise en évidence par diffraction des rayons X. Ce résultat n'est pas étonnant, étant donné que la majorité des argiles contiennent du quartz à l'état de traces [3]. La présence de quartz dans tous les échantillons a été confirmée par le doublet autour de 800 et 773 cm^{-1} .

Lorsque la bentonite est intercalé avec DMSO, des changements significatifs se produisent dans les spectres vibratoires. La réaction d'intercalation détruit la liaison hydrogène inhérente du matériau de départ et souligne de nouvelles liaisons, ce qui modifie l'intensité et l'emplacement des bandes caractéristiques des groupes hydroxyle de la surface interne. Sur la base de la disparition de la bande à 3691 cm^{-1} et l'apparition de trois bandes à 3802, 3774 et 3658 cm^{-1} .

Nous pouvons affirmer que $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ interagit avec les hydroxyles de la surface interne de l'argile, à travers de nouvelles liaisons hydrogène avec les groupes S = O. Comme prévu, la bande à 3620 cm^{-1} n'est pas affectée de manière significative. Puisque les groupes OH correspondants sont situés entre les feuilles tétraédriques et octaédriques, ils ne sont pas perturbés par le processus d'intercalation. La bande à 3531 cm^{-1} est également la conséquence de la formation de la liaison hydrogène entre l'hydrogène de l'eau et les paires d'électrons isolés sur l'atome de soufre dans le DMSO [4]; l'eau étant présente à l'origine dans la montmorillonite avant l'intercalation (Figure 2, spectre BP, bandes à 3500 et 1664 cm^{-1}). La présence de DMSO intercalaire est également mise en évidence par les vibrations d'étirement asymétriques ($\nu_a \text{CH}_3$) et symétriques ($\nu_s \text{CH}_3$) du C-H du groupe méthyle à 2913 et 2850 cm^{-1} ($\nu_s \text{CH}_3$), respectivement. Les bandes entre 1511 et 1321 cm^{-1} sont attribués à δ_{as} comme CH_3 et $\delta_s \text{CH}$. [5].

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

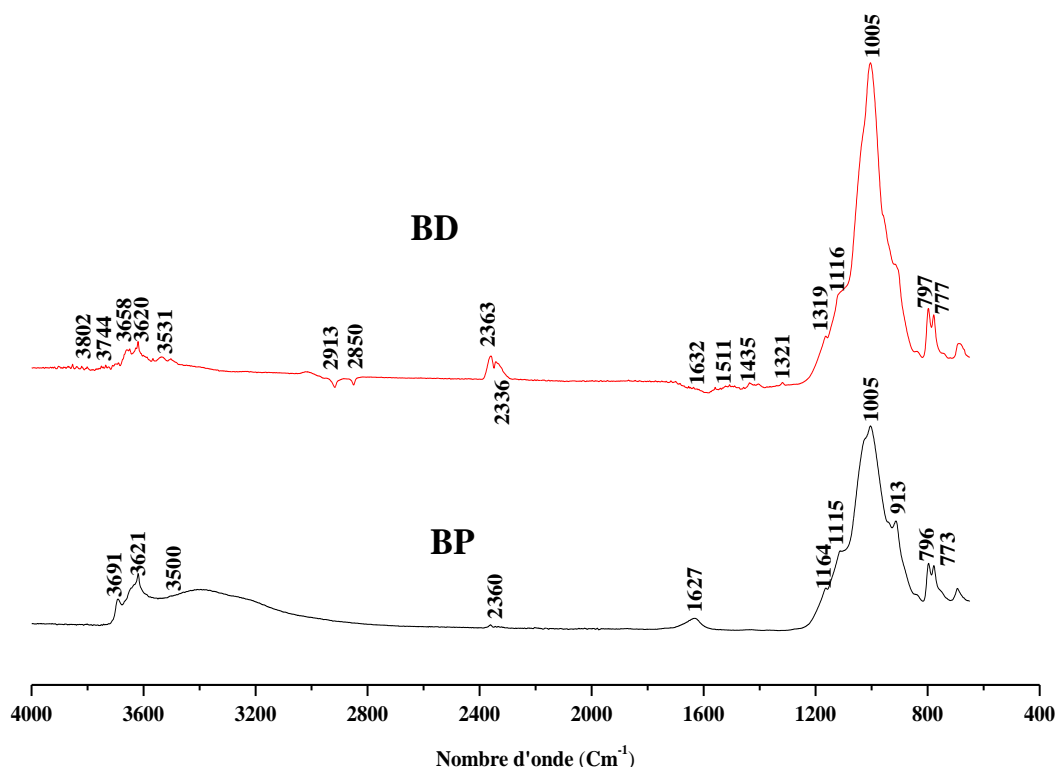


Figure II.1: Spectres FTIR de la bentonite purifiée et traitée chimiquement

II.1.2. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse minéralogique de la montmorillonite purifiée et modifiée, a été réalisée par diffraction de rayons X. L'appareil consiste en un diffractomètre de type Bruker phaser 2, utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$, de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ nm}$, fonctionnant à 40 kV et 25 mA. Les données DRX ont été recueillies sur un intervalle de 2θ allant de 5 à 30°.

Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la figure II.2. Le spectre DRX du matériau de départ (figure II.2(A)), BP, montre une intensité importante à $2\theta = 5,887^\circ$, qui correspond à la distance interarticulaire du plan (001) qui est égale à 15Å caractéristique de montmorillonite [6]. D'autres pics relatifs à la kaolinite sont observés à 2θ égal à 12,33, 19,803 et à 23,094° qui correspondent aux plans réticulaires (011), (020) et (0-21) respectivement. Les pics remarquables à 2θ égale à 20,827 et 26,594° sont caractéristiques du quartz.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

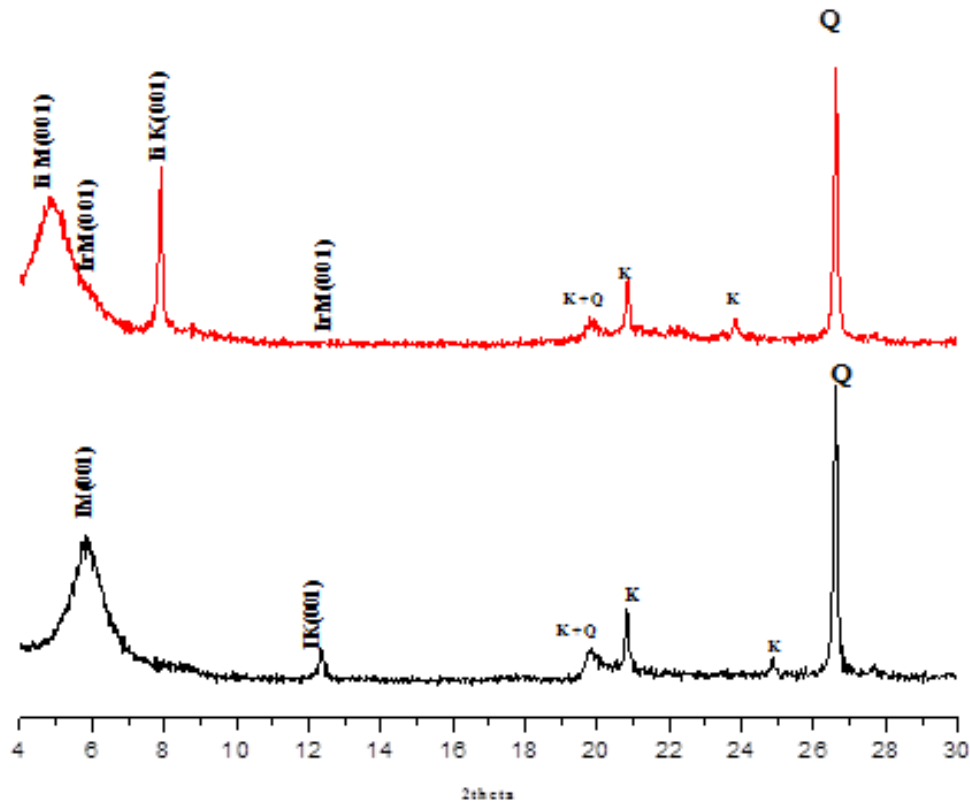


Figure II.2 : Spectre DRX de la bentonite purifiée et modifiée

Le traitement chimique par DMSO a provoqué un changement considérable au sein de notre argile. Effectivement, la diffraction des rayons X montre une augmentation l'espacement basal de la réflexion des plans réticulaires 001 de la montmorillonite et de la kaolinite, de 15,05 Å à 18,34 et de 7.20 à 11,20 Å respectivement. Cette augmentation de la distance basale est due à l'intercalation du DMSO dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite et la kaolinite de notre argile. Pour calculer le taux d'intercalation, nous avons utilisé la relation de Wiewióra et Brindley [7] qui est donnée par l'équation suivante:

$$IR = \frac{I_{i001}}{(I_{i001} + I_{r001})}$$

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

Avec I_{i001} se réfère à la première réflexion de la phase intercalée et I_{r001} est la réflexion résiduelle (0 0 1) dans l'intercalaire.

Avec un taux d'intercalation de 71,66% pour la montmorillonite et de 94,61% pour la kaolinite, on peut dire que notre argile est facilement intercalée par rapport aux autres kaolinites. En effet, Mbey et al. [8] ont trouvé un ratio de 62,4% pour l'intercalation de DMSO dans une kaolinite camerounaise. Zhang et Xu [9] ont atteint un taux d'intercalation de 80% lors de la préparation de composite kaolinite / DMSO sous rayonnement micro-ondes activé

II.1.3. Microscopie électronique à balayage

L'analyse morphologique de la bentonite purifiée et modifiée est réalisée par un microscope électronique à balayage JSM-7200F à canon à effet de champ (Schottky).

Les images réalisées par le microscope électronique à balayage (M.EB) de BP et BM (nanocomposite) sont présentées sur la figure II.3. La figure (II.3.A) montre la présence des agrégats hétérogènes de forme et de taille différente. Il apparaît que ces grains constituent un empilement de feuillets représentant vraisemblablement les couches argileuses [10].

Les figures II.3.B, II.3.C et II.3.D, montrent qu'il y a un réarrangement des feuillets de l'argile.

Il est clair que l'argile s'est intercalée avec succès avec DMSO, il y a intercalation homogène entre les particules d'argile et les molécules du diméthyle sulfoxyde conduisant ainsi à la formation de nanocomposites.

II.2. Adsorption du bleu de triacryl par la bentonite purifiée et modifiée

II.2.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique :

Afin de déterminer la longueur spécifique du bleu triacryl, une solution (10g/l) de BT a été soumise à un balayage entre 500 nm et 700nm. La figure II.4, montre l'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde. Cette figure a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 580 nm.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

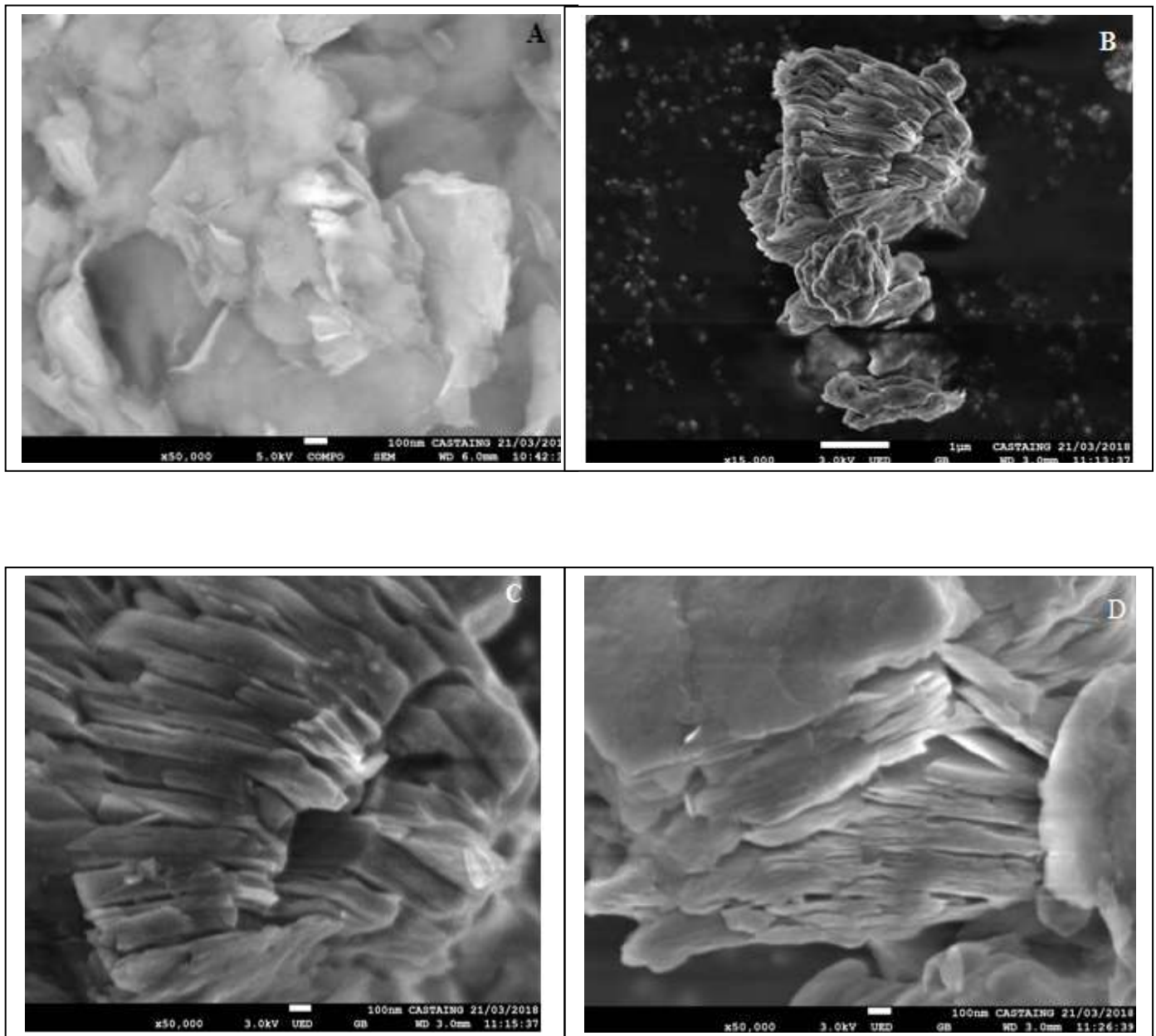


Figure II.3 : Photo M.E.B de la bentonite purifiée et modifiée

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

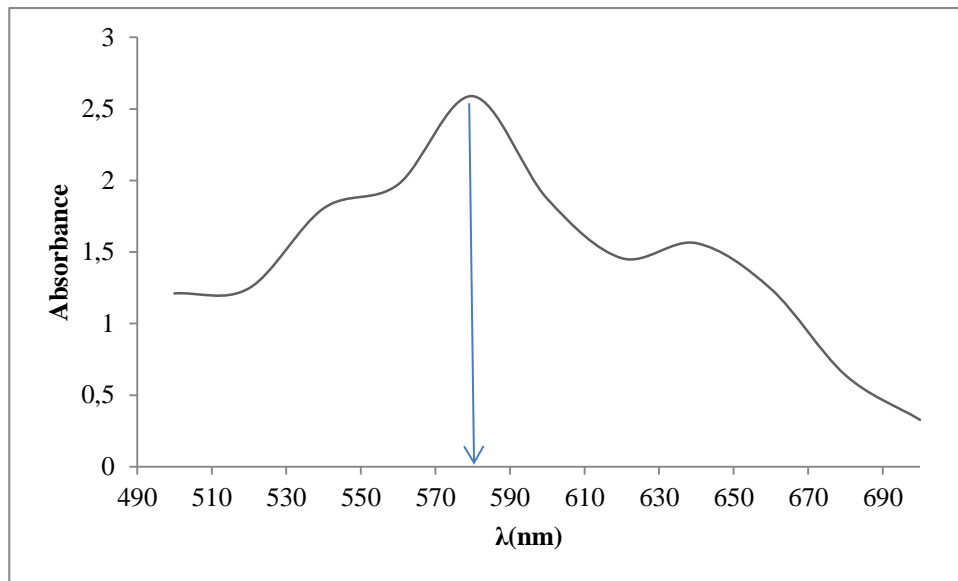


Figure II.4: l'évolution de l'absorbance du bleu triacryl en fonction de la longueur d'onde

II.2.2. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage montre l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du BT, qui est représentée dans la figure II.5

Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du BT avec un coefficient de corrélation égale à $R^2= 0,97$ et cela suivant l'équation ci-dessous :

Où :

$$Y= 0,071 X$$

Y : Absorbance à $\lambda=580$ nm.

X : Concentration du BTA en mg/l.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

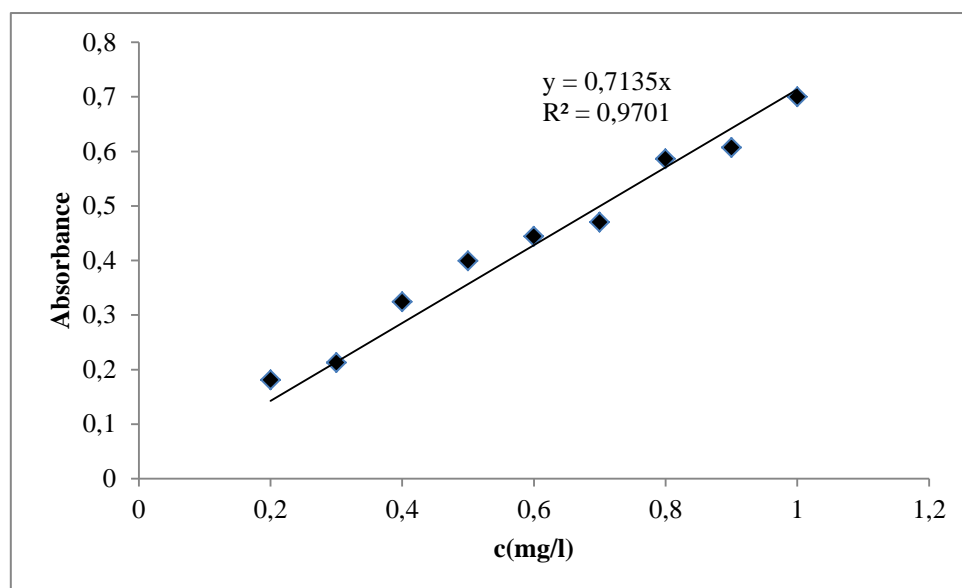


Figure II.5: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du bleu triacryl

II.2.3. Rapport solide-liquide :

Les figures II.6 et II.7, reflètent l'évolution de la quantité du bleu triacryl adsorbée à l'équilibre exprimé en (mg) de bleu triacryl par (g) d'argile Q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'argile en g/l.

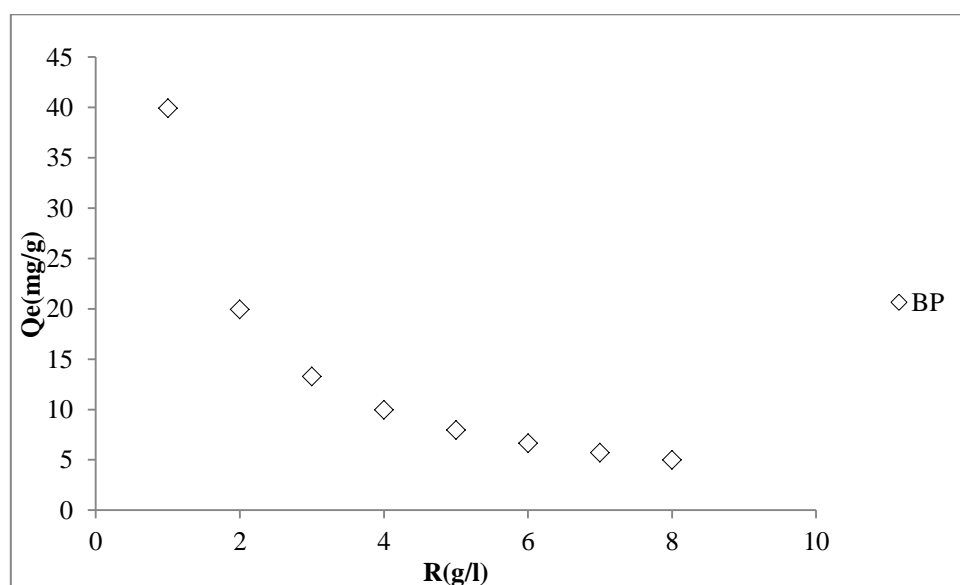


Figure II.6 : L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de BT par bentonite purifiée

Conditions : $V=20$ ml, $C= 40$ ml, $T= 25^\circ\text{C}$, $t= 2\text{H}$

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

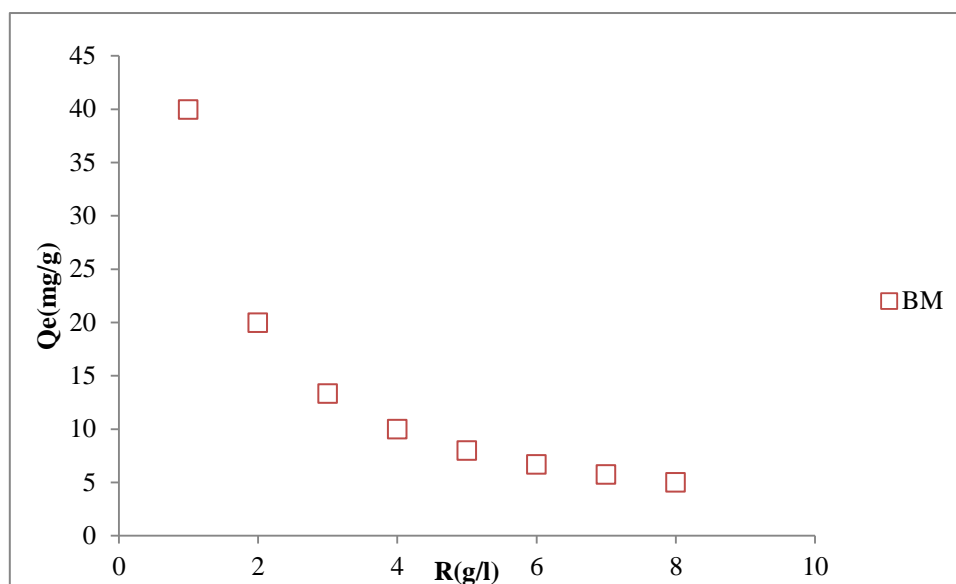


Figure II.7 : L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de BT par bentonite modifiée

Conditions : V=20 ml, C= 40ml, T= 25°C, t= 2H

Il apparait à travers les résultats, qu'à partir de la masse 1 g les quantités adsorbées de Bleu triacryl n'évolue plus. Ce comportement peut être dû aux nombres de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à une masse de 1g/L. A partir de laquelle le nombre de sites devient stable. D'autre part, certains auteurs ont montré que 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 a cause de l'encombrement. De plus une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant.

II.2.4. Effet du pH :

Afin d'étudier l'influence du pH sur la rétention du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée, nous avons pris un intervalle du pH de 2 à 10. La (figure II.8) met évidence l'évolution de la quantité de BT adsorbée à l'équilibre Q_e (m/g) en fonction du pH par BP et BM

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

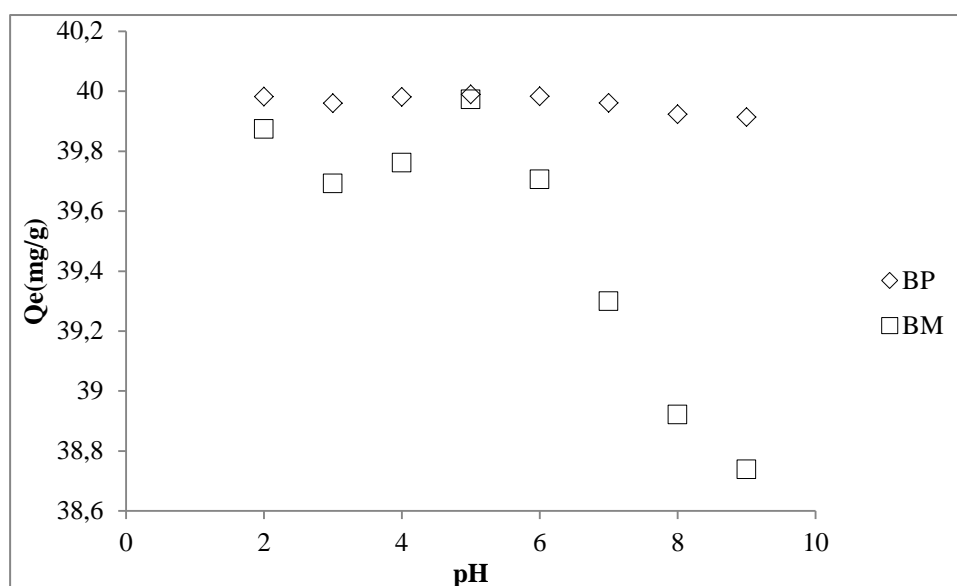


Figure II.8 : Effet du pH sur l'adsorption de BT par la BP et BM

Conditions : V=20ml, C=40mg/l, R(S /L)=1, T=25°C, t=2H

Le pH de la solution du colorant affecte plusieurs éléments tels que: la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation des matériaux, la dissociation des groupes fonctionnels sur les sites actifs de l'adsorbant et la structure de la molécule du colorant [11]. Comme le montre la figure II.7, la capacité d'adsorption de BT par BP n'est pas influencée par l'augmentation du pH. Tandis que, pour bentonite modifiée elle augmente avec l'augmentation du pH et cela sur une gamme allant de 2 à 5, au-delà elle diminue.

Lorsque le pH de la solution initiale augmente, dans l'intervalle 2 à 5, le nombre de sites chargés négativement augmente également et celui des sites chargés positivement diminue. Par conséquent, la répulsion électrostatique entre le site adsorbant et l'ion de colorant chargé positivement a été abaissée, ce qui peut avoir entraîné une augmentation de l'adsorption. De plus, une adsorption forte à pH acide était probablement due à la présence d'un excès d'ions H⁺ en compétition avec les groupes cationiques sur le colorant pour les sites d'adsorption.

A pH supérieur à 5, on remarque le phénomène inverse c'est-à-dire une augmentation du nombre de sites chargés positivement ce qui entraîne une augmentation de la répulsion électrostatique et par conséquent un abaissement des quantités adsorbées à l'équilibre. Pour la suite de l'expérience le pH a été ajusté à 5

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

II.2.5 Temps de contact :

Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est d'une importance significative pour une application pratique dans le procédé de traitement des eaux usées. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur les figures II.9.

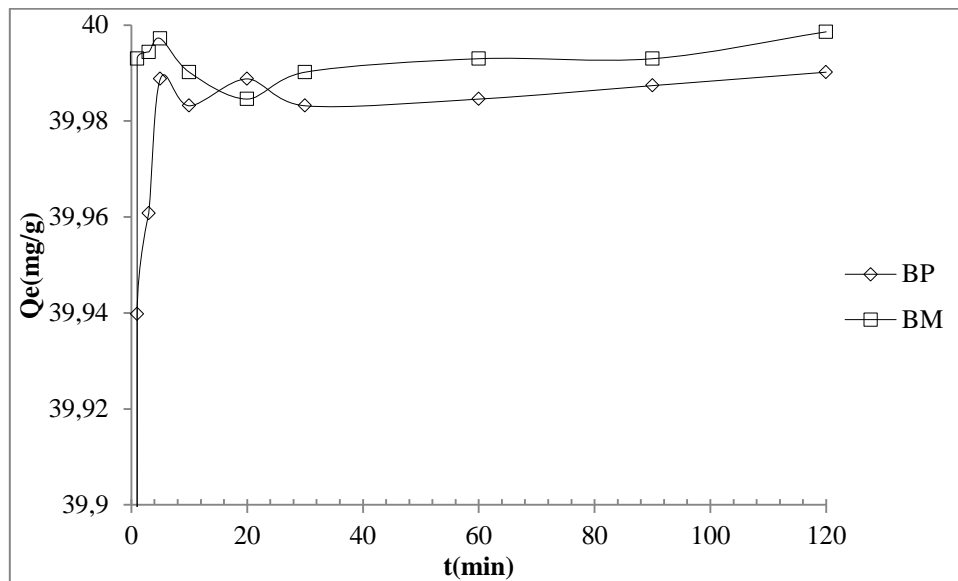


Figure II.9 : L'effet du temps contact sur la fixation de BTA par BP et BM

Conditions : V=20ml, C=40mg/l, R(S /L)=1, T=25°C, pH=5 ,t=2H

D'après le cheminement de la courbe, on observe une augmentation de la quantité adsorbée du bleu de triacryl (40mg/l) à 25°C dans les dix premières minutes, et delà elle se stabilise. Des résultats similaires ont été trouvés par K. Farizadeh et al [12] lors de l'adsorption du bleu triacryl par les particules de fibre de noix de coco. Le temps d'équilibre est de 60 minutes pour l'ensemble des échantillons.

II.2.6. Etude cinétiques :

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des quatre modèles (Modèle de pseudo premier ordre , Modèle de pseudo-second ordre , Modèle de diffusion intra-particulaire et Modèle de diffusion de Boyd)

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

II.2.6.1. Modèle cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordres:

Les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre sont testés pour les deux adsorbants préparés dans les conditions optimales. Les différentes constantes de ces modèles et leurs coefficients de corrélation sont rassemblées dans le Tableau II.1

Tableau II.1 : Paramètre cinétique du Modèle cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre

Matériaux	Q _{exp} (mg/g)	Modèle pseudo-premier ordre				Modèle pseudo-second ordre				
		Q _{e cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	ERM%	Q _{e cal} (mg/g)	h(mg/g. min)	K ₂ (g.mg ⁻¹ . min ⁻¹)	R ²	ERM %
BP	39.98	2.8	0.059	0.026	88.88	40	20000	15.62	1	0.022
BM	39.99	0.005	0.002	0.0099	88.88	40	16666.66	10.41	1	0.040

Pour le modèle de pseudo-premier ordre les faibles valeurs des coefficients de corrélation et le fort, écart entre la quantité adsorbée expérimentale Q_{e exp} et la quantité adsorbée calculée Q_{cal} confirment la non validité de modèle pour les deux matériaux.

Pour le modèle de pseudo-second ordre on remarque que l'adsorption du BT suit parfaitement le modèle pseudo-second ordre ; les coefficients de corrélation égale à 1 et les erreurs relatives moyennes ERM sont faibles pour les deux matériaux.

On remarque aussi une diminution de la vitesse d'adsorption, h, de la bentonite modifiée par rapport à la bentonite purifiée.

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h, le solide BM (nanocomposite) adsorbe très rapidement le bleu triacryl. Cette vitesse est 1,2 et plus grande que celle de la bentonite purifiée (BP). Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du bleu triacryl par la silice nanoporeuse [13].

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

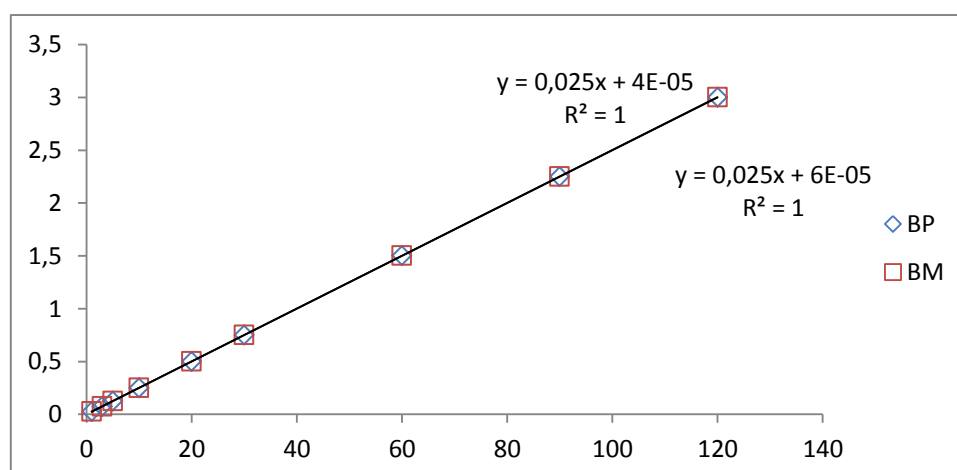


Figure II.10: Représentation du modèle de pseudo 2^{ème} ordre

II.2.6.2. Modèle de la diffusion intra particulaire:

Le modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du BT est représenté dans le tableau II.2 et sur la figure II.11.

Tableau II.2 : Paramètres cinétique du modèle de diffusion intra- particulaire.

Matériaux	Q _{exp} (mg/g)	k _{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R ²	ERM%
BP	39.98	0.0061	39.97	1	0.55
BM	39.99	0.0056	39.96	1	0.039

D'après les résultats du tableau nous remarquons que Les coefficients de détermination de ce modèle sont égale à 1 et les erreurs relatives moyenne ont des faibles valeurs, cela montre bien l'adéquation de ce modèle dans le processus d'adsorption de BT pour les deux matériaux.

La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite.

Les valeurs k_{id} et l demeurent inchangées entre BP et BM, cela suggère que la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul facteur responsable de la vitesse d'adsorption.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du bleu triacryl par de la silice nanoporeuse [13].

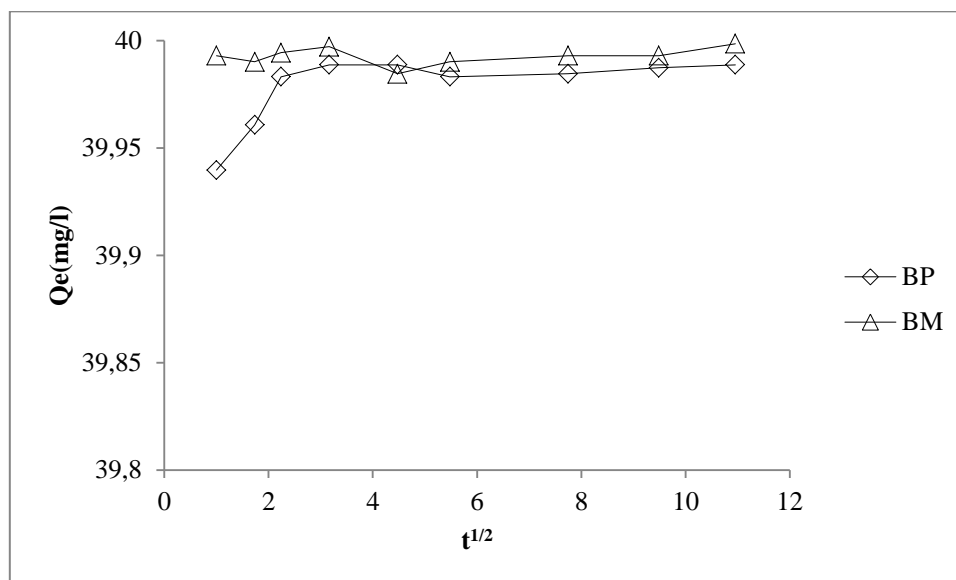


Figure II.11: application du modèle de diffusion intra particulaire

II.2.6.3. Modèle de Boyd :

Les résultats du modèle de Boyd sont représentés dans le tableau II.3

Tableau II.3 : Paramètres cinétique du modèle de Boyd :

Matériaux	$Q_{exp}(mg/g)$	$Q_{cal}(mg/g)$	K_b	R^2	ERM%
BP	39.98	1789,87	0,0094	0,207	/
BM	39.99	7875,40	0,0039	0,033	/

D'après les résultats consignés dans tableau II.3, nous remarquons que les quantités adsorbées calculées sont très éloignées de celles trouvées expérimentalement et les valeurs de R^2 sont très faibles donc le modèle n'est pas valable.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

La linéarité de la fonction $B_t = f(t)$ fournit des informations utiles pour distinguer entre les transferts externe et interne, dans la limitation de la vitesse d'adsorption [14]. Un tracé linéaire montre que le processus d'adsorption est régi par la diffusion dans la couche limite [15]. Les courbes obtenues (figure II.12) montrent que ce modèle ne convient pas dans le cas de la rétention du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée. En conséquence, le phénomène d'adsorption n'est pas essentiellement limité par le transfert externe.

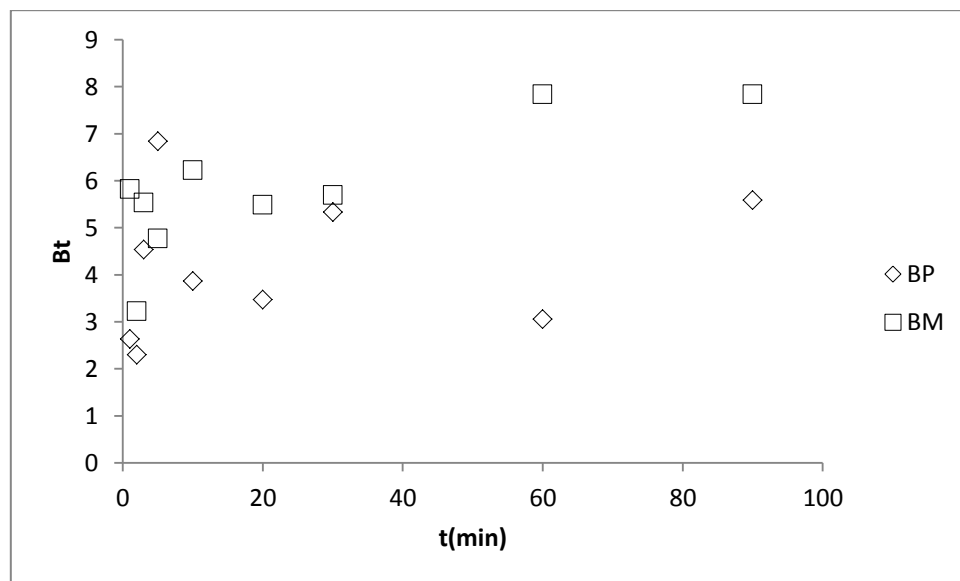


Figure II.12: Application du modèle de diffusion de Boyd à l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée

II.3. Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption de bleu de Triacryl à 25°C, 30°C et 40°C, par la bentonite purifiée et modifiée sont représentées sur la figure II.13. En coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) en fonction de la quantité de BT restant dans la solution d'équilibre (mg/l).

Dans l'intervalle des températures considérées, mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée entre 25 et 30°C suivi d'une augmentation de cette dernière à 40°C mais cette augmentation est toujours inférieure à celle observée à 25°C.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

Les résultats montrent que l'adsorption est exothermique dans la plage de 25 à 30°C et devient ensuite endothermique. L'augmentation de l'absorption du bleu triacryl de 30 à 40 °C peut être attribuée à une augmentation du nombre de sites de surface active disponibles ou à une augmentation de la mobilité du bleu triacryl [16].

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et Coll. [17] en 4 principales classes, pour les solutés à solubilité limitée. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type **S**.

Les courbes de type **S** se présentent lorsque l'adsorption du solvant est appréciable du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît, l'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale adsorbat-adsorbat. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

II.4. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité du bleu triacryl adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différents matériaux, mesurée à 25°C, est représentée sur les figures II.14.

Nous remarquons que BM présente la plus grande affinité vis-à-vis la rétention du bleu triacryl. La plus grande capacité d'adsorption du bleu triacryl est attribuée à la nanocomposite (BM) avec une quantité adsorbée à l'équilibre égale à 199,69mg/g.

II.5. Description des isothermes 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 commencerons par examiner ces trois modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales. Nous allons aussi recourir à l'équation de Redlich Peterson qui est un modèle mathématique à trois paramètres qui prennent en considération les propriétés de surface du matériau. Ces paramètres sont ajustés par régression non linéaire.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

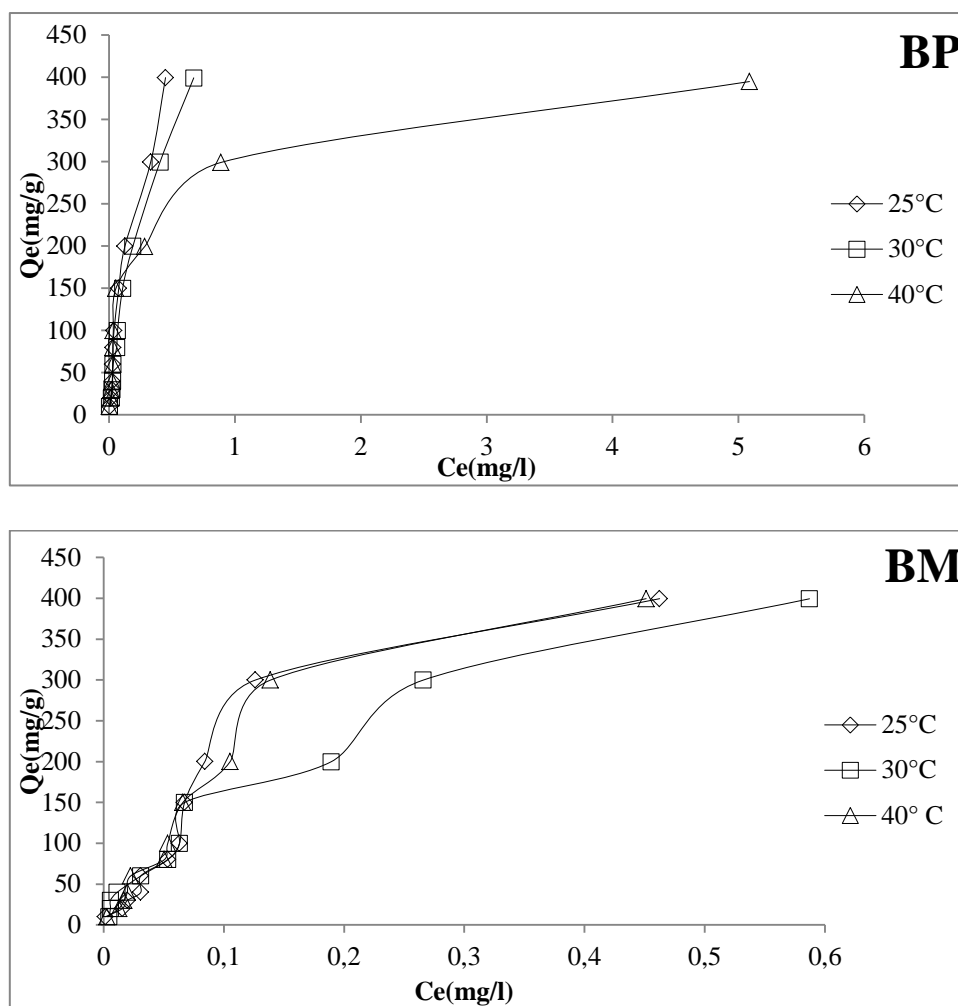


Figure II.13: Isothermes d'adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée

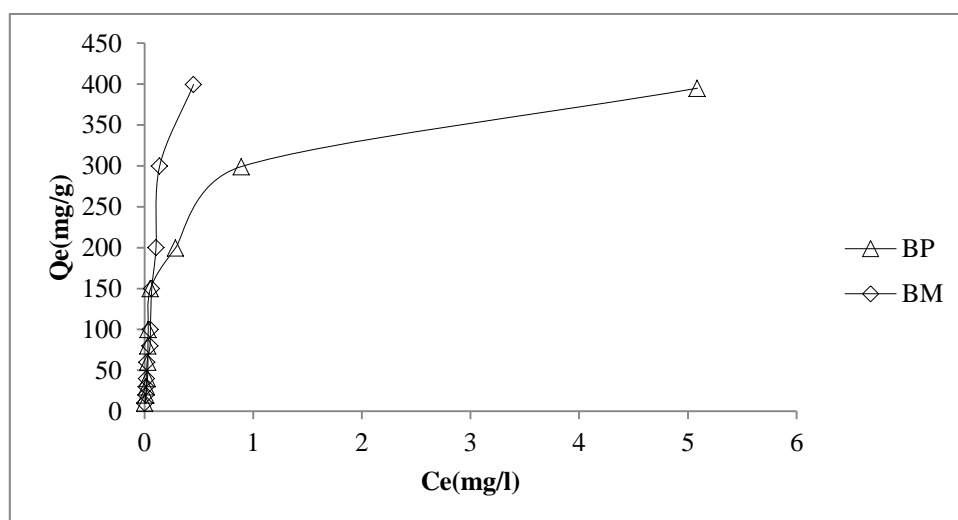


Figure II.14: Affinité d'adsorption du BT par la bentonite purifiée et modifiée
Conditions expérimentales: $T=25^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{min}$, $\text{pH}=5$, $R = 1\text{g/l}$.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

II.5.1. Les modèles d'adsorption

II.5.1.1. Modèle du Langmuir :

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalent, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire. Si ce modèle est vérifié, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e=f(C_e)$, des droite.

Les paramètres de linéarisation de ce modèle sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.4 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par BP et BM

Echantillon	T (°C)	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	E.R.M
BP	25	769	2,166	0,589	21,057
	30	625	2,666	0,787	18,014
	40	400	5	0,997	22,845
BM	25	769,223	26	0,471	25,262
	30	500	5	0,878	21,353
	40	714,286	3,5	0,716	21,353

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales de bentonite purifiée et modifiée à l'exception de l'isotherme BP à 40°C. Les coefficients de corrélation R^2 généralement ne dépasse pas 0,878.

La très faible représentativité de ce modèle pourrait s'expliquer par le fait que l'équation de Langmuir ne prend pas en considération les interactions adsorbant-adsorbat.

L'évolution du facteur de séparation de la bentonite purifiée et modifiée en fonction de la concentration initiale du bleu triacryl, à 25,30 et 40°C, sont représentées sur les figures II.15 et II.16 respectivement. Pour tous les échantillons, les valeurs de R_L sont inférieures à 1 et cela quelle que soit la température. Ceci montre que l'adsorption du BT par la bentonite purifiée ou modifiée est un processus favorable.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

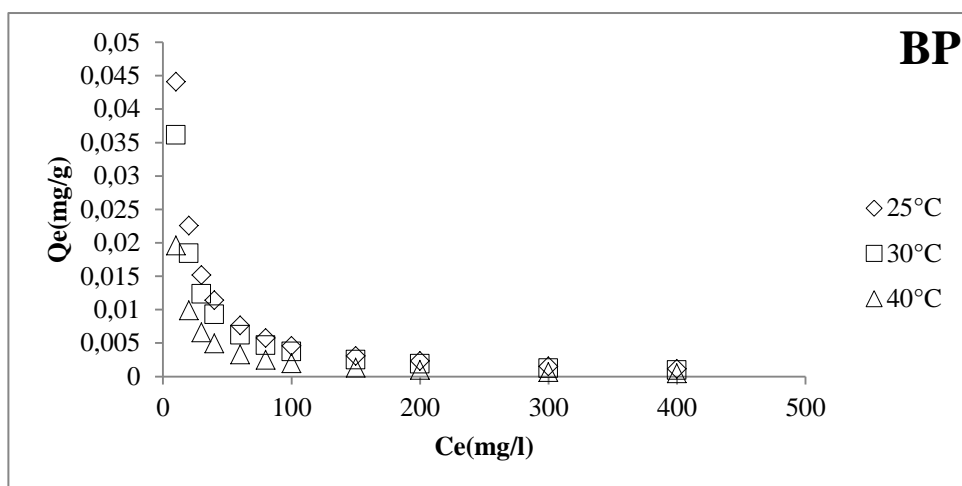


Figure II.15: Evolution du facteur de séparation de la bentonite purifiée en fonction de la concentration initiale de BT

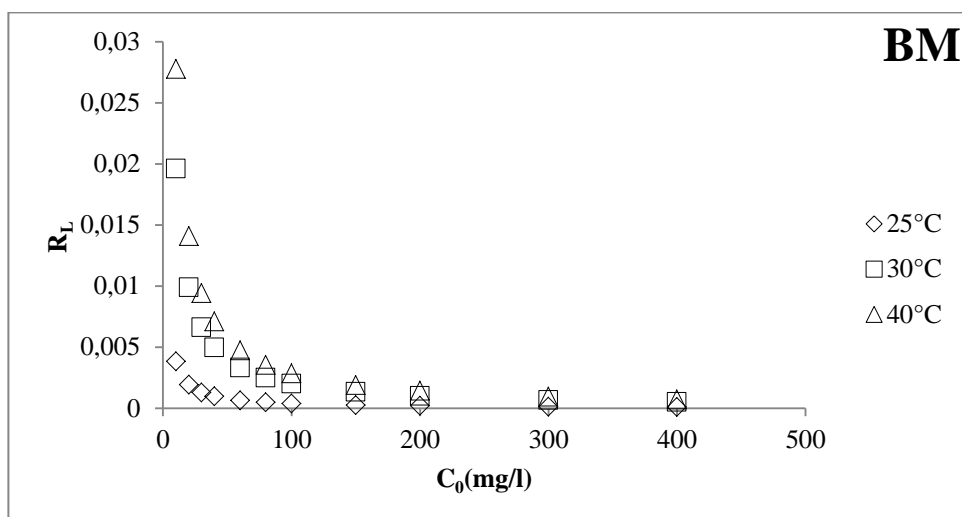


Figure II.16: Evolution du facteur de séparation de la bentonite modifiée en fonction de la concentration initiale de BT

II.5.1.2. Modèle du Freundlich

La relation de type Freundlich est souvent utilisée pour restituer graphiquement les données d'adsorption empirique dans une représentation graphique $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$.

Les paramètres linéarisation de ce modèle sont représentés sur le tableau II.5

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

Tableau II.5 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par BP et BM

Echantillon	T (°C)	K_F	n	R^2	E.R.M
BP	25	874,629	1,235	0,889	30,183
	30	720,611	1,274	0,956	18,847
	40	272,57	2,093	0,840	38,794
BM	25	742,631	1,396	0,889	30,183
	30	665,030	1,492	0,956	18,847
	40	1086,807	1,214	0,841	38,794

D'après le tableau II.5, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère bien meilleur, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est en effet $\geq 0,84$.

Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption, à travers le paramètre K_F , diminue à 25°C de BP à BM.

Le coefficient n varie avec la température. Sachant qu'il caractérise l'intensité de l'adsorption, sa variation pourrait être due au caractère énergétiquement hétérogène des sites, distribués à l'intérieur de l'adsorbant. Quelque soit l'échantillon considéré, le paramètre n est supérieur à l'unité; ce qui est le signe d'une adsorption favorable.

II.5.1.3. Modèle de Redlich Peterson :

Le modèle de Redlich-Peterson comprend trois paramètres ajustables et nécessite une méthode de régression non linéaire. Il peut être appliqué à la fois aux systèmes homogènes et hétérogènes. Les paramètres connexes ont été calculés et présentés au tableau II.6. La comparaison entre les isothermes expérimentales et calculés sont représentés sur les figures II.17 et II.18

L'équation de Redlich-Peterson décrit de manière efficace l'adsorption BT sur et BP et BM. Les valeurs R^2 sont supérieures à 0,95 alors que celles de l'erreur relative moyenne sont inférieures à 34%. Le facteur d'hétérogénéité, β , dépend des propriétés de surface, du degré de cristallinité et de la distribution des sites actifs. Pour tous les solides étudiés et quelle que soit la température, la valeur de ce paramètre est inférieure à 1. Ce résultat est le signe d'une adsorption favorable [16]. Le facteur d'hétérogénéité de surface, β , dépend des propriétés de surface et de la distribution des sites d'adsorption actifs.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

Tableau II.6 : Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de BT par BP et BM

Echantillon	T (°C)	Q _{exp} (mg/g)	M (mg/g)	β	K _{RP} (L/mg)	R ²	ERM (%)
BP	25	126.25	473,423	0,817	5,597	0,986	31,793
	30	126.23	545,217	0,959	3,574	0,987	19,321
	40	125.72	226,658	0,870	16,314	0,972	28,721
BM	25	126.26	607,095	0,892	4,061	0,952	33,151
	30	126.24	275,42	0,685	11,447	0,978	19,197
	40	126.27	554.01	0,950	4,625	0,951	24,048

II.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG), l'enthalpie standard (ΔH) et l'entropie standard (ΔS) permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [18] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). Dont La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés en utilisant l'équation de Van'tHoff :

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R)$$

Où :

K_d: Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (Joule/mole)

ΔS : Entropie (Joule/mole K)

T: Température absolue (K)

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

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

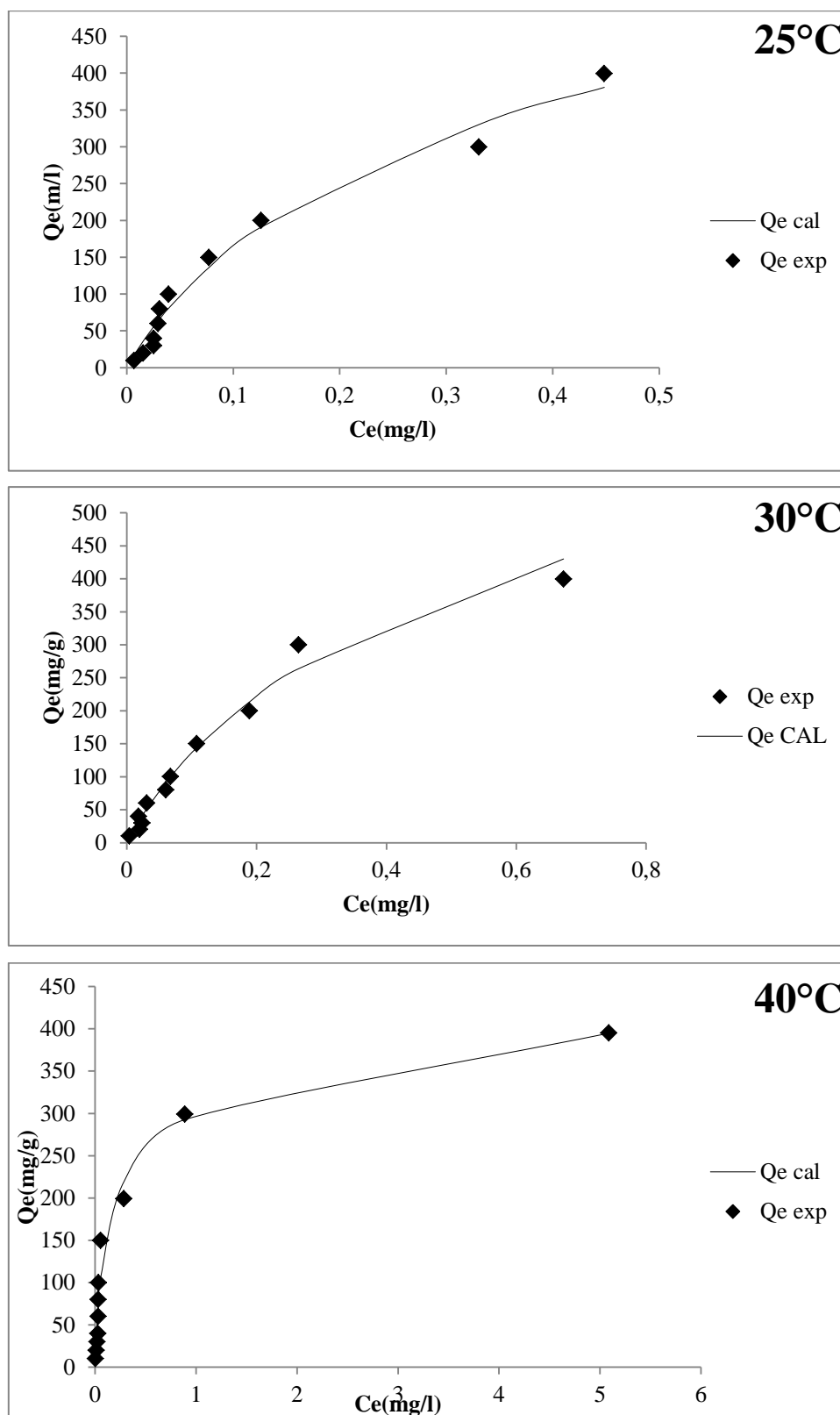


Figure II.17: Isothermes du modèle de Redlich-Peterson appliqué à la bentonite purifiée lors de l'adsorption de BT, 25, 30 et 40°C. Condition expérimentales: pH = 5, R= 1g/l, t= 60 min.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

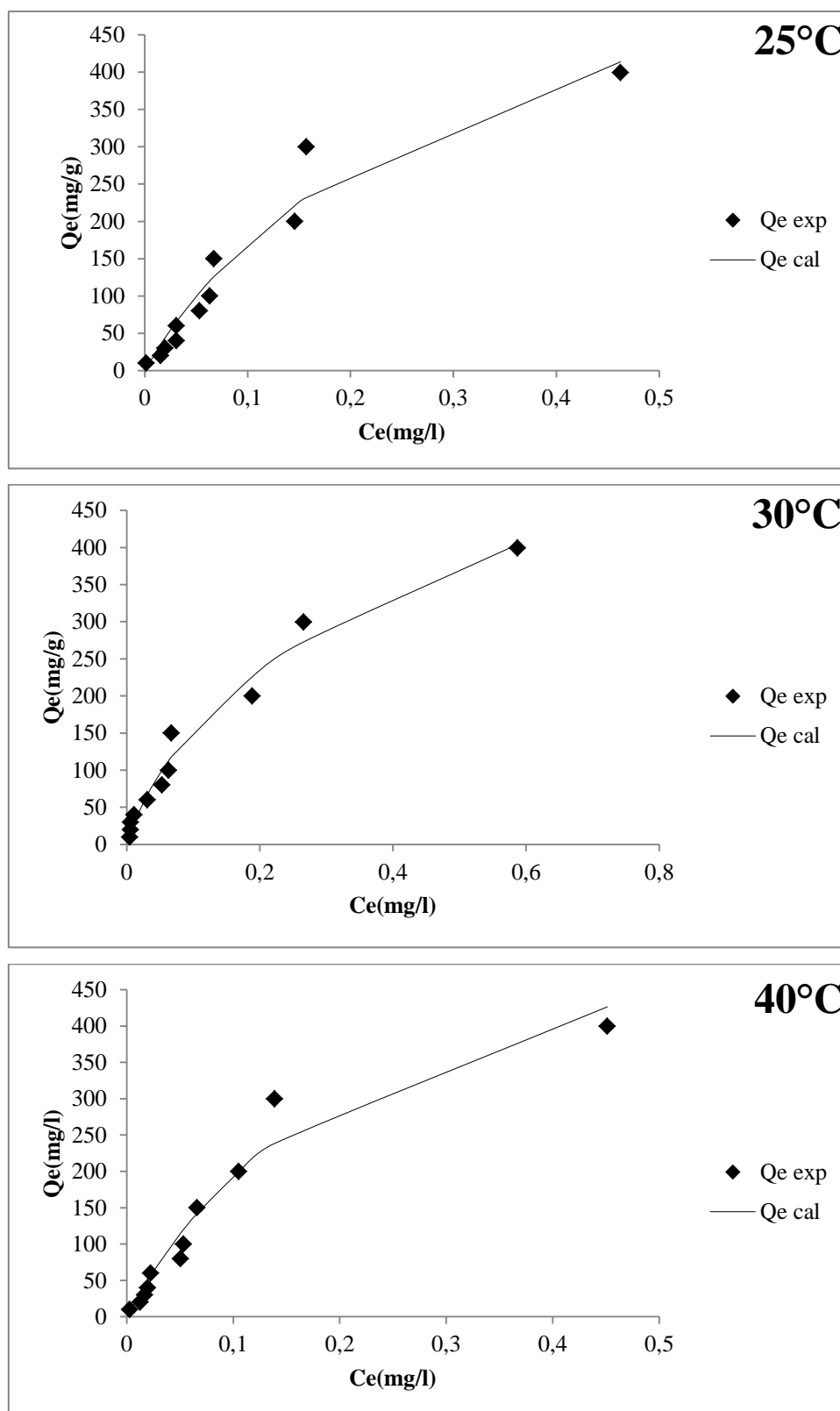


Figure II.18: Isothermes du modèle de Redlich-Peterson appliqué à la bentonite modifiée lors de l'adsorption de BTA, 25, 30 et 40°C. Condition expérimentales: pH = 5, R= 1g/l, t= 60 min.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e$$

La figure II.19 présente l'influence de l'inverse de la température sur le coefficient de distribution

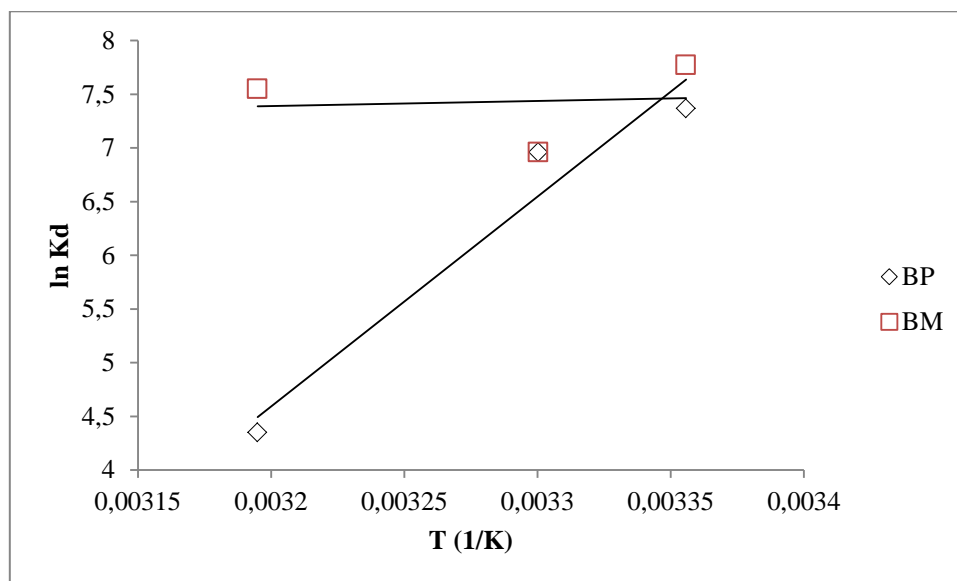


Figure II.19: Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T de la bentonite purifiée et modifiée

Le tableau suivant regroupe les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas de bentonite purifiée et modifiée.

Tableau II.7: Grandeurs thermodynamiques de la bentonite purifiée et modifiée

Echantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25°C	30°C	40°C
BP	-162,511	-0,482	-18,919	-16,509	-11,691
BM	-0,482	-26,456	-18,4895	-18,734	-19,223

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

Les valeurs négatives ΔH° indiquent que l'adsorption BT est exothermique et qu'une augmentation de la température désavantage le processus. Les valeurs négatives de ΔS° suggèrent des systèmes d'adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonnés, pour lesquels le nombre de degrés de liberté à l'interface solide-liquide diminue avec l'adsorption. La stabilité étant associée à un arrangement désordonné, les molécules du bleu triacryl sont beaucoup plus chaotiques dans la solution que dans l'état adsorbé [16][18]. Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [18]. Les valeurs négatives de ΔG° impliquent la spontanéité du processus de physisorption. Cependant, l'énergie de Gibbs diminue avec l'augmentation de la température, indiquant la diminution de ce caractère spontané de l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée. Par contre pour la bentonite intercalée par DMSO, on remarque une augmentation du ΔG au fur et à mesure que la température d'adsorption augmente ce qui pour effet d'accentué le caractère spontané de l'adsorption de BA par la bentonite intercalée.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Kloprogge, *J. Colloid Interface Sci.* 226 (2000) 318–327.
- [2] R.L. Frost, J. Kristof, G.N. Paroz, J.T. Kloprogge, *J. Colloid Interface Sci.* 208 (1998) 216–225.
- [3] M.J. Wilson, *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*, Chapman & Hall, Londres, 1995.
- [4] C. Breen , N. D’Mello, J. Yarwood , *J. Mater.Chem.* 2002;12:273–278.
- [5] R. M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, 5th ed. Brussels: De Boeck Université; 1998. French.
- [6] F. Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, *J. Mater. Environ. Sci.*, 12(2017) 44523-4531.
- [7] A. Wiewióra , G.W. Brindley GW; In: Heller L, editor. *Proceedings of the International Clay Conference Tokyo*. Jerusalem: Israel University Press; 1969. p. 723–733.
- [8] J. A. Mbey, F. Thomas, C .J. N. Sabouang, S. Liboum, D. Njopwouo , *Appl. Clay Sci.* 2013;83–84:327–335.
- [9] X. R. Zhang XR,Z. Xu Z., *Mater. Lett.* 2007;61:1478–1482.
- [10] N. Boudouara, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, *Desalin. water treat*, 57 (2016) 21045.
- [11] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N. KArarwal, I. M. Mishra, *Colloids Surf. A Physicoche Eng*, 264(2005) 17–28.
- [12] M. Yazdanshenas, K. Farizadeh, A. Fazilat, S.Ahmadi, *J. Appl. Chem. Res*, 2(2014) 15-28.
- [13] M. Z. Mehrizi, A. Badiei, *Water Sci. indust*, 5 (2014) 49–57
- [14] M. Sankar, G. Sekaran, S. Sadulla, T. Ramasami, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 337.

CHAPITRE II Caractérisation Et Adsorption du bleu triacryl par la Bentonite intercalée

[15] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Appl. Clay.Sci.* 43 (2009) 465-472.

[16] S. Kadi, S. Lellou, K. M.Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, *Desalin. water treat.* 113 (2018) 213-226.

[17] C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.

[18] S. S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, *J. Environ. Manage.* 87 (2008) 46–58.

Conclusion

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons traité l'intercalation, la caractérisation et l'application la bentonite de M'zila pour l'élimination d'un colorant cationique utilisé dans l'industrie de textile qui est le bleu triacryl.

L'intercalation de bentonite de M'zila par DMSO a conduit à un réarrangement structurale des feuillets avec une augmentation de la distance des plans réticulaires 001 de la montmorillonite et de la kaolinite. En effet, la distance basale est passée de 15,05 Å à 18,34 Å pour la montmorillonite et 7,20 Å à 11,20 Å pour la kaolinite. Soit un taux d'intercalation de 71,66% pour la montmorillonite et de 94,61% pour la kaolinite.

La bentonite purifiée et intercalée ont été utilisées comme support adsorbant du bleu triacryl. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont un ratio solide/solution: 1g/L, pH = 5, temps de contact à l'équilibre: 1 h.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution, soient les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et diffusion de Boyd. L'étude cinétique montre que la fixation du BT suit parfaitement le modèle de pseudo-ordre 2. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion intra-particulaire contribue également. L'épaisseur de la couche limite, l , et vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , demeurent constants. Les isothermes sont de type S d'après la classification de Giles et al., les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée entre 25 et 30°C ; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. Et un effet endothermique soit une augmentation de la quantité adsorbée entre 30 et 40°C. La bentonite modifiée présente la plus grande affinité, à 25°C, vis-à-vis l'élimination du bleu triacryl comparativement à la bentonite purifiée. Les isothermes sont bien décrites par le modèle de Redlich Peterson. Les grandeurs thermodynamique ont révélé que l'adsorption du bleu triacryl par les deux matériaux est exothermique désordonnée et spontanée.

Comme perspectives, on essaiera en premier lieu de faire une caractérisation complémentaire de la bentonite brute et modifiée (BET, ATD et ATG) à fin de connaître leurs propriétés à l'état brut et modifié. En second lieu, on envisage d'utiliser ces adsorbants pour l'élimination d'autres polluants organiques tel que les composés phénoliques ou métalliques tel que le plomb, le cadmium et le zinc.

Annexes

Annexes

Tableau N°9 : détermination de λ_{\max}

λ (nm)	Abs
500	1,211
520	1,247
540	1,805
560	1,972
580	2,589
600	1,872
620	1,457
640	1,562
660	1,243
680	0,64
700	0,328

Tableau N° 10: variation de la DO en fonction de la concentration de BT

C(mg/L)	Abs
0,2	0,181
0,3	0,213
0,4	0,324
0,5	0,399
0,6	0,444
0,7	0,47
0,8	0,586
0,9	0,607
1	0,7

Tableau N° 11: détermination du rapport solide /liquide

rapport	BP		BM	
	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)
1	0,060	39,93	0,046	39,95
2	0,088	19,95	0,075	19,96
3	0,102	13,29	0,107	13,29
4	0,057	9,98	0,063	9,98
5	0,114	7,97	0,140	7,97
6	0,050	6,65	0,039	6,66
7	0,051	5,70	0,030	5,70
8	0,081	4,98	0,082	4,98

Annexes

Tableau N°12 : Effet du pH

pH	BP		BM	
	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)
2	0,0184	39,98	0,126	39,87
3	0,040	39,95	0,308	39,69
4	0,019	39,98	0,238	39,76
5	0,011	39,98	0,028	39,97
6	0,016	39,98	0,294	39,70
7	0,039	39,96	0,700	39,29
8	0,077	39,92	1,079	38,92
9	0,086	39,91	1,261	38,73
10	0,117	39,88	0,406	39,59

Tableau N°13: Effet du temps de contact

t(min)	BP		BM	
	Ce(mg/g)	Qe(mg/l)	Ce (mg/g)	Qe(mg/l)
1	0,060	39,93	0,007	39,99
3	0,039	39,96	0,002	39,99
5	0,011	39,981	0,005	39,99
10	0,016	39,98	0,009	39,99
20	0,011	39,98	0,015	39,98
30	0,016	39,98	0,009	39,99
60	0,015	39,98	0,007	39,99
90	0,012	39,98	0,007	39,99
120	0,011	39,98	0,001	39,99

Tableau N° 14: Effet de la concentration initiale et de la température pour BP

Ci(mg/l)	25C°		30C°		40C°	
	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce	Qe(mg/g)
10	0,007	9,99	0,004	9,99	0,002	9,99
20	0,015	19,98	0,019	19,98	0,012	19,98
30	0,025	29,97	0,023	29,97	0,018	29,98
40	0,025	39,97	0,018	39,98	0,026	39,97
60	0,015	59,98	0,030	59,96	0,030	59,96
80	0,030	79,96	0,060	79,93	0,030	79,96
100	0,053	99,94	0,067	99,93	0,033	99,96
150	0,063	149,93	0,107	149,89	0,054	149,94
200	0,190	199,80	0,189	199,81	0,845	199,15
300	0,330	299,66	0,264	299,73	0,889	299,11
400	0,448	399,55	0,672	399,32	5,087	394,91

Tableau N°15: Effet de la concentration initiale et de la température pour BM

Ci(mg/l)	25C°		30C°		40C°	
	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)
10	0,001	9,99	0,004	9,99	0,002	9,99
20	0,015	19,98	0,005	19,99	0,012	19,98
30	0,019	29,98	0,005	29,99	0,016	29,98
40	0,030	39,96	0,011	39,98	0,019	39,98
60	0,030	59,96	0,030	59,96	0,022	59,97
80	0,053	79,94	0,053	79,94	0,050	79,94
100	0,063	99,93	0,062	99,93	0,053	99,94
150	0,067	149,93	0,067	149,93	0,065	149,93
200	0,145	199,85	0,188	199,81	0,105	199,89
300	0,156	299,84	0,265	299,73	0,138	299,86
400	0,462	399,53	0,587	399,41	0,451	399,54

Résumé

L'objectif de travail est d'étudier la possibilité d'améliorer le pouvoir adsorbant de la bentonite de m'zila vis-à-vis l'élimination du bleu triacryl par intercalation par DMSO. L'analyse par FTIR, DRX et MEB, ont affirmé l'intercalation du DMSO dans l'espace interfoliaire conduisant à l'augmentation de la distance basale et donnant naissance à des nanocomposites. L'adsorption de bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée a été réalisée à pH=5, pour un rapport solide liquide =1 et un temps de contact 1H et cela à différentes concentrations (de 10 à 400 mg/l) et à différentes température (25, 30 et 40°C). La cinétique d'adsorption suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre, ainsi que celui de la diffusion intra particulaire. Les isothermes d'adsorption sont de type S, elles sont bien décrites par le modèle de Redlich Peterson. L'adsorption du bleu triacryl par les deux matériaux est exothermique désordonnée et spontanée.

Mots clés : bleu triacryl, bentonite, intercalation, DMSO, adsorption

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تحسين خاصية ادمصاص ازرق الترياكريل لدى البنتونيت المعالج وقد أثبتت نتائج التحاليل للبنتونيت ان المعالجة الكيميائية ساهمت في زيادة الفراغ الداخلي للصفائح الطينية .

وقد اجريت اختبارات الادمصاص في الشروط التجريبية التالية درجة حموضة =5 كتلة البنتونيت =1 غ/ل زمن =1 سا وهذا بتراكيز مختلفة للبلون (من 10-400 ملغ/ل) و درجات حرارة (25.30 و40 درجة مئوية)

وقد اوضحت نتائج دراسة الحركية و منحنيات تأثير التركيزان ظاهرة ادمصاص ازرق الترياكريل تتصف بحركية النظام الثاني الزائف و الانتشار الداخلي و تأخذ شكل نظام Redlich Peterson وان التفاعل ناشر للحرارة.

الكلمات الجوهرية : ازرق الترياكريل، البنتونيت، إدراج، ثنائي ميثيل سيلفوكسيد، الادمصاص

