



République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn khaldoune-Tiaret

Faculté des Sciences de la nature et de la vie

Département des sciences de la nature et de la vie

Mémoire présenté en vue de l'obtention Du diplôme de Master 2

En : Microbiologie appliquée à l'environnement

Thème :

*L'adsorption de bleu de méthylène par le complexe  
polyaniline-kaolinite*

Présentée par :

-Mlle : Barmati Khadidja.

-Mlle : Benyamina kheira.

Devant le jury composé de :

- Président Examineur : Mr.Sassi.M

- Promoteur : Mr.Kadi.S

*Année universitaire 2016 / 2017*

# *Remerciement*

*Le mémoire présenté ici est le résultat du travail effectué au sein des laboratoires de la faculté des sciences de la nature et de la vie de l'université IBN KHALDOUN Tiaret.*

*Dieu merci d'avoir fait de notre parcours de thème un parcours réussi et riche grâce à des personnes estimables qu'on a rencontrées et qu'on tient à les remercier.*

*On tient à remercier notre promoteur, Mr Kadi Samir, pour son encadrement, son soutien tout au long de notre travail ainsi que son aide.*

*On remercie chaleureusement Mr. Sassi Mohamed professeur au département de Science de la nature et de la vie, à la faculté SNV de l'université de Tiaret, de Nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, et accepter de juger ce travail on est sincèrement reconnaissantes pour l'intérêt qu'il a porté au travail.*

*On n'oubliera jamais l'aide offert par les techniciens du laboratoire de l'ITMA au cours de réalisation de ce travail.*

*On n'oublie pas de remercier l'ensemble des enseignants de l'université IBN KHALDOUN Tiaret pour toutes les connaissances acquis auprès d'eux.*

# *Dédicace*

JE dédie ce travail :

A la mémoire de mon très cher père « Abderrahmane ».

A ma très mère qui ne cesse de me soutenir dans tous les domaines de la vie particulièrement  
mes étude.

A mon très cher frère « Mustapha ».

A tous mes amis (es).

A tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de  
gentillesse.

*Khadidja*

# *Dédicace*

Je dédie ce mémoire à :

## **Mes parents**

**Ma mère**, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

**Mon père**, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

**MA sœur et mon frère** pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

## **A tous mes amis (e)**

Et tous qui m'ont aidé pour préparer ce travail, de près ou de loin, même avec Un mot d'encouragement et de gentillesse.

*Kheira*

## *Tableau des abréviations*

<b>symbole</b>	<b>signification</b>	<b>Unité</b>
Qe	quantité adsorbé par gramme de solide	(mg/g)
Qm	quantité adsorbé à la saturation	(mg/g)
B	la constante de Langmuir	/
Ce	la concentration a l'équilibre	(mg/l)
RL	le facteur de séparation	/
KL	la constante de Langmuir	(l/mg)
C0	concentration initiale	(mg/l)
T	Température	(K)
R	constante de gaz parfait	(J/mol/K)
A	constante de l'isotherme de Temkin	(l/g)
bT	fonction de la chaleur d'adsorption	/
Qt	capacité adsorbé au temps t	(mg/g)
C	concentration au temps	(mg/L)
M	Masse Molaire	(g/Mol)
M	masse de l'adsorbant	(g)
V	volume de la solution	(L)
R <sup>2</sup>	coefficient de corrélation	/
Kp	kaolinite purifiée	/
Km	kaolinite modifiée	/
DRX	Diffraction des rayons X	/
IRTF	Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier	/
IR	Infrarouge	/
ΔH	l'énergie de l'enthalpie	(Joule/mole)
ΔS	l'énergie de l'entropie	(Joule/mole K)
ΔG	l'énergie libre de Gibbs	(kJ/mole)
K <sub>d</sub>	Coefficient de distribution	/
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Aniline	/
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique	/
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Persulfate d'ammonium	/
BM	bleu de méthylène	/
NaOH	hydroxyde de sodium	/
HCL	acide de chlorhydrique	/

## *Liste des figures*

<b>Figure 1 :</b> Protocol expérimental .....	3
<b>Figure 2 :</b> Synthèse du complexe kaolinite- polyaniline .....	5
<b>Figure 3 :</b> Illustration de la loi de Bragg.....	7
<b>Figure 4:</b> Spectres diffraction des rayons X de la kaolinite purifiée et traitée chimiquement. 16	
<b>Figure 5 :</b> Spectres IRFT de la kaolinite purifiée et traitée chimiquement .....	17
<b>Figure 6:</b> Structure de la kaolinite . .....	18
<b>Figure 7:</b> L'évolution de l'absorbance de BM en fonction de la longueur d'onde . .....	19
<b>Figure 8 :</b> Evaluation de l'absorbance en fonction de la concentration .....	20
<b>Figure 9 :</b> Structure du bleu de méthylène .....	20
<b>Figure 10:</b> L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de BM par kaolinite purifié.....	21
<b>Figure 11:</b> l'influence du rapport S/L sur l'adsorption de BM par kaolinite modifiée.....	21
<b>Figure 12 :</b> Effet du pH sur l'adsorption de BM par la kaolinite purifiée. ....	222
<b>Figure 13 :</b> Effet du pH sur l'adsorption de BM par la kaolinite modifiée. ....	222
<b>Figure 14 :</b> L'effet du temps de contact sur la fixation de BM par kaolinite purifiée. ....	233
<b>Figure 15:</b> L'effet du temps de contact sur la fixation de BM par kaolinite Modifiée.....	233
<b>Figure 16 :</b> Modèle de pseudo second-ordre. ....	255
<b>Figure 17 :</b> Modèle de diffusion intra-particulaire (kaolinite purifiée et modifiée). ....	266
<b>Figure 18 :</b> Variation du coefficient de distribution en fonction de $1/T$ de la kaolinite purifiée .....	344
<b>Figure 19:</b> Variation du coefficient de distribution en fonction de $1/T$ de la kaolinite modifiée .....	344

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau 1 :</b> Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre .....	244
<b>Tableau 2 :</b> Constantes cinétiques du modèle pseudo-second ordre.....	255
<b>Tableau 3 :</b> Constantes cinétiques de la diffusion intra-particulaire.....	266
<b>Tableau 4 :</b> Constantes cinétiques du Modèle de Boyd .....	277
<b>Tableau 5:</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin pour $K_p$ et $K_m$ .....	299
<b>Tableau 6:</b> paramètre de linéarisation du modèle de Freundlich par kaolinite purifiée.....	299
<b>Tableau 7:</b> paramètre de linéarisation du modèle de Langmuir par kaolinite purifiée .....	30
<b>Tableau 8:</b> Les paramètres d'optimisation du modèle de Redlich-peterson .....	31
<b>Tableau 9:</b> Les paramètres d'optimisation du modèle Sips .....	31
<b>Tableau 10:</b> Les paramètres d'optimisation du modèle Khan. ....	322
<b>Tableau 11:</b> Les paramètres d'optimisation du modèle Toth.....	322
<b>Tableaux 12:</b> Les grandeurs thermodynamiques.....	35

# *Sommaire*

**Remerciement**

**Dédicace**

**Liste des abréviations**

**Liste de figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction**

**Chapitre I : Matériels et méthodes**

I.1. Objectif du travail.....	1
I.2. Date et lieu de travail .....	1
I.3. Matériels et méthodes.....	1
I.3.1. Produits chimiques .....	1
I.3.2. Les dispositifs expérimentaux.....	1
I.3.3. Protocole expérimental.....	2
I.3.4. Purification de la kaolinite : .....	4
I.3.5. Préparation de kaolinite modifiée .....	4
I.3.5. Méthodes instrumentales d'analyses. ....	6
I.3.6. Détermination de la longueur d'onde spécifique de bleu de méthylène.....	7
I.3.7. Courbe d'étalonnage : .....	8
I.3.8. Les paramètres influencent sur l'adsorption : .....	8
I.4. Modélisation des cinétiques .....	9
I.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre .....	9
I.4.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre : .....	9
I.4.3. Modèle de la diffusion intra particule : .....	10
I.4.4. Modèle de Boyd.....	10
I.5. Isothermes d'adsorption .....	10
I.5.1. Description des Isothermes d'adsorption .....	11
I.5.1.1. Modèles d'isothermes linéaires.....	11
I.5.1.2. Modèles d'isothermes non linéaires.....	13
I.6. Les grandeurs thermodynamiques.....	14



## **Chapitre II : Résultats et discussions**

II-1-Caractérisation de la kaolinite purifiée et modifiée: .....	16
II-1-1-Analyse par diffraction des rayons X .....	16
II.1.2. Analyse par IRFT .....	17
II.3. Détermination la longueur d'onde spécifique .....	199
II.4. Courbe d'étalonnage .....	199
II.3. Rapport solide-liquide.....	21
II.4. Effet du pH.....	222
II.5. Temps de contact .....	233
II.6. Validation des modèles cinétiques .....	244
II.6.1 Modèle de pseudo premier ordre .....	244
II.6.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	244
II.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	255
II.6.4. Modèle de diffusion de Boyd .....	277
II.7. Isotherme d'adsorption .....	288
II.7.1. Description des isothermes d'adsorption .....	288
II.7.1.1. Modèle de Temkin.....	288
II.7.1.2. Modèle du Freundlich.....	29
II.7.1.3. Modèle du Langmuir .....	30
II.8. Application d'analyse de régression non linéaire.....	30
II.8.1.Modèle de Redlich-peterson : .....	30
II.8.2.Modèle de Sips .....	31
II.8.3. Modèle de Khan : .....	322
II.8.4.Modèle de Toth .....	322
II.9. Grandeurs thermodynamiques: .....	333

## **Conclusion**

## **Référence Bibliographiques**

# **Introduction**

## **Introduction**

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution.

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée comme procédé de traitement, Elle est essentiellement utilisée pour traiter l'eau et de l'air. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible, Dans l'optique de remédier au problème de pollution de l'eau plusieurs procédés de dépollution ont été mis en œuvre, la coagulation floculation, l'adsorption sur charbon actif, l'électro-floculation, ces techniques s'avèrent très efficaces, mais leur coût élevé nous a poussé à tenter des matériaux adsorbants efficaces et plus économiques tel que les argiles[1].

Notre choix a porté sur un matériau qui se trouve en abondance en Algérie, à l'Est " Djebbel Debbagh (Guelma), c'est la kaolinite.

Les argiles se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières. Elles sont employées dans différents domaines (céramique, peinture, pharmacie... etc.). Cependant pour des applications techniques, les argiles doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation [2].

# **Chapitre I :**

# **Matériels et méthodes**

### **I.1. Objectif du travail**

Notre travail porte sur l'adsorption d'un colorant, le bleu de méthylène, par une argile de type 1/1 (kaolinite) qui a subi une modification chimique en intercalant une molécule organique qui la polyaniline. Cette modification a pour objectif d'améliorer les propriétés adsorbatives vis-à-vis la rétention de notre colorant.

### **I.2. Date et lieu de travail**

Notre travail a été réalisé au niveau des laboratoires de : L'ITMA, écologie animale, T.A de la faculté des sciences de la nature et de la vie université (Ibn Khaldoun) Tiaret, durant la période allant de 05 février 2017 au 31 mars 2017.

### **I.3. Matériels et méthodes**

#### **I.3.1. Produits chimiques**

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont :

- a- Eau distillée.
- b- Bleu de méthylène.
- c- L'hydroxyde de sodium (NaOH) (0.1N)
- d- Acide chlorhydrique (HCl) (0.1N).
- e- Persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .
- f- L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- g- Aniline.

#### **I.3.2. Les dispositifs expérimentaux**

- - Balance Analytique (SARTORIUS)
- - Tamis (Retsch) :100nm.
- - Broyeur.
- - Agitateur magnétique (KIKA LABORTECHNIK).
- - Ultason (BANDELIN SONOREX) TK52 : f 35 KHz.
- - Etuve : (Heraeus INSTRUMENTS).
- - Bain marie secoueur (GFL).
- - Centrifugeuse : SIGMA3K10.
- - pH mètre(HANNA).
- - Spectrophotomètre. UV/VISIBLE (biochromLibra S6).

- -La diffraction des rayons x.
- -La spectroscopie Infra Rouge par transformé de Fourier (IRTF).
- - Autres matériels : verreries, barreau magnétique, spatule.

### **I.3.3. Protocol expérimental**

Pour réaliser ce travail, nous avons suivi le Protocol ci-dessous :

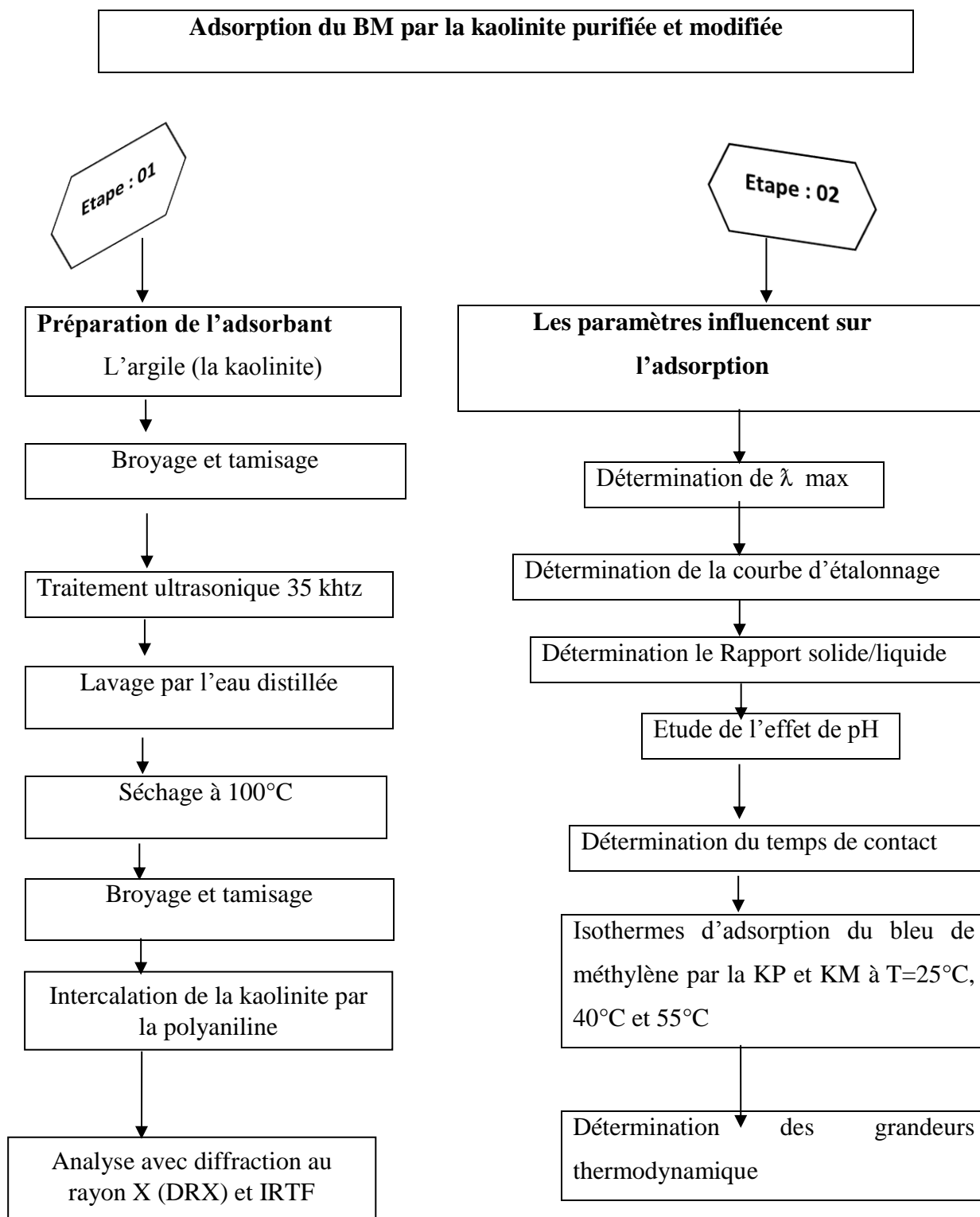


Figure 1 : Protocol expérimental

**I.3.4.Purification de la kaolinite :**

La purification de la kaolinite comporte 4 étapes :

**a-broyage et tamisage :** le broyage et le tamisage ont été réalisés afin d'obtenir des matériaux homogènes, donnant des grains de petite taille, inférieur à 1mm.

**b-traitement ultrasonique :** consiste à exposer la kaolinite naturelle à une agitation ultrasonique, réglée à une fréquence 35Khz afin d'éliminer toutes impuretés.

**c- lavage :** plusieurs lavages ont été effectués par la mise en contact du culot de la kaolinite avec l'eau distillée.

**d-séchage :** le séchage de la kaolinite, dans une étuve réglé à 100°C pendant 48 h suivi d'un broyage.

**I.3.5.Préparation de kaolinite modifiée**

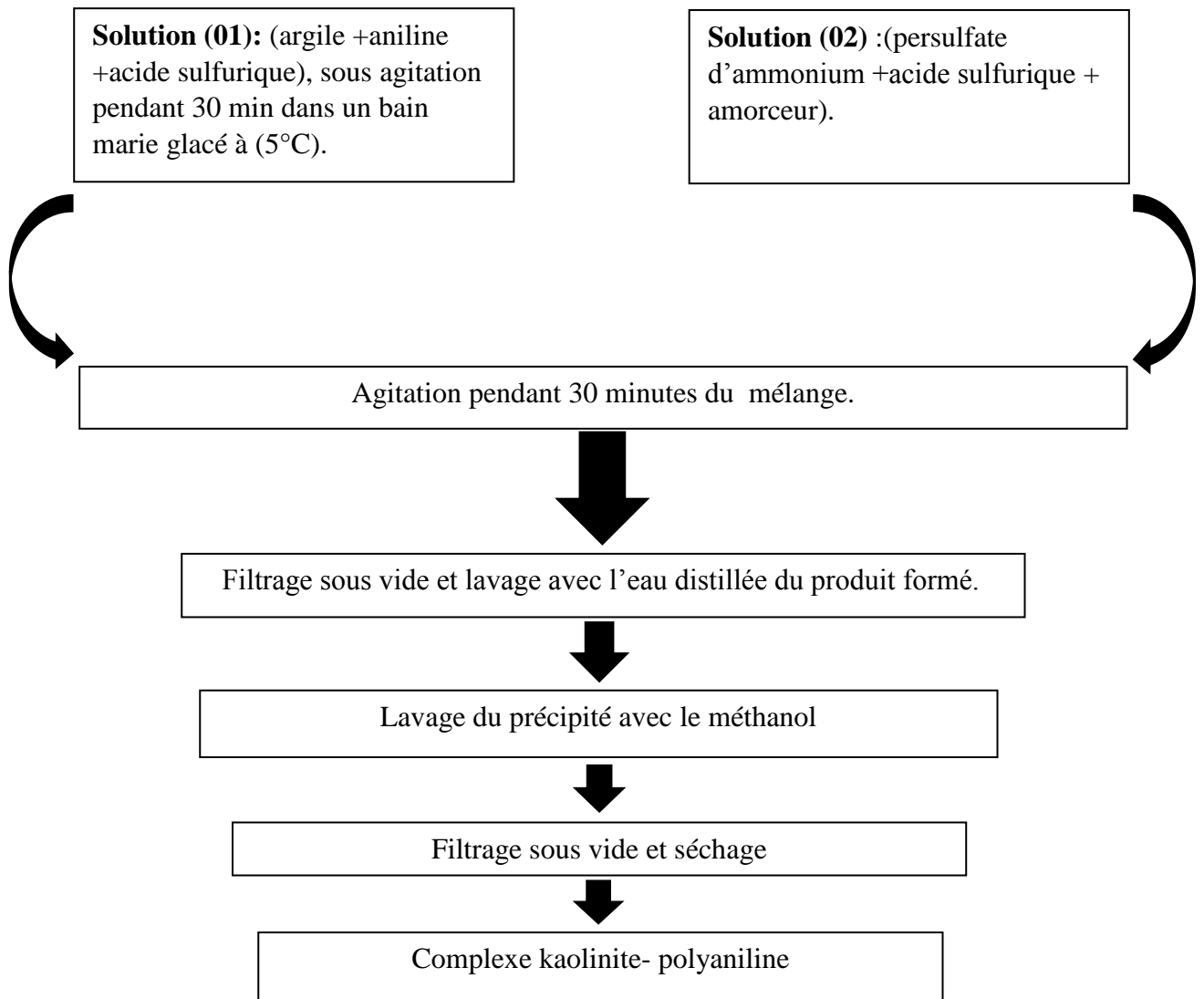
Pour modifier la kaolinite nous avons procédé comme suit:

Dans un ballon de 250ml, on introduit 5 g de l'argile et 27.5 mmole(soit 1,023 ml) d'aniline (99,5%) non distillée avec 50 ml d'acide sulfurique(1N) sous agitation à une température comprise entre 0 et 5°C pendant 30min ( voir la figure 2).

Dans une ampoule à décanté de 100ml, 5,75 mmole de persulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (98%) est dissoute dans 50ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 N).Après dissolution de l'aniline, on ouvre le robinet de l'ampoule et on verse son contenu goutte à goutte pendant 30 min en gardant le mélange réactionnel sous agitation à une température constante (entre 0 et 5°C) durant 30 minutes.

Le produit formé est filtré sous vide puis lavé avec l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devient incolore, ensuite, le précipité est transféré dans un bécher pour le laver avec le méthanol pour éliminer les oligomères probablement formés puis à nouveau filtré sous vide , séché à l'étuve , ce dernier à une couleur verte foncée.[3]





**Figure 2 :** Synthèse du complexe kaolinite- polyaniline

**I.3.5.Méthodes instrumentales d'analyses.****a-Mesure de pH :**

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type (HANNA) muni d'une électrode en verre. L'étalonnage du pH mètre a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4 et 8.

**b-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 Bèer– Lambert :

$$D_0 = A = \log I / I_0 = \epsilon lc \dots\dots (1).$$

Où :

$I_0$  : intensité de lumière entrée.

$I$  : intensité de lumière sortante.

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire.

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

$c$  : concentration de la solution (mol/l).

**c-La spectroscopie infrarouge (IRTF) :**

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [4].

**e-Diffraction des rayons X :**

La diffraction des rayons X sur une poudre 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  $\lambda$  compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide orientée. Les rayons X sont diffus sans perte d'énergie par les électrons. Dans les solides cristallins où 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 [5]. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \dots (02).$$

Où :

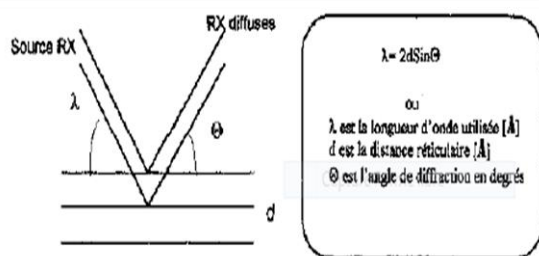
$\lambda$  : longueur d'onde (cm<sup>-1</sup>).

$n$  : nombre de plan.

$d$  : Distance réticulaire.

$\theta$  : angle de diffraction.

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



**Figure 3 :** Illustration de la loi de Bragg

### I.3.6. Détermination de la longueur d'onde spécifique de bleu de méthylène

Pour une bonne adsorption du BM, il faut déterminer la meilleure longueur d'onde spécifique qui correspond à l'absorbance maximale. Pour cela une solution de (10mg/l) de BM sera soumise à un balayage des longueurs d'onde entre 550nm et 690 nm.

**I.3.7. Courbe d'étalonnage :**

Pour tracer la courbe d'étalonnage de BM, 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 650nm.

**I.3.8. Les paramètres influencent sur l'adsorption :****a-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

$$R(S/L)=m/V \dots(03).$$

Une fois la masse de la kaolinite est déterminée, on met cette dernière au contact de 20 ml du bleu de méthylène (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) du rapport solide-liquide.

**b-Effet de pH :**

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

20mg de la kaolinite (purifiée ou modifiée) est dispersé dans 20ml de BM de concentration 40mg/l. Le pH a été étudié dans une gamme allant de 2 à 10 et ajusté par l'ajout des gouttes de solutions de HCl (0,1N) ou NaOH (0,1N). Les mélanges ont été ensuite agités pendant 120 min, à température ambiante de 25°C et à une fréquence d'agitation moyenne.

**c-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 = 6, fréquence d'agitation moyenne.

## d- Effet de la concentration et la température

L'étude de l'effet de la concentration initiale du BM et la température sur l'adsorption a été réalisée sous les conditions suivantes: 20mg de kaolinite, 20 ml du BM à des concentrations allant de 10 à 400mg/l, temps de contact 120 min, pH=6 et à des températures de 25°C, 40°C et 55°C,

### I.4.Modélisation des cinétiques

#### I.4.1 Modèle du pseudo-premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle que la vitesse de sorption à instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbé à l'équilibre,  $Q_e$ , et la quantité  $Q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit :

$$dQ_t/dt = K_1(Q_e - Q_t) \dots (4).$$

Avec :

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

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

**$K_L$**  : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

**$t$**  : Temps de contact (min).

La validité de l'équation du Modèle de pseudo premier ordre est testée en traçant  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction de  $t$ .

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_L \cdot t / 2,303) \dots (5).$$

#### I.4.2.Modèle du pseudo-deuxième ordre :

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et d'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$dQ_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \dots (6).$$

$Q_e$  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  $t$ .

$$t/Q_t = (1/K_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \dots (7).$$

**I.4.3. Modèle de la diffusion intra particule :**

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + I \dots (8).$$

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

**I.4.4. Modèle de Boyd**

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

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \text{Exp}(-Bt) \dots (9).$$

Où :

**F** : fraction de soluté adsorbée au temps de contact  $t$ .

**Bt** : Fonction mathématique de  $F$  donnée par :

$$F = Q_t / Q_e \dots (10).$$

$Q_t$  et  $Q_e$  sont respectivement les quantités adsorbées au temps  $t$  et à l'équilibre, exprimées en  $mg/g$ . la substitution (9) et (10) donne :

$$Bt = -0,4977 - \text{Ln} [1 - (Q_t / Q_e)] \dots (11).$$

**I.5. 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].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m \dots (12)$$

Où :

$C_0$ : concentration initiale de soluté (mg/L)

$C_e$  : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

$Q_e$ : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

$m$  : masse d'adsorbant (g)

$V$  : volume de la solution (L)

## I.5.1 Description des Isothermes d'adsorption

### I.5.1.1 Modèles d'isothermes linéaires

#### a- 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 :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots (13).$$

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).

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \dots \dots \dots (14).$$

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

#### b- 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 :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots \dots \dots (15).$$

**Q<sub>e</sub>** : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

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

**K<sub>f</sub>** : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g).

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

#### c-Isotherme de Temkin :

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement [15]; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées. [16], [17].

L'isotherme de Temkin représenté par l'équation suivante:

$$Q_e = (RT/bT) \cdot \ln(RT \cdot C_e) \dots (16).$$

Où :

**bT** et **RT** sont des constantes d'isotherme de Temkin.

**R** : constante de gaz l'universel (8,314 K J/ mol).

**C<sub>e</sub>** : la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/L).

**T** : la température absolue.



### I.5.1.2. Modèles d'isothermes non linéaires

#### a-Isotherme de Sips :

L'isotherme de Sips est une combinaison des isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle a l'avantage de réduire l'isotherme de Freundlich aux basses pressions et se rapproche de la capacité à former une monocouche à hautes pressions, similaire à l'isotherme de Langmuir. Afin de résoudre le problème de l'augmentation continue de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration relativement à l'équation de Freundlich, Sips a proposé de modifier de cette équation. Mais il a une limite finie lorsque la concentration est suffisamment élevée. L'équation est la suivante :

$$Q_e = Q_{\max} \cdot K_s \cdot C_e^{1/n} / (1 + K_s \cdot C_e^{1/n}) \dots \dots \dots (17).$$

Avec :

**K<sub>s</sub>** : constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

**n**: constante tenant compte de l'intensité d'adsorption (pour n=1 cette équation renvoie au modèle de Langmuir).

#### b-Isothermes de Redlich-peterson :

L'isotherme de Redlich -Peterson contient trois constantes A, B et g et implique une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich [19]. Il peut être décrit par l'équation non linéaire suivante:

$$Q_e = A \cdot C_e / (1 + B C_e^g) \dots \dots \dots (18)$$

Avec :

**Q<sub>e</sub>**: la quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

**C<sub>e</sub>** : la concentration à l'équilibre en (mg/l).

**A**, **B** et **g** sont les constants de Redlich-Peterson, **g** doit fluctuer entre zéro et un, il peut caractériser l'isotherme comme suit:

Si **g** = 1 l'isotherme est de Langmuir, si **g** = 0 l'isotherme est de Freundlich. Les trois constantes **A**, **B** et **g** peuvent être évaluées à partir de l'équation non linéaire.

#### e-Isotherme de Toth

Le modèle de Toth est dérivé à partir de la théorie potentielle et est applicable à

L'adsorption hétérogène. Cette isotherme présuppose une distribution d'énergie quasi gaussienne.

La plupart des sites ont une énergie d'adsorption plus faible que l'énergie maximale. [20].

L'isotherme de Toth représenté par l'équation suivante:

$$Q_e = Q_m \cdot C_e / (b + C_e^a)^{1/a} \dots (19)$$

### I.6. 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 :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots (20).$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpie que ( $\Delta H$ ) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ( $\Delta S$ ) 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 :

$$\ln K_d = (-\Delta H / R \cdot T) + (\Delta S / R) \dots (21).$$

Avec :

**$K_d$**  : coefficient de distribution.

**$\Delta H$**  : Enthalpie (joule/mole).

**$\Delta S$**  : 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 :

$$K_d = Q_e / C_e \dots \dots (22).$$

# **Chapitre II :**

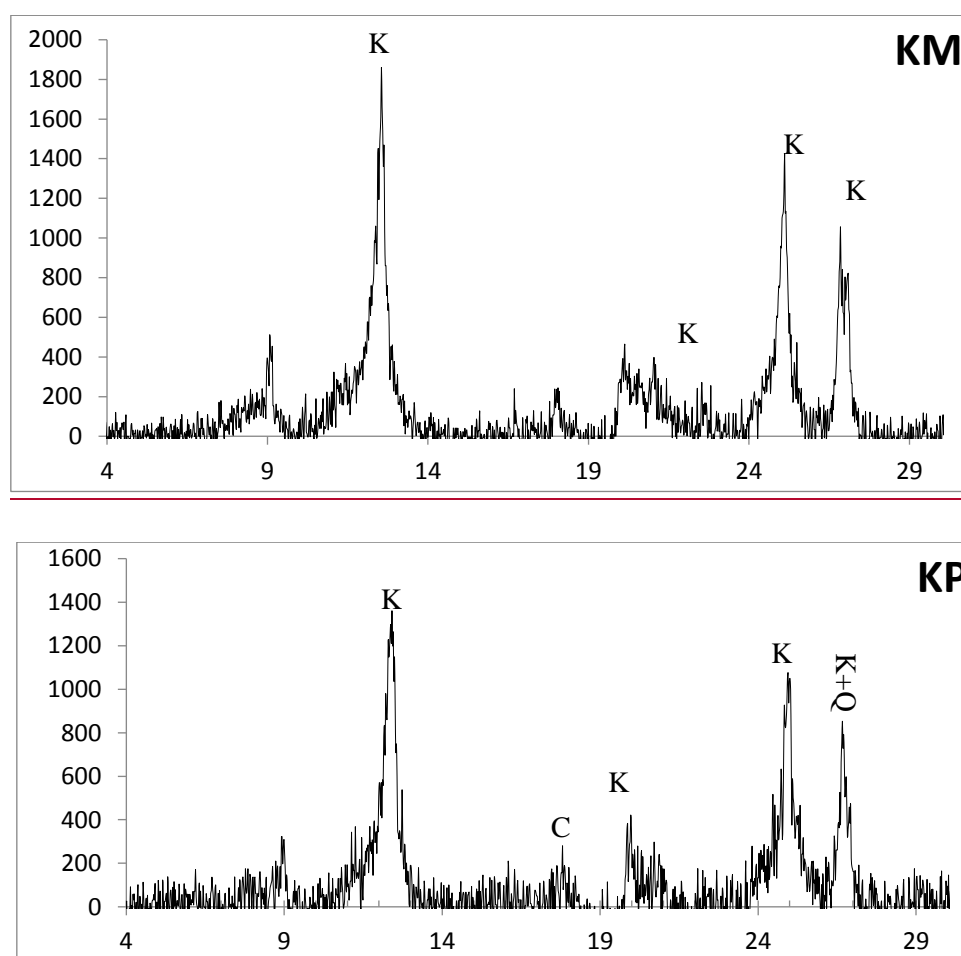
## **Résultats et**

### **discussions**

**II-1- Caractérisation de la kaolinite purifiée et modifiée:****II-1-1- Analyse par diffraction des rayons X**

L'identification minéralogique de la kaolinite de base et de ses formes traitées chimiquement par polyaniline, a été réalisée par diffraction de rayons X. L'appareil consiste en un diffractomètre de type DRX: diffractogramme RIGAKU, utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha$ , de longueur d'onde  $\lambda = 1,54 \text{ nm}$ , fonctionnant à 40 kV et 25 mA. Les données DRX ont été recueillies sur un intervalle de  $2\theta$  allant de  $2$  à  $30^\circ$  avec un pas de  $0,01^\circ$ .

Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la figure 5. Le spectre DRX du matériau de départ, KP, montre une réflexion basale, K, à  $7,16 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 12,39^\circ$ ), une autre, K, de faible intensité à  $10 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 19,97^\circ$ ), une troisième, k, réflexion à  $3,54 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 25,01^\circ$ ) et une dernière réflexion, k,  $3,37 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 26,67^\circ$ ). Ces réflexions montrent que notre argile est constituée majoritairement d'une kaolinite avec certaines impuretés telle que quartz.



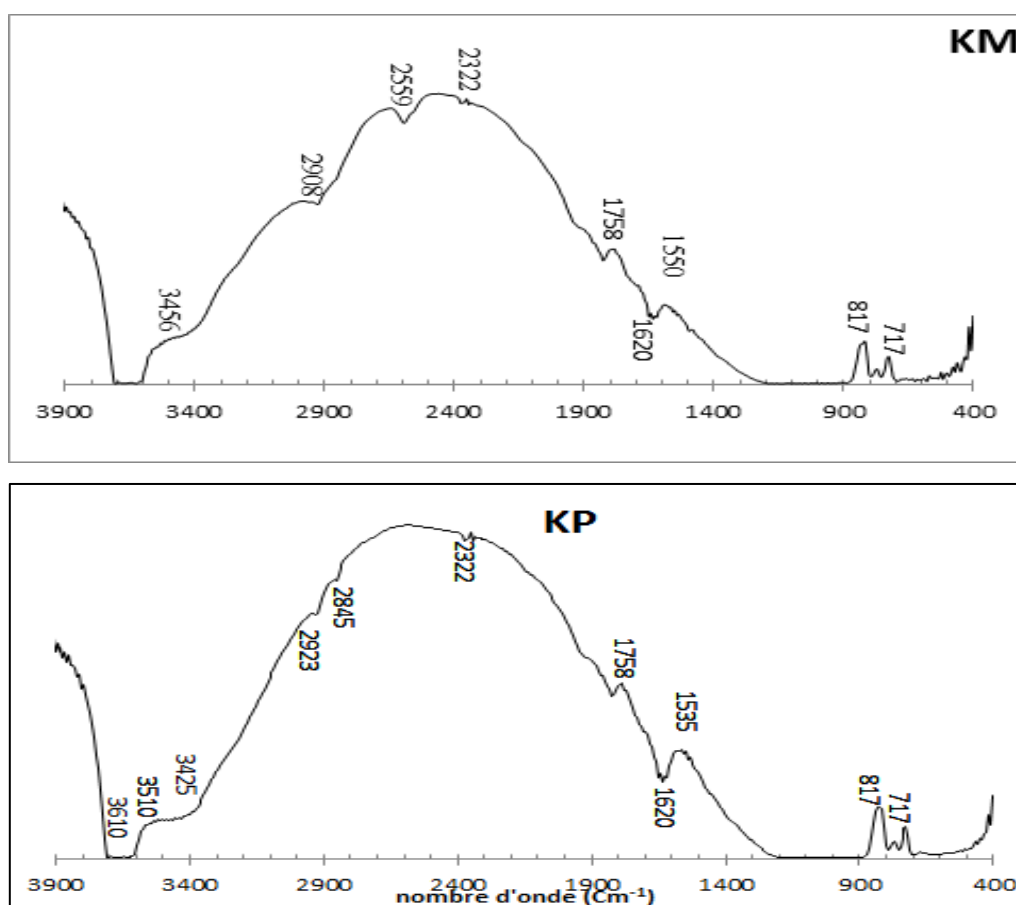
**Figure 4:** Spectres diffraction des rayons X de la kaolinite purifiée et traitée chimiquement.

Lorsque la polyaniline est intercalée et que la polymérisation a lieu, un déplacement du pic caractéristique de la kaolinite apparaît, de  $2\theta = 12,41^\circ$  à  $2\theta = 9,07^\circ$  qui correspondent à une augmentation de la distance intercalaire de 7,15 Å à 9,77 Å. Les différences de 2,62 Å, peut être attribuée à l'intercalation de la polyaniline.

### II.1.2. Analyse par IRFT

Les spectres IR ont été acquis à travers un spectromètre à transformée de Fourier. L'appareil utilisé est SHIMADZU (FTIR-8400S). Les spectres FTIR de l'ensemble de nos échantillons sont présentés sur la figure 5.

Les spectres FTIR de l'ensemble de nos échantillons sont présentés sur la figure 6. Le spectre de la kaolinite met en évidence une bande dans la région 3900–3600  $\text{cm}^{-1}$ : à 3610  $\text{cm}^{-1}$ . Cette région est particulièrement reliée aux vibrations d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles. La bande à 1550  $\text{cm}^{-1}$  est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée, tandis que celle à 1242  $\text{cm}^{-1}$  est due au mode stretching de Si-O apical. Les bandes entre 900 et 400  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations Si–O–Si, Al–OH et OH.



**Figure 5 :** Spectres IRFT de la kaolinite purifiée et traitée chimiquement

Lorsque kaolinite est intercalée avec la polyaniline, on constate la formation d'une nouvelle bande à 2559 qui est due aux vibrations d'élongation de la liaison N-H. cette dernière l'intercalation de la kaolinite.

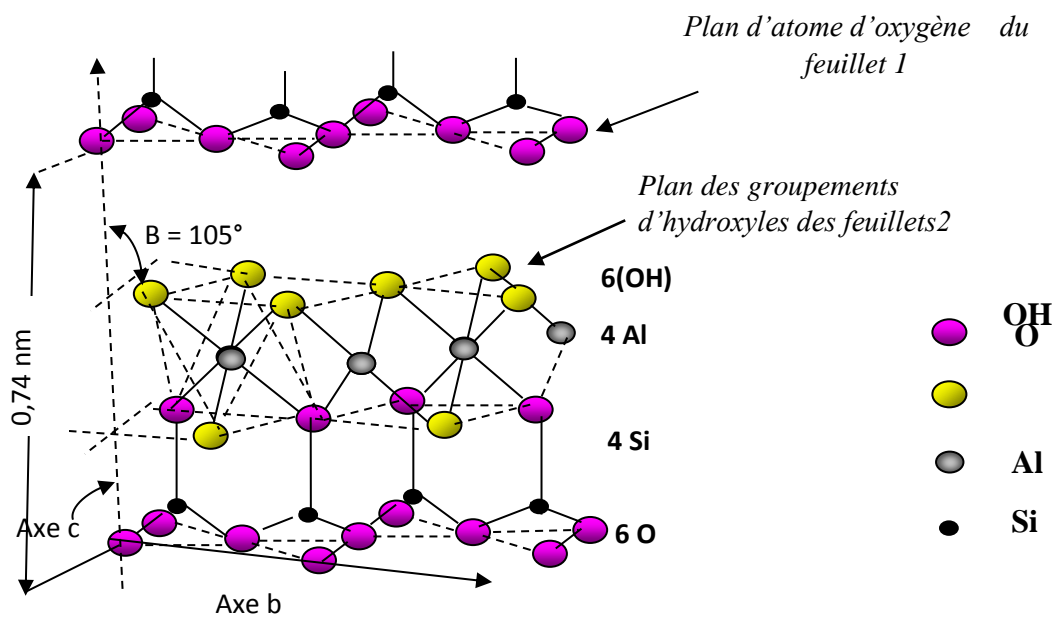
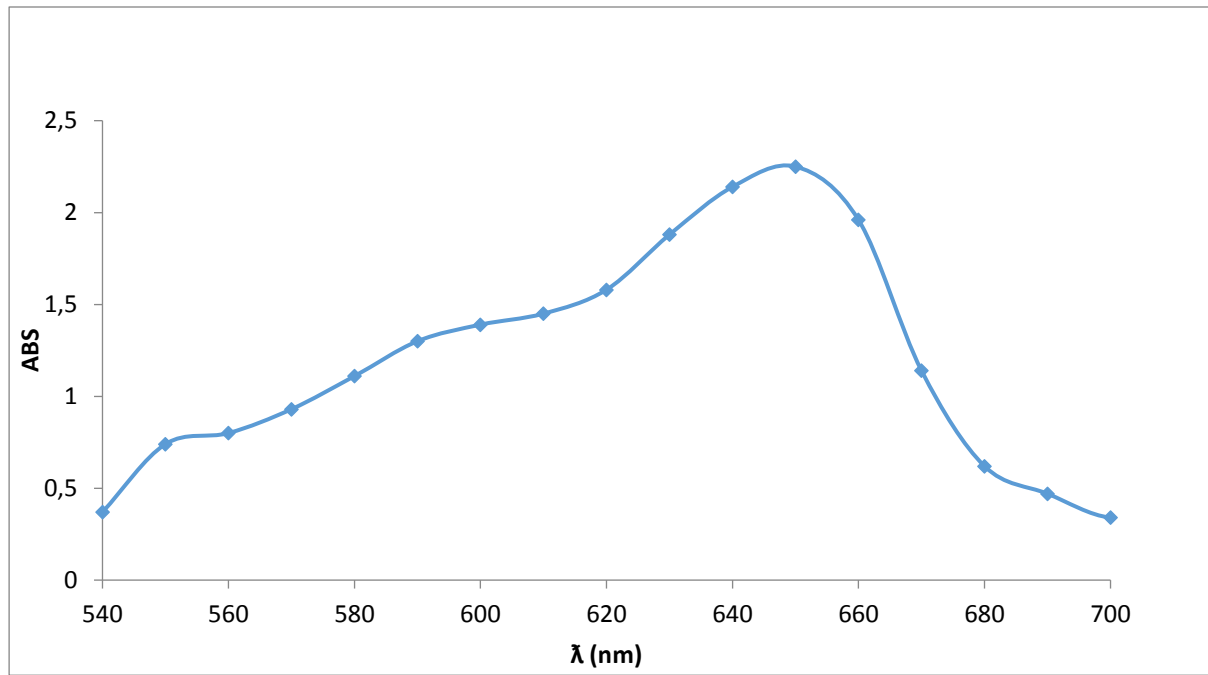


Figure 6 : Structure de la kaolinite

### II.3. Détermination la longueur d'onde spécifique

L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde (figure) a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 650nm.



**Figure 7:** L'évolution de l'absorbance de BM en fonction de la longueur d'onde.

### II.4. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage montre l'évaluation de l'absorbance en fonction de la concentration du BM est représentée dans **la figure 8**.

Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du BM avec un coefficient de corrélation égale à  $R^2 = 0,987$  suivant l'équation suivante :

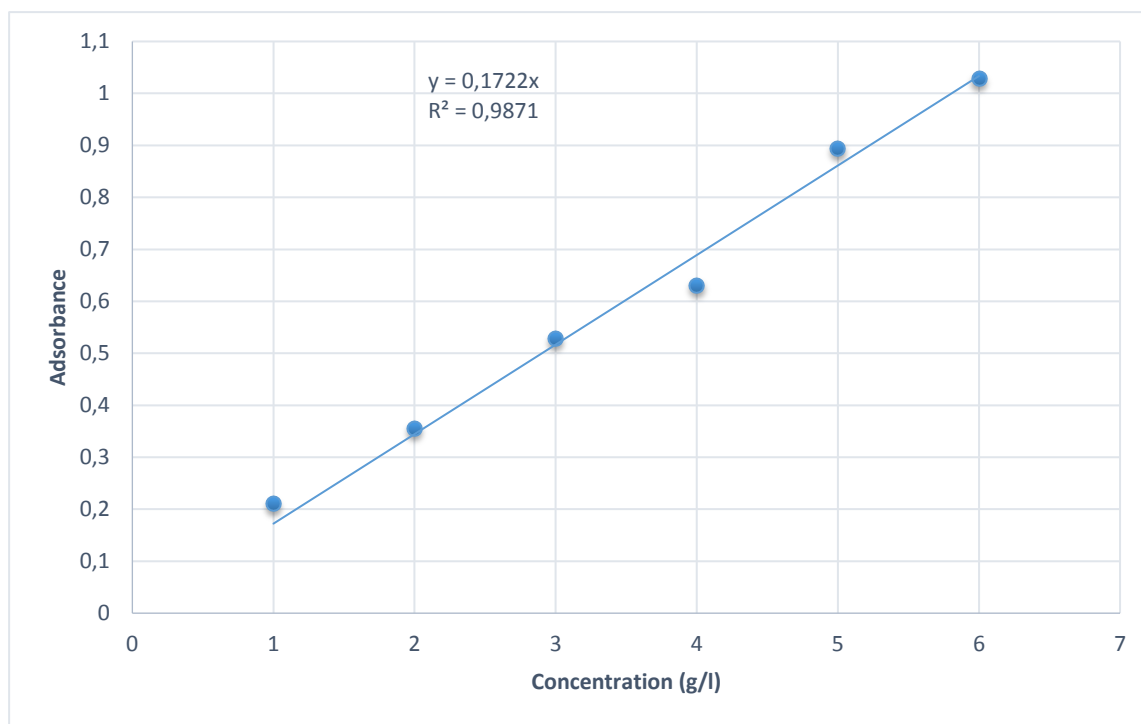
$$Y = 0,172X$$

Où :

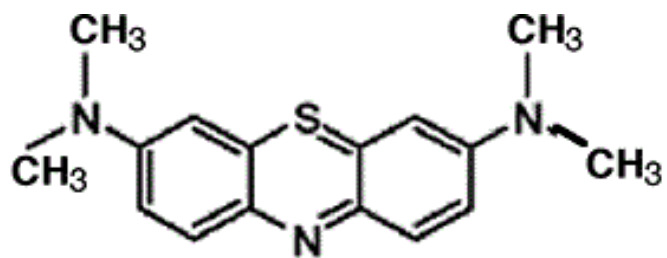
Y : Absorbance à  $\lambda = 650$  nm.

X : Concentration du BM en mg/l.





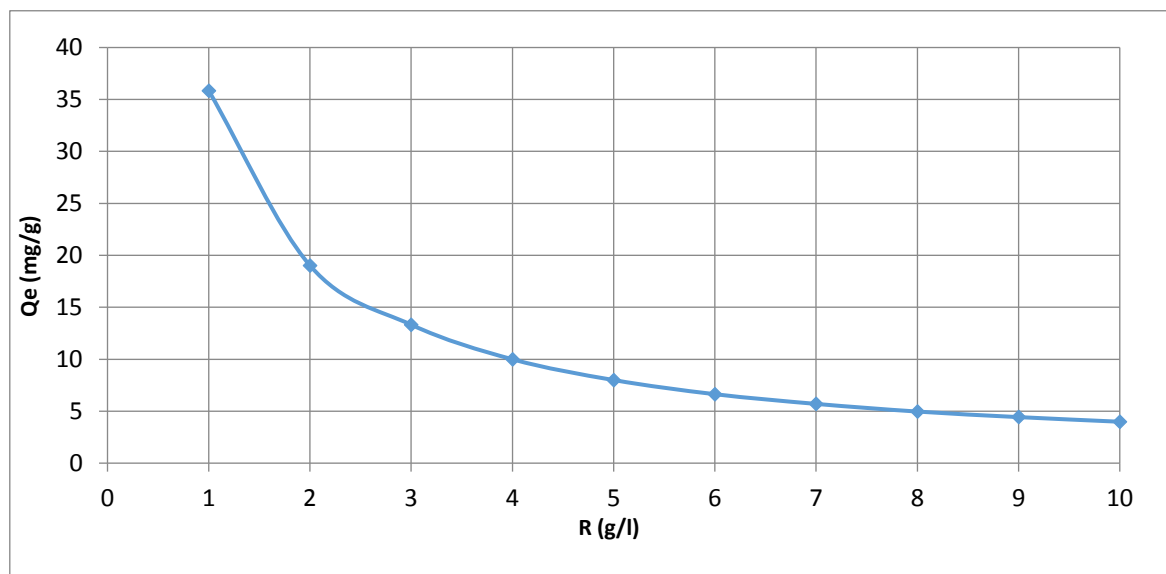
**Figure 8:** Evaluation de l'absorbance en fonction de la concentration.



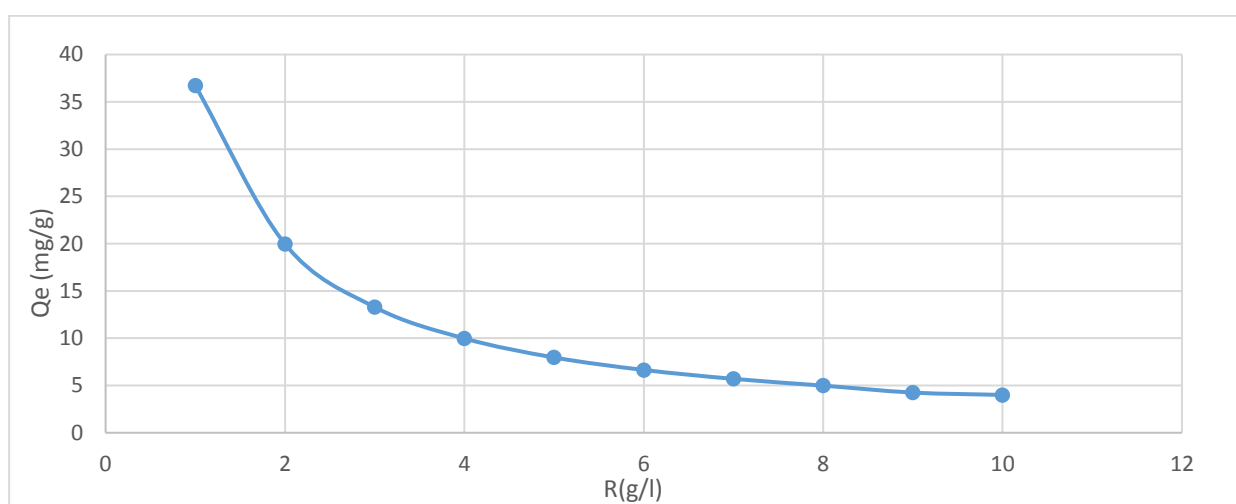
**Figure 9 :** Structure du bleu de méthylène

### II.3. Rapport solide-liquide

Les figure 10 et 11 reflètent l'évaluation de la quantité du bleu de méthylène adsorbé à l'équilibre exprimé en (mg) de bleu de méthylène par (g) d'argile  $Q_e$  ( mg/g ) en fonction de la concentration d'argile.



**Figure 10 :** L'Influence du rapport S/L sur l'adsorption de BM par Kaolinite purifiée.



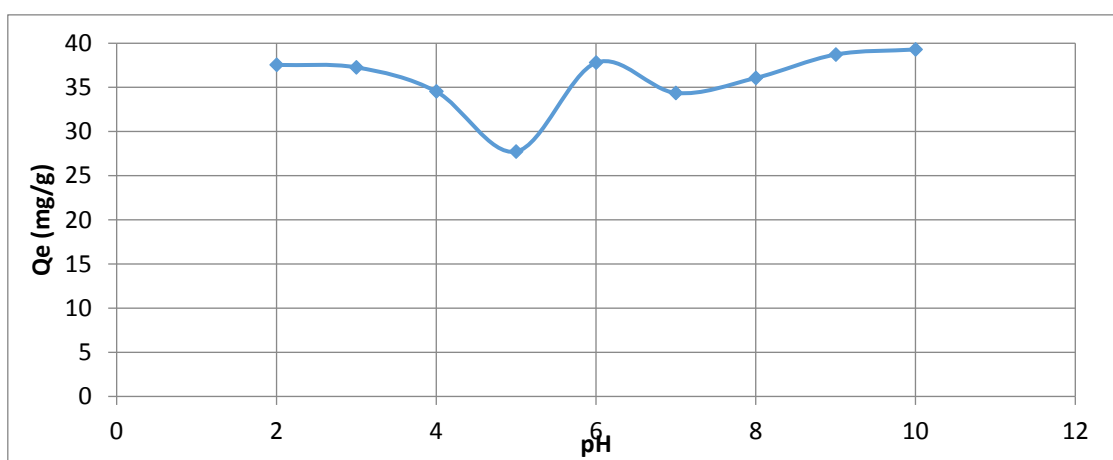
**Figure 11 :** L'Influence du rapport S/L sur l'adsorption de BM par Kaolinite modifiée.

**Conditions :**  $V = 20$  ml,  $C = 40$  ml,  $T = 25$  °C.

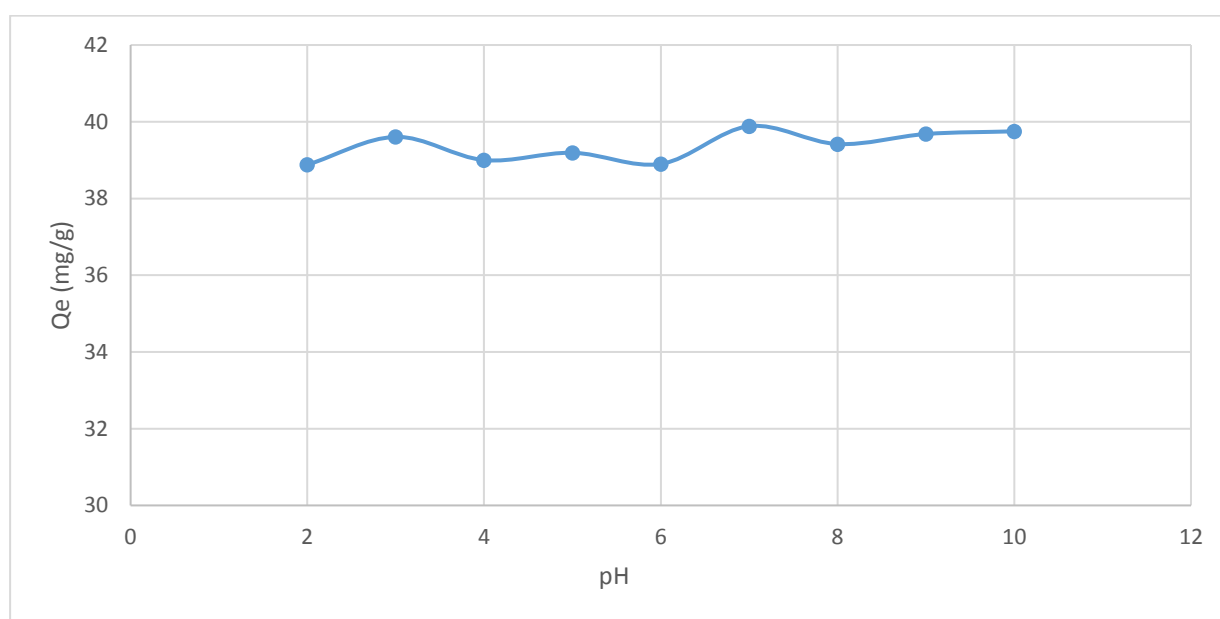
On remarque, une diminution de la quantité du BM adsorbée à l'équilibre au fur et à mesure que la concentration solide / solution augmente, et cela pour l'ensemble des échantillons de kaolinite. La meilleure quantité adsorbée à l'équilibre,  $Q_e$ , est observée pour un rapport égal à 1 et cela pour l'ensemble des échantillons.

#### II.4. Effet du pH

Afin d'étudier l'influence du pH sur la rétention du bleu de méthylène par la kaolinite, nous avons pris un intervalle du pH de 2 à 10. Les figures 12 et 13 mettent en évidence l'évolution de la quantité de BM adsorbé à l'équilibre  $Q_e$  (m/g) en fonction du pH par Kp et Km.



**Figure 12 :** Effet du pH sur l'adsorption de BM par la kaolinite purifiée.



**Figure 13 :** Effet du pH sur l'adsorption de BM par la kaolinite modifiée.

Conditions :  $V=20\text{ml}$ ,  $C=40\text{mg/l}$ , Rapport S-L=1,  $T=25^\circ\text{C}$ .

Les résultats montrent que le pH de la solution du BM n'influence pas sur la rétention du bleu de méthylène, pour la suite de l'expérience le pH a été ajusté à 6

### II.5. Temps de contact

L'effet du temps de contact sur la fixation de BM par la kaolinite est représenté sur les figures 14 et 15.

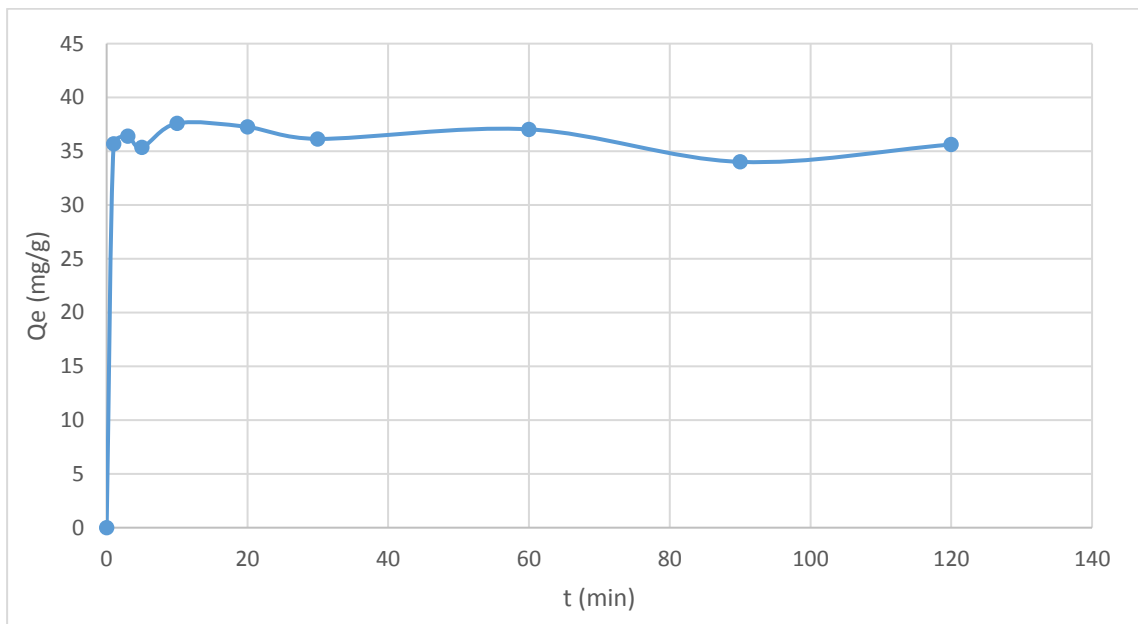


Figure 14 : L'effet du temps de contact sur la fixation de BM par kaolinite purifiée.

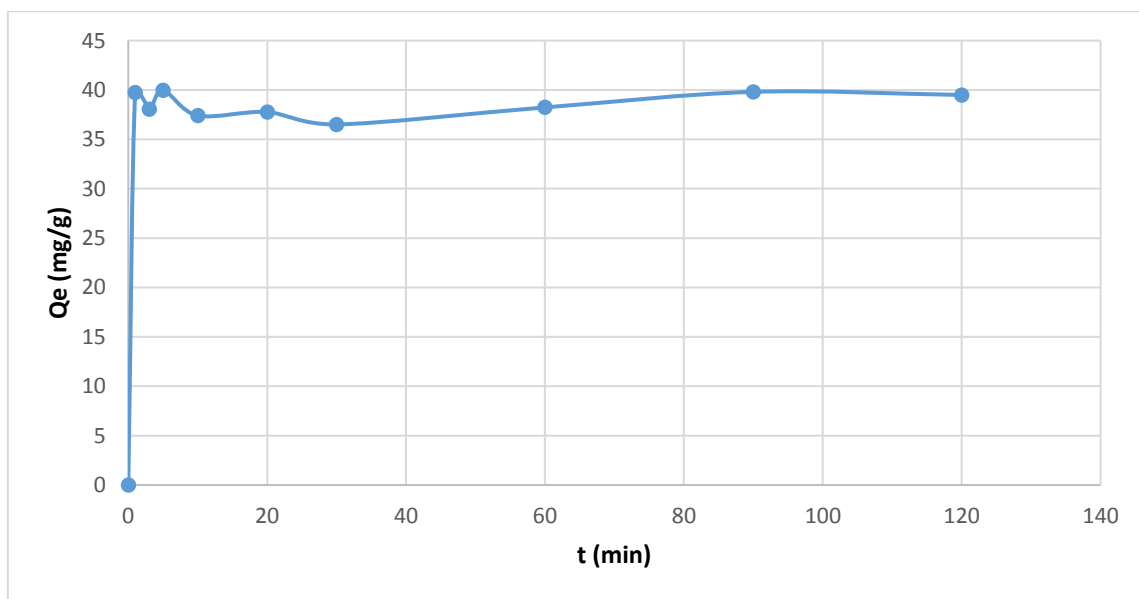


Figure 15: L'effet du temps de contact sur la fixation de BM par kaolinite Modifiée.

**Conditions :** V=20ml, C=40mg/l, Rapport S-L=1, T=25°C, pH=6.

D'après le cheminement de la courbe, on observe une augmentation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène (40mg/l) à 25°C dans les vingt premières minutes, et delà elle se stabilise. Le temps de contact est de 60 minutes pour l'ensemble des échantillons.

## II.6. Validation des modèles 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).

### II.6.1 Modèle de pseudo premier ordre

Ce modèle a été utilisé dans le but d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel. D'après nos résultats le modèle n'est pas en bonne adéquation, car au lieu d'avoir des droites nous avons obtenu des courbes pour Kp et Km (voir annexe). Les paramètres de linéarisation pour les adsorbants utilisés Kp et Km déterminés à partir de ces courbes sont donnés dans le tableau suivant 1

**Tableau 1 :** Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre

Adsorbants	Equations	Qe exp	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	ERM
Kp	y=0,0018x+0,2141	37,9476744	0,0041454	0,1505	99,4127199
Km	Y= -0,0062x+0,1804	39,8430233	-0,0142786	0,1804	98,5567784

Les valeurs de R<sup>2</sup> ont été trouvées relativement faibles et comprises entre 0,1505 pour Kp et 0,1804 pour Km et les valeurs de l'erreur relative moyenne pour les deux adsorbants tendent vers 100%. Le calcul de Qe pour (Kp et Km) montre que les quantités de colorant adsorbées sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du bleu de méthylène n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren. [21,22].

### II.6.2. Modèle de pseudo-second ordre

Les paramètres de linéarisation du modèle de pseudo second-ordre figurent dans le tableau 2 et sur la figure 16.

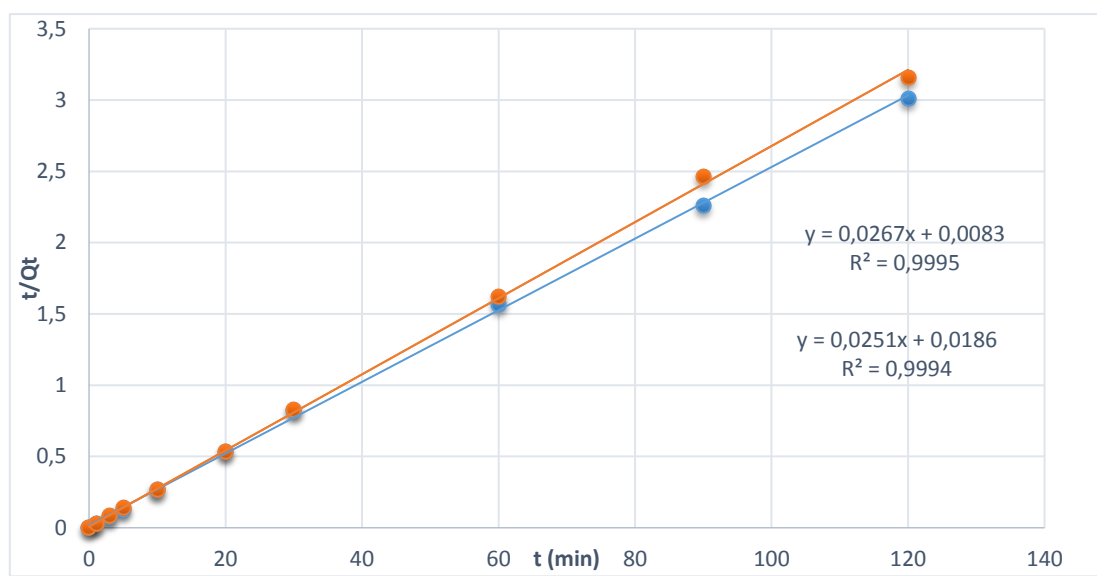


Figure 16 : Modèle de pseudo second ordre.

Tableau 2 : Constantes cinétiques du modèle pseudo-second ordre

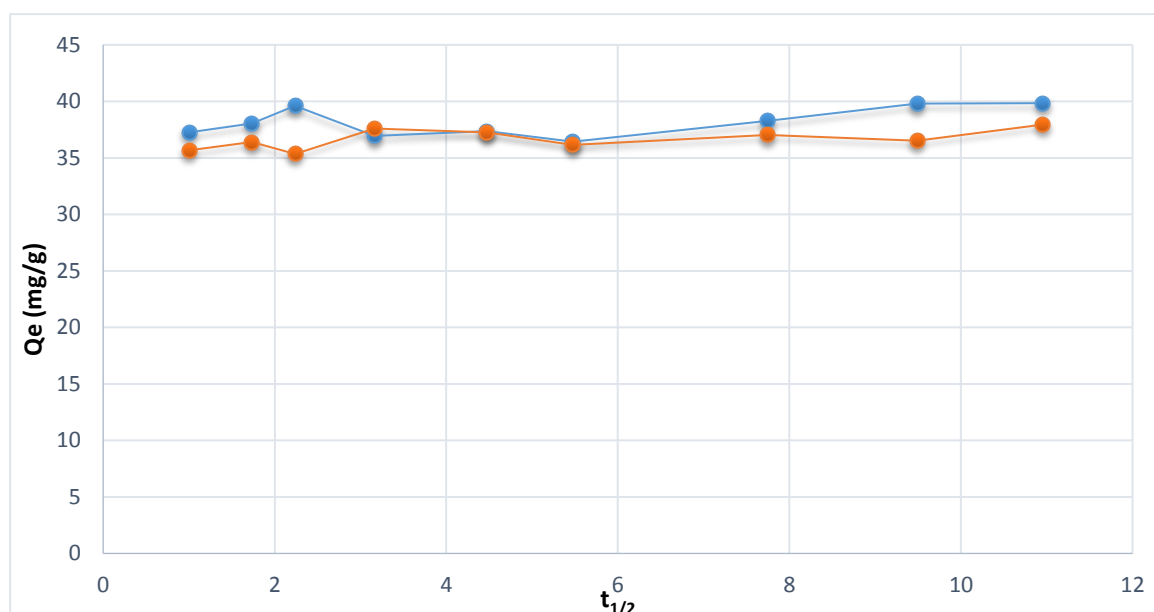
Adsorbants	Qe exp (mg/g)	Qe exp (mg/g)	h (mg/g.min)	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	ERM%
Kaolinite purifiée	37,94	37,95	0,086	120,48	0,9995	4,25
Kaolinite modifiée	39,89	39,86	0,034	53,763	0,9994	9,00

Les résultats montrent que l'adsorption BM suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination,  $R^2$ , tendent vers 1. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption.

En considérant la vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , le solide Kp adsorbe très rapidement, comparativement à KM.

### II.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

La figure 17, présente les tracés de ce modèle pour l'adsorption du B.M par la kaolinite purifiée et modifiée, et les paramètres de linéarisation sont donnés sur le tableau 3.



**Figure 17 :** Modèle de diffusion intra-particulaire (kaolinite purifiée et modifiée).

À partir de cette figure, il est aisé de voir que la diffusion intra particulaire est une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption du bleu de méthylène sur la kaolinite purifiée et modifiée. En particulier après  $\sqrt{60}$  premières minutes. Ce temps de latence peut être expliqué par le déplacement des molécules de colorant dans les surfaces de l'adsorbant ( $K_p$  et  $K_m$ ). Néanmoins, la réaction chimique de surface, qui commence dès les premières minutes de contact et dont les points expérimentaux s'alignent au pseudo-second ordre avec de très hauts coefficients de régression  $R^2$  pour  $K_p$  et  $K_m$  indique que l'étape la plus influente dans l'adsorption du colorant sur la surface de kaolinite reste le processus de diffusion intra particulaire, puisqu'il peut être considéré comme étape limitative qui contrôle le taux de transfert du colorant à chaque instant  $t$ .

**Tableau 3 :** Constantes cinétiques de la diffusion intra-particulaire

Adsorbants	Equations	$k_{id}$	$l$ (mg/g)	$R^2$	ERM%
$K_p$	$Y=2,4167x+29,945$	2,4167	29,945	1	3,474
$K_m$	$Y=0,8397x+31,82$	0,8397	31,82	0,9996	4,431

Selon le tableau 3, on observe que les coefficients de corrélation relatifs à la diffusion intra-particulaire tendent vers 1 avec des erreurs relatives moyennes très faibles, cela confirme la validité de ce modèle.

Le cheminement du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire,  $k_{id}$ , ses valeurs évoluent selon les séquences :

$$K_{id} (k_p) > k_{id} (k_m)$$

L'épaisseur de la couche limite,  $l$  de la kaolinite purifiée est inférieure que la kaolinite modifiée L'épaisseur de la couche limite,  $l$ , croît selon les séquences suivantes :

$$(l_{km}) > (l_{kp})$$

L'augmentation de  $l$  révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique d'adsorption. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. A l'instant de la diffusion externe, d'autres mécanismes, tels que l'échange d'ions, pourrait intervenir [23].

#### II.6.4. Modèle de diffusion de Boyd

Les résultats de l'application du modèle sur kaolinite purifiée et modifiée sont illustrés sur le tableau 4.

**Tableau 4 :** Constantes cinétiques du Modèle de Boyd

Adsorbants	équation	Qe cal (mg/g)	R <sup>2</sup>	ERM%
Kp	Y=0,0088x+2,6425	23,8122463	0,0739	/
Km	Y=0,0039x+2,3758	17,6988559	0,0071	55,8920765

Nos résultats montrent que ce modèle ne convient pas dans le cas de la rétention du B.M par la kaolinite purifiée et modifiée. Ceci montre que Boyd ne décrit pas la cinétique d'adsorption.

Les valeurs consignées le tableau, confirment la non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales,  $Q_{e\text{exp}}$ , et calculées,  $Q_{e\text{cal}}$ . Pour la kaolinite purifiée et modifiée, En plus les faibles valeurs des coefficients de corrélations de Kp et Km.



## II.7. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de bleu de méthylène à 25°C, 40°C et 55°C, par la kaolinite purifiée et modifiée (complexe kaolinite-polyaniline) sont représentées sur les figures 17 et 18 en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) en fonction de la quantité de BM restant dans la solution d'équilibre (mg/l)

Dans l'intervalle de température considérée, les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente pour kaolinite purifiée et modifiée (complexe kaolinite-polyaniline).

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et Coll. 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.7.1. Description des isothermes d'adsorption

#### II.7.1.1. Modèle de Temkin

Les résultats de la linéarisation du modèle de Temkin sont représentés dans le tableau suivant 5.

D'après les faibles valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  qui ne dépasse pas 0,86 pour  $K_p$  et  $K_m$  et les valeurs élevées d'erreur relative moyenne, le modèle de Temkin ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales relatives à l'adsorption du bleu de méthylène par la kaolinite purifiée et modifiée.

**Tableau 5:** Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin pour Kp et Km

Adsorbants	T (°C)	Equations	RT/bt	Ln Kt	Kt	R <sup>2</sup>	ERM%
Kp	25	Y=19,144x+12,924	19,144	0,67509402	1,96421765	0,8649	39,7869449
	40	Y=20,019x-1,1048	20,019	-0,0551875	0,94630763	0,787	39,386088
	60	Y=12,863x+5,6167	12,863	0,43665552	1,5475229	0,6871	44,2717712
Km	25	Y=17,554x+37,178	17,554	2,11792184	8,31384204	0,864	19,3911437
	40	Y=24,446x+3,8604	24,446	0,15791541	1,17106712	0,776	59,8657909
	60	Y=27,814x-20,991	27,814	-0,7546918	0,47015546	0,669	85,8361249

### II.7.1.2. Modèle du Freundlich

La relation de type Freundlich est souvent utilisée pour restituer graphiquement les données d'adsorption empirique dans une représentation graphique Ln (Qe) en fonction de Ln (Ce).

Les paramètres de ce modèle sont représentés sur le tableau ci-dessous.

**Tableau 6:** paramètre de linéarisation du modèle de Freundlich par kaolinite purifiée

Adsorbants	T (°C)	équations	N	K	R <sup>2</sup>	ERM (%)
Kp	25	Y=0,3884 x+2,827	2,57466529	16,8947006	0,9654	12,9188805
	40	Y=0,4146x+2,5441	2,41196334	12,7317643	0,8973	21,347002
	55	Y=0,3366 x+2,5338	2,97088532	12,6013002	0,8967	18,3090256
Km	25	Y=0,3147x+3,3182	3,17762949	27,6106067	0,8979	19,8557303
	40	Y=0,4438x+2,6424	1,65617754	7,51724715	0,9293	20,0349129
	55	Y=0,5322+3,1909	1,42126208	4,14001744	0,9138	24,6201271

D'après le tableau, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère mieux comparativement au modèle de Temkin, mais les valeurs de coefficients de corrélation restent faibles pour les deux matériaux.

### II.7.1.3. Modèle du Langmuir

Dans l'hypothèse la plus simple pour l'adsorption on admet que les sites d'adsorption  $S$  à la surface d'un corps solide (adsorbant) sont occupés par les espèces adsorbants de la solution (adsorbat). Si ce modèle est vérifié, on doit obtenir en coordonnées  $C_e/Q_e=f(C_e)$ , des droite Les principaux résultats figurent dans le tableau 7.

**Tableau 7:** paramètre de linéarisation du modèle de Langmuir par kaolinite purifiée

T (°C)	équations	Qm	KL	R <sup>2</sup>	ERM (%)
25	$Y=0,0071x+0,1534$	140,84507	0,04628422	0,9674	31,2674522
40	$Y=0,007 x+0,2709$	142,857143	0,02583979	0,8469	38,6279075
55	$Y=0,0095 x+0,4177$	105,263158	0,0227436	0,8109	39,2163492

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales de  $K_p$  et  $K_m$  par rapport aux autres « Freundlich, Temkin », car l'ensemble des coefficients de corrélation  $R^2$  ne dépasse pas 0,96.

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.

## II.8. Application d'analyse de régression non linéaire

Les résultats sont illustrés dans les tableaux suivants :

### II.8.1.Modèle de Redlich-peterson :

Les paramètres d'optimisation du modèle de Redlich-peterson sont représentés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 8:** Les paramètres d'optimisation du modèle de Redlich-peterson

Adsorbants	T (°C)	KRp	M	Beta	R <sup>2</sup>	ERM %
Kp	25	135,036067	3,15879068	0,63526122	0,96895679	13,3695811
	40	303,424547	0,59951236	0,50738595	0,87921871	23,2879179
	55	437,095698	0,37678656	0,52269373	0,91159327	26,6517935
Km	25	5728,98018	1,65278398	0,68047313	0,96428847	20,2160145
	40	0,02113889	178,778396	0,86423461	0,92910085	33,8347708
	55	0,01741697	153,550827	0,56812934	0,94009745	31,2440974

Au vu de ces résultats, il paraît que le processus d'adsorption suit parfaitement ce modèle car les valeurs de R<sup>2</sup> sont très élevées pour les deux adsorbants Et l'erreur relative moyenne faible.

### II.8.2.Modèle de Sips

Les paramètres d'optimisation du modèle de Sips sont représentés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 9:** Les paramètres d'optimisation du modèle Sips

Adsorbants	T (°C)	Qs	Ks	1/n	R <sup>2</sup>	ERM %
Kp	25	263,095671	0,04928075	0,56448469	0,97640187	13,8244127
	40	3878,74208	0,00311829	0,44817075	0,86686995	24,3393948
	55	432731,668	1,5725E-05	0,47881687	0,91230427	26,3748776
Km	25	6282,36272	0,00420164	0,32234654	0,96383172	20,2969889
	40	329,342854	0,02203952	0,72392245	0,92773714	27,7085235
	55	328,860329	0,00562593	0,98796277	0,94191723	31,8830176

D'après le tableau, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Sips montre qu'il est applicable vu les valeurs de coefficients de corrélation de Km et Kp et l'erreur relative moyenne.

**II.8.3. Modèle de Khan :**

Les paramètres d'optimisation du modèle de Khan sont représentés dans le tableau 14.

**Tableau 10:** Les paramètres d'optimisation du modèle Khan.

Adsorbants	T (°C)	Qe <sub>max</sub>	Bk	Ar	R <sup>2</sup>	ERM %
Kp	25	160,518143	0,02271149	0,99586272	0,96930166	26,2839288
	40	2,69209693	31,8163279	0,56104234	0,86695147	24,2743128
	55	0,74498195	98,9482651	0,52001618	0,91232428	26,4654295
Km	25	4,2822796	299,605844	0,6778003	0,97076664	19,4238171
	40	706,373922	0,00367356	2,01613054	0,93537276	33,8233377
	55	2486,10819	0,00065532	5,04415776	0,94511619	32,6101065

Selon le tableau on observe que les coefficients de corrélation relatifs au l'isotherme de khan sont moyennement satisfait comparativement au Sips cela confirme la non validité de ce modèle.

**II.8.4. Modèle de Toth**

Les paramètres d'optimisation du modèle de Toth sont représentés dans le tableau 15.

**Tableau 11:** Les paramètres d'optimisation du modèle Toth.

Adsorbants	T (°C)	Qt	Kt	T	R <sup>2</sup>	ERM %
Kp	25	528,083955	0,1634052	0,25009849	0,97342488	16,7657482
	40	5647647,26	1,86449566	0,051537	0,86691108	24,0153626
	55	8,8417E+11	0,55811979	0,02735691	0,90948824	26,9405687
Km	25	41017,6769	459,618422	0,06759974	0,96680535	18,5313189
	40	2395,10681	0,02398272	0,2040417	0,92114762	24,8215233
	55	223,572556	0,00679775	1,65968588	0,9437076	32,4508262

Les valeurs consignées le tableau, et les hauts coefficients de régression R<sup>2</sup> pour Kp et Km confirment la validité du modèle.

**II.9. Grandeurs thermodynamiques:**

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ( $\Delta G$ ), l'enthalpie standard ( $\Delta H$ ) et l'entropie standard ( $\Delta S$ ) 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 [24] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). Dont La mesure de la chaleur  $\Delta H$  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

$\Delta H$ : Enthalpie (Joule/mole)

$\Delta S$ : 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 adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e$$

Les figures 18 et 19 présentent l'influence de l'inverse de la température sur le coefficient de distribution

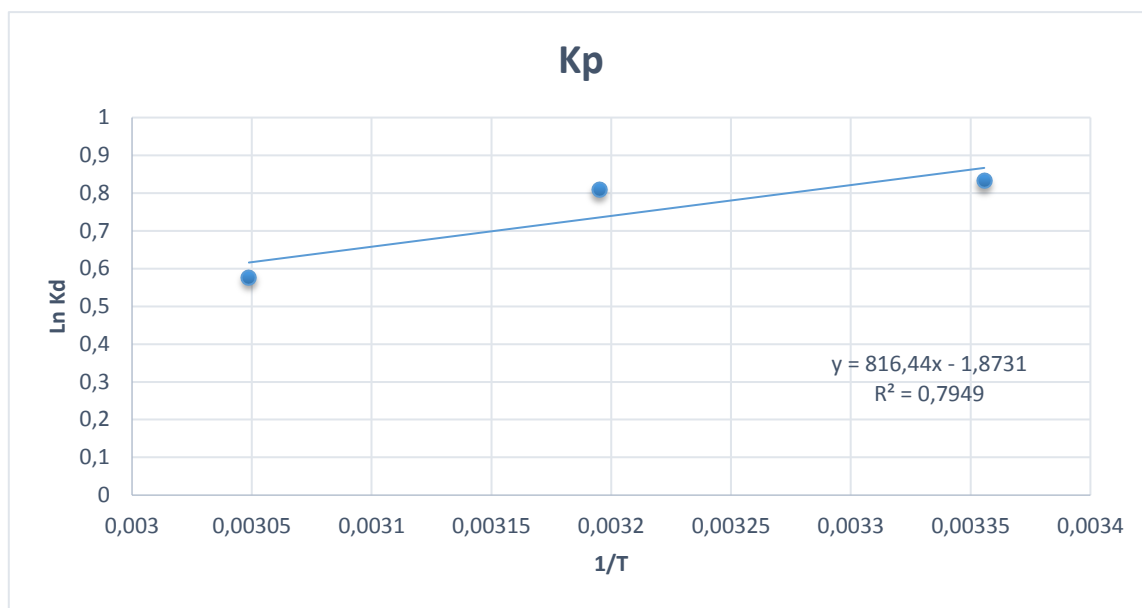


Figure 18 : Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T de la kaolinite purifiée

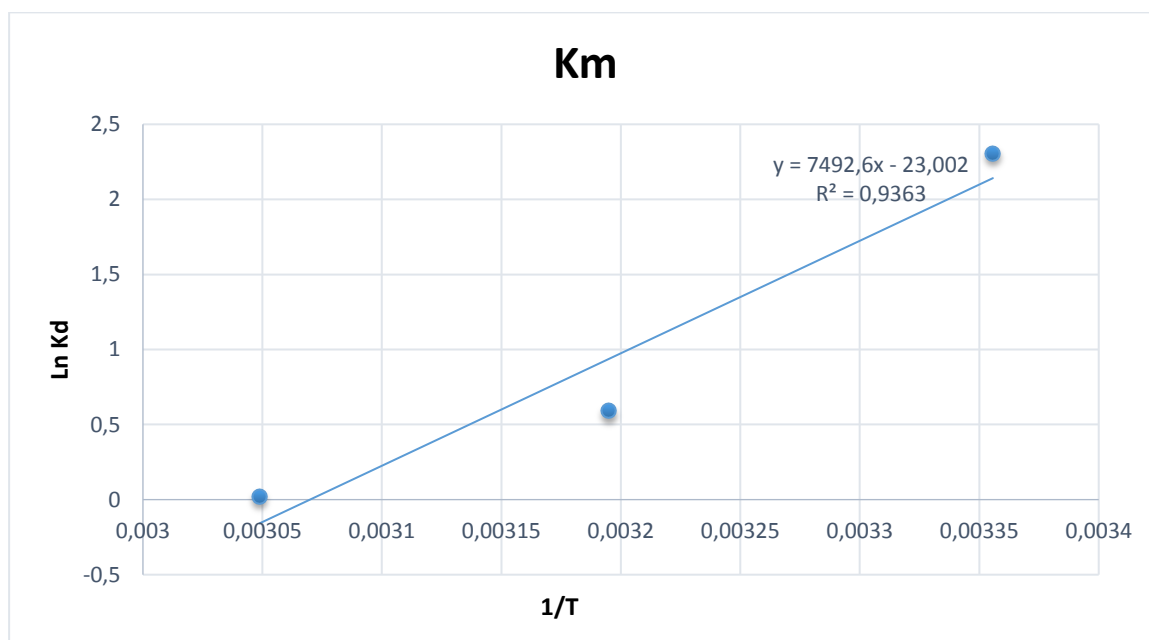


Figure 19: Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T de la kaolinite modifiée

Le tableau suivant regroupe les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas de kaolinite purifiée et modifiée (complexe kaolinite-polyaniline)

Echantillon	$\Delta H$ (kJ/mole)	$\Delta S$ (kJ/mole.K)	$\Delta G$ (kJ/mole)			
			25°C	40°C	55°C	R <sup>2</sup>
<b>KP</b>	-62,293	-0,191	-5,304	-2,436	0,433	0,936
<b>KM</b>	-67,879	-0,016	-63,238	-63,004	-62,771	0,795

Les valeurs obtenues sont assez fiables, car les coefficients de corrélation sont convenables.

La valeur négative de l'énergie libre,  $\Delta G$ , implique la spontanéité du processus de physisorption sauf pour (Kp) à 55°C.

On remarque que l'énergie libre augmente au fur et mesure que température ce qui a pour conséquence d'accentuer le caractère spontané du processus de fixation B.M et de multiplier la quantité adsorbée.

Les valeurs négatives de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  indiquent que la réaction est spontanée, exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant (kp) et (km) augmente par rapport à celui dans la solution. . Le rapprochement des molécules de la phase solide, à travers les sites d'adsorbants, crée donc une distribution plus organisée. Par ailleurs, la valeur élevée de l'enthalpie standard ( $-62,293 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pour **Kp** et ( $-67,879 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pour **Km** indique de manière claire qu'il s'agit bien d'une chimisorption.



# **Conclusion**

## Conclusion

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes proposé d'étudier l'application d'une kaolinite de DjbelDebagh (Guelma) Algérie pour la récupération d'un polluant (BM). Dans cet ordre d'idée, nous avons fait subir à cette kaolinite une dispersion mécanique par ultrason ainsi qu'une modification chimique.

En premier lieu l'analyses par DRX et IRFT, ont révélé que l'intercalation par la polyaniline a provoqué des changements considérables dans notre argile, on augmentant la distance base de 7,16 à 9,77Å

Dans un second temps, nous avons étudié l'adsorption du BM par kp et km pour cela on a déterminé les différents paramètres qui influencent sur l'adsorption tels que le rapport solide/liquide, le temps de contact et pH de la solution. A la fin une modélisation des isothermes d'adsorption à 25°C 40°C et 55°C par des modèles d'adsorption celui de Langmuir et Freundlich et Temkin et des modèles régression non linéaires.

Au terme de ce mémoire, nous avons obtenu un certain nombre de résultats

La courbe d'étalonnage du BM, à 650nm et température ambiante et une droite de forme  $Y=0,172X$  avec un coefficient de corrélation  $R^2=0,987$ .

- La meilleure quantité adsorbée à l'équilibre est observée pour un rapport égal à 1 et cela pour l'ensemble de nos échantillons.
- Le pH =6 influence d'une façon significative sur la capacité de la fixation du BM sur l'ensemble des échantillons
- Temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption du BM par complexe kaolinite-polyaniline a été estimé à 60 minutes.
- Les isothermes d'adsorption obtenue sont de type S d'après la classification de Giles et al. La quantité adsorbée augmente lorsque la température augmente.

Le modèle de Langmuir ne décrit pas du tout nos isothermes expérimentales vue les faibles valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$ .

L'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère bien meilleur, comparativement au modèle de Temkin et Langmuir

Afin de mieux comprendre ce que le traitement chimique a provoqué au sein de notre argile, d'autres analyses doivent être faites telles que MEB, BET

**Référence**

**Bibliographiques**

## Référence Bibliographiques

- [1] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane\* *Laboratoire de Chimie Physique, Equipe de Photocatalyse et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, Agadir. , B. P. 8106 Cité Dakhla, Agadir, MAROC Received 29 May 2014; Revised 24 September 2014; Accepted 25 September 2014.*
- [2] Choufa Nassima, 2012-2013 Université Mohammed Chérif Messaadia Souk Ahras.
- [3] HadjBenhebal • MessaoudChaib • Ange 'lique Leonard • Michel Crine • Stephanie D. Lambert (*Preparation of polyaniline-modified local clay and study of its sorption capacity*).
- [4] Messemeche. F, *Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, Mémoire de Master, Biskra, 2014.*
- [5] FICHE JCPDS, 45, 1995.
- [6] Tahiri. S, *Traitement et valorisation des déchets solides industriels, Thèse de Doctorat Faculté des Sciences Ain Choch, Casablanca.*
- [7] Barton. S. S, *The adsorption of methylene Blue by active carbon, Carbon, 25, pp 243-350, 1987.*
- [8] AerdiZZone. S, Gabrielli. G, Lazzari. P, *Adsorption of methylene blue at solid/liquid and water/air interfaces, Colloids Surface, 76, pp 149-157, 1993.*
- [9] PDF created with FinePrintpdfFactory trial version <http://www.pdffactory.com>
- [10] Scrano L., *Transformations photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle). (1997).*
- [11] G. E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, *Am. Chem. Technol. Biotechnol.* 74(1999)337.
- [12] BOUGDAH N, *ETUDE DE L'ADSORPTION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES SUR LA BENTONITE, Mémoire de Magister, Skikda, 2007.*
- [13] ZUE MVE 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] Demirbas et coll., 2006 ; Monarrez, 2004 ; Arias et coll., 2002 ; Avom et coll., 2001 ; Gilles et coll., 1960

[15]M.I. TEMKIN *Zh. Fiz. Chim*, li, 1941, 296

[16]E. GILLEADI, B.E. CONWAY

*in: modern aspects of electrochemistry, edited by J.O'M. BOCKRIS and B.E. CONWAY, 3., Chap 5, Butterworths London 1964*

[17] M. BOUDART

*J. Am. Chem. Soc*, 72, 1952, 3556

[18]C. K. Lim, H. H. Bay, C. H. Neoh, A Aris, Z. Abdul Majid& Z. Ibrahim, *Environ Sci Pollut Res* **2013**, 20, 7243–7255

[19] Hamdaoui, O. (2005). «Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick», *Journal of hazardous materials*, B135, pp.264-273

[20]Guimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F. Badot, P-M., Crini, G. (2008).

<<Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis», *Journal of hazardous materials*, 157, pp. 34-46

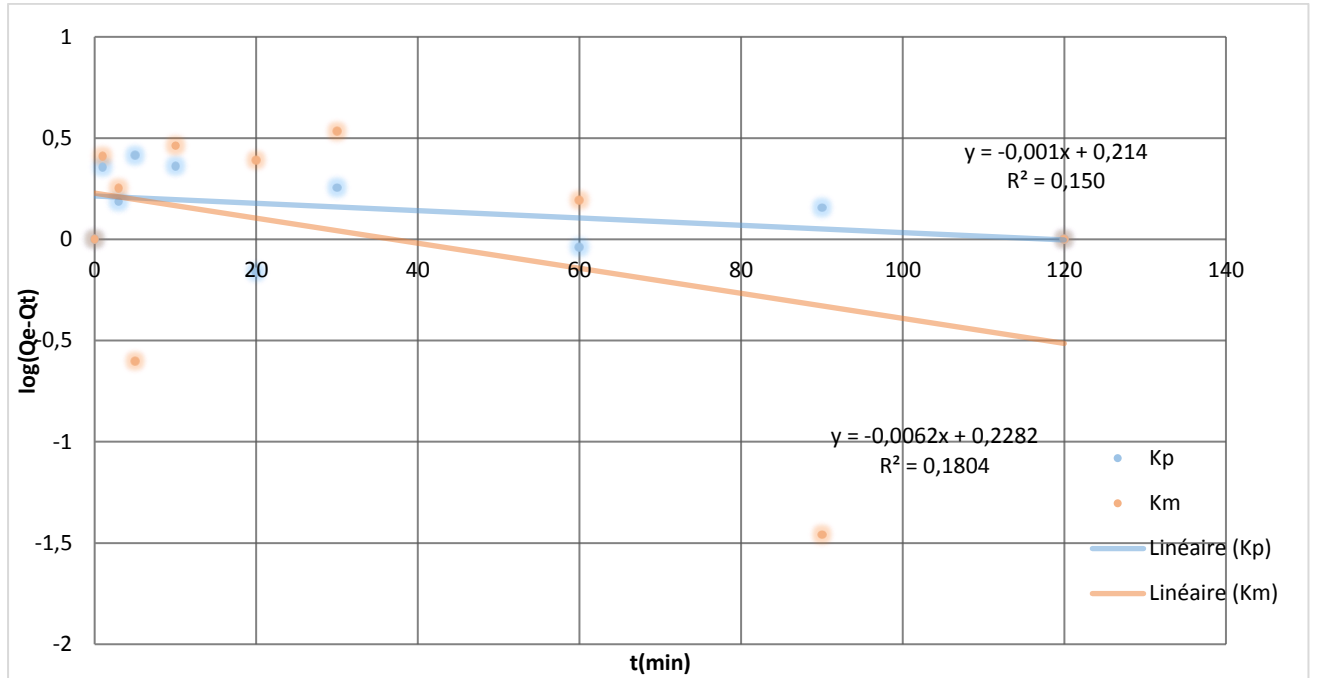
[21]Lagergren (SRIVASTAVA *et al.*, 2006).

[22] Kumar Djamel Belaid et KachaUn article de la revue *Revue des sciences de l'eau*, Volume 24, Numéro 2, 2011, p. 131–144.

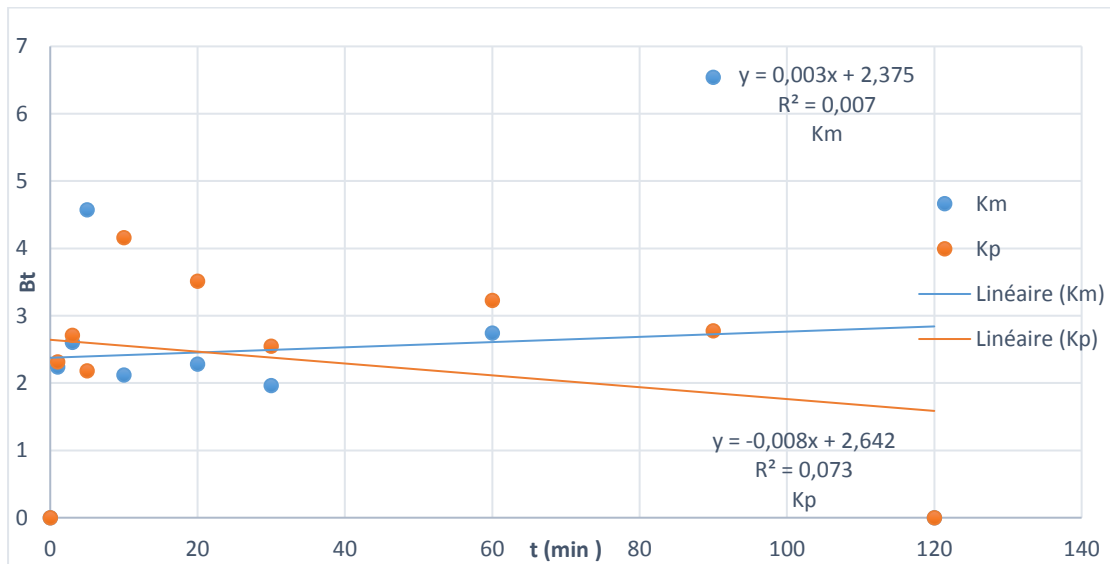
[23]G. McKay, M.S. Otterburn, J.A. Aga, *Water. Air. Soil. Pollut.* 36 (1987) 381-390

[24] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 751.

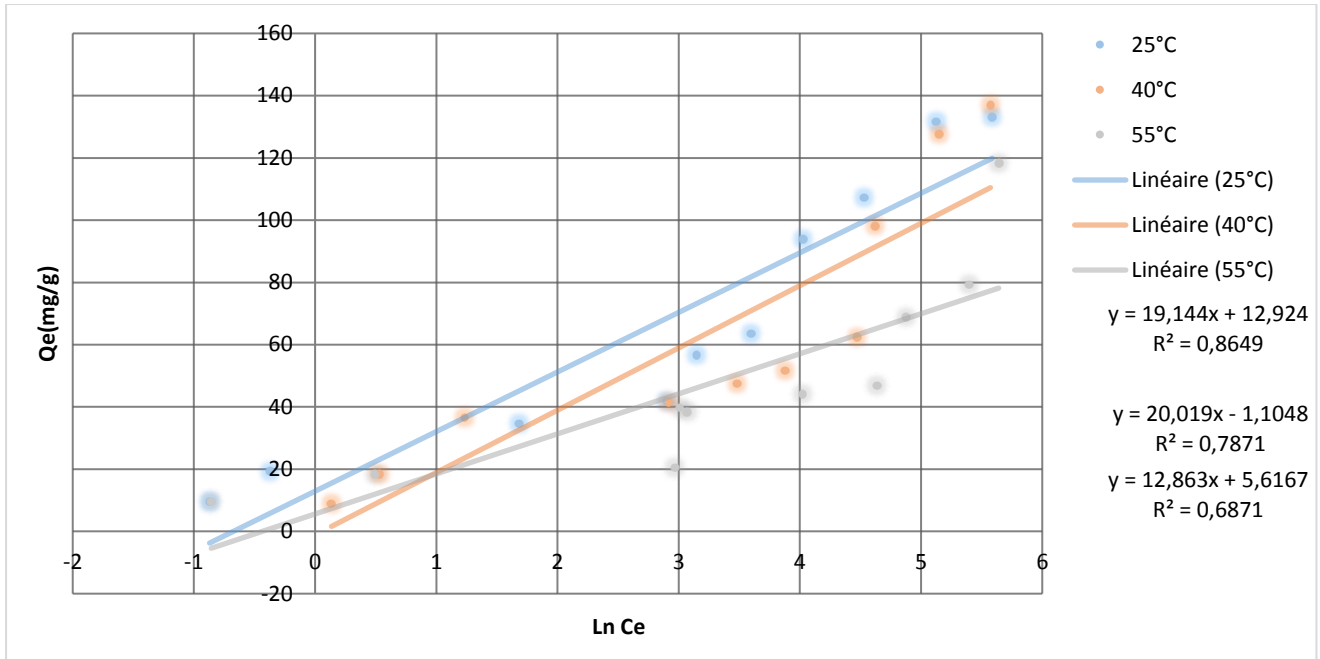
## Les annexes



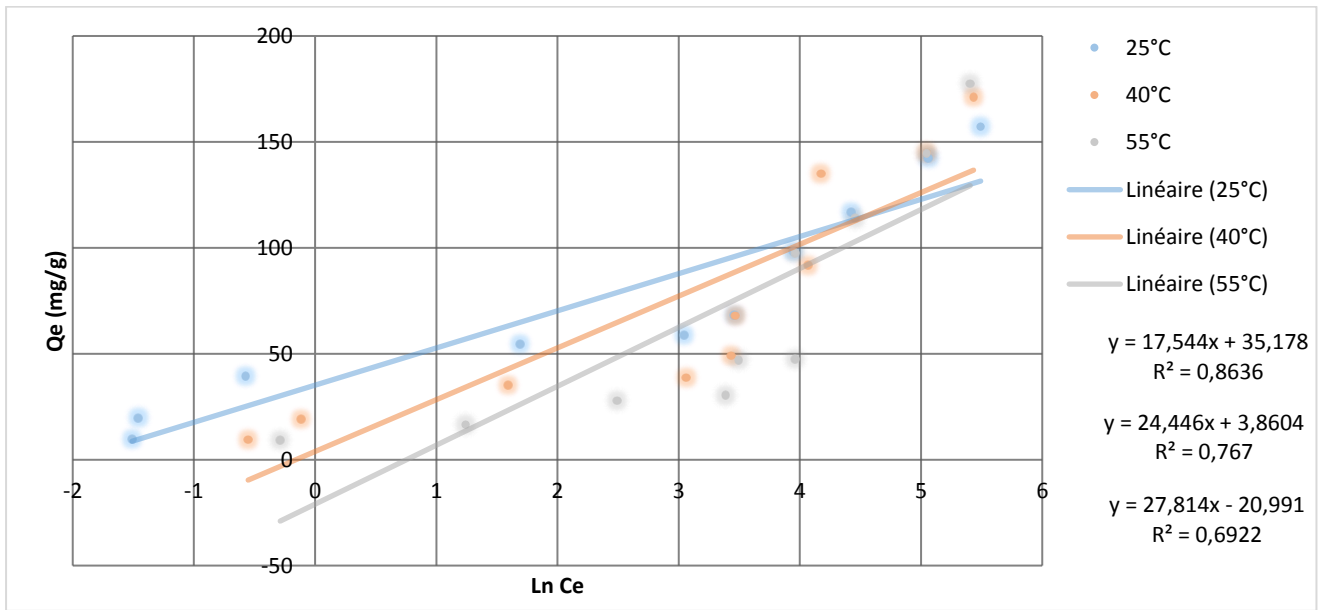
Modèle pseudo 1<sup>er</sup> ordre



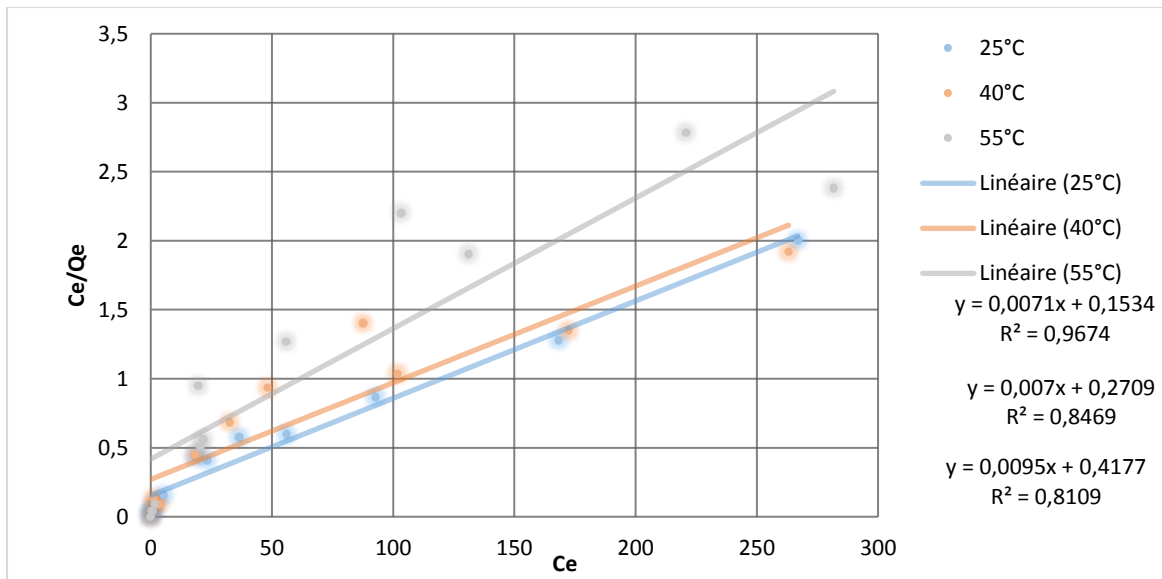
Modèle de Boyd



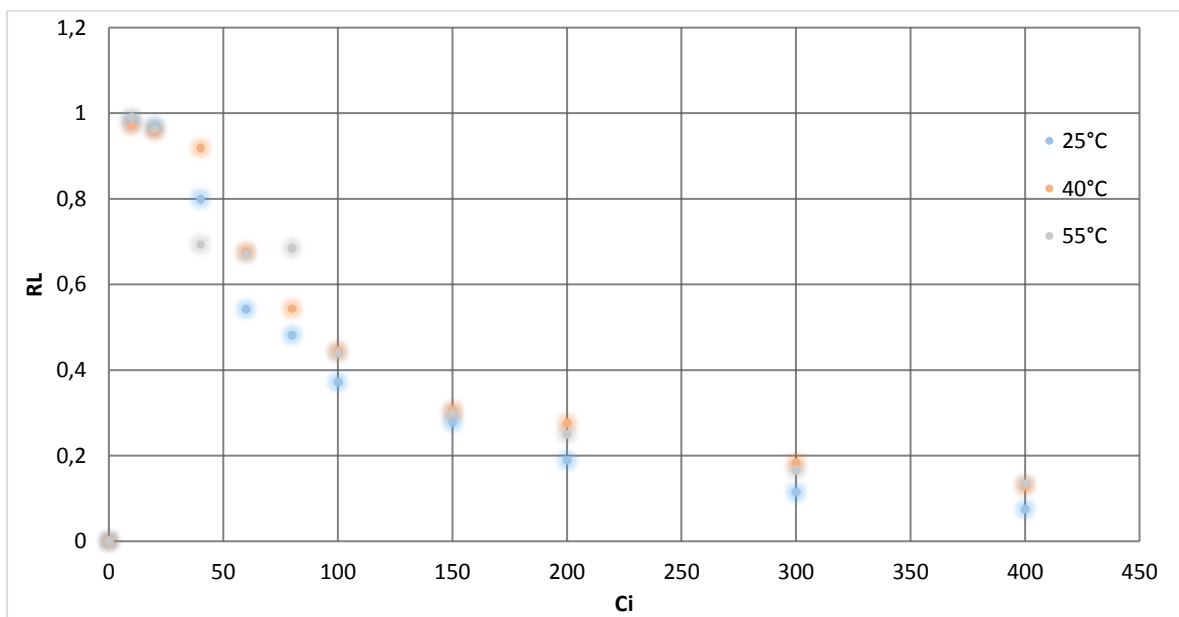
Modèle de Temkin (kp)



Modèle de Temkin (Km)

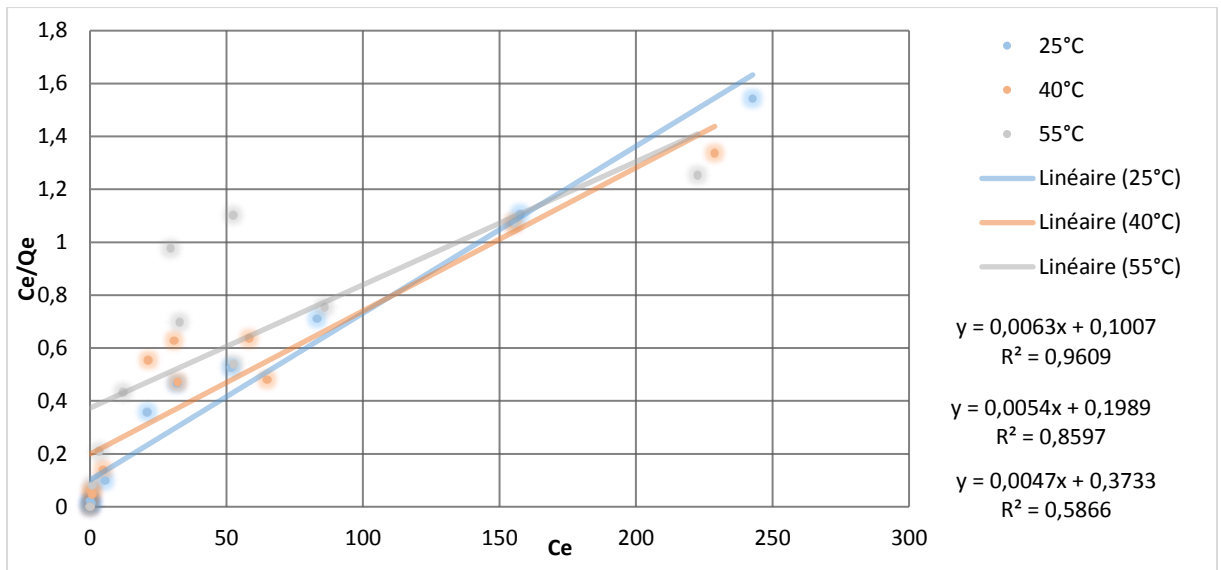


Modèle de Langmuir (Kp)

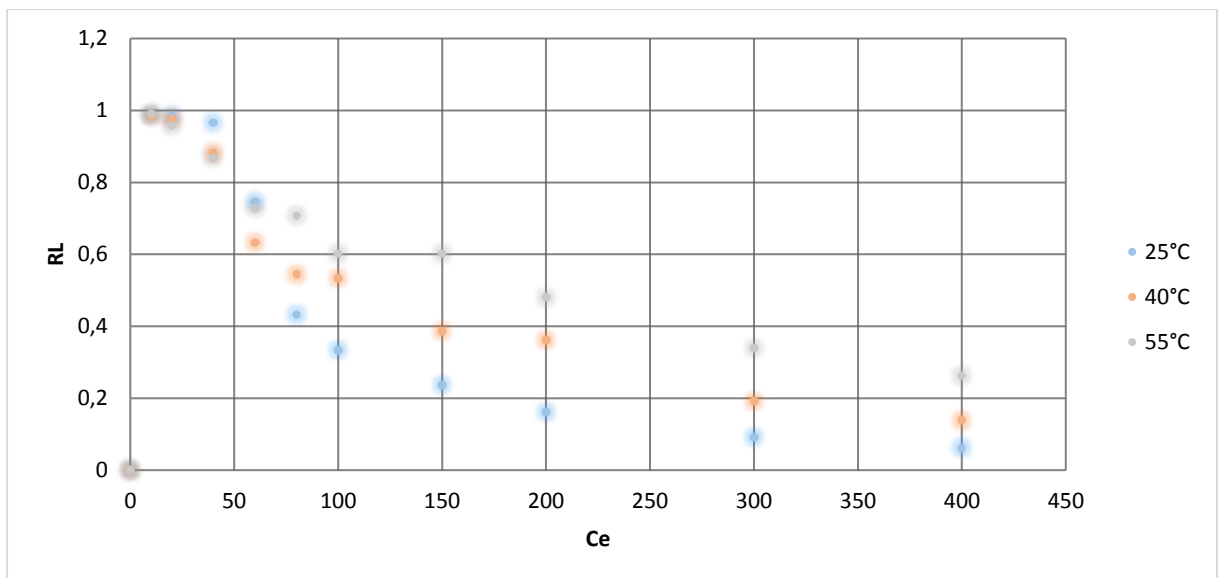


RL (Kp)





Modèle de Langmuir (Km)



RL (Km)

## Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier la rétention du bleu de méthylène (BM) par le complexe polyaniline-kaolinite, les effets des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du BM et sur la kaolinite

. L'augmentation de la concentration du BM entraîne un accroissement de l'adsorption. L'efficacité d'adsorption du BM augmente avec la diminution de la masse de kaolinite.

La cinétique d'adsorption montre que l'adsorption est rapide et l'efficacité maximale atteinte Après 60min d'adsorption et  $R (s/t) = 1$ . Les conditions optimales ont été trouvées à un pH de 6 du bleu de méthylène.

Les isothermes d'équilibre de Langmuir, Freundlich et Temkin, ont été utilisés pour décrire l'adsorption du bleu de méthylène, le modèle de Freundlich à un meilleur coefficient de corrélation que le modèle de Langmuir et Temkin.

L'application d'analyse de régression non linéaire a montré la validité du modèle de Redlich-peterson, Sips et Toth. Les modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre, diffusion intra-particulaire, et diffusion de boyd ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption du bleu de méthylène. Les résultats ont indiqué que le pseudo second ordre est la meilleure corrélation pour les données d'adsorption

**Mots clés:** Adsorption, kaolinite, isothermes d'adsorption, bleu de methylene.

## ملخص:

كان الهدف من هذه الدراسة للتحقيق في الاحتفاظ الميثيلين الأزرق (MB) من قبل بولي أنلين-الكاولينيت، وآثار من المعلمات الفيزيائية والكيميائية على امتصاص BM والكاولينيت.

يزيد مع انخفاض في كتلة BM يؤدي إلى زيادة امتصاص. كفاءة الامتصاص من BM زيادة تركيز الكاولينيت.

(ق / ر) = R الامتزاز و minحركية امتزاز يدل على أن الامتزاز هو الكفاءة سريعة وصلت أقصاها بعد 60 1. الظروف المثلى تم العثور عليها في الرقم الهيدروجيني من 6 الميثيلين الأزرق

استخدمت لوصف الامتزاز من اللون الأزرق الميثيلين، Temkin الأيسوثرم توازن انجميور، فروندليتش و Temkin ونموذج فروندليتش معامل الارتباط أفضل كنموذج انجمير و

بيترسون، الرشفة وتوث. والنماذج Redlich- أظهر غير الخطية تطبيق تحليل الانحدار صلاحية نموذج ، واستخدمت نشر بويد ل تحليل intraparticle الحركية: الزائفة من الدرجة الأولى، الدرجة الثانية الزائفة، نشر البيانات التي تم الحصول عليها لامتصاص الميثيلين الأزرق. وأشارت النتائج إلى أن الدرجة الثانية الزائفة هو أفضل علاقة للبيانات الامتزاز

**كلمات البحث:** الامتزاز، الكاولينيت، الأيسوثرم الامتزاز، الميثيلين الأزرق

**Summary:**

The objective of this work is to study the retention of methylene blue (BM) by the polyaniline-kaolinite complex, the effects of physicochemical parameters on the adsorption of BM and on kaolinite

. Increasing the concentration of the BM leads to an increase in adsorption. The adsorption efficiency of BM increases with increasing mass of kaolinite.

The adsorption kinetics show that the adsorption is rapid and the maximum efficiency reached after 60 min of adsorption and  $R (s / t) = 1$ . The optimum conditions were found at a pH of 6 of methylene blue.

The equilibrium isotherms of Langmuir, Freundlich and Temkin have been used to describe the adsorption of methylene blue, the Freundlich model has a better correlation coefficient than the Langmuir and Temkin model.

The application of nonlinear regression analysis showed the validity of the Redlich-peterson, Sips and Toth model. Kinetic models: pseudo-first order, pseudo-second order, intra-particle diffusion, and Boyd diffusion were used to analyze the data obtained for the adsorption of methylene blue. The results indicated that the pseudo-second order is the best correlation for the adsorption data

**Key words:** Adsorption, kaolinite, adsorption isotherms, methylene blue