

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun–Tiaret–
Faculté Sciences de la Nature et de la Vie
Département Sciences de la Nature et de la Vie



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Biotechnologie

Spécialité : Biotechnologie Microbienne

Présenté par :

TAIBI AICHA.

CHAFAA KHADIDJA.

DJEBBARA HALIMA.

Thème

**Application D'une Bentonite Modifiée Pour
L'élimination D'un Composé Organique**

Soutenu le : 06-10-2020.

Jury :

Président : Mr. BOUSSOUM.O.M

MCA

Encadrant : Mr. KADIS

MCA

Co-encadrant : Mme LELLOU.S

MAA

Examineur : Mr. METTAI.K

MAA

Année universitaire 2019-2020

Remerciement

Nous tenons à remercier vivement le bon dieu tout puissant de nous avoir donné la patience, la volonté et le courage pour accomplir ce travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre promoteur **Mr KADIS** et notre co-encadrant **Mme Lellou. S** pour tous les efforts, leurs conseils et leurs patiences pour l'accomplissement de ce travail.

Nous remercions profondément les membres de jury qui nous ont fait l'honneur de juger ce travail.

Nous adressons également un grand merci et respect pour toutes les personnes des laboratoires pour leur aide et soutien.

Nous remercierons tous les enseignants qui ont contribué à notre expérience.

Nous présentons également notre sincère remerciement à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail à:

En premier lieu, ceux que personne ne peut compenser les sacrifices qu'ils ont consentis pour notre éducation et notre bien-être, à nos parents qui se sont sacrifiés pour nous prendre en charge tout au long de notre formation et qui sont l'origine de notre réussite que dieu les garde et les protèges. A notre famille et nos chers amis qui nous ont accordé leur soutien dans les instants les plus difficiles. Tous nos formateurs et toute l'équipe pédagogique et administrative de CIGMA pour l'aide qu'ils ont toujours porte aux étudiants. Toute personne qui, de près ou de loin, participe à notre formation.

Liste des abréviations

Liste des abréviations

A : Absorbance.

B : Bentonite.

BC : Bentonite modifiée par CTAB.

BDC : Bentonite modifiée par DMSO et CTAB.

BT : Bleu triacryl.

CTAB : Bromure De Cétyltriméthylammonium.

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

ERM : Erreur relative moyenne (%).

H : Vitesse initiale d'adsorption.

li001 : Réflexion de la phase intercalée.

Ir001 : Réflexion résiduelle (001) dans l'intercalaire.

K_L : Constante de Langmuir (l/mg).

K_s : Constante de Sips (l/g).

K₁ : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹).

K₂ : Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹).

Q_{e exp} : Quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_{e cal} : Quantité calculée adsorbée à l'équilibre (mg/g).

RL : Facteur de séparation.

R² : Coefficients de corrélation.

T : Transmittance (%).

ΔG° : Enthalpie libre (kJ/mole).

Liste des figures

Liste des Figures

Figure I.1 : Bentonite M'Zila.	5
Figure I.2 : Protocole expérimental.	6
Figure I.3 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.	9
Figure I.4 : Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible.....	10
Figure I.5 : Classification des isothermes d'adsorption.	15
Figure II.1 : Spectres DRX de la bentonite modifiée.....	21
Figure II.2 : Spectres FTIR de la bentonite modifiée.	22
Figure II.3 : Evolution de l'absorbance du bleu triacryl en fonction de la longueur d'onde.	24
Figure II.4 : Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du bleu triacryl.....	24
Figure II.5 : Influence du rapport sur l'adsorption de bleu triacryl par la bentonite modifiée.	25
Figure II.6 : Effet du pH sur l'adsorption de bleu triacryl par la bentonite modifiée.	26
Figure II.7 : Effet du temps de contact sur la fixation de bleu triacryl par la bentonite modifiée.	27
Figure II.8 : Application du modèle de pseudo 1 ^{ier} ordre a l'adsorption de bleu triacryl par la bentonite modifiée.	28
Figure II.9 : Application du modèle de pseudo deuxième-ordre a l'adsorption de BT par la bentonite modifiée.	29
Figure II.10 : Application du modèle diffusion inta-particulaire a l'adsorption de bleu triacryl par la bentonite modifiée.	30
Figure II.11 : Isothermes d'adsorption du BT par la bentonite modifiée.	32
Figure II.12 : Affinité d'adsorption du BT par la bentonite modifiée.	32
Figure II.13 : Application du modèle de Sips pour l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite modifiée.....	35
Figure II.14 : Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T de la bentonite modifiée.....	36

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : produit et matériel utilisés.....	4
Tableau I.2 : Propriétés du bleu triacryl.....	6
Tableau II.1 : Constantes cinétiques du modèle pseudo premier ordre.....	28
Tableau II.2 : Paramètres cinétiques du modèle pseudo second ordre.....	29
Tableau II.3 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de BT par la bentonite modifiée.....	30
Tableau II.4 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par BC et BDC.....	33
Tableau II.5 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par BC et BCD.....	34
Tableau II.6 : Paramètres d'optimisation du modèle de Sips.....	34
Tableau II.7 : Grandeurs thermodynamiques de la bentonite modifiée.....	37

Table de matières

Liste des abréviations
Liste des figures
Liste des tableaux

Introduction Générale
CHAPITRE I Etude expérimentale

I.1. Date et lieu de travail	3
I.2. Produits et matériels utilisés	4
I.2.3. L'argile	4
I.2.4. Bleu triacryl	5
I.3. Préparation de l'adsorbant	6
I.3.1. Purification de la bentonite	6
I.3.1.1 Sédimentation	7
I.3.1.2 Décarbonatation du minéral	7
I.3.1.3 Séchage et tamisage	7
I.3.2. Préparation de l'argile échangée au sodium.....	7
I.3.3. Modification de la bentonite	7
I.3.3.1 Modification de l'argile par le DMSO	7
I.3.3.2 Modification de la bentonite par le CTAB.....	8
I.4. Techniques physicochimiques	8
I.4.1. Diffraction des rayons X	8
I.4.2. Spectrométrie infra-rouge a transformé de Fourier	9
I.4.3. Spectrophotomètre UV-visible.....	9
I.4.3.1 Principe de la loi de beer-lambert	9
I.5. Adsorption du bleu triacryl	11
I.5.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique de bleu triacryl	11
I.5.2. Courbe d'étalonnage du bleu triacryl.....	11
I.5.3. Optimisation des paramètres influençant sur l'adsorption du bleu triacryl.....	12
I.5.3.1. Rapport solide/liquide	12
I.5.3.2. Effet de pH	12
I.5.3.3. Temps de contact.....	12
I.5.3.4. Effet de la concentration initial et de la température.....	13
I.6. Modélisation des cinétiques	13
I.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre	13
I.6.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre	14
I.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	14
I.7. Isothermes d'adsorption	15
I.7.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	16
I.7.1.1. Modèles d'isothermes linéaires	16
I.7.1.1.1. Isotherme de Langmuir	16
I.7.1.1.2. Isotherme de Freundlich.....	17
I.7.1.2. Modelés d'isothermes non linéaires (Isotherme de Sips)	17
I.8. Grandeurs thermodynamiques	17
CHAPITRE II : Résultats et discussion	
II.1. Caractérisation de la bentonite modifiée	20
II.1.1. Analyse par DRX.....	20
II.1.2. Analyse par FTIR.....	21
II.2. Adsorption du bleu de triacryl par la bentonite modifiée	23
II.2.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique	23
II.2.2. Courbe d'étalonnage	24

Table de matières

II.2.3. Rapport solide-liquide.....	25
II.2.4. Effet du pH.....	25
II.2.5. Temps de contact	26
II.2.6. Etude cinétique.....	27
II.2.6.1. Modèle de pseudo premier ordre	27
II.2.6.2. Modèle de pseudo-second ordre	28
II.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	29
II.2.7. Isotherme d'adsorption	30
II.2.8. Affinité d'adsorption.....	31
II.2.9. Description des isothermes d'adsorption	33
II.2.9.1. Modèle du Langmuir.....	33
II.2.9.2. Modèle du Freundlich	33
II.2.9.3. Modèle de Sips.....	34
II.2.10. Grandeurs thermodynamiques	35
CONCLUSION GENERALE	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
RESUMES	

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation intensive et généralisée des colorants dans plusieurs domaines industriels comme les textiles, l'imprimerie et la teinture alimentaires, a produit une grande quantité d'eaux usées colorantes. Certains colorants et leurs produits de dégradation peuvent être cancérigènes et toxiques, et par conséquent, l'élimination des colorants dans les eaux usées devient un enjeu important dans la protection de l'environnement [1]. Les colorants ont généralement une origine synthétique et des structures moléculaires aromatiques complexes qui les rendent plus stables et plus difficiles à biodégrader. De nombreux colorants organiques sont nocifs pour l'homme et toxiques pour les micro-organismes, l'élimination des colorants des eaux usées a reçu une attention considérable au cours des dernières décennies [2-5].

Actuellement, plusieurs techniques sont utilisées pour éliminer les polluants. Parmi celles-ci, on peut citer la précipitation chimique, l'échange d'ions, le traitement électrochimique, l'osmose inverse et l'adsorption. La précipitation chimique n'est pas appropriée pour éliminer les faibles concentrations et produit une grande quantité de boues. Malgré son efficacité, l'osmose inverse est une technique coûteuse car elle nécessite un remplacement fréquent des membranes. L'échange d'ions est également une opération coûteuse, tandis que les procédés électrolytiques ne sont considérés comme rentables que pour les solutions concentrées [6-9]. L'adsorption s'est avérée être une technique efficace, économique et facile à mettre en œuvre. De plus, il n'y a pas de formation de boues. Ses autres avantages sont l'applicabilité à de très faibles concentrations et la possibilité de régénération, pour une utilisation continue ou discontinue.

Les argiles sont des matériaux très abondants à faible coût et à texture poreuse. En raison de leur stabilité chimique, leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption élevée et de leurs propriétés structurales peuvent être utilisées pour éliminer les colorants des effluents. Les argiles peuvent adsorber les substances organiques soit sur leurs surfaces externes, soit dans leurs espaces inter lamellaires, par interaction ou substitution des cations échangeables dans ces espaces [10].

Un grand nombre d'études ont été rapportées sur l'utilisation de différents matériaux pour l'élimination des colorants d'une solution aqueuse : violet de cristal avec du biochar dérivé du pétiole de palme [11], rouge du Congo avec un composite bromure de cétyltriméthylammonium-oxyde de graphène [12], bleu de méthylène avec nano adsorbants supportés d'oxyde de graphène [13], bleu triacryl avec un matériau adsorbant hybride organique-inorganique [14] etc. C'est dans ce contexte que nous avons réalisé la modification d'une argile locale de type bentonite de la région de Mostaganem (bentonite de M'Zila) par le diméthyle sulfoxyde (DMSO) et par cétyltriméthylammonium (CTAB).

Introduction générale

Ce manuscrit a pour but d'étudier les possibilités d'élimination des composés organiques par l'adsorption sur l'argile modifiée. Il est subdivisé en deux grands chapitres, Le premier est consacré à l'étude du principe des différentes techniques de caractérisation (DRX, FTIR) et les différents modèles utilisés lors de l'adsorption d'un colorant cationique largement utilisé en industrie textile (bleu triacryl) par la bentonite modifiée ont été abordé dans le second chapitre.

Le deuxième chapitre est consacré à la caractérisation de la bentonite modifiée par CTAB et DMSO-CTAB, et à leurs utilisations comme support adsorbant du bleu triacryl. Différents paramètres ont été considérés, tels que le rapport solide/liquide, le pH de la solution, le temps de contact, la concentration initiale et la température. Nous nous sommes intéressés aussi, dans ce dernier chapitre, à l'étude cinétique, thermodynamique et une détermination des isothermes théoriques.

CHAPITRE I

Etude expérimentale

Ce chapitre expose la nature des matériaux et les réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental. Les méthodes d'analyse sont aussi détaillées.

Nous présentons, en premier lieu, les différents modes opératoires suivies pour la purification, la préparation et la modification des matériaux argileux utilisés dans le présent travail et ensuite, nous allons décrire les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux : l'**IRTF** et **DRX**

En deuxième lieu, nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite modifiée.

Notre étude expérimentale a porté sur

- Réactifs et matériels utilisés.
- La purification de la bentonite.
- La modification de la bentonite.
- Techniques physico-chimiques.
- Détermination de λ spécifique.
- Détermination de la courbe d'étalonnage.
- Détermination de rapport solide/liquide.
- Etude de l'effet de pH.
- Détermination du temps de contact.
- Effet de la concentration initiale et de la température :
- Isothermes d'adsorption de du bleu triacryl par la bentonite modifiée.
- Détermination des grandeurs thermodynamique.

I.1 Date et lieu de travail

Notre travail a été réalisé au niveau du laboratoire d'écologie foresterie au niveau de la faculté de science de la nature et de la vie de l'université d'Ibn Khaldoun Tiaret durant la période du **19 février 2020 au 19 mars 2020 et la période du 22 juin au 02 juillet 2020.**

I.2 Produits et matériel utilisés

Tableau I.1 Produits et matériel utilisés

Produits chimiques	Les dispositifs expérimentaux
• Eau distillée.	• Eprovette graduée.
• Bleu triacryl.	• La balance analytique.
• Argile « Bentonite ».	• Verre de montre.
• Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).	• Spatule.
• Acide chlorhydrique (HCL 0.1N).	• Seringue.
• Hydroxyde de sodium (NaOH).	• Bécher.
• Diméthylsulfoxyde (DMSO).	• Cristalliseur.
• Nitrate d'argent (AgNO ₃).	• Etuve.
• Chlorure de sodium (NaCl).	• Barreau magnétique.
	• Agitateur.
	• Entonnoir.
	• Fiole jaugée.
	• Centrifugeuse.
	• Papier filtre.
	• Tamis.
	• pH-mètre : HANNA HI 2211.

I.2.3 Argile

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite, cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement, se trouvent dans l’Oranie (ouest Algérien). On note en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M’zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [10].

L’argile que nous avons utilisée est une bentonite riche en montmorillonite et provenant du Nord-ouest de l’Algérie. La 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 (figure I.1). 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 meg/100 g en appliquant la méthode de titrage par conductimétrie [15].



Fig I.1 Bentonite M’Zila (2020).

I.2.4. Bleu triacryl

Dans cette étude, des solutions de bleu triacryl pour déterminer les performances du processus d'adsorption appliqué pour éliminer le colorant des solutions aqueuses. Un résumé des principales propriétés et de la structure moléculaire de ce colorant apparaît dans le tableau I.1, où l'on peut observer que la molécule fait partie de la classe chimique de l'azométhine et a une absorbance maximale à une longueur d'onde de 600 nm [16].

Tableau I.2 Propriétés du bleu triacryl

Propriétés	Structure
Type : basique / cationique Classe chimique : Azométhine λ_{sp} (nm): 600 nm Masse molaire (g mol ⁻¹) : 482.57 Formule moléculaire : C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₆ S ₂	

I.3. Préparation de l'adsorbant

Pour réaliser ce travail, nous avons suivi le protocole expérimental représenté sur la figure I.2.

I.3.1. Purification de la bentonite

La purification et la séparation des impuretés ont été réalisées selon la méthode décrite par M.Robert et D.Tesier. Les différentes étapes sont :

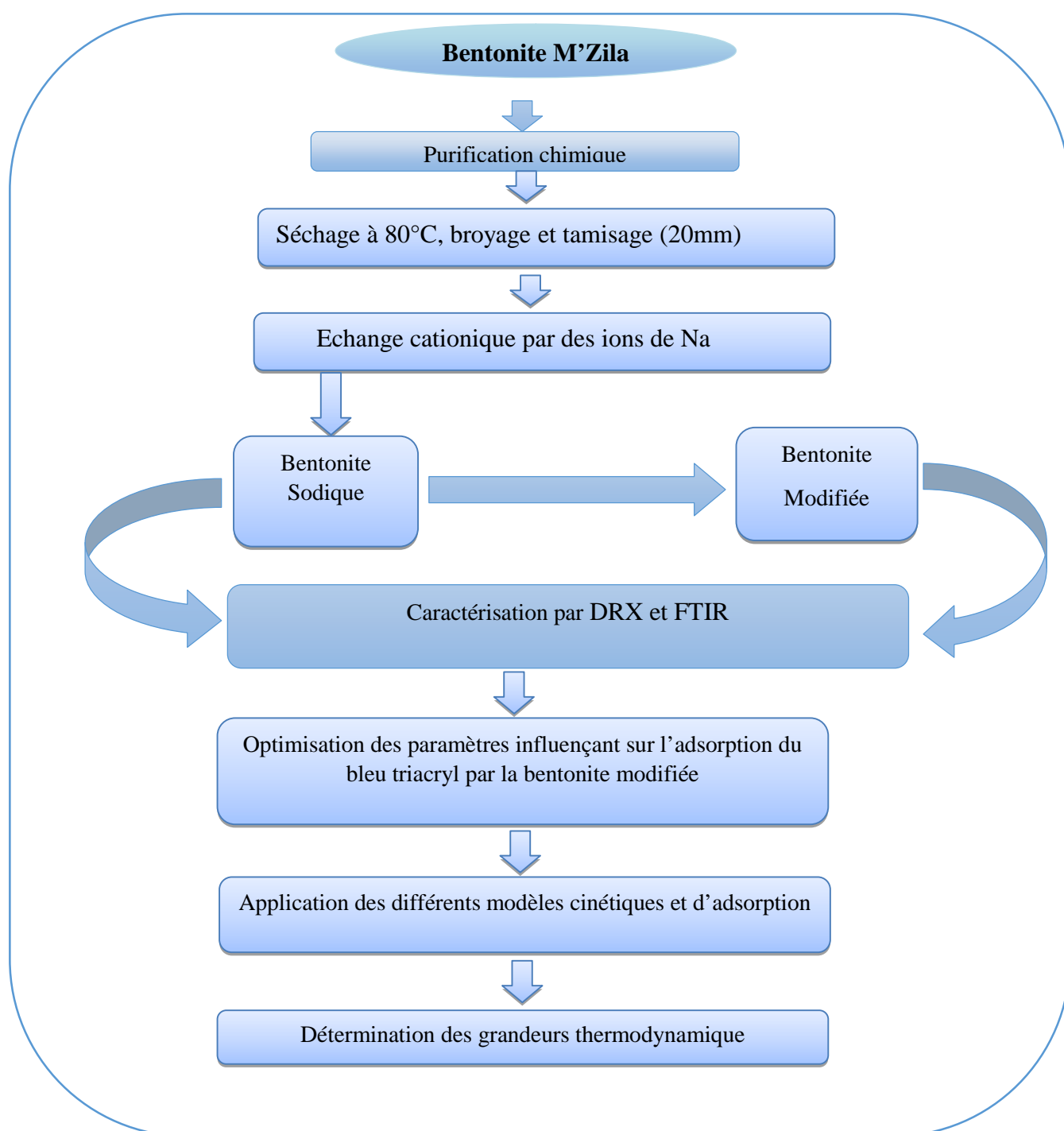


Fig.I.2 Protocole expérimental

➤ **Sédimentation**

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existante 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.

10 g d'argile sont dispersés dans 500ml d'eau distillée, sous agitation magnétique, pendant 15 min à température ambiante. Après décantation, la partie surnageant est filtrée puis séchée à 80°C. Le produit obtenu est broyé au mortier.

➤ **Décarbonatation du minéral**

10g d'argile en poudre est attaqué par de l'acide chlorhydrique HCl **0,1N** (250 ml) pendant 4 heures. Après filtration, on 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.

➤ **Séchage et tamisage**

On récupère notre argile et on la met dans un mortier et broyer après on le met dans le tamis de 0.2 mm.

I.3.2. Préparation de l'argile échangée au sodium

Pour effectuer l'échange on procède de la façon suivante [10] : Nous avons ajouté 58.5g de NaCl dissoutes dans 1L d'eau distillée, on prend 10 g de l'argile traitée que l'on disperse pendant 12heures à la température ambiante dans la solution de chlorure de sodium. La solution est ensuite précipitée puis lavée à l'eau distillée. Ce lavage est conduit jusqu'à élimination totale des ions chlorures.

I.3.3. Modification de la bentonite

I.3.3.1. La modification de l'argile par le DMSO

Pour modifier la bentonite par le DMSO, on a procédé de la manière suivante [17]

a.

On prend 5.4g de l'argile purifiée avec 54 ml de DMSO.

b.

Agitation pendant 80 heures à température ambiante.

c.

Centrifugation pendant 10 min (4500 tours/min).

d.

Séchage à 60°C pendant 24 heures, broyage et tamisage à 250 µm.

I.3.3.2. La modification de la bentonite par le CTAB

La synthèse de la bentonite modifiée par CTAB a été réalisée par le mode opératoire suivant : Une quantité de 1 g de bentonite a d'abord été dispersée dans 100 ml d'eau distillée, pendant 24h à température ambiante, sous agitation vigoureuse. Ensuite, une quantité souhaitée de CTAB (175 mg), qui est 1,0 fois la CEC de la bentonite, a été ajoutée lentement à 60°C. Après 4h d'agitation, l'argile organique a été filtrée, lavée à l'eau distillée plusieurs fois et séchée à 80°C dans un four. Broyage et tamisage à 250 µm [15].

I.4 Techniques physicochimiques

A l'issue de toute synthèse, la caractérisation physico-chimique se révèle nécessaire. Nous avons utilisé essentiellement la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

I.4.1 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle 2θ par rapport au faisceau incident (Figure I.3) [18]. Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{I.1})$$

Avec

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.

θ : Angle de diffraction (°).

A partir de cette relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances inter réticulaires de la famille de plans (hkl) qui diffractent ces rayons, on peut calculer les distances inter foliaires d_{001} et les plans hkl correspondants.

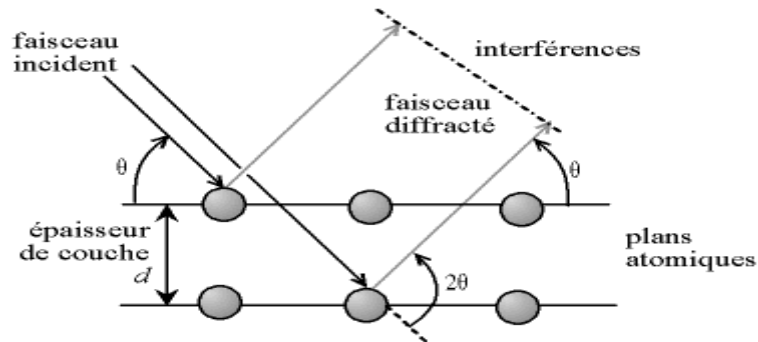


Fig. I.3 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.

I.4.2. La spectrométrie infra-rouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [19,20]. Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques des matériaux, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou intercalées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental [21].

Concernant notre travail, nous avons utilisé cette technique pour déterminer la présence ou non de la matière organique dans les matériaux argileux et aussi la présence éventuelle des groupements carbonates.

I.4.3. Spectrophotomètre UV-visible

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

I.4.3.1. Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C (Figure I.4) contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu [22].

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T : exprimée en % :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l C} \quad (\text{I.2})$$

Absorbance A :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{I.3})$$

Avec :

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergeant de la solution.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm).

l : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

C : Concentration de la solution à analyser.

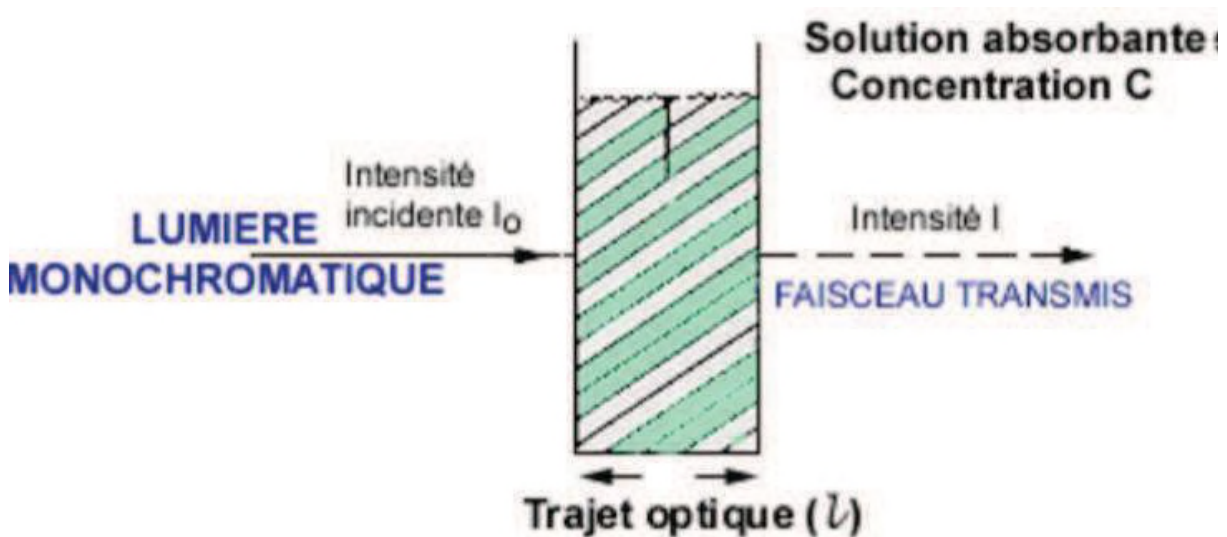


Figure I.4 Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale.

L'absorbance, grandeur la plus utilisée, est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage $A = f(C)$.

I.5. Adsorption du bleu triacryl

L'efficacité de la dépollution de l'eau par la bentonite modifiée a été estimée à partir de la quantité du bleu triacryl (BT) adsorbée par gramme d'adsorbant, qui est déterminée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (I.4)$$

Où :

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

C_i : Concentration initiale (mg/L).

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

V : Volume (ml).

m : Masse d'argile (g).

Les solutions sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités, dans des flacons teintés ou sombres, nous avons utilisé la méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée en grande quantité, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

Afin d'étudier l'élimination du bleu triacryl par la bentonite modifiée, nous avons procédé comme suit :

- En premier lieu, détermination de la longueur d'onde spécifique du bleu triacryl ainsi sa courbe d'étalonnage.
- En second lieu, optimisation des paramètres influençant sur l'adsorption bleue triacryl par la bentonite modifiée BC et BDC.

I.5.1 Détermination de la longueur d'onde spécifique du bleu triacryl

Dans le but de déterminer la longueur d'onde spécifique du bleu triacryl, une solution de 10mg/L de ce dernier a été soumise à un balayage par spectrométrie UV-visible dans la gamme de longueur d'onde allant de 450 à 700 nm. La longueur d'onde spécifique correspond à l'absorbance maximale.

I.5.2. Courbe d'étalonnage du bleu triacryl

Pour tracer la courbe d'étalonnage de bleu triacryl, on a préparé des solutions de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 mg/L de ce polluant. On mesure par la suite, la variation de la densité optique en fonction de la concentration de ces solutions et cela à 600 nm.

I.5.3. Optimisation des paramètres influençant sur la l'adsorption du bleu triacryl

I.5.3.1. 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 :

$$R(S/L) = m/V \text{ (I.5)}$$

Pour déterminer la quantité nécessaire des adsorbants correspondant à une élimination maximale, dans cinq séries de tube, on place des quantités croissantes (20, 40, 80, 120, 160mg) de chaque adsorbant, puis on ajoute à chaque tube, un volume de 20mL de la solution de bleu triacryl avec une concentration de 40 mg/L. et mises pendant **2H** sous agitation modéré et à la température ambiante (25°C), puis centrifugées. Les surnageants sont ensuite analysés par spectroscopie UV-visible.

I.5.3.2. Effet de pH

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

A fin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite modifiée, 20mg d'argile sont dispersées dans 20ml de BT de concentration 40mg/L. Le pH a été étudié dans une gamme allant de 2 à 12 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 par spectroscopie UV-visible.

I.5.3.3 Temps de contact

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant. Des essais d'adsorption ont été réalisés pour différentes temps de contact de 1 min à 2h.

L'étude consiste à la mise en contact, une dose argileuse de masse constante (20mg), on ajoute à chaque tube un volume de 20ml de la solution de bleu triacryl (40mg/L).

L'ensemble est mis sous une agitation mécanique à 25°C et à pH=12. Après, les échantillons sont centrifugés et analysés par spectroscopie UV-visible.

I.5.3.4 Effet de la concentration initiale et de la température

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude comparative de l'adsorption de BT par la bentonite modifiée, Les isothermes d'adsorption ont été effectués à différentes concentrations (40mg/L jusqu'à 150mg/L) et des températures (25°C et 55°C) en régime statique dans les conditions optimales établies dans l'étude cinétique. Les suspensions, après agitation ont été centrifugées et le surnageant a été ensuite analysé par spectroscopie UV-visible.

I.6. Modélisation des cinétiques

Différents modèles peuvent être appliqués pour décrire et comprendre le mécanisme de la cinétique d'adsorption, nous citerons le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intra particulaire.

La conformité des résultats expérimentaux avec ceux de la modélisation est mesurée par les coefficients de corrélation R^2 et l'erreur relative moyenne **ERM%**.

I.6.1 Modèle du pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre proposée par Lagergren [23], est basée sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps.

L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité adsorbée Q_t , soit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (I.6)$$

Où

$Q_t = 0$ à $t = 0$, l'intégration de l'équation I.6 donne :

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (I.7)$$

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.6.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre

Le modèle cinétique du deuxième ordre ou modèle de Ho et McKay (1999) peut être exprimé par l'équation suivante [24] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{I.8})$$

En notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$ et après intégration de l'équation I.8, l'équation obtenue devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{I.9})$$

Où K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg. Min).

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t .

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

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{I.10})$$

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de $\frac{t}{Q_t}$ en fonction de t .

I.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris, d'après ce modèle le processus d'adsorption peut être caractérisé par quatre étapes [25] :

- Transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide lié à la particule solide (diffusion externe). C'est une étape très rapide dans la solution.
- Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant, étape rapide aussi.
- Cette étape est lente, elle se fait par diffusion à l'intérieur de la particule de l'adsorbant (vers les sites actifs), par diffusion dans les pores, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire.
- Réaction d'adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites actifs.

Les deux premières étapes sont généralement rapides du fait de l'agitation de la solution qui va éliminer les gradients de concentration pouvant s'établir au voisinage de la particule : la diffusion intra particulaire devient alors l'étape limitante.

Des études antérieures ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externes ou internes peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

La diffusion intra-particule est représentée par l'équation suivante :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{I.11})$$

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

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

I.7. Isothermes d'adsorption

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

L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité maximale et de la nature d'adsorption.

En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : Adsorption monocouche ou multicouche, interactions latérales entre molécules ou non.

On distingue quatre classes principales d'isotherme nommées : S (sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La **figure I.5** illustre la forme de chaque type d'isotherme [26].

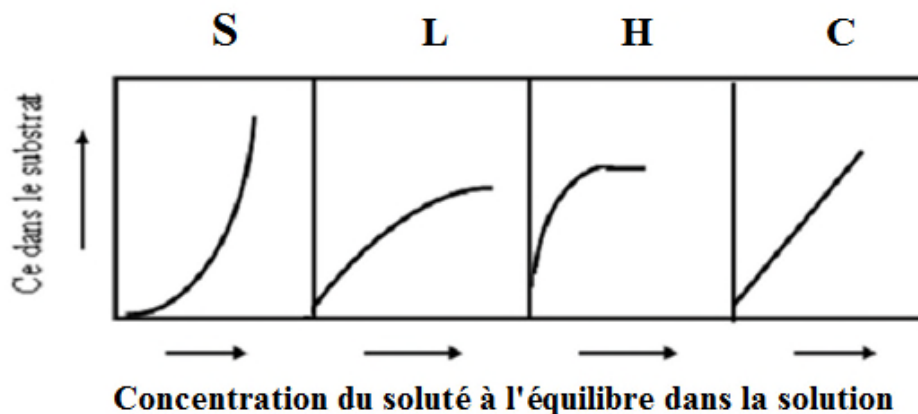


Figure I.5 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al , 1974 [19].

I.7.1 Modélisation des Isothermes d'adsorption

I.7.1.1 Modèles d'isothermes linéaires

➤ Isotherme de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [27].

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées) ;
- 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 ;

Le modèle de Langmuir se traduit par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.12})$$

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).

Une caractéristique essentielle de l'équation de Langmuir exprimée par le facteur de séparation R_L est définie par l'expression :

$$R_L = 1 / (1 + k_L \cdot C_0) \quad (\text{I.13})$$

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

➤ Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926, elle est utilisée dans le cas de formation des multicouches adsorbées sur la surface, avec des sites parfois hétérogènes dont leurs énergies de fixation sont différentes [28].

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I.14})$$

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.7.1.2. Modèles d'isothermes non linéaires

➤ Isotherme de Sips

L'isotherme de Sips pour de faibles concentrations est réduite au modèle de Freundlich. A de fortes concentrations, le modèle de Sips prédit la capacité d'adsorption en monocouche, qui est la spécificité de l'isotherme de Langmuir [29].

Le modèle de Sips est exprimé par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_{\max} \cdot K_s \cdot C_e^{1/n} / (1 + K_s \cdot C_e^{1/n}) \quad (\text{I.15})$$

Avec :

K_s : 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).

I.8. Les grandeurs thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques constitue un critère de choix, pour une meilleure compréhension de la relation entre la température et l'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur ΔH permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Par ailleurs, l'évaluation de ΔG (énergie libre de Gibbs) permet de prévoir la spontanéité ou pas d'un processus, tandis que grâce à ΔS , on peut apprécier le degré de désordre du couple adsorbat-adsorbant.

Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{I.16})$$

Et l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{I.17})$$

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 :

$$K_d = Q_e / C_e$$

CHAPITRE II

Résultats et discussion

II.1. Caractérisation de la bentonite modifiée

II.1.1. Analyse par DRX

L'analyse minéralogique de la montmorillonite modifiée, a été réalisée par diffraction de rayons X. L'appareil consiste en un diffractomètre de type RIGAKU, 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.1. Le spectre DRX du matériau de départ, B, montre une intensité importante à $2\theta = 5,887^\circ$, qui correspond à la distance inter particulaire du plan (001) qui est égale à 15 Å caractéristique de montmorillonite [30]. 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.

Pour calculer le taux d'intercalation, nous avons utilisé la relation de Wiewióra et Brindley [31] qui est donnée par l'équation suivante :

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

Avec I_{i001} se réfère à la première réflexion de la phase intercalée et I_{r001} est la réflexion résiduelle (001) dans l'intercalaire.

Le traitement chimique a provoqué des changements considérables au sein de notre argile. En effet, la diffraction des rayons X montre une augmentation de l'espacement basal de la réflexion des plans réticulaires 001 de la montmorillonite, de 15,05 à 16,14 Å pour la bentonite modifiée par CTAB (BC) avec un taux d'intercalation de 62,75%. Pour la bentonite modifiée par DMSO et CTAB (BDC), on a atteint une distance basale de 19,14 Å avec un taux d'intercalation de 70,05%. Ces augmentations de la distance basale, révèlent que CTAB et DMSO ont intercalé notre bentonite.

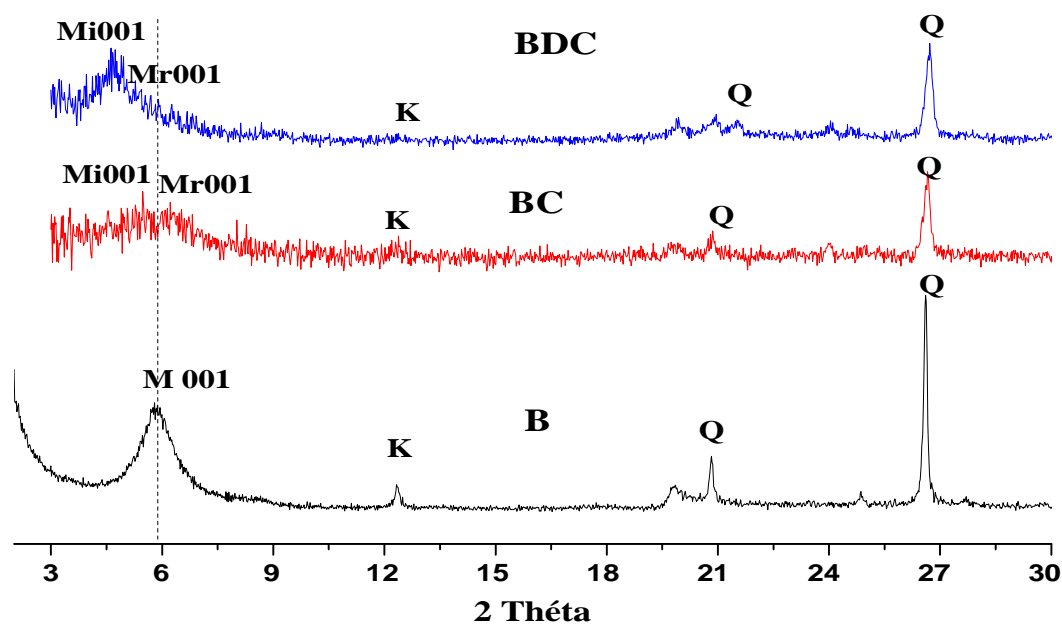


Figure II.1: Spectres DRX de la bentonite modifiée.

II.1.2. Analyse par FTIR

Les spectres FTIR des deux échantillons sont présentés sur la figure II.2. Le spectre de la bentonite met en évidence deux bandes dans la région $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$.

Cette région est particulièrement reliée aux vibrations d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles. La bande à 3688 cm^{-1} est attribuée aux vibrations -OH de la surface interne. La bande à 3626 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des hydroxyles internes [32]. L'eau interfoliaire est représentée par la bande à 3550 cm^{-1} . La bande à 1666 cm^{-1} est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée [33], tandis que celle à 1116 cm^{-1} est due au mode stretching de Si-O apical. Les bandes entre 1003 et 400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Si-O-Si, Al-OH et OH. La bande observée à 2343 cm^{-1} est due à la présence du quartz [34].

La présence de ce minéral 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 [35].

La présence de quartz dans tous les échantillons également a été confirmée par la bande à 798 cm^{-1} .

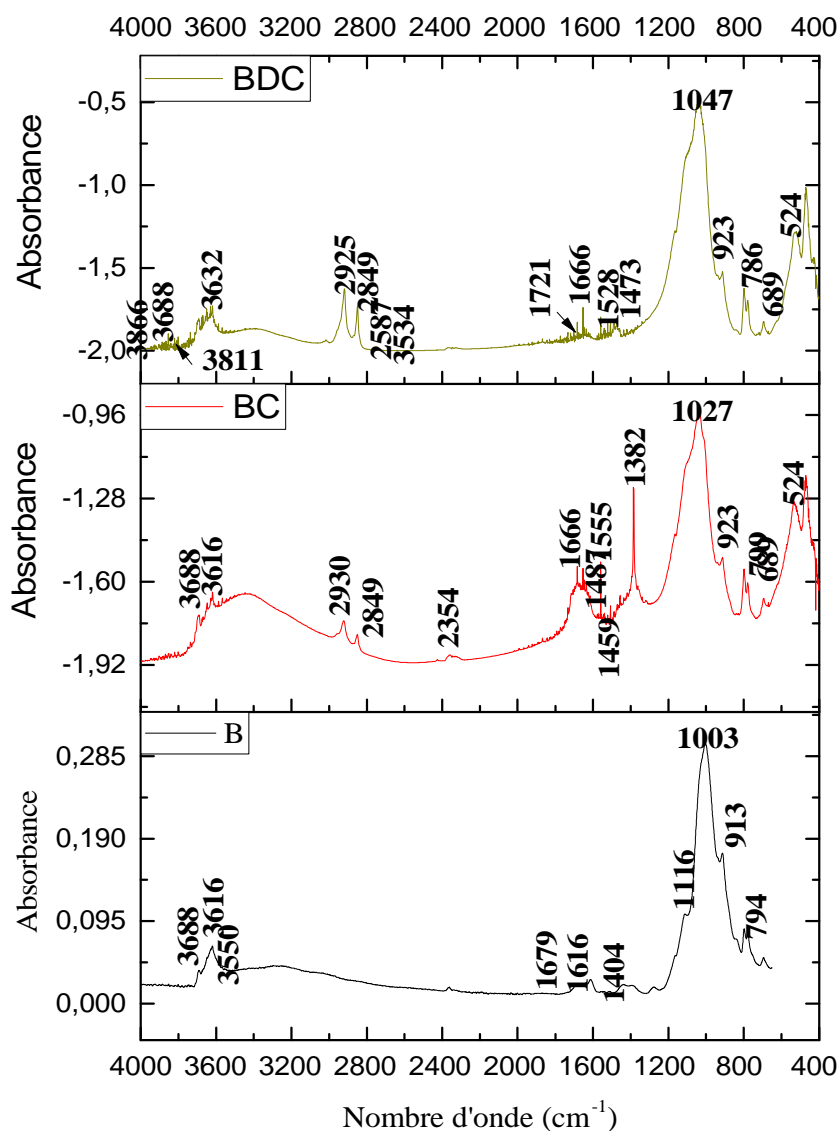


Figure II.2: Spectres FTIR de la bentonite modifiée.

Après l'intercalation, des changements significatifs se produisent dans les spectres FTIR des intercalats. La diminution d'intensité pour la bande de 3688 cm^{-1} de BC indique que les cations CTAB^+ interagissent avec les hydroxyles de la surface interne. Les bandes 2930 et 2849 cm^{-1} proviennent des tronçons antisymétriques et symétriques des groupes CH_2 . L'intensité des bandes de siloxane diminue de manière significative, indiquant l'implication profonde des groupes $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ dans l'adsorption CTAB^+ . Les groupes $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ fournissent une charge négative permanente mais relativement faible qui favorisent leur interaction électrostatique avec les cations CTAB^+ [36,37]. En comparaison avec B, la bande de 3550 cm^{-1} diminue drastiquement pour la bentonite modifiée par CTAB, indiquant

l'élimination de l'eau physisorbée et une modification de l'hydrophobicité des organoargiles [38]. Dans ce contexte, la vibration de flexion de l'eau à 1666 cm^{-1} diminue également en intensité, révélant une hydrophobisation de surface. Dans les spectres des échantillons d'argile -CTAB⁺, la gamme $1490\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ est particulièrement intéressante. Elles correspondent à la flexion antisymétrique de l'alkyle appartenant à N (CH₃)₃, et le cisaillement des groupes méthylènes [39].

Lorsque la bentonite est intercalée par DMSO et CTAB respectivement, des changements significatifs se produisent dans les spectres vibratoires. Effectivement, en plus bandes remarquées lors de la modification de la bentonite par CTAB, l'intercalation par DMSO détruit la liaison hydrogène inhérente du matériau de départ et souligne de nouvelles liaisons. Ceci modifie l'intensité et l'emplacement des bandes caractéristiques des groupes hydroxyles de la surface interne. Sur la base de la disparition de la bande à 3688 cm^{-1} et l'apparition de deux bandes à $3866, 3811\text{ cm}^{-1}$.

Nous pouvons affirmer que (CH₃) 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 3616 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 3578 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 [18,40]; l'eau étant présente à l'origine dans la montmorillonite avant l'intercalation (Figure II.2, spectre B, bandes à 3550 et 1666 cm^{-1}). La présence de DMSO intercalaire est également mise en évidence par les vibrations d'étirement asymétriques (va CH₃) et symétriques (vs CH₃) du C-H du groupe méthyle à 2930 et 2849 cm^{-1} (s CH₃).

II.2. Adsorption du bleu de triacryl par la bentonite 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.3, 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 600 nm.

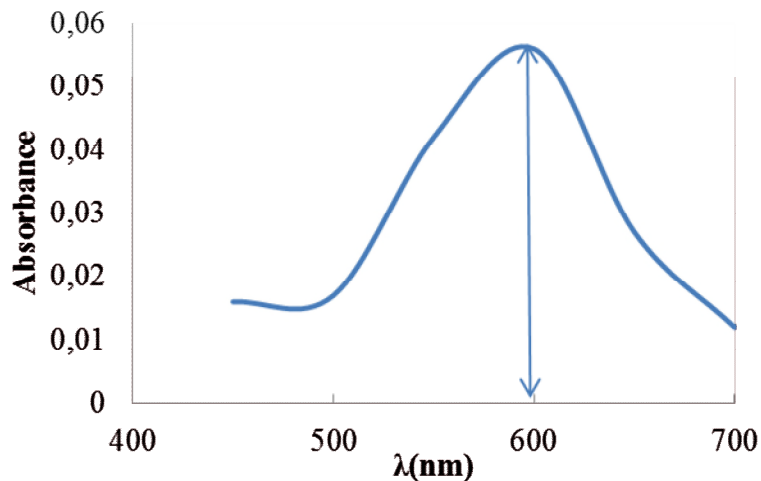


Figure II.3: l'évolution de l'absorbance du bleu triacryl en fonction de la longueur d'onde.

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.4

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 $R^2 = 0,957$ et cela suivant l'équation ci-dessous :

$$Y = 0,1356 X$$

Où :

Y : Absorbance à $\lambda = 600$ nm.

X : Concentration du bleu triacryl en mg/L.

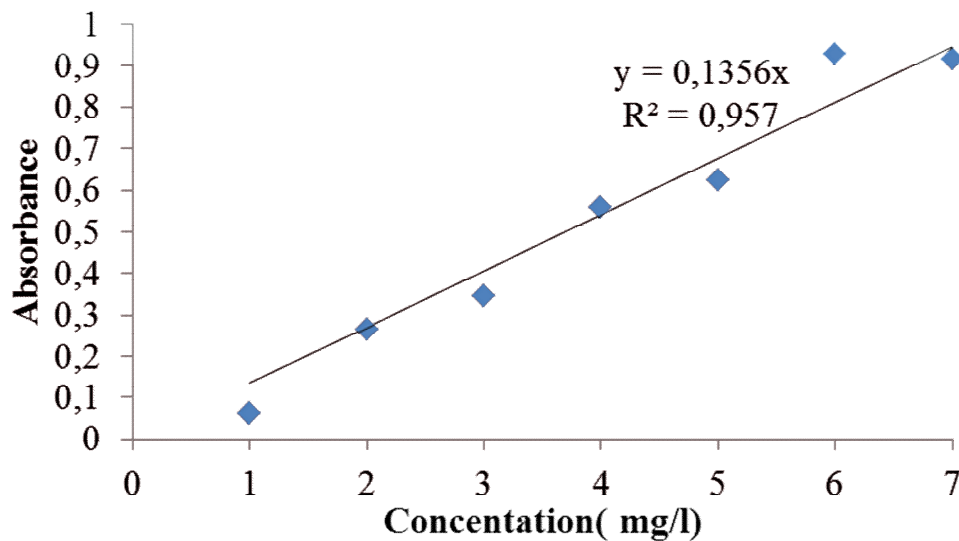


Figure II.4: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du bleu triacryl.

II.2.3. Rapport solide-liquide

La figure II.5, reflète 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.

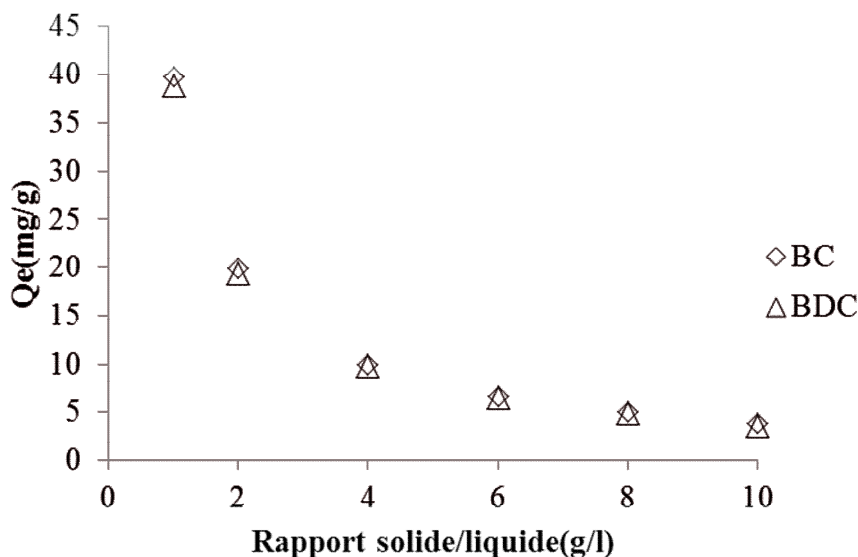


Figure II.5 : L'influence du rapport sur l'adsorption de bleu triacryl par la bentonite modifiée.

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

On remarque, une diminution de la quantité du BT adsorbée à l'équilibre au fur et à mesure que la concentration solide / solution augmente, et cela pour les deux échantillons. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que la présence d'une grande quantité d'adsorbant réduit le nombre de sites d'adsorption par unité de masse, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption. D'autre part, l'augmentation de la quantité d'adsorbant provoquera une agrégation des particules qui se traduira par une diminution de la surface totale et une augmentation de la longueur du chemin de diffusion. Ces deux phénomènes contribuent à la diminution de la quantité adsorbée par unité de masse [41,42]. La plus grande quantité adsorbée à l'équilibre a été observée à un rapport de 1 g/L, avec un taux d'élimination du BT supérieur à 95% pour les deux matériaux. Ainsi, 1 g/L a été considéré dans toutes les expériences ultérieures. Des résultats similaires ont été observés lors de l'adsorption du bleu de méthylène par la kaolinite modifiée par DMSO [5].

II.2.4. Effet du pH

Le pH est un des paramètres les plus critiques qui peut avoir une incidence sur l'étendue de l'adsorption, car il influe sur l'adsorbé en solution, ainsi que les propriétés de la surface de l'adsorbant.

Nous avons examiné l'influence du pH pour des valeurs comprises entre 2 et 12. Pour cela, 20 mg d'adsorbant sont introduits dans 20 ml de solution de BT à une concentration initiale égale à 40 mg/L. Le pH est ajusté par l'ajout de quelques gouttes de HCl (0,1N) ou NaOH (0,1N) La (figure II.6) met évidence l'évolution de la quantité du bleu triacryl adsorbée à l'équilibre Q_e (m/g) en fonction du pH par BC et BCD.

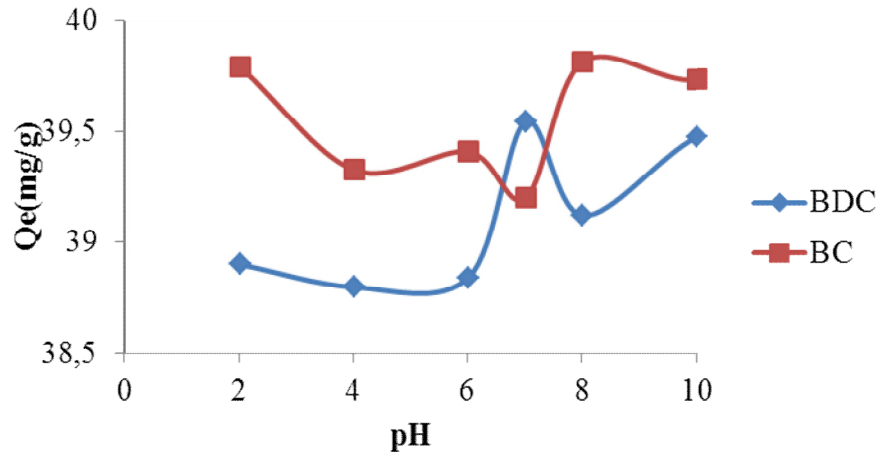


Figure II.6 : Effet du pH sur l'adsorption de bleu triacryl par la bentonite modifiée.

Conditions : $V=20\text{ml}$, $C=40\text{mg/L}$, $R(S/L)=1$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=2\text{H}$

D'après la figure II.6, le pH n'a pas d'influence significative sur l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite modifiée.

II.2.5. Temps de contact

Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé est d'une importance significative pour une application pratique dans le procédé de traitement des eaux usées. L'évolution de la quantité du BT adsorbée, par la bentonite purifiée et modifiée, en fonction du temps d'agitation est représenté sur la figure II.7 et cela à différentes concentrations initiales de 40mg/l.

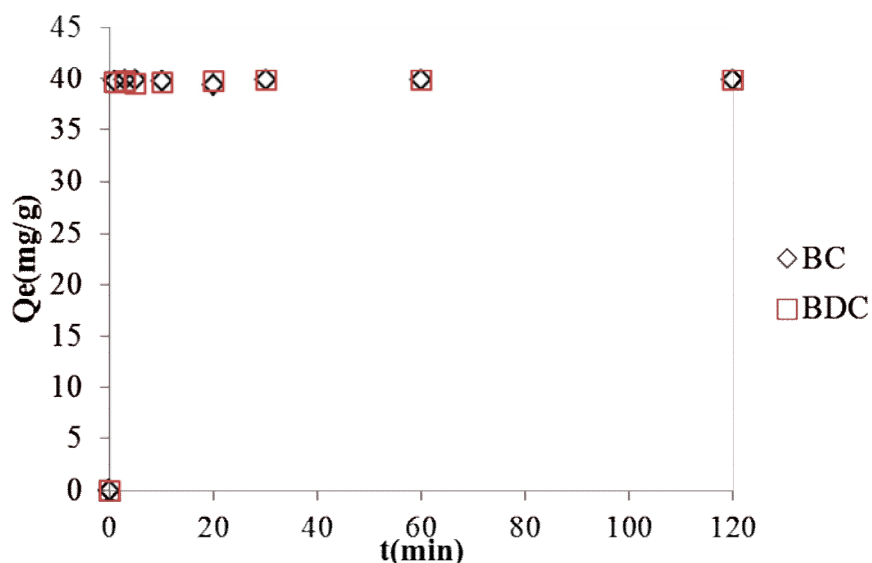


Figure II.7 : L'effet du temps de contact sur la fixation de bleu triacryl par la bentonite modifiée.

Conditions : V=20ml, R (S /L) =1, T=25°C, pH=12.

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. Le temps de contact est de 60 minutes pour l'ensemble des échantillons. Des résultats similaires ont été trouvés par K. Farizadeh et al. Lord de l'adsorption du bleu triacryl par des particules de fibre de coco [43].

II.2.6. Etude cinétiques

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

II.2.6.1 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 et cela pour les deux matériaux (figure II.8). Les paramètres de linéarisation de ce modèle sont représentés dans le tableau II.1.

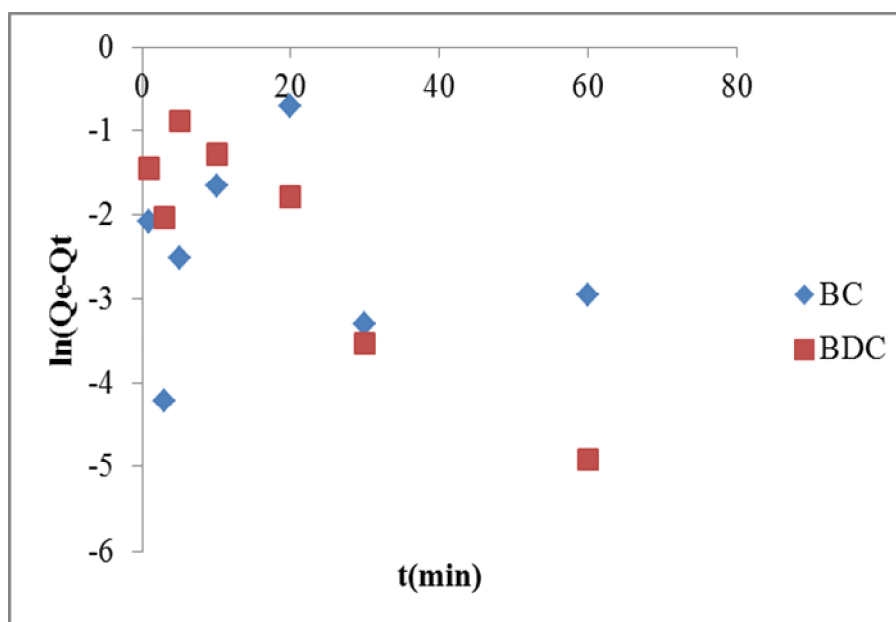


Figure II.8 : Application du modèle de pseudo 1^{er} ordre à l'adsorption bleu triacryl par la bentonite modifiée.

Tableau II.1 : Constantes cinétiques du modèle pseudo premier ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	$Q_{e \text{ exp}} \text{ (mg/g)}$	$Q_{e \text{ cal}} \text{ (mg/g)}$	$K_1 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	R^2	ERM%
BC	39,92	0,091	0,051	0,009	/
BDC	39,91	0,336	0,064	0,861	99,95

Les valeurs représentées sur le tableau II.1 confirment le non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, $Q_{e \text{ exp}}$, et calculées, $Q_{e \text{ cal}}$. Les faibles valeurs des coefficients de détermination et les fortes erreurs relatives moyennes confirment le non application de ce modèle.

II.2.6.2. Modèle de pseudo-deuxième ordre

Les paramètres de linéarisation du modèle de pseudo ordre deuxième figurent dans le tableau II.2 et sur la figure II.9.

Tableau II.2 : Paramètres cinétique du modèle pseudo deuxième ordre.

Adsorbants	Modèle de pseudo-deuxième ordre					
	Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	ERM%
BC	39,92	40	714,285	0,446	1	0,958
BDC	39,91	40	909,09	0,568	1	0,958

Les résultats montrent que l'adsorption BT suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , égales à 1 et des erreurs relatives moyennes très faibles. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption.

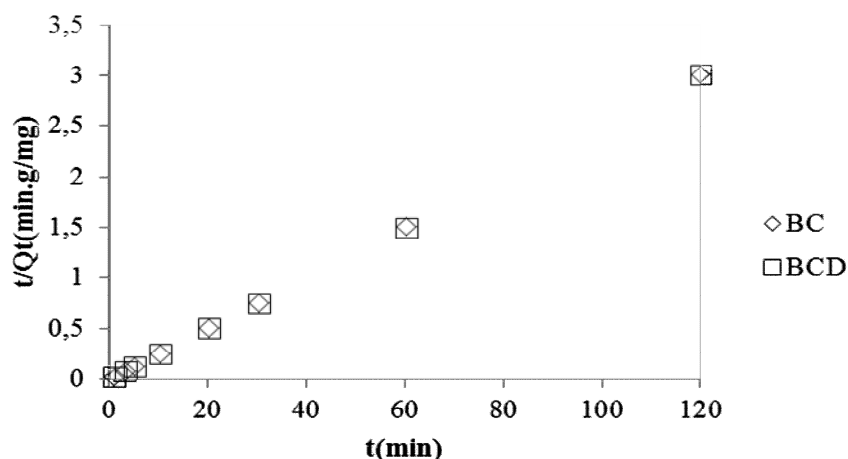


Figure II.9 : Application du modèle de pseudo-deuxième ordre à l'adsorption BT par la bentonite modifiée.

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h , le solide BDC adsorbe très rapidement le bleu triacryl comparativement à BC. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du bleu triacryl par du carbone préparé par l'action d'acide phosphorique [44].

II.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite modifiée sont représentés sur la figure II.10 et le dans tableau II.3.

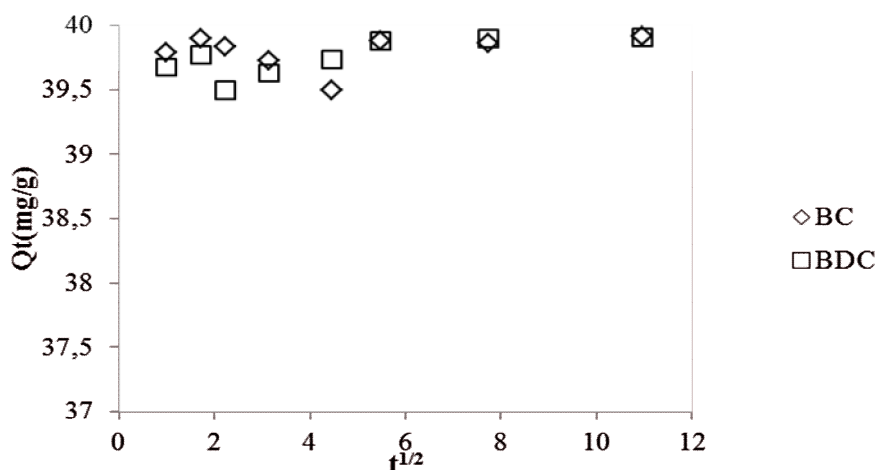


Figure II.10: Application du modèle diffusion intra-particulaire à l’adsorption bleu triacryl par la bentonite modifiée.

Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau II.3 tendent vers 1 avec des erreurs relatives moyennes faibles. Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire. 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.

Tableau II.3 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire à l’adsorption BT par la bentonite modifiée.

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire				
	$Q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R^2	ERM%
BC	39,92	0,381	37,792	0,989	0,958
BDC	39,91	0,989	39,259	1	0,958

Selon le tableau II.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. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l’adsorption du bleu triacryl par la silice nanoporeuse [45].

II.2.7. Isotherme d’adsorption

Les isothermes d’adsorption du bleu triacryl à 25°C et 55°C, par la bentonite modifiée sont représentées sur la figure II.11.

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 55°C et cela pour les deux matériaux. Ces résultats montrent que l'adsorption est exothermique.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [26] en 4 principales classes, pour les solutés à solubilité limitée. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification (figure II.11), 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 adsorbant-adsorbant. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

II.2.8 Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité de cadmium ou du plomb adsorbée par les échantillons dans le système binaire, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différentes bentonites, mesurée à 25°C, est représentée sur la figure II.12.

Nous remarquons que BDC (bentonite modifiée par DMSO et CTAB) présente la plus grande affinité d'adsorption du bleu triacryl par rapport à BC (bentonite modifiée par CTAB).

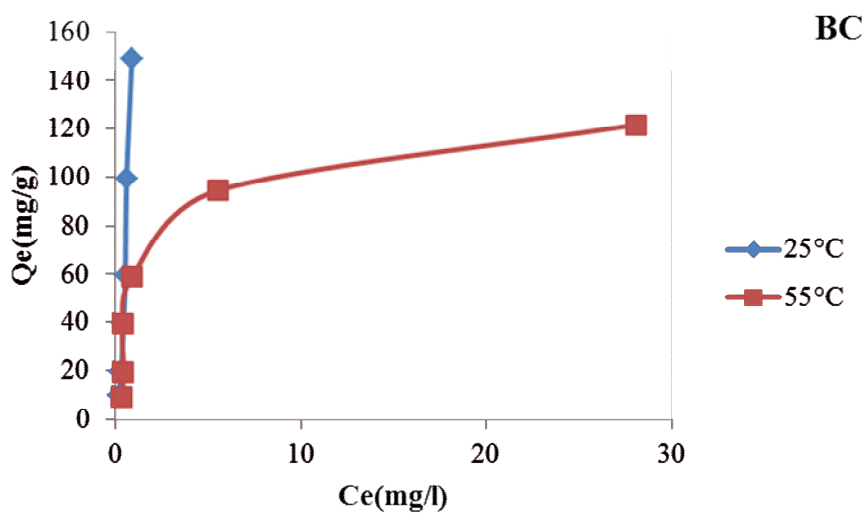
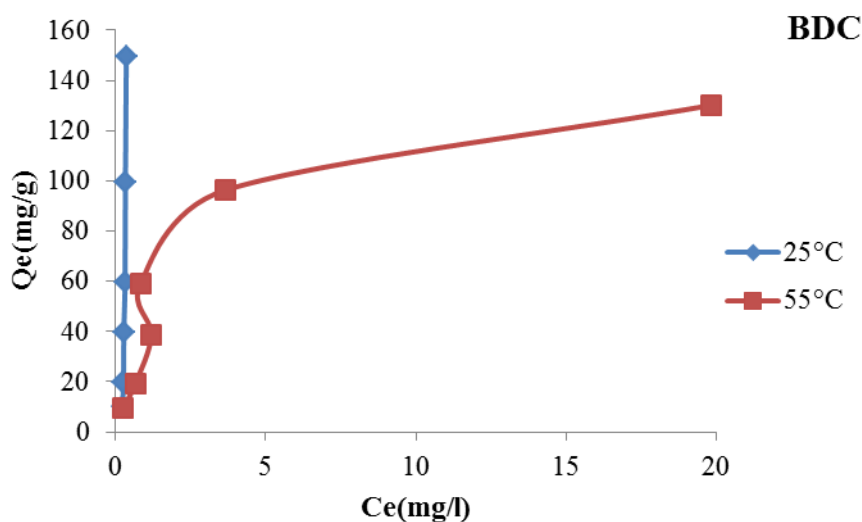


Figure II.11: Isothermes d'adsorption du BT par la bentonite modifiée.

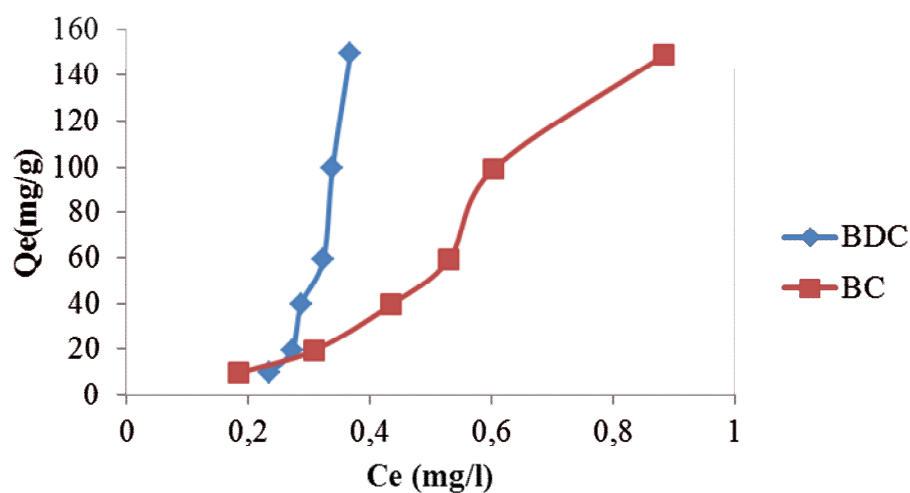


Figure II.12: Affinité d'adsorption du BT par la bentonite modifiée.

II.2.9. 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 Sips qui est un modèle mathématique à trois paramètres prenant en considération les propriétés de surface du matériau. Ces paramètres sont ajustés par régression non linéaire.

II.2.9.1. Modèle du Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire. Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les principaux résultats figurent dans le tableau II.4.

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 BC et BDC.

Adsorbants	T (°C)	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	E.R.M
BC	25	0,297	2,757	0,843	82,351
	55	0,194	0,144	0,709	99,923
BDC	25	11,862	2,618	0,077	88,758
	55	126,582	0,831	0,999	7,803

D'après les résultats consignés dans le tableau II.4, on peut dire que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble nos isothermes d'adsorption.

II.2.9.2. 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 ci-dessous :

Tableau II.5 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par BC et BDC.

Échantillon	T (°C)	K_F	N	R^2	E.R.M
BC	25	83700,481	0,985	0,985	8,942
	55	32,031	1,679	0,882	27,483
BDC	25	238,459	0.438	0,981	10,902
	55	41,116	2,393	0,884	25,907

D'après les valeurs du coefficient de corrélation R^2 et les faibles valeurs de l'erreur relative moyenne, on peut dire que le modèle de Freundlich décrit mieux les isothermes expérimentales comparativement au modèle de Langmuir.

II.2.9.3. Modèle de Sips

L'ajustement des paramètres Q_s , K_s et n , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience. La figure II.13 montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Sips. Les paramètres d'optimisation du modèle de Sips sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.6: Les paramètres d'optimisation du modèle de Sips.

Adsorbants	T (°C)	Q_s	K_s	n	R^2	ERM
BC	25	204,743	1,511	0,289	0,995	7,403
	55	132,066	0,681	1,266	0,992	12,325
BDC	25	763.883	2,208	0,145	0,993	9,294
	55	136,546	0,507	0,745	0,991	9,259

D'après le tableau II.6 et la figure II.13, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Sips s'avère mieux pour décrire nos isothermes d'adsorption. L'adsorption est un phénomène très complexe, car différentes interactions peuvent être à l'origine de l'association d'un produit chimique (adsorbat) avec un solide (adsorbant). Les modèles à deux paramètres tels que ceux de Langmuir et Freundlich, ne pouvaient pas très bien expliquer les relations d'équilibre. Pour cette raison, il est nécessaire d'utiliser le modèle de Sips pour décrire les isothermes expérimentales. A partir des valeurs du coefficient de détermination, R^2 , nous

pouvons affirmer que l'équation de Sips décrit très convenablement l'adsorption du bleu triacryl par les deux matériaux. Quelle que soit la température en $R^2 \geq 0,991$ l'erreur relative moyenne faible qui ne dépasse pas 12,325%.

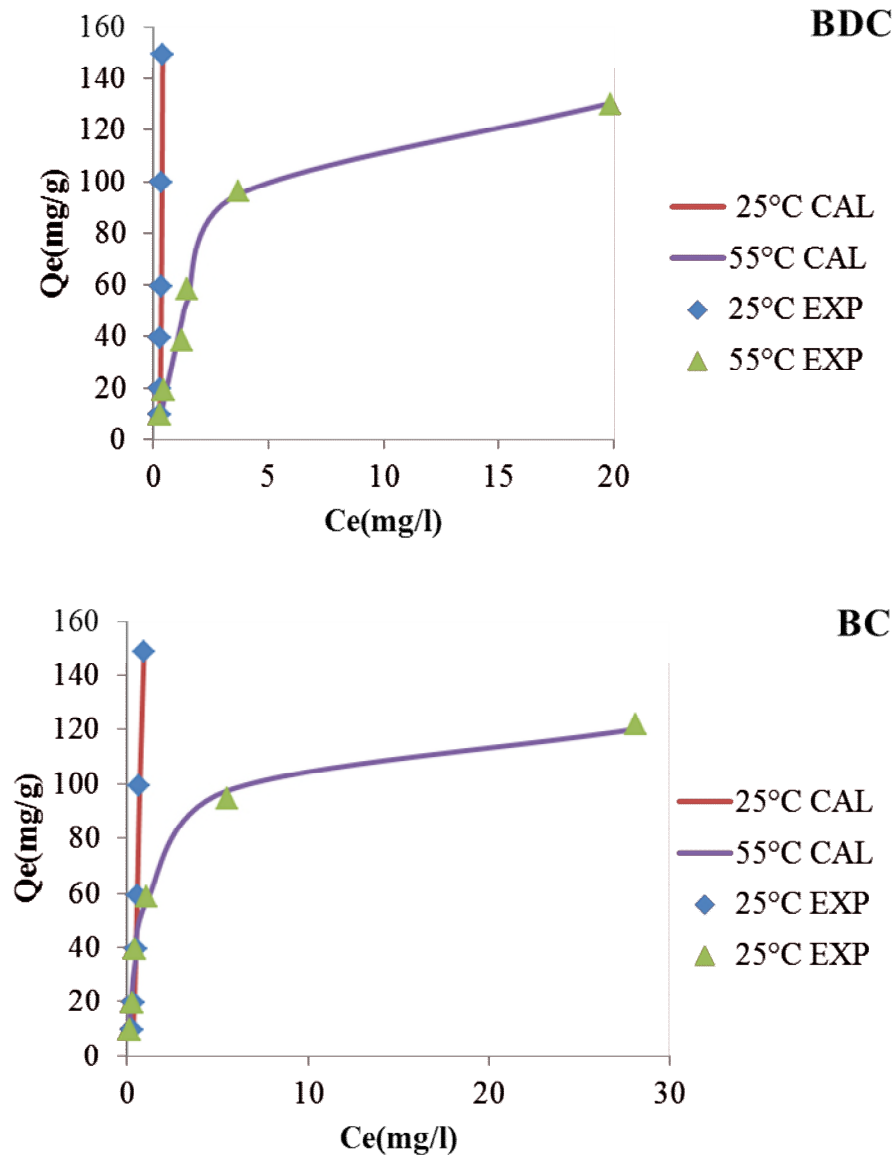


Figure II.13: Application du modèle de Sips pour l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite modifiée.

II.2.10. 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 [48] 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't Hoff :

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

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).

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.14 présente l'influence de l'inverse de la température sur le coefficient de distribution.

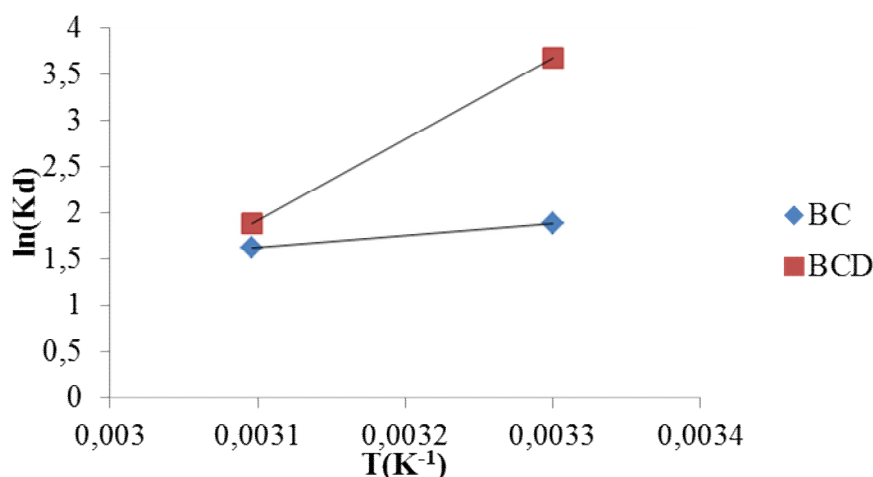


Figure II.14: Variation du coefficient de distribution en fonction de $1/T$ de la bentonite modifiée.

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

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

Echantillon	ΔH° (kJ/mole)	ΔS° (kJ/mole.K)	ΔG° (kJ/mole)		R^2
			25°C	55°C	
BC	-10,217	-0,019	-4,739	-4,351	1
BDC	-73,217	0,211	-137,163	-141,384	1

Les valeurs négatives ΔH° indiquent que l'adsorption BT est exothermique et qu'une augmentation de la température désavantage le processus et cela pour les deux matériaux. Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole [46], quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [47].

Les valeurs négatives de ΔG° impliquent la spontanéité du processus d'adsorption et cela pour les deux matériaux. Cependant, l'énergie de Gibbs diminue avec l'augmentation de la température, indiquant la diminution de la physisorption pour la bentonite modifiée par CTAB. Par contre pour la bentonite modifiée par DMSO et CTAB, on remarque une augmentation de chimisorption au fur et à mesure que la température s'élève. Les valeurs négatives de ΔS° pour BC, suggèrent des systèmes d'adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonnés. En contrepartie les valeurs positives ΔS° pour BDC, évoquent un système adsorbat-adsorbant plus désordonnés.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le présent travail est une contribution ayant comme objectif la valorisation des argiles locales, des matériaux naturels abondants et peu coûteux pour la préparation d'adsorbants utilisés dans le traitement des eaux usées et en particulier l'élimination des colorants.

La bentonite de M'Zila a été modifiée par CTAB et DMSO-CTAB. Nos matériaux BC et BDC ont été caractérisés par diffraction des rayons X par l'infrarouge à transformée de Fourier. Ces dernières ont confirmé que les modifications par ces composés chimiques ont provoqué des changements considérables au sein de notre argile. Effectivement les modifications par CTAB et DMSO-CTAB ont provoqué une intercalation du plan réticulaire 001 de montmorillonite engendrant l'augmentation de l'espace interfoliaire de 15,05 à 16,14 Å pour la bentonite modifiée par CTAB (BC) avec un taux d'intercalation de 62,75%. Pour la bentonite modifiée par DMSO et CTAB (BDC), on a atteint une distance basale de 19,14 Å avec un taux d'intercalation de 70,05%.

L'évaluation de la capacité d'adsorption a été réalisée sur des solutions aqueuses colorées par le bleu triacryl. L'adsorption du colorant dépendait fortement de divers paramètres tels que le temps de contact, la température, le pH, les concentrations initiales de colorant et la dose d'adsorbant.

Les paramètres considérés suite à une optimisation sont un rapport solide/solution : 1g/L, pH de la solution : 12, temps de contact à l'équilibre : 1 h.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire. L'étude cinétique montre que la fixation du bleu triacryl suit parfaitement le modèle de pseudo-ordre 2. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion intraparticulaire contribue également. BDC favorise la diffusion intraparticulaire du bleu de triacryl ($K_{id} = 0,989$) par rapport à BC ($K_{id} = 0,381$). L'épaisseur de la couche limite, l , demeure relativement constante. Les isothermes sont de type S d'après la classification de Giles et al. Le modèle de Sips décrit très convenablement l'adsorption du bleu triacryl par les deux matériaux. Quelle que soit la température en $R^2 \geq 0,991$ l'erreur relative moyenne faible qui ne dépasse pas 12,325%.

Les valeurs négatives ΔH° et ΔG° indiquent que l'adsorption BT est exothermique et spontané qu'une augmentation de la température désavantage le processus. La valeur négative de ΔS° pour la bentonite modifiée par CTAB (BC) suggère que la physisorption était plus

Conclusion Générale

ordonnée. Par contre pour la bentonite modifiée par DMSO et CTAB, BCD, la chimisorption était plus désordonnée ($\Delta S^{\circ} > 0$).

Afin de comprendre ce que la modification chimique a provoqué au sein de nos matériaux, d'autres analyses sont nécessaires tels que BET, ATD/ATG et MEB.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Lain-Chuen J, Cheng-Cai W, Chung-Kung L and Ting-Chu H. *J. Environ. Eng. Manage.* 2007; 17(1): 9-38.
- [2] Nouri L, Hemidouche S, Boudjemaa A, Kaouah F, Sadaoui Z, Bachari K. *Int J BiolMacromol.*2020;151:66-84.
- [3] Yaseen DA, Scholz M. *Int J Environ SciTechnol.* 2019; 16:1193-226.
- [4] Boudechiche N, Fares M, Ouyahia S, Yazid H, Trari M, Sadaoui Z. *Microchem J.* 2019;146:1010-8.
- [5] Lellou S, Kadi S, Guemou L, Schott J, Bnhebal H. *Ecol Chem Eng S.* 2020;27(2):225-239.
- [6] Aliabadi RS, Mahmoodi NO. *J Clean Prod.* 2018; 179:235-45.
- [7] Tomczak E, Blus M. *Ecol Chem Eng S.* 2016; 23(1):175-85.
- [8] Wawrzekiewicz M, Polska-Adach E, Hubicki Z. *Adsorption.* 2019; 25:621-30.
- [9] Saputra OA, Prameswari MD, Kinanti VTD, Mayasari OD, Sutarni YD, Apriany K, et al. *IOP ConfSer Mater Sci Eng.* 2017;172:012039.
- [10] Bouras O, Chamj T, Houari H, Bollinger J.C, Baudu M., *EnvironTechnol.* 2002 ;21 : 405-411.
- [11] Hadj-Otmane C, Ouakouak A, Youcef L, Hai NT. *Environ TechnolInnov.* 2020 ; 19 :100872.
- [12] Su J, He S, Zhao Z, Liu X, Li H. *Colloids Surf A.* 2018 ; 554 :227-36.
- [13] Calimli MH, Nas MS, Burhan H, Mustafov SB, Demirbas O, Sen F. *J Mol Liq.* 2020; 309:113171.
- [14] Benvenuti J, Fisch A, Zimnoch S J H, Gutterres M. *J Environ Chem Eng.* 2019;7:103342.
- [15] Zahaf F, Dali N, Marouf R, Ouadjenia F, Schott J, *J. Mater. Environ. Sci,* 2017 ; 12 44523-453.
- [16] Yazdanshenas M, Farizadeh K, Fazilat A, Ahmadi S. *J. Appl. Chem. Res.* 2014; 2: 15-28.
- [17] Mahrez N, Bendenia S, Marouf-Khelifa K, Batonneau-Gener I, Khelifa A. *Comp.*2015; 22:6, 403-417.
- [18] Eberhart, J.-P (1989). *Analyse structurale et chimique des matériaux.* Edition Bordas, Paris, p 614.
- [19] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis (2006). *Polymer Degradation and Stability, Soil Sci. Soc. Am. J.* 91, p 1064-1070.

BIBLIOGRAPHIE

- [20] Thomas. N. W (2008). The Physics of selecting ball clays. Ceramic Forum International/Ber. DKG, vol. 85, n°3, p. 29-40.
- [21] Farmer.V .C (1974). The Infrared spector of Minerals: Mineralogical Society, Monograph 4, London.
- [22] Williams D.H and Fleming I. (1973). Spectroscopic method in organic chemistry.2nd Edition John Wiley, New York.
- [23] Lagergren S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe (About the theory of so-called adsorptionof soluble substances), KungligaSvenskaVetenskapsademiens, Handlingar (K. Sven. Vetenskapsakad.Handl.).1898; 24 :1–39.
- [24] Ho YS, McKay G. Process Biochem. 1999; 34: 451–465.
- [25] Weber W J, Morris J C. J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ.Eng. 1963; 89: 31–59.
- [26] Giles CH, Mac Ewan TH, Nakhwa SN, Smith DJ. Chem Soc. 1960; 973:3993.
- [27] Langmuir I. J. Amer. Chem. Soc. 1918; 40: 1361–1403.
- [28] Freundlich HMF. Over the adsorption in solution.J. Phys. Chem. 1906 ; 57 : 385–470.
- [29]. Hamdaoui O, Naffrechoux E. J. Hazard. Mater.2007; 147: 401–411.
- [30] Zahaf, F., Dalia, N., Marouf, R., Ouadjenia, F., Schott, J. Desalin. Water. Treat. 1944-3986, 1-9 (2015).
- [31] Salaa F, Bendenia S, Lecomte-Nanab GL, Khelifa A. Chem Eng J. 2020;396:125226.
- [32] Frost, R.L., Kristof, J., Horvath, E., Kloprogge, J.T.J. Colloid Interface Sci. 2000; 226: 318–327.
- [33] Frost, R.L., Kristof, J., Paroz, G.N., Kloprogge, J. T. J. Colloid. Interface. Sci. 1998; 208: 216–225 (1998).
- [34] Wilson, M.J.: Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods, Chapman & Hall, Londres (1995).
- [35] Poljanšek, I., Krajnc, M. Acta. Chim. Slov. 2005; **52**: 238–244.
- [36] Kannan C, Sundaram T, Palvannan T... J Hazard Mater.2008;157:137–145.
- [37] Pei Y, Wang M, Tian D, Xu X, Yuan L. J Colloid Interface Sci.2015 ; 453 :194–201.
- [38] Shirzad-Siboni M, Khataee A, Hassani A, Karaca S. C R Chim 2015;18:204–214.
- [39] Mehdi K, Bendenia S, Gisele, Lecomte-Nana G L, Batonneau-Gener I, Rossignol F, Marouf-Khelifa K, Khelifa A. Chem. Pap. 2019;73, 131–139.
- [40] Breen C, D’Mello N, Yarwood J. J. Mater.Chem. 2002;12:273–278.
- [41] Kadi S, Lellou S, Marouf-Khelifa K, Schott J, Khelifa A. Desalin Water Treat. 2018; 113:213-26.
- [42] Rawajfih Z, Nsour N. J Chem Thermodyn. 2008; 40:846-51.

BIBLIOGRAPHIE

- [43] Zarezadeh-Mehrizi M, Badiei A. silica, *Water Sci. Indust*, 2014; 5: 49–57. .
- [44] Regti A, Laamari, M R, Stiriba S, El Haddad. *Int J Ind Chem*. 2017; 8: 187–195 (2017).
- [45] Yazdanshenas M, Farizadeh K, Fazilat A, Ahmadi S. *J. Appl. Chem. Res*. 2014; 2: 15-28.
- [46] Bessaha F, Marouf-Khelifa K, Batonneau-Gener I, Khelifa A. *Desalin Water Treat*. 2016; 57:14609-21.
- [47] Saeed M, Munir M, Nafees M, Shah SSA, Ullah H, Waseem A. *Microporous Mesoporous Mater*.2020;291:109697.

Résumé:

L'objectif de notre travail est d'étudier la modification et l'application de la bentonite de M'Zila pour l'élimination du bleu triacryl (BT). L'argile a été modifiée par CTAB et par DMSO-CTAB. L'analyse par DRX et FTIR, ont affirmé l'intercalation de la bentonite conduisant à l'augmentation de la distance basale. Effectivement, on a constaté une augmentation de l'espace interfoliaire de 15,05 à 16,14 Å pour la bentonite modifiée par CTAB (BC) avec un taux d'intercalation de 62,75%. Pour la bentonite modifiée par DMSO et CTAB (BDC), on a atteint une distance basale de 19,14 Å avec un taux d'intercalation de 70,05%. L'adsorption du bleu triacryl par BC et BDC a été réalisée à pH=12 pour un rapport solide/ liquide =1, et un temps de contact 1H, et cela à différentes concentrations (de 40 à 150 mg/l), et à différentes température (25 et 55°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 Sips.

Les valeurs négatives ΔH° et ΔG° indiquent que l'adsorption BT est exothermique et spontané qu'une augmentation de la température désavantage le processus. La valeur négative de ΔS° pour la bentonite modifiée par CTAB, BC, suggère que la physisorption était plus ordonnée. Par contre pour la bentonite modifiée par DMSO et CTAB, BCD, la chimisorption était plus ordonnée ($\Delta S^\circ > 0$).

Mots clés: Adsorption, bentonite, bleu triacryl, CTAB, DMSO,

Abstract

The objective of our work is to study the modification and application of M'Zila bentonite for the removal of triacryl blue (BT). The clay has been modified by CTAB and by DMSO-CTAB. Analyzes by XRD and FTIR, affirmed the intercalation of bentonite leading to the increase in basal distance. Indeed, there was an increase in interfoliar space of 15.05 to 16.14 Å for bentonite modified by CTAB (BC) with an intercalation rate of 62.75%. For bentonite modified by DMSO and CTAB (BDC), a basal distance of 19.14 Å was reached with an intercalation rate of 70.05%. The adsorption of triacryl blue by BC and BDC was carried out at pH = 8, for a solid / liquid ratio = 1 and a contact time of 1 hour and that at different concentrations (from 40 to 150 mg / l) and at different temperatures (25 and 55°C). The adsorption kinetics perfectly follows the pseudo-second order model, as well as that of intra-particle diffusion. The adsorption isotherms are type S, they are well described by the Sips model. The negative values ΔH° and ΔG° indicate that the BT adsorption is exothermic and spontaneous that an increase in temperature disadvantages the process. The negative value of ΔS° for bentonite modified by CTAB, BC, suggests that the physisorption was more orderly. Against the bentonite modified by DMSO and CTAB, BCD, the chemisorption was more ordered ($\Delta S^\circ > 0$).

Key words: Adsorption, bentonite, CTAB, DMSO, M'Zila, triacryl blue.

المخلص:

الهدف من عملنا هو دراسة تعديل وتطبيق باننتو نيت مزيلة لإزالة أزرق الترياكريل (BT). تم تعديل الطين بواسطة CTAB و DMSO-CTAB. أكدت التحليلات بواسطة XRD و FTIR على إقحام مما يؤدي إلى زيادة المسافة القاعدية في الواقع، كانت هناك زيادة في المسافة بين الأوراق من 15,05 إلى 16,14 Å للباننتو نيت المعدل بواسطة (CTAB BC) بمعدل إقحام 62,75%. بالنسبة للباننتو نيت المعدل بواسطة DMSO و CTAB (BDC)، تم الوصول إلى مسافة قاعدية قدرها 19,14 Å بمعدل إقحام 70,05%. تم إجراء امتزاز triacryl blue بواسطة BC و BDC عند درجة الحموضة = 8، نسبة صلبة / سائلة = 1 ووقت تلامس 1 ساعة وذلك بتركيزات مختلفة (من 40 إلى 150 مجم/ لتر) وفي درجات حرارة مختلفة (25 و 55 درجة مئوية). تتبع حركية الامتزاز بشكل مثالي نموذج الترتيب الثاني الزائف، وكذلك نموذج الانتشار داخل الجسيمات. تساوي درجة حرارة الامتزاز من النوع S، وقد تم وصفها جيداً بواسطة نموذج Sips.

تشير القيم السالبة ΔH° و ΔG° إلى أن امتزاز BT طارد للحرارة وتلقائي، وأن الزيادة في درجة الحرارة تضر بالعملية. تشير القيمة السالبة لـ ΔS° للباننتو نيت المعدلة بواسطة CTAB، BC، إلى أن الامتزاز الفيزيائي كان أكثر تنظيماً. عكس الباننتو نيت المعدل بواسطة DMSO و CTAB، BCD، كان الامتزاز الكيميائي مرتباً أكثر ($\Delta S^\circ > 0$).

الكلمات المفتاحية: DMSO، CTAB، باننتو نيت، مزيلة، الامتزاز، أزرق الترياكريل