



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 Masterac adémique

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences biologiques
Spécialité : biotechnologie microbienne

Présenté par :

Djellouli Nour Elhouda

Zerakni Ouissam

Ben Yamina Oumkelthoum

Thème

**Etude cinétique et thermodynamique de
l'élimination d'un composé organique
par une bentonite modifiée**

Soutenu publiquement le 14/07/2021

Jury:

Président: Fetouhi B

Encadrant: Lellou S

Co-encadrant: Kadi S

Examineur: Rais S

Grade

« M.C.B »

« M.A.A »

« M.C.A »

« M.A.A »

Année universitaire 2020-2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes parents qui mes sont très chers et dont le soutien m'a toujours aidé à réussir dans la vie. J'espère qu'ils sont fières de moi et de mon travail, car je suis fière d'avoir de tels parents.

A mes chers frères et ma sœur et à toute ma famille.

A tous mes amis et collègues

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

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

Nour elhouda

Dédicace

Je ne trouverai jamais les mots pour exprimer ma profonde affection et

ma gratitude à mes parents pour leurs sacrifices.

J'espère que vous trouviez dans ce travail le fruit de vos efforts, que

dieu vous protège et vous procure santé et longue vie.

À ma sœur et mes frères et ma tante et mes grandes mères.

À mes amies, j'espère vous trouviez dans ce travail l'expression de mes

sentiments



Ouissam

Dédicace

Je dédie se modeste travail à

Mes chers parents pour leurs soutiens, leurs patiences et leurs encouragements durant mon parcours scolaire.

A mon fiancé Touissi Mohamed Amine.

A mes sœurs et mon frère



Oum Keltoume

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions le bon Dieu pour nous avoir menés jusqu'ici. Pourquoi ne pas le dire, dans cette épreuve où seuls le courage et la maîtrise des connaissances ne suffisent pas, la force qui donne l'impulsion ne peut provenir que de Dieu.

A travers ce modeste travail, nous tenons à remercier vivement notre encadreur C Mme Lellou Salima, pour l'intéressante documentation qu'elle a mis à notre disposition, pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et l'assistance qu'elle nous a apportées durant notre étude et réalisation de ce travail.

Un grand merci à notre Co-encadreur Mr Kadi Samir pour avoir aidé à finaliser de ce mémoire.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux messieurs le président et les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

. Nous exprimons également notre gratitude à tous les enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire.

Nous remercions également monsieur le doyen et notre enseignant Mr Sassi Mohamed et le chef de spécialité Mr Ali Nahari Abdelkader pour ses précieux conseils, ses encouragements et surtout ses efforts consacrés pour nous donner le meilleur encadrement.

A tous nos collègues d'université et nos camarades du laboratoire, Nous leur sommes redevable des meilleures moments qu'on a passés ensemble.

On terminera en pensant, sans les nommer, à tous ceux que nous avons croisés sur notre chemin et qui ont contribué à rendre possible notre parcours.



Table des matières

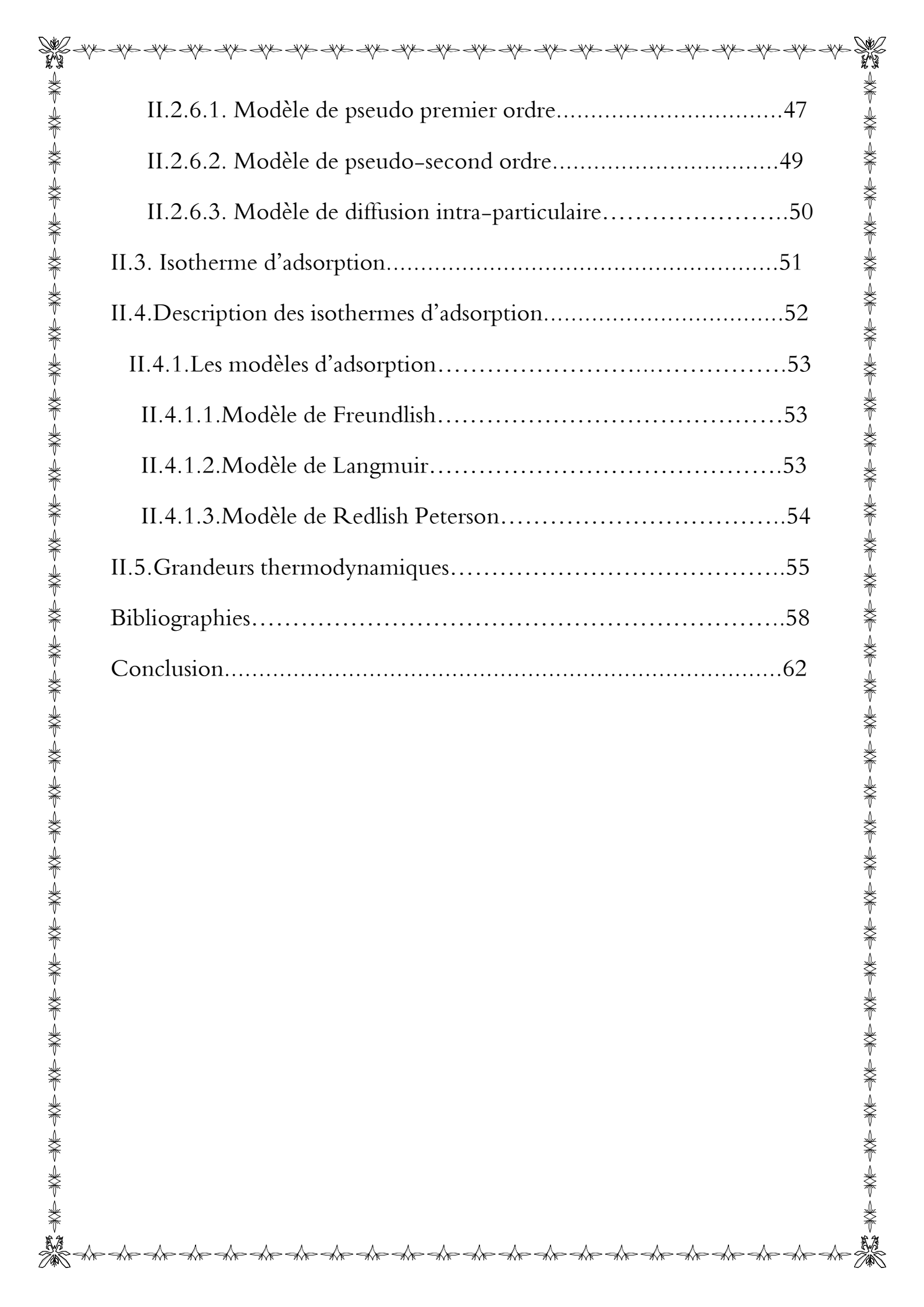
Introduction.....	12
Bibliographies.....	14
Chapitre I : matériels et méthodes	
I.1 Date et lieu de travail.....	18
I.2 Produits et matériels utilisés.....	19
I.2.1 Produits chimiques.....	19
I.2.2 Les dispositifs expérimentaux.....	19
I.2.3 L'argile.....	20
I.2.4 Diméthylsulfoxyde (DMSO).....	21
I.2.5. Le para hydroxy benzoïque Acide.....	21
I.2.6. Le bleu de triacryl.....	22
I.3 Protocole expérimental.....	22
I.4 Préparation de l'adsorbant.....	22
I.4.1 Purification de la bentonite.....	22
I.4.1.1 Sédimentation.....	24
I.4.1.2 Décarbonatation du minéral.....	24
I.4.1.3 Séchage et tamisage.....	24
I.5. Modification de la bentonite.....	24
I.5.1 La modification de l'argile par le DMSO.....	24

I.5.2 La modification de la bentonite avec le PHBA (nanocomposite).....	25
I.6 Techniques physicochimiques.....	25
I.6.1 La diffraction des rayons X25.....	
I.6.2 La spectrométrie infra-rouge à Transformée de Fourier.....	26
I.6.3 Spectrophotomètre UV-visible.....	26
I.6.3 .1 Principe de la loi de Beer-Lambert.....	26
I.7 Adsorption du bleu triacryl (BT).....	28
I.7.1 Détermination de la longueur d'onde spécifique du BT.....	29
I.7.2. Courbe d'étalonnage du BT.....	29
I.7.3 Optimisation des paramètres influençant sur la l'adsorption du BT.....	29
I.7.3.1 Rapport solide/liquide.....	29
I.7.3.2 Effet de pH	29
I.7.3.3 Temps de contact30.....	
I.7.3.4 Effet de la concentration initiale et de la température.....	30
I.8.Modélisation des cinétiques.....	30
I.8.1 Modèle du pseudo-premier ordre.....	30
I.8.2.Modèle du pseudo-deuxième ordre.....	31
I.8.3.Modèle de diffusion intra-particulaire.....	32
I.9.Isothermes d'adsorption.....	33

I.9.1. Modélisation des Isothermes d'adsorption.....	33
I.9.1.1. Modèles d'isothermes linéaires.....	33
➤ Isotherme de Langmuir.....	33
➤ Isotherme de Freundlich.....	34
I.9.1.2. Modèles d'isothermes non linéaires.....	34
➤ Isotherme de Redlich Peterson.....	34
I.10 Les grandeurs thermodynamiques.....	35
Bibliographies.....	36

Chapitre II : résultats et discussion

II.1. Caractérisation de la bentonite purifiée et modifiée.....	39
II.1.1. Analyse par FTI.....	39
II.1.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	40
II.1.3 Point de charge zéro.....	42
II.2. Adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée.....	43
II.2.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique.....	43
II.2.2. Courbe d'étalonnage.....	43
II.2.3. Rapport solide-liquide.....	44
II.2.4. Effet du pH.....	45
II.2.5 Temps de contact.....	46
II.2.6. Etude cinétiques.....	47



II.2.6.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	47
II.2.6.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	49
II.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	50
II.3. Isotherme d'adsorption.....	51
II.4. Description des isothermes d'adsorption.....	52
II.4.1. Les modèles d'adsorption.....	53
II.4.1.1. Modèle de Freundlich.....	53
II.4.1.2. Modèle de Langmuir.....	53
II.4.1.3. Modèle de Redlich Peterson.....	54
II.5. Grandeurs thermodynamiques.....	55
Bibliographies.....	58
Conclusion.....	62

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Le Diméthylsulfoxyde.....	21
Tableau 2 : Le para-hydroxy benzoïque acide	21
Tableau 3 . Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu triacryl [5.6.7].....	22
Tableau 4 : Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre.....	48
Tableau 5 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption BT par B et BDP.....	49
Tableau 6 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption BT par B et BDP.....	50
Tableau 7 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par B et BDP.....	53
Tableau 8 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par B et BDP.....	54
Tableau 9 : Les paramètres d'optimisation du modèle Redlich Peterson	54
Tableau 10 : Grandeurs thermodynamiques de la bentonite purifiée et modifiée.....	56

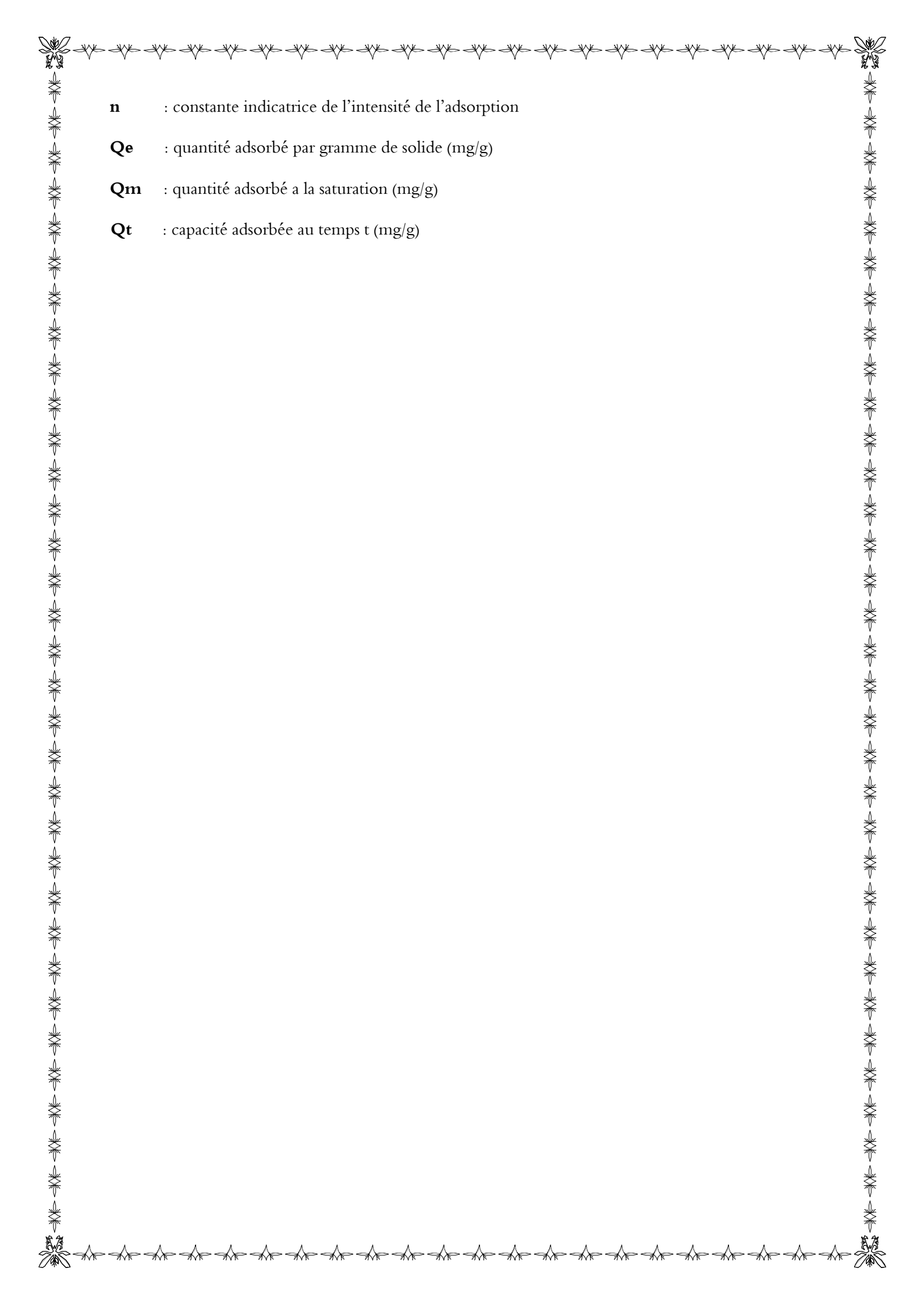
Liste des Figures :

Figure 1: Bentonite de M'Zila	20
Figure 2 : Protocole expérimental	23
Figure 3 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.....	26
Figure 4 : Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible.....	27
Figure 5: Spectres FTIR de la bentonite purifiée et traitée chimiquement.....	40
Figure 6 : Spectre DRX de la bentonite purifiée et modifiée.....	41
Figure 7 : Détermination du point charge zéro de la bentonite purifiée (B) et modifiée(BDP).....	42
Figure 8: l'évolution de l'absorbance du bleu triacryl en fonction de la longueur d'onde.....	43
Figure 9: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du BT.....	44
Figure 10 : L'influence du rapport S/L sur l'adsorption du BT par la bentonite purifiée et modifiée	44
Figure 11 : Effet du pH sur l'adsorption du BT par BP et BDP.....	45
Figure 12 : L'effet du pH de contact sur la fixation du BT par B et BDP.....	47
Figure 13 : Application du modèle de pseudo – ordre 1 à l'adsorption du bleu triacryl par B et BDP.....	48

Figure 14 : Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée (B) et modifiée(BDP).....	49
Figure 15 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption BT par B et BDP.....	50
Figure 16 : Isothermes d'adsorption du BT par la bentonite purifiée.....	52
Figure 17 : Isothermes d'adsorption du BT par la bentonite purifiée et modifiée.....	52
Figure 18 : Isothermes du modèle de Redlich Peterson appliqué à la bentonite purifiée et modifiée lors de l'adsorption de BT à 25, 40 et 55°C.....	55
Figure 19 : Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T de la bentonite purifiée et modifiée.....	56

Liste des abréviations:

- IRTF** : infra rouge à transformée de Fourier
- DRX** : diffraction des rayons X
- ATD** : Analyse thermique différentielle
- ATG** : Analyse thermique gravitationnelle
- B** : Bentonite
- BDP** : Bentonite modifiée par diméthylsulfoxyde et le poly para hydroxy benzoïque acide
- BET** : Branaouer Emmett Teller
- BT** : Bleu triacryl
- C** : Concentration (mol/l)
- C₀** : Concentration initiale du soluté en phase (mg/L)
- C_e** : Concentration en soluté adsorbé (mg/L)
- CEC** : La capacité d'échange cationique
- DMSO** : Diméthylsulfoxyde
- PHBA** : para hydroxy benzoïque acide
- MEB** : microscope électronique à balayage
- BET** : Branaouer Emmett Teler
- K_d** : Coefficient de distribution
- K_F** : Constante de FREUNLISH
- K_L** : Constante de LANGMIR (L/mg)
- K_{RP}** : Constante de Redlich Peterson
- K_{id}** : Coefficient de distribution intra particulaire
- K₁** : Constante du modèle de pseudo premier ordre
- K₂** : Constante du modèle de pseudo second ordre
- l** : Epaisseur de la couche limite
- m** : la masse de l'adsorbant (g)
- M** : masse molaire (g/mol)



n : constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption

Q_e : quantité adsorbé par gramme de solide (mg/g)

Q_m : quantité adsorbé a la saturation (mg/g)

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



Introduction

Introduction

L'augmentation des activités industrielles et le développement technologique ont accentué les problèmes de pollution de l'environnement [1]. Le rejet dans la nature de plusieurs polluants tels que les colorants, menace la vie humaine et détériore nos écosystèmes [2]. Les colorants sont largement utilisés dans de nombreuses industries telles que le textile, le cuir, le plastique, les cosmétiques, l'alimentation et la pharmacie [3-6]. La majorité de ces colorants sont synthétiques et généralement non biodégradables. La présence de noyau aromatique complexe leur confère une grande stabilité vis-à-vis de la lumière, de la chaleur et des oxydants. Les colorants sont également connus pour leurs effets cancérigènes, tératogènes et mutagènes sur les humains et d'autres formes de vie [7-9]. D'où la nécessité de traiter ces eaux colorées avant rejet.

Plusieurs techniques de traitement des eaux usées contenant des colorants ont été appliquées, parmi ces techniques la filtration membranaire, la coagulation, l'ozonation, l'oxydation, la précipitation, la filtration et l'adsorption [10,11]. Vu l'inefficacité de traitement des eaux usées par ces méthodes traditionnelles, la biosorption est la technique la plus appropriée. Le succès de cette technique est dû à son efficacité et à la facilité à mettre en œuvre [12]. L'utilisation d'adsorbants respectueux de l'environnement et peu coûteux pour éliminer les colorants de l'eau ou des eaux usées a sollicité l'intérêt de plusieurs chercheurs ces dernières années [13-16], parmi ces adsorbants, on peut citer les argiles.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'utilisation des argiles comme support d'adsorption de composés organiques ou inorganiques [17-20]. La bentonite, autant qu'un minéral argileux est un silicate d'aluminium hydraté, elle est principalement composée de silicium, d'aluminium et d'oxygène [21]. Le composant principal de la bentonite est la montmorillonite, un matériau de silicate stratifié appartenant au groupe des minéraux argileux de la montmorillonite et de la smectite [22,23]. Pour être utilisées en plus des adsorbants, les argiles ont souvent été activées par traitement acide ou thermique. La recherche a également confirmé que les propriétés de surface et la réactivité des minéraux argileux peuvent également être améliorées par l'intercalation de petites espèces organiques ou de polymères [24]. La montmorillonite est l'une des argiles les plus utilisées dans la synthèse de nanocomposites argile/polymère. En effet, il est très abondant et possède des propriétés très intéressantes telles que sa grande surface spécifique et une excellente réactivité lors de la modification. Cela lui donne la possibilité d'intercalation et d'exfoliation par des polymères dans l'espace interfoliaire [25]. La montmorillonite présente plusieurs avantages pour son utilisation comme support, notamment



Introduction

son absence de toxicité, sa réactivité chimique et son hydrophilie, permettant une fixation facile des biomolécules [26-28].

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la modification et l'utilisation de la bentonite de M'zila comme support adsorbant d'un colorant cationique largement utilisés dans l'industrie textile qui est le bleu triacryl. La bentonite de M'zila à été modifiée par Le diméthylsulfoxyde et le poly para-hydroxy benzoïque acide Les matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), l'analyse FTIR, L'adsorption a été étudiée par le billet de l'optimisation de certains paramètres tels que les effets de la concentration du biosorbant, du temps de contact, de la concentration initiale et de la température. Notre travail se subdivise en deux chapitres. Le premier chapitre est consacré aux matériels et méthodes utilisés. Il présente les procédés de purification et modification de la bentonite de M'Zila pour l'élimination du bleu triacryl et les techniques utilisées pour caractériser nos matériaux. Le deuxième chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

Introduction

References

- [1] S. Gamoudi, E. Srasra, Green synthesis and characterization of colored Tunisian clays: Cosmetic applications, *Appl. Clay. Sci.* 165(2018) 17-21.
- [2] L. K. Akinola, A.M. Umar, Adsorption of crystal violet onto adsorbents derived from agricultural wastes: kinetic and equilibrium studies. *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* 19 (2015) 279–288.
- [3] M. Iqbal, M. Abbas, J. Nisar, A. Nazir, Bioassays based on higher plants as excellent dosimeters for ecotoxicity monitoring: a review, *Chem. Int.* 5 (2019) 1–80.
- [4] M.A. Tahir, M. Iqbal, *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: a review, *Sci. Total Environ.* 626 (2018) 1295–1309.
- [5] M. Iqbal, *Vicia faba* bioassay for environmental toxicity monitoring: a review, *Chemosphere* 144 (2016) 785–802.
- [6] U.H. Siddiqua, S. Ali, M. Iqbal, T. Hussain, Relationship between structures and dyeing properties of reactive dyes for cotton dyeing, *J. Mol. Liq.* 241 (2017) 839–844.
- [7] R.Han, D.Ding, Y. Xu, W. Zou, Y.Wang, Y. Li, L. Zou, Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 2938–2946.
- [8] F. Deniz, S. D. Saygideger, Removal of a hazardous azo dye (basic red 46) from aqueous solution by princess tree leaf, *Desalin.* 268 (2011) 6–11.
- [9] A. Kausar, R. Shahzad, J. Iqbal, N Muhammad, S. M. Ibrahim , M. Iqbal. Development of new organic-inorganic, hybrid bionanocomposite from cellulose and clay for enhanced removal of Drimarine YellowHF-3GL dye . *Int. J. Biol. Macromol.* 149 (2020) 1059-1071.
- [10] Z.M. Şenol, Ü.D. Gül and S. Şimşek, Assessment of Pb 2+ removal capacity of lichen (*Evernia prunastri*): application of adsorption kinetic, isotherm models, and thermodynamics, *Environ. Sci. Pollut. R.* 26(2019) 27002.

Introduction

- [11] N.A. Salvi and S. Chattopadhyay, Biosorption of Azo dyes by spent *Rhizopus arrhizus* biomass, *Appl. Water. Sci.* 7 (2017) 3041.
- [12] S. Lellou, S. Kadi, Laid Guemou, J Schott and Hadj Benhebal, Study of methylene blue adsorption by modified kaolinite by dimethyl sulfoxide, *Ecol Chem Eng S.*,27(2) (2020) 225-239.
- [13] Z. Shamsollahi, A. Partovinia, Recent advances on pollutants removal by rice husk as a biobased adsorbent: a critical review. *J. Environ. Manag.* 246 (2019) 314-323.
- [14] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu, 2019. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review, *Environ. Pollut.* 252 (2019) 352-365.
- [15] S. Afroze, T. K.Sen, A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents. *Water, Air, Soil Pollut.* 229 (2018) 225.
- [16] I. Anastopoulos, A. Bhatnagar, B. H. Hameed, B, Y.S. Ok, M. Omirou, A review on waste derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater. *J. Mol. Liq.* 240 (2017) 179-188.
- [17] N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide, *Compos.Interfaces*, 22 (2015) 403–417.
- [18] J. Fu, Y.-J. Chen, J.-Y. Ju, Q.-S. Li, S.-Q. An, H.-L. Zhu, Treating dye wastewater of reactive brilliant red K-2BP by cetyltrimethylammonium chloride-modified bentonite with polyacrylamide flocculant, *Pol. J. Stud. Environ.*, 20 (2011) 61–66.
- [19] D.L. Guerra, C. Airoidi, Anchored thiol smectite clay—kinetic and thermodynamic studies of divalent copper and cobalt adsorption, *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) 2507–2515.
- [20] A.M. Awwad, M.W. Amer, M.M. Al-Aqarbeh, TiO₂-kaolinite nanocomposite prepared from the Jordanian Kaolin clay: adsorption and thermodynamics of Pb(II) and Cd(II) ions in aqueous solution, *Chem. Int.*, 6 (2020) 168–178.
- [21] E.C. Jennifer, O.P. Ifedi, Modification of natural bentonite clay using cetyl trimethylammonium bromide and its adsorption capability of some petrochemical wastes, *Chem. Int.*, 5 (2019) 269–273.

Introduction

- [22] J. da Silva Favero, V. dos Santos, V. Weiss-Angeli, L.B. Gomes, D.G. Veras, N. Dani, A.S. Mexias, C.P. Bergmann, Evaluation and characterization of Melo Bentonite clay for cosmetic applications, *Appl. Clay Sci.*, 175 (2019) 40–46.
- [23] D. Kurnosov, A. Burakov, I. Burakova, Development of a bentonite clay/carbon nanotubes composite for liquid-phase adsorption, *Mater. Today Proc.*, 11 (2019) 398–403.
- [24] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Chapter 7 – Modified Clays and Clay Minerals, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Eds., *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 393–422.
- [25] R.B. Valapa, S. Loganathan, G. Pugazhenthii, S. Thomas, T.O. Varghese, Chapter 2 – An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites, K. Jlassi, M.M. Chehimi, S. Thomas, Eds., *Clay-Polymer Nanocomposites*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2017, pp. 29–81.
- [26] L. Nikolic, I. Ristic, S. Stojiljkovic, Z. Vukovic, D. Stojiljkovic, V. Nikolic, J. Budinski-Simendic, The influence of montmorillonite modification on the properties of composite material based on poly(methacrylic acid), *J. Compos. Mater.*, 46 (2011) 921–928.
- [27] N. Ozturk, A. Tabak, S. Akgol, A. Denizli, Newly synthesized montmorillonite–histidine (Bent–Hist) microcomposite affinity sorbents for IgG adsorption, *Colloids Surf., A*, 301 (2007) 490.
- [28] C.H. Zhou, D.S. Tong, W.H. Yu, Chapter 7 – Smectite Nanomaterials: Preparation, Properties, and Functional Applications, A.Q. Wang, W.B. Wang, Eds., *Nanomaterials from Clay Minerals A New Approach to Green Functional Materials: A Volume in Micro and Nano Technologies*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2019, pp. 335–364.

A decorative border with repeating floral motifs surrounds the page. The top and bottom edges feature larger, more intricate floral designs at the corners.

Chapitre I :

**matériels et
méthodes**

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 purifiée (B) et modifiée (BDP).

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.
- Isothermes d'adsorption de bleu triacryl par B et BDP.
- Détermination des grandeurs thermodynamique.

I.1 Date et lieu de travail

Notre travail a été réalisé au niveau des laboratoires de chimie de la faculté des sciences de la matière et d'écologie animale 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 05-03-2021 au 06-05-2021

I.2 Produits et matériels utilisés**I.2.1 Produits chimiques**

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont :

- Eau distillée
- Bleu triacryl
- Argile « Bentonite »
- Parahydroxybenzoïque acide (PHBA)
- Acide chlorhydrique (HCL 0.1N)
- Nitrate d'argent (AgNO_3)
- Formaldéhyde (CH_2O) 37%
- Amoniac (NH_4OH) 34%
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Diméthylsulfoxyde (DMSO)

I.2.2 Les dispositifs expérimentaux

- Epruvette graduée
- La balance analytique
- Verre de montre
- Spatule
- Seringue
- Bécher
- Cristalliseur
- Etuve
- Barreau magnétique
- Agitateur
- Entonnoir
- Fiole jaugée
- Centrifugeuse
- Papier filtre
- Tamis
- pH-mètre

I.2.3 L'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 Boughrara) 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 [1].

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 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 [2].

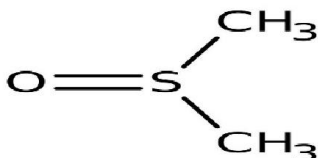


Figure 1: Bentonite de M'Zila

I.2.4 Diméthylsulfoxyde (DMSO)

Le DMSO ou diméthylsulfoxyde ou méthylsulfoxyde est un solvant organique utilisé en chimie ou biologie, notamment comme agent protecteur lors de la congélation de cellules ou tissus. C'est un liquide dense et incolore. Il est totalement miscible dans l'eau et est moyennement inflammable. Le DMSO est un produit pouvant être nocif et qui requiert des procédures spéciales pour une manipulation et une disposition sécuritaire. Les propriétés de ce solvant sont consignées dans le tableau ci-dessous

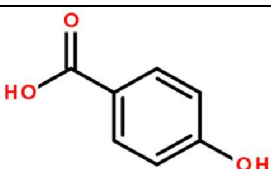
Tableau 1 : Le Diméthylsulfoxyde

Nom	Formule brute	Masse molaire	Représentation
Diméthylsulfoxyde DMSO	C_2H_6OS	78.133 g/mol	

I.2.5. Le para hydroxy benzoïque Acide :

L'acide- para-hydroxy benzoïque est un composé organique aromatique, constitué d'un cycle benzénique substitué par un groupe carboxyle (acide benzoïque) et un groupe hydroxyle (phénol).

Tableau 2 : Le para-hydroxy benzoïque acide

Nom	Formule moléculaire	Autre nom	Représentation
4-hydroxybenzoïque acide	$C_7H_6O_3$	acide p-hydroxybenzoïque PHBA	

I.2.6. Le bleu de triacryl :

Le bleu de triacryl est un colorant cationique [3] le plus couramment utilisé dans les industries textiles en raison de son faible coût, de sa stabilité et de sa variété de couleurs, de plus, il est biologiquement non dégradables en raison de sa structure aromatique [4].

Tableau 3. Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu triacryl [5.6.7].

Dénomination	Bleu triacryl Bleu basique 41 11105 (IC)
Appellation chimique	2-[N-ethyl-4-[(6-methoxy-3-methyl-1,3-benzothiazol-3-ium-2-yl) diazenyl]anilino] ethanol
Famille	Colorant basique
Structure	
Formule brute	$C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$
Masse molaire (g/mol)	482.57
Solubilité dans l'eau	Oui
Pureté(%)	> 98%
pH	9
λ_{max} (nm)	600

I.3 Protocole expérimental

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

I. 4 Préparation de l'adsorbant

I. 4.1 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 :

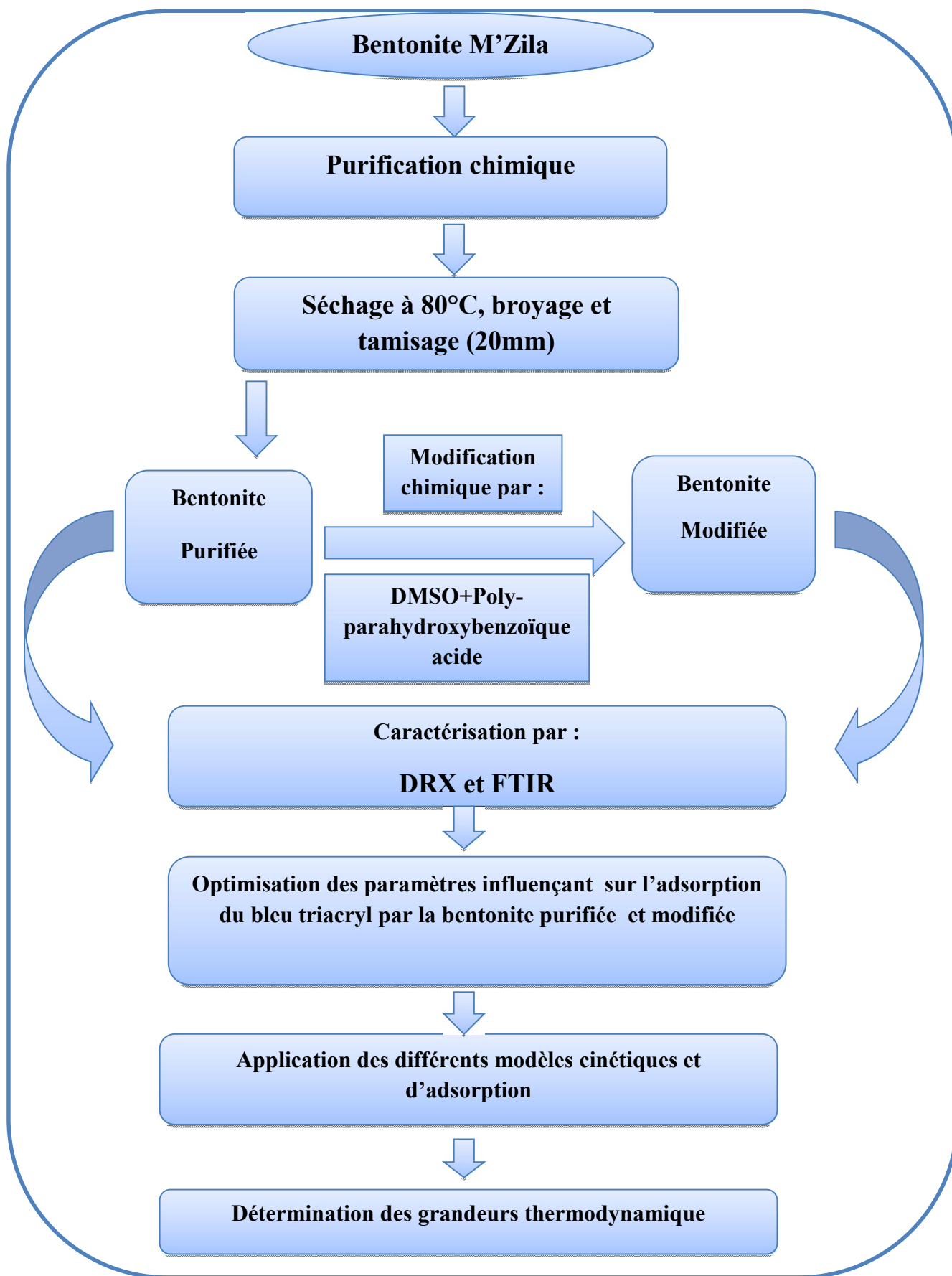


Figure.2 : Protocole expérimental

I.4.1.1 Sédimentation :

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant entre la taille des particules et leur vitesse de chute dans un liquide donné, et qui permet l'élimination des matières solubles dans l'eau.

10 g d'argile sont dispersés dans 500ml d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 15 min à température ambiante. Après décantation 24 heures, la partie surnageant est filtrée puis séchée à 80°C. Le produit obtenu est broyé au mortier.

I.4.1.2 Décarbonatation du minéral :

10g d'argile en poudre est attaquée 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.

I.4.1.3 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.5.Modification de la bentonite**I.5.1 La modification de l'argile par le DMSO**

Pour modifier la bentonite par le DMSO, on a procédé de la manière suivante [8] :

- | | |
|--|---|
| a. | O |
| n prend 5.4 de l'argile purifiée avec 54 ml de DMSO. | |
| b. | A |
| gitation pendant 80 heures à température ambiante. | |
| c. | C |
| entrifugation pendant 10 min (4500 tours/min). | |
| d. | S |
| échage à 60°C pendant 24 heures, broyage et tamisage à 250 µm. | |

I.5.2 La modification de la bentonite avec le PHBA (nanocomposite) [9]

Pour modifier la bentonite par le PHBA nous avons procédé comme suit :

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant (montage de flux) on introduit 27.6g d'argile modifiée par DMSO avec 0.1 moles de p-hydroxybenzoïque acide et 0.15 moles de formaldéhyde 37% et 70 ml d'eau distillée. Le mélange est chauffé à 90°C pendant 10min. A l'acide d'une ampoule on ajoute 7g de NH₄OH 34%, l'ensemble est laissé sous agitation pendant 3H.

Après filtration, le filtrat est lavé plusieurs fois avec de l'eau froide et puis une seconde fois avec l'eau chaude pour éliminer les traces de p-hydroxybenzoïque acide. Le complexe est séché à 70°C puis broyée et tamisée.

I.6 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.6.1 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 3) [10]. 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 :

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

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 interréticulaires de la famille de plans (hkl) qui diffractent ces rayons, on peut calculer les distances interfoliaires d_{001} et les plans hkl correspondants.

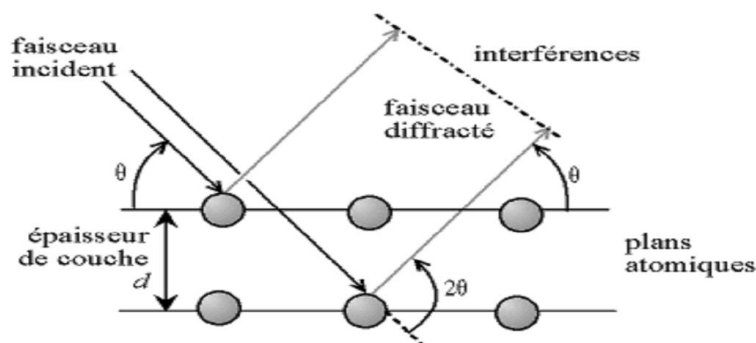


Figure. 3 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.

I.6.2 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 [11,12]. 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 [13].

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.6.3 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.6.3 .1 Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C (Figure.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 [14].

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 :

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

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent 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.

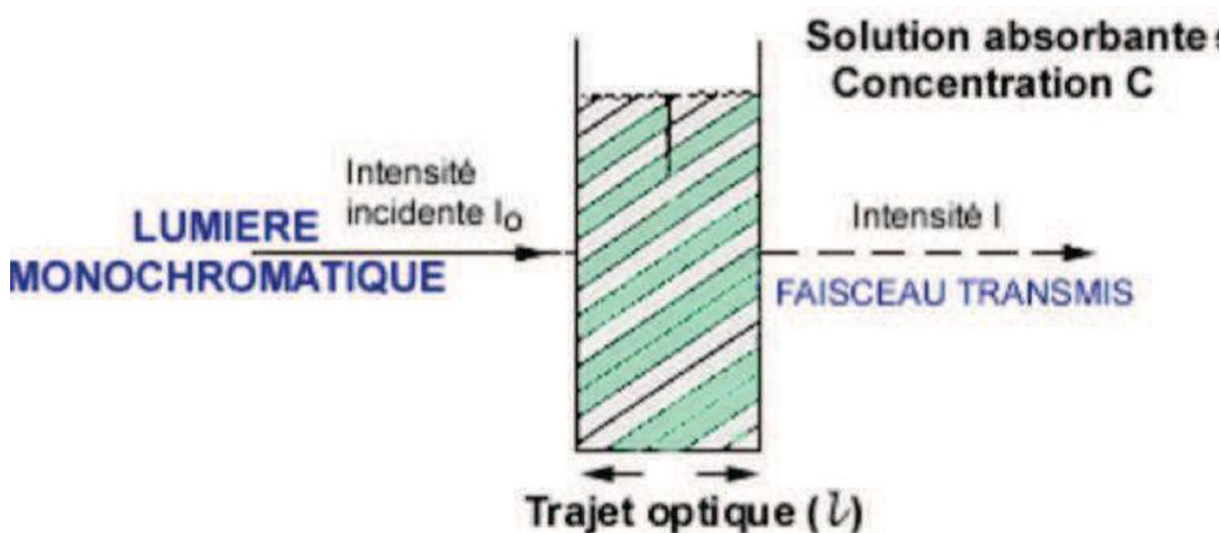


Figure 4 : Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible.

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.7 Adsorption du bleu triacryl (BT)

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

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

Ou :

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

C_i : la concentration initiale(mg/l)

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l)

V : le volume(ml)

m : la 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 purifiée et modifiée, nous avons procédé comme suit:

- En premier lieu, détermination de la longueur d'onde spécifique du BT ainsi sa courbe d'étalonnage.
- En second lieu, optimisation des paramètres influençant sur l'adsorption bleu triacryl par la bentonite purifiée(B) et modifiée(BDP).

I.7.1 Détermination de la longueur d'onde spécifique du BT :

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 540 à 640 nm. La longueur d'onde spécifique correspond à l'absorbance maximale.

I.7.2. Courbe d'étalonnage du BT :

Pour tracer la courbe d'étalonnage de BT, on a préparé des solutions de 1, 2,3, 4, 5 et 6 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 680 nm

I.7.3 Optimisation des paramètres influençant sur la l'adsorption du BT

I.7.3.1 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, 160) mg de chaque adsorbant, puis en 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 surnageant sont ensuite analysés par spectroscopie UV-visible.

II.7.3.2 Effet de pH :

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

A fin étudier l'influence du pH sur l'adsorption BT par la bentonite purifiée et modifiée, 20mg d'argile sont dispersés dans 20ml de BT de concentration 40mg/l. Le pH a été étudié dans une gamme allant de 2 à 10 et ajusté par l'ajout de quelques gouttes d'une solution HCl

(0,1N) ou NaOH (0,1N). Le mélange est soumis à une agitation modérée pendant 120 min, à température ambiante de 25°C suivi d'une centrifugation et analyse du surnageant par spectroscopie UV-visible. .

I.7.3.3 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) en ajoute à chaque tube un volume de 20ml de la solution de bleu triacryl à une concentration de 40mg/l. L'ensemble est mis sous une agitation mécanique à 25°C. Les conditions fixées pour cette étude : R(S/L) égal à 1, pH =2. Après filtration, les solutions sont analysées par spectroscopie UV-visible.

I.7.3.4 Effet de la concentration initiale et de la température

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude comparative de l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée, Les isothermes d'adsorption ont été effectués à différentes concentrations (40mg/l jusqu'à 200mg/l) et des températures (25°C, 40°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.

I.8.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, 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.8.1 Modèle du pseudo-premier ordre :

L'équation de pseudo-premier ordre proposée par Lagergren [14], 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.5 donne :

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

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.8.2.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 [15]:

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

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (I.9)$$

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 :

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

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.8.3. 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 [16] :

- 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 externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

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

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

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.9. Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat 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.

I.9.1 Modélisation des Isothermes d'adsorption

I.9.1.1 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 [17].

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 :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K' C_e}{1 + K' C_e} \dots\dots(I.11)$$

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).

➤ **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 [18].

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

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \dots (I.13)$$

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

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

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

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

I.8.1.2. Modèles d'isothermes non linéaires

➤ **Isotherme de Redlich Peterson :**

Le modèle de Redlich Peterson combine les deux modèles précédents (Langmuir et Freundlich), applicable aux systèmes homogènes et hétérogènes [19], est représenté par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_m b C_e / (1 + b C_e^\beta) \quad (I.15)$$

Avec :

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

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

Q_m : Quantité adsorbée maximale (mg/g)

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

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

I.9. Les grandeurs thermodynamiques :

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 :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots (I.16)$$

Et l'équation de Van't Hoff :

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

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 : **$K_d = Q_e / C_e$**

BIBLIOGRAPHIE

- [1] O Bouras, T Chami, M Houari, H Khalaf, JC Bollinger, M Baudu . Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite. *Environ. Technol.*,23 (2002), 405-411.
- [2] F. Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of Pb (II), Cr (III) and Cu (II) onto modified bentonite, *Desalin water Treat.*, 131(2018) 282-290.
- [3] F Kooli , L Yan , R Al-Faze , A Al-Sehimi A, Removal enhancement of basic blue 41 by brick waste from an aqueous solution ; *Arab. J. Chem.*, (2015)334.
- [5] I Humelnicu , A Baiceanu, I Maurusa-Elena, V Dulman ; The Removal of Basic Blue 41 Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Natural Zeolitic Tuff: Kinetics and Thermodynamics, *Process Saf. Environ. Prot.*,1 05 (2017) 274–287
- [6] Yinhua J, Yingying L, Fumei Z, Leiqun G, Liang N, Equilibrium and kinetic studies of C.I. Basic Blue 41 adsorption onto N, F-codoped flower-like TiO₂ microspheres , *Appl. Surf. Sci.*, 273 (2013) 448– 456
- [7] H Shokry, M F Elkady, A H El-Shazly, H S Bamufleh, Formulation of Synthesized Zinc Oxide Nanopowder into Hybrid Beads for Dye Separation., *Nanomater*, (4014)14.
- [8] N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide, *Compos.Interfaces*, 22 (2015) 403–417..
- [9] S. Lellou, S. Kadi, F. Ouadjenia, H. Benhebalc, J. Schott,R Marouf, Synthesis and application of montmorillonite nanocomposites/phenolic resins for the elimination of Basic Blue 41, *Desalin water Treat.*, 218 (2021) 389–400
- [10] J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Edition on Bordas, Paris, 1989, p 614.
- [11] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, Polypropylene metal functionalised POSS nanocomposites: a study by thermogravimetric analysis, *Polym. Degrad. Stab.*91(2006) 1064-1070.
- [12] N.W. Thomas, *The Physics of selecting ball clays*. *Ceramic Forum International/Ber. DKG*, vol. 85, n°3, 2008, p. 29-40.
- [13] C.V.Farmer, *The Infrared spector of Minerals*: Mineralogical Society, Monograph 4, London, 1974.

- [14] D.H. Williams, Fleming I, Spectroscopic method in organic chemistry. 2nd Edition John Wiley, New York, 1973.
- [15] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe (About the theory of so-called adsorption of soluble substances), K. Sven, Vetenskapsakad. Handl., 24 (1898) 1–39.
- [16] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem., 34 (1999) 451–465.
- [17] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 89 (1963) 31–59.
- [18] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc., 40 (1918) 1361–1403.
- [19] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem., 57 (1906) 385–470.
- [20] O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, J. Phys. Chem., 63 (1959) 1024–1024.

A decorative border with repeating floral motifs surrounds the page. The top and bottom edges feature larger, more complex floral designs at the corners, while the sides consist of smaller, repeating star-like patterns.

Chapitre II :

résultats et discussion

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

II.1.1. Analyse par FTIR:

Les spectres FTIR des deux échantillons sont présentés sur la figure 5. 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 3636 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des hydroxyles internes [1]. L'eau interfoliaire est représentée par la bande à 3550 cm^{-1} . La bande à 1630 cm^{-1} est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée [2], tandis que celle à 1116 cm^{-1} est due au mode stretching de Si-O apical. Les bandes entre 1000 et 400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Si-O-Si, Al-OH et OH. Les bandes observées à 2899 et 2337 cm^{-1} sont dues à la présence de calcite et de quartz, respectivement [3]. La présence de ces deux minéraux a aussi été mise en évidence par diffraction des rayons X. Ce résultat n'est pas étonnant, étant donné que la majorité des argiles contiennent du quartz à l'état de traces [3].

Lorsque bentonite est modifiée avec DMSO, des changements significatifs se produisent dans les spectres vibratoires. La réaction d'intercalation détruit la liaison hydrogène inhérente du matériau de départ et souligne de nouvelles liaisons, ce qui modifie l'intensité et l'emplacement des bandes caractéristiques des groupes hydroxyle de la surface interne. Sur la base de la disparition de la bande à 3688 cm^{-1} et l'apparition de quatre bandes à $3904, 3852, 3794$ et 3658 cm^{-1} . Nous pouvons affirmer que $(\text{CH}_3)\text{SO}$ interagit avec les hydroxyles de la surface interne de l'argile, à travers de nouvelles liaisons hydrogène avec les groupes S = O. Comme prévu, la bande à 3626 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 3552 cm^{-1} est également la conséquence de la formation de la liaison hydrogène entre l'hydrogène de l'eau et les paires d'électrons isolés sur l'atome de soufre dans le DMSO [4]. La bande forte à 1003 cm^{-1} est due à des étirements S = O. [5]

La bentonite modifiée présente également de nouvelles bandes dans le domaine de 1685 à 1165 cm^{-1} . sont attribuées aux vibrations d'élongation aromatique de la liaison C=C. La bande 1268 cm^{-1} est affiliée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-C-O [6]. La bande observée à 1167 cm^{-1} est attribuée à la fois aux vibrations d'élongation de la liaison C-O du cycle aromatique et de l'acide carboxylique. La bande à 1685 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation de la liaison C=O de l'acide carboxylique. La bande 1387 cm^{-1} est octroyé aux vibrations C-OH.

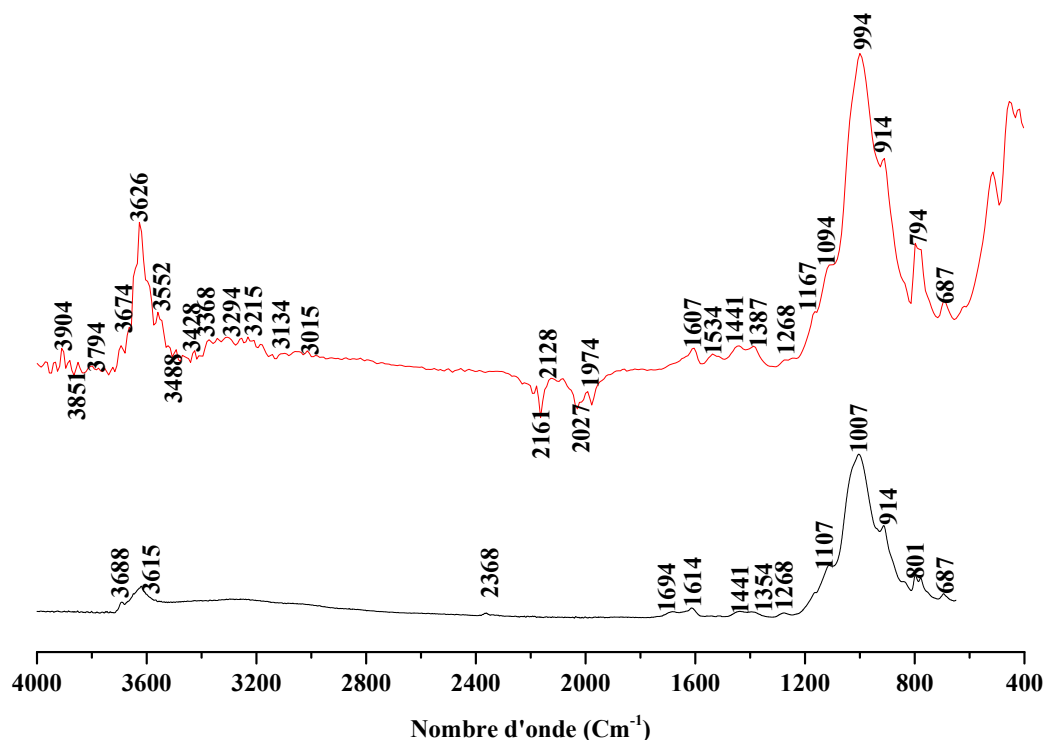


Figure 5: Spectres FTIR de la bentonite purifiée et traitée chimiquement

II.1.2. Analyse par diffraction des rayons X

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

Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la figure 6. Le spectre DRX du matériau de départ (figure 6 (1)), B, montre une intensité importante à $2\theta = 5,887^\circ$, qui correspond à la distance interarticulaire du plan (001) qui est égale à 15 \AA caractéristique de montmorillonite [5]. D'autres pics relatifs à la kaolinite sont observés à 2θ égal à $12,33$, $19,803$ et à $23,094^\circ$ qui correspondent aux plans réticulaires (011), (020) et (0-21) respectivement. Les pics remarquables à 2θ égale à $20,827$ et $26,594^\circ$ sont caractéristiques du quartz.

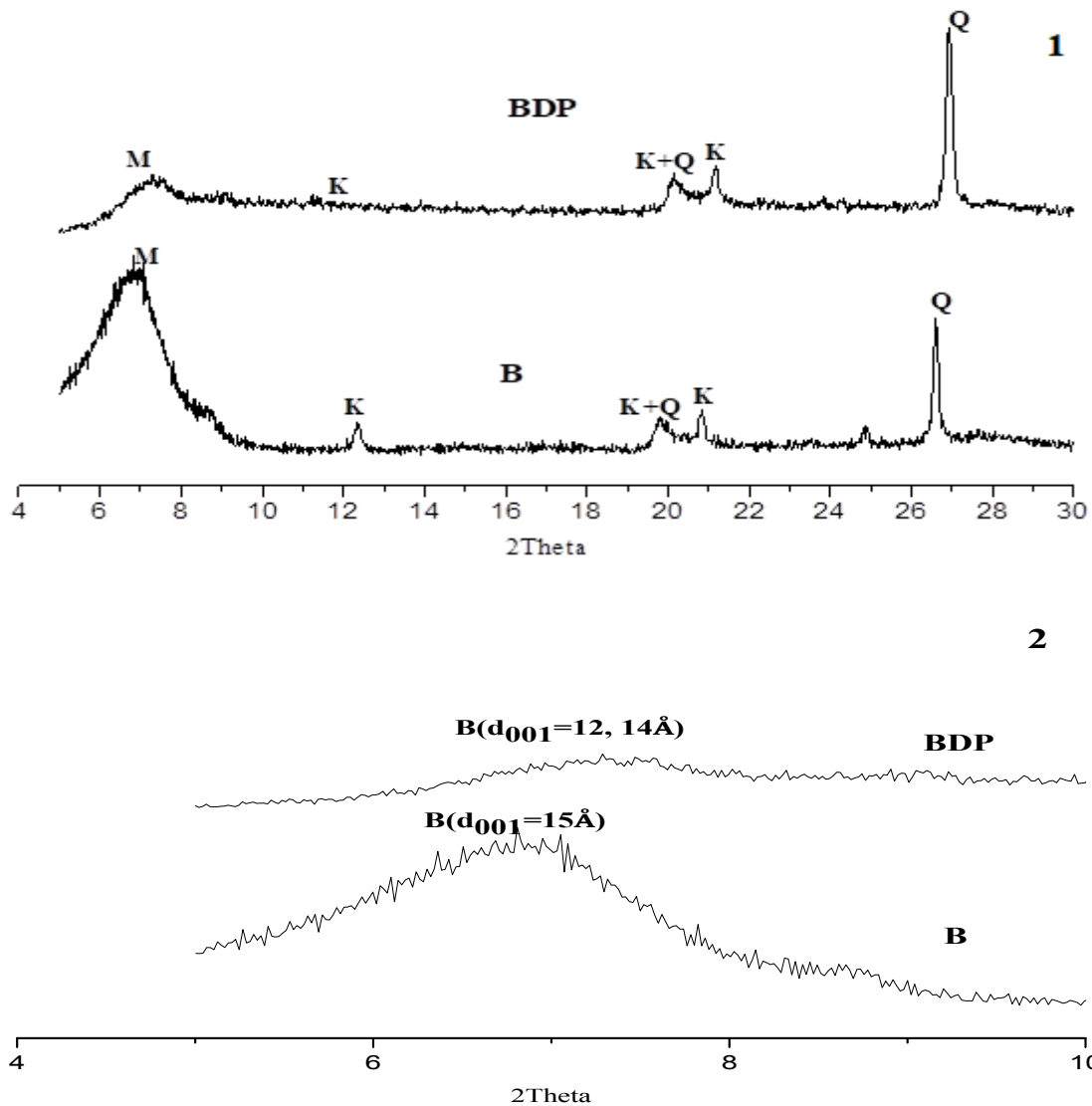


Figure 6 : Spectre DRX de la bentonite purifiée et modifiée

Pour la bentonite modifiée par le poly p-hydroxybenzoïque acide (Figure6(2)), on remarque que ce polymère a provoqué des changements considérables au sein de la montmorillonite. On observe une diminution de l'intensité, un élargissement du pic caractéristique de la bentonite et diminution de la distance basale de 15\AA à $12,14\text{\AA}$. Ceci révèle une structure mal organisée et une amorphisation progressive de la structure, due vraisemblablement à l'insertion et à la polymérisation du monomère in situ de l'espace interfoliaire de la montmorillonite [7-9]. On peut suggérer qu'il y a exfoliation partiellement de l'argile.

II.1.3 Point de charge zéro

La figure 7 représente l'évolution du $pH_i - pH_f$ en fonction du pH_i de la bentonite purifiée et modifiée. Le point d'intersection du graphe avec l'abscisse des x, représente le point de charge zéro (pH_{PZC}) ou pH de neutralité de la charge. Connue aussi sous le nom le point isoélectrique (I.E.P). C'est le point où le potentiel de surface s'annule. La charge de surface du solide est alors globalement neutralisée.

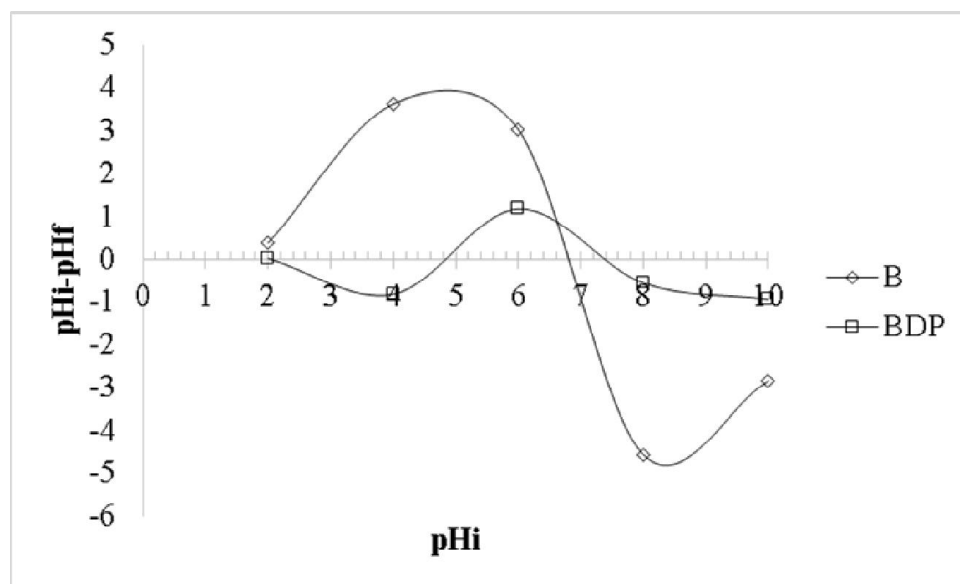


Figure 7 : Détermination du point charge zéro de la bentonite purifiée (B) et modifiée(BDP).

D'après la figure 7, la bentonite de M'Zila a un point de charge zéro égale à 6,8. Pour la bentonite modifiée, le point isoélectrique est remarqué à $pH=4,8$. Ce qui montre que les modifications par DMSO et le poly p hydroxy benzoïque acide ont provoqué des grands changements au sein de notre argile.

Les surfaces des bentonites sont chargées positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à pH_{pzc} ; alors qu'elles sont chargées négative lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} [10]. La raison de la génération de la charge de surface négative peut être attribuée comme suit: la surface du la bentonite, abondante en Si – OH et Al – OH; qui peut être ionisé de la manière suivante :



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

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

Afin de déterminer la longueur spécifique du bleu triacryl, une solution (10g/l) du bleu triacryl a été soumise à un balayage entre 540 nm et 640nm. La figure 8, montre l'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde. Cette figure présente un maximum qui se situe à 580 nm. $\lambda_{sp}=580\text{nm}$.

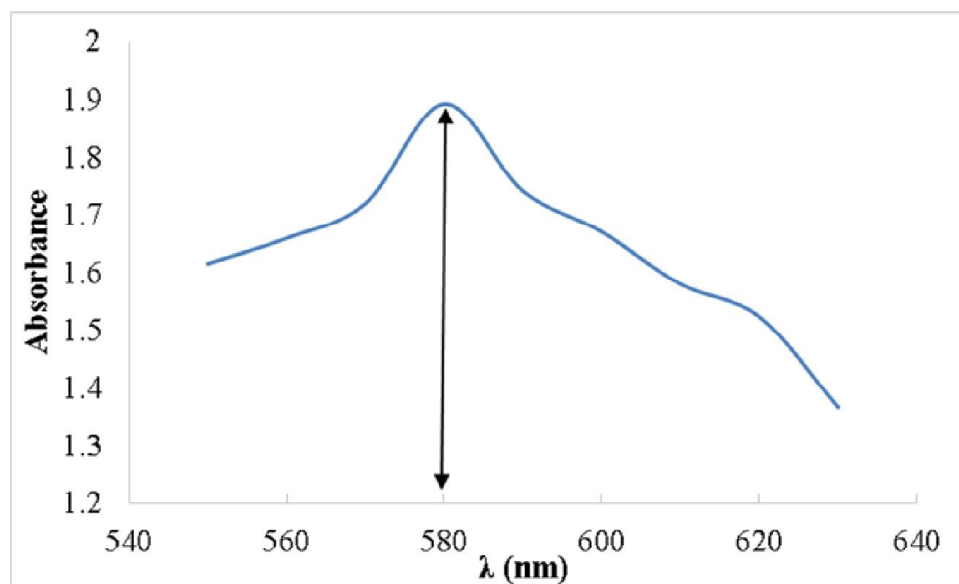


Figure 8: l'évolution de l'absorbance du bleu triacryl en fonction de la longueur d'onde

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 9

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 $R^2= 0,9563$ et cela suivant l'équation ci-dessous :

$$Y= 0,0216 X$$

Où :

Y : Absorbance à $\lambda=294$ nm.

X : Concentration BT en mg/l.

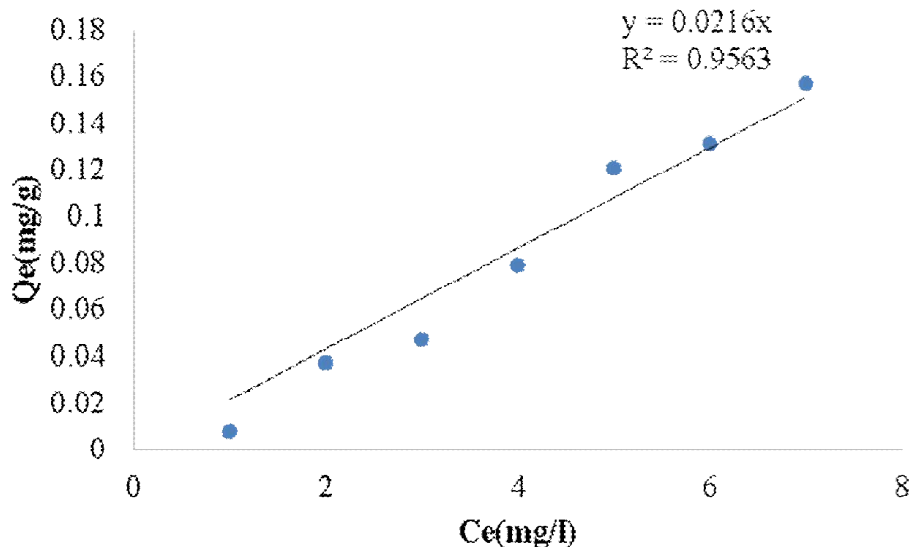


Figure 9: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du BT

II.2.3. Rapport solide-liquide :

La figure 10, reflète l'évolution de la quantité du BT adsorbée à l'équilibre, Q_e , exprimé en (mg) du bleu triacryl par (g) d'argile) en fonction de la concentration d'argile en g/l.

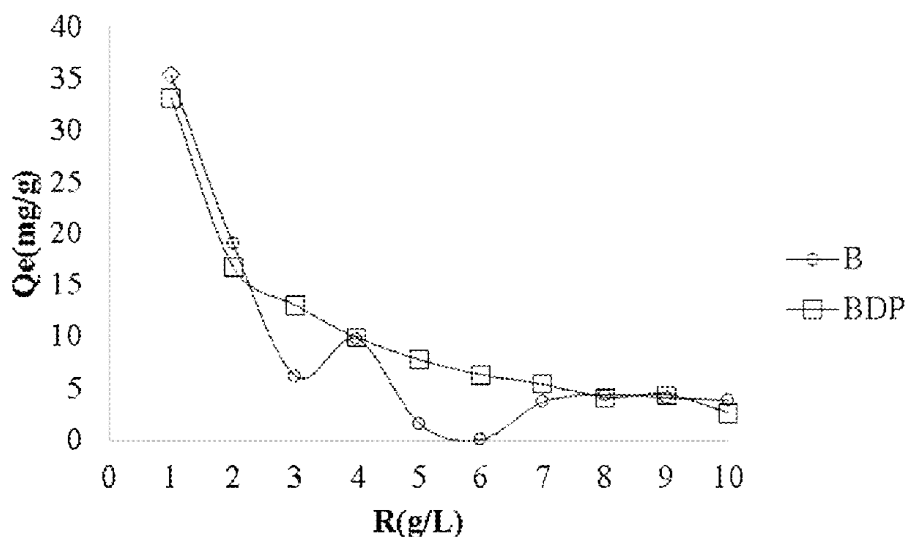


Figure 10 : L'influence du rapport S/L sur l'adsorption du BT par la bentonite purifiée et modifiée

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

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 l'ensemble des échantillons. La meilleure quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e , est observée pour un rapport égal à 1. Ceci peut être expliqué par les hypothèses suivantes :

1- Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de polluant est faible, les molécules du bleu triacryl peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement;

2- Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant [10].

III.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'adsorbat en solution, ainsi que les propriétés de la surface de l'adsorbant [11].

Nous avons examiné l'influence du pH pour des valeurs comprises entre 2 et 10. Pour cela, 20 mg d'adsorbant sont introduits dans 20 ml de solution du BT à une concentration initiale égale à 40 mg/l. La (figure 11) met évidence l'évolution de la quantité du BT adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) en fonction du pH par B et BDP.

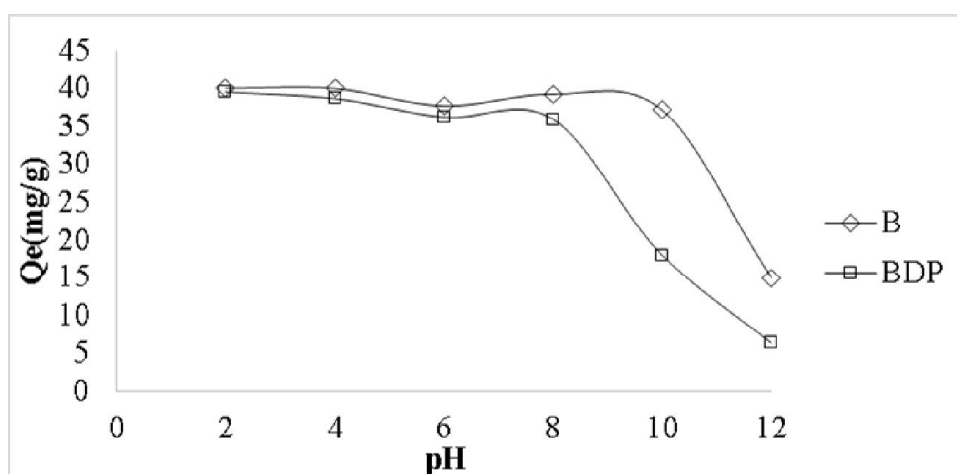


Figure 11 : Effet du pH sur l'adsorption du BT par BP et BDP

Conditions ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 40 \text{ mg/l}$, $R \text{ s/l}=1$).

Comme le montre la figure 11, la capacité d'adsorption de BT n'est pas influencée par l'élévation du pH dans la gamme de pH de 2 à 8 et cela pour les deux matériaux. Au-delà de pH égale à 8, ça diminue. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à pH inférieur à pH_{PZC} , la bentonite purifiée et modifiée sont positivement chargées. Par conséquent, il a une répulsion électrostatique entre les deux matériaux et les groupes cationiques du colorant. Mais en plus de cela, il a un effet concurrentiel entre les ions H^+ et les groupements cationiques du colorant. Cette dernière est plus importante que la répulsion électrostatique, ce qui expliquera la forte adsorption de ce colorant dans cette gamme de pH [12,13]. A des valeurs de pH supérieures à 6,8 ($pH > pH_{PZC}$), les surfaces de la bentonite purifiée et modifiée sont chargées négativement.

Normalement, il y aura une forte adsorption de ce colorant dans cet intervalle de pH. Cependant, c'est le contraire qui s'est produit. Dans cette gamme de pH, les molécules du colorant deviennent neutres ce qui réduira la quantité de BT adsorbée [14].

Des comportements de pH similaires ont été observés lors de l'adsorption de colorants cationiques par différents matériaux [15–17].

II.2.5 Temps de contact :

Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est d'une importance significative pour une application pratique dans le procédé de traitement des eaux usées. L'évolution de la quantité du BT adsorbée, par la bentonite purifiée et modifiée, en fonction du temps d'agitation sont représentées sur les figures 12 et cela à différentes concentrations initiales de ce polluant.

D'après le cheminement de la courbe, on observe une augmentation rapide de la quantité adsorbée du bleu triacryl dans les trente premières minutes et cela l'ensemble des matériaux. Au-delà la variation n'est plus significative. Le temps d'équilibre est de 60 minutes pour l'ensemble des échantillons. Des résultats similaires ont été trouvés par K. Farizadeh et al. Lors de l'adsorption du bleu triacryl par des particules de fibre de coco [18].

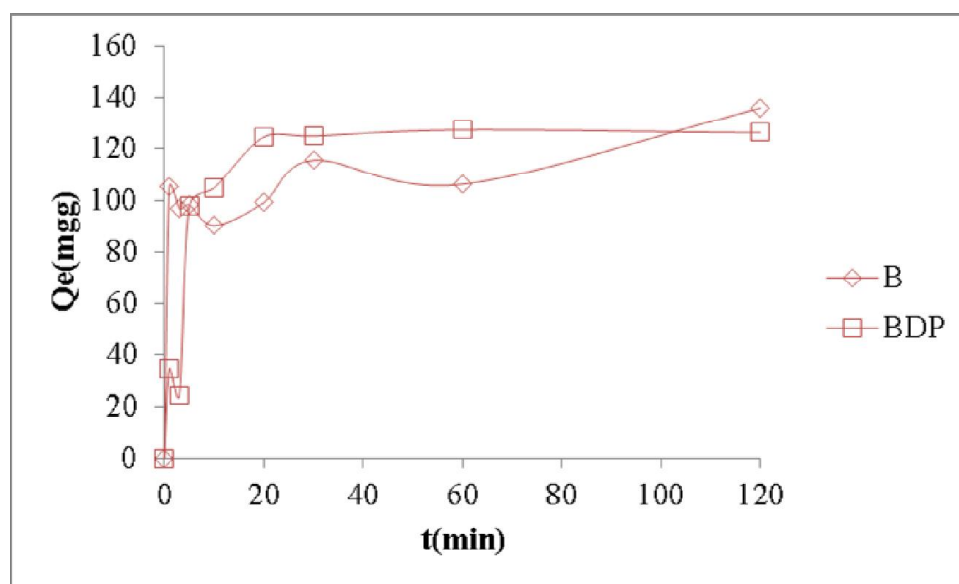


Figure 12 : L'effet du pH de contact sur la fixation du BT par B et BDP

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

II.2.6. Etude cinétiques :

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique...), nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux. Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature sont appliqués, dans le but de décrire le phénomène de transport de l'adsorbant dans les pores de l'adsorbant.

Trois modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption : le pseudo-premier-ordre, le pseudo-second-ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire et cela pour une concentration initiale égale à 150mg/l du BT par B et BDP. La conformité entre les résultats expérimentaux et le modèle appliqué est exprimée en fonction du facteur de corrélation empirique R^2 et l'erreur relative moyenne. Un facteur de corrélation relativement élevé (proche de l'unité) et une l'erreur relative moyenne faible indiquent que le modèle décrit bien les résultats empiriques.

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 pour B et BDP (figure 13).

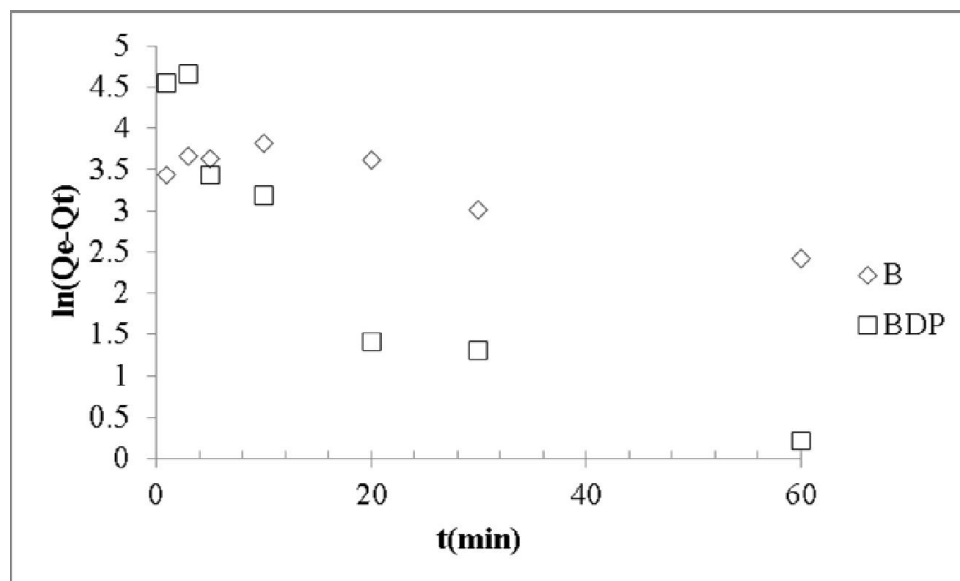


Figure 13 : Application du modèle de pseudo – ordre 1 à l’adsorption du bleu triacryl par B et BDP

Les paramètres du modèle pseudo-premier ordre pour la bentonite purifiée (B) et modifiée (BDP) sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 4: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre.

Adsorbant	$Q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	K_1 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	ERM%
B	136,02	42,98	0,048	0,818	87,129
BDP	128,70	57,08	0,171	0,826	51,211

Les valeurs consignées sur les tableaux confirment la non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, $Q_{e\text{ exp}}$, et calculées, $Q_{e\text{ cal}}$. En plus les coefficients de détermination sont très faibles et l’erreur relative moyenne élevée.

II.2.6.2. Modèle de pseudo-second ordre :

Les paramètres de linéarisation du modèle de pseudo second-ordre figurent dans le tableau 5 et sur la figure 14

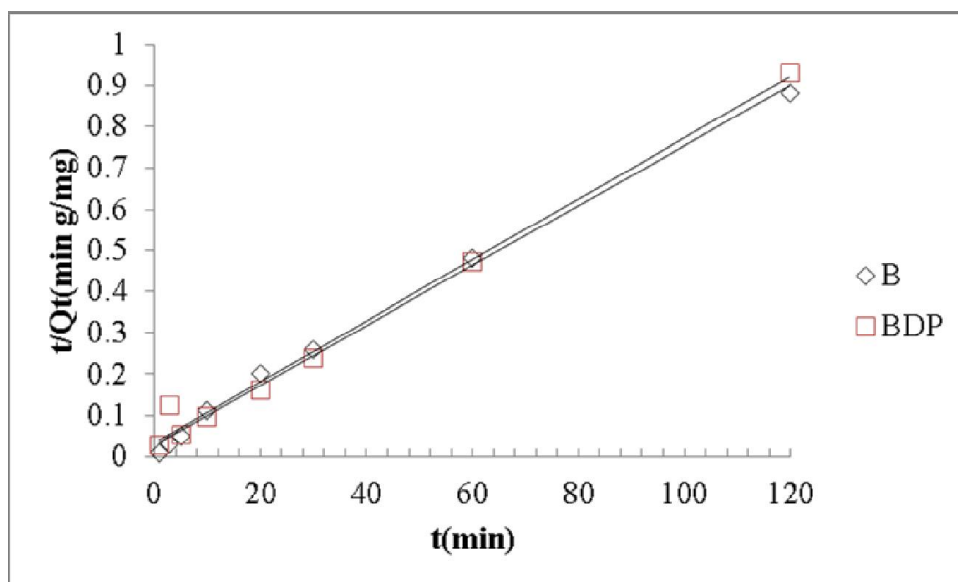


Figure 14 : Application du modèle de pseudo second - ordre à l’adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée (B) et modifiée(BDP).

Tableau 5 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre à l’adsorption BT par B et BDP

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre					
	$Q_{exp}(mg/g)$	$Q_{ecal}(mg/g)$	$h(mg/g.min)$	$K_2(g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	R^2	ERM%
B	136,02	136,98	36,764	0,002	0,995	20,633
BDP	128,70	135,13	63,694	0.004	0,999	12,758

Les résultats montrent que l’adsorption du bleu triacryl suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , tendent vers 1 et une erreur relative très faible. 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 BDP adsorbe très rapidement le BT. Le modèle de diffusion intraparticulaire a été appliqué avec succès dans l’adsorption du bleu triacryl par la bentonite de M’Zila modifiée par le poly p hydroxy benzoïque acide [11].

II.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption bleu triacryl par la bentonite modifiée et purifiée sont représentés sur la figure 15 et dans le tableau 6.

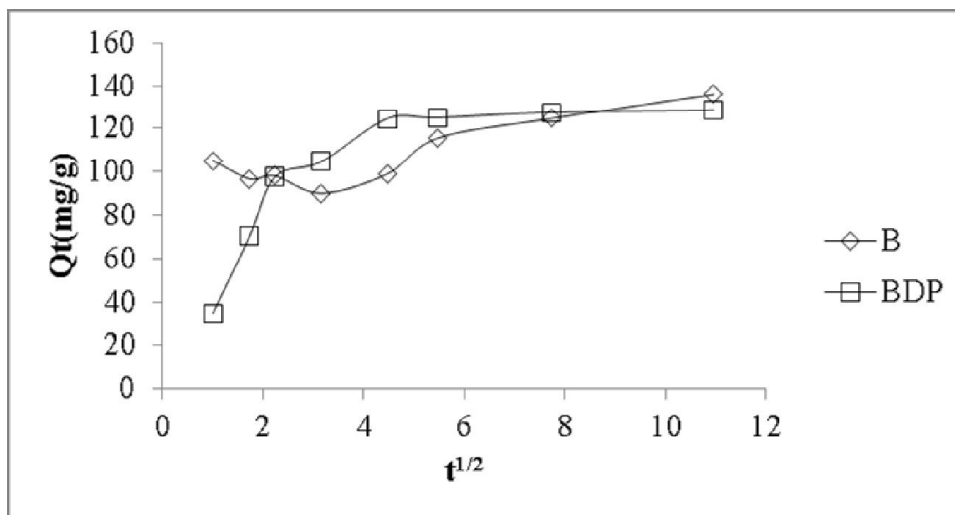


Figure 15 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption BT par B et BDP

Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau II.3 sont égaux à 1 avec une erreur relative moyenne faible. 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 6 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption BT par B et BDP

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire				
	$Q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	k_{id} (mg/g) $\text{min}^{1/2}$	l (mg/g)	R^2	ERM%
B	39,75	16,398	25,74	1	22,12
BDP	39,82	12,261	68,65	0,976	25,37

Une légère diminution de la valeur k_{id} de BDP comparativement à B. 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'instar de la diffusion externe, d'autres mécanismes, tels que l'échange d'ions, pourrait intervenir.

Le modèle de diffusion intraparticulaire a été appliqué avec succès dans l'adsorption du bleu triacryl par de la silice nanoporeuse [19]

II.3. Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption du bleu triacryl à 25°C, 40°C et 55°C, par la bentonite purifiée et modifiée sont représentées sur les figures 16 et 17 respectivement. En coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) en fonction de la quantité de BT restante 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 la bentonite purifiée. Ces résultats montrent que l'adsorption est exothermique. Par contre pour la bentonite modifiée, on remarque un changement de comportement de l'argile vis-à-vis la rétention du bleu triacryl. Effectivement, on remarque une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente. Ces résultats montrent que l'adsorption est endothermique pour la bentonite modifiée ce qui prouve que la double modification par DMSO et le para hydroxyle benzoïque ont causé des changements considérables dans l'argile.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [20] en 4 principales classes, pour les solutés à solubilité limitée. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L.

Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

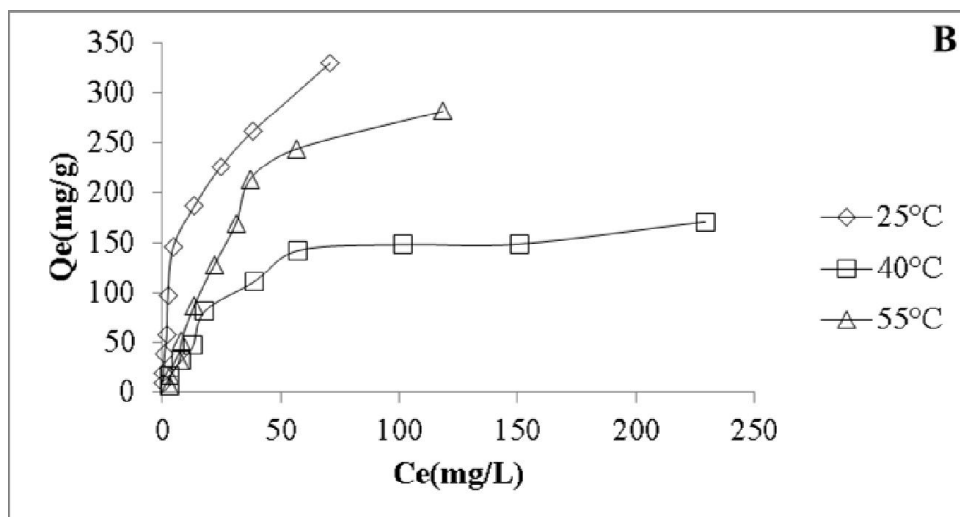


Figure 16: Isothermes d'adsorption du BT par la bentonite purifiée

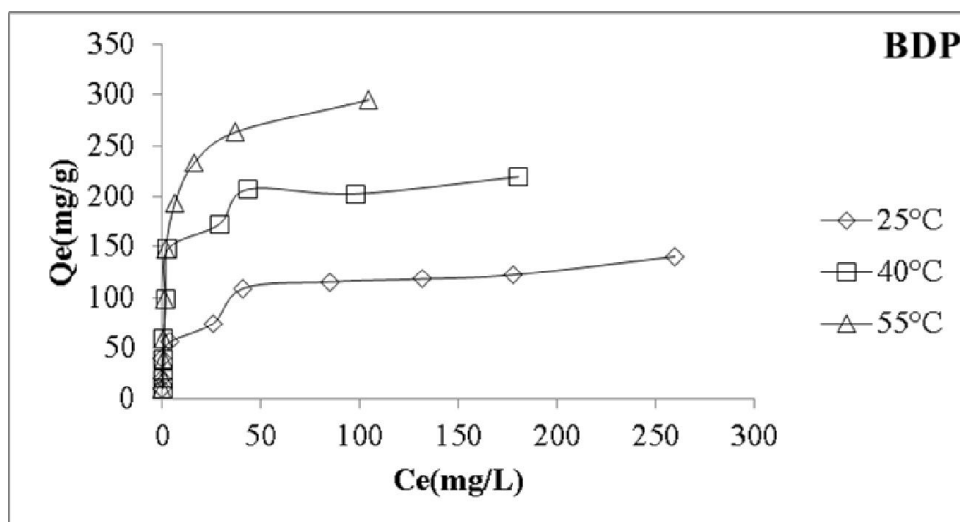


Figure 17: Isothermes d'adsorption du BT par la bentonite purifiée et modifiée

II.4. Description des isothermes d'adsorption :

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous commencerons par examiner ces trois modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales. Nous allons aussi recourir à l'équation de Redlich Peterson qui est un modèle mathématique à trois paramètres qui

prennent en considération les propriétés de surface du matériau. Ces paramètres sont ajustés par régression non linéaire.

II.4.1. Les modèles d'adsorption

II.4.1.1. Modèle du Freundlich

La relation de 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 7 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par B et BDP

Echantillon	T (°C)	K_F	n	R^2	E.R.M
B	25	37,118	1,705	0,929	25,030
	40	7,459	1,531	0,877	31,931
	55	4,988	1,028	0,914	49,931
BDP	25	3,689	2,488	0,758	56,559
	40	40,822	2,599	0,775	42,301
	55	54,201	2,049	0,852	38,906

D'après les valeurs du coefficient de corrélation R^2 qui ne dépasse 0,929 et les fortes valeurs de l'erreur relative moyenne, on peut dire que le modèle de Freundlich ne décrit pas les isothermes expérimentales.

II.4.1.2. Modèle du Langmuir :

Langmuir considère les hypothèses suivantes : une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalent, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire. Si 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 $1/Q_m.K_L$. Les principaux résultats figurent dans le tableau 8.

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

Tableau 8 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par B et BDP

Echantillon	T (°C)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	E.R.M
B	25	334,827	0,112	0,985	12,170
	40	200	0,024	0,959	16,896
	55	714,286	0,005	0,263	27,633
BDP	25	135,135	0,125	0,987	39,243
	40	222,222	0,274	0,998	15,355
	55	303,030	0,275	0,999	13,969

On remarque que le modèle de Langmuir décrit mieux nos isothermes expérimentales comparativement au modèle de Freundlich à l'exception de l'isotherme d'adsorption du BT par la bentonite purifiée à 55°C.

II.4.1.3. Modèle de Redlich Peterson :

L'ajustement des paramètres K_{RP}, M et β, par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience. La figure 18, montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Redlich Peterson. Les paramètres d'optimisation du modèle de Redlich Peterson sont représentés dans le tableau ci-dessous

Tableau 9 : Les paramètres d'optimisation du modèle Redlich Peterson

Adsorbants	T (°C)	K _{rp}	M	B	R ²	ERM %
B	25	0,525	150,745	0,775	0,987	18,769
	40	0,022	243,898	1,165	0,983	18,213
	55	0,011	568,093	1,852	0,994	24,632
BDP	25	2,961	40,468	0,812	0,947	34,309
	40	0,562	202,863	0,991	0,968	26,475
	55	0,447	242,173	0,941	0,982	13,434

D'après le tableau 10, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Redlich Peterson montre qu'il est applicable vu les valeurs de coefficients de corrélation qui dépasse 0,947 et les faibles valeurs de l'erreur relative moyenne.

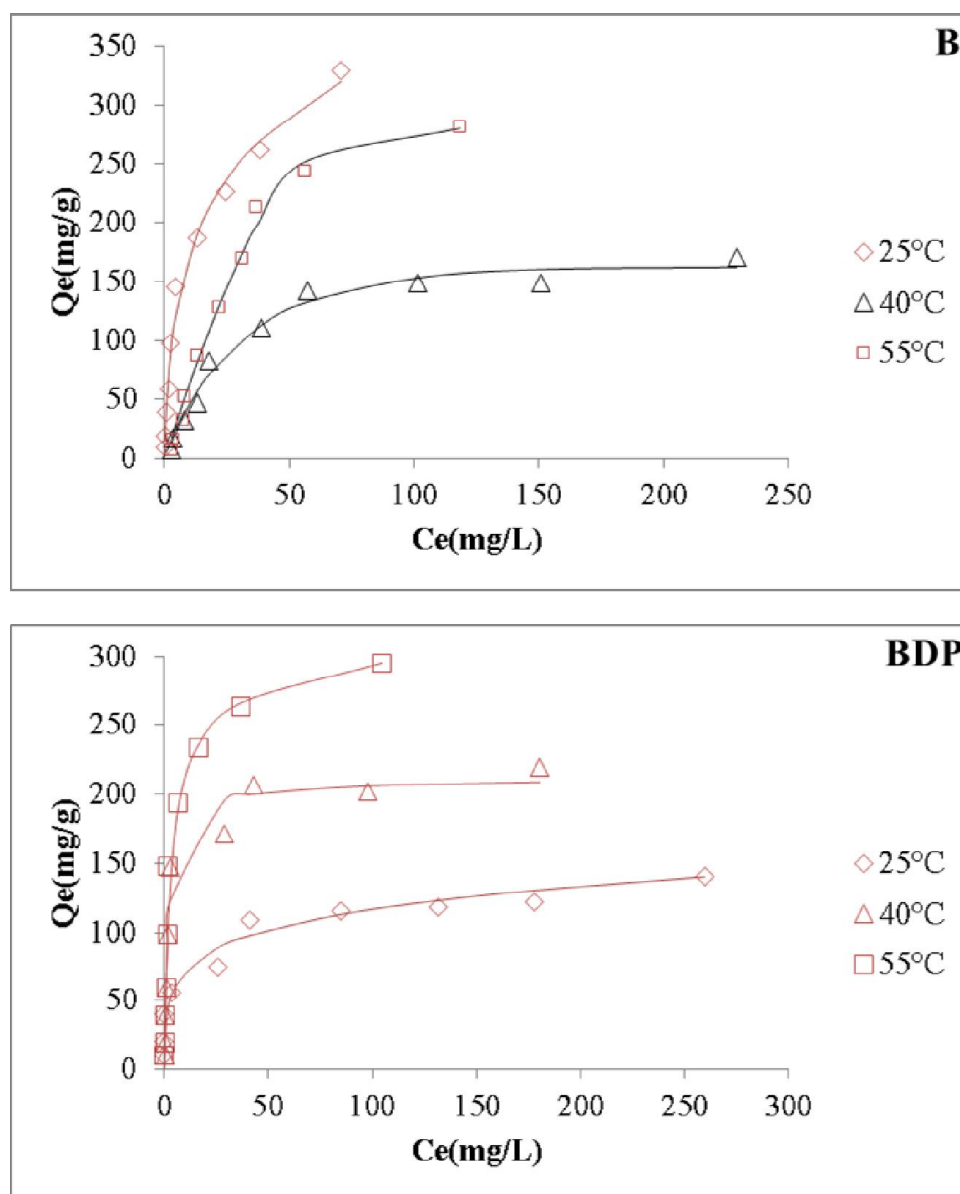


Figure 18: Isothermes du modèle de Redlich Peterson appliqué à la bentonite purifiée et modifiée lors de l'adsorption de BT à 25, 40 et 55°C. Condition expérimentales: pH = 2, R= 1g/l, t= 60 min.

II.5. 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 qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). Dont La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

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

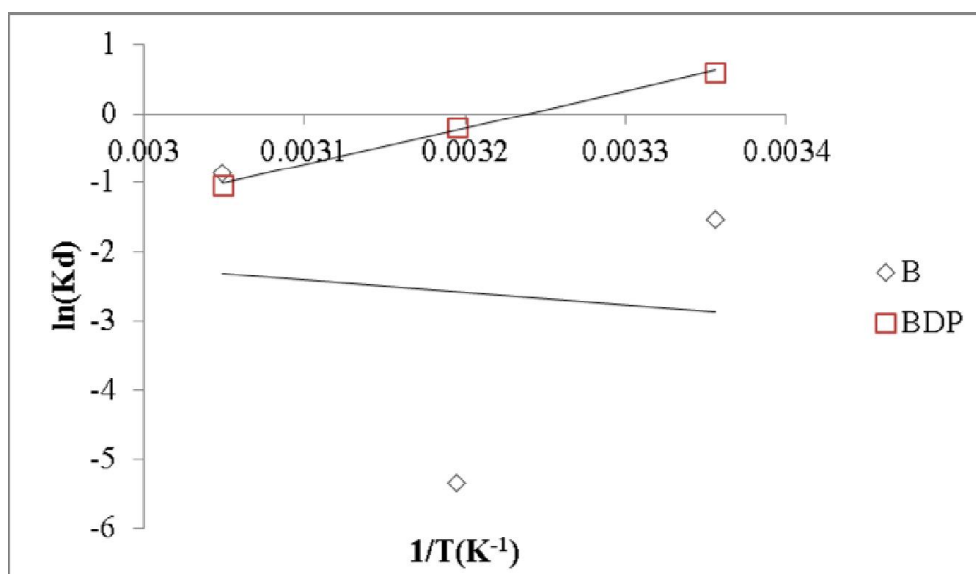


Figure 19: Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T de la bentonite purifiée et modifiée.

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

Tableau 10: Grandeurs thermodynamiques de la bentonite purifiée et modifiée

Echantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
B	14,580	0,025	7,079	6,701	6,323
BDP	-44,750	0,145	-87,932	-90,105	-92,279

Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [21]. Pour la bentonite purifiée, les valeurs positives de l'énergie libre (ΔG) impliquent la non spontanéité du processus de physisorption. Cependant, l'énergie de Gibbs diminue avec l'augmentation de la température, indiquant la diminution de ce caractère non spontané. Par contre pour la

bentonite modifiée, on remarque que le procédé d'adsorption est un processus spontané et une élévation de la température a pour effet d'accentuer le caractère spontané de l'adsorption du bleu tiacryl.

Les valeurs positives de ΔH et ΔS observées pour la bentonite purifiée, montrent la nature endothermique et désordonné du processus d'adsorption. Les valeurs négatives ΔH° indiquent que l'adsorption BT par la bentonite modifiée est endothermique et qu'une augmentation de la température avantage le processus. Les valeurs positives de ΔS° suggèrent des systèmes d'adsorbat-adsorbant beaucoup plus désordonnés [22].

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Kloprogge, Rehydration and phase changes of potassium acetate-intercalated halloysite at 298 K, *J. Colloid Interface Sci.*, 226 (2000) 318–327.
- [2] R.L. Frost, J. Kristof, G.N. Paroz, J.T. Kloprogge, Role of Water in the Intercalation of Kaolinite with Hydrazine, *J. Colloid Interface Sci.*, 208 (1998) 216–225.
- [3] M.J. Wilson, *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*, Chapman & Hall, Londres, 1995.
- [4] C. Breen, N. D’Mello, J. Yarwood, The thermal stability of mixed phenylphosphonic acid/water intercalates of kaolin and halloysite. A TG–EGA and VT-DRIFTS study, *J. Mater., Chem.* 12 (2002) 273.
- [5] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of the Organic Compounds*, 5th ed. De Boeck Université, Brussels, 1998 (in French).
- [6] I. Poljanšek, M. Krajnc, Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy, *Acta Chim. Slov.*, 52 (2005) 238–244.
- [7] F. Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of Pb (II), Cr (III) and Cu (II) onto modified bentonite *Desalin water Treat.*, 131(2018) 282-290.
- [8] N. Boudouara, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, Removal of Chlorothalonil from water by a bentonite treated chemically, *J. Mater. Environ. Sci.*, 12 (2017) 4523-4531
- [9] A.Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, 8(1993)1179–1184.
- [10] S. Lellou, S. Kadi, F. Ouadjenia, H. Benhebal, J. Schott, R. Marouf, Synthesis and application of montmorillonite nanocomposites/phenolic resins for the elimination of Basic Blue 41, *Desalin water Treat.*, 218 (2021) 389–400
- [11] S.Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott J and A. Khelifa, *Desalin water Treat* 113(2018)213–226.

- [12] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixedbed systems, *J. Hazard. Mater.*, 149 (2007) 8–17.
- [13] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of Fe(III), Co(II) and Ni(II) on ZrO–kaolinite and ZrO– montmorillonite surfaces in aqueous medium, *Colloids Surf., A*, 317 (2008) 71–79.
- [14] A.A. Adeyemo, I.O. Adeoye, O.S. Bello, Adsorption of dyes using different types of clay: a review, *Appl. Water Sci.*, 7 (2017) 543–568.
- [15] A. Kausar, K. Naeem, T. Hussain, Zill-i-Huma Nazli, H.N. Bhatti, F. Jubeen, A. Nazir, M. Iqbal, Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: comparison of linear and non-linear regression methods, *J. Mater. Res. Technol.*, 8 (2019) 1161–1174.
- [16] S. Lellou, S. Kadi, L. Guemou, J. Schott, H. Benhebal, Study of methylene blue adsorption by modified kaolinite by dimethyl sulfoxide, *Ecol. Chem. Eng. S.*, 27 (2020) 225–239.
- [17] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J. Hazard. Mater.*, 161 (2009) 387–395.
- [18] M. Yazdanshenas, K. Farizadeh, A. Fazilat, S. Ahmadi, Adsorption of Basic Blue 41 from aqueous solution onto coconut fiber particles, *J. Appl. Chem. Res.*, 2 (2014) 15–28.
- [19] M. Zarezadeh-Mehrizi, A. Badieli, Highly efficient removal of Basic Blue 41 with nanoporous silica, *Water Sci. Ind.*, 5 (2014) 49–57.
- [20] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.*, 973 (1960) 3973–3993.
- [21] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood Ltd., Onichester, 1981, p. 625.

[22] S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium, *J. Environ. Manage.*, 87 (2008) 46–58.



Conclusion

conclusion

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

La bentonite de M'zila a été modifiée par DMSO et par le poly para hydroxy benzoïque acide. Cette double modification a provoqué des changements considérables dans la structure de l'argile. Effectivement, on a remarqué une diminution et un élargissement du pic caractéristique de la montmorillonite conduisant à la diminution de la distance des plans réticulaires 001 de la montmorillonite de 15Å à 12,14 Å. Cela nous laisse suggérer qu'il y a une exfoliation partielle de l'argile

La bentonite purifiée et modifiée ont été utilisées comme support adsorbant du bleu triacryl. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont un ratio solide/solution: 1g/L, pH = 2, 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, soient 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 intra-particulaire contribue également. Les isothermes sont de type L d'après la classification de Giles et al. Le modèle de Redlich Peterson reflète mieux nos isothermes expérimentales.

L'adsorption du bleu triacryl a été initialement non spontanée ($\Delta G^\circ > 0$), exothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et désordonnée ($\Delta S^\circ > 0$). Après modification, elle est devenue spontanée ($\Delta G^\circ < 0$), endothermique ($\Delta H^\circ < 0$) et désordonnée ($\Delta S^\circ > 0$).

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

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. L'argile a été modifiée par DMSO et le poly para hydroxy benzoïque acide (PHBA). L'analyse par FTIR, DRX ont affirmé l'exfoliation de la bentonite conduisant à la diminution de la distance basale et donnant naissance à des nanocomposites. L'adsorption du BT par la bentonite purifiée et modifiée a été réalisée à pH=2, pour un rapport solide/ liquide =1 et un temps de contact 1H et cela à différentes concentrations (de 40 à 400 mg/l) et à différentes température (25, 40 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 L, elles sont bien décrites par le modèle de Redlich Peterson. L'adsorption du bleu triacryl été initialement non spontanée ($\Delta G^\circ > 0$), exothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et désordonnée ($\Delta S^\circ > 0$). Après modification, elle est devenue spontanée ($\Delta G^\circ < 0$), endothermique ($\Delta H^\circ < 0$) et désordonnée ($\Delta S^\circ > 0$).

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

ملخص

الهدف من عملنا هو دراسة تعديل وتطبيق مزيلا بنتونايت لإزالة الترياكريل الأزرق. تم تعديل الطين باستخدام DMSO وبولي بارا هيدروكسي حمض البنزويك (PHBA). أكد التحليل بواسطة FTIR و DRX تقشير البنتونايت مما أدى إلى انخفاض في المسافة القاعدية مما أدى إلى ظهور المركبات النانوية. تم إجراء امتزاز BT بواسطة البنتونايت المنقى والمعدل عند درجة حموضة = 2 ، لنسبة صلبة / سائلة = 1 ووقت تلامس 1 H وذلك بتركيزات مختلفة (من 40 إلى 400 مجم / لتر) وبدرجات حرارة مختلفة (25 . 40 و 55 درجة مئوية). تتبع حركية الامتزاز بشكل مثالي نموذج الترتيب الثاني الزائف ، وكذلك نموذج الانتشار داخل الجسيمات. متساوي درجة حرارة الامتزاز من النوع L ، وقد تم وصفها جيداً بواسطة نموذج Redlich Peterson. كان امتزاز الترياكريل الأزرق في البداية غير تلقائي ($\Delta G^\circ > 0$) ، طارد للحرارة ($\Delta H^\circ > 0$) ومضطرب ($\Delta S^\circ > 0$) بعد التعديل، أصبح تلقائياً ($\Delta G^\circ < 0$) ، ماص للحرارة ($\Delta H^\circ < 0$) ومضطرب ($\Delta S^\circ > 0$).

الكلمات المفتاحية: البنتونايت ، DMSO ، PHBA ، الترياكريل الأزرق ، الامتزاز