



Department of Process Engineering

قسم هندسة

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

الطرائق
رقم / ج.م.ك.ع.ت//2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Thème

ADSORPTION DE DEUX COLORANTS PAR UNE ARGILE MODIFIEE

Présenté par

1-DOUBBI BOUNOUA Hadjira

2-DJAMIL PACHA Assia

Soutenu le 05/06 / 2024 devant le jury composé de :

Présidente :	BENALIOUA Bahia	M.C.A	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BENHOURIA Assia	M.C.A	Université de Mostaganem
Encadrante :	BESSAHA Fatiha	M.C.A	Université de Mostaganem
Co-encadrante	BESSAHA Gania	Docteur	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

Avant de commencer la présentation de ce mémoire, nous remercions Dieu le tout puissant, de nous avoir donné la volonté, la patience et la santé qui nous ont été tout au long de notre

Parcours pour arriver à ce niveau et élaborer ce travail.

Nos fort et sincère remerciements à notre encadrante BESSAHA Fatiha pour ses précieux

Conseils et ses orientations ficelées.

De plus, nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance envers les membres du jury, M^{me} BENALIOUA Bahia et M^{me} BENHOURIA Assia Maître de conférences pour avoir accepté d'évaluer notre mémoire.

Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude envers Melle BESSAHA Gania Docteur à l'Université de Mostaganem qui nous a apporté une aide précieuse dans le mémoire, et nous sommes infiniment reconnaissants pour votre soutien.

Enfin, nous tenons à témoigner nos sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou loin au bon déroulement de notre stage de fin d'études et à l'élaboration

de ce modeste travail.

Un remerciement très spécial à nos parents

Merci pour tous ce que vous avez faits pour nous.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour ;

A celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoirs, à la source d'amour incessible ;

à la mère des sentiments fragiles qui m'a bénie par ces prières

Ma mère

A mon support dans ma vie, qui m'a appris m'a supporté et ma dirigé vers la gloire

Mon père

A mes chères sœurs et mes très chers frères

Pour leur soutien moral et leurs aides et supports dans les moments difficiles

A ma grande mère et mon grands- père

A toute ma famille

A mes meilleures amies

A tous mes enseignants

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment,

Puisse dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout

réussite

DJEMIL PACHA Assia

DEDICACES

Au nom d'Allah, le tout miséricordieux, le très miséricordieux ;

A mes très chers parents qui m'ont beaucoup aidé et ta présence à mes côtés a toujours été

Ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mes frères et mes chères sœurs

Qui as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager durant toutes mes études,

Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection,

A toute ma famille

A mes amis et mes proches

A tous mes enseignants

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment,

Puisse dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout

réussite.

DOUBBI BOUNOUA Hadjira

ملخص

هذا العمل يدرس إمكانية إدمصاص اثنين من الملوثات: أزرق المثلين (BM) و رودامين ب (RB) بالطين الخام والمعدل. وأظهرت النتائج أن الرقم الهيدروجيني 5,7 و 3,6 هو الأفضل لدمصاص BM و RB، على التوالي. يتم الوصول إلى توازن الادمصاص بعد 120 دقيقة (BM) و 90 دقيقة (RB) من الاتصال، مع تطبيق موديل الدرجة الثانية الزائفة مع مساهمة الانتشار داخل الجسيمات. يتم وصف إيزوتارم التوازن بواسطة موديل Temkin و Freundlich. تشير الكميات الديناميكية الحرارية إلى أن العملية تصبح تلقائية مع زيادة درجة الحرارة. تثبت هذه النتائج إلى أنه يمكن استخدام هذه المواد لإزالة الملوثات من مياه الصرف. **كلمات المفتاحية:** طين؛ الادمصاص؛ BM؛ RB؛ إيزوتارم

Résumé

Le travail examine la possibilité d'adsorption de deux polluants : bleu de méthylène (BM) et Rhodamine B (RB) par l'argile brute et modifiée. Les résultats montrent qu'un pH de 5,7 et 3,7 est meilleur l'adsorption du BM et RB, respectivement. L'équilibre d'adsorption est atteint après 120 minutes de contact pour BM et 90 minutes de contact pour RB, avec l'application du modèle de pseudo seconde ordre avec la contribution de la diffusion intra particulaire. Les isothermes à l'équilibre sont décrites par les modèle Temkin et Freundlich. Les grandeurs thermodynamiques indiquent que le processus devient spontané avec l'augmentation de température. Ces résultats indiquent que les matériaux peuvent être utilisés à l'élimination des polluants à partir des eaux usées.

Mots Clés : Argile ; Adsorption ; BM ; RB ; Isotherme.

Abstract

This work examines the adsorption capacity of two pollutants: methylene blue (MB) and rhodamine B (RB) by raw and modified clay. The results show that a pH of 5.7 and 3.7 is best for the adsorption of BM and RB, respectively. The adsorption equilibrium is reached after 120 minutes of contact for BM and 90 minutes of contact for RB, with the application of the pseudo-second-order model with the contribution of intra-particle diffusion. Equilibrium isotherms are described by the Temkin and Freundlich models. Thermodynamic parameters indicate that the process becomes spontaneous with increasing temperature. These results indicate that the materials can be used to remove pollutants from wastewater.

Keywords: Clay; Adsorption; MB; RB; Isotherm.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	3
CHAPITRE I.....	4
GENERALITE	4
I.1. INTRODUCTION	4
I.2. ADSORPTION	4
I.3. MATERIAUX ADSORBANTS	5
I.3.1. Charbon actif	5
I.3.2. Biochar	5
I.3.3. Zéolithes	6
I.3.4. Polymères	6
I.3.5. Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs).....	7
I.4. ARGILES.....	7
I.4.1. Généralités sur les argiles.....	7
I.4.2. Propriétés des argiles.....	8
I.4.3. Classification des argiles	8
I.4.4. Argiles montmorillonitiques (Bentonites)	10
I.4.4.1. Origine de la bentonite	10
I.4.4.2. Composition de la bentonite.....	11
I.5. POLLUTION ET LES DIFFERENTES SOURCES DE POLLUTION	11
I.5.1. Colorants	11
I.5.2. Bleu de méthylène.....	12
I.5.2.1. Propriétés physico-chimiques.....	12

I.5.2.2. Utilisation	13
I.5.2.3. Toxicité.....	13
I .5.3. Rhodamine B.....	13
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	14
CHAPITRE II	16
ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE ET RHODAMINE B	16
PAR L'ARGILE BRUTE ET MODIFIEE.....	16
II.1. INTRODUCTION.....	16
II.2. MODIFICATION DU MATERIAU.....	16
II.2.1. Mode opératoire.....	16
II.3. ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE (BM) ET DE RHODAMINE B.....	16
II.3.1. Conditions opératoires.....	16
II.3. EFFET DU pH	18
II.5. CINETIQUE D'ADSORPTION	20
II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	22
II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre	23
II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	27
II.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION	29
II.7. AFFINITE D'ADSORPTION.....	31
II.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES	32
II.8.1. Généralités	32
II.8.2. Isotherme de Langmuir.....	33
II.8.3. Isotherme de Freundlich	35
II.8.5. Isotherme de Temkin.....	38
II.8.6. Calcul des erreurs	40

II.8.7. Comparaison avec autre adsorbants	43
II.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	44
II.10. CONCLUSION	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	47
CONCLUSION GENERALE	53

Liste des figures

Figure. I.1. Image de charbon actif	5
Figure. I.2. Image de biochar	6
Figure. I.3. Image des zéolithes.....	6
Figure. I.4. Structure du polymère	7
Figure. I.5. Image des HOFs	7
Figure. I.6. Minéraux argileux de type 1:1.....	9
Figure. I.7. Minéraux argileux de type 2:1.....	9
Figure. I.8. Minéraux argileux de type 2:1:1.....	10
Figure. I.9. Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier	10
Figure. I.10. La structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968).....	11
Figure II.1. Effet du pH sur la fixation BM par Argile et B-SA.....	20
Figure II.2. Effet du pH sur la fixation de Rhodamine B par l'argile et B-SA.....	20
Figure II.3. Evolution de la quantité adsorbée BM par l'argile et B-SA en fonction du temps et la concentration, à 25 °C	21
Figure II.4. Evolution de la quantité adsorbée RB par l'argile et B-SA en fonction du temps et la concentration, à 25 °C	22
Figure II.5. Cinétique de BM expérimentales et théoriques d'après le modèle de pseudo-second ordre pour l'argile et B-SA à différentes concentration.	26
Figure II.6. Cinétique de RB expérimentales et théoriques d'après le modèle de pseudo-second ordre pour l'argile et B-SA à différentes concentration.	27
Figure II.7. Isothermes d'adsorption de BM par l'argile et B-SA à 25, 40 et 55 °C.....	31
Figure II.8. Isothermes d'adsorption de RB par argile et B-SA à 25, 40 et 55 °C	32
Figure II.9. Affinité d'adsorption de BM par l'argile et B-SA à 55 °C.....	33
Figure II.10. Affinité d'adsorption de RB par l'argile et B-SA à 55 °C.....	33
Figure II.11. Isothermes d'adsorption de RB expérimentales et théoriques d'après le modèle de Langmuir pour l'argile et B-SA.	35
Figure II.12. Isothermes d'adsorption de BM expérimentales et théoriques d'après le modèle de Freundlich pour Argile et B-SA a 25°C ,40°C.....	37
Figure II.13. Isothermes d'adsorption de RB expérimentales et théoriques d'après le modèle de Freundlich pour Argile et B-SA a 40°C ,55°C.....	38

Figure II.14. Isothermes d'adsorption de RB expérimentales et théoriques d'après le modèle de Temkin pour Argile et B-SA.....40

Liste des tableaux

Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques et structure chimique de Bleu de méthylène.....	12
Tableau I.2. Propriétés physico-chimiques et structure chimique de Rhodamine B	13
Tableau II.1. Conditions opératoires considérées pour BM et RB	19
Tableau II.2. Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre pour RB.....	23
Tableau II.3. Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre de BM.	23
Tableau II.4. Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour BM.	25
Tableau II.5. Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour RB	25
Tableau II.6. Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour BM.	29
Tableau II.7. Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour RB	30
Tableau II.8. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour BM.....	34
Tableau II.9. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour RB	35
Tableau II.10. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour BM.	36
Tableau II.11. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour RB.....	37
Tableau II.12. Paramètres du Modèle du Temkin pour BM.....	39
Tableau II.13. Paramètres du Modèle du Temkin pour RB.....	39
Tableau II.14. Valeurs des Erreurs des différents modèles d'adsorption BM par B-SA.....	41
Tableau II.15. Valeurs des Erreurs des différents modèles d'adsorption de RB par B-SA....	41
Tableau II.16. Valeurs des erreurs des différents modèles d'adsorption de BM par l'argile.	42
Tableau II.17. Valeurs des erreurs des différents modèles d'adsorption de RB par l'argile	42
Tableau II. 18. Capacités de fixation de BM et RB par différents adsorbants reportées dans la bibliographie.....	43
Tableau II.19. Grandeurs thermodynamiques pour BM.....	45
Tableau II.20. Grandeurs thermodynamiques pour RB.....	45

INTRODUCTION GENERALE

L'augmentation rapide de la population mondiale entraîne une augmentation rapide de l'industrialisation dans les pays, qui continue de croître pour répondre aux besoins de la population en constante croissance. Malgré les bénéfices de l'industrialisation sur les besoins de la population, les substances organiques (peintures, médicaments, etc.), les métaux lourds et les autres déchets émis par ces industries sont considérés comme des polluants environnementaux [1]. Parmi les contaminants de l'eau, les contaminants organiques sont particulièrement préoccupants, car ils constituent une part importante de la production industrielle, présentent une toxicité élevée et une capacité d'auto-dégradation faible [2,3].

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile. D'un point de vue purement technologique, ces substances sont classées en deux grandes familles. Les colorants solubles dans l'eau et les colorants insolubles dans l'eau.

Afin de minimiser les dommages possibles pour la santé humaine et l'environnement découlant de ces effluents, différents types de technologies de traitements telles que l'adsorption, l'oxydation chimique, la coagulation-floculation, la flottation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse et les technologies de traitements biologiques ont été utilisées [4-7]. Le choix d'un procédé pour le traitement des rejets dépend d'un certain nombre de facteurs.

L'adsorption constitue une solution très intéressante, en raison de son coût réduit, sa grande efficacité et la facilité de sa mise en œuvre. En outre, il n'y a pas de formation de boues. Ses autres avantages sont applicabilité aux concentrations très basses et possibilité de régénération, pour un usage en continu ou discontinu. Des adsorbants tels que le biopolymère, charbon actif, carbone nanotube, hydroxyapatite, zéolites et les argiles ont été envisagés [8].

Plusieurs recherches ont démontré l'intérêt que peuvent apporter les argiles modifiées en tant que matériaux adsorbants et échangeurs d'ions dans le domaine du traitement par adsorption sur argiles. Cela s'explique par l'importance de la surface créée par ce matériau, par la capacité d'échange de cations, les propriétés mécaniques et chimiques élevées, la diversité des caractéristiques structurales et surfaciques, ainsi que par sa disponibilité élevée dans la nature [9].

Notre objectif consiste à étudier l'adsorption de Bleu de méthylène (BM) est colorant plus utilisé dans le monde entier, et le Rhodamine B (RB) par l'argile brute (B) et argile modifiée par un composé organique (B-SA). Le manuscrit est présenté de la manière suivante :

Deux grands chapitres, dont le premier chapitre présente un aperçu sur la méthode d'élimination utilisée dans ce travail, l'adsorption, les différents matériaux adsorbant. En dernier les polluants présents dans l'environnement et les polluants utilisés.

Le deuxième chapitre il est divisé en plusieurs parties. L'influence des différents paramètres sur l'adsorption Bleu de méthylène (BM) et Rhodamine B (RB) par bentonite brute et modifiée comme pH, agitation, concentration initiale de la solution de BM et RB et température... etc. Trois modèles cinétiques ont été utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption. Langmuir, Freundlich, et Temkin, ont été utilisés pour d'écrire les isothermes d'adsorption. Les grandeurs thermodynamiques ont été aussi déterminées.

Enfin, une conclusion générale qui résumera les principaux résultats.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Nandigana, S. Mahato, M. Dhandapani, B. Pradhan, B. Subramanian, S.K. Panda Lyophilized tin-doped MoS₂ as an efficient photocatalyst for overall degradation of Rhodamine B dye, *J. Alloys Compd.*, 907 (2022), Article 164470.
- [2] D. Zhang, G. Li, C.Y. Jimmy, Inorganic materials for photocatalytic water disinfection *J. Mater. Chem.*, 20 (22) (2010), pp. 4529-4536.
- [3] F. Ghasemy-Piranloo, S. Dadashian, F. Bavarsiha, Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂-Ag cubes with core/shell/shell nano-structure: synthesis, characterization and efficient photo-catalytic for phenol degradation, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 30 (13) (2019), pp. 12757-12768.
- [4] H.E. AlHazmi, A. Mohammadi, A. Hejna, J. Majtacz, A. Esmaili, S. Habibzadeh, M.R. Saeb, M. Badawi, E.C. Lima, J. Małania, Wastewater reuse in agriculture: Prospects and challenges, *Environ Res*, 236 (2023), Article 116711, 10.1016/j.envres.2023.116711.
- [5] Bezawit T. Shiferraw, Daniel N. Mengesha, Hern Kim, Enhanced adsorption capacity of phosphoric acid-modified montmorillonite clay and ground coffee waste-derived carbon-based functional composite beads for the effective removal of methylene blue, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 695, 134243, 2024.
- [6] Shaodong Li, Feng Su, Xiaoqing Li, Lintao Wu, Zhijun Wang, Syntheses, structures, magnetism and photocatalytic degradation of methylene blue dye of two copper complexes based on a semirigid tricarboxylate ligand, *Journal of Molecular Structure*, 1312, 2, 138675, 2024.
- [7] Sanju Mahich, Yogesh Kumar Saini, Vijay Devra, Kanika Aggarwal, Anuj Kumar, Dinesh Mumar, Amanpal Singh, Yogendra Arya, Metal-free adsorption and photodegradation methods for methylene blue dye removal using different reduction grades of graphene oxide, *Heliyon*, 10, e31702, 2024.
- [8] BESSAHA Fatiha, Modification thermique, chimique et application d'une argile de type 1:1 à la coadsorption de colorants, DOCTORAT, Université de Mostaganem, 2016.
- [9] Fatiha, Bessaha, Gania, Bessaha, Samira, Ziane, Amine, Khelifa Adsorption of methyl orange on bentonite: design, modeling, and analysis of experiments, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol 42 (10)*, 2023.

CHAPITRE I

GENERALITE

I.1. INTRODUCTION

L'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau est un domaine d'importance croissante depuis quelques années, car l'eau est une ressource vitale et fragile ce qui impose sa valorisation ainsi que sa protection

Durant ces dernières années, différents procédés ont été utilisés pour éliminer les colorants, ces techniques sont classées en trois catégories à savoir biologique, chimique et physique. L'adsorption est l'une des procédés physiques couramment utilisés [1].

I.2. ADSORPTION

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat présente dans une solution est extraite de la phase liquide ou gazeuse et viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant selon divers processus plus ou moins intenses.

Elle peut se produire en systèmes mono-composés simples ou multi-composés. Dans les systèmes multi-composés (notamment dans les mélanges binaires), l'introduction d'un co-adsorbat dans un système simple en compétition avec l'adsorbat principal, en solution aqueuse, pourrait modifier complètement les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial. Dans de tels mélanges binaires, des interactions compétitives pourraient apparaître entre les adsorbats qui modifieront, par conséquent, les performances du matériau adsorbant utilisé [2].

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre liquide-vapeur. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [2].

Il existe deux types d'adsorption :

- Adsorption physique ou la physisorption.
- Adsorption chimique ou la chimisorption [3].

I.3. MATERIAUX ADSORBANTS

I.3.1. Charbon actif

Les CAs sont des matériaux carbonés possédant des caractéristiques de surface remarquables, à savoir une surface interne et un volume poreux associé fortement développés, et une chimie de surface réactive. Les pores (ou trous) répartis à la surface ou dans la partie interne du CA sont à l'origine de leurs propriétés texturales.

Les pores sont fonction de la taille et de l'accès, et sont classés selon trois grandes catégories :

1. Les micropores (moins de 2 nm de diamètre, comprenant les ultramicropores de diamètre inférieur à 0,7 nm et les supermicropores 0,7-2 nm) ;
2. Les mésopores (entre 2 et 50 nm de diamètre) ;
3. Les macropores (diamètre supérieur à 50 nm) [4].



Figure.I.1. Image de charbon actif [5].

I.3.2. Biochar

Le biochar est un matériau riche en carbone produit à partir de matières premières organiques sous certaines conditions de combustion thermique avec une quantité limitée d'oxygène. De nombreux déchets organiques peuvent être utilisés comme matière première pour produire du biochar, tels que les déchets agricoles et les déchets solides municipaux. Les boues sont générées au cours du processus de traitement des eaux usées et constituent un déchet solide qui doit être traité et éliminé [6].



Figure.I.2. Image de biochar [7].

I.3.3. Zéolithes

Sont des aluminosilicates microporeux cristallins avec des cavités et des canaux bien définis. La première utilisation fut en tant que tamis moléculaire, afin de préserver les solvants organiques et les gaz de l'humidité. Aujourd'hui les zéolithes à caractère hydrophile, telles que A (LTA), sont également utilisées afin d'éliminer les traces-X (FAU) et K-les zéolithes Na d'humidité au sein des vitres à double vitrage, de sulfure d'hydrogène à la sortie des cheminées d'usine ou de produits soufrés présents dans certaines fractions pétrolières [8].



Figure.I.3. Image des zéolithes [9].

I.3.4. Polymères :

C'est composé ou un partiel, á un poids partiel constitué de chaînes de particules similaires et répétitives, et ils sont appelés monomères. Les substances ou des propriétés uniques, en fonction de type de molécules liées et de la manière dont elles sont liées. Au fur et á mesure que ces matériaux, se plient et allongent certaine, polymères tels que le caoutchouc et les polymères

sont devenus un rôle fondamental et important dans les utilisations de la vie quotidienne, en raison de leur propriétés uniques[10].

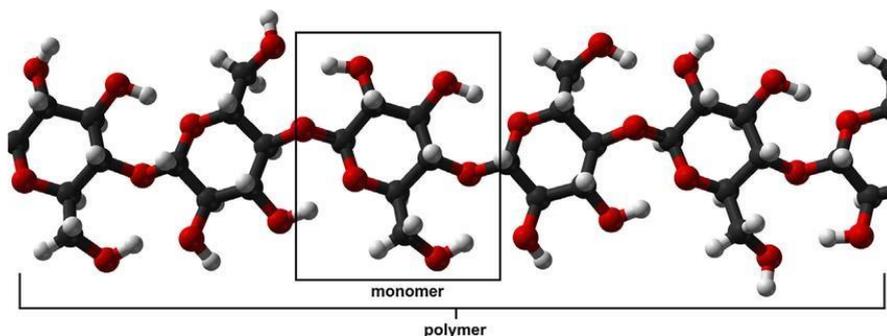


Figure.I.4. Structure du polymère [11].

I.3.5. Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs)

Sont une classe de polymères poreux formés par des liaisons hydrogène entre des unités monomères moléculaires pour permettre la porosité et la flexibilité structurelle. Bien que la stabilité et l'expansion de la taille des pores des HOFs posent des problèmes potentiels, les HOFs présentent encore un fort potentiel pour des applications dans différents domaines [12].

La taille relativement limitée des pores des HOF pourrait permettre de stocker, de capturer ou de séparer différentes petites molécules de gaz, notamment H_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , etc. Le HOF présente également une bonne capacité d'adsorption de H_2 et de CO_2 [13].

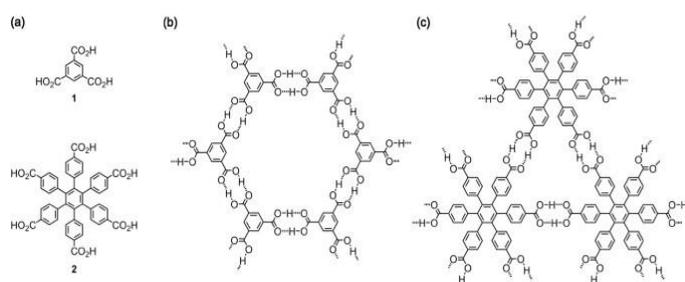


Figure.I.5. Image des HOFs [14].

I.4. ARGILES

I.4.1. Généralités sur les argiles

L'argile est une roche sédimentaire, produite par l'érosion de la surface de la croûte terrestre, en particulier par l'action de l'eau qui désintègre par broyage et action chimique des roches en les fractionnant en particules de plus en plus petites. Sa composition chimique est très semblable à la composition moyenne de la surface de la terre, dans son ensemble, qui est composée de 75

% de silice et d'alumine présentant une structure feuilletée, ou bien une structure fibreuse. Cette dernière se forme dans des zones à climat à saison sèche marquée, dans des milieux évaporateurs sursalés. Les autres éléments sont différents oxydes (oxyde de fer et oxyde d'aluminium), les carbonates (exp : la calcite) et l'eau [15].

Les argiles sont des roches à grains fins dont la couleur varie en fonction des minéraux qui les composent. Elles sont cassantes, dures à l'état sec et se brisent facilement de manière irrégulière. Elles ont également des propriétés colloïdales : dans l'eau, elles gonflent, perdent leur cohésion et se dispersent. Leur surface est acide. Leur hydratation est exothermique, ce qui signifie que leur dilution dans l'eau engendre de la chaleur [15].

I.4.2. Propriétés des argiles

Les argiles peuvent se trouver dans le sol à l'état dispersé (en milieu fortement alcalin par exemple) ou à l'état floculé (en présence de cations polyvalents flocculants Al_3^+ , Ca_2^+) et jouent de ce fait un grand rôle dans la formation d'agrégats dont elles constituent, avec la matière organique, les ciments.

Les argiles possèdent des propriétés particulières dont l'adsorption de l'eau et le gonflement. Ce processus réversible sur lequel repose aussi la plasticité des argiles est possible grâce à la structure en couche des minéraux argileux et à la présence des cations qui assurent la neutralité électrique des charges. Les caractéristiques structurales des minéraux argileux sont responsables du fort potentiel d'adsorption et de la grande capacité d'échange cationique de ces matériaux [2].

L'argile peut échanger des cations de manière interchangeable grâce au phénomène d'adsorption afin d'équilibrer le déficit de charge négatif dû à la substitution d'un cation du réseau par un cation de valence moindre. De façon plus globale, les capacités d'échange cationiques sont généralement plus élevées puisque les charges sont réparties aussi bien sur les faces externes que sur les faces internes des feuillets. De plus, les particules minérales fines se caractérisent par des surfaces spécifiques totales élevées allant jusqu'à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [2].

I.4.3. Classification des argiles

Les travaux de l'A.I.P.E.A (1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994), ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants : Type de feuillets 2:1 ou 1:1; Charge globale du feuillet; Nature des cations interfoliaires.

La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

- a) **minéraux à 7 Å** : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7Å. Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type Kaolinite et les familles voisines dickite, nacrite et halloysite. Dans la Kaolinite les espaces interfoliaires sont vides. Les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle [16].

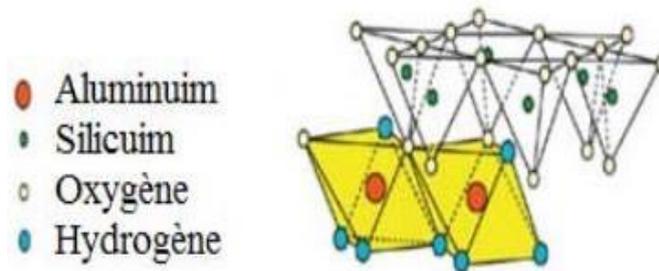


Figure.I.6. Minéraux argileux de type 1:1 [17].

- b) **minéraux à 10 Å** : le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type smectites et les familles voisines talcs, vermiculites et micas [16].

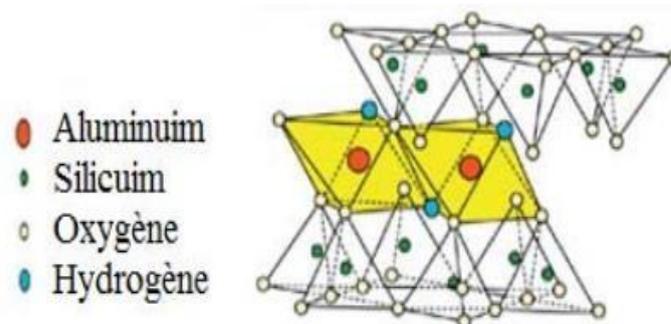


Figure.I.7. Minéraux argileux de type 2:1 [17].

- c) **minéraux à 14 Å** : Ce troisième type de feuillet est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques. La structure consiste en couches alternées de feuillets T:O:T et d'une couche octaédrique liée (couche de brucite, $Mg(OH)_2$ avec substitution Mg-Al) ou de type 2:1:2. Cette couche octaédrique interfoliaire neutralise les charges portées par les feuillets T:O:T. Le minéral type de ces phyllosilicates est la chlorite [16].

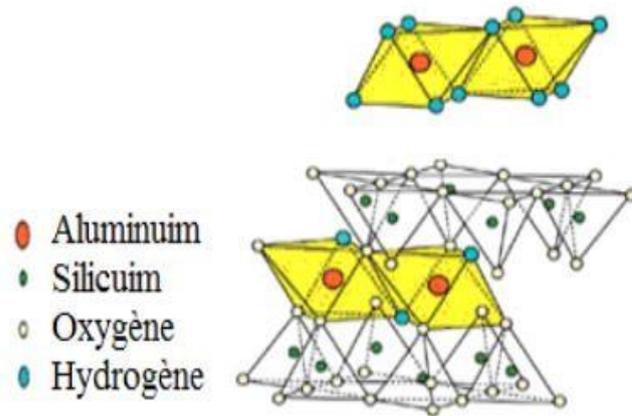


Figure.I.8. Minéraux argileux de type 2:1:1 [17].

d) minéraux interstratifiés : Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents. Ainsi, lorsque l'un des feuillets est de types smectites, le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorilloniteKaolinite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica et l'illite-montmorillonite [16].

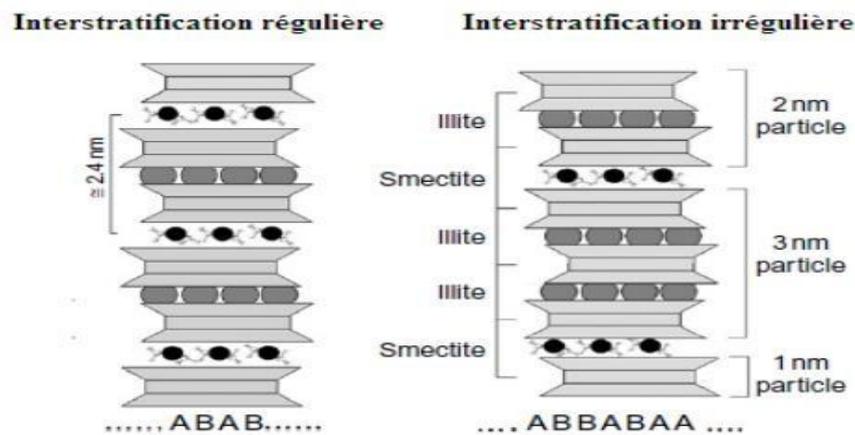


Figure.I.9. Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier [17].

I.4.4. Argiles montmorillonitiques (Bentonites)

I.4.4.1. Origine de la bentonite

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 smectite. Les roches argileuses ainsi 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 Vienne (France) [18].

I.4.4.2. Composition de la bentonite

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisée par la figure suivante [18].

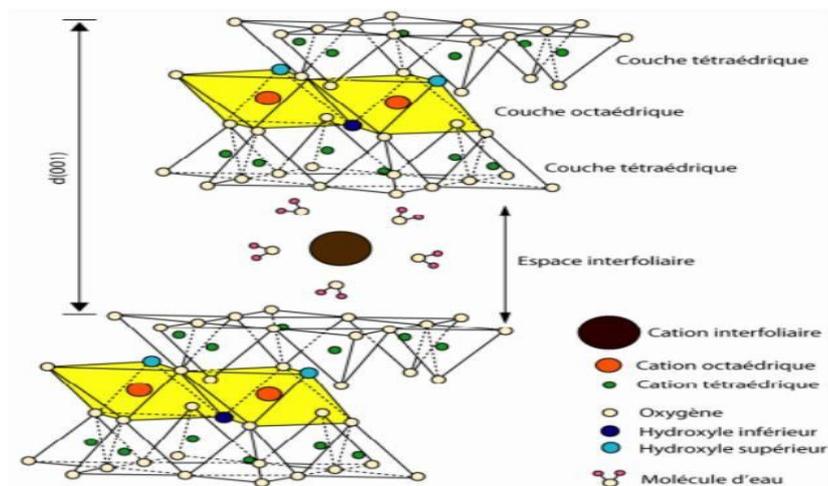


Figure.I.10. La structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968) [18].

I.5. POLLUTION ET LES DIFFERENTES SOURCES DE POLLUTION

Le terme pollution peut être défini comme étant une modification du milieu par des impuretés solides liquide et gazeux, conduisant à des effets directs ou indirects qui altère la constitution physicochimique du milieu. Cette pollution provient de différentes sources telles que la pollution urbaine constituée de $\frac{3}{4}$ des eaux usées ou ménagères, pollution agricole du fait de l'utilisation des engrais et des pesticides et la pollution industrielle générée lors de l'extraction et de la transformation des matières premières en produit final. Les effluents industriels peuvent venir de plusieurs types d'industries telles que : l'industrie agroalimentaire, papeteries, usine textile [1].

I.5.1. Colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores ;

la

molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [19].

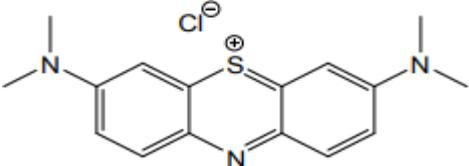
I .5.2. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant réagissant spécifiquement avec une muqueuse, il permet d'une part de connaître un épithélium intestinal de siège anormal sur l'estomac ou l'œsophage ; d'autre part de mieux dessiner la muqueuse intestinale. On trouve le bleu de méthylène dans toutes les bonnes pharmacies. On peut l'avoir en cristaux (ça se conserve indéfiniment) ou en solution.

Le bleu de méthylène est un antiseptique à faible action bactéricide et fongique, c'est un antidote contre l'empoisonnement à l'ammoniac et au nitrate [3].

I .5.2.1. Propriétés physico-chimiques

Tableau.I.1. Propriétés physico-chimiques et structure chimique de Bleu de méthylène [3].

Propriétés physico-chimiques	Structure chimique
<ul style="list-style-type: none"> - Formule brute est $C_{16}H_{18}Cl N_3S$. - Nomenclature chimique : chlorure de méthylthionium ou thiazine. - Couleur : bleu foncée. - Masse molaire : 319.85 g/mol. - Etat physique : solide. - Aspect : poudre. - Densité $d=0.98g/ml$ à 25 °C - Solubilité à 20°C : dans l'eau 50g/L et dans l'éthanol 10g/L. - $\lambda_{max}=664$ nm. 	

I .5.2.2. Utilisation

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans le domaine des textiles comme colorant et utilisé spécialement dans les décors. On peut l'utiliser en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et points blancs). On peut aussi l'utiliser pour protéger les poissons contre les changements de température qui provoquent souvent l'apparition de maladies dues à des champignons.

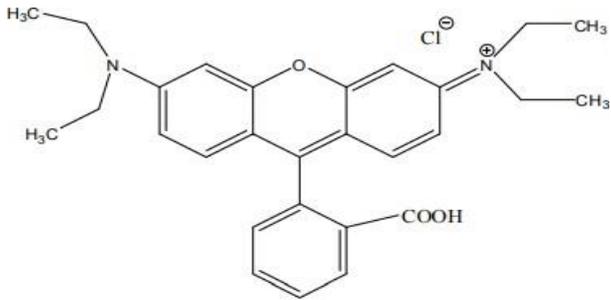
I .5.2.3. Toxicité

La dose à utiliser est de 0.15 à 0.2 mg par litre. La dose toxique pour les poissons est de dix fois la précédente ; ce qui le rend un produit peu dangereux à manipuler. Autres informations toxicologiques : L'ingestion de quantités élevées provoque l'apparition d'irritation des voies respiratoires. Dans des conditions de manipulation appropriées un danger n'est cependant pas probable [3].

I .5.3. Rhodamine B

La Rhodamine B est un colorant synthétique principalement utilisé dans l'impression du papier, les industries du textile et du cuir, et comme traceur de l'eau. La rhodamine B est un composé nocif qui a des effets néfastes sur les yeux, les voies respiratoires et la peau, et l'eau potable contaminée par la rhodamine B provoque des sarcomes des tissus sous-cutanés. La rhodamine B résiste à la dégradation photolytique sous l'effet de la lumière solaire ; ses photométabolites peuvent également être plus toxiques. En raison de ses effets toxiques, l'élimination de la rhodamine B dans les effluents est une urgence pour protéger la santé humaine et l'environnement aquatique [20].

Tableau.I.2. Propriétés physico-chimiques et structure chimique de Rhodamine B [3].

Propriétés physico-chimiques	Structure chimique
<ul style="list-style-type: none">- La couleur : rouge.- La formule brute est $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$.- Masse molaire : 479 g. mol^{-1}- Odeur : inodore.- Solubilité : 50g.l^{-1} à 200C dans l'eau- $\lambda_{\text{max}}=552\text{nm}$.	

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BENABBAS Khaled, Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau- Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant, Thèse DOCTORAT, Annaba- Algérie, 2020, P7-18.
- [2] CHAIBI Samir, Etude de l'adsorption compétitive du couple (Cu/molécule de BTEX) sur une montmorillonite organophile pontée en fer ; MAGISTER ; Université de Blida 1- Algérie, Mars 2016, P14-45.
- [3] HAMMOU Abdel Illah, Design et synthèse de matériaux cellulose macroréticulaires pour la rétention de micropolluants, MAGISTER, Mostaganem- Algérie, février 2012, P1-23.
- [4] Jeanne-Rose, Valérie, Morin-Crini, Nadia, and Grégorio Crini, Eaux industrielles contaminées : Réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants. Besançon : Presses universitaires de Franche-Comté, 2017. (pp. 241-273) .
- [5] GAID Kader et SAUVIGNET Philippe, Oxydation avancée in situ du charbon actif : traitement des micropolluants, pesticides et matières organiques, février 2019.
- [6] Jianlong Wang, Shizong Wang, Preparation, Modification and environmental application of biochar: A review, Journal of Cleaner Production, Volume 227, 2019, P1002-1022.
- [7] Johan Six, ETH Zürich, UC Davis, Biochar database, Specimens of different biochar materials, 2014.
- [8] D. Dubbeldam, S. Calero, D.E. Ellis, R.Q. Snurr, RASPA 1.0, Molecular Software Package for Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials; Northwestern University: Evanston, IL, (2008).
- [9] Alexandra Harris, Zeolite Meaning and Crystal Properties, Jan 14, 2022.
- [10] Bingjun Pan, Bingcai Pan, Weiming Zhang, Lu Lv, Quanxing Zhang, Shourong Zheng, Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters, Chemical Engineering Journal, Volume 151, Issues 1–3, 2009, P 19-29.
- [11] Arumugam, Vadivelu & Kumar, Chidambaram & Joshi, Girish. Polymer composites for thermal management : Composite Interfaces, 2016, P1-26.
- [12] Hisaki, Ichiro; Xin, Chen; Takahashi, Kiyonori; Nakamura, Takayoshi, Designing Hydrogen-Bonded Organic Frameworks (HOFs) with Permanent Porosity, Angewandte Chemie International Edition, 12-08-2019.

- [13] Rui-Biao; Chen, Banglin, Hydrogen-bonded organic frameworks: Chemistry and functions, Chem. 8 (8), 2022, 2114.
- [14] Hisaki, I. Hydrogen-bonded porous frameworks constructed by rigid π -conjugated molecules with carboxy groups. J Incl Phenom Macrocycl Chem 96, 2020, P215–231.
- [15] LABIB Issma, Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique de quelques colorants synthétiques, MAGISTER, Blida- Algérie, Septembre 2006, P57-59.
- [16] BELLIR Karima, Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales : application dans l'imperméabilisation des C.E.T, Thèse -DOCTORAT-2, Algérie, P1-20.
- [17] BESSAHA Fatiha, Modification thermique, chimique et application d'une argile de type 1:1 à la coadsorption de colorants, Doctorat, Université de Mostaganem- Algérie, 2016, P1-7.
- [18] BELBACHIR Ihssan, Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds, thèse DOCTORAT, Tlemcen – Algérie, P8.
- [19] TEBOUL Fatima, Biodégradation des colorants industriels à l'aide d'une souche bactérienne issue de la betterave rouge, MAGISTER, Blida- Algérie, juin 2010, P12-16.
- [20] Torun, M., Aracagök, Y.D. Adsorption of rhodamine B by *Pleurotus eryngii*: growth, modification, characterization, adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics. Biomass Conv. Bioref, 2023.

CHAPITRE II

ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE ET RHODAMINE B

PAR L'ARGILE BRUTE ET MODIFIEE

II.1. INTRODUCTION

Nous avons examiné l'adsorption de bleu de méthylène (BM) et de Rhodamine B(RB) par argile brute (B) et argile modifiée (B-SA). Le travail consiste à étudier l'influence de plusieurs paramètres tels que : effet de pH, temps, concentration de l'adsorbat et température. Une modélisation des isothermes et cinétique d'adsorption par différents modèles, ainsi que calcul d'erreur par différentes expressions a été examiné pour valiser le modèle. Enfin les grandeurs thermodynamiques ont été aussi déterminées.

II.2. MODIFICATION DU MATERIAU

II.2.1. Mode opératoire

Une quantité de l'argile brute(B) a été mélangée avec un composé organique un certain temps, sous agitation magnétique et à température donnée. La solution est séparée et l'échantillon solide est lavé par l'eau distillée et séché à l'étuve pendant une nuit. Le matériau obtenu est nommé B-SA.

II.3. ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE (BM) ET DE RHODAMINE B

II.3.1. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, elle est réalisée en mélangeant, 20 mg de matériau avec 20 mL de solution bleu de méthylène et/ou Rhodamine B à différents pH et à la concentration désirée. Le mélange est agité pendant un certain temps. La fluctuation de températures 0,5°C. Par la suite, le mélange est centrifugé. Les quantités adsorbées de BM et RB ont été déterminées en mesurant l'absorbance (spectrophotomètre analytikjena-SPECORD 210) en utilisant l'expression suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e).V/ m \quad (II.1)$$

Où

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g) ;

C_i : Concentration initiale de bleu de méthylène et/ou (RB) (mg L^{-1}) ;

C_e : Concentration de BM et/ou (RB) à l'équilibre (mg L^{-1}) ;

V : Volume de la solution (L) ;

m : Quantité d'adsorbant (g) ;

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

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg g^{-1}) ;

C_t : Concentration à l'instant t (mg L^{-1}) ;

Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH, temps de contact et de la concentration. Le tableau II.1 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

Remarque

Avant d'entamer l'adsorption des deux polluants les spectres de balayage et les courbes d'étalonnage de BM et RB ont été déterminés.

Tableau II.1. Conditions opératoires considérées pour BM et RB.

1 / pH							
Temps de contact (min)		Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)		Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de solution		Température (°C)
		BM	RB		BM	RB	
BM	RB	100	100	1	2,2	2,1	25
120	90				4,0	4,1	
					6,9	6,2	
					8,9	8,0	
					10,1	10,1	
					12,0	11,9	
2 / Cinétique							
Temps de contact (min)		Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de solution		Température (°C)	
				BM	RB		
5		100 200 300	1	5,7	3,6	25	
10							
20							
30							
40							
60							
90							
120							
180							
3 / Isothermes d'adsorption							
Temps de contact (min)		Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)		Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution		Température (°C)
		BM	RB		BM	RB	
BM	RB	100	100	1	5,7	3,6	25
		200	150				
		300	200				
120	90	300	300				
		400	400				
		500	500				
		600	600				
Les adsorbants sont : Argile brute(B) Argile modifiée (B-SA)							

II.3. EFFET DU pH

Les figure II.1 et II.2 montrent l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre de BM et RB, respectivement.

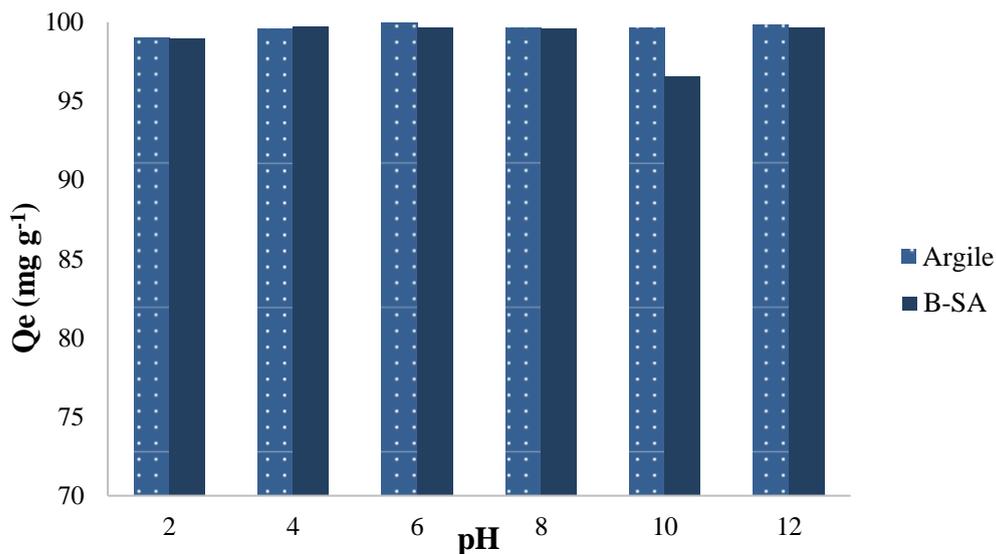


Figure II.1. Effet du pH sur la fixation BM par Argile et B-SA.

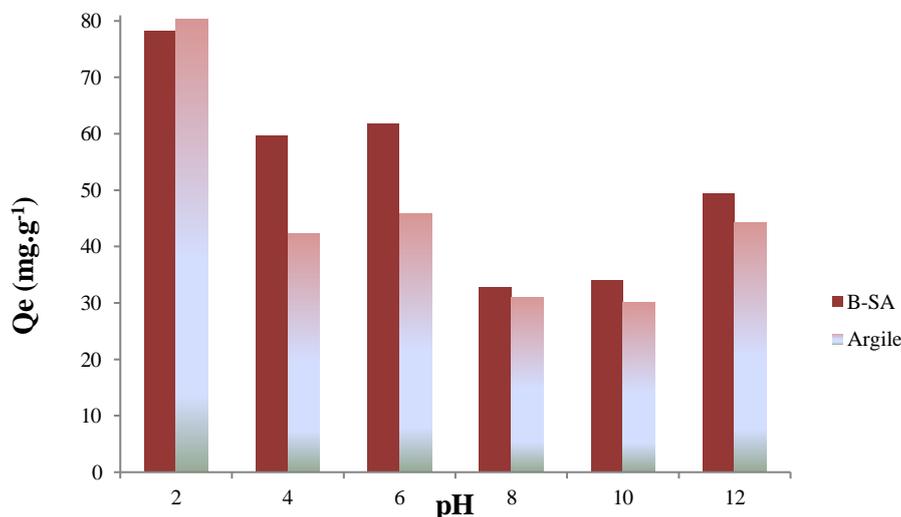


Figure II.2. Effet du pH sur la fixation de Rhodamine B par l'argile et B-SA

On remarque que la capacité d'adsorption dépend du pH. Pour le bleu de méthylène la quantité adsorbée ne varie pas globalement avec le pH quelque soit le matériau [1].

Cette observation montre que l'interaction électrostatique (qui dépend de la nature chimique et morphologique) entre l'adsorbant et le colorant BM a joué un rôle plus important, dans ce cas, que le pH de la solution. IZGHRI et al. [2] ont trouvé que l'adsorption de BM par les boues est meilleure pour un pH de 5.

L'argile modifiée est chargée négativement, donc il y a une interaction entre la charge positive du colorant et la charge négative matériau.

La variation du quantité adsorbée de Rhodamine B à l'équilibre, par les deux échantillons, en fonction du pH est très significative. La capacité d'adsorption est meilleure à pH=2 pour les

deux matériaux. A titre d'exemple, pour un pH de 2, elle est de 78 et 80 mg/g pour B-SA et B, respectivement. À un pH plus élevé, la rétention de RB par les sites anioniques de l'adsorbant modifié est ralentie par l'excès d'ions OH entourant le colorant cationique en raison des forces d'attraction électrostatiques. Des comportements similaires ont été observés dans des études similaires [3].

Il convient de noter que les solutions de colorants BM que nous avons préparées avaient un pH d'environ 5,7 et qu'aucun ajustement initial du pH des solutions de colorants n'a été effectué pour les études ultérieures.

II.5. CINETIQUE D'ADSORPTION

L'efficacité d'une adsorption est influencée par la cinétique d'adsorption. L'évolution de la quantité d'argile et B-SA adsorbée en fonction du temps de contact et la concentration pour différentes températures est représentée sur les figures II.3 et II.4.

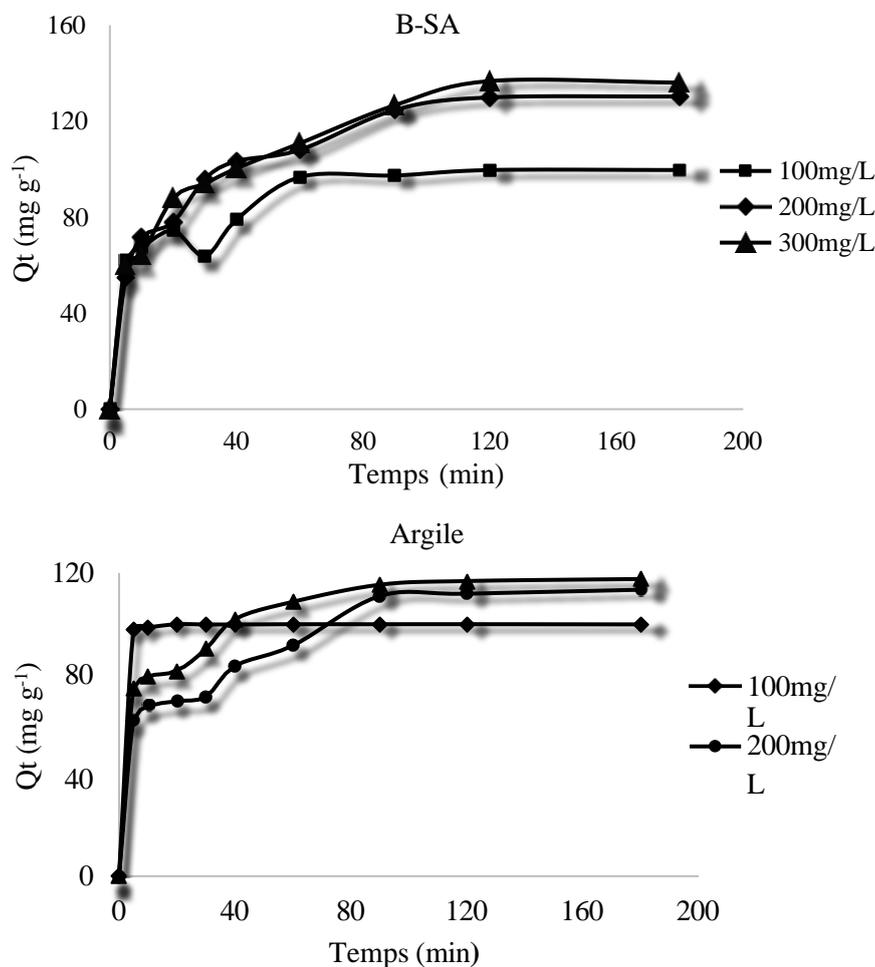


Figure II.3: Evolution de la quantité adsorbée BM par l'argile et B-SA en fonction du temps et la concentration, à 25 °C.

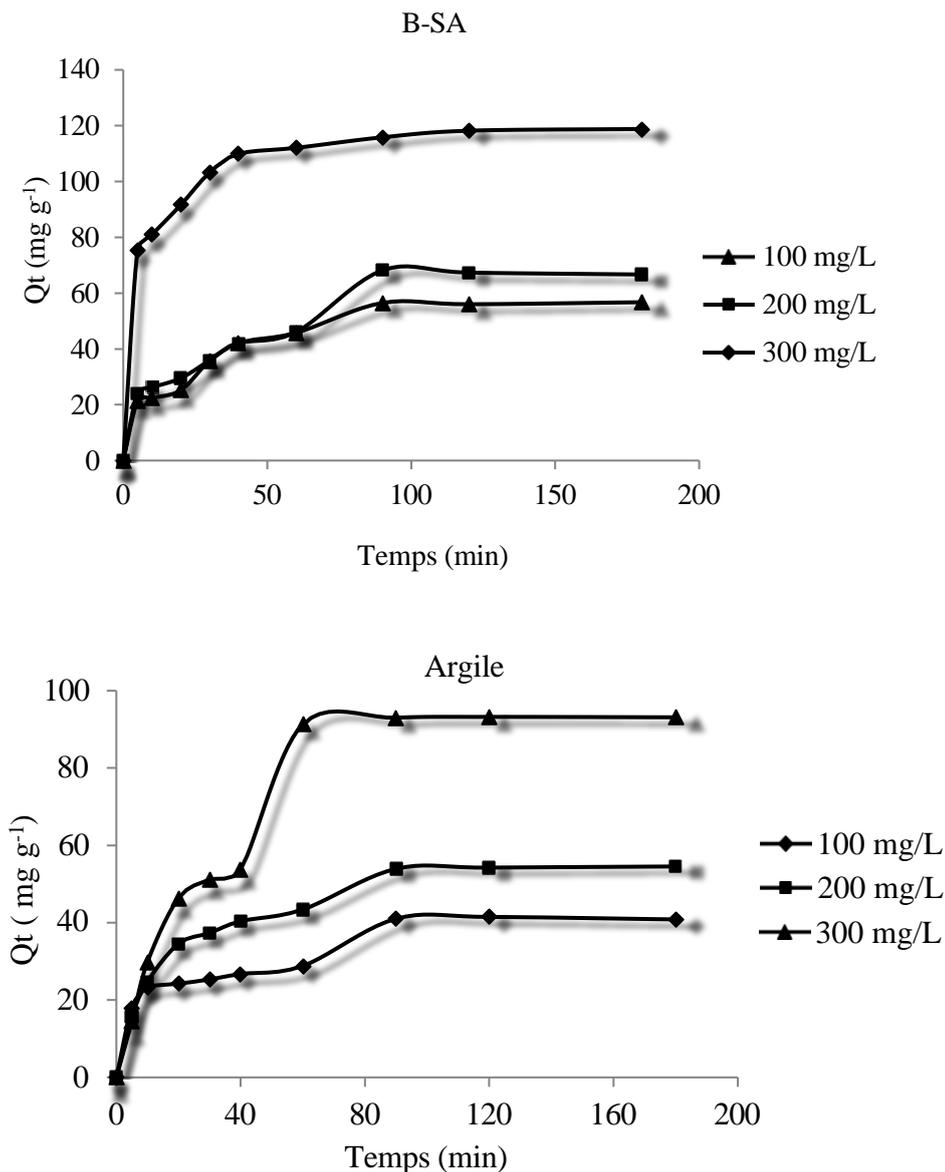


Figure II.4: Evolution de la quantité adsorbée RB par l'argile et B-SA en fonction du temps et la concentration, à 25 °C.

L'adsorption de BM est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons à l'exception de l'argile brute le cas du RB. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 min de contact, pour BM par l'argile modifiée et brute ainsi que 90 min pour RB. Panhwar et al.[4] ont abouti le même temps d'équilibre dans le cas d'élimination de BM par le graphène. SAYEM et al. [5] ont montré que dans le cas de l'adsorption de RB par l'oxyde de graphène, l'équilibre est atteint après 85 min.

L'effet de la concentration des deux polluants sur la cinétique d'adsorption montre que l'augmentation de la concentration favorise la capacité d'adsorption. Cela peut être expliqué

par la présence de faible nombre de molécules d'adsorbat. En plus l'équilibre est le même pour les deux matériaux quel que soit la concentration.

II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [6] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

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

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

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

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1})

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1})

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

t : temps de contact (min)

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.2 et II.3

Tableau II.2. Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre pour RB.

Adsorbants	Modèle de pseudo-premier ordre					
	T (°C)	Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Q_{exp} (mg g^{-1})	Q_{cal} (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2
B-SA	25	100	56,486	54,08	0,26	0,921
		200	68,165	47,86	0,01	0,976
		300	115,814	86,30	0,51	0,962
Argile	25	100	41,02	21,36	0,01	0,888
		200	53,93	46,99	0,25	0,981
		300	93,02	232,81	0,59	0,606

Tableau II.3. Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre de BM.

Adsorbants	Modèle de pseudo-premier ordre					
	T (°C)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
B-SA	25	100	99,63	56,89	0,037	0,850
		200	129,90	87,10	0,028	0,956
		300	136,73	86,70	0,021	0,980
Argile	25	100	99,72	0,71	0,051	0,578
		200	111,76	133,05	0,046	0,853
		300	116,79	67,45	0,039	0,959

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats dans le cas des deux matériaux et deux colorants (Tableau II.2 et II.3). En plus une différence considérable est trouvée entre la quantité adsorbée expérimentale et théorique.

II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [7] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation :

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

En intégrant l'équation II.4 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

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

où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

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

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

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t / Q_t en fonction de t . Les paramètres sont présentés dans le tableau II.4 et II.5.

Les cinétiques expérimentales et théoriques pour BM et RB d'après le modèle pseudo-second ordre pour l'argile et B-SA sont représentées sur la figure II.5 et II.6

Tableau II.4. Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour BM.

Adsorbants	Modèle de pseudo-second ordre						
	T (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
B-SA	25	100	99,63	105,26	12,05	0,0011	0,993
		200	129,90	142,86	11,37	0,0006	0,996
		300	136,73	166,67	10,53	0,0004	0,995
Argile	25	100	99,72	100	2000	0,2	1
		200	111,76	121,95	9,08	0,0006	0,9903
		300	116,79	121,95	16,90	0,0011	0,9983

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

Adsorbants	Modèle de pseudo-second ordre						
	T (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ in ⁻¹)	R ²
B-SA	25	100	56,47	66,67	3,23	0,0007	0,988
		200	68,17	83,33	2,99	0,0004	0,967
		300	115,81	125	25	0,002	0,999
Argile	25	100	41,02	45,46	2,60	0,00126	0,975
		200	53,93	62,5	3,73	0,00096	0,995
		300	93,02	125	3,76	0,00024	0,974

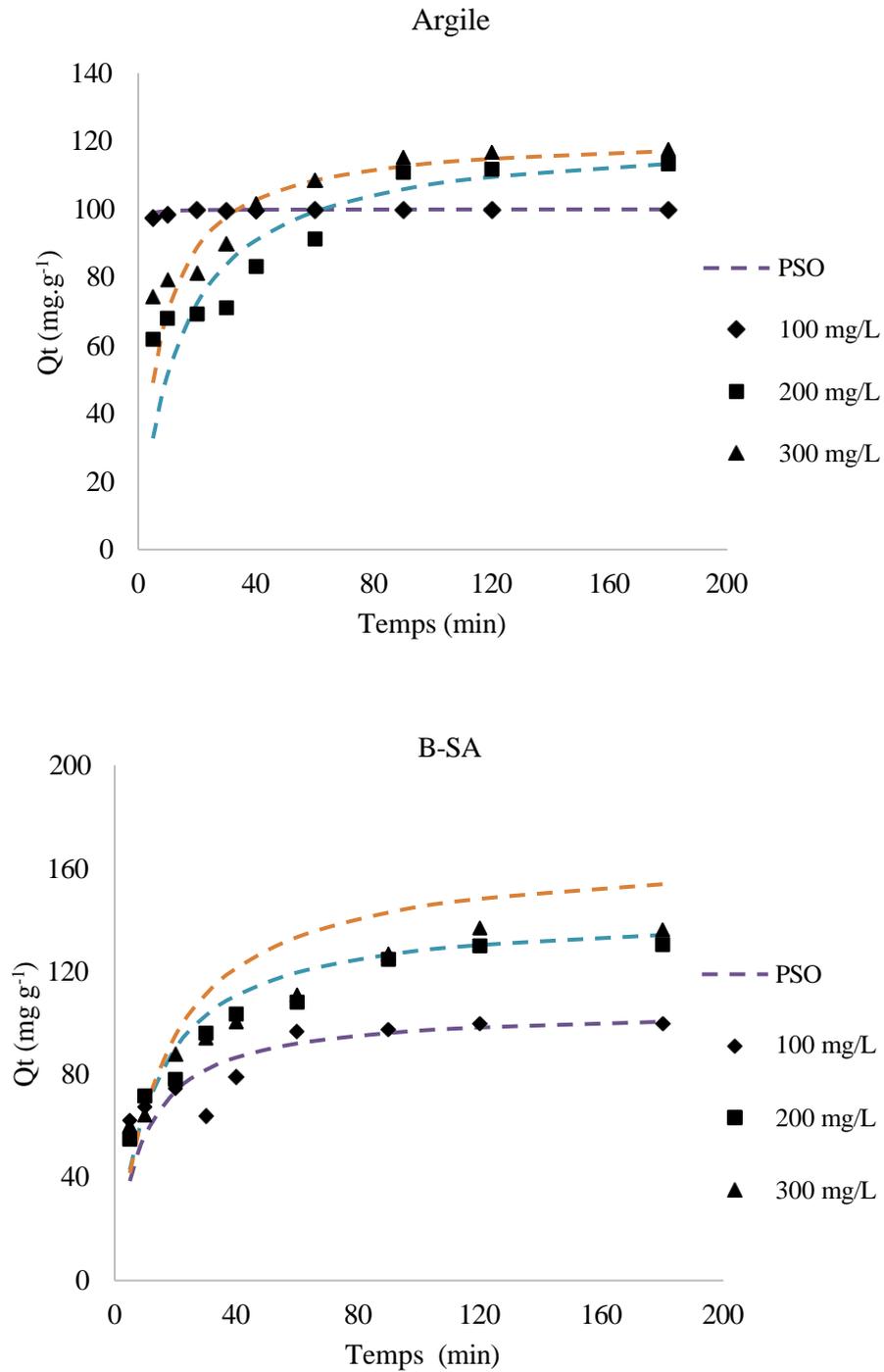


Figure II.5. Cinétique de BM expérimentales et théoriques d'après le modèle de pseudo-second ordre pour l'argile et B-SA à différentes concentration.

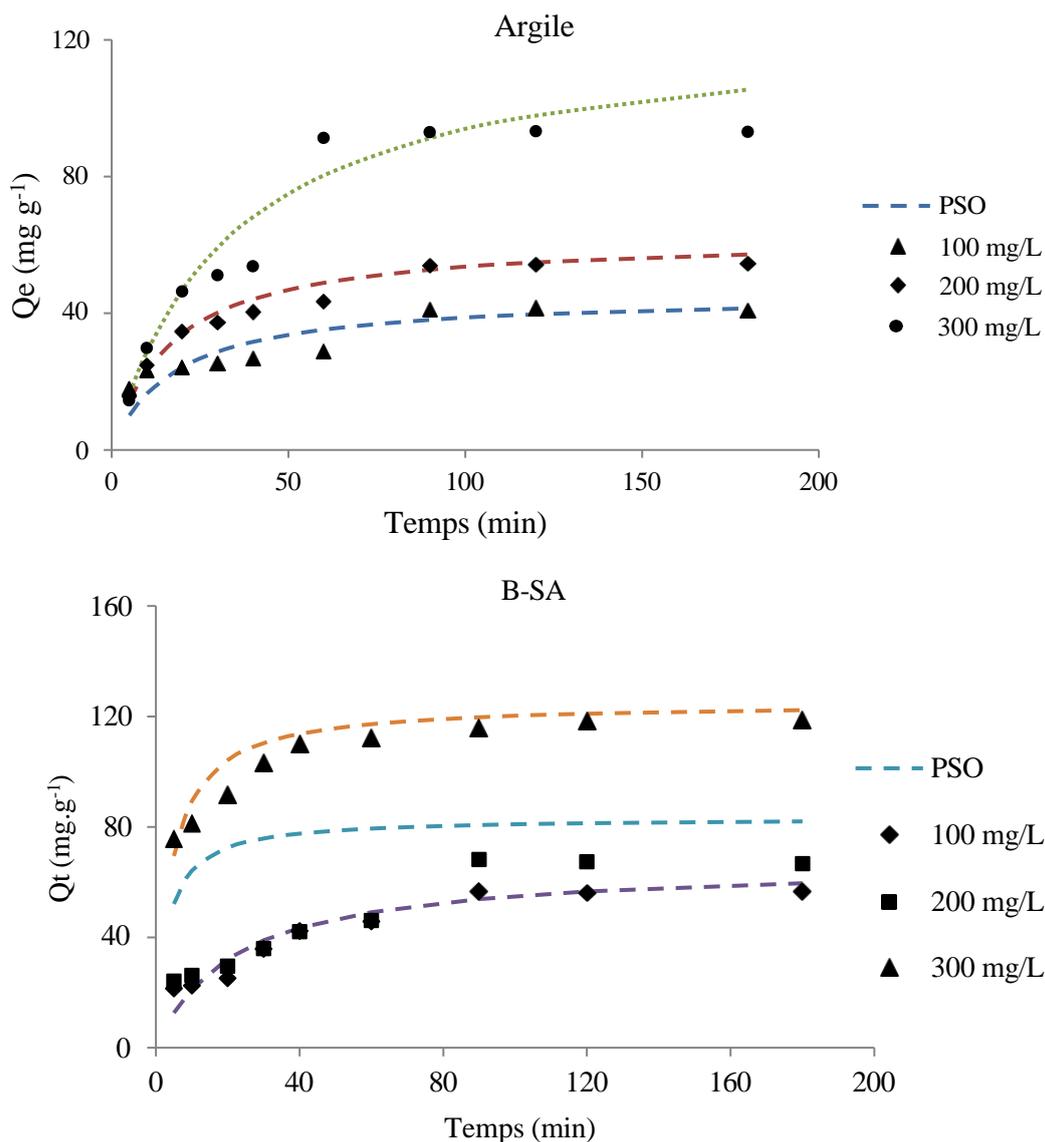


Figure II.6. Cinétique de RB expérimentales et théoriques d'après le modèle de pseudo-second ordre pour l'argile et B-SA à différentes concentration.

D'après les tableaux II.4 et II.5, les résultats montrent que les données expérimentales suivent globalement le modèle pseudo second ordre, pour l'ensemble des échantillons car les valeurs de coefficients de détermination, R^2 , sont élevés. Polley et al. [8] ont également trouvé que PSO s'applique avec coefficient de détermination de 0,999 le cas de l'adsorption de BM par charbon actif modifié. Le modèle PSO a été appliqué pour l'adsorption de Blue de méthylène par biochar [9]. El Hassani et al.[10] ont étudié l'adsorption de Rhodamine B (RB), un colorant cationique, des eaux usées par kaolinite ; les résultats montrent que le l'adsorption suit un modèle de pseudo-second ordre.

II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

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

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

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption des molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse. Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [11] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t_{1/2}$, selon l'équation :

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

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

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

Les tracés de $Q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre : la diffusion intra-particulaire

ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbant dans la solution. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, K_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite. Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans les tableaux II.7 et 8 sont globalement $\geq 0,96$, pour l'ensemble des échantillons. L'épaisseur de la couche limite l est supérieur à sept pour la totalité des échantillons et les deux polluants. Ces résultats confirment que la diffusion intra-particulaire n'est l'étape limitante. La diffusion-intra particulaire également appliqué pour la biosorption du bleu de méthylène [12] et la Rhodamine [13].

Tableau II.6. Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour BM.

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire					
	T (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	k _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	l (mg g ⁻¹)	R ²
B- SA	25	100	99,63	5,52	49,75	0,999
		200	129,90	6,82	58,5	0,964
		300	136,73	7,05	55,95	0,997
ARGILE	25	100	99,72	0,95	95,44	1
		200	111,76	9,43	20,62	0,98
		300	116,79	8,60	43,74	0,96

Tableau II.7. Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour RB.

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire					
	T (°C)	Concentration(mg L ⁻¹)	Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	k _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	l (mg g ⁻¹)	R ²
B-SA	25	100	56,49	4,86	9,83	0,971
		200	68,17	5,10	7,74	0,957
		300	115,81	1,84	98,07	0,995
ARGILE	25	100	41,02	1,43	17,71	0,994
		200	53,93	4,84	10,75	0,946
		300	93,02	7,54	8,62	0,910

II.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de BM et RB, à 25, 40 et 55 °C, par l'argile et B-SA, sont représentées sur les Figures II.7 et II.8, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g⁻¹), en fonction de la quantité du colorant restante en solution à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹).

Dans l'intervalle de températures considéré, le cas du BM, les isothermes mettent en évidence une quantité adsorbée maximale à température 55 °C ; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique [14]. A titre d'illustration, B-SA adsorbe 120 et 213 mg g⁻¹ de bleu de méthylène à 25 et 55 °C, respectivement. Le cas de RB le même comportement a été observé [15]. B-SA adsorbe 176 et 211 mg g⁻¹ de Rhodamine B à 25 et 55 °C, respectivement.

Une augmentation de température favorise considérablement l'efficacité de nos matériaux. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [16] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes,

est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir) pour l'argile brute et modifiée.

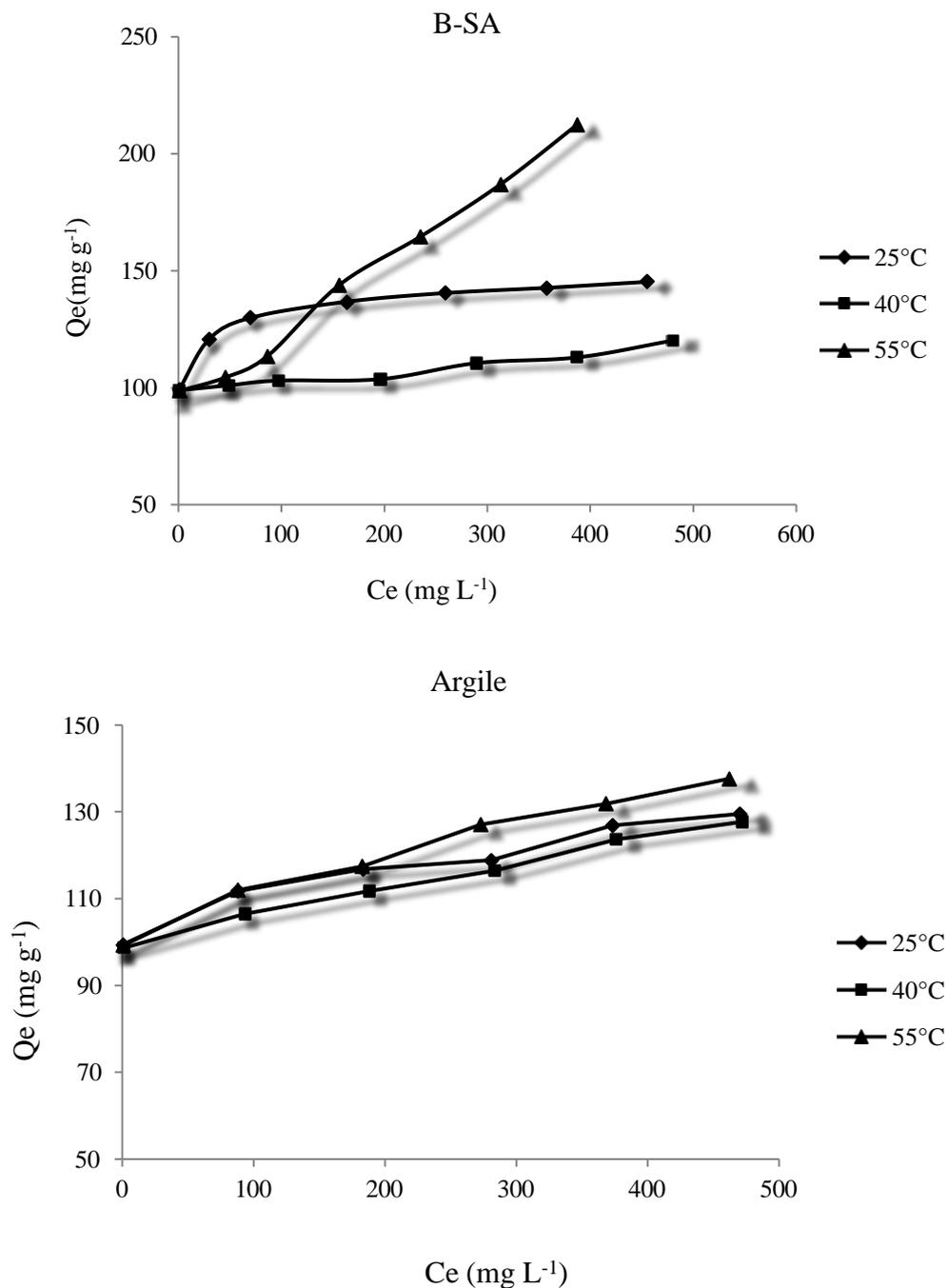


Figure II.7. Isothermes d'adsorption de BM par l'argile et B-SA à 25, 40 et 55 °C.

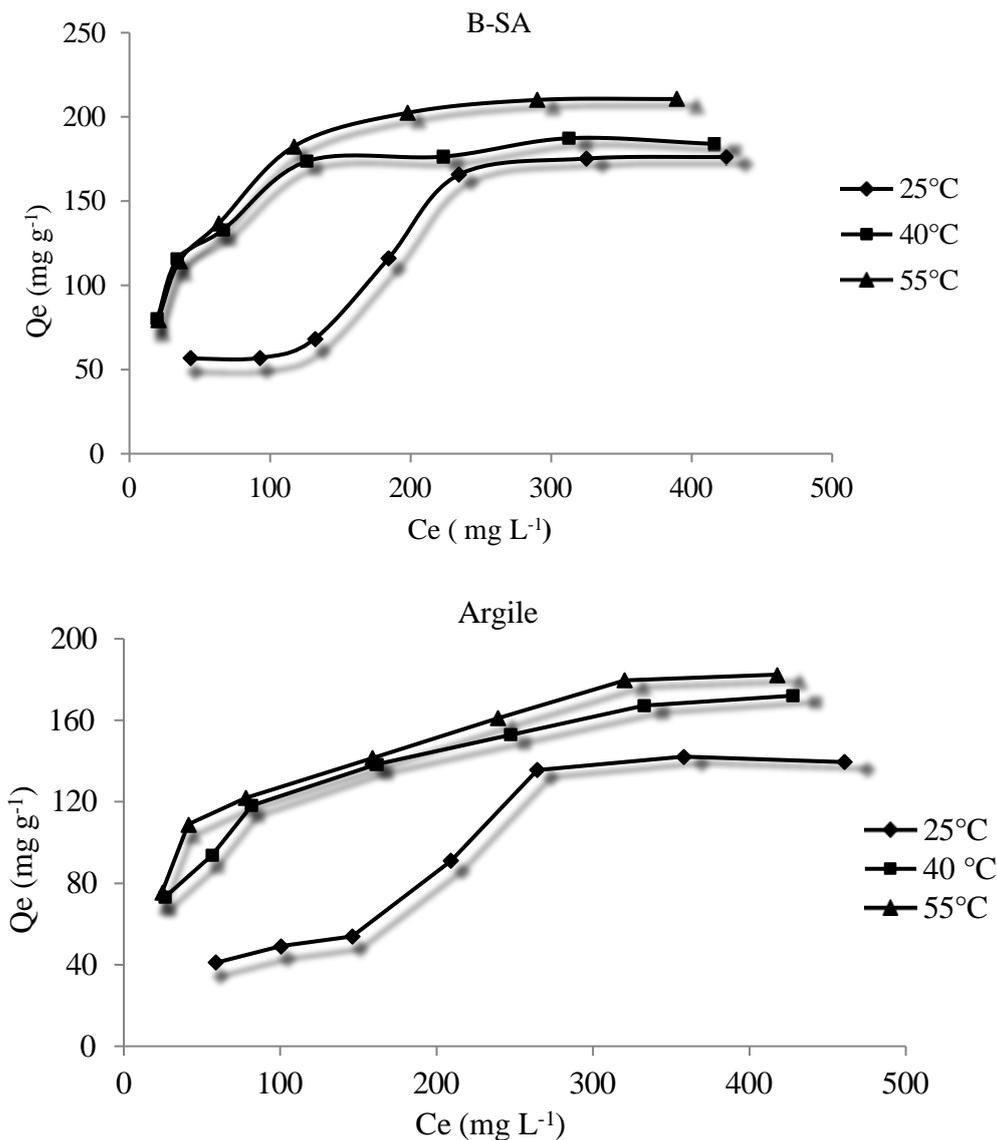


Figure II.8. Isothermes d'adsorption de RB par argile et B-SA à 25, 40 et 55 °C.

II.7. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité de BM et RB adsorbée par les deux échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative aux argiles, mesurée à la température optimale, est représentée sur les figures II.9 et 10. Nous remarquons que l'argile modifiée présente la plus grande affinité, tandis que l'argile brute manifeste la plus petite capacité de fixation à 25 et 55 °C, pour RB et BM, respectivement.

Une comparaison entre l'argile brute et modifiée montre que cette dernière a une capacité de récupération de BM d'environ 1,54 plus élevée. La modification du matériau entraîne, de ce fait, un changement considérable dans les propriétés des adsorbants.

Le cas du RB la bentonite modifiée présente une capacité de 1,16 plus grande que le matériau non modifié.

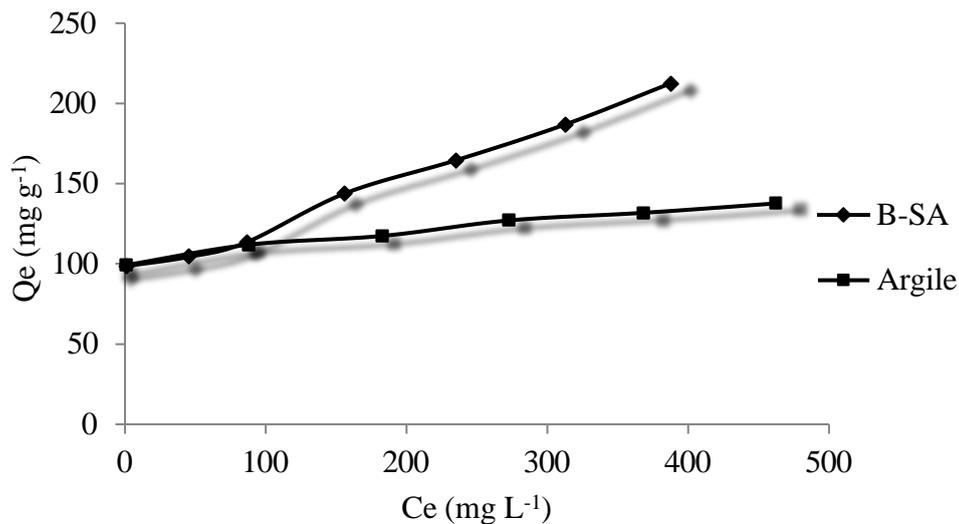


Figure II 9. Affinité d'adsorption de BM par l'argile et B-SA à 55 °C.

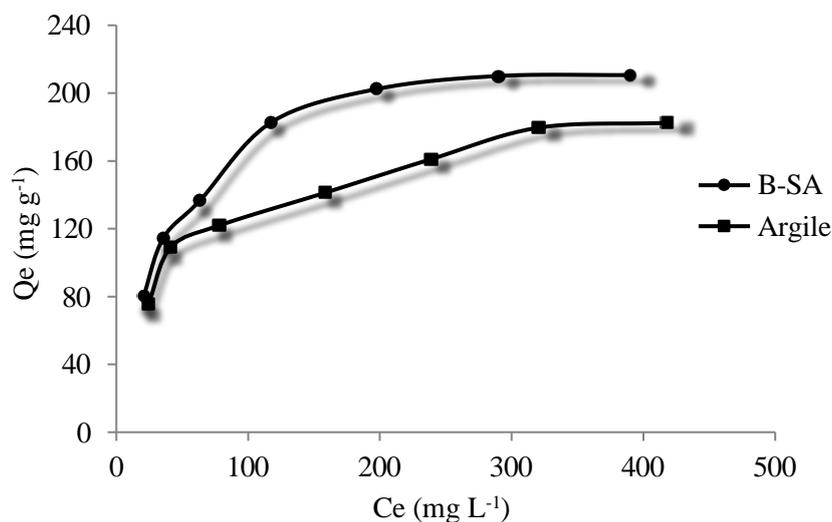


Figure II.10. Affinité d'adsorption de RB par l'argile et B-SA à 55 °C.

II.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

II.8.1. Généralités

L'évaluation des isothermes d'adsorption est importante pour développer un modèle d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé et fournissent des informations complètes sur la nature des interactions.

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir, Freundlich, Temkin sont utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle

on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces quatre modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

II.8.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir [17], considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalent, propose dans le cas d'une adsorption mono moléculaire, la formule générale suivante :

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

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}) ;

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g^{-1}) ;

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L^{-1}) ;

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg^{-1}) ;

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

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

Si l'équation II.9 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 les tableaux II.9 et 10.

Tableau II.8. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour BM.

Echantillons	T (°C)	Q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2
	25	166,67	0,136	0,999
B-SA	40	125	0,075	0,995
	55	250	0,017	0,966
ARGILE	25	142,86	0,074	0,996
	40	142,86	0,057	0,995
	55	142,86	0,057	0,994

Tableau II.9. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour RB.

Echantillons	T (°C)	Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R ²
	25	500	0,002	0,574
B-SA	40	200	0,038	0,998
	55	250	0,025	0,998
	25	333,33	0,002	0,580
ARGILE	40	200	0,018	0,997
	55	200	0,021	0,993

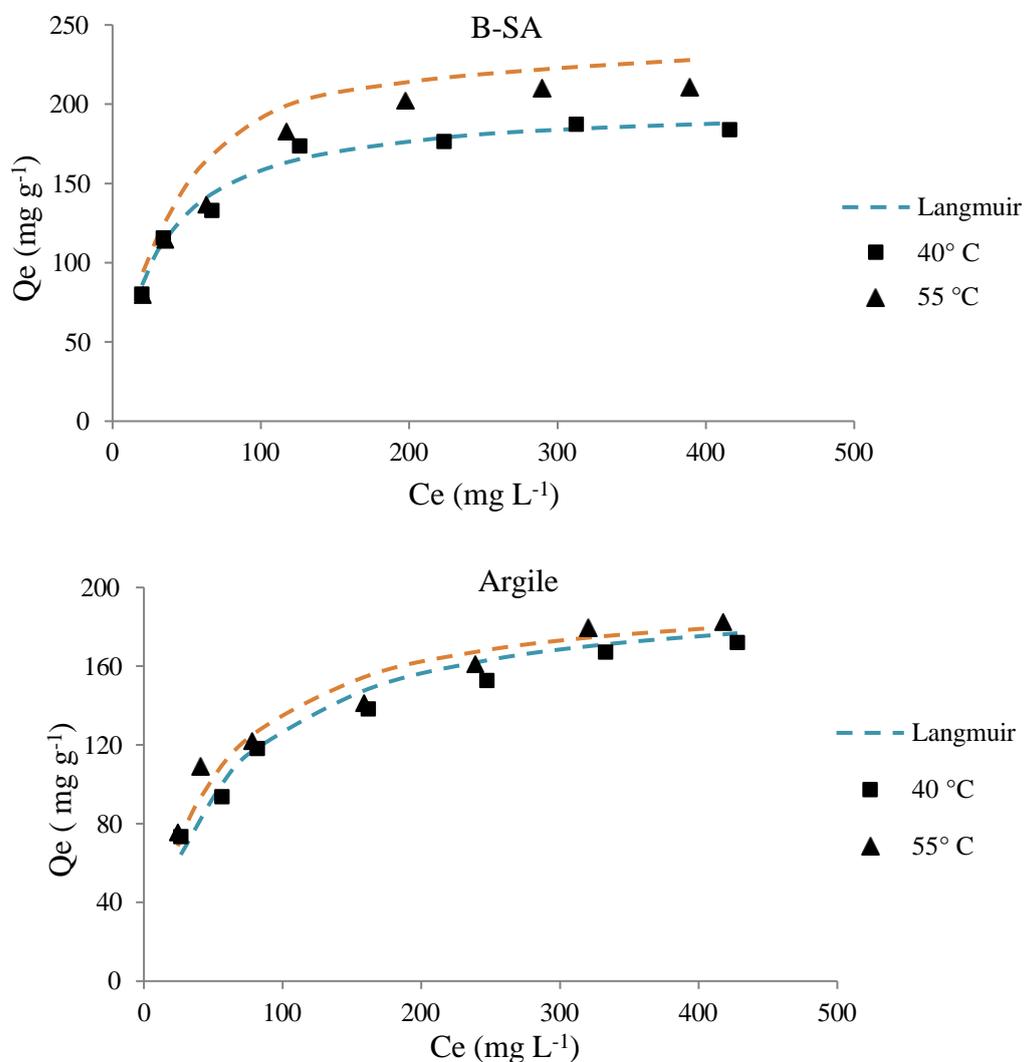


Figure II.11. Isothermes d'adsorption de RB expérimentales et théoriques d'après le modèle de Langmuir pour l'argile et B-SA.

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination R^2 .

On remarque que le modèle de Langmuir décrit les isothermes expérimentales pour le BM [18],[19] et RB [20] à 40 et 55 °C car le coefficient de détermination, R^2 , sont proche de 1. Les tracés des isothermes expérimentales et théoriques d'après le modèle de Langmuir valident nos résultats.

II.8.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich [21] considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confirme son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.10})$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}) ;

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L^{-1}) ;

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L g^{-1}) ;

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

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

Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.11

Les isothermes expérimentales et théoriques d'après le modèle de Freundlich pour BM et RB sont représentées sur la figure II.12 et 13.

Tableau II.10. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour BM.

Echantillons	T (°C)	K_F	n	R^2
B-SA	25	99,770	0,06	0,996
	40	95,499	0,024	0,561
	55	82,035	0,122	0,645
ARGILE	25	100	0,034	0,858
	40	95,280	0,038	0,765
	55	97,949	0,045	0,817

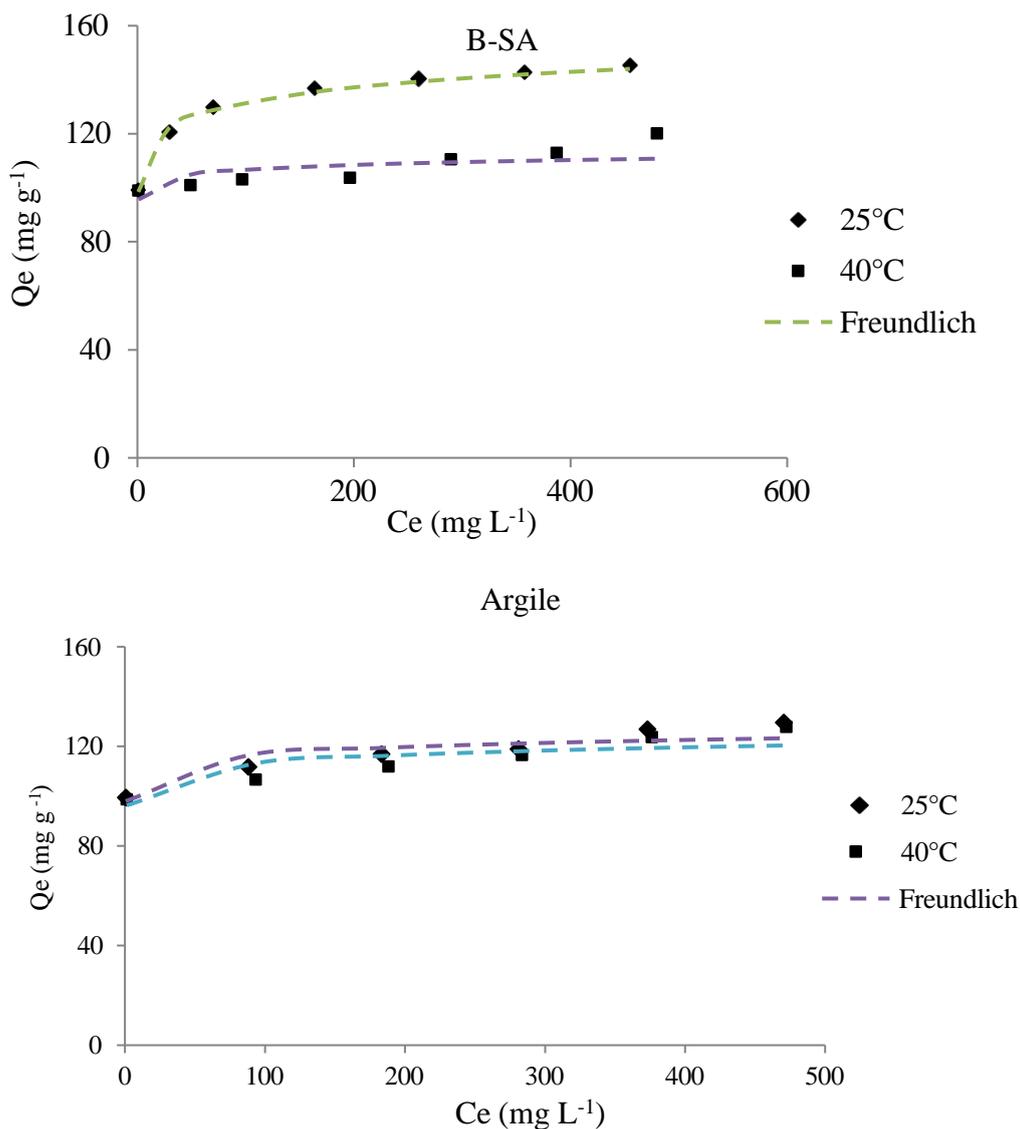


Figure II.12. Isothermes d'adsorption de BM expérimentales et théoriques d'après le modèle de Freundlich pour Argile et B-SA a 25°C ,40°C.

Les résultats montrent que le modèle de Freundlich décrit les data expérimentales de BM [22], pour l'argile brute et modifiée à 25 et 40 °C. Les tracés présentés sur la Figure II.12 confirment les résultats.

Tableau II.11. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour RB.

Echantillons	T (°C)	K_F	n	R^2
B-SA	25	4,25	1,60	0,843
	40	42,46	3,83	0,896
	55	33,651	3,058	0,931
ARGILE	25	1,982	1,403	0,906
	40	27,669	3,236	0,977
	55	33,651	3,497	0,954

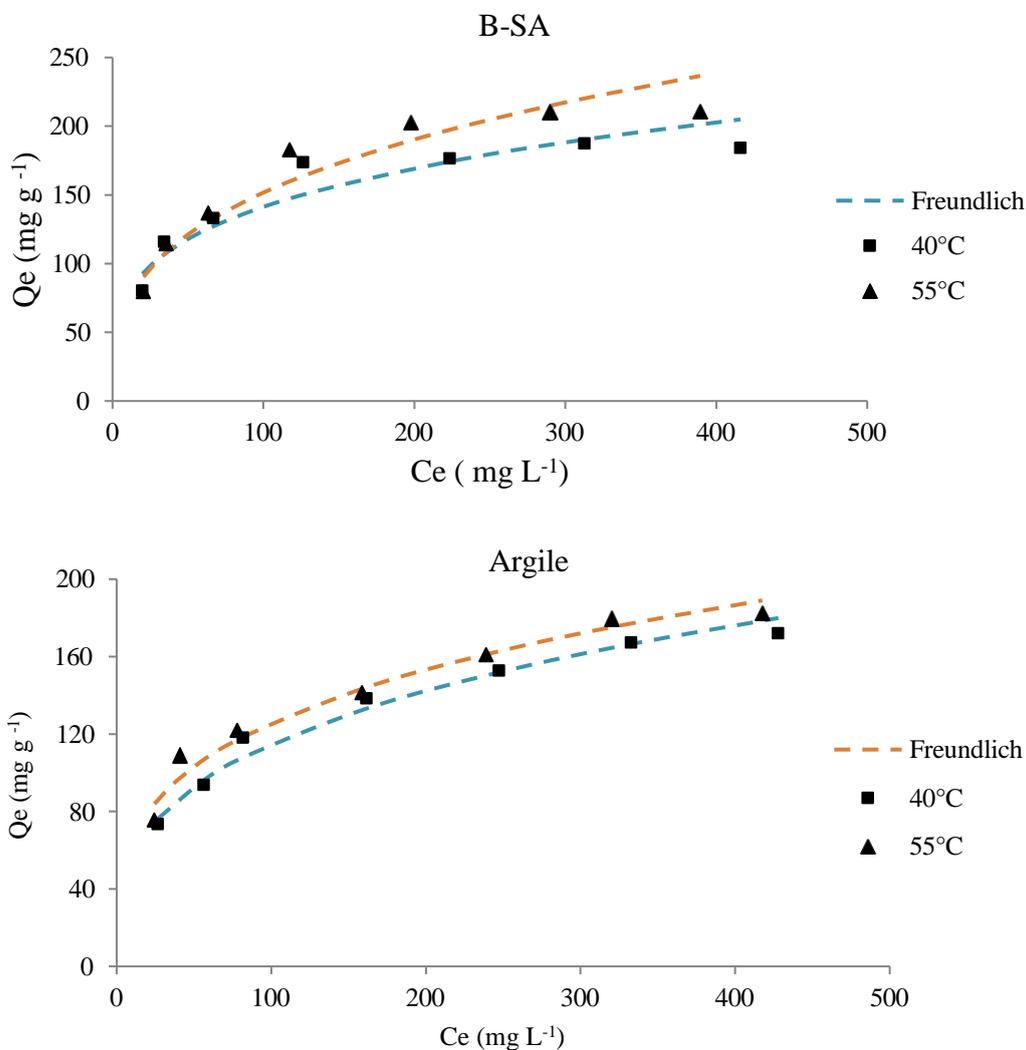


Figure II.13. Isothermes d'adsorption de RB expérimentales et théoriques d'après le modèle de Freundlich pour Argile et B-SA à 40°C, 55°C.

Pour le cas du RB, les tracés présentés sur la Figure II.13 montrent que les résultats expérimentaux et théoriques d'après le modèle de Freundlich s'appliquent pour Argile brute et modifiée à 40 et 55°C. SAIGL et al.[20] ont prouvé que ce modèle s'applique dans le cas d'élimination de RB par la mousse d'iode-polyuréthane.

II.8.5. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [23] utilisé possède l'avantage de pouvoir représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues et permet d'accéder à la variation de l'énergie d'adsorption. La principale hypothèse est que le terme d'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption sur la surface du matériau. Cette baisse d'affinité est liée aux interactions entre molécules si la surface de l'adsorbant est uniforme, dans le cas d'une surface non uniforme, ces interactions entre molécules peuvent se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{RT(\ln K C_e)}{b} \quad (\text{II.14})$$

R=8.314 J/(mol.K)

T=Température (K) ;

K=constante de Temkin (L/mg) correspondant à l'énergie maximale de liaison

B=RT/b est liée à la chaleur d'adsorption.

La forme linéaire de l'équation II.14 est la suivante :

$$Q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln K + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e \quad (\text{II.15})$$

Le tracé de $Q_e = \ln(C_e)$ permet la détermination de B et K à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement. Les paramètres sont regroupés dans le tableau II.13 et 14.

Tableau II.12. Paramètres du Modèle du Temkin pour BM.

Echantillons	T (°C)	B	K _T (L/mg)	R ²
B-SA	25	7,311	/	0,989
	40	2,65	/	0,542
	55	17,09	64,4	0,586
Argile	25	3,89	/	0,827
	40	4,20	/	0,733
	55	5,17	/	0,779

Tableau II.13. Paramètres du Modèle du Temkin pour RB.

Echantillons	T (°C)	B	K_T (L/mg)	R^2
B-SA	25	65,49	0,48	0,824
	40	34,61	0,96	0,936
	55	46,77	0,85	0,966
Argile	25	58,92	0,026	0,869
	40	36,68	0,268	0,991
	55	36,09	0,383	0,977

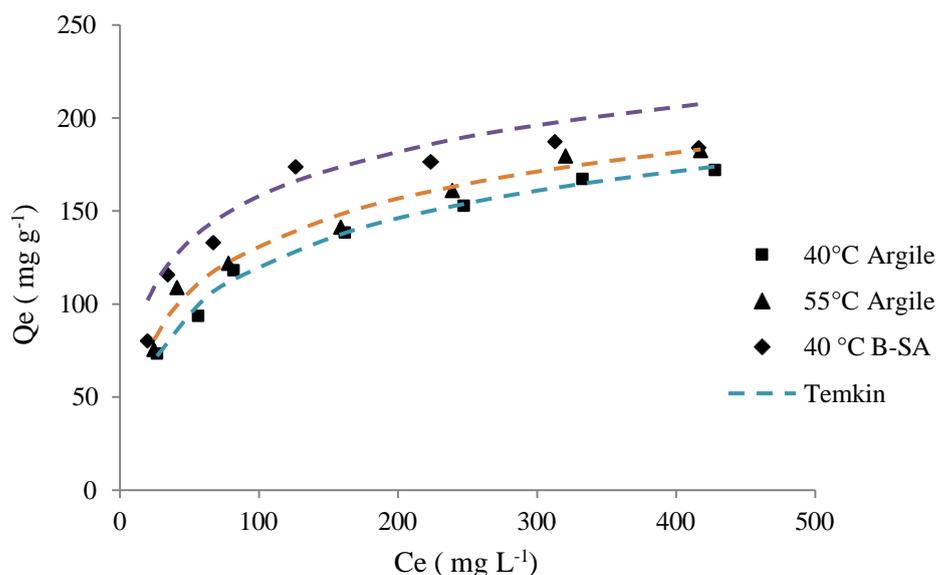


Figure II.14. Isothermes d'adsorption de RB expérimentales et théoriques d'après le modèle de Temkin pour Argile et B-SA.

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui prend explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbé. En ignorant les valeurs extrêmement faibles et élevées des concentrations, ce modèle suppose une distribution uniforme des énergies de liaison entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Les résultats montrent que le modèle décrit les isothermes

d'adsorption de RB par l'argile brute à 40 et 55 °C[24]. Ainsi que les isothermes d'adsorption de l'argile modifiée à 40 °C, pour le même colorant, suivent le modèle de Temkin.

II.8.6. Calcul des erreurs

La corrélation entre les résultats expérimentaux et un modèle d'adsorption peut aider à comprendre le mécanisme d'adsorption et l'hétérogénéité des résultats. Le mécanisme d'adsorption et l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant également est important pour la conception et l'exploitation pratique des systèmes d'adsorption.

Différentes expressions d'erreur [25],[26], RMSE, χ^2 , SSE, ont été adoptées pour résoudre les équations de l'isotherme en minimisant les erreurs entre les données théoriques de Q_e calculées à partir des équations et les données expérimentales. Les tableaux II.15 -18, regroupent les résultats trouvés.

Tableau II.14. Valeurs des Erreurs des différents modèles d'adsorption BM par B-SA.

Modèles Erreurs	T(°C)	Langmuir	Freundlich	Temkin
RMSE	25	36,283	1,166	317,465
	40	34,670	5,118	/
	55	43,173	25,265	187,532
SSE	25	/	/	/
	40	/	/	/
	55	/	/	/
χ^2	25	430,684	0,073	/
	40	868,611	1,451	/
	55	/	27,204	719,536

Tableau II.15. Valeurs des Erreurs des différents modèles d'adsorption de RB par B-SA.

Modèles Erreurs	T (°C)	Langmuir	Freundlich	Temkin
RMSE	25	51,889	32,965	171,19
	40	5,922	13,485	14,285
	55	42,166	14,989	47,399
SSE	25	/	/	/
	40	245,508	1272,966	/
	55	/	1572,761	/
χ^2	25	114,898	59,781	736,411
	40	1,757	8,570	9,764
	55	63,979	8,994	80,5277

Tableau II.16. Valeurs des erreurs des différents modèles d'adsorption de BM par l'argile.

Modèles Erreurs	T (°C)	Langmuir	Freundlich	Temkin
RMSE	25	40,27	3,9999	633,096
	40	38,699	4,912	635,245
	55	38,705	5,769	534,850
SSE	25	/	/	/
	40	/	/	/
	55	/	/	/
χ^2	25	/	0,797	/
	40	789,032	1,245	/
	55	/	1,615	/

Tableau II.17. Valeurs des erreurs des différents modèles d'adsorption de RB par l'argile.

Modèles Erreurs	T (°C)	Langmuir	Freundlich	Temkin
RMSE	25	13,707	15,059	15,283
	40	7,246	5,470	3,212
	55	8,791	6,469	5,405
SSE	25	/	/	/
	40	367,523	209,415	72,240
	55	540,951	292,976	204,487
χ^2	25	14,214	15,575	24,891
	40	3,256	1,700	0,6583
	55	4,874	2,765	-0,0632

D'après les tableaux II.15 -18, on remarque que pour l'ensemble des matériaux et les deux colorants les valeurs de SSE, ne sont pas significatives pour les modèles de Langmuir, Temkin et Freundlich. Les valeurs de RMSE et χ^2 sont faibles pour BM, pour le modèle de Freundlich et Temkin, à 25 °C. Le cas du RB, les valeurs des erreurs sont faibles pour les trois modèles à haute température.

Donc on peut conclure que les valeurs de coefficients de détermination seule ne peut valider un modèle, mais il faut le calcul des erreurs et les tracés expérimentales et théoriques.

II.8.7. Comparaison avec autre adsorbants

Le tableau II.19 compare la quantité maximale adsorbée de B-SA avec d'autres adsorbants. On remarque notre adsorbant présente une capacité d'adsorption supérieure par rapport à la majorité des matériaux utilisés.

Tableau II.18. Capacités de fixation de BM et RB par différents adsorbants reportées dans la bibliographie.

Adsorbant	Qe (mg g ⁻¹)	Réf
Bleu de Méthylène		
composite hydrogel crosslinked	284,90	[18]
luffafibertreatedwith sodium chlorite	124,36	[27]
Hydrogel beads based on sodium alginate	192,3	[28]
Chitosan/graphite composite	98	[29]
Argile brute marocaine	135	[30]
Biochar	110	[1]
Argile modifiée	212,5	Cette étude
Rhodamine B		
Biosorbant	40	[31]
Mousse d'iode-polyuréthane	22	[32]
MgZrO ₃ @g-C ₃ N ₄ nanostructures	370	[33]
Metalorganicframework	216	[34]
Peau de fruit du dragon fonctionnalisée par des carboxylates	228	[35]
h-MoO ₃ hybrid	210	[36]
Biochar	169	[3]
Argile modifiée	210,6	Cette étude

II.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs (ΔG), de l'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (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 peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van'tHoff [37] :

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.16})$$

Où

K_d : Coefficient de distribution ;

ΔH : Enthalpie (Joule mole⁻¹) ;

ΔS : Entropie (Joule mole⁻¹ K⁻¹) ;

T: Température absolue (K) ;

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole⁻¹ K⁻¹) ;

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

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.17})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II.18})$$

Les tableaux II.20 et 21 regroupent les grandeurs thermodynamiques, déterminées dans le cas des deux matériaux.

Tableau II.19. Grandeurs thermodynamiques pour BM.

Echantillons	C (mg/L)	ΔH (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mole ⁻¹)		
				25 °C	40 °C	55 °C
B-SA	600	14,19	63,77	3,24	2,69	2,13
Argile	600	2,07	-3,94	3,24	3,30	3,36

Tableau II.20. Grandeurs thermodynamiques pour RB.

Echantillons	C (mg/L)	ΔH (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mole ⁻¹)		
				25 °C	40 °C	55 °C
B-SA	600	-1,09	-8,59	2,55	2,69	2,82
Argile	600	10,00	23,86	2,89	2,53	2,17

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont fiables. Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ mole⁻¹, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle 80-400 kJ mole⁻¹.

Les valeurs de l'énergie libre, ΔG , sont positives pour l'ensemble des échantillons et les deux polluants impliquent la non spontanéité du processus.

Ilgin et al.[18] ont trouvé que le processus d'adsorption de BM par le charbon est non spontané, ainsi que Mathialagan et al. [31] ont prouvé le même type de processus pour l'adsorption de RB par un biosorbant.

Les valeurs de ΔH sont positives pour des matériaux à l'exception du RB par B-SA. Ces valeurs montrent également la nature endothermique pour la majorité des échantillons [19],[38]et exothermique pour le RB par B-SA [39].

La fixation du BM et RB sur la surface de B-SA boutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant désordonné ($\Delta S > 0$) [40]et ordonnée $\Delta S < 0$, respectivement.

II.10. CONCLUSION

Dans ce chapitre on a étudié l'adsorption de BM et RB par une argile brute et modifiée. L'effet du pH a montré qu'un pH de 5 et 4 est meilleur pour l'adsorption de BM et RB ; respectivement. L'étude cinétique révèle l'application du modèle pseudo second ordre, avec la contribution de la diffusion intra particulaire pour les deux colorants. Les isothermes d'adsorption sont favorables à haute température pour BM et RB.

REFERENCES

- [1] T. Wu, G. Yang, J. Cao, Z. Xu, X. Jiang, Activation and adsorption mechanisms of methylene blue removal by porous biochar adsorbent derived from eggshell membrane, *Chem. Eng. Res. Des.* 188 (2022) 330–341. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.08.042>.
- [2] Z. Izghri, K. Ennaciri, G. Enaime, C. Sekkouri, F.E. Yaacoubi, L. Chahid, L. El Gaini, A. Bacaoui, A. Yaacoubi, The ability of drinking water treatment sludge to degrade methylene blue in water through combined adsorption/photo Fenton-like process, *J. Environ. Sci. Heal. Part A.* 58 (2023) 981–990. <https://doi.org/10.1080/10934529.2023.2277622>.
- [3] A.K. Behera, K.P. Shadangi, P.K. Sarangi, Efficient removal of Rhodamine B dye using biochar as an adsorbent: Study the performance, kinetics, thermodynamics, adsorption isotherms and its reusability, *Chemosphere.* 354 (2024) 141702. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141702>.
- [4] R. Panhwar, I.A. Sahito, A. Khatri, S.H. Jeong, Rapid and high adsorption of methylene blue dye onto graphene coated nonwoven fabric using vacuum infusion coating, *J. Text. Inst.* (n.d.) 1–9. <https://doi.org/10.1080/00405000.2024.2314178>.
- [5] M.A. Sayem, M.A. Hossen Suvo, I.M. Syed, M.A. Bhuiyan, Effective adsorption and visible light driven enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B using ZnO nanoparticles immobilized on graphene oxide nanosheets, *Results Phys.* 58 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2024.107471>.
- [6] S. Lagergren, About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances., *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.* 24 (1898) 1–39.
- [7] G. Ho, Y. S. McKay, Pseudo-second order model for sorption process, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [8] K. Polley, J. Bera, Activated charcoal modified BaFe₁₂O₁₉ powder: a recyclable magnetic adsorbent for removal of methyl blue dye from aqueous solutions, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (n.d.) 1–15. <https://doi.org/10.1080/03067319.2023.2237897>.
- [9] K. Tohdee, S. Semmad, A. Jotisankasa, B. Jongsomjit, T. Somsiripan, Asadullah, Sustainable adsorption of methylene blue onto biochar-based adsorbents derived from oil palm empty fruit branch: Performance and reusability analysis, *Bioresour. Technol. Reports.* 25 (2024) 101755. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101755>.

- [10] A.A. El Hassani, K. Tanji, I. El Mrabet, Y. Fahoul, A. El Gaidoumi, A.T. Benjelloun, M. Sfaira, H. Zaitan, A. Kherbeche, A combined molecular dynamics simulation, DFT calculations, and experimental study of the adsorption of Rhodamine B dye on kaolinite and hydroxyapatite in aqueous solutions, *Surfaces and Interfaces*. 36 (2023) 102647. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102647>.
- [11] J.C. Weber J. and Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution., *J. Sanit. Eng. Div.* 89 (1963) 31–59.
- [12] A. Naeem, T. Saeed, M. Sayed, B. Ahmad, T. Mahmood, M. Farooq, F. Perveen, Chitosan decorated zirconium metal-organic framework for collaborative adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange, *Process Saf. Environ. Prot.* 176 (2023) 115–130. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.012>.
- [13] R. Yılmaz, Z.S. Keskin, Evaluation of biosorbent properties of Teucrium polium seeds in Rhodamine B removal; isotherm, kinetic, thermodynamic studies, *Chem. Eng. Commun.* 211 (2024) 1139–1156. <https://doi.org/10.1080/00986445.2024.2336236>.
- [14] R. Ullah, M. Tuzen, B. Hazer, H. Wahba, T.A. Saleh, Synthesis of poly (3-hydroxy butyrate)-g-poly (ricinoleic acid)-Ag nanocomposite for adsorption of methyl blue with multivariate optimization, *J. Mol. Liq.* 399 (2024) 124369. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124369>.
- [15] L.D. Pompeu, D.M. Druzian, L.R. Oviedo, A.R. Viana, S.R. Mortari, G. Pavoski, D.C.R. Espinosa, B.S. Vizzotto, L.S. Fernandes, W.L. da Silva, Adsorption of Rhodamine b dye onto novel Biochar: Isotherm, Kinetic, thermodynamic study and antibiofilm activity, *Inorg. Chem. Commun.* 158 (2023) 111509. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111509>.
- [16] S. GILES, C, H; DAVID, A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 755–765. <https://doi.org/10.1007/s41193-016-0111-5>.
- [17] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja01269a066>.
- [18] P. Ilgin, A. Onder, M.R. Kıvanç, H. Ozay, O. Ozay, Adsorption of methylene blue from aqueous solution using poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel crosslinked by activated carbon, *J. Macromol. Sci. Part A.* 60 (2023) 135–149. <https://doi.org/10.1080/10601325.2023.2165945>.

- [19] O. Bayram, F. Göde, İ. Pekgözü, Removal of methyl blue (MB) from aqueous solution using strontium aluminoborate ($\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$): synthesis, characterization and adsorption studies, *J. Dispers. Sci. Technol.* 45 (2024) 1001–1009. <https://doi.org/10.1080/01932691.2023.2190395>.
- [20] J. Yang, Q. Wei, D. Li, J. Yu, Z. Cai, Study on adsorption performance of manganese titanium oxide composite biochar for removal of Rhodamine B, *J. Indian Chem. Soc.* 100 (2023) 100958. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.100958>.
- [21] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 57 (1907) 385–470.
- [22] Q.-Z. Zhai, Study on adsorption of methylene blue by modified peanut shell: adsorption kinetics, thermodynamics, isotherm properties, *Chem. Eng. Commun.* 211 (2024) 633–646. <https://doi.org/10.1080/00986445.2023.2255533>.
- [23] M.I. Temkin, Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules, *Zhurnal Fiz. Skoi Khimii.* 15 (1941) 296–332.
- [24] A.H. Bhat, H.-T.-N. Chishti, Adsorption of rhodamine-B by polypyrrole Sn (IV) tungstophosphate nanocomposite cation exchanger: Kinetic-cum-thermodynamic investigations, *Sep. Sci. Technol.* 58 (2023) 287–301. <https://doi.org/10.1080/01496395.2022.2114912>.
- [25] S.S.A. Alkurdi, R.A. Al-Juboori, J. Bundschuh, L. Bowtell, A. Marchuk, Inorganic arsenic species removal from water using bone char: A detailed study on adsorption kinetic and isotherm models using error functions analysis, *J. Hazard. Mater.* 405 (2021) 124112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124112>.
- [26] S. Karakuş, N. Taşaltın, C. Taşaltın, A. Kilislioğlu, Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of Basic Blue 3, Basic Yellow 28 and Acid Red 336 dyes onto hydromagnesite stromatolite: kinetic, isotherm and error analysis, *Surfaces and Interfaces.* 20 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100528>.
- [27] L. Natrayan, V.R. Niveditha, V.S. Nadh, C. Srinivas, J.A. Dhanraj, A. Saravanan, Application of response surface and artificial neural network optimization approaches for exploring methylene blue adsorption using luffa fiber treated with sodium chlorite, *J. Water Process Eng.* 58 (2024) 104778. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104778>.
- [28] U. Duru Kamacı, M. Kamacı, Hydrogel beads based on sodium alginate and quince seed

- nanoparticles for the adsorption of methylene blue, *Inorg. Chem. Commun.* 160 (2024) 111919. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111919>.
- [29] S. Teshome, S.K. Kassahun, S.N. Tiruneh, Response surface statistical modeling for optimization of methylene blue adsorption from aqueous solution using chitosan/graphite composites: Isotherm and kinetics studies, *Sep. Sci. Technol.* 59 (2024) 205–223. <https://doi.org/10.1080/01496395.2024.2315620>.
- [30] Y. El Mouzdahir, A. Elmchaouri, R. Mahboub, A. Gil, S.A. Korili, Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions on a Moroccan Clay, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 1621–1625. <https://doi.org/10.1021/je700008g>.
- [31] K. Mathialagan, K. Ramesh Kumar, J.D.D. Sadhanantham, S. Syed Abdul Rahman, S. Pasupathi, M. Mathivanan, S. Karuppiyah, *Delonix regia* seed pod—an efficient biosorptive candidate toward the removal of Rhodamine B from simulated wastewater: characterization, kinetics, and equilibrium approach, *Int. J. Phytoremediation.* 25 (2023) 1077–1094. <https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2128042>.
- [32] Z.M. Saigl, O.A. Aljuaid, Removal of Rhodamine dye from foodstuffs using column chromatography and isotherm study, *Sep. Sci. Technol.* 58 (2023) 1616–1629. <https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2197553>.
- [33] R. Alhathloul, O. Aldaghri, K.H. Ibnaouf, L.S. Alqarni, A. Modwi, K.K. Taha, M. Bououdina, Efficient Rhodamine B dye uptake onto MgZrO₃@g-C₃N₄ nanostructures: Fabrication and adsorption mechanism, *Inorg. Chem. Commun.* 165 (2024) 112477. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112477>.
- [34] S.U. Mehdi, H. Balamirtham, K. Aravamudan, Optimal Adsorption of a Binary Dye Mixture of Basic Yellow 2 and Rhodamine B using Mixture-Process Variable Design, Ridge Analysis and Multi-Objective Optimization, *Environ. Adv.* 15 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2024.100490>.
- [35] M. Venkata Subbaiah, H.-Y. Wen, A.R.K. Gollakota, J.-C. Wen, C.-M. Shu, K.-Y.A. Lin, Y. Vijaya, D.-S. Kim, J.-H. Wen, Carboxylate-functionalized dragon fruit peel powder as an effective adsorbent for the removal of Rhodamine B (cationic dye) from aqueous solution: adsorption behavior and mechanism, *Int. J. Phytoremediation.* 25 (2023) 146–160. <https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2064817>.
- [36] J. Wang, Y. Liu, J. Ye, S. Zhuo, L. Chen, W. Chen, Mechanochemical fabrication of α - and h-MoO₃ hybrid for superior adsorption of Rhodamine B from aqueous solution, *Ceram. Int.* 50 (2024) 15530–15537.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.032>.
- [37] E.C. Lima, A.A. Gomes, H.N. Tran, Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°), *J. Mol. Liq.* 311 (2020) 113315. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113315>.
- [38] R. Appiah-Ntiamoah, K.M. Tilahun, D.N. Mengesha, N.T. Weldesemat, J.L. Ruello, F.K. Egualle, P. Ganje, H. Kim, Carbonyl-interfaced-biochar derived from unique capillary structures via one-step carbonization with selective methyl blue adsorption capability, *J. Clean. Prod.* 410 (2023) 137291. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137291>.
- [39] X. Guo, Z. Liu, Z. Tong, N. Jiang, W. Chen, Adsorption of Rhodamine B from an aqueous solution by acrylic-acid-modified walnut shells: characterization, kinetics, and thermodynamics, *Environ. Technol.* 44 (2023) 1691–1704. <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.2011430>.
- [40] J. Xu, S. Li, F. Wang, Z. Yang, H. Liu, Efficient and Enhanced Adsorption of Methylene Blue on Triethanolamine-Modified Graphene Oxide, *J. Chem. Eng. Data.* 64 (2019) 1816–1825. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00022>.

CONCLUSION GENERALE

Dans le présent travail on a étudié l'adsorption de Bleu de méthylène et Rhodamine B par l'argile brute et modifiée. On a considéré différents paramètres tels que : pH de solution, effet du temps, effet de la concentration de l'adsorbat, modélisation des isothermes d'adsorption et grandeurs thermodynamiques.

L'étude de l'influence de pH a montré qu'un pH de 5,7 et 4 est meilleur pour BM et RB, respectivement. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est 120 min pour le BM et 90 min pour le RB. Le modèle de pseudo-second ordre décrit la cinétique d'adsorption avec la contribution de la diffusion externe.

Les isothermes d'adsorption sont de type L. La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de température quel que soit le matériau, pour BM et RB. L'affinité d'adsorption a montré que l'argile modifiée a une capacité d'adsorption plus grande que l'argile brute.

La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir s'applique dans le cas de RB à température 40 et 55°C. Le modèle de Temkin s'applique dans le cas de RB à température 40 et 55 °C pour l'argile brute et il est aussi adéquat pour l'argile modifiée a température 40 °C. Le modèle de Freundlich dans le cas de BM à température 25 et 40 °C ainsi que pour le cas de RB à température 40 et 55°C quelque soit le matériau. En plus différentes expressions ont été utilisées pour les calculs d'erreurs confirment les résultats trouvés.

Les valeurs de l'énergie libre, ΔG , sont positives pour l'ensemble des échantillons et les deux polluants impliquent la non spontanéité du processus.

Les valeurs de ΔH sont positives pour des matériaux à l'exception du RB par B-SA. Ces valeurs montrent également la nature endothermique pour la majorité des échantillons et exothermique pour le RB par B-SA.

La fixation du BM et RB sur la surface de B-SA abouti, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant désordonné ($\Delta S > 0$) et ordonné $\Delta S < 0$, respectivement.