

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Organique

Par :

Mlle. FEKIH Roumaissa

Mlle. RAHMANI Nasrine

THEME

Etude comparative sur la rétention d'un colorant cationique par bentonites brute et traitée

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. TAOUTI Mohamed Ben Abdallah

MCA

Président

Mme. AMI Yasmina

MAA

Examinatrice

Mlle. BATANA Fatima Zohra

MAA

Promotrice

Année Universitaire 2019/2020

Dédicaces

A ma famille qui m'a doté d'une éducation digne, son amour fait de moi ce que je suis aujourd'hui

A ma très très chère maman qui m'a arrosé de tendresse et d'espoirs, la source d'amour incessible, la mère des sentiments fragiles qui m'a béni par ses prières

A mon cher père ma source de conseil et de sagesse qui m'a dirigée vers la gloire

A mes sœurs les plus chères Nadia, Amel ainsi ma petite princesse Malak ma nièce

A mes frères Mohamed Anis et Sofiane et ses enfants Lyna et Mohamed

A mes cousines Imane, Hana et Soussou Beloumi

A toutes les personnes de ma grande famille

A mes meilleurs amies Khadidja, Nesrine, Rym, Ibtissam, Nour, Zala, Sakina et Taima et tous ceux que je connais de loin ou de près

A tous mes enseignants du département des sciences de la matière à qui j'exprime ma reconnaissance et gratitude

A tous ceux qui travaillent au service de l'humanité.

FEKIH Roumaissa

Dédicaces

Je dédie cet évènement marquant de ma vie à la mémoire de mon cher père disparu trop tôt, puisse dieu le tout puissant l'accueillir dans son vaste paradis,

A ma très chère adorable mère qui a tout sacrifié pour mon bonheur et était ma source de force pour affronter les différents obstacles dans la vie

A mes chères aimables sœurs Zineb et Imane ainsi que mon petit cher frère Mohammed

A mes chères cousines Rania et Aida

A toute ma grande famille

A mes amies Roumaissa, Samra, Samira, Khadidja, Rym, Ibtissem, Nou, Taima, les sœurs Soumia, Hadjer et les belles jumelles Safa et Marwa

A tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours de loin et de près

A tous mes enseignants du département des sciences de la matière à qui j'exprime ma reconnaissance et gratitude

A ceux qui consacrent leur existence pour rendre le monde meilleur

RAHMANI Nasrine

Remerciements

Avant tout, nous remercions DIEU le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et terminer ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire pédagogique du département Sciences de la Matière de l'Université Amar Thelidji - Laghouat.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre chère encadrante, Mademoiselle BATANA Fatima Zohra, Maître Assistant à l'Université de Laghouat, pour les efforts qu'elle a déployé ainsi que le temps qu'elle a consacré pour nous orienter, conseiller et enrichir notre étude tout au long de l'élaboration de ce modeste travail.

Nous tenons à remercier très sincèrement Monsieur HAMDI Ahmed, Chef du département Sciences de la Matière, ainsi que Monsieur TAOUTI Mohamed Ben Abdallah président du jury et Madame AMI Yasmina membre du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'évaluer notre travail.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à tous ceux qui nous ont aidé à réaliser la partie expérimentale en particulier Monsieur FIDJEL Brahim ingénieur du laboratoire et toute son équipe.

Enfin, nous remercions aussi tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Liste des abréviations

a et b : Constantes de l'équation de cinétique d'Elovich.

B.B: Bentonite Brute.

B.C: Bentonite Chimique.

BM : Bleu de Méthylène.

B. S : Bentonite Sodée.

B.T: Bentonite Thermique.

B (T+C) : Bentonite Thermique + Chimique.

C : Intersection de la droite avec l'axe des ordonnées (mg. g^{-1}).

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbât (mg. L^{-1}).

C_e : Concentration de l'adsorbât dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L^{-1}).

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

K₁ : Constante de la vitesse d'adsorption du premier ordre (min^{-1}).

K₂ : Constante de la vitesse de réaction d'ordre 2 ($\text{mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

m : Masse de l'adsorbant (g).

PPO : pseudo-premier-ordre.

PSO : pseudo-second-ordre.

q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg. g^{-1}).

q_{e calc} : Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée (mg. g^{-1}).

q_{e exp} : Capacité d'adsorption l'équilibre expérimentale (mg. g^{-1}).

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg. g^{-1}).

R² : Coefficient de corrélation des régressions linéaires.

UV : Ultra-violet.

V : Volume de la solution (L).

α: Taux d'adsorption initiale ($\text{mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

β: Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (mg. g^{-1}).

Liste des figures

Figure I.1 : Propriétés des adsorbants	6
Figure I.2 : Représentation des couches tétraédrique et octaédrique	7
Figure I.3 : Structure de la bentonite	8
Figure I.4 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant	10
Figure II.1 : Différents traitements sur la bentonite	12
Figure II.2 : Schéma descriptif de la cinétique d'adsorption en réacteur discontinu.....	13
Figure II.3 : Spectre UV relatif au pic du BM.....	14
Figure II.4 : Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de BM ($\lambda=665$ nm)..	15
Figure II.5 : Cinétique d'adsorption de BM sur bentonites à ($C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , m = 0,015g, v = 250 tr. min ⁻¹ , T = 20 ± 2°C.....	17
Figure II.6 : Modèle de pseudo premier ordre	20
Figure II.7 : Modèle de pseudo second ordre.....	22
Figure II.8 : Modèle d'Elovich	25
Figure II.9 : Modèle de la diffusion intra-particulaire	27

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	3
Tableau I.2 : Classification des colorants	4
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène	5
Tableau I.4 : Caractéristiques des deux types d'adsorption.....	9
Tableau II.1 : Caractéristiques de la régression linéaire de BM.....	15
Tableau II.2 : Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation du PPO	21
Tableau II.3 : Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation du PSO	23
Tableau II.4 : Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation d'Elovich	26
Tableau II.5 : Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation de la DIP.....	28

Sommaire

Introduction générale.....	1
I. Partie bibliographique	
I.1. Colorants.....	3
I.1.1. Définition	3
I.1.2. Types des colorants	3
I.1.3. Classification des colorants.....	4
I.1.4 Toxicité des colorants.....	4
I.1.5. Bleu de méthylène	5
I.2. Adsorbants	6
I.2.1. Différents types d'adsorbants	6
I.2.2. Argiles	6
I.2.3. Bentonites	7
I.3 Adsorption	8
I.3.1. Définition de l'adsorption	9
I.3.2. Types d'adsorption	9
I.3.3. Mécanisme d'adsorption	10
II. Partie expérimentale	
II.1. Produits	11
II.2. Matériels.....	11
II.3. Préparation des échantillons bentonites.....	11
II.4. Protocole de la cinétique d'adsorption	13
II.5. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV	13
II.6. Etablissement de la courbe d'étalonnage	15
II.7. Cinétique d'adsorption	16
II.8. Modèles cinétiques	19
II.8.1. Pseudo premier ordre PPO (Lagergen)	19
II.8.2. Pseudo Second ordre PSO (Lagergen)	21

II.8.3. Modèle cinétique d'Elovich	24
II.8.4. Modèle de la diffusion intra-particulaire DIP.....	26
Conclusion générale.....	30
Références bibliographique	

Introduction générale

Le développement de la science et de la technologie entraîne un désordre environnemental dû à l'utilisation intensive des produits chimiques et notamment les colorants dans les différents domaines industriels (textiles, tannerie, impression ...). Ces produits transportés par les eaux usées présentent des risques importants vis-à-vis les écosystèmes aquatiques ; ils sont donc qualifiés de polluants majeurs.

Les industries choisissent l'utilisation des colorants synthétiques selon un certain nombre de critères tels que la résistance à l'abrasion, la stabilité photocatalytique des couleurs, la résistance à l'oxydation chimique notamment des détergents et la persistance aux attaques microbiennes ; afin d'améliorer la qualité et la durée de vie de leurs produits [1]. Ces caractéristiques persistantes des colorants synthétiques rendent leur biodégradabilité difficile dans l'environnement et présente des risques importants pour la santé humaine et l'écosystème aquatique. En outre, certains colorants se dégradent en composés toxiques, mutagènes ou cancérigènes qui influencent sur les organismes vivants.

Aujourd'hui, il existe plus de 10 000 colorants ayant des structures chimiques diverses, classés comme anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique sur les molécules de colorant [2]. Les colorants cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques.

Le bleu de méthylène est un colorant cationique largement utilisé dans la teinture du coton, du bois, de la soie et du papier, etc ; c'est l'un des colorants synthétiques qui peuvent affecter négativement la photosynthèse.

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant ou des colorants similaires s'avère d'un grand intérêt. Des procédés physico-chimiques ont largement été étudiés et ont révélé une grande efficacité de décoloration des eaux. Ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, de fonctionnement, de la régénération et du coût financier.

L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur la bentonite, a fait l'objet de beaucoup de travaux. Notre étude s'inscrit dans ce même cadre, elle consiste à mettre au point des techniques de décoloration des eaux peu coûteuses tout en traitant des bentonites. Notre choix a porté sur la bentonite qui est un matériau adsorbant qui se trouve en abondance en Algérie, efficace et plus économique.

L'utilisation des bentonites pour la dépollution des eaux contaminées par les colorants, requiert une bonne connaissance du mécanisme d'élimination de ces polluants.

Ce travail est présenté sous forme de deux grandes parties :

- La première partie comporte :

- Une synthèse bibliographique qui englobe des généralités sur les argiles notamment la bentonite,
- Rappel sur les colorants et plus précisément le bleu de méthylène et ses caractéristiques,
- Rappels sur l'adsorption, la cinétique et ses différents modèles.

- La deuxième partie comporte :

- Exploitation des produits, matériels et du protocole expérimental,
- Discussion des résultats expérimentaux.

Et on termine par une conclusion générale.

I. Partie bibliographique

I.1. Colorants

I.1.1. Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores (qui confèrent la couleur) et groupes auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, etc...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée [3].

Le tableau suivant récapitule les principaux groupes chromophores et auxochromes.

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [4].

Groupes chromophores		Groupes auxochromes	
-N=N-	Azo	-NR ₂	Amine tertiaire
-CR=	Méthine	-NHR ₂	Amine secondaire
-CH=NR-	Azométhine N substitué	-NH ₂	Amine primaire
-CH=NH-	Azométhine	-OH	Hydroxyle
>C=O	Carbonyle	-OCH ₃	Methoxy
>C=S	Thiocarbonyle	-I	Iodo
-NO ₂	Nitro	-Br	Bromo
-N=O	Nitroso	-Cl	Chloro

I.1.2. Types des colorants

a. Colorants synthétiques

Un colorant proprement dit est une substance qui possède des propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre.

b. Colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes, les micro-organismes et le corps des animaux.

Aujourd'hui, les colorants naturels sont très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

I.1.3. Classification des colorants

D'une manière générale, les principaux modes de classification des colorants reposent sur :

- Classification chimique selon la structure chimique du colorant (groupe chromophore).
- Classification tinctoriale selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur (groupe auxochrome).

Le tableau ci-dessous résume les deux classifications des colorants.

Tableau I.2 : Classification des colorants [5].

Classification chimique	Classification tinctoriale
Colorants anthra-quinoniques	Colorants acides / basiques
Colorants indigoïdes	Colorants de cuve
Colorants xanthènes	Colorants directs
Colorants phtalocyanines	Colorants à mordants
Colorants nitrés et nitrosés	Colorants réactifs
	Colorants azoïques insolubles
	Colorants dispersés

I.1.4. Toxicité des colorants

- **Impacts environnementaux**

Plusieurs colorants sont visibles dans l'eau même à des très faibles concentrations (1 mg. L⁻¹ ou moins), ainsi, leur contribution aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable des eaux usées colorées. Ces rejets résiduaux dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique [5].

- **Toxicité sur la santé humaine**

Les colorants peuvent avoir des effets toxiques sur la santé humaine et provoquer :

- Irritations de la peau et des dermites (Eczéma et ulcération),
- Réactions allergiques et asthme,
- Risques cancérogènes, des tumeurs urinaires [6].

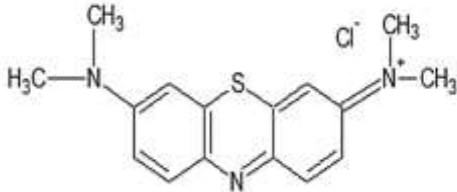
Parmi les colorants, le bleu de méthylène qui fait l'objet de notre étude.

I.1.5. Bleu de méthylène

I.1.5.1. Définition

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique et une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne [5]. Ses propriétés physico-chimiques sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène [5].

Nom chimique	
Chlorure de tetramethylthionine (Chlorure de 3,7-bis (dimethylamino) phenazathionium)	
Formule brute C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS	Formule développée 
Masse molaire 319, 85 mg. L ⁻¹	Solubilité dans l'eau à 20°C 40 g. L ⁻¹
Pureté (%) ≥85	pH 5,9

I.1.5.2 Utilisations de BM

Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines comme :

- Colorant vital pour certaines structures histologiques,
- Accélérateur de la réduction des méthémoglobines,
- Antiseptique et antirhumatismal [5].

I.1.5.3 Toxicité de BM

Le bleu de méthylène peut provoquer :

- Brulures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux,
- Difficultés respiratoires suite à son inhalation.

I.2. Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls ceux ayant une surface spécifique suffisante tels que les argiles et les charbons actifs peuvent avoir des intérêts pratiques pour éliminer les colorants et notamment le bleu de méthylène [4].

I.2.1. Différents types d'adsorbants

La figure ci-dessous présente quelques adsorbants ainsi que leurs propriétés :

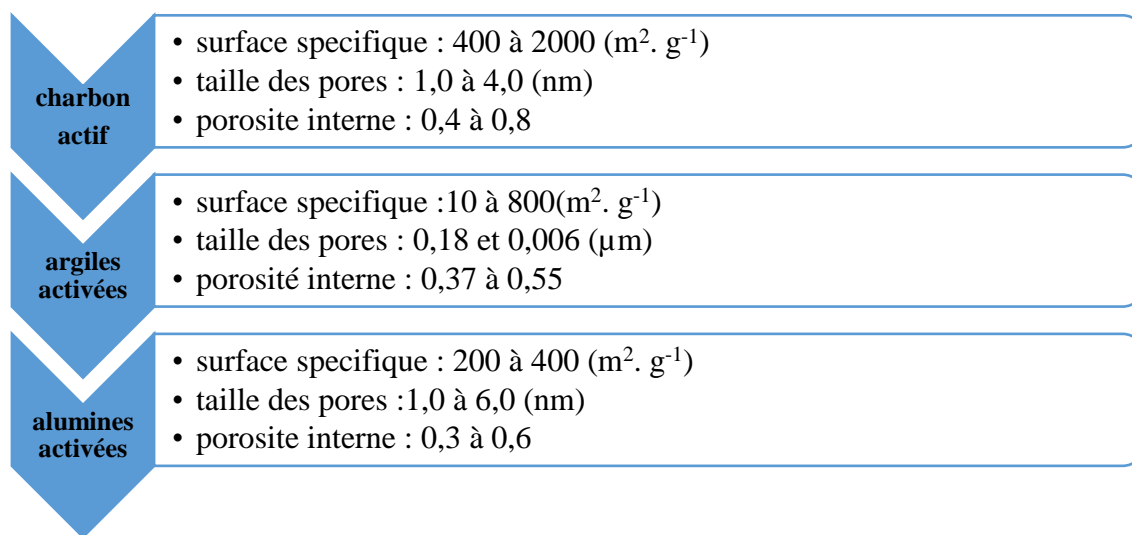


Figure I.1 : Propriétés des adsorbants [3].

I.2.2. Argiles

I.2.2.1. Généralités et définition

Le mot argile vient du grec "argilos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila" qui veut dire la couleur du matériau utilisé en céramique [3].

L'argile désigne un mélange de minéraux argileux associés au feldspath, quartz et à d'autres impuretés (oxyde de fer, titane etc.). Par ailleurs, ce mélange est caractérisé par une certaine plasticité, une grande surface spécifique et des propriétés de gonflement [4, 5].

Selon les géologues, l'argile peut être définie comme étant une particule dont la dimension est inférieure à quatre micromètres quelque soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates qui sont liés à des molécules d'eau par rapport aux autres silicates. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille.

Les argiles sont des produits de décomposition, qui proviennent de l'érosion de roches silicatées par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique [3, 4].

I.2.2.2 Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plupart des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Ces feuillets sont constitués de deux types de couches, octaédrique et tétraédrique [5].

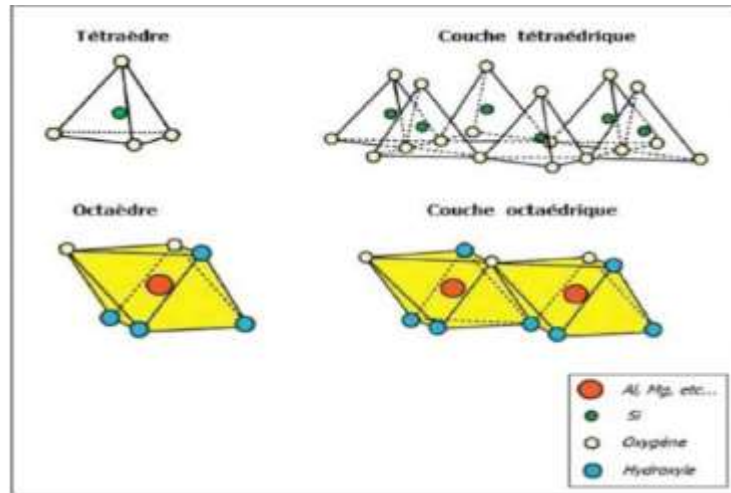


Figure I.2: Représentation des couches tétraédrique et octaédrique [5].

I.2.2.3. Utilisations des argiles

Elles ont des applications très variées :

- Formation de brique, tuile, terre cuite, faïence, porcelaine.
- Agent de blanchiment du papier.
- Barrière naturelle de confinement pour le stockage des déchets radioactifs [4].

Pour notre travail, nous nous sommes intéressés à la bentonite formée à partir de cendres volcaniques vieilles et possède une capacité extraordinaire d'absorption de l'eau.

I.2.3. Bentonites

I.2.3.1. Définition

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune [4].

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie du groupe des smectite. 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. En Algérie, les gisements de bentonite se trouvent dans (l'ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [6].

I.2.3.2. Domaines d'utilisation de la bentonite

Les propriétés spéciales de la bentonite (hydratation, gonflement, absorption d'eau et viscosité) font d'elle un matériau valable pour différentes utilisations et applications

- Traitement des eaux : purification d'eau usagée (adsorption/absorption)
- Constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole.
- Antidote dans l'empoisonnement de métal lourd (en médecine).

I.2.3.3. Structure de la bentonite

La montmorillonite (Figure I.3) est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicates 2:1 (famille de smectites) dans lequel des cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH et Na^+) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité.

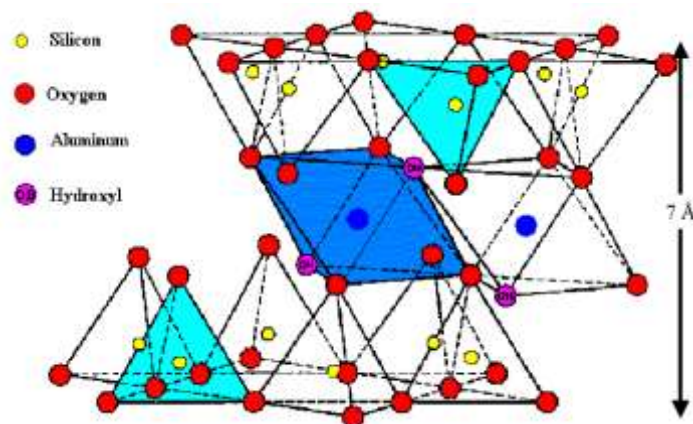


Figure I.3 : Structure de la bentonite [6].

I.3. Adsorption

L'adsorption est un procédé largement employé dans l'industrie et notamment dans le traitement des eaux usées et le raffinage des huiles alimentaires. Ce procédé permet de retenir les polluants présents en phase fluide ou encore pour récupérer les éléments précieux solubles dans la phase liquide.

I.3.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre la surface d'un solide et les molécules du milieu environnant. Au cours de ce processus, les molécules du fluide gazeux ou liquide appelé adsorbat, se trouvant dans une position énergétiquement favorable, se fixent sur la surface active du solide appelé adsorbant. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'en surface, les atomes du solide ne sont pas dans un champ de forces homogènes, analogue à celui qui existe à l'intérieur [7].

I.3.2. Types d'adsorption

a. Adsorption physique (Physisorption)

La physisorption résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux molécules.

b. Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant.

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de chimisorption sont récapitulées dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Caractéristiques des deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Van Der Waals	Chimique
Réaction	Rapide, réversible	Lente et irréversible
Désorption	Facile	Difficile
Chaleur d'adsorption	$< 10 \text{ kcal. mole}^{-1}$	$> 10 \text{ kcal. mole}^{-1}$
Type de formation	Multicouches et monocouche	Monocouche

I.3.3. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et le solide adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes (figure I.4).

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes :

1. Diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe).
2. Diffusion intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
3. Fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant. L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée par le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus d'adsorption [8].

Cette dernière peut être régie par une ou plusieurs étapes et la vitesse du processus est gouvernée par l'étape la plus lente.

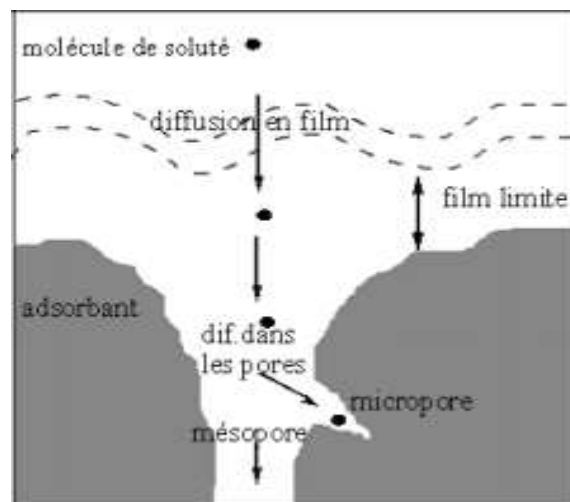


Figure I.4: Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant [8].

II. Partie expérimentale

L'objectif principal de notre travail est d'étudier la cinétique de l'adsorption de bleu de méthylène sur différentes bentonites et d'effectuer des analyses par spectroscopie UV-visible.

Dans ce chapitre, nous avons décrit les produits et matériels utilisés ainsi que la méthode suivie lors de la procédure expérimentale :

II.1. Produits

- Bleu de méthylène (DC Panreac),
- Acide chlorhydrique HCl (37,1%),
- Hydroxyde de sodium NaOH,
- Chlorure de sodium NaCl (99,5%),
- Calcium Chloride di-hydraté $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,0%),
- Chlorure de Baryum BaCl_2 (99%),
- Nitrate d'Argent AgNO_3 (99,5%),
- Acide Sulfurique H_2SO_4 (99%),
- Bentonites (B. brute, B. chimique, B. thermique, B. chimique et thermique et B. Sodée).
- Eau distillée préparée au laboratoire.

II.2. Matériels

- Verrerie courante de laboratoire,
- Etuve (Memmert),
- Agitateurs magnétiques (OVAN),
- Balance (OHAUS),
- pH mètre (HANNA instruments),
- Thermomètre électronique,
- UV-visible (SP-3000 nano OPTIMA),
- Four (Nabertherm).

II.3. Préparation des échantillons des bentonites

Les échantillons de bentonite brute ont subi différents traitements à savoir un traitement chimique, thermique, chimique et thermique et un autre traitement avec NaCl.

Le schéma ci-dessous récapitule les différentes opérations effectuées

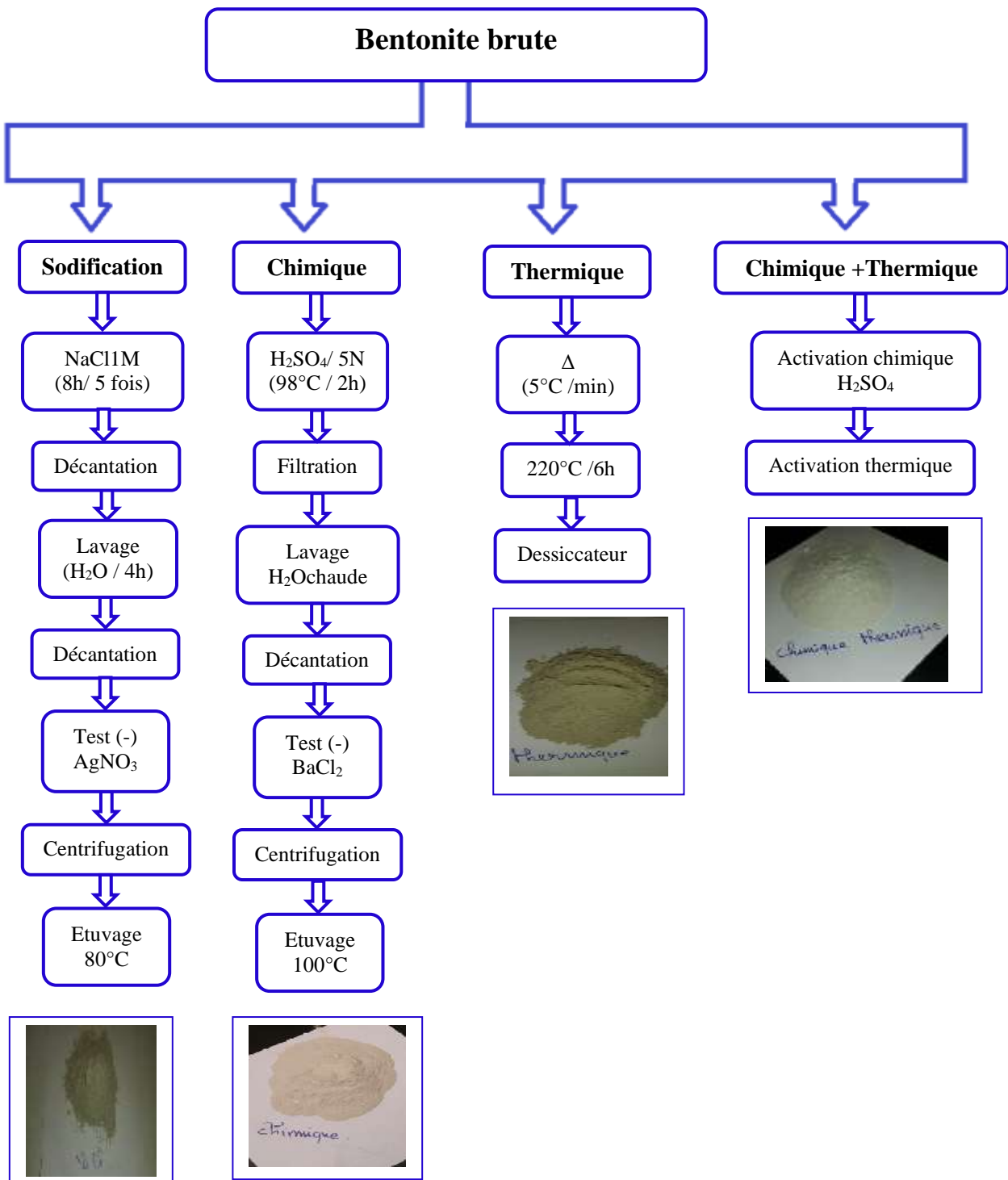


Figure II.1 : Différents traitements sur la bentonite.

II.4. Protocole de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer le temps d'équilibre qui correspond à une adsorption maximale, des solutions filles de concentration initiales égale à 10 mg. L^{-1} ont été préparées à partir de la solution mère. Les solutions préparées ont été transvasées dans des flacons fermés avec du parafilm et contenant $0,015 \text{ g}$ de bentonite. Ces derniers sont soumis à une agitation continue assurée par un agitateur magnétique à une vitesse constante de 250 tr. min^{-1} .

Après une durée d'agitation variable, les solutions sont filtrées à l'aide du papier filtre, les filtrats sont récupérés et analysés par UV-visible.

La figure ci-dessous représente un schéma récapitulatif des différentes étapes de la cinétique d'adsorption du BM sur la bentonite :

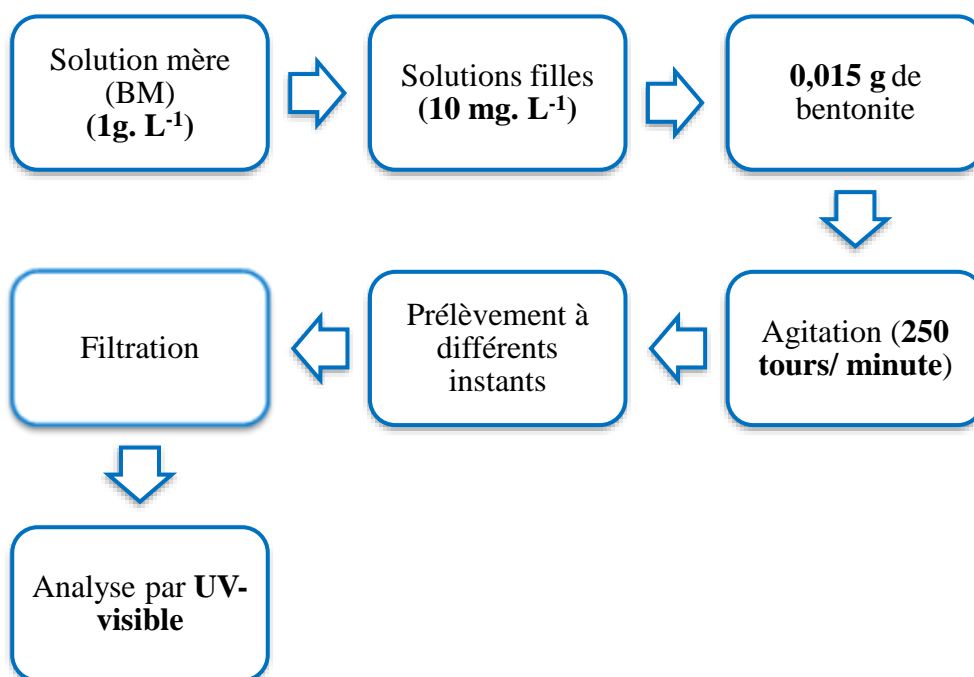


Figure II.2 : Schéma descriptif de la cinétique d'adsorption en réacteur discontinu.

II.5. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente, elle permet d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité I du faisceau initial.

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine de visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

$$A = \text{Log} \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C$$

Avec :

A : Absorbance,

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore),

l : Epaisseur de la cellule optique,

C : Concentration de soluté.

Le spectrophotomètre UV/visible utilisé est un appareil (SP-3000 nano OPTIMA), possédant une gamme spectrale de 190 nm à 900 nm. Une cellule en QUARTZ de 10 mm a été employée.

La détection s'opère dans le domaine de l'UV, la quantification et la qualification de la molécule ont été réalisées à la longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption dans ce domaine à 665 nm.

Le spectre UV relatif à la molécule du bleu de méthylène est représenté sur la figure suivante :

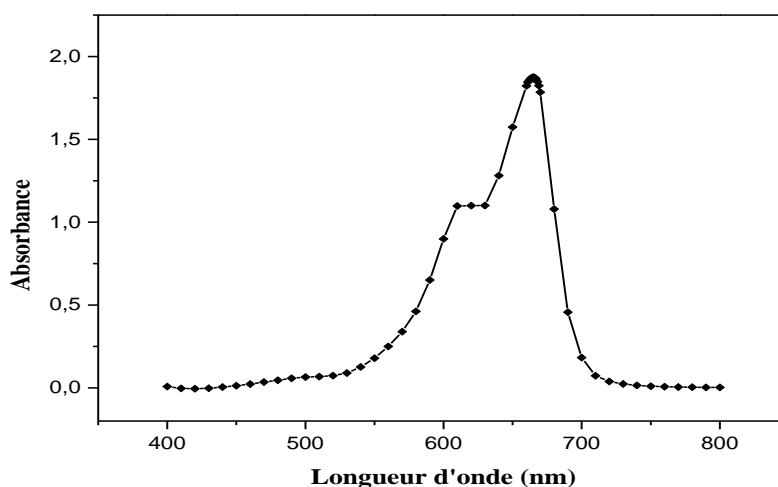


Figure II.3 : Spectre UV relatif au pic du BM.

II.6. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans le but de déterminer le domaine de linéarité et tracer la courbe d'étalonnage qui obéit à la loi de Beer-Lambert, nous avons préparé plusieurs solutions étalons de concentrations différentes variant de 0.5 mg. L^{-1} à 5 mg. L^{-1} .

La courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration initiale en Bleu de Méthylène, $\text{ABS} = f(C_0)$, les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

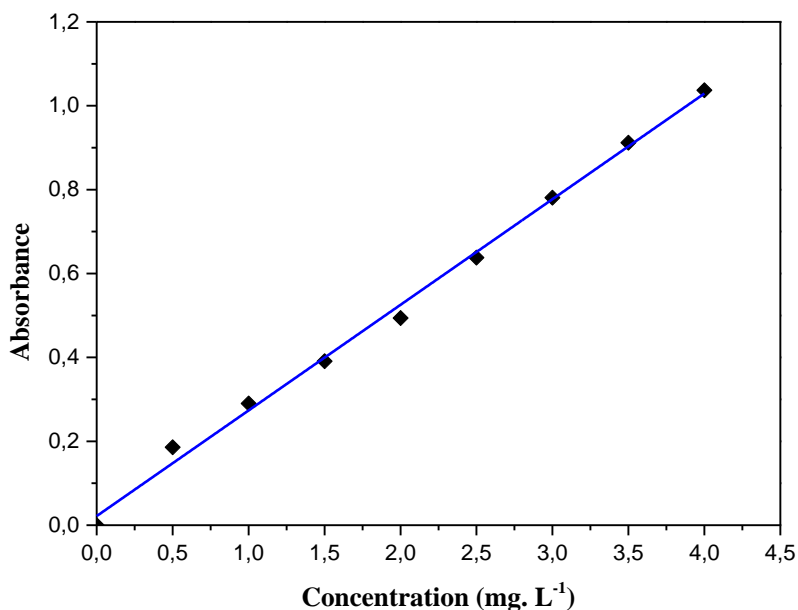


Figure II.4 : Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de BM ($\lambda=665 \text{ nm}$).

D'après la figure II.4, la courbe d'étalonnage de cette molécule présente une bonne corrélation à la longueur d'onde caractéristique avec un coefficient de corrélation égale à $R^2 = 0,994$; donc on peut conclure que le domaine de travail choisi satisfait les limites relatives à la loi de Beer-Lambert.

Tableau II.1: Caractéristiques de la régression linéaire de BM.

Composé	Equation	Coefficient de corrélation R^2
Bleu de méthylène	$Y = 0,2595x$	0,994

II.7. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption, cet équilibre est aussi étroitement lié à la concentration initiale de l'adsorbât et le temps de contact.

Cette étude est souhaitable car elle fournit des informations sur le mécanisme de l'adsorption.

Nous avons suivi la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en bleu de méthylène = 10 mg. L⁻¹,
- Vitesse d'agitation = 250 tr. min⁻¹,
- Volume de l'adsorbât = 100 ml,
- Température = 22°C ± 2°C,
- Masse de bentonite = 0,015 g

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

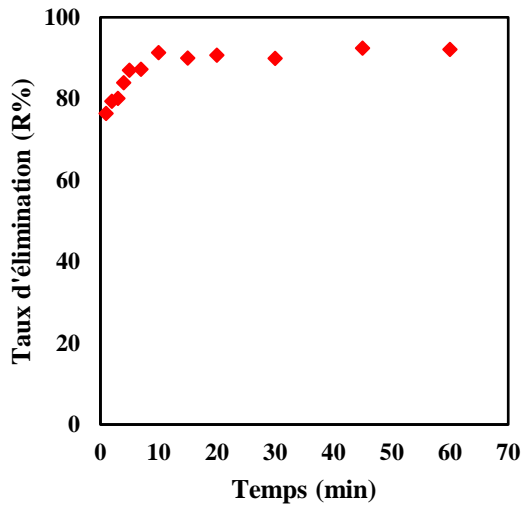
$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100$$

Sachant que :

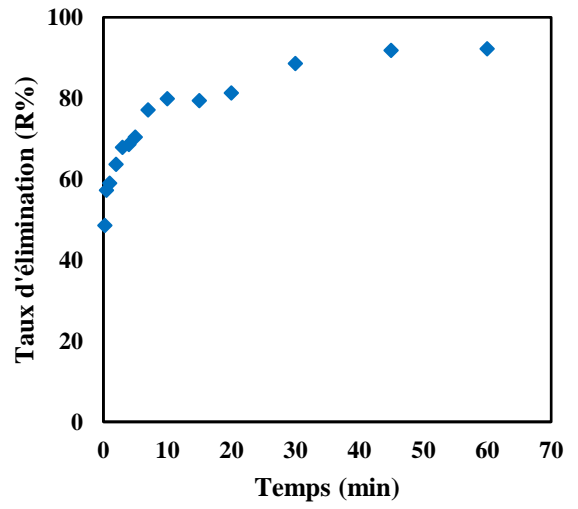
C₀: Concentration initiale de l'adsorbât en (mg. L⁻¹),

C_e: Concentration résiduelle d l'adsorbât (mg. L⁻¹) [9].

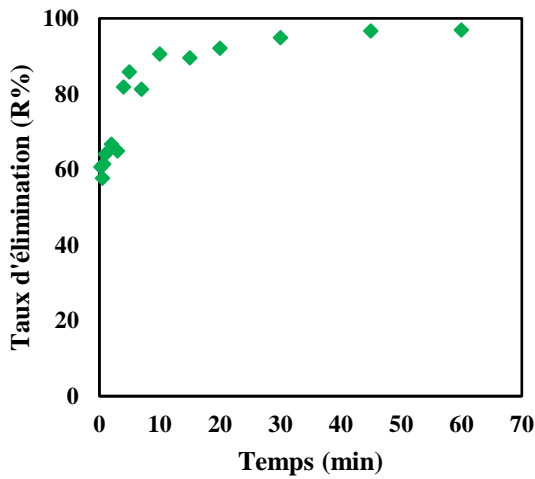
La figure ci-dessous représente la cinétique d'élimination de BM sur les différents types de bentonite.



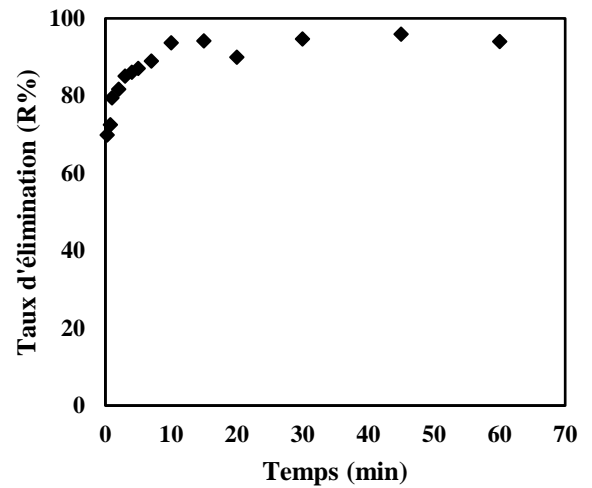
a) Brute



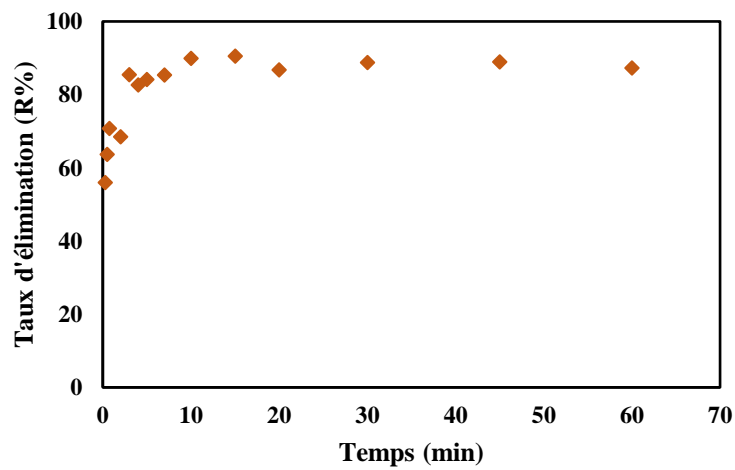
b) Chimique



c) Chimique + Thermique



d) Thermique



e) Sodée

Figure II.5 : Cinétique d'adsorption de BM sur bentonites à ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, $m = 0,015\text{g}$, $v = 250 \text{ tr. min}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

La figure II.5, montre qu'il y a une forte augmentation de l'adsorption de BM pour les premières minutes de contact environ **87 %** au bout de 7 minutes pour la bentonite brute, ce pourcentage augmente jusqu'à atteindre une valeur de **90%** et reste constant indiquant un état d'équilibre au bout de **10** minutes d'agitation.

Cependant, pour la bentonite chimique, un état d'équilibre est remarqué après **30** minutes d'agitation avec un rendement d'élimination égal à **80%**.

Un temps d'équilibre de l'ordre de **20** minutes est remarqué pour la bentonite thermique, mais avec un taux d'élimination plus élevé en BM et de l'ordre de **95 %**.

Pour la bentonite chimique + thermique, il y a une augmentation du taux d'élimination de BM jusqu'à **80 %** au bout de 7 minutes, ce rendement continue à augmenter et après **30** minutes d'agitation reste constant avec une valeur de **92 %** indiquant un état d'équilibre.

Un taux de **95 %** au bout d'un temps d'équilibre égale à **20** minutes est remarqué dans le cas de la bentonite sodée.

Nous pouvons conclure que, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans le cas de l'adsorption de BM sur les différentes bentonites étudiées varie de 10 à 30 minutes avec des rendements variant de **80% à 95 %**.

On constate que le taux d'adsorption était très rapide à la période initiale du temps de contact, ensuite, il a diminué graduellement avec le temps jusqu'à ce que l'adsorption soit atteinte au point d'équilibre.

Lorsque l'adsorption sur la surface extérieure a atteint le point de saturation, le colorant s'est diffusé dans les pores de l'adsorbant et a été adsorbé par la surface intérieure de l'adsorbant [10].

En général, l'adsorption de BM a montré que (R%) augmentait brusquement de 15 secondes à 20 minutes et s'équilibrait au-delà de ça.

L'augmentation rapide initiale du rendement d'élimination est attribuée à l'abondance des sites actifs sur les bentonites et, au fil du temps, ces sites sont saturés avec le colorant, et par conséquent, l'adsorption ralentit et finalement se stabilise [11].

D'après les résultats représentés sur les figures, on peut constater que la courbe de cinétique peut se diviser en deux étapes distinctes :

La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et est liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne).

L'adsorption rapide pendant les premières minutes de la réaction, peut être interprétée par le fait qu'au début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps.

La fixation rapide de BM sur les différentes bentonites étudiées s'explique par la grande affinité de ces dernières à l'adsorption de ce colorant.

L'élimination de ce colorant sur les bentonites augmente avec le temps de contact jusqu'à l'obtention d'un palier [10].

II.8. Modèles cinétiques

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales et donner des informations essentielles pour l'utilisation de bentonite dans le domaine d'adsorption.

Nous avons adopté quatre modèles cinétiques à savoir le pseudo premier ordre (PPO), pseudo second ordre (PSO), Elovich et la Diffusion intra-particulaire.

II.8.1. Pseudo premier ordre PPO (Lagergen)

Selon ce modèle, la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

Avec :

q_e: Quantité d'adsorbât adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg. g⁻¹),

q_t: Quantité d'adsorbât adsorbée par gramme d'adsorbant (mg. g⁻¹) au cours du temps,

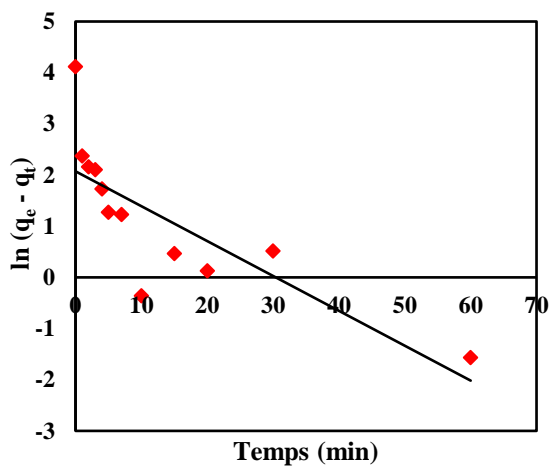
K₁: Constante de la vitesse d'adsorption du premier ordre (min⁻¹) [9].

La forme linéarisée de cette équation est donnée comme suit :

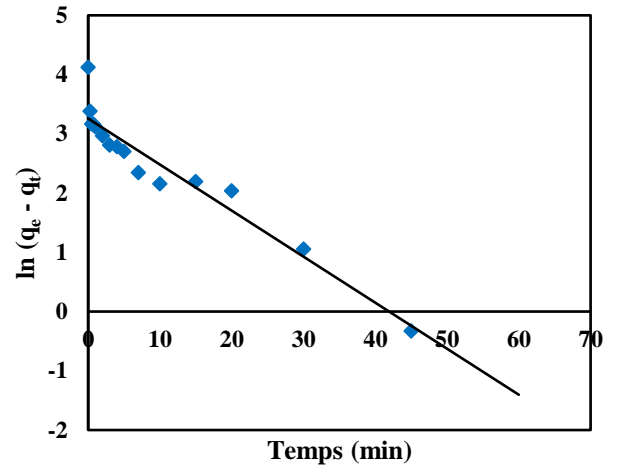
$$\ln (q_e - q_t) = -K_1 t + \ln q_e$$

On trace $\ln (q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite d'une pente k_1 et q_e comme ordonnée à l'origine.

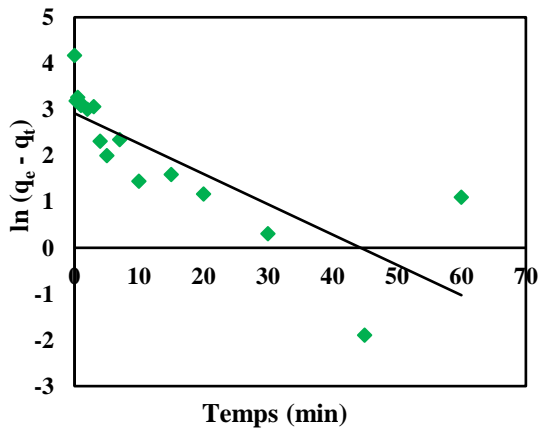
Les droites obtenues par le pseudo 1^{er} ordre sont représentées ci-dessous :



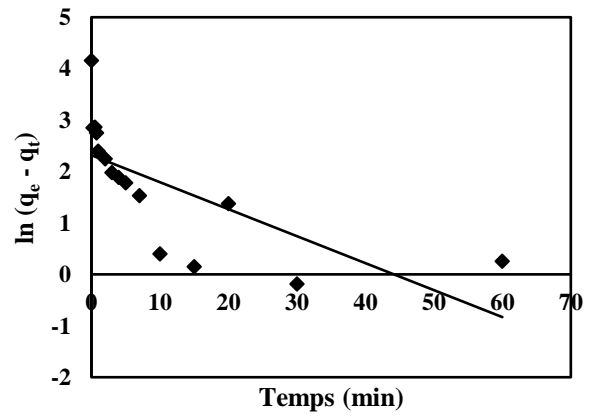
a) Brute



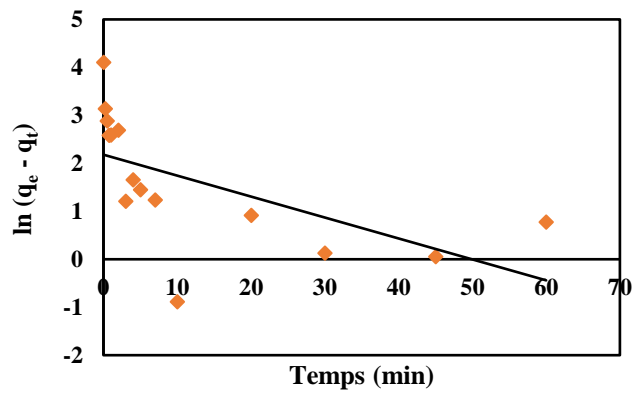
b) Chimique



c) Chimique + Thermique



d) Thermique



e) Sodée

Figure II.6 : Modèle de pseudo premier ordre.

A partir des courbes de pseudo-premier ordre obtenues, nous avons pu calculer les paramètres cinétiques de ce modèle ; ce dernier permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

Nous avons récapitulé les différentes constantes de ce modèle d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation R^2 dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.2 : Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation du PPO

Paramètres cinétiques	B. B	B. C	B(C + T)	B. T	B. S
K_1 (min⁻¹)	0,068	0,077	0,065	0,052	0,043
$q_{e, \text{exp}}$ (mg. g⁻¹)	61,63	61,94	64,61	63,97	60,34
$q_{e, \text{calc}}$ (mg. g⁻¹)	7,94	25,98	18,48	10,15	8,84
R^2	0,629	0,918	0,633	0,489	0,354

D'après les résultats obtenus, il apparaît clairement que les facteurs de corrélations pour le pseudo premier ordre sont faibles ($R^2 < 0,90$), donc on peut conclure que l'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes bentonites étudiées ne suit pas une cinétique du pseudo-premier ordre.

On remarque aussi que les valeurs des capacités maximales d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont complètement différentes de celles mesurées expérimentalement et ceci est pour les différents adsorbants étudiés.

II.8.2. Pseudo Second ordre PSO (Lagergen)

Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle cinétique du pseudo-second-ordre. Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

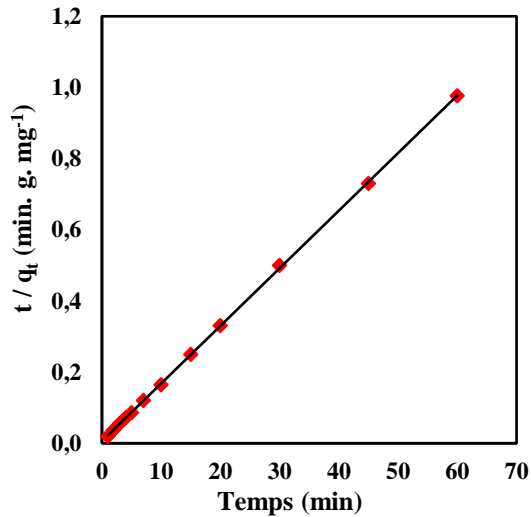
Après intégration, la forme linéarisée de cette équation est donnée ci-dessous :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{1}{q_e} t$$

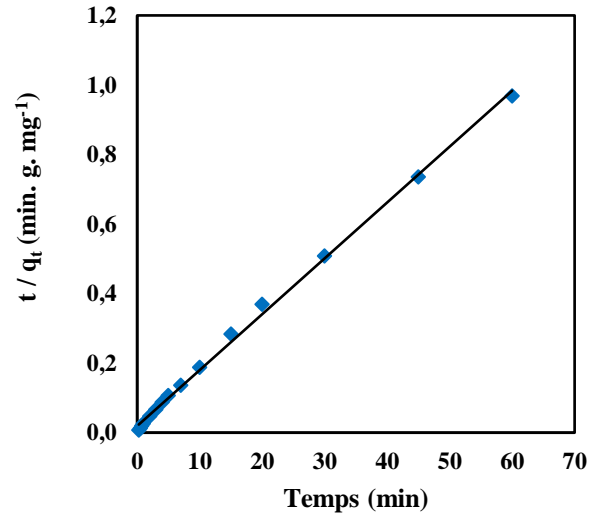
K_2 : Constante de la vitesse de réaction d'ordre 2 (mg. g⁻¹. min⁻¹) [9].

On trace les droites données par (t / q_t) en fonction du temps, on obtient une pente égale à $\frac{1}{q_e}$ et ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{q_e^2 \cdot K_2}$.

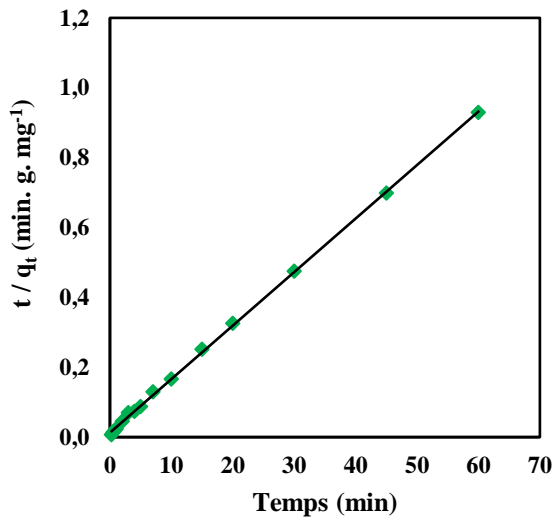
Les droites obtenues par le pseudo second ordre sont représentées ci-dessous :



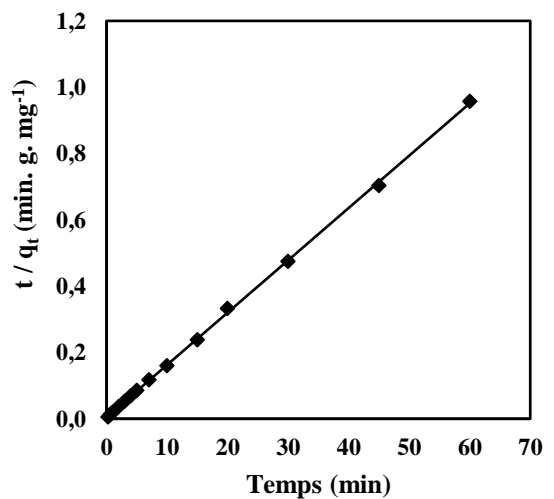
a) Brute



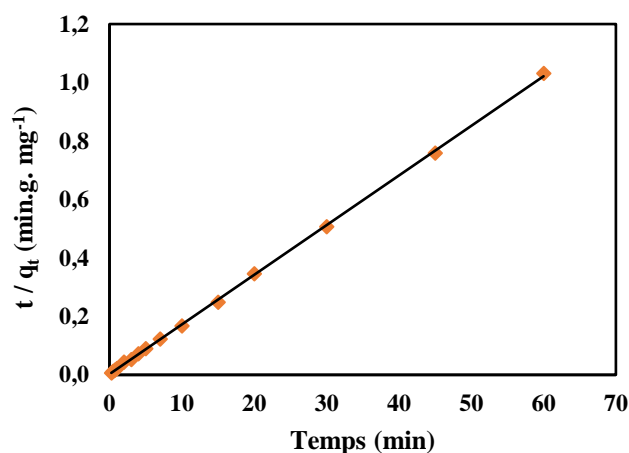
b) Chimique



c) Chimique + Thermique



d) Thermique



e) Sodée

Figure II.7 : Modèle de pseudo second ordre.

A partir des courbes de pseudo second ordre obtenues, nous avons pu calculer les paramètres cinétiques de ce modèle ; ce dernier est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption).

Ainsi, nous avons récapitulé les différentes constantes du modèle de pseudo second ordre à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation R^2 dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.3 : Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation du PSO :

Paramètres cinétiques	B. B	B. C	B (C+T)	B. T	B. S
K_2 (g. mg ⁻¹ . min ⁻¹)	0,044	0,013	0,018	0,052	0,111
$q_{e, \text{exp}}$	61,63	61,94	64,61	63,97	60,34
$q_{e, \text{calc}}$	61,73	62,11	65,36	63,29	58,82
R^2	0,999	0,997	0,999	0,999	0,999

D'après les résultats obtenus, il apparaît clairement que les facteurs de corrélations pour le pseudo second ordre sont proches de l'unité ($R^2 > 0,99$) pour les différentes bentonites étudiées, contrairement, aux résultats trouvés dans le cas de pseudo premier ordre et donc on peut conclure que l'adsorption du BM sur les bentonites suit une cinétique du pseudo-second ordre [11 ,12].

Contrairement au pseudo premier ordre, les valeurs des capacités maximales d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement pour le pseudo second ordre sont proches à celles mesurées expérimentalement dans tous les cas.

Donc on peut conclure que les cinétiques d'adsorption sont bien ajustées par le pseudo-second ordre ceci est confirmé par les résultats obtenus précédemment [12].

II.8.3. Modèle cinétique d'Elovich

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption et pour simplifier l'équation d'Elovich il a été supposé que $(\alpha\beta t) \gg 1$.

Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$$

Où :

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg. g⁻¹),

α : Taux d'adsorption initiale (mg. g⁻¹. min⁻¹),

β : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (mg. g⁻¹).

Après intégration, on obtient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

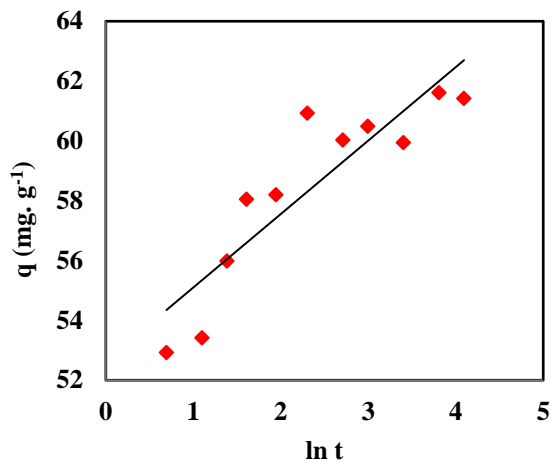
Qui est de la forme :

$$q_t = a + b \ln t$$

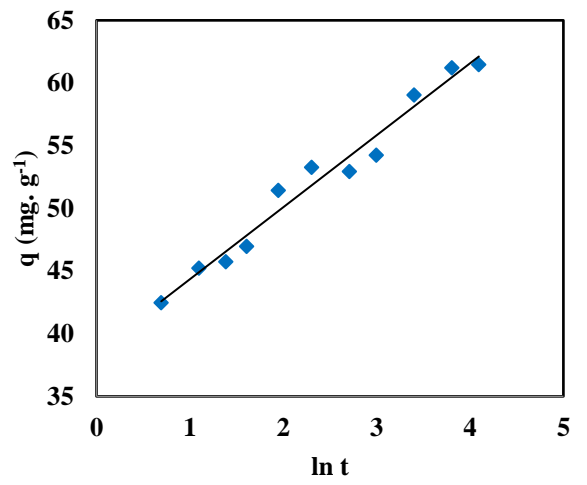
Où :

a et **b** : Constantes de l'équation de cinétique d'Elovich [13].

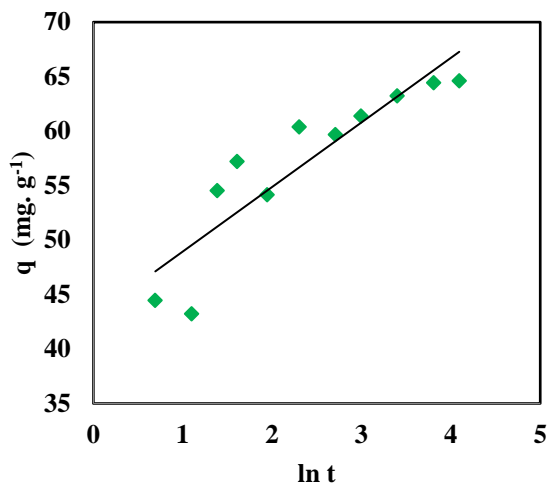
On trace alors : $q_t = f(\ln t)$.



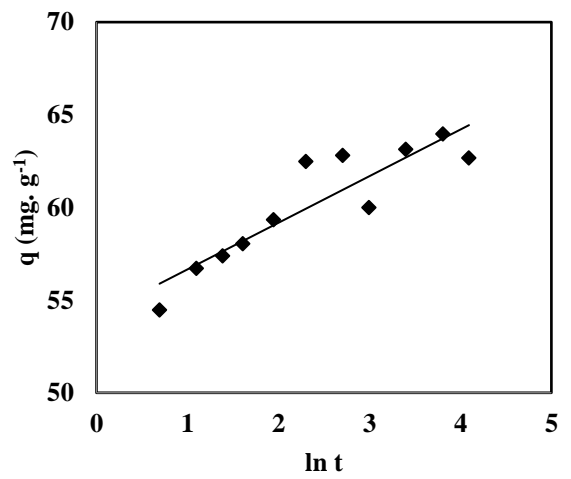
a) Brute



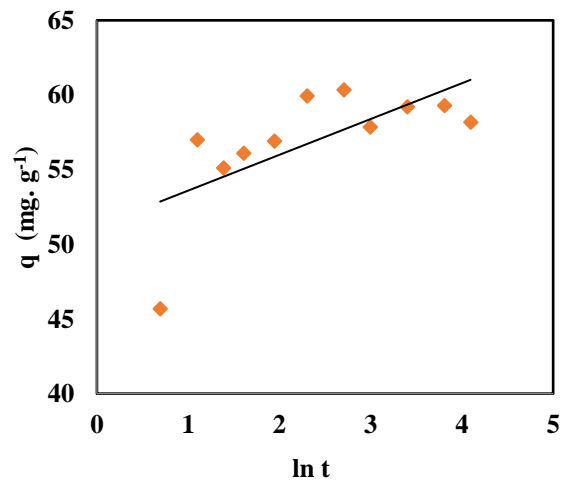
b) Chimique



c) Chimique + Thermique



d) Thermique



e) Sodée

Figure II.8 : Modèle d'Elovich.

A partir des courbes d'Elovich obtenues, nous avons pu calculer les paramètres cinétiques de ce modèle ; ce dernier est applicable à un intervalle de temps plus large.

Ainsi, nous avons récapitulé les différentes constantes du modèle d'Elovich à savoir les constantes de vitesse et les coefficients de corrélation R^2 dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.4 : Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation d'Elovich:

Paramètres cinétiques	B. B	B. C	B (C+T)	B. T	B. S
a	52,64	39,75	43,01	54,14	51,20
b	2,455	5,318	5,925	2,515	2,396
R²	0,802	0,981	0,813	0,815	0,447

D'après le tableau II.4 et les graphes obtenus, on remarque que les valeurs des coefficients de la régression linéaire R^2 pour le modèle cinétique d'Elovich sont faibles indiquant que ce modèle n'est pas adéquat pour linéariser la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite.

Ceci confirme aussi qu'il s'agit d'un processus de physisorption pour les différents adsorbants étudiés.

II.8.4. Modèle de la diffusion intra-particulaire DIP

Généralement la diffusion intra-particulaire se fait en plusieurs étapes à cause de la porosité des adsorbants [9].

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes bentonites, on utilise l'équation de Weber et Morris [14].

$$q_t = K_{id}t^{1/2} + C$$

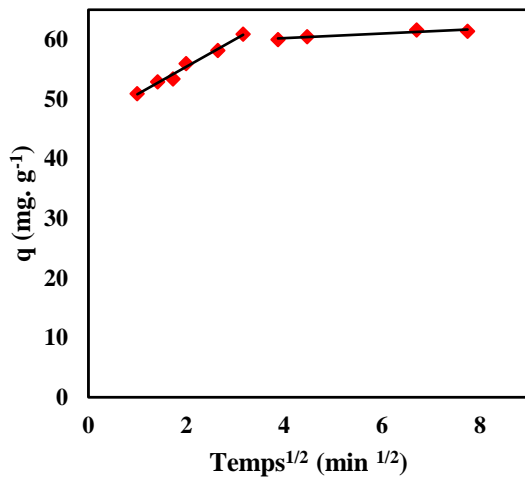
Où :

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg. g⁻¹),

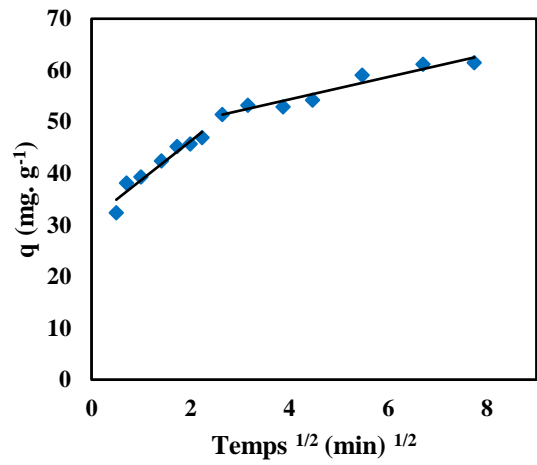
C : Intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important (mg. g⁻¹),

K_{id} : Constante de la diffusion intra-particulaire (mg. g⁻¹. min^{1/2})[15, 16].

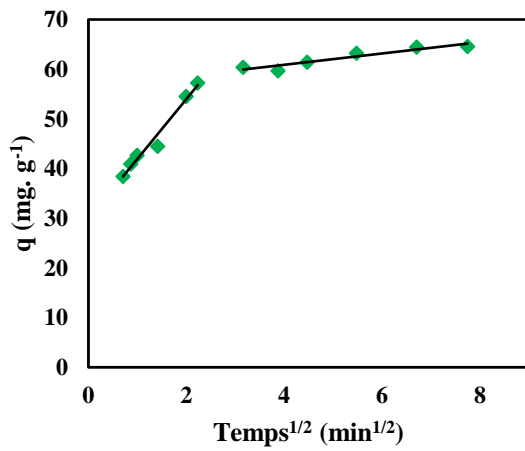
Si on trace q_t en fonction de $t^{1/2}$, on peut déterminer la constante k_{id} et l'épaisseur de la couche limite C .



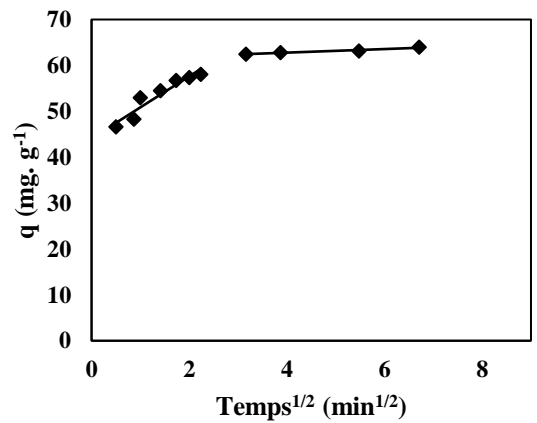
a) Brute



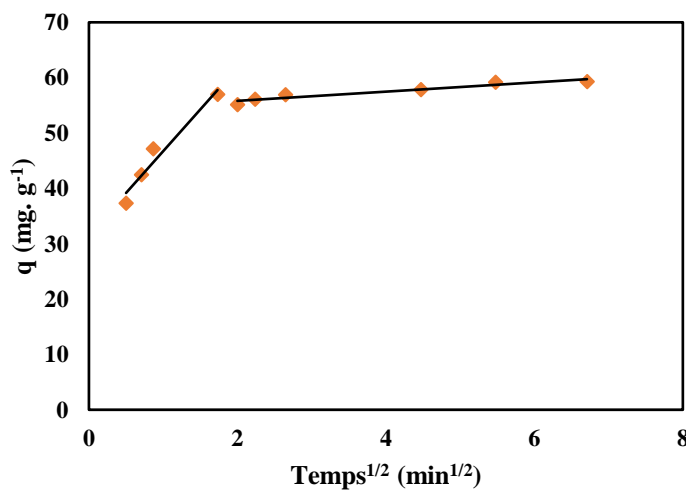
b) Chimique



c) Chimique + Thermique



d) Thermique



e) Sodée

Figure II.9: Modèle de la diffusion intra-particulaire.

A partir des courbes de la diffusion intra-particulaire obtenues, nous avons pu calculer les paramètres cinétiques de ce modèle.

Ainsi, nous avons récapitulé les différentes constantes du modèle de la diffusion intra-particulaire à savoir les constantes de vitesse et les coefficients de corrélation R^2 dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.5: Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation de la DIP :

Paramètres cinétiques	B. B	B. C	B (C+T)	B. T	B. S
K_{id1}(mg. g⁻¹. min^{1/2})	4,613	7,563	12,03	6,757	15,08
C_1(mg. g⁻¹)	46,20	31,11	29,90	44,10	31,63
R^2_1	0,985	0,922	0,974	0,911	0,951
K_{id2}(mg. g⁻¹. min^{1/2})	0,386	2,175	1,139	0,388	0,831
C_2(mg. g⁻¹)	58,68	45,65	56,33	61,23	54,15
R^2_2	0,875	0,931	0,896	0,941	0,911

Le modèle de diffusion intra particulaire a également été utilisé comme une première approche pour identifier l'étape limitante d'adsorption et les mécanismes de diffusion / de transport au cours d'adsorption de bleu de méthylène.

Dans la présente étude, toute parcelle n'a pas été adoptée par l'origine, ceci indique que la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape limitante, mais également d'autres modèles cinétiques peuvent contrôler la vitesse d'adsorption [17].

Cela confirme également que l'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant est un processus à plusieurs étapes (deux étapes différenciées ont été détectées dans tous les adsorbants) impliquant une adsorption à la surface externe et la diffusion vers l'intérieur [18,19].

La première linéarité représente l'étape d'adsorption instantanée ou la diffusion d'adsorbat dans la couche limite (ce qu'on appelle le transfert de masse externe),

La seconde portion représente l'étape d'adsorption progressive où les molécules de l'adsorbat diffuse à travers la porosité des bentonites (diffusion intra particulaire) qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption jusqu'à ce que le plateau d'équilibre (ligne parallèle à des temps plus longs) soit atteint [20].

Le tableau II.5 montre que les constantes de vitesse de diffusion k_{i1} dans la première étape sont plus élevée que dans la seconde étape k_{i2} et ça peut être attribuée que le bleu de méthylène est d'abord adsorbé par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée, Une fois que la surface externe est complètement saturée, la molécule de colorant diffuse dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant,

Lorsque les molécules de colorant diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion

Les résultats montrent aussi que les valeurs d'interception de C augmentent de la première étape vers la deuxième étape (pour la bentonite brute, C de l'ordre de 46, 20 mg, g⁻¹ pour la première étape et pour la deuxième étape de 58, 68 mg, g⁻¹), cette augmentation fournit également une mesure de l'abondance de soluté adsorbée sur la couche limite [21].

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif, l'étude de la cinétique d'adsorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène) sur une bentonite brute et d'autres traitées.

Ainsi, nous avons réalisé la modélisation de cette cinétique selon pseudo premier ordre, pseudo second ordre, Elovich et diffusion intra particulaire et les résultats obtenus montrent que :

- Le processus de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur les bentonites est rapide.
- Un état d'équilibre varie entre 10 et 30 minutes pour les différentes bentonites ; avec des rendements d'élimination à l'équilibre allant de 80 % à 95%.
- Le modèle de pseudo-premier ordre n'ajuste pas la cinétique d'adsorption de BM sur les cinq bentonites, car les coefficients de régression linéaire R^2 sont inférieurs à 0,90.
- Le modèle de pseudo-second ordre paraît modéliser convenablement les résultats obtenus avec des coefficients de régression linéaire $R^2 > 0,99$, ainsi, les capacités maximales d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches à celles mesurées expérimentalement.
- Le modèle d'Elovich n'est pas adéquat pour linéariser la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite, ceci confirme aussi qu'il s'agit d'un processus de physisorption.
- Le modèle de la diffusion intra particulaire confirme que l'adsorption du bleu de méthylène est un processus à plusieurs étapes (deux étapes différenciées ont été détectées dans tous les adsorbants) impliquant une adsorption à la surface externe et la diffusion vers l'intérieur.

En perspective et pour finaliser l'étude de l'adsorption, il faut :

- Caractériser les bentonites par les différentes techniques de caractérisation notamment leurs surfaces spécifiques,
- Utiliser d'autres adsorbats (colorants, métaux lourds ou composés organiques),
- Etudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que la force ionique et la capacité d'échange cationique...etc.

Références bibliographiques

- [1] Abdallah, M., et al. (2016). **Etude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules**, *Journal of materials and Environmental Science*, 7 (11), 4036-4048.
- [2] Laabd, M., et al. (2015). **Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline**. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(4), 1049-1059.
- [3] Djebbar, M. (2014). **Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants**. *Thèse de doctorat*, Université d'Oran.
- [4] Caillère, S. (1982). **Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature**. *Masson tome 2*, 184-189.
- [5] Rouached, D. (2016). **Traitement et caractérisation de l'argile et adsorption des produits polluants pharmaceutiques**. *Mémoire de master*, Université de Mascara.
- [6] Lakhache, S. (2017). **Adsorption de Bleu de Méthylène sur des argiles brute et sodée**. *Mémoire de master*, Université de Saida.
- [7] Katti, R. (2001). **Influence of swelling on the microstructure of expansive clays**. *Canadian Geotechnical Journal*, 38 (1), 175-182.
- [8] Ai, L., Zhou, Y. (2011). **Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite / CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance**. *Desalination water*, 266 (1-3), 72-77.
- [9] Sadki, H., et al. (2014). **Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée**. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5 (1), 2060-2065.

- [10] Shirvani., et al. (2006). **Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: equilibria and organic ligand affected kinetics.** *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 287 (1-3), 182-190.
- [11] Ghosh, D., Bhattacharyya, K. (2002). **Adsorption of methylene blue on kaolinite.** *Applied clay science*, 20 (6), 295-300.
- [12] Aarfane, A., et al. (2014). **Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers.** *Journal of Materials and Environmental Science*, 5 (6), 1927-1939.
- [13] Chikhi, K. (2013). **Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia.** *Master Académique*, Université de Ouargla.
- [14] Low, W., et al. (2012). **Studies on the adsorption of methylene blue dye from aqueous solution onto low-cost tartaric acid treated bagasse.** *APCBEE Procedia*, 1, 103-109.
- [15] Sakr, F., et al. (2015). **Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus.** *Journal of materials and Environmental Science*, 6 (2), 397-406.
- [16] Bao, Y., Zhang, G. (2012). **Study of adsorption characteristics of methylene blue onto activated carbon made by Salix psammophila.** *Energy Procedia*, 16, 1141-1146.
- [17] Pino G.H., et al. (2006). **Biosorption of cadmium by green coconut shell powder,** *Minra. Eng*, 19, 380-387.
- [18] Dogan M., Abak H., Alkan M. (2009). **Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters,** *Journal of Hazardous Materials*, 164, 172-181.
- [19] Bhattacharyya K.G., Sarma A. (2003). **Adsorption characteristics of the dye, brilliant green, on Neem leaf powder,** *Dyes Pigments*, 57, 211-222.

[20] Valderrama C., et al. (2007). **Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200**, *Reactive Funct Polymers*, 67, 1515– 1529.

[21] Medley J.A., Andrews M.W. (1959). **The effect of a surface barrier on uptake rates of dye into wool fibers**, *Textile Research Journal*, 29, 398–403.

ملخص:

من أجل دراسة حركية ادمصاص أزرق الميثيلين على مختلف البنتونيت، تم إجراء اختبارات الامتزاز. تحليل أزرق الميثيلين الممتز تم بواسطة الأشعة فوق البنفسجية المرئية. أجريت التجارب بتركيز ابتدائي يساوي 10 ملغ /ل و0.015 ج من البنتونيت. ركز الجزء الأول من هذه الدراسة على حركية ادمصاص. بينما الجزء الثاني مخصص للتصميم بالنماذج الحركية: شبه الدرجة الاولى، شبه الدرجة الثانية، ايلوفيتش والانتشار داخل الجسيمات. جميع النتائج تشير إلى أن امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على البنتونيت يتبع نموذج شبه الدرجة الثانية، يتعلق الامر بامتصاص فيزيائي وقياس وفرة المحلول المذاب على السطح المحدد من خلال نموذج الانتشار داخل الجسيمات

الكلمات المفتاحية: أزرق الميثيلين، البنتونيت، الامتزاز، حركية الامتزاز، النماذج الحركية.

Résumé

Dans le but d'étudier la cinétique d'adsorption de Bleu de méthylène sur des différentes bentonites, des essais d'adsorption ont été réalisés. L'analyse de BM adsorbé a été faite par UV-visible. Les expérimentations ont été effectuées avec une concentration initiale égale à 10 mg. L⁻¹ et 0.015 g de bentonites . La première partie de cette étude, a porté sur la cinétique d'adsorption de BM, tandis que la seconde est consacrée à la modélisation par quatre modèles de cinétique : PPO, PSO, Elovich et la diffusion intra-particulaire. L'ensemble des résultats indique que l'adsorption du colorant BM sur les bentonites suit le modèle de pseudo second ordre, il s'agit d'un processus de physisorption et une mesure de l'abondance de soluté adsorbée sur la couche limite à partir de modèle de la diffusion intra particulaire.

Mots clés : Bleu de méthylène, Bentonite, adsorption, cinétique, modèles cinétiques.

Abstract

In order to study the kinetics of methylene blue adsorption on different bentonites, adsorption tests were carried out. The analysis of adsorbed MB was done by UV-visible. The experiments were carried out with an initial concentration equal to 10 mg. L⁻¹ and 0.015 g of bentonites. The first part of this study focused on the adsorption kinetics of MB, while the second is devoted to modeling by four kinetics models: PPO, PSO, Elovich and intra-particle diffusion. All the results indicate that the adsorption of MB dye on bentonites follows the pseudo second order model, it is a physisorption process and a measure of the abundance of solute adsorbed on the boundary layer based on intra particle diffusion model.

Keywords: Methylene blue, bentonite, adsorption, kinetics, kinetic models.