

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 تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT  
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 Inorganique**

**Par :**

**Mlle. BENZOUAIR Manal  
Mme. ZEROUALA El Amira**

### **THEME**

---

## **Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un polluant par une bentonite pontée**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah	Pr	Président
Mr. KORIBA Bakhti	MAA	Examineur
Mlle. BATANA Fatima Zohra	MCB	Promotrice

**Année Universitaire 2020/2021**

## Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné le souffle et l'aptitude pour mener à terme ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre enseignante Dr. **BATANA Fatima Zohra** qui nous a encadré et orienté, nous la remercions pour tous ses conseils et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Nous vifs à remerciements vont également aux membres de jury, **Pr. TAOUTI Mohamed Benabdallah** et **Mr. KORIBA Bakhti** d'avoir accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions également le chef du département **Dr. HAMDI Ahmed** et tous les enseignants du département Sciences de la Matière pour tout ce qu'ils ont fourni, de près ou de loin, des études ou des conseils.

Grand merci aux membres du laboratoire pédagogique **Mme. BENHAMED BENMOULAI Sarah**, **Mr. FIDJEL Brahim** et **Mr. BOUZIDI Hocine** pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Aux deux êtres les plus chers au monde, mon père et ma mère, pour tout votre amour, votre soutien et votre stimulante fierté.

Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments et la reconnaissance que je vous porte.

Pour ma chère sœur Youssra et mes chers frères Noureddine et Amine

Pour mon mari et ma belle-famille (Ghoulamallah)

*Que dieu vous protège.*

A ma chère amie et binôme Manal,

A toute mes copines

(Sabrina, Hasna, Nehla et Nassira)

A tous ceux qui me sont proches et chers,

A tous ceux qui m'aident et me conseillent

Merci également à tous ceux qui ont, un jour ou l'autre, m'ont offert leurs amitiés et des moments inoubliables...

**El Amira**

## Dédicaces

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout simplement que Je dédie ce mémoire de fin d'étude :

**A Ma chère maman** : Tu représentes pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

**A Mon très cher Père** : Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

**A ma seule sœur** : Fatna Sarra.

A mes chers frères : Soufiane, Sadame Hocine, Kaddour.

Pour vos encouragements constants et votre soutien moral, je vous aime tellement, je vous souhaite tout le meilleur, la prospérité et une vie pleine de joie et de bonheur.

**A mes très chères amies** : El Amira, Sabrina, Hasna, Nahla et Nassira.

**A mes aimables amies de travail (ATS)** : Aicha, Habiba, Lamia, Saida, Ibtissame, Kaouthar en souvenir des moments heureux qu'en a passé ensemble, avec mes vœux sincères de réussite, bonheur, santé et de prospérité.

Et bien sûr à toute ma grande famille **Benzoubir**.

A tous les membres de ma promotion.

A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études.

A tous ceux qui me sens chers et que j'ai omis de citer

**BENZOUBIR Manal**

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>I. Partie bibliographique .....</b>	<b>3</b>
<b>I.1 Colorants .....</b>	<b>3</b>
I.1.1 Définition .....	3
I.1.2 Familles des colorants.....	3
I.1.3 Classification des colorants.....	4
I.1.4 Toxicité des colorants .....	4
I.1.5 Utilisations et applications des colorants.....	4
<b>I.2 Bleu de méthylène (BM).....</b>	<b>5</b>
I.2.1 Définition .....	5
I.2.2 Utilisations de BM .....	5
I.2.3 Toxicité de BM .....	5
<b>I.3 Argiles .....</b>	<b>6</b>
I.3.1 Généralités et définitions .....	6
I.3.2 Minéralogie et cristalochimie des argiles .....	6
I.3.3 Pontage des argiles.....	9
<b>I.4 Adsorption .....</b>	<b>10</b>
I.4.1 Définition .....	10
I.4.2 Types d'adsorption.....	11
I.4.3 Mécanisme d'adsorption.....	11
I.4.4 Facteurs influençant l'adsorption.....	12
I.4.5 Classification des isothermes .....	12
I.4.6 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	14
I.4.7 Cinétique d'adsorption .....	16
I.4.8 Thermodynamique d'adsorption .....	17
<b>II. Partie expérimentale .....</b>	<b>19</b>
II.1. Produits.....	19
II.2. Matériels .....	19
II. 3. Préparation (pontage) de la bentonite avec acide acrylique .....	19
II.4. Préparation des solutions de BM.....	20
II.5. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	20
II.6. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	21

II.7. Protocoles expérimentaux.....	22
II.7.1. Processus d'adsorption .....	22
II.7.2. Effet de la masse.....	22
II.7.3. Effet de pH sur l'adsorption .....	25
II.7.4. Effet de la température sur l'adsorption .....	26
II.8. Cinétique d'adsorption .....	26
II.9. Modèles cinétiques .....	27
II.9.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren).....	28
II.9.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre (Blanchard) .....	28
II.9.3. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire (DIP) .....	29
II.10. Isothermes d'adsorption .....	31
II.11. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	32
II.11.1. Isotherme de Langmuir.....	32
II.11.2. Isotherme Freundlich.....	33
II.11.3. Isotherme Temkin.....	34
II.12 Etude thermodynamique.....	36
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>38</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>39</b>

## Liste des abréviations

<b>A</b> : Constante de l'isotherme de Temkin correspondant à l'équilibre des liaisons	<b>L. mg<sup>-1</sup></b>
<b>B</b> : Constante liée à la chaleur d'adsorption	<b>J. mol<sup>-1</sup></b>
<b>b</b> : Constante de Langmuir	<b>L. mg<sup>-1</sup></b>
<b>BM</b> : Bleu de méthylène	
<b>b<sub>T</sub></b> : Constante de l'isotherme de Temkin liée à la chaleur d'adsorption	<b>J. mol<sup>-1</sup></b>
<b>C<sub>e</sub></b> : Concentration en adsorbât dans la solution à l'équilibre	<b>mg. L<sup>-1</sup></b>
<b>K<sub>d</sub></b> : Constante de distribution	<b>L. g<sup>-1</sup></b>
<b>K<sub>F</sub></b> : Constante de Freundlich	<b>L. g<sup>-1</sup></b>
<b>K<sub>id</sub></b> : Constante de la diffusion intra particulaire de Weber et Morris	<b>mg. g<sup>-1</sup>.min<sup>1/2</sup></b>
<b>k<sub>1</sub></b> : Constante de vitesse du modèle cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre de Lagergren	<b>min<sup>-1</sup></b>
<b>k<sub>2</sub></b> : Constante de vitesse du modèle cinétique du 2 <sup>ème</sup> ordre de Blanchard	<b>g. mg<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup></b>
<b>m</b> : Masse de l'adsorbant	<b>g</b>
<b>n</b> : Intensité d'adsorption est généralement comprise entre 0 et 1	
<b>q<sub>e</sub></b> : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant	<b>mg. g<sup>-1</sup></b>
<b>q<sub>e calc</sub></b> : Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée	<b>mg. g<sup>-1</sup></b>
<b>q<sub>e exp</sub></b> : Capacité d'adsorption l'équilibre expérimentale	<b>mg. g<sup>-1</sup></b>
<b>q<sub>m</sub></b> : Capacité d'adsorption maximale	<b>mg. g<sup>-1</sup></b>
<b>R</b> : Constante des gaz parfaits	<b>J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup></b>
<b>R<sub>L</sub></b> : Facteur de séparation	
<b>R<sup>2</sup></b> : Coefficient de corrélation des régressions linéaires	
<b>T</b> : Température absolue	<b>K</b>
<b>UV</b> : Ultra-violet	
<b>V</b> : Volume de la solution	<b>L</b>
<b>1 / n</b> : Facteur d'hétérogénéité	
<b>ε</b> : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore)	
<b>ΔH°</b> : Variation de l'Enthalpie standard	<b>J. mol<sup>-1</sup></b>
<b>ΔG°</b> : Variation de l'enthalpie libre standard	<b>J. mol<sup>-1</sup></b>
<b>ΔS°</b> : Variation de l'Entropie standard	<b>J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup></b>

## Liste des figures

<b>Figure I. 1:</b> a) Empilement des feuillets d'argile, b) Empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite. ....	6
<b>Figure I. 2:</b> Couche octaédrique .....	7
<b>Figure I. 3:</b> Couche tétraédrique .....	7
<b>Figure I. 4:</b> Structure de la Montmorillonite .....	8
<b>Figure I. 5:</b> Différentes étapes du pontage.....	10
<b>Figure I. 6:</b> Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption .....	10
<b>Figure I. 7:</b> Schéma du mécanisme d'adsorption .....	12
<b>Figure II. 1:</b> Spectre UV relatif au pic du BM. ....	21
<b>Figure II. 2:</b> Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de BM ( $\lambda=665$ nm). ....	21
<b>Figure II. 3:</b> Schéma descriptif de l'adsorption de BM en réacteur discontinu. ....	22
<b>Figure II. 4:</b> : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de BM ( $V=100$ ml, $C_0 = 10$ mg. $L^{-1}$ , $V = 250$ tr. $min^{-1}$ ).....	23
<b>Figure II. 5 :</b> Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption de BM ( $V=100$ ml, $C_0 = 10$ mg. $L^{-1}$ , $V = 250$ tr. $min^{-1}$ ).....	24
<b>Figure II. 6:</b> Effet de pH de la solution sur l'adsorption du BM sur bentonite pontée ( $V = 100$ ml, $C_0 = 10$ mg. $L^{-1}$ , $V = 250$ tr. $min^{-1}$ , $t = 30$ min). ....	25
<b>Figure II. 7:</b> Effet de la température de la solution sur l'adsorption du BM sur bentonite pontée ( $V = 100$ ml, $C_0 = 10$ mg. $L^{-1}$ , $V = 250$ tr. $min^{-1}$ , $t = 30$ min). ....	26
<b>Figure II. 8:</b> Cinétique d'adsorption du BM sur bentonite pontée ( $V = 100$ ml, $C_0 = 10$ mg. $L^{-1}$ , $V = 250$ tr. $min^{-1}$ , $t = 30$ min). ....	27
<b>Figure II. 9:</b> Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du BM sur bentonite pontée. ....	28
<b>Figure II. 10:</b> Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du BM sur bentonite pontée. ....	29
<b>Figure II. 11:</b> Cinétique d'adsorption de BM sur bentonite pontée selon le modèle de diffusion intra-particulaire. ....	29

<b>Figure II. 12:</b> Isotherme d'adsorption de BM sur bentonite pontée ( $V = 100 \text{ ml}$ , $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$ , $V = 250 \text{ tr. min}^{-1}$ , $t = 30 \text{ min}$ ). .....	31
<b>Figure II. 13:</b> Modélisation par l'équation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption de BM sur la bentonite pontée.....	32
<b>Figure II. 14:</b> Modélisation par l'équation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption de BM sur la bentonite pontée.....	33
<b>Figure II. 15:</b> Modélisation par l'équation de Temkin de l'isotherme d'adsorption de BM sur la bentonite pontée.....	35
<b>Figure II. 16:</b> Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de BM sur bentonite pontée.....	36

## Liste des tableaux

<b>Tableau I. 1:</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes. ....	3
<b>Tableau I. 2:</b> Classification des colorants. ....	4
<b>Tableau I. 3:</b> Propriétés physico-chimiques et structurales du BM. ....	5
<b>Tableau I. 4:</b> Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	11
<b>Tableau I. 5:</b> Classification des isothermes d'adsorption.....	13
<b>Tableau II. 1:</b> Caractéristiques de la régression linéaire de BM. ....	22
<b>Tableau II. 2:</b> Valeurs des coefficients de corrélation des deux différents modèles cinétiques. .	30
<b>Tableau II. 3:</b> Différents paramètres des constantes et coefficient de corrélation de Langmuir..	33
<b>Tableau II. 4:</b> Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation de Freundlich. ....	34
<b>Tableau II. 5:</b> Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation de Temkin. ....	35
<b>Tableau II. 6:</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BM sur bentonite pontée. ....	36

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreuses industries telles que : papèterie, textile, cosmétique et alimentaire, 15 à 20 % des colorants de ces processus sont évacués avec les effluents liquides vers les oueds souvent sans aucun traitement préalable.

Ces produits rejetés et transportés par les eaux usées sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes sur l'environnement et la santé humaine et animale, en raison de leur faible biodégradabilité, ils sont donc qualifiés de polluants majeurs [1].

Le choix des colorants synthétiques par les industries se base généralement sur leur facilité de synthèse et leurs stabilité photo catalytique, parmi ces colorants le bleu de méthylène qui est un colorant cationique et le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie.

Il existe de nombreux procédés de traitement qui peuvent être utilisé pour l'élimination des colorants des eaux usées on peut citer : la coagulation-floculation, l'oxydation, l'échange ionique et l'adsorption qui reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation. Cette technique est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants, est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) [2].

Notre étude s'inscrit dans ce même cadre, elle consiste à mettre au point une technique pratique et économique pour l'enlèvement du bleu de méthylène par une bentonite traitée. Notre choix a porté sur la bentonite de Maghnia qui est un matériau adsorbant qui se trouve en abondance en Algérie.

L'influence de certains paramètres a été étudiée tels que la masse d'adsorbant, le pH et la température. Afin de mieux comprendre le mode de fixation du colorant nous nous sommes intéressés particulièrement à étudier la cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption

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
- Rappel sur l'adsorption, la cinétique, les isothermes et leurs différents modèles.

La deuxième partie comporte :

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

Et on termine par une conclusion générale.

# **Partie bibliographique**

# I. Partie bibliographique

## I.1 Colorants

### I.1.1 Définition

Les matières colorantes sont des substances ayant des propriétés d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible [400 nm à 800 nm] chromophore (qui modifie l'intervalle des longueurs d'ondes des rayonnements absorbés) et auxochromes [1].

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont récapitulés dans le tableau I.1

**Tableau I. 1:** Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores		Groupes auxochromes	
<b>-N=N-</b>	Azo	<b>-NR<sub>2</sub></b>	Amine Tertiaire
<b>&gt;C=R</b>	Méthine	<b>-NHR</b>	Amine Secondaire
<b>-CH=NR-</b>	Azoméchine N Substitué	<b>-NH<sub>2</sub></b>	Amine Primaire
<b>-CH=NH-</b>	Azoméchine	<b>-OH</b>	Hydroxyle
<b>&gt;C=O</b>	Carbonyle	<b>-OCH<sub>3</sub></b>	Methoxy
<b>&gt;C=S</b>	Thiocarbonyle	<b>-I</b>	Iodo
<b>-NO<sub>2</sub></b>	Nitro	<b>-Br</b>	Bromo
<b>-N=O</b>	Nitroso	<b>-Cl</b>	Chloro

### I.1.2 Familles des colorants

On distingue deux grandes familles de colorants :

- Colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) tels que les plantes, les arbres, les lichens ou les insectes et les mollusques.
- Colorants synthétiques issus de la synthèse chimique principalement à partir de produits pétroliers, notamment du benzène et ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [1].

### I.1.3 Classification des colorants

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (Classification chimique) ou selon le domaine d'application (Classification tinctoriale) comme mentionné dans le tableau ci-dessous [1].

**Tableau I. 2:** Classification des colorants.

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

### I.1.4 Toxicité des colorants

Différents colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (inférieur à 1 mg. L<sup>-1</sup>). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable des eaux usées contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique.

### I.1.5 Utilisations et applications des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont [1] :

- Industrie textile,
- Industrie de matières plastiques,
- Industrie de la peinture,
- Industrie pharmaceutique,
- Industrie des colorants alimentaires,
- Industrie des papiers.

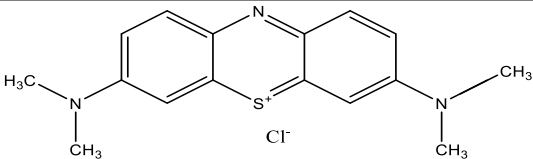
Le colorant qui fait l'objet de notre étude est le bleu de méthylène pour sa disponibilité.

## I.2 Bleu de méthylène (BM)

### I.2.1 Définition

Le bleu de méthylène est un colorant basique et une molécule organique qui fait partie du groupe des quinones-imides. Ce colorant est utilisé comme un indicateur et polluant organique. Ses propriétés physico-chimiques sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau I. 3:** Propriétés physico-chimiques et structurales du BM.

<b>Nom chimique</b>	Chlorhydrate de tétraméthylthionine [Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino)phénazathionium]
<b>Formule brute</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
<b>Formule développée</b>	
$\lambda_{\max}$ (nm)	665
Masse molaire (mg. L <sup>-1</sup> )	319,85
Pka	3,8
Point de fusion	180 °C
Pureté	≥ 85 %

### I.2.2 Utilisations de BM

Le BM est utilisé dans différents domaines comme :

- Colorant vital et histologique,
- Permet de calculer le taux de dureté de l'eau,
- Antiseptique et antirhumatismal,
- Limiteur optique combiné à un polymère [1].

### I.2.3 Toxicité de BM

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigüe à ce produit causera des irritations de l'appareil

gastro-intestinal, des nausées, une transpiration prodigieuse, des confusions mentales et des irritations de la peau et des dommages permanents aux yeux [1].

### I.3 Argiles

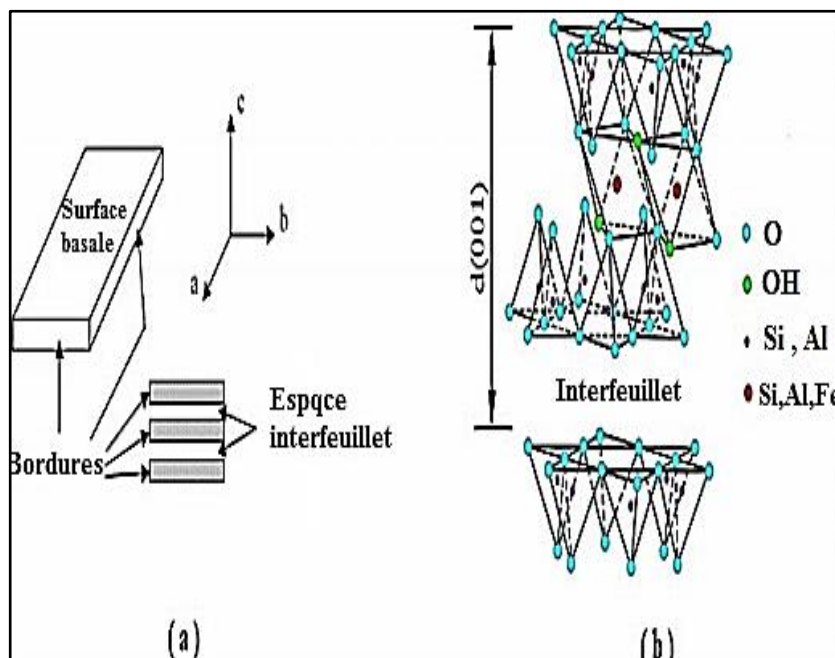
#### I.3.1 Généralités et définitions

L'argile est une matière première d'origine volcanique utilisée depuis la plus haute antiquité ; le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila" [2]. Elle est composée essentiellement de la montmorillonite (plus de 70 % en masse), définie comme une substance minérale formée de silicates d'alumines hydratés, présentant une structure feuilletée, le feuillet de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques [3].

#### I.3.2 Minéralogie et cristallographie des argiles

Les minéraux argileux de la famille des phyllosilicates se présentent sous forme de plans parallèles nommés feuillets et on distingue 4 niveaux d'organisation :

- Atomes constituant des plans,
- Une combinaison de plans qui forment des couches tétraédriques ou octaédriques,
- Des combinaisons de couches correspondant à des feuillets,
- Cristal résulte de l'empilement de ces couches [4].



**Figure I. 1:** a) Empilement des feuillets d'argile, b) Empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite [5].

### A. Type octaédrique (O)

La couche octaédrique est constituée de  $Al^{3+}$ , généralement, entourés de six hydroxyles  $OH^-$ .

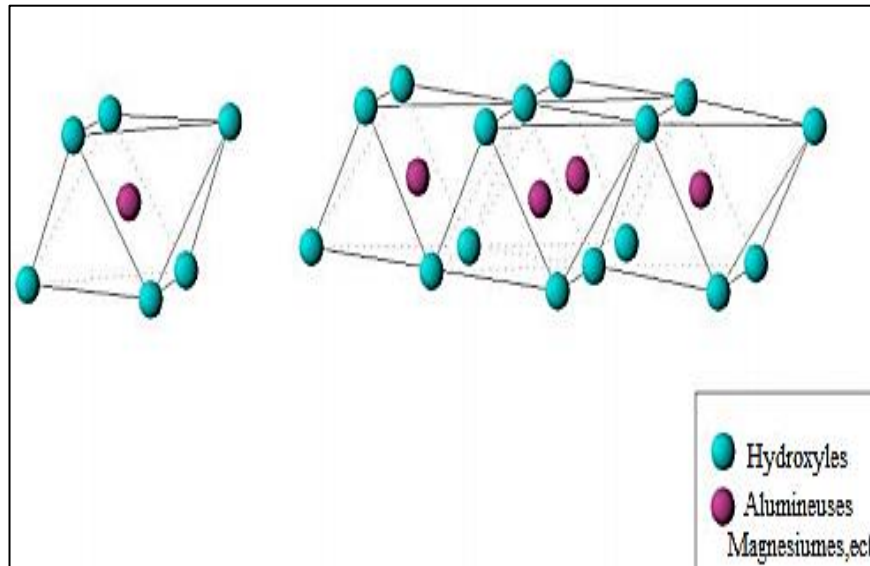


Figure I. 2: Couche octaédrique [4].

### B. Type tétraédrique (T)

La figure suivante illustre la couche tétraédrique qui est composée de tétraèdres  $Si^{4+}$  entourés de quatre anions  $O^{2-}$  aux sommets [4].

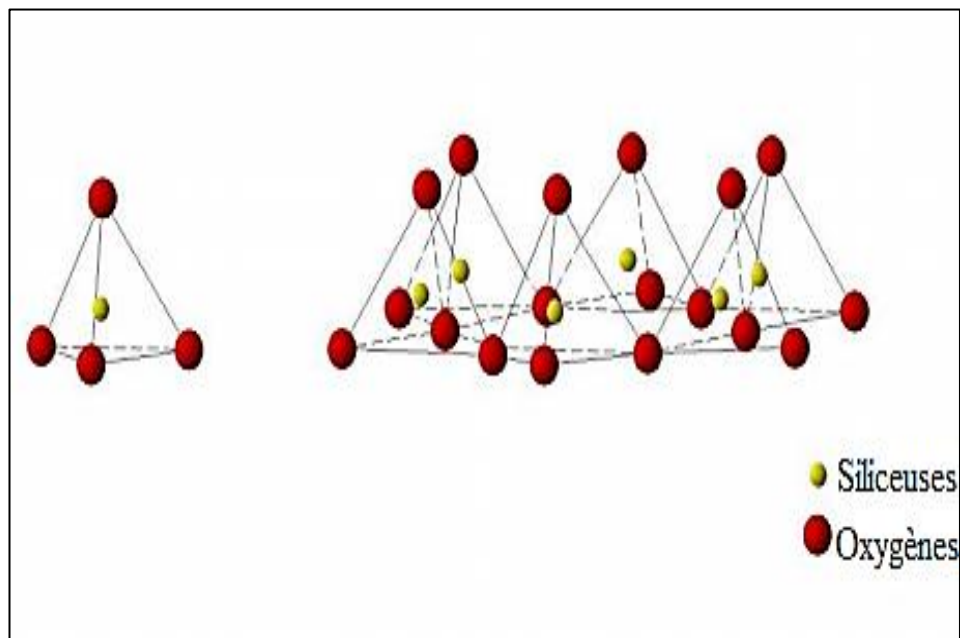


Figure I. 3: Couche tétraédrique [5].

## I.3.2 Bentonite

### I.3.2.1 Historique et définition

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de Fort-Benton dans la région Rock River (Wyoming/Montana, aux États Unis). La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite.

### I.3.2.2 Origine de la bentonite

La bentonite est une argile issue de l'altération et la transformation hydrothermale des tufs volcaniques, elle fait partie principalement du groupe des smectites. Elle contient plus de 75% de montmorillonite et une variété de minerais peuvent inclure le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [2].

### I.3.2.3 Structure et composition de la bentonite

La montmorillonite (famille de smectites) est le constituant principal de la bentonite, dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ ) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité [6].

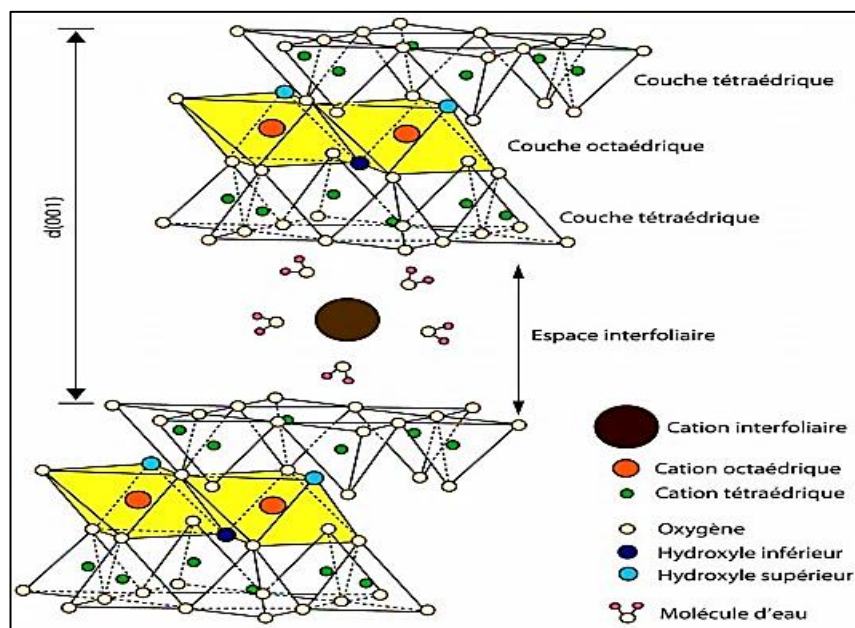


Figure I. 4: Structure de la Montmorillonite [5].

#### I.3.2.4 Différents types de bentonite

- **Bentonites calciques**

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ) en position inter-foliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial [2].

- **Bentonites sodiques** : Ce sont des argiles rares, leur ion inter-foliaire ou échangeable est  $\text{Na}^+$ . Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois).
- **Bentonites permutées** : Ce sont des bentonites calciques et dopées par des ions  $\text{Na}^+$ .
- **Bentonites activées** : Bentonites permutées activées par des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles.

#### I.3.2.5 Domaines d'application de la Bentonite

Les propriétés spéciales de la bentonite (hydratation, gonflement, absorption d'eau et viscosité) font d'elle un matériau valable pour plusieurs utilisations et applications [2] :

- Génie civil : agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs.
- Propriétés d'adsorption pour la purification d'eau usagée.
- Constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole.
- Antidote dans l'empoisonnement par les métaux lourds.
- Catalyseurs chimiques modifiés utilisés dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant.

#### I.3.3 Pontage des argiles

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros poly-cations métalliques ou organiques pour obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stable avec un grand espacement inter-foliaire (Figure I.5) et dotés de propriétés acido-basiques et redox particulières dépendant du type et des conditions du pontage. Il conduit à ce qui est appelé argiles à piliers inter lamellaire.

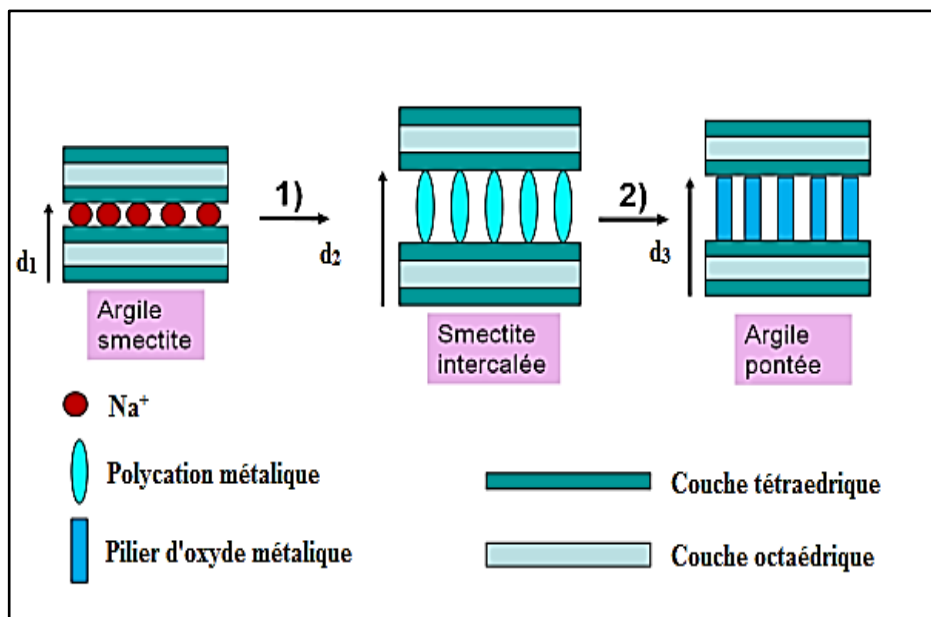


Figure I. 5: Différentes étapes du pontage [4].

## I.4 Adsorption

### I.4.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface des adsorbants solide-liquide ou solide-gaz (figure I.6). Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide adsorbant. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

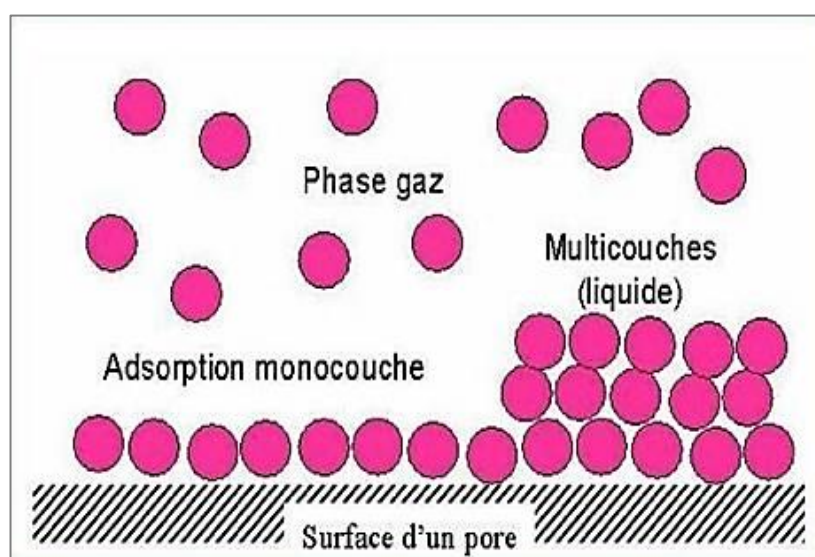


Figure I. 6: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [4].

## I.4.2 Types d'adsorption

Il existe deux différents types d'adsorption et la comparaison entre ces deux types se fait en se basant sur plusieurs critères qui sont regroupés dans le tableau suivant [7]:

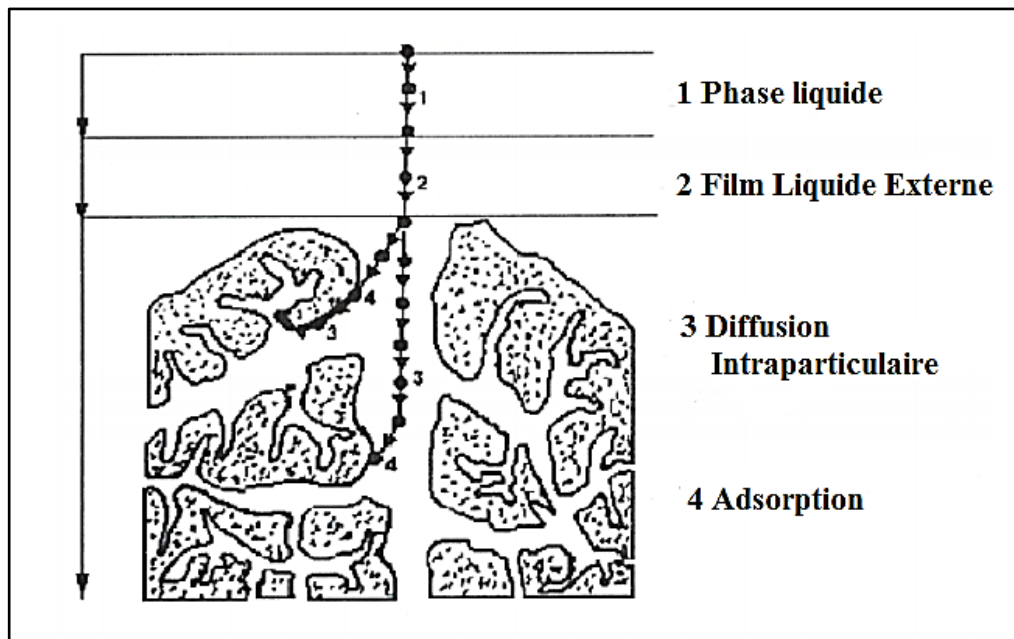
**Tableau I. 4:** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Van Der Waals	Covalente, ionique
Températures du processus	Relativement faible	Elevée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure de 10 Kcal. mol <sup>-1</sup>	Supérieure à 10 Kcal. mol <sup>-1</sup>
Energies mises en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Multicouche et monocouche	Monocouche

## I.4.3 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes (Figure I.7) :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [8].



**Figure I. 7:** Schéma du mécanisme d'adsorption [4].

#### I.4.4 Facteurs influençant l'adsorption

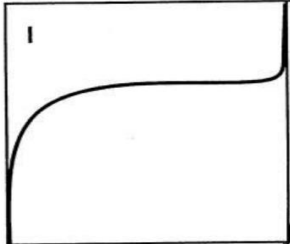
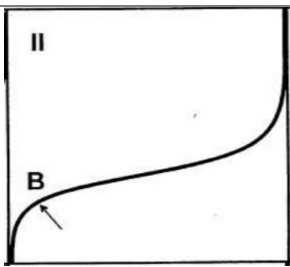
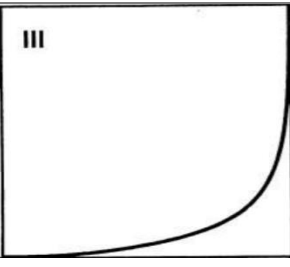
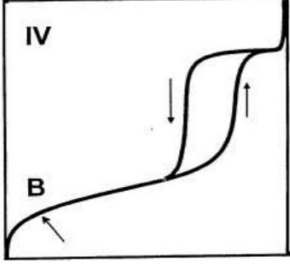
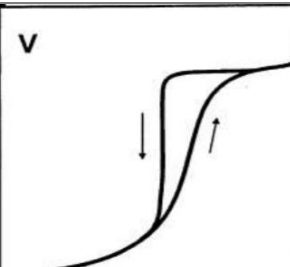
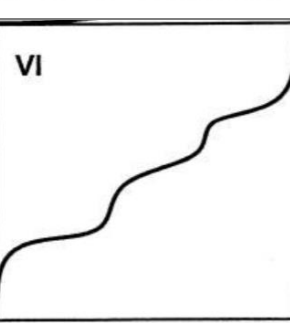
L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [9]:

- **Adsorbant** : Nature des groupements fonctionnels, surface spécifique, distribution des diamètres des pores et masse de l'adsorbant.
- **Adsorbât** : Solubilité, polarité, masse molaire et taille des particules.
- **Conditions opératoires** : pH, température du milieu, vitesse d'agitation du milieu, temps de contact entre l'adsorbât et l'adsorbant et force ionique.

#### I.4.5 Classification des isothermes

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [10].

**Tableau I. 5:** Classification des isothermes d'adsorption.

Type d'isotherme	Interprétation
	<p>Cette isotherme correspond à des solides non poreux ou microporeux, de pores de diamètre <math>&lt; 20 \text{ \AA}</math> (adsorption en monocouche).</p>
	<p>Ce type correspond à des solides possédant des pores de diamètre <math>&gt; 500 \text{ \AA}</math> (macropores)</p>
	<p>Cette isotherme elle indique le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte d'une couche mono moléculaire.</p>
	<p>Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètre <math>&gt; 500 \text{ \AA}</math>. La pente croit à des pressions élevées indiquant le remplissage des pores</p>
	<p>Cette isotherme donne lieu à une hystérésis qui reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense.</p>
	<p>Présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène</p>

#### I.4.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

- **Calcul de la quantité adsorbée et le rendement d'élimination**

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Equation I. 1}$$

Avec :

$q_e$  : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg. g<sup>-1</sup>).

$C_0$  : Concentration initiale en adsorbat dans la solution (mg. L<sup>-1</sup>).

$C_e$  : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>).

$V$  : Volume de la solution (L).

$m$  : Masse de l'adsorbant (g).

On peut calculer le rendement d'élimination à l'aide de l'équation suivante :

$$R(\%) = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad \text{Equation I. 2}$$

- **Modèle de Langmuir** : établi en 1918 basé sur différentes hypothèses est donné par la relation suivante [5]:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Equation I. 3}$$

Avec :

$q_e$  : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg. g<sup>-1</sup>).

$q_m$  : Capacité d'adsorption à saturation (mg. g<sup>-1</sup>).

$C_e$  : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>).

$b$  : Constante de Langmuir (L. mg<sup>-1</sup>).

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Equation I. 4}$$

On trace  $C_e/q_e = f(C_e)$ , nous permet de trouver les constantes  $q_m$  et  $b$ .

Pour savoir si l'adsorption est favorable, l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en matière de facteur de séparation  $R_L$  défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K \cdot C_0)} \quad \text{Equation I. 5}$$

- **Modèle de Freundlich [10]**

C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur d'hétérogénéité  $1/n$ , elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equation I. 6}$$

Avec :

$K_F$  : Constante de Freundlich ( $L \cdot g^{-1}$ ).

$1/n$  : Intensité d'adsorption est généralement comprise entre 0 et 1,

Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente :

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad \text{Equation I. 7}$$

Si cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption, nous devons obtenir une droite dans le système de coordonnées  $\ln q_e = f(\ln C_e)$ , la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement  $n$  et  $\ln K_F$ .

- **Modèle de Temkin**

Ce modèle repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique [9].

L'équation de Temkin est donnée comme suit :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (A \cdot C_e) \quad \text{Equation I. 8}$$

Cette équation est linéarisée sous la forme :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad \text{Equation I. 9}$$

Tel que  $B = \frac{RT}{b_T}$

**B** : Constante liée à la chaleur d'adsorption ( $J. mol^{-1}$ ).

**A** : Constante de l'isotherme de Temkin correspondant a l'équilibre des liaisons ( $L. mg^{-1}$ ).

**R** : Constante des gaz parfaits ( $J. mol^{-1}. K^{-1}$ ).

**T** : Température (K).

**b<sub>T</sub>** : Constante de l'isotherme de Temkin liée à la chaleur d'adsorption ( $J. mol^{-1}$ ).

**C<sub>e</sub>** : Concentration de l'adsorbât dans la solution à l'équilibre ( $mg. L^{-1}$ ).

#### I.4.7 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 [11].

- **Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren)**

L'équation de premier ordre, appelé l'équation de Lagergren (1898), décrit l'adsorption dans un système liquide-solide. L'adsorption est beaucoup plus rapide car le système est loin de l'équilibre. Ce système peut être décrit comme :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{Equation I. 10}$$

**q<sub>e</sub>** : quantité adsorbée à l'équilibre ( $mg .g^{-1}$ ).

**q<sub>t</sub>** : quantité adsorbée à l'instant t ( $mg .g^{-1}$ ).

**k<sub>1</sub>** : constante de vitesse de Lagergren ( $min^{-1}$ ).

La forme linéaire de Lagergren :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Equation I. 11}$$

Le tracé la courbe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps permet de déterminer la constante **k<sub>1</sub>** et la quantité adsorbée à l'équilibre **q<sub>e</sub>**.

- **Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre (Blanchard)**

Le modèle du pseudo seconde ordre s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Equation I. 12}$$

**k<sub>2</sub>** : constante de vitesse du modèle cinétique du 2<sup>ème</sup> ordre ( $g .mg^{-1} .min^{-1}$ ).

La forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre est donnée comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equation I. 13}$$

Le tracé la courbe  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps permet de déterminer la constante  $k_2$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

- **Modèle de la diffusion intra-particulaire (Weber et Morris)**

Il est supposé que n'a pas d'influence sur la vitesse d'adsorption et que l'adsorption est contrôlée soit par la diffusion de surface ou la diffusion intra-particulaire. Le modèle de diffusion intra-particulaire de Weber-Morris a souvent été utilisé, il est représenté par l'équation suivante [9] :

$$q_t = K_{id} \cdot t^{0.5} \quad C \quad \text{Equation I. 14}$$

$K_{id}$  : Constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg. g<sup>-1</sup>. min<sup>1/2</sup>).

$C$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg. g<sup>-1</sup>).

#### I.4.8 Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus exothermique ou endothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [8] :

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$ , l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Equation I. 15}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln k_d \quad \text{Equation I. 16}$$

$$\ln k_d = \left( \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} \quad \text{Equation I. 17}$$

**$K_d$**  : Constante de distribution ( $L \cdot g^{-1}$ ).

**$q_e$**  : Capacité d'adsorption à l'équilibre ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

**$C_e$**  : Concentration à l'équilibre du soluté en solution ( $mg \cdot L^{-1}$ ).

**$\Delta G^\circ$**  : Variation de l'enthalpie libre standard ( $J \cdot mol^{-1}$ ).

**$\Delta H^\circ$**  : Variation de l'Enthalpie ( $J \cdot mol^{-1}$ ).

**$\Delta S^\circ$**  : Variation de l'Entropie ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

**$T$**  : Température absolue (K).

# **Partie expérimentale**

## II. Partie expérimentale

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique du département Sciences de la matière à l'Université Amar Téliidji de Laghouat, dont l'objectif principal est de présenter la méthode de traitement du matériau utilisé ainsi que la technique d'analyse utilisée pour suivre l'évolution du procédé d'adsorption d'un colorant cationique sur un adsorbant.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les produits et matériels utilisés ainsi que les méthodes suivies lors des procédés expérimentaux :

### II.1. Produits

- Bleu de méthylène (DC Panreac).
- Bentonite pontée par acide acrylique.
- Hydroxyde de sodium NaOH (97%).
- Acide chlorhydrique HCl (37%).
- Acide acrylique C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (99%).
- Persulfate de potassium K<sub>2</sub>O<sub>8</sub> S<sub>2</sub> (99,5%).
- Eau distillée préparée au laboratoire.

### II.2. Matériels

- Etuve (Mettler).
- Agitateurs magnétiques (OVAN).
- Balance (OHAUS).
- pH mètre (HANNA instruments).
- UV-visible (SP-3000 nano OPTIMA).
- Verrerie courante de laboratoire.
- Flocculateur type (VELP SCIENTIFICA JLT6).
- Centrifugeuse type (Sinal TD4 A).

### II. 3. Préparation (pontage) de la bentonite avec acide acrylique

Cette opération est basée sur la préparation d'une solution d'acide acrylique (CH<sub>2</sub>=CHCOOH) de concentration égale à 0,02 M par dilution directe de 2,8 ml d'acide acrylique dans 2000 ml de l'eau distillée, ensuite 3g de bentonite sont introduit dans un bécher contenant 500 ml de solution d'acide acrylique à concentration égale à 0,02 M en présence de 0,2 g de Persulfate de Potassium K<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Le mélange est agité à l'aide d'un flocculateur pendant 10 heures avec une vitesse égale à 300 tr. min<sup>-1</sup>. Après décantation et filtration de la suspension ; le produit obtenu est séché à 60°C pendant 24 heures et broyé.

#### II.4. Préparation des solutions de BM

Nous avons préparé une solution mère de concentration égale à  $1 \text{ g. L}^{-1}$ , en diluant 0,1 g du bleu de méthylène (BM) dans 100 ml d'eau distillée, à partir de cette dernière, des solutions filles de concentration initiale égale à  $10 \text{ mg. L}^{-1}$  ont été ensuite préparées.

#### 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 :

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad \text{Equation II. 1}$$

Avec :

**A** : Absorbance,

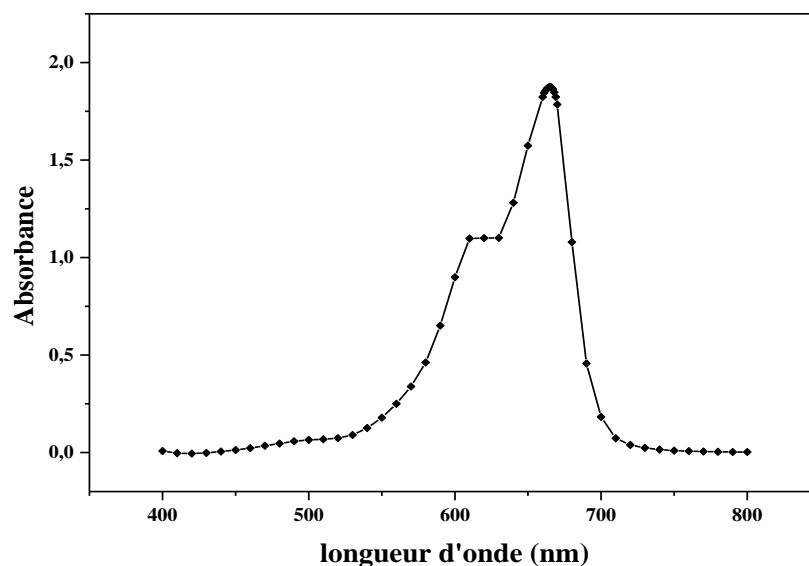
$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore) ( $\text{L. mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),

**l** : Epaisseur de la cellule optique (cm),

**C** : Concentration de soluté ( $\text{mg. L}^{-1}$ ).

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est un appareil (SP-3000 nano OPTIMA), possédant une gamme spectrale de 190 nm à 800 nm. Une cellule en polystyrène 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.

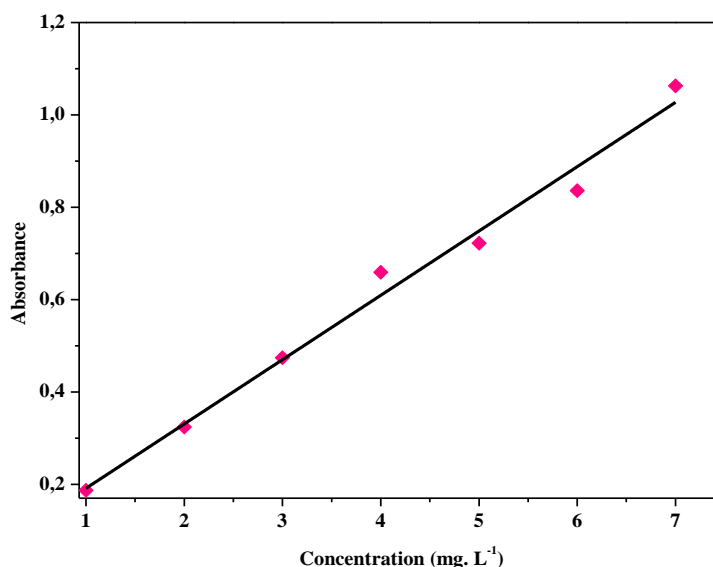
Le spectre UV relatif à la molécule du bleu de méthylène est représenté sur la figure suivante :



**Figure II. 1:** 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  $1 \text{ mg. L}^{-1}$  à  $10 \text{ mg. L}^{-1}$ . La courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration initiale en bleu de méthylène,  $\text{ABS} = f(C_0)$  est établit et les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :



**Figure II. 2:** Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de BM ( $\lambda=665 \text{ nm}$ ).

D'après la figure II.2, la courbe d'étalonnage de ce colorant présente une bonne corrélation à la longueur d'onde caractéristique avec un coefficient de corrélation égale à  $R^2 = 0,987$  (tableau

II.1) ; 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.

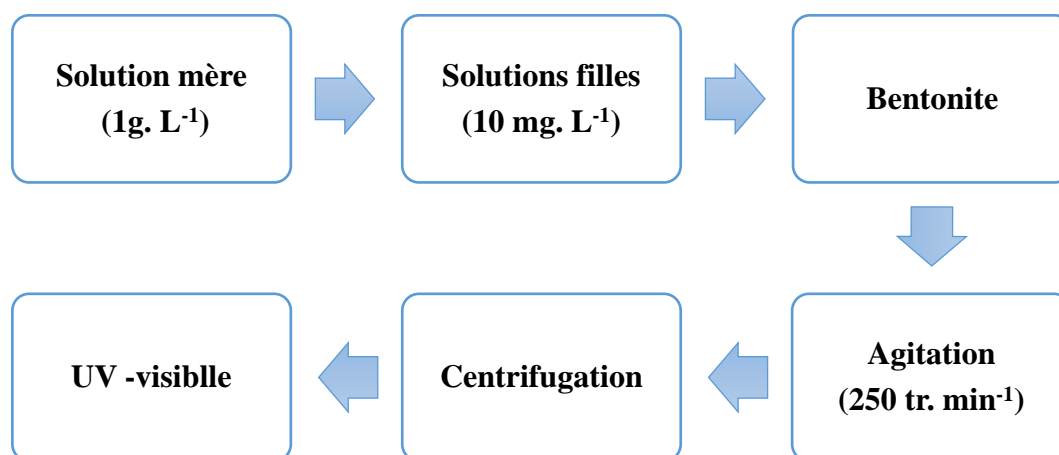
Composé	Equation	Coefficient de corrélation R <sup>2</sup>
Bleu de méthylène (BM)	$Y = 0,139 x + 0,052$	0,987

## II.7. Protocoles expérimentaux

### II.7.1. Processus d'adsorption

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite a été réalisée en réaction discontinu dans des flacons fermés avec du para film. Ces derniers contenant une masse de bentonite et 100 ml d'une solution du colorant à une concentration initiale de 10 mg. L<sup>-1</sup>, le tout est soumis à une agitation continue assurée par un agitateur magnétique à une vitesse constante de 250 tr. min<sup>-1</sup>. Après des durées d'agitation variables, la séparation des deux phases se fait par centrifugation pendant 5 min à 3000 tr. min<sup>-1</sup> et le filtrat est ensuite analysé par UV- visible.

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

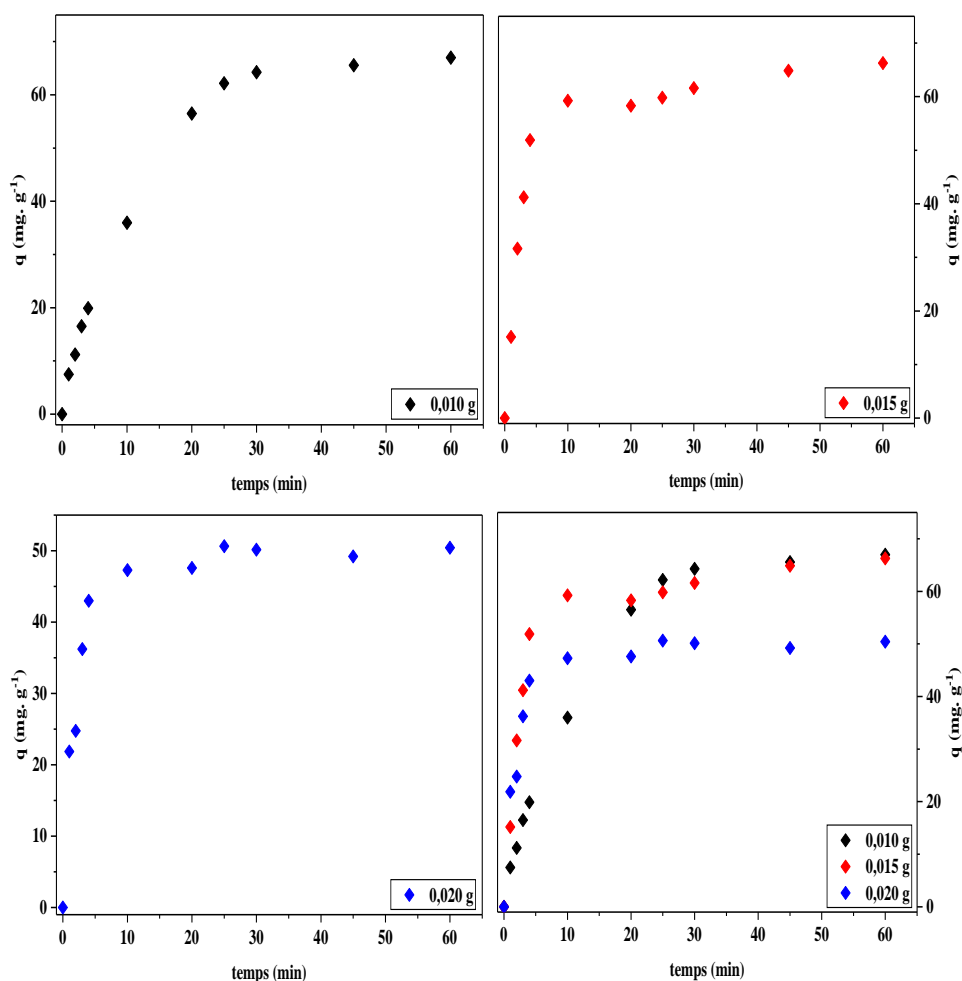


**Figure II. 3:** Schéma descriptif de l'adsorption de BM en réacteur discontinu.

### II.7.2. Effet de la masse

Dans le but d'étudier l'effet de la masse de la bentonite sur le processus d'adsorption de BM, nous avons choisi trois masses différentes (0,010 g ; 0,015 g et 0,020 g), l'expérience a été réalisée à température ambiante et au pH de la solution.

La figure II.4 représente la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation, nous avons déterminé le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pour chaque masse étudiée et la quantité adsorbée à l'équilibre.



**Figure II. 4 :** Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de BM ( $V=100$  ml,  $C_0 = 10$  mg. L<sup>-1</sup>,  $V = 250$  tr. min<sup>-1</sup>).

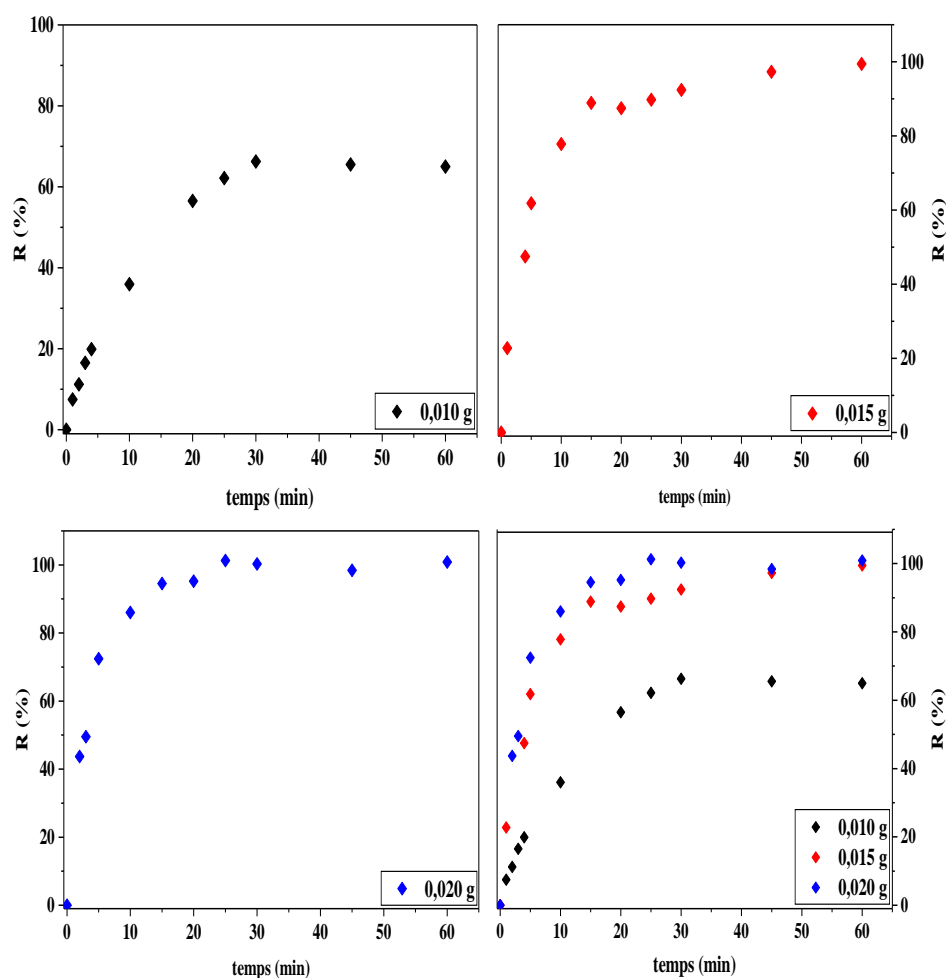
On constate que les courbes sont un peu identiques, c'est-à-dire, on remarque une adsorption très rapide, puis on atteint un palier de saturation au bout de 15 à 30 minutes pour des masses allant de 0,01 g à 0,020 g.

La figure II.4 montre que la quantité de colorant adsorbée diminue avec l'ajout d'adsorbant. Ce comportement peut être expliqué par :

D'une part, tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations de ce dernier peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout de la bentonite permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement ; et d'autre part, une grande quantité de bentonite crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale

d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité de bleu de méthylène fixé par unité de masse d'adsorbant [10] et la non-saturation des sites d'adsorption [11]. Pour la suite des expériences, nous avons retenu une masse de 0,015g de bentonite pontée.

Pour plus de résultats, nous avons tracé le rendement d'élimination R (%) en fonction du temps à différentes masses de bentonite (Figure II.5)



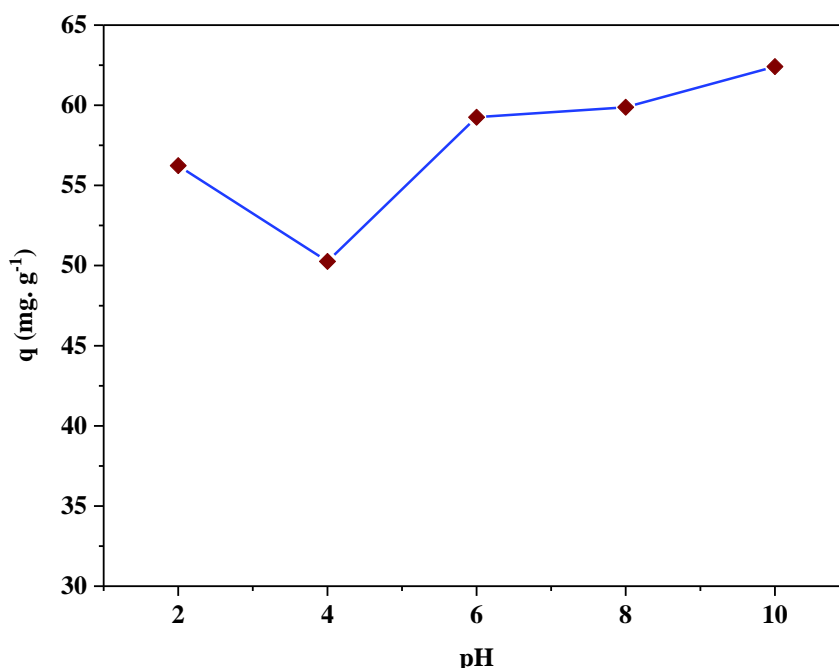
**Figure II. 5 :** Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption de BM ( $V=100$  ml,  $C_0 = 10$  mg.  $L^{-1}$ ,  $V= 250$  tr.  $min^{-1}$ ).

Nous remarquons sur la figure II.5 que l'augmentation de la masse de l'adsorbant a pour effet d'améliorer le taux d'élimination du BM, quand la masse d'adsorbant accroît implique une plus grande surface de bentonite et, par conséquent, un plus grand nombre de sites actifs possibles. Le maximum d'efficacité est obtenu par la bentonite pontée qui est de 66,27 % pour une masse de 0,010 g de bentonite, alors qu'il se situe à 99,43 % et 100 % pour une masse de 0,015 g et 0,020 g respectivement.

### II.7.3. Effet de pH sur l'adsorption

Le pH de la solution est un des facteurs les plus importants qui contrôle l'adsorption des colorants sur un matériau et sur le mécanisme d'interaction entre le colorant et l'adsorbant utilisé.

Nous avons étudié l'évolution de la quantité adsorbée du colorant cationique pour différentes valeurs de pH (2 à 10), ce dernier est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique HCl (0,1M) pour avoir un milieu acide, cependant, le milieu basique est obtenu par l'addition d'hydroxyde de sodium NaOH (0,1M). Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.6



**Figure II. 6:** Effet de pH de la solution sur l'adsorption du BM sur bentonite pontée ( $V = 100$  ml,  $C_0 = 10$  mg. L<sup>-1</sup>,  $V = 250$  tr. min<sup>-1</sup>,  $t = 30$  min).

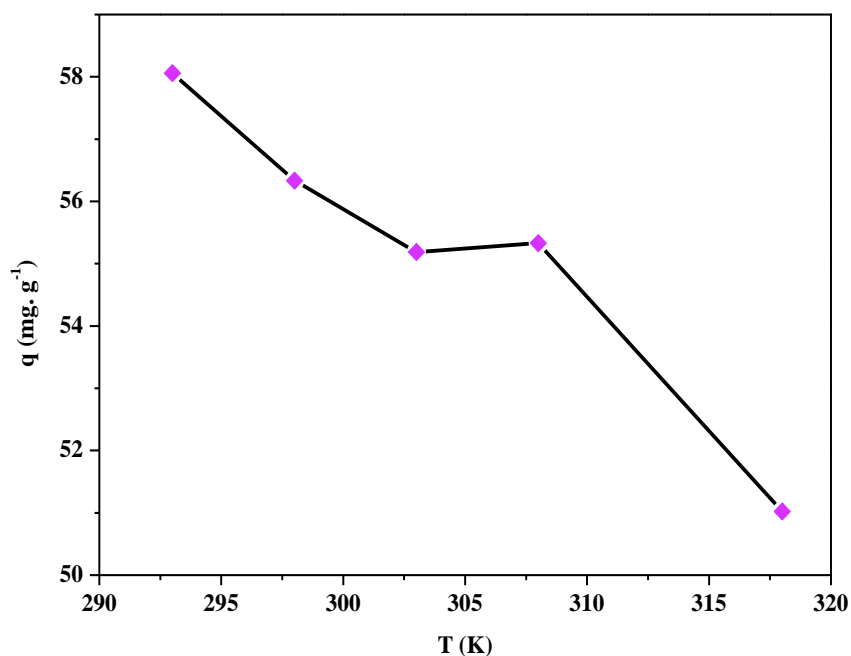
La figure II.6 montre que le milieu basique est plutôt favorable à l'adsorption de BM sur le matériau étudié que le milieu acide, cela peut être dû au fait que l'ajoute des protons H<sup>+</sup> entraîne la neutralisation de la charge négative de la bentonite [12].

Le faible taux d'élimination du BM en milieu acide peut s'expliquer par le fait que la surface de l'adsorbant est entourée par des ions H<sup>+</sup> qui diminue l'interaction entre le BM (polluant cationique) et les sites de l'adsorbant en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions H<sup>+</sup> et le colorant cationique pour les sites d'adsorption [13]. La bonne interaction en milieu basique et qui entraîne une augmentation de la quantité adsorbée qui atteint la valeur de 62,41 mg. g<sup>-1</sup> à un pH = 10 serait due au fait que la surface de la bentonite est chargée négativement entraînant une forte attraction avec le BM chargé positivement [14]. Pour la suite des expériences, les solutions du polluant seront prises à leur pH initial.

#### II.7.4. Effet de la température sur l'adsorption

La température a un effet majeur sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite qui a été étudié pour une gamme de température entre 20°C et 45°C.

La figure II.7 présente l'influence de la température sur la quantité du colorant retenu par l'adsorbant.



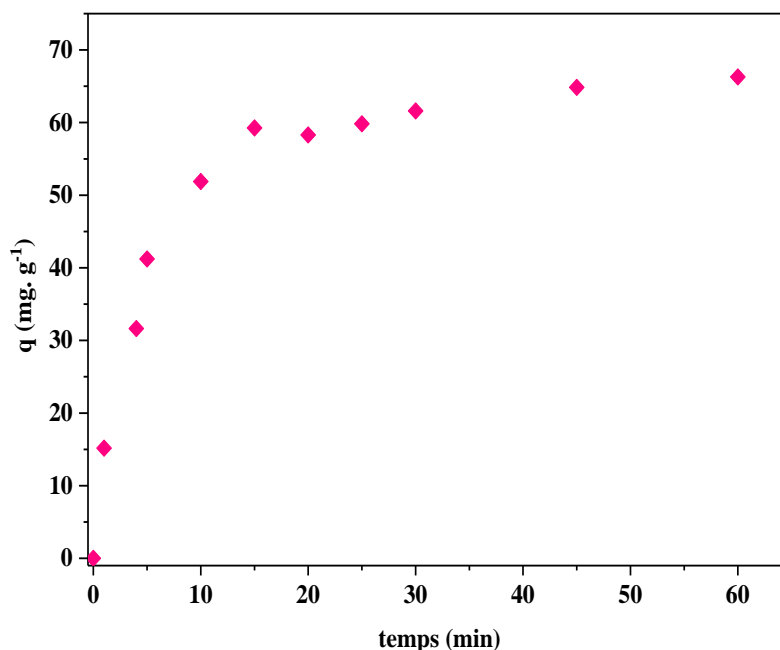
**Figure II. 7:** Effet de la température de la solution sur l'adsorption du BM sur bentonite pontée ( $V = 100$  ml,  $C_0 = 10$  mg. L<sup>-1</sup>,  $V = 250$  tr. min<sup>-1</sup>,  $t = 30$  min).

La figure montre qu'une augmentation de la température s'accompagne par une diminution de la quantité d'adsorption du colorant BM qui passe de 58 mg. g<sup>-1</sup> (à 20°C) à 51 mg. g<sup>-1</sup> (à 45°C). Ce phénomène, laisse supposer que la réaction est exothermique dont l'augmentation de la température défavorise le mécanisme d'adsorption en diminuant l'activité de surface [15]. Cela, peut-être dû à l'affaiblissement des forces d'adsorption entre les espèces de colorants et les sites actifs sur la surface de l'adsorbant en raison de l'augmentation de la température [16].

#### II.8. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption c'est à dire un état de saturation d'adsorbant par l'adsorbat. Elle permet également de déterminer, de façon comparative, la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps de contact.

Nous avons suivi la cinétique d'adsorption de BM pour une masse égale 0,015g. La figure II.8 illustre la variation de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps d'agitation  $q_t = f(t)$



**Figure II. 8:** Cinétique d'adsorption du BM sur bentonite pontée ( $V = 100$  ml,  $C_0 = 10$  mg. L<sup>-1</sup>,  $V = 250$  tr. min<sup>-1</sup>,  $t = 30$  min).

La figure II.8 montre qu'il y a une forte augmentation de l'adsorption pour les premières minutes de contact environ 41,05 mg. g<sup>-1</sup> au bout de 5 minutes ; un état d'équilibre est remarqué après 15 minutes d'agitation avec une quantité adsorbée égale à 59,30 mg.g<sup>-1</sup> et qui reste presque constante jusqu'à la fin de l'expérience.

Nous pouvons considérer d'après les résultats obtenus qu'il y a deux étapes de fixation de bleu de méthylène sur la bentonite. Une première partie rapide qui peut être expliquée par la disponibilité abondante des sites actifs sur la surface de la bentonite, ensuite elle devient lente jusqu'à la stabilisation au bout de 15 minutes qui correspond à l'équilibre suite à l'occupation de tous les sites et par conséquent la saturation de l'adsorbant et la disparition du colorant de la solution.

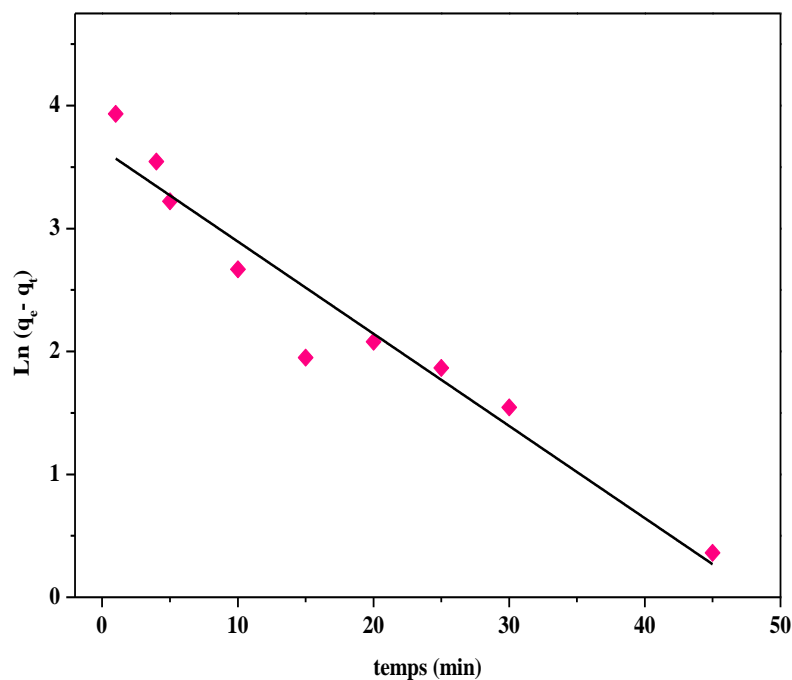
## II.9. Modèles cinétiques

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption d'un corps fixé sur un adsorbant.

Nous avons adopté trois modèles de cinétique à savoir le pseudo premier ordre PPO, le pseudo second ordre PSO et la diffusion intra-particulaire DIP.

### II.9.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren)

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption. La constante de vitesse d'adsorption du modèle de Lagergren est déduite à partir du graphique de représentation linéaire du  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  est représenté sur la figure suivante :

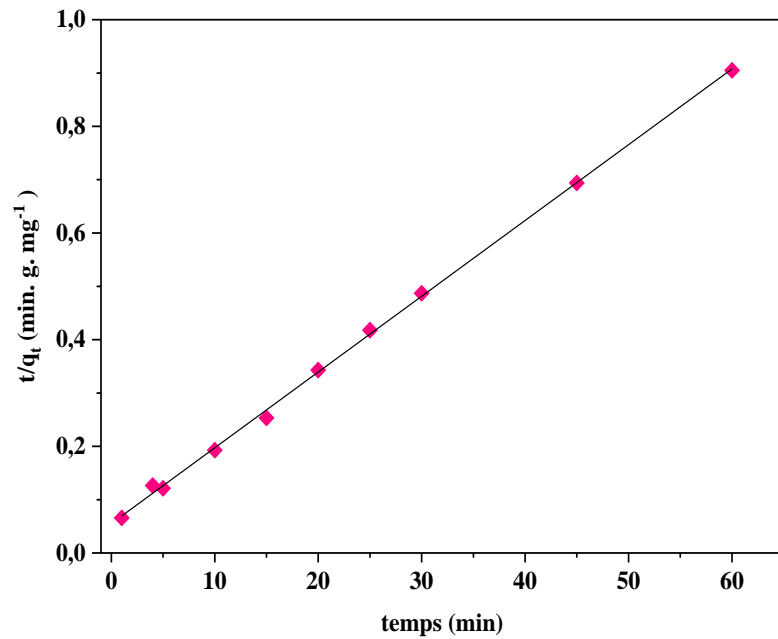


**Figure II. 9:** Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du BM sur bentonite pontée.

### II.9.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre (Blanchard)

Le modèle du pseudo-second ordre donné par l'équation I.9 qui permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

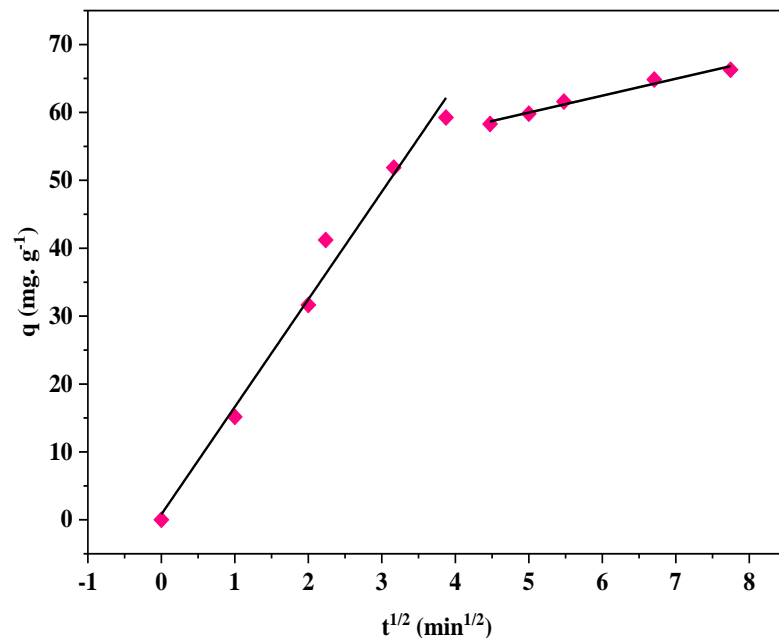
Le graphique de représentation linéaire du  $t/q_t$  en fonction de  $t$  pour l'adsorption de BM est représenté sur la figure suivante :



**Figure II. 10:** Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du BM sur bentonite pontée.

### II.9.3. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire (DIP)

Weber et Morris (1963) ont montré que la quantité en adsorbat est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ( $t^{1/2}$ ) représenté sur la figure suivante, dont la pente est assimilée à la constante de vitesse ( $k_{id}$ ).



**Figure II. 11:** Cinétique d'adsorption de BM sur bentonite pontée selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

A partir des graphiques tracés précédemment, nous avons regroupé les différentes constantes de chaque modèle à savoir les constantes de vitesses, les coefficients de corrélation et les quantités adsorbées à l'équilibre dans le tableau II.2.

**Tableau II. 2:** Valeurs des coefficients de corrélation des deux différents modèles cinétiques.

<b>Modèles cinétiques</b>	<b><math>q_e</math> exp (mg. g<sup>-1</sup>)</b>	<b>66,288</b>
<b>1<sup>er</sup> ordre</b>	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0795
	$q_e$ , calc (mg. g <sup>-1</sup> )	43,306
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,936</b>
<b>2<sup>ème</sup> ordre</b>	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )	3,65. 10 <sup>-4</sup>
	$q_e$ , calc (mg. g <sup>-1</sup> )	70,422
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,999</b>
<b>Diffusion intra particulaire</b>	$K_{id1}$ (mg. g <sup>-1</sup> . min <sup>1/2</sup> )	15,84
	$C_1$ (mg. g <sup>-1</sup> )	0,80
	<b>R<sub>1</sub><sup>2</sup></b>	<b>0,985</b>
	$K_{id2}$ (mg. g <sup>-1</sup> . min <sup>1/2</sup> )	2,49
	$C_2$ (mg. g <sup>-1</sup> )	47,52
	<b>R<sub>2</sub><sup>2</sup></b>	<b>0,977</b>

D'après les résultats obtenus indiqués sur le (Tableau II-2), on remarque que la valeur de la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre déterminée théoriquement pour le pseudo premier ordre est complètement différente de celle mesurée expérimentalement, en revanche, le modèle de pseudo second ordre est plus adéquat pour modéliser la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par la bentonite pontée avec un coefficient de corrélation élevé de l'ordre de **0,936**, ainsi, la valeur de la quantité adsorbée à l'équilibre calculée par ce modèle coïncide avec celle déterminée expérimentalement.

Généralement pour que le modèle de diffusion intra particulaire soit applicable, il faut que la courbe soit linéaire. Toutefois dans certains cas le tracé de ce modèle peut prendre une forme multilinéaire justifiant que le processus d'adsorption est contrôlé par plusieurs étapes [17, 18].

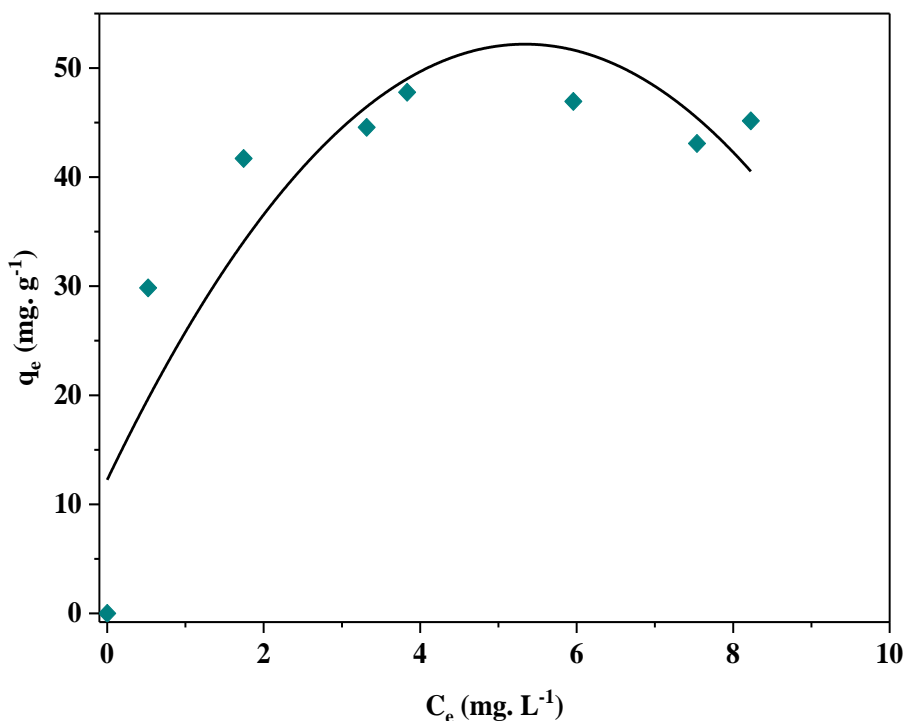
Pour l'adsorption du BM, la présence de deux sections est clairement observée, ce qui indique que le mécanisme d'adsorption dans ce cas est contrôlé par deux étapes : La première est liée au transfert de masse vers la surface extérieure de la bentonite suivie d'une diffusion intraparticulaire.

La constante de diffusion  $k_{id}$  diminue d'une façon remarquable avec le temps, ce qui peut être expliqué par le fait qu'à l'état initial la grande diffusion du colorant à l'intérieur de la structure de l'adsorbant provoque une diminution importante du nombre des pores disponibles pour la diffusion ce qui réduit le mouvement des molécules dans ces pores et par la suite la diffusion du soluté [19].

## II.10. Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permet de déterminer la capacité d'adsorption de l'adsorbant BM sur la bentonite et le type de mécanisme d'adsorption. Pour cela, notre étude est réalisée en faisant varier la concentration initiale pour une masse de 0,015 g, au pH de la solution et à une température ambiante.

La figure II.12, illustre la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre  $q_e = f(C_e)$ .



**Figure II. 12:** Isotherme d'adsorption de BM sur bentonite pontée ( $V = 100$  ml,  $C_0 = 10$  mg. L<sup>-1</sup>,  $V = 250$  tr. min<sup>-1</sup>,  $t = 30$  min).

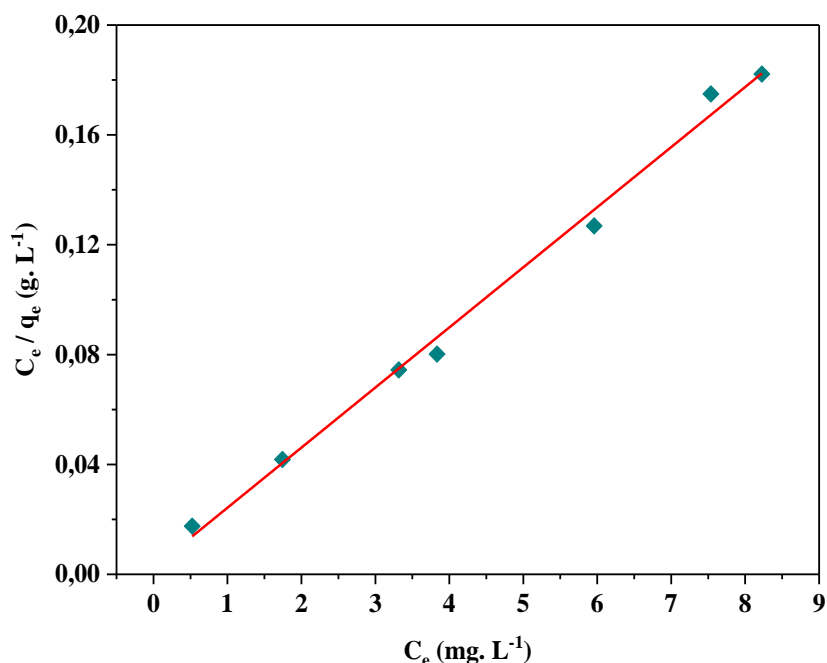
La figure montre que l'isotherme d'adsorption de BM sur la bentonite correspond à l'isotherme du type L (dite de Langmuir) selon la classification de Giles et al [20], ce type indique une augmentation continue de la quantité adsorbée avec la concentration de l'adsorbat. De plus, cette isotherme indique une forte affinité entre la surface du de l'adsorbant et les molécules réactives du colorant [21].

## II.11. Modélisation des isothermes d'adsorption

Cette étude a pour objectif de trouver les modèles qui peuvent décrire avec précision les résultats expérimentaux de l'isotherme de sorption de BM par la bentonite et de bien préciser les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes qui fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Pour cela, trois modèles les plus couramment employés sont utilisés à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin.

### II.11.1. Isotherme de Langmuir

La modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur la bentonite par le modèle de Langmuir type II a été réalisée avec la forme linéarisée  $C_e/q_e = f(C_e)$  :



**Figure II. 13:** Modélisation par l'équation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption de BM sur la bentonite pontée.

A partir des résultats obtenus, nous avons récapitulés les différentes constantes du modèle de Langmuir dans le tableau suivant.

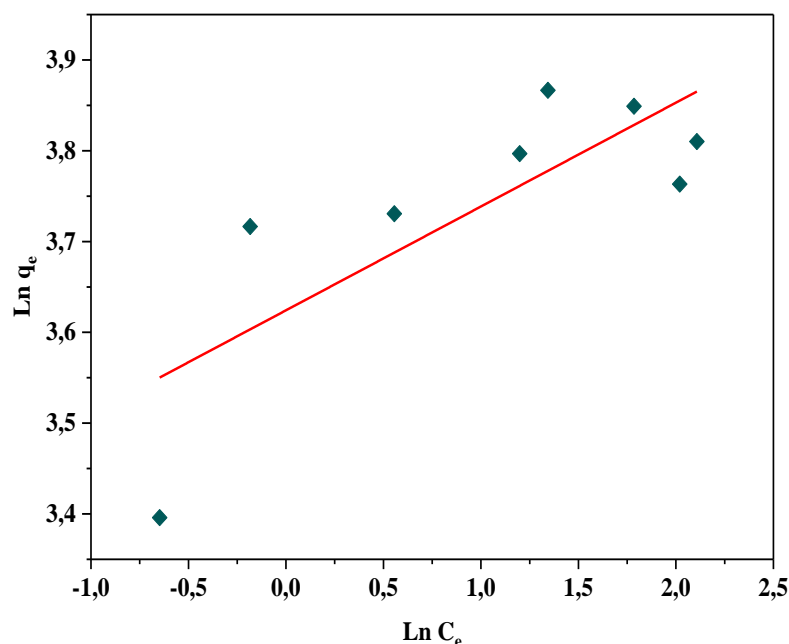
**Tableau II. 3:** Différents paramètres des constantes et coefficient de corrélation de Langmuir.

$q_m$ (mg. g <sup>-1</sup> )	45,682
$K_L$ (L. mg <sup>-1</sup> )	9,28
$R_L$	0,011
$R^2$	<b>0,994</b>

Il est intéressant de noter que, le substrat a une structure cationique et donc il s'adsorbe plus facilement. Ce fait est confirmé d'une part, par la valeur de la capacité maximale de rétention de ce colorant qui est de l'ordre de 45,682 mg. g<sup>-1</sup>, et un excellent coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,994$ ), et d'autre part, par le paramètre adimensionnel  $R_L < 1$  qui confirme la favorabilité de l'isotherme de Langmuir ( $R_L=0,011$ ) [22].

### II.11.2. Isotherme Freundlich

Le modèle de Freundlich est le plus communément utilisé, il s'applique à de nombreux cas, notamment l'adsorption multicouche avec possibilités d'interactions entre les molécules adsorbées. La figure ci-dessous représente l'isotherme de Freundlich, en traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  :



**Figure II. 14:** Modélisation par l'équation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption de BM sur la bentonite pontée.

Les résultats de l'essai de modélisation des isothermes d'adsorption du BM par la bentonite pontée selon le modèle de Freundlich, sont représentés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II. 4:** Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation de Freundlich.

<b>1/n</b>	0,114
<b>N</b>	8,745
<b>K<sub>F</sub></b>	0,027
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,617</b>

D'après les résultats obtenus du graphique II.14 et le tableau II.4, l'adsorption du bleu de méthylène par la bentonite pontée semble défavorable ( $R^2 = 0,617$ ).

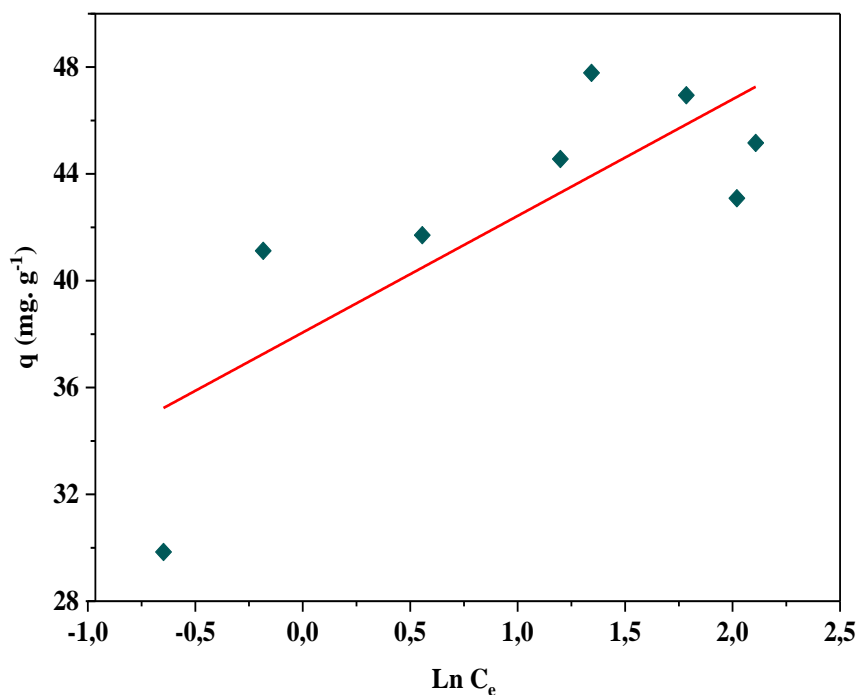
$K_F$  est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, c'est-à-dire que plus la valeur de  $K_F$  est grande, plus l'adsorption est importante, ce qui n'est pas le cas pour cette étude ( $K_F = 0,027$ ) [23].

L'autre constante de Freundlich, ( $n = 8,745$ ), il est suggéré que si  $n$  est inférieur à l'unité indique que l'adsorption est un processus chimique ; tandis que  $n$  supérieur à l'unité est associé à une adsorption et à un processus physique [24, 25]. Donc on peut conclure que la rétention du BM par la bentonite est une physisorption [26].

### II.11.3. Isotherme Temkin

Pour déterminer les constantes de l'isotherme de Temkin, nous avons tracé la courbe de  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  (figure II.15) :

Les paramètres  $B$ ,  $a_T$ ,  $b_T$  ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$  sont résumés dans le tableau II.5



**Figure II. 15:** Modélisation par l'équation de Temkin de l'isotherme d'adsorption de BM sur la bentonite pontée.

**Tableau II. 5:** Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation de Temkin.

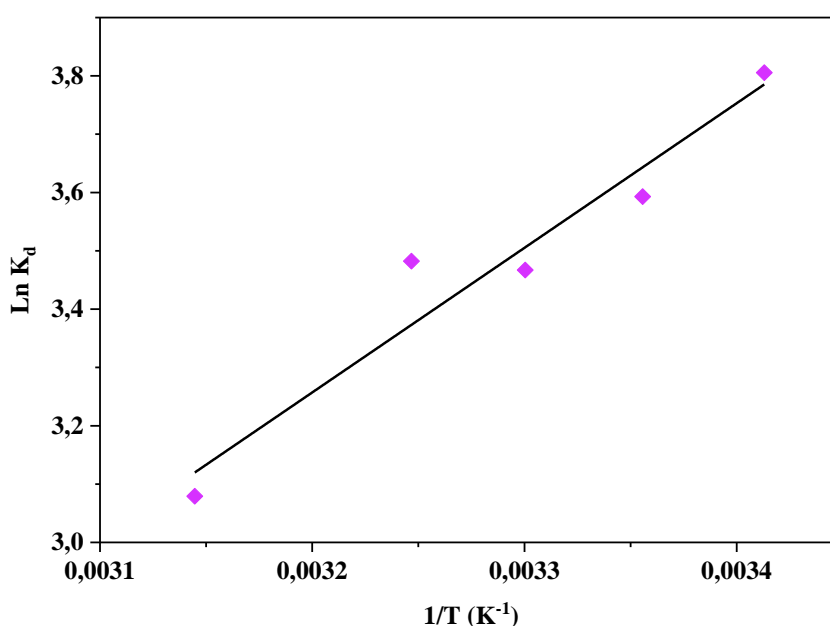
<b>B</b>	0,027
<b>a<sub>T</sub> (L. mg<sup>-1</sup>)</b>	78,371
<b>b<sub>T</sub> (Kj. mol<sup>-1</sup>)</b>	107,34
<b>R<sup>2</sup></b>	0,379

D'après les résultats obtenus précédemment, nous constatons que le modèle de Temkin n'est pas adéquat pour linéariser l'adsorption de BM ceci est confirmé par un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,379$ .

Ainsi, la constante liée à l'énergie d'adsorption  $b_T$  est positive ( $b_T = 107,34 \text{ Kj. mol}^{-1}$ ) ce qui indique que le processus d'adsorption est exothermique.

## II.12 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques sont considérés comme des indicateurs réels pour l'application d'un processus d'adsorption, qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption du colorant BM par la bentonite, nous avons suivi la décoloration en variant la température des solutions colorées de 20 à 45°C



**Figure II. 16:** Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de BM sur bentonite pontée.

L'évolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (Figure II.16), nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives au système adsorbât/adsorbant étudié qui sont regroupés dans le tableau suivant

**Tableau II. 6:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BM sur bentonite pontée.

T(K)	$\Delta H^\circ$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\Delta G^\circ$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )
293				-9,195
298				-8,999
303	-20,617	-38,984	0,939	-8,805
308				-8,610
318				-8,220

D'après la figure II.16 les résultats du tableau II.6, nous constatons que les valeurs de l'enthalpie libre sont négatives ( $\Delta G^\circ < 0$ ) et augmentent avec l'augmentation de la température ce qui indique que le processus d'élimination du bleu de méthylène par la bentonite est spontané.

La valeur calculée de l'enthalpie est aussi négative ( $\Delta H^\circ < 0$ ), ce qui montre que ce procédé est exothermique en confirmant les résultats obtenus précédemment, aussi, ( $\Delta H^\circ = 4,93 \text{ Kcal. mol}^{-1}$ ) montre qu'il s'agit d'une physisorption. Par ailleurs, la valeur négative de l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  peut être utilisée pour décrire le caractère aléatoire à l'interface BM-bentonite et suggère que l'adsorption se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution [27, 28].

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Cette étude s'est organisée autour de l'influence de certains paramètres (temps de contact, masse de l'adsorbant, température et pH de la solution sur la rétention d'un colorant cationique (Bleu de méthylène) sur une bentonite pontée.

Nous avons réalisé la modélisation de la cinétique d'adsorption selon le pseudo premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intra particulaire, ainsi que la modélisation des isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Les résultats obtenus montrent que :

- La quantité de colorant adsorbée diminue avec l'ajout d'adsorbant, ce qui peut être expliqué par la non-saturation des sites d'adsorption,
- Une augmentation de l'adsorption est remarquée suite à l'augmentation du pH dans un intervalle compris entre 6 et 10 serait due à la forte attraction entre la surface de la bentonite chargée négativement avec le BM chargé positivement
- Diminution de l'efficacité d'adsorption de bleu de méthylène avec l'augmentation de la température, donc le processus d'adsorption est exothermique
- Une cinétique d'adsorption rapide avec un équilibre atteint au bout de 15 minutes qui semble bien ajustée par le modèle de pseudo second ordre et la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante.
- Selon la classification de Giles et al, l'isotherme d'adsorption est du type L et sa linéarisation indique que le modèle de Langmuir convient parfaitement pour sa avec un coefficient de corrélation  $R^2$  supérieure à 0,994 et quantité maximale adsorbée égale à 45,682 mg. g<sup>-1</sup>.
- Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont négatives ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ , et  $\Delta S^\circ < 0$ ) ce qui indique que le processus d'élimination du bleu de méthylène par la bentonite est exothermique, spontané et avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution.

En perspective et pour finaliser l'étude de l'adsorption, il faut envisager une caractérisation physico-chimique, structurale et élémentaire du support étudié ainsi que sa régénération par la suite.

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

1. Azbar, N., T. Yonar, and K. Kestioglu, Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 2004. **55**(1): p. 35-43.
2. Gurusamy, A., Ruey-Shin, J, Duu-Jong, L, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2002. **B92** p. 263–274.
3. Crini, G. and P.-M. Badot, Sorption processes and pollution: conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. 2010: Presses Univ. Franche-Comté.
4. Zahaf, F., Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants. 2017, Mustapha Stambouli- Mascara.
5. Bensid, N., Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques. 2016, Badji Mokhtar- ANNABA.
6. Fardjaoui, N.W., B; Aranda, P; Sobrados, I; El Berrichi, FZ; Ruiz-Hitzky, E, Modulation de matrices inorganiques pour la fabrication de nanoarchitectures fonctionnelles : l'effet simultané de l'humidité et de la température dans la préparation de géopolymères à base de métakaolin. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2018. **91**(7).
7. Medekhel, A., Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif. 2018, Echahid Hamma Lakhdar -El Oued.
8. Bouchelkia, N. and L. Mouni, Etude de l'élimination du plomb, du zinc et du cadmium par adsorption sur un charbone actif préparé à base des noyaux de jujuba. 2015, Abderrahmane Mira-Bejaia.
9. Bouazza, F., Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. 2012.
10. Yu, B., et al., The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper. *Journal of hazardous materials*, 2000. **80**(1-3): p. 33-42.
11. Karim, A., et al., Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Journal of Water Science*, 2010. **23**(4): p. 375-388.
12. Patil, A. and V. Shrivastava, *Alternanthera bettzichiana* plant powder as low cost adsorbent for removal of Congo red from aqueous solution. *International Journal of ChemTech Research*, 2010. **2**(2): p. 842-850.

13. Pérez-Marín, A., et al., Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of hazardous materials*, 2007. **139**(1): p. 122-131.
14. Sakr, F., et al., Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). *Journal of materials and Environmental Science*, 2015. **6**(2): p. 397-406.
15. Degbe, A., et al., Biosorption of methylene blue solution: Comparative study of the cactus (*Opuntia ficus indica*) of Lomé (CL) and Marrakech (CM) *Journal of Materials and Engineering Structures*, 2016. **7**(12): p. 4786-4794.
16. Boumchita, S., et al., Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire: Epluchure de pomme de terre *Journal of Materials and Engineering Structures*, 2016. **7** (1): p. 73-84.
17. Budnyak, T.M., et al., Chitosan deposited onto fumed silica surface as sustainable hybrid biosorbent for Acid Orange 8 dye capture: Effect of temperature in adsorption equilibrium and kinetics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020. **124**(28): p. 15312-15323.
18. Dawood, S. and T.K. Sen, Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water research*, 2012. **46**(6): p. 1933-1946.
19. Dotto, G. and L. Pinto, Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. **187**(1-3): p. 164-170.
20. Gil, A., et al., Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal*, 2011. **168**(3): p. 1032-1040.
21. Giles, C.H., D. Smith, and A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 1974. **47**(3): p. 755-765.
22. Chennini, H., et al., Decolourization of azo dye orange g by Fenton and photo-Fenton processes in aqueous solution. *International journal of chemical science*, 2008. **6**: p. 619-630.
23. Vimonses, V., et al., Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, 2009. **148**(2-3): p. 354-364.
24. Mohamad Amran Mohd, S., et al., Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, 2011. **280**(1-3): p. 1-13.
25. Masita, M., et al., Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull. *Journal of hazardous materials*, 2010. **179**(1-3): p. 363-372.

26. Tushar Kanti, S., A. Sharmeen, and H. Ang, Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011. **218**(1): p. 499-515.
27. Kumar, P.S., et al., Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 2010. **261**(1-2): p. 52-60.
28. Elmoubarki, R., et al., Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water resources and industry*, 2015. **9**: p. 16-29.

## ملخص

من أجل دراسة ظاهرة امتزاز إزالة أزرق الميثيلين على البنتونيت ذات جسور، تم إجراء اختبارات الامتزاز العينية. تم إجراء تحليل للون الممتز بواسطة الأشعة فوق البنفسجية. ركز الجزء الأول من هذه الدراسة على تأثير العوامل المختلفة (كتلة الممتز - درجة الحموضة ودرجة الحرارة) على سلوك أزرق الميثيلين وأظهر أنها تشارك بشكل كبير في تثبيت الصبغة. الجزء الثاني مخصص لحركية الامتزاز بحيث أظهرت أنه يتم الوصول الى التوازن بعد 15 دقيقة وأن العملية تتبع شبه الترتيب الثاني. في الجزء الثالث من هذا العمل، ايزوترم من النوع L ويشير خطيتها إلى أن نموذج لانغمير أكثر ملاءمة. تشير الدراسة الديناميكية الحرارية إلى أن عملية الادمصاص ناشر للحرارة، تلقائي وبترتيب متزايد في واجهة المحلول -الصلب.

**الكلمات المفتاحية:** البنتونيت، أزرق الميثيلين، ادمصاص، حركية الامتزاز، ايزوترم، الديناميكية الحرارية

## Résumé

Dans le but d'étudier le phénomène d'élimination du bleu de méthylène sur une bentonite pontée, des essais d'adsorption en batch ont été réalisés. L'analyse du colorant adsorbé a été faite par UV- visible. La première partie de cette étude a porté sur l'influence des différents paramètres (masse d'adsorbant, pH et température) sur le comportement du BM et a montré qu'ils interviennent de manière significative dans la rétention du colorant. La seconde partie est consacrée à la cinétique d'adsorption. Elle a montré que l'équilibre est atteint au bout de 15 minutes et le processus suit le pseudo second ordre. Dans la troisième partie de ce travail, l'isotherme d'adsorption est du type L et sa linéarisation indique que le modèle de Langmuir est plus approprié. L'étude thermodynamiques indique que le processus d'adsorption est exothermique, spontané et avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution.

**Mots clés :** Bentonite, Bleu de méthylène, adsorption, cinétique, isotherme, Thermodynamique.

## Abstract

In order to study the phenomenon of methylene blue removal on a bridged bentonite, batch adsorption tests were performed. The analysis of the adsorbed dye was done by UV-visible. The first part of this study focused on the influence of the different parameters (adsorbent mass, pH and temperature) on the behavior of the MB and showed that they intervene significantly in the retention of the dye. The second part is devoted to the adsorption kinetics. It showed that the equilibrium is reached after 15 minutes and the process is modeled by the pseudo second order. In the third part of this work, the adsorption isotherm is of type L and its linearization indicates that the Langmuir model is more appropriate. The thermodynamic study indicates that the adsorption process is exothermic, spontaneous and with order increase at the solid-solution interface.

**Key words:** Bentonite, methylene blue, adsorption, kinetics, isotherm, thermodynamics.