

Université A. MIRA- Bejaia
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie



Mémoire de Master

Présenté par :

ANKI Ouassila

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Etudes des propriétés adsorptives du gel de silice produit à partir des sous-produits du kaolin

Soutenu le : 02/07/2018

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme BOUKEHIL Ghouzala	Chimie	Présidente
Mme BENKHODJA-GRABA Zahra	Chimie	Examinatrice
Mme BRAHMI- INGRACHEN. Daouia	Chimie	Encadreur

Remerciement

Je tiens à remercier sincèrement ma promotrice Madame

BRAHMI-INGRACHEN DAOUIA.

Qui s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au

Long de la réalisation de ce mémoire,

Ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'elle m'a bien

Consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Mes remerciements vont aussi à Madame **BOUKEHIL GHOUZALA** d'avoir accepté de
présider le jury de mon mémoire.

Je tiens à remercier également Madame **BENKHODJA-GRABA ZAHRA**

D'avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la

Réalisation de ce travail.

Dédicace

J'ai l'honneur et l'immense plaisir de dédier ce modeste travail

A vous, lumière de ma vie, le plus beau don de dieu, avec vous je partage le plus sacré

Mes parents Rachid & Nadia que Dieu vous garde.

A ma très chère et adorable sœur : Maya

A mon seul et unique frère : Massi

A mes chères amies :

Naoel & Doudou & Lydia.

A mon cher Nassime qui a été un grand soutien moral tout le long de mon travail.

Toute la promotion Chimie des matériaux 2017/2018.

Et à tous les êtres chers à mes yeux que je n'ai pas évoqués.

Liste des figures

Figure I.1: Schéma de l'adsorption physique.....	4
Figure I.2 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide ; 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface.....	6
Figure I.3 : Classification des isothermes selon Brunauer et al.....	8
Figure I-4 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.....	12
Figure I-5 : Modèle d'adsorption en monocouche.....	12
Figure I.6 : Modèle d'adsorption en multicouches.....	13
Figure I.7 : les trois différents types de silanols à la surface de la silice.....	17
Figure II.1: Structure chimique du bleu de méthylène.....	22
Figure II.2 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudié.....	23
Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène utilisé.....	24
Figure II.4. Schéma de principe du diffractomètre utilisé.....	29
Figure III.1 : Diffractogramme X du sable GOO.....	30
Figure III.2 : Diffractogramme X de gel de silice.....	31
Figure III.3 : Spectre FTIR du bleu de méthylène.....	31
Figure III.4 : Spectre IR de gel de silice.....	34
Figure. III.5: Evaluation de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps de Contact....	34
Figure III.6 Variation de la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur le gel de silice en fonction de pH.....	35
Figure.III.7: Effet du rapport; volume du liquide / masse du solide sur l'adsorption.....	37
Figure III.8 : Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption.....	37
Figure III.9: Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur le gel de silice.....	38
Figure .III.10 : Modèle de Langmuir du Bleu de Méthylène sur le gel de silice.....	39
Figure III.11 : Modèle de Freundlich du Bleu de Méthylène sur le gel de silice.....	40
Figure III.12: Influence de la température sur l'adsorption du colorant bleu de Méthylène sur le gel de silice.....	41
Figure III.13 : Courbe de Log K_d en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le gel de silice	42
Figure III.14 : Cinétique comparative entre le gel de silice pH=4 et le gel de silice commercial..	44
Figure III.15 : Spectres DRX des résidus récupérés après adsorption	45

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	5
Tableau I.2 : Caractéristique des principaux adsorbants industriels.....	14
Tableau II.1 : les différents réactifs utilisés.....	21
Tableau III.1 : Identification des bandes IR de bleu de méthylène.....	32
Tableau. III.2: Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption de colorant sur le gel de silice (température ambiante)	40
Tableau III.3 : Résultats de l'étude thermodynamique.....	43

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	

SOMMAIRE

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.1.1. Adsorption.....	3
I.1.2. Types d'adsorption.....	3
I.1.3. Adsorption physique : Physisorption.....	5
I.1.4. Adsorption chimique : Chimisorption.....	5
I.1.5. Mécanisme d'adsorption.....	5
I.1.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	6
I.1.6.1. Influence du pH sur l'adsorption.....	6
I.1.6.2. Influence de la température sur l'adsorption.....	6
I.1.6.3. Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption.....	7
I.1.6.4. Influence de l'adsorbant sur l'adsorption.....	7
I.1.7. Isothermes d'adsorption.....	7
I.1.7.1. Capacité d'adsorption.....	9
I.1.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	10
I.1.7.2.1. Le modèle de Langmuir.....	10
I.1.7.2.2. Le modèle de Freundlich.....	12
I.1.7.2.3. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, et Teller).....	13
I.1.8. Domaine d'application de l'adsorption.....	13
I.2. Adsorbants.....	14
I.2.1. Le gel de silice.....	15
I.3. Procédés d'élaboration des gels de silice.....	15
I.3.1. Procédé sol-gel.....	15
I.3.2. Préparation des gels de silice.....	15
I.3.2.1. Obtention du « Sol ».....	16
I.3.2.2. Transition sol-gel (gélification).....	16
I.3.2.3. Vieillessement.....	17
I.3.3. La surface du gel de silice.....	17
I.3.4. Propriétés des gels de silice.....	18
I.4. Les colorants.....	19
I.4.1. Généralités.....	19
I.4.2. Classification.....	19
I.4.2.1. Classification chimique.....	19
I.4.2.2. Classification tinctorial.....	21
I.4.3. L'adsorption du bleu de méthylène.....	21
I.4.3.1. Toxicité des colorants.....	21

Partie expérimentale

Chapitre II: Matériel et méthodes

II.1.Introduction.....	22
II.2.Les réactifs.....	22
II.3.Protocoles expérimentaux.....	24
II.3.1.Traitement du sable.....	24
II.3.2.Préparation de l'adsorbant (gel de silice).....	25
II.3.3.Tests d'adsorption.....	26
II.3.3.1.Effet du Temps de contact.....	26
II.3.3.2.Effet du Rapport volume / masse du solide.....	27
II.3.3.3.Effet du pH.....	27
II.3.3.4.Effet de la Force ionique.....	27
II.3.4.La spectrophotométrie UV-Visible.....	27
II.3.4.1.Principe.....	27
II.3.4.2.Loi de Beer-Lambert.....	28
II.4.Méthodes de caractérisation de la silice.....	28
II.4.1.Spectroscopie Infrarouge.....	28
II.4.2.Analyse minéralogique (DRX).....	29

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1.Introduction.....	30
III.2.Analyse minéralogique par DRX.....	30
III.3.Analyse Infrarouge (IRTF).....	31
III.3.1.Caractérisation du bleu de méthylène par spectroscopie infrarouge.....	31
III.3.2.Caractérisation du gel de silice par spectroscopie infrarouge.....	32
III.4.Application du gel de silice dans le processus d'adsorption du bleu de méthylène.....	33
III.4.1.Influence du temps de contact.....	33
III.4.2.Influence du pH.....	35
III.4.3.Effet du rapport volume du liquide / masse du solide.....	36
III.4.4.L'effet de la concentration initiale du Bleu de Méthylène.....	44
III.4.5.Modélisation d'adsorption.....	38
III.4.5.1. Linéarisation des isothermes d'adsorption.....	39
III.4.5.1.1.Modèle de Langmuir.....	39

III.4.5.1.2.Modèle de Freundlich.....	39
III.4.6.Effet de la température.....	40
III.4.6.1.Les paramètres thermodynamiques.....	41
III.5.Etude comparative de l'adsorption du bleu de méthylène sur deux différents gels de Silice.....	44
III.6. Caractérisation de quelques résidus après adsorption.....	44
III.6.1.Analyse minéralogique (DRX).....	44
Conclusion.....	47
Références bibliographiques	

Introduction

Les rejets de nombreuses industries (plastique, cosmétique, papier, et particulièrement le textile) sont lourdement chargés en colorants qui posent un problème esthétique mais aussi des impacts toxicologiques dangereux pour l'environnement.[1] En outre, certains colorants se dégradent en composés toxiques, mutagènes ou cancérigènes qui influencent sur les organismes vivants.[2] 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. Les colorants cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques.[3] Le bleu de méthylène est un colorant cationique largement utilisé dans la teinture du coton, C'est l'un des colorants synthétiques qui peuvent affecter négativement la photosynthèse.[4] Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant ou des colorants similaires s'avère d'un grand intérêt.

Différentes méthodes conventionnelles ont été utilisées pour éliminer les polluants à partir des eaux, les méthodes les plus populaires sont faites par la voie chimique, physicochimique ou biologique tel que la coagulation, floculation, précipitation et filtration à membranes, et l'adsorption, qui est le procédé de traitement le plus efficace pour éliminer les colorants. Il existe plusieurs adsorbants, le plus connu est le charbon actif [5] cependant ce matériaux très cher et peut être remplacé par d'autres matériaux qui ont la capacité d'adsorber des polluants organiques et inorganiques à faible cout, gel de silice, bentonite, chitosan [6], pyrophyllite et zéolite.[7]

L'Algérie est un pays qui regorge de matériaux importants qui peuvent servir l'environnement dans le domaine d'épuration des eaux usées, parmi ces matériaux nous avons choisi pour étude un kaolin qui provient de l'est de l'Algérie (Tamazert), et choisi comme polluant le bleu de méthylène. Bien que pas très dangereux mais peut avoir divers effets néfastes lors de l'inhalation il peut donner lieu à de courts périodes de respiration rapide ou difficile tandis que l'ingestion par la bouche provoque des nausées, vomissement et diarrhée.[8]

L'élimination des colorants organiques et en particulier le bleu de méthylène (B.M) par des argiles a été étudiée par plusieurs auteurs. Ils ont montré que ces dernières présentent une affinité d'adsorption vis-à-vis des formes hétéro aromatiques cationiques. L'adsorption du B.M cationique a été utilisée récemment pour la détermination des surfaces spécifiques des smectites et des zéolites [9 ,10].

Lors de cette étude nous nous sommes intéressés à l'eau chargée en colorant (bleu de méthylène) nous avons comme méthode de traitement l'adsorption. Nous avons utilisé comme adsorbant le Gel de silice. Cette étude a pour objectif de déterminer la capacité de cette adsorbant et l'effet de ces différents paramètres (temps de contact, la concentration initial, la variation du volume initial, la variation de la température et la variation du pH) pour l'élimination du bleu de méthylène.

Ce travail est donc subdivisé en 3 chapitres :

- Le premier est consacré à l'étude bibliographique, il rassemble les données essentielles sur l'adsorption, un aperçu sur l'adsorbant, les procédés d'élaboration et enfin quelques caractéristiques du colorant utilisé (bleu du méthylène).

- Il est suivi d'un deuxième chapitre relatif à l'aspect expérimental qui décrit succinctement les équipements requis, les conditions préalables des protocoles et les diverses techniques réalisées pour accéder aux résultats.

- dans le troisième chapitre on y présente les résultats et leurs discussions qui concernent :

- La caractérisation du sable GOO et du gel de silice : DRX, IRTF,
- Etablissement du temps de contact pour l'étude cinétique
- L'adsorption de bleu de méthylène par le gel de silice pour chaque paramètre.
- La modélisation de l'adsorption de BM sur le gel de silice.

- Enfin, les principales conclusions résument le fruit de ces investigations et quelques perspectives pour approfondir ce contenu y sont suggérées.

I.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases: gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges [11].

Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures [12].

La dynamique d'adsorption obéit d'abord au processus de transport jusqu'à la couche limite de diffusion qui entoure la particule d'adsorbant, puis transport à travers la couche limite, puis diffusion à l'intérieur des pores (microporosité), et enfin réaction (physique ou chimique) à la surface interne de l'adsorbant. Lors de la mise en présence d'un matériau adsorbant et d'une substance chimique, la concentration dans le liquide atteinte à l'équilibre C_e (kg/l) est reliée à la concentration de ce même polluant adsorbé en phase solide q_e (mol/kg ou kg/kg), par une relation mathématique « $q_e = f(C_e)$ » appelée isotherme d'adsorption. [13].

I.1.1. Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, il est largement utilisé pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

I.1.2. Types d'adsorption

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, Les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique "physisorption" et l'adsorption chimique "chimisorption"[14].

I.1.3. Adsorption physique : Physisorption

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques telles que les forces d'attraction de Van der Waals et les forces d'interactions électrostatiques de polarisation ; entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz ou du liquide. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion (figure I.1). Ce phénomène d'adsorption consiste essentiellement à la condensation des molécules sur la surface du solide qui est favorisée à la température ambiante [15].

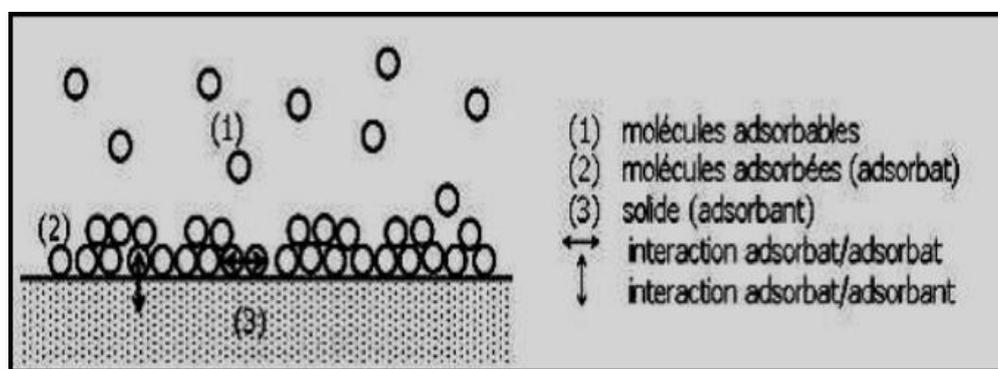


Figure I.1: Schéma de l'adsorption physique [16].

I.1.4. Adsorption chimique : Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface de type covalentes entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [15,16]. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires (tableau I.1).

Tableau I.1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 à 10 kcal/mol environ	20 à 100 kcal/mol environ
Liaison	Physique : Van der Waals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente très spécifique
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Désorption	Facile	Difficile
Couche formée	Formation de multicouches	Uniquement monocouches

I.1.5. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [20].

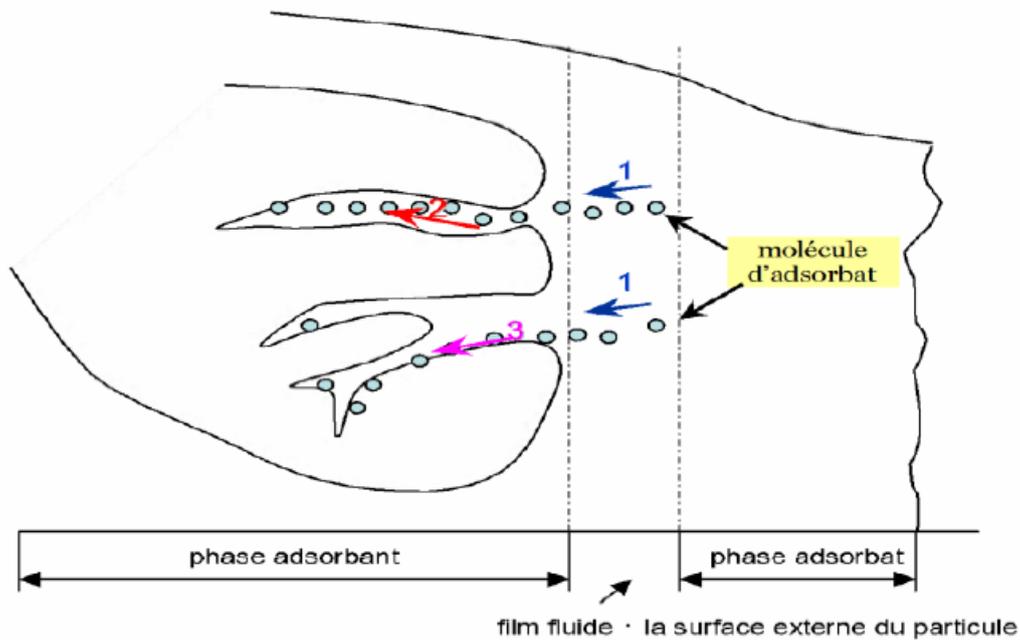


Figure I.2 : Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide ; 1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface [21].

I.1.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption liquide-solide s'effectue selon un partage du soluté entre l'adsorbant et la solution, et dépend donc des caractéristiques des trois composantes du système (adsorbant, adsorbant, solution), dans lequel le solvant (l'eau en général) et le soluté entrent en compétition les conditions (pH, la température, nature de l'adsorbant, influence de l'adsorbant) sont les facteurs majeurs qui influencent et gouvernent les propriétés d'adsorption [22].

I.1.6.1. Le pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption.. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [23].

I.1.6.2. La température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques [23].

I.1.6.3. Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en :

- Adsorbant apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphité, talc etc....)
- Adsorbant polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés parmi ces adsorbants polaires, on cite les gels de silice et les argiles diverses [24].

I.1.6.4. Adsorbant

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi : Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possèdent le même nombre de carbone.

L'introduction dans les composés du groupe hydroxyde, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [24].

I.1.7. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

Une isotherme d'adsorption est la variation $q_e = f(C_e)$ de la quantité q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbable, à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbant par masse de solide ou masse d'adsorbant par masse de solide [25].

La majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [26].

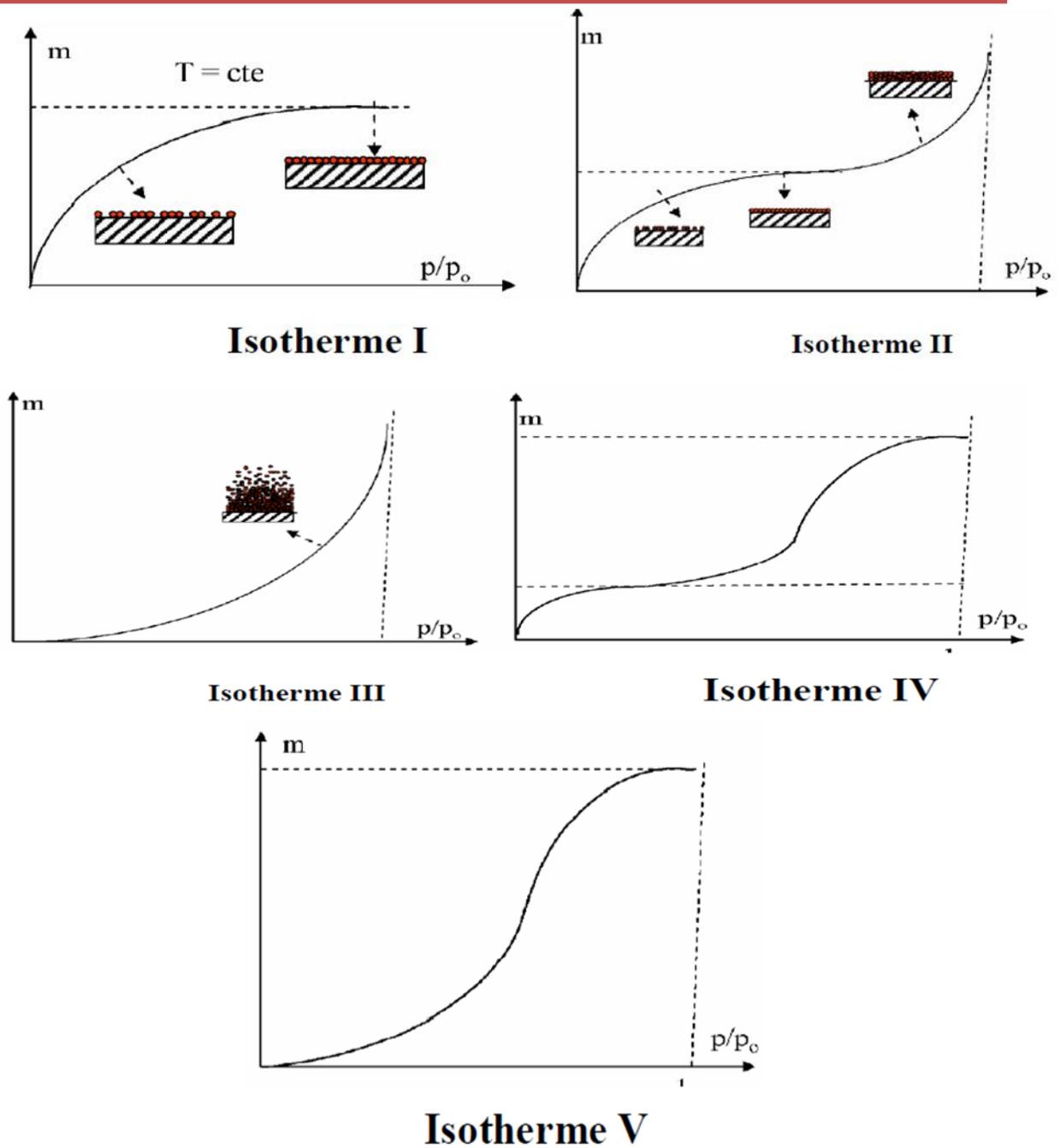


Figure I.3 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [27].

Avec :

$X = P / P_0$ avec

P : Pression à l'équilibre ;

P_0 : Pression de vapeur saturante ;

m : Masse de produit adsorbé par unité de matériau adsorbant.

Les isothermes de type I : sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbé et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.

Les isothermes de type II : correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III : sont relativement rares, elles indiquent la formation des couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption. Elles reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbé et l'adsorbant, et des interactions adsorbé-adsorbé relativement fortes.

Les isothermes de type IV : peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type II (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

Les isothermes de type V : reflètent une forte interaction entre les adsorbés. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

I.1.7.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de masse d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbé (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [28]

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (\text{I.1})$$

Sachant que :

q_t : quantité adsorbée à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à $t = 0$;

C_t : Concentration du substrat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à l'instant t ;

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

I.1.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par masse d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [29].

Elles permettent essentiellement :

- ❖ De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- ❖ D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- ❖ De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [30].

I.1.7.2.1. Le modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [31] :

- ❖ L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- ❖ L'adsorption se produit en monocouche ;
- ❖ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- ❖ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- ❖ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [32] :

$$q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

a : Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g^{-1}) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

b : coefficient d'adsorption (L.mg^{-1}), c'est également la constant d'adsorption spécifique de

L'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant adsorbat.

$a \cdot b = K_L$: constante d'équilibre de Langmuir (L.g^{-1}) ;

La linéarisation de l'équation (A-2) conduit à l'équation suivante [33]

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a} \quad (I.3)$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure I.4). Les valeurs des constantes **a** et **b** peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (b) de cette figure.

La valeur de **a** peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par $Q_e = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

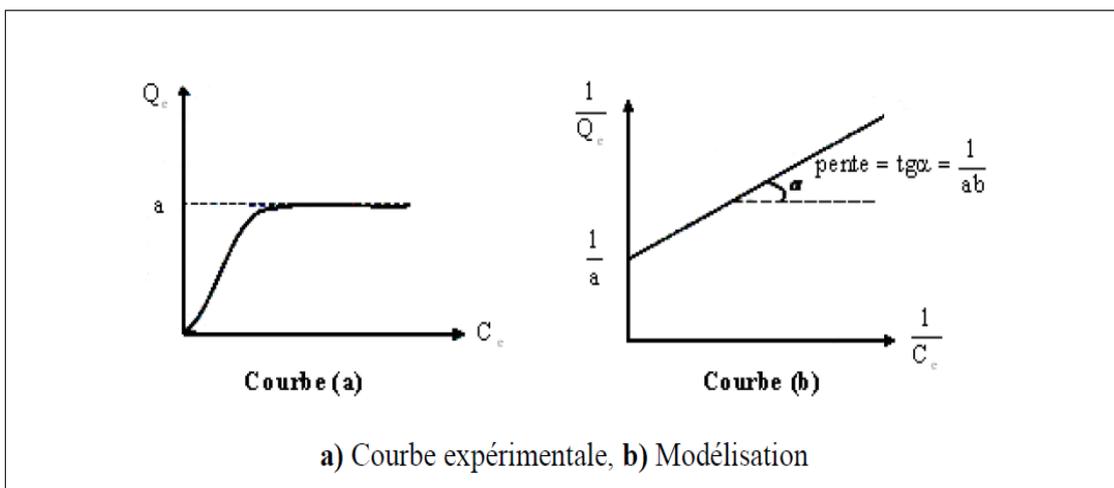


Figure I.4 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (figure. I.5).

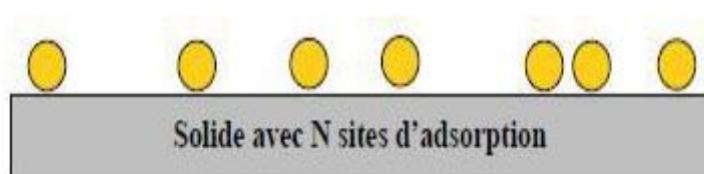


Figure I-5 : Modèle d'adsorption en monocouche [41].

I.1.7.2.2. Le modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution. L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (I.4)$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

K_F et n : constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé.

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car q_e croît sans limite si C_e croît.

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.5)$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$. Plus $1/n$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [34,35].

I.1.7.2.3. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, et Teller)

Pour généraliser la théorie de Langmuir ; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (figure I.6).

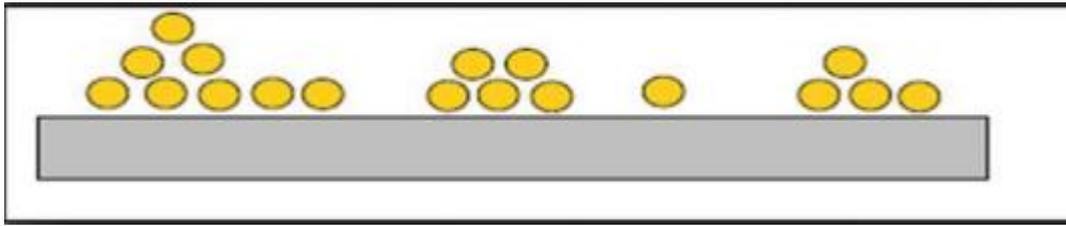


Figure I.6 : Modèle d'adsorption en multicouches [36].

I.1.8. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [37].

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants :

- Séchage.
- Traitement des huiles.
- Traitement des gaz.
- Industrie textile.
- Décoloration et traitement des eaux

I.2. Adsorbants

Les matériaux adsorbants sont des solides microporeux développant des surfaces spécifiques plus ou moins importantes. C'est sur cette surface que certains composés et polluants présents dans un fluide vont se transférer [38].

Les principaux adsorbants employés dans les applications industrielles sont les charbons actifs, les argiles (terres décolorantes), les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau I.3 ci-dessous [19].

Tableau I.2 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tailles des pores (nm)	Porosité interne (nm)
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gel de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activés	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

I.2.1. Le gel de silice

Le gel de silice est un matériau amorphe intéressant avec une grande capacité d'adsorption, et est utilisé comme adsorbant de l'humidité, ou pour l'épuration des effluents avec son hydrophobicité [39] (la forte teneur en humidité emprisonnée dans la structure de silice créant l'environnement idéal pour attirer les impuretés polaires). Ce matériau a plusieurs avantages : par exemple, il est facile à régénérer, car lorsqu'il est saturé d'eau, il peut être régénéré en chauffant à 100-120 °C jusqu'à ce qu'il revienne à son état d'origine (indiqué par un changement de couleur). Le chauffage chasse littéralement l'humidité adsorbée, le gel de silice est également inerte et non toxique. Avec un point de fusion très élevé, il est semblable au quartz sable et ainsi peut être envoyé en toute sécurité par n'importe quel moyen de transport, a une longue vie, et a une faible abrasion.

Récemment, de nouvelles études sont en cours sur l'utilisation de ces matériaux amorphes polyvalents, comme charges, des revêtements, et des emballages hygroscopiques pour les produits optiques, électroniques et pharmaceutiques. Le gel de silice présente une grande capacité d'adsorption et des propriétés de surface élevées qui peuvent être utilisées dans la

filtration de l'eau, étant donné les préoccupations environnementales croissantes, associées à la nécessité de se conformer aux réglementations gouvernementales strictes en matière de traitement des eaux usées.

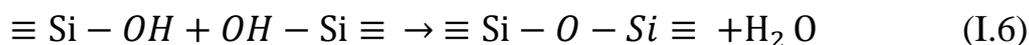
I.3. Procédés d'élaboration des gels de silice

I.3.1. Procédé sol-gel

Le terme sol gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Le principe de base du procédé sol gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ». Un de ses avantages est qu'il conduit à un produit pur et homogène à faibles températures.

Le procédé est basé sur la condensation de molécules $\text{Si}(\text{OH})_4$ pour former un réseau siloxane. Un silicate tel que le silicate de sodium est couramment utilisé comme précurseur chimique, même si plus récemment l'utilisation d'alcoxysilane de formule générale $\text{Si}(\text{OR})_4$ a pris de l'importance [15, 40]. C'est par l'hydrolyse de ces molécules que l'on obtient des silanols, qui peuvent ensuite donner naissance par condensation à des liaisons siloxane (équation ci-dessous). L'hydrolyse et la condensation ont lieu simultanément dans la solution aqueuse et forment ainsi des particules stables de la taille d'un colloïde. Dont la taille varie du nanomètre au micromètre.



I.3.2. Préparation des gels de silice

Le silicate de sodium était le premier précurseur employé au début des années 1940 pour produire des gels de silice, les gels produits en utilisant ces précurseurs ont exigé des étapes laborieuses pour la fabrication des aérogels. Bientôt, les précurseurs de sodium ont été remplacés par des précurseurs d'oxyde de silicium [41].

De nombreux travaux [42, 43] ont porté sur la formation de gels de silice à partir de sols, obtenus par acidification de solutions de silicate alcalin. Dans la plupart des cas, ces gels de

silice sont préparés en versant la solution de silicate alcalin dans une solution d'acide chlorhydrique ou simultanément la solution de silicate alcalin et l'acide chlorhydrique dans de l'eau distillée sous forte agitation.

La synthèse des gels conditionne d'une manière générale les propriétés structurales du réseau solide. Le processus de formation des gels peut se décomposer en trois phases consécutives :

- Obtention de sol
- Transition sol-gel
- Vieillissement

I.3.2.1. Obtention du « Sol »

Cette phase consiste à mélanger et homogénéiser tous les précurseurs. Dans la synthèse de matériaux par voie sol-gel, les précurseurs utilisés sont de deux types :

- Les précurseurs inorganiques (les sels de types cations métalliques) souvent le métasilicate de sodium Na_2SiO_3 , était le premier précurseur important également nommé verre soluble [44,45]. Ce qui a été précédemment employé par Kistler pour produire les premiers aérogels de silice rapportés dans la littérature [46].
- Les précurseurs organométalliques les plus couramment utilisés sont les alcoxydes métalliques de types $\text{M}(\text{OR})_3$ [47,48].

Le sol est formé de micelles qui restent indépendantes grâce aux charges électriques, situées à leur surface et dans la solution environnante ; ces charges créent des forces de répulsion empêchant la coagulation en particules pluri-micellaires. Le sol se présente sous forme d'une solution colloïdale limpide, dont les micelles ont des dimensions variables. Pour le cas de la silice, elles peuvent varier entre 50 et 100 Å [49].

I.3.2.2. Transition sol-gel (gélification)

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». La transition sol-gel correspond au passage de l'état liquide (sol) à l'état infiniment visqueux (gel). Dans le sol, les particules solides réagissent chimiquement entre elles jusqu'à la formation d'une seule entité tridimensionnelle [50,51].

Le gel ainsi formé se présente sous la forme d'un réseau solide poreux en équilibre avec le liquide contenu dans ses pores. Cette transition peut être caractérisée de façon précise d'une mesure rhéologique [51]. En pratique, on considère souvent qu'elle intervient lorsque la surface du sol est figée c'est-à-dire lorsque le liquide ne s'écoule plus lors d'un retournement [52], ce qui

correspond à une brusque augmentation de la viscosité. C'est à ce moment précis que l'on considère le gel comme formé, cet instant caractérise le temps de gélification.

I.3.2.3. Vieillessement

La dernière phase du processus d'obtention des gels correspond au vieillissement du gel. A ce stade, malgré l'aspect visuel figé du système, les réactions chimiques ne sont pas terminées, et le réseau continu à évoluer car le gel contient encore une fraction non négligeable de groupements réactifs, et les chaînes sont encore flexibles. Le rétrécissement volumique du gel entraîne par conséquent une densification du réseau, suite à l'augmentation de son degré de réticulation. La synérèse conduit également à l'expulsion d'une partie du solvant présent dans les pores. Le retrait observé pendant cette étape est d'autant plus important que la taille des pores est petite [53].

I.3.3. La surface du gel de silice

La surface du gel de silice joue un rôle important dans le comportement physique ou chimique de celui-ci. Aussi, les propriétés de la surface dépendent fortement de la méthode et des conditions de synthèse comme la nature du catalyseur, la température, le temps de vieillissement du gel ainsi que le processus de séchage.

A la surface de la silice, la structure se termine par des groupes siloxanes ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) avec l'atome d'oxygène en surface, ou par l'une des différentes formes des groupes silanols ($\equiv\text{Si-OH}$) représentée sur la figure I.7. La surface du gel de silice est chargée négative.

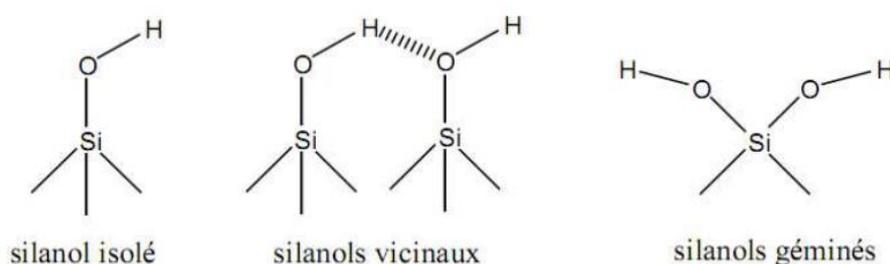
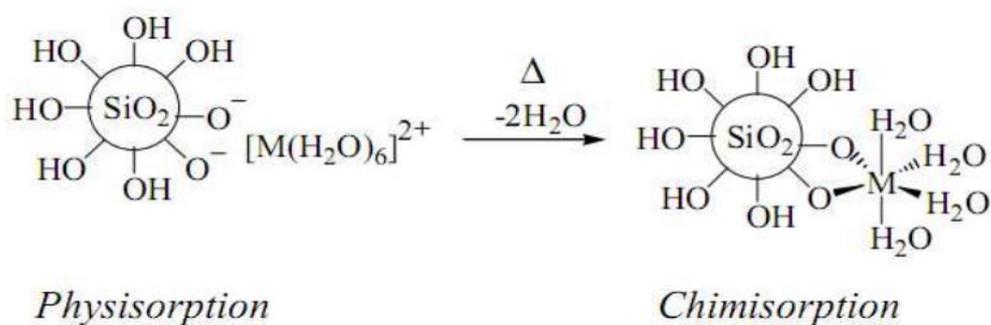


Figure I.7 : les trois différents types de silanols à la surface de la silice [40].

Les groupes silanols sont des acides faibles. En étudiant la polarisation des molécules d'eau à l'interface eau/silice, [54] ont montré la présence de deux types de silanols : 19% de silanols ayant un pKa de 4,5 et 81% de silanols liés par des liaisons hydrogènes, directement ou par l'intermédiaire de molécules d'eau ont une valeur de pKa estimée à 8,5

I.3.4. Propriétés des gels de silice

Grâce à ses propriétés physiques (surface spécifique, porosité) et chimiques (absence de réaction d'oxydoréduction, présence de silanols), nous pouvons modifier la surface de la silice par physisorption (imprégnation) ou chimisorption. Dans le premier cas, l'espèce se lie à la silice par des interactions faibles (liaisons électrostatiques, liaisons hydrogènes), alors que dans le second, la modification chimique de la silice se fait par formation d'une liaison covalente entre le support et la molécule. Nous nous considérerons ici que la silice est modifiée chimiquement puisque dans le cas des espèces physisorbées, les molécules sont relarguées facilement lors des lavages. Cependant, la fonctionnalisation chimique peut aussi être obtenue à partir de silice physisorbée ayant subi un traitement supplémentaire (par exemple un chauffage) comme illustré dans le schéma de la réaction ci-dessous. Ce type de transformation est notamment décrit pour l'élaboration de catalyseur hétérogène. Les interactions directes entre le métal et le support restent généralement faibles.



I.4. Les colorants

I.4.1. Généralités

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [24].

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuire dans les industries alimentaires et cosmétiques. ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader [35]. Plus de 15% des colorants textiles sont jetés dans le flux d'eaux usées pendant les opérations de teinture, de sorte que les polluants de l'industrie textile sont une source importante de contamination de l'environnement [57].

Environ la moitié de la production mondiale de colorants textiles synthétiques (700 000 tonnes par an) est classée comme composés azoïques ayant l'unité chromophore $-N=N-$ dans leur structure moléculaire, comme le bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) [54]. ils sont connus pour être largement non biodégradables dans des conditions aérobies, et ils sont réduits pour former des intermédiaires plus dangereux dans des conditions anaérobies.

I.4.2. Classification

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale)

I.4.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [16,59].

I.4.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [59].

I.4.3. L'adsorption du bleu de méthylène

Le colorant de bleu de méthylène (MB) (3,7- bis (diméthylamino)-phenanthiazin-5-ium chloride trihydraté) a été employé pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux pendant plusieurs décennies. Il est utilisé dans la teinture du coton, de la laine, de l'enduction de papier et de la soie. La formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$, avec un poids moléculaire correspondant à 373,91 g/mol. A l'état aqueux, le bleu de méthylène est un colorant cationique (chargé +), lequel est adsorbé par les surfaces chargées négativement.

I.4.3.1. Toxicité des colorants

Elle vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode d'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés dans le milieu naturel.

La classification fournie par l'ECHA (Agence européenne des produits chimiques, 2016) dans les notifications CLP (EC / n° de liste : 615-731-6) a montré que le bleu de méthylène est nocive en cas d'ingestion, peut provoquer une irritation grave des yeux, une exposition répétée provoque une irritation de la peau et peut provoquer une irritation des voies respiratoires [59].

Il peut causer des douleurs thoraciques, un essoufflement ; une anxiété, des tremblements, de l'hypertension et même une coloration de la peau si la dose est élevée [60]. Malgré cela, les données toxicologiques sur l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années n'ont pas encore indiqué de risque spécifique pour l'utilisation de ce produit [61] et bien que le bleu de méthylène ne soit pas considéré comme très dangereux, a un effet nocif sur les organismes vivants [62] et les eaux [63].

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré d'une part, à la description des produits, et de la procédure expérimentale qui nous permet d'élaborer le matériau de référence (gel de silice) et d'autre part, les protocoles expérimentaux d'adsorption et enfin la présentation des techniques de caractérisation physico-chimique utilisées lors de ce travail.

II.2. Les réactifs

Tableau II.1 : les différents réactifs utilisés :

réactifs	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/l)	marque
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	99,8	105,99	LABOSI
Hydroxyde de sodium	NaOH	97	39,997	BIOCHEM CHEMOPHARME
Acide chlorhydrique	HCl	36	36,46	SIGMA-ALDRICH
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI	60,08	319,85	BIOCHEM CHEMOPHARME

Le bleu de méthylène est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [64]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. Son spectre d'absorption UV-Visible est représenté dans la figure II.2.

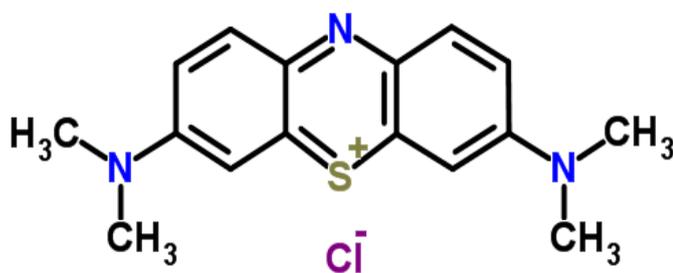


Figure II.1 : Structure chimique du bleu de méthylène

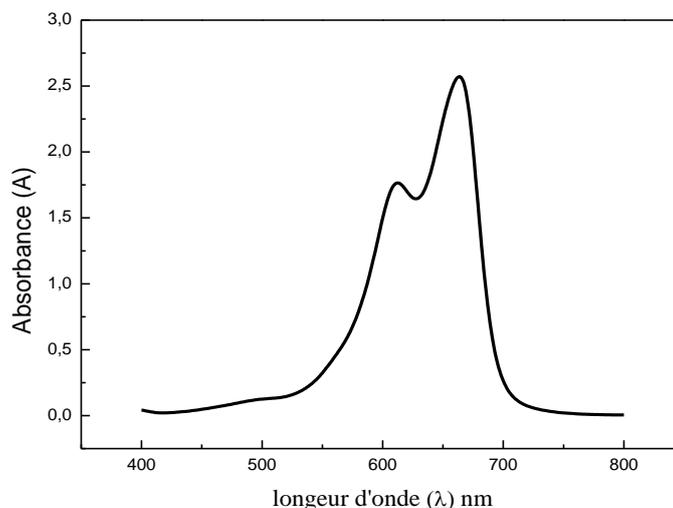


Figure II.2 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène
(Concentration en colorant 100 ppm).

La solution mère du bleu de méthylène est préparée à raison de 1g/l dans l'eau distillée (pH=6,3). Des dilutions successives sont réalisées, afin d'établir la courbe d'étalonnage absorbance = f (concentrations en bleu de méthylène).

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible à $\lambda=664$ nm. L'étalonnage est répété avant chaque série d'essai, nous présentons sur la figure II.3, la courbe du bleu de méthylène.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,5$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3%. A partir de cette valeur nous avons considéré que le détecteur reçoit une intensité lumineuse trop faible et perd ainsi sa sensibilité. Ce choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au maximum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité définie, les solutions seront diluées.

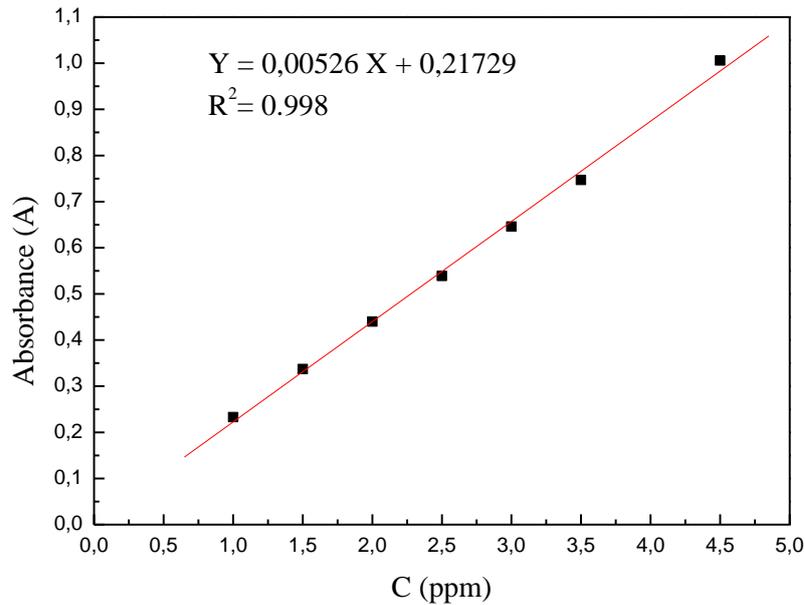


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène utilisé

II.3. Protocoles expérimentaux

II.3.1. Traitement du sable

Les sous-produits siliceux du kaolin (sable) utilisés dans cette étude ont été fournis par l'unité de kaolin d'El Milia, relevant de la société algérienne du kaolin (Soalka) implantée à proximité du site du gisement (Nord-est d'Algérie). Il s'agit des sous-produits siliceux (sable GOO du grain Over-Over) très riche en quartz (jusqu'à 95%), pour les fractions granulométriques de démentions de particules les plus élevées (fractions : 2-1 mm ; 1-0.5 mm). Dans ce travail, la fraction 1-2 mm de sous-produit, renferme non seulement de quartz, mais aussi qui contient moins d'impuretés, telles que les argiles et les oxydes de fer sera valorisée.

Afin d'éliminer les oxydes de fer, une quantité de sous-produit lavée et séchée (250g) a été dispersée par agitation magnétique dans 500ml d'acide sulfurique 4M sous température ambiante pendant 12H. Ce sous-produit traité avec l'acide a été également lavé avec une même quantité d'eau distillée plusieurs fois, puis sécher dans l'étuve à 105°C pendant 24H. L'échantillon obtenu a été broyé et tamisé à 100µm puis soumis à différentes analyses physicochimiques pour caractériser les échantillons purifiés [65].

II.3.2. Préparation de l'adsorbant (gel de silice)

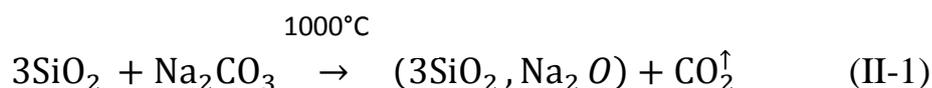
Le gel de silice a été préparé par une réaction entre l'acide chlorhydrique et une solution de silicate de sodium préparée à partir des sous-produits. C'est une polymérisation minérale suivi d'une condensation d'acide silicique [66]. La condensation peut continuer pendant plusieurs mois, la durée dépend de la température et du pH, et nous obtenons ainsi un hydrogel [67,68].

La préparation du silicate de sodium a été faite par voie thermique qui repose sur l'action basique du carbonate de sodium sur le sable (sous-produit de kaolin) dit aussi « procédé au four » [69], qui conduit d'abord à un silicate amorphe.

La méthode consiste à réaliser une fusion alcaline à haute température 1000°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn, d'un mélange d'une fraction pulvérisée du sous-produit et du carbonate de sodium, en proportions définies selon la réaction (1) et pour le rapport molaire n=3 :

La préparation du silicate de sodium a été faite par voie thermique qui repose sur l'action basique du carbonate de sodium sur le sable (sous-produit de kaolin) dit aussi « procédé au four » [69], qui conduit d'abord à un silicate amorphe.

La méthode consiste à réaliser une fusion alcaline à haute température 1000°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn, d'un mélange d'une fraction pulvérisée du sous-produit et du carbonate de sodium, en proportions définies selon la réaction (1) et pour le rapport molaire n=3 :

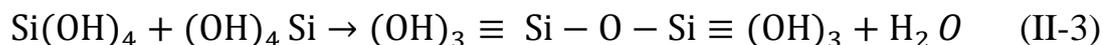


Le produit est un mélange d'oxydes de silicium et de sodium combinés à l'état amorphe, qui peut être dissous dans l'eau en conduisant à une solution de silicate de sodium. Monomère et polymère existant en équilibre [70].

Le silicate de sodium a été, et restera probablement toujours la meilleure source, la moins chère de l'acide silicique relativement pur pour préparer la silice pour obtenir le gel de silice [61]. Le silicate de sodium réagit avec l'eau et l'acide (acide chlorhydrique) pour donner l'acide silicique suivant l'équation chimique suivante :



L'acide silicique se condense pour former de petites particules de silice, chaînes, et par conséquent un réseau de silice (gel de silice) comme montré ci-dessous :



Une masse de 10g de silicate amorphe est mise dans un volume de 500ml d'eau distillée sous agitation magnétique avec chauffage. Le rapport de la masse de silicate sur le volume de l'eau distillée (m/V) est égal à 0,02. La solution est alors acidifiée avec l'acide chlorhydrique [48] sous agitation continue jusqu'à pH désiré à 50°C. Le gel obtenu est laissé au repos pendant 24 heures, puis celui-ci subit un lavage à l'eau distillée, suivit d'une filtration sous vide pour éliminer l'eau et l'excès en ions chlorure. Enfin le gel est séché à 100°C pendant 24h.

II.3.3. Tests d'adsorption

Pour améliorer le pouvoir adsorbant du gel de silice issu des sous-produits-siliceux du kaolin vis-à-vis de bleu de méthylène, nous avons opté à l'optimisation des conditions opératoires suivantes : temps de contact, rapport (volume du liquide / masse du solide), température, pH et concentration initiale du colorant (BM). Les essais sont réalisés en réacteurs fermés parfaitement agités, dans des erlenmeyers dans des bains maries. Le contact solide/liquide est maintenu par agitation magnétique continue. A la fin de chaque opération d'adsorption, la solution a été filtrée par centrifugation à vitesse de 5000 tr/min pendant 3 minutes ensuite dosée par spectrophotométrie UV-Visible.

II.3.3.1. Effet du Temps de contact

Pour étudier la cinétique d'adsorption sur le gel de silice, une masse de 0,5 g du solide est mélangée avec un volume de 500 ml d'une solution de Bleu de méthylène à concentration initiale égale à 100 ppm [54]. L'ensemble est agité à une vitesse de 500 tr/min, pendant différents temps de contact variant de 5 minutes jusqu'à 300 minutes. Des échantillons sont prélevés avec une pipette à des intervalles de temps déterminés. La teneur de polluant (BM) restant dans le surnageant est déterminée par spectroscopie UV visible. IL est à noter que l'adsorption est effectuée à pH naturel de solution et à température ambiante (25 ± 2 °C).

II.3.3.2. Effet du Rapport volume / masse du solide

Pour étudier l'effet du rapport ; volume du liquide / masse du solide ; on a mélangé une masse de 0,1 g de gel de silice avec différents volumes (25mL, 50mL, 75mL et 100mL) de la solution de bleu de méthylène à concentration initiale (100ppm). L'ensemble est agité à une vitesse de 500 tr/min pendant 120 minutes. L'adsorption est effectuée à pH naturel de la solution et à température ambiante (25 ± 2 °C).

II.3.3.3. Effet du pH

Pour l'optimisation du pH, une masse de gel de silice (0,1g) a été introduite dans un volume (100mL) de solution de bleu de méthylène dont la concentration initiale est de 100 ppm.

L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH ; 2 à 10 (après avoir ajusté le pH avec des solutions de HCl 0.2M ou NaOH 0.5M) et sous une agitation de 500 tr/min pendant un temps d'équilibre équivalant à 120 minutes. L'adsorption a été effectuée à 25°C.

II.3.3.4. Effet de la concentration

L'augmentation de la force ionique a été mise au point en faisant varier la concentration initiale du colorant (BM) dans la solution à traiter et ce dans le but de tester l'efficacité du gel de silice. Pour ce faire nous avons mélangé 0,1g de gel avec 100 ml de colorant à différentes concentrations (20 ppm à 100 ppm). La vitesse d'agitation lors de l'adsorption a été fixée à 500 tr/min pendant 120 minutes à 25°C.

II.3.4. La spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée. Plus rapide et plus performante. Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation, elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative [72].

II.3.4.1. Principe

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert

constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible [73].

II.3.4.2. Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A(\lambda_{\max}) = \text{Log}(I_0/I) - \text{Log } T_{\lambda_{\max}} \quad (\text{II-4})$$

I_0 et I : Sont respectivement les intensités des faisceaux incident et transmis.

La loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance d'une solution à sa concentration :

$$A = \text{Log}(I_0 / I) = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{II-5})$$

Où

ε : Est le coefficient d'absorption molaire ($L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

C : La concentration de la solution (mol/l)

l : Trajet optique (cm)

Nos analyses ont été effectuées avec un spectrophotomètre de marque SCHIMADZU de type UV-1800 piloté par un micro-ordinateur. Des cuves en verre de trajet optique de 10 mm, ont été utilisées pour mesurer l'absorbance des composés étudiés.

II.4. Méthodes de caractérisation de la silice

II.4.1. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui identifie la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau ou d'une substance en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique.

L'ensemble des bandes observées dans un spectre infrarouge permet l'identification de composés à partir de tables de référence comme c'est le cas par exemple d'oxyde de silicium synthétisé par voie sol-gel [74].

Les spectres Infra-rouge des composés étudiés ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Infra-rouge à Transformée de Fourier Cary 630 FTIR. Les mesures ont été effectuées en réflexion totale atténuée (ATR). Les composés sous forme de poudre sont déposés à la surface d'un cristal en diamant.

II.4.2. Analyse minéralogique (DRX)

L'analyse minéralogique des poudres a été faite par diffraction de rayon X (DRX) en utilisant un X' Pert PRO Panalytical (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$, domaine de 2θ 0-80°). Les données collectées sont traitées par le logiciel Panalytical X' Pert Highscore. Ces analyses sont réalisées à l'université de Bejaia.

Le diffractomètre est schématisé sur la figure II.4. Le domaine angulaire balayé est compris entre 5 et 80° en 2θ (angle d'incidence). La radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre (de longueur d'onde=1,5406 Å) utilisée a été produite sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. La radiation Cu $K_{\alpha 1}$ a été obtenue par filtration à l'aide d'un système optique approprié composé de fentes Soller en Ni, afin d'éliminer la radiation $K_{\alpha 2}$ avec laquelle elle constitue un doublet avec la raie Cu $K\alpha$.

Toutes les caractérisations par DRX ont été réalisées sur des poudres non orientées pour empêcher la formation de plans préférentiels. Ces poudres ont été obtenues par broyage modéré dans un mortier en agate d'échantillons secs.

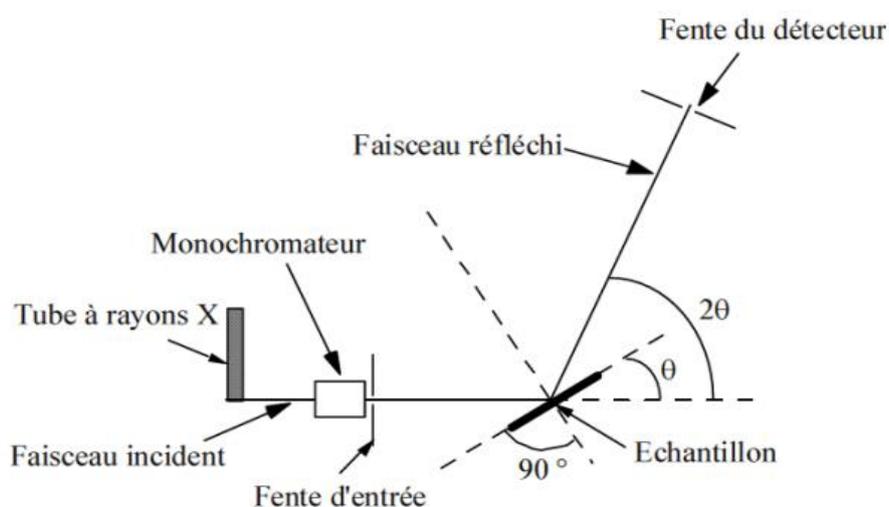


Figure II.4. Schéma de principe du diffractomètre utilisé [75]

III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est, dans un premier temps, de caractériser l'adsorbant qui est le gel de silice et l'adsorbat qui n'est autre que le bleu de méthylène. Dans un deuxième temps, d'étudier l'adsorption de bleu de méthylène, sur le gel de silice tout en focalisant notre intérêt sur les facteurs qui ont une grande influence sur l'adsorption.

III.2. Analyse minéralogique par DRX :

L'analyse par diffraction des rayons X a été faite pour le sable GOO, le gel de silice et le colorant bleu de méthylène dans le but de déterminer les compositions minéralogiques des différents échantillons.

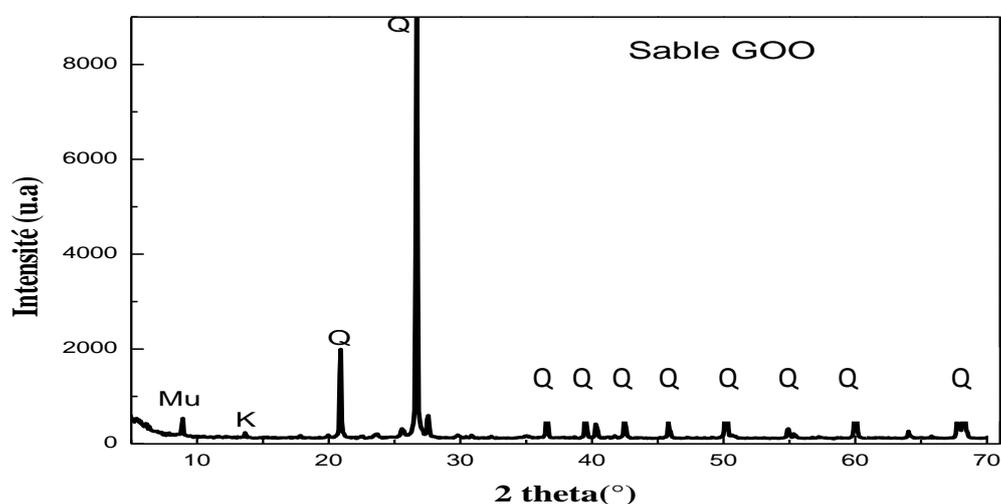


Figure III.1 : Diffractogramme des rayons X du sable GOO

Le spectre des rayons X du sable GOO (figure III.1) met en évidence la présence de pics de diffraction d'intensités très importantes attribués au quartz (SiO_2) et situés à des angles 2θ successivement : 21° , 26° , $36,5^\circ$, 39° , 50° , 60° et 68° , relatifs à une teneur très élevée et majoritaire en quartz. Le diffractogramme exhibe une faible raie à $8,5^\circ$ attribuée à la Muscovite et un pic aux environs de 15° correspondant à la kaolinite. Ce diffractogramme X confirme la nature siliceuse du sous-produit GOO [65, 76].

La figure III.2 montre le diffractogramme de rayon X du gel obtenu à partir des sous-produits GOO après lavage et séchage à 100°C .

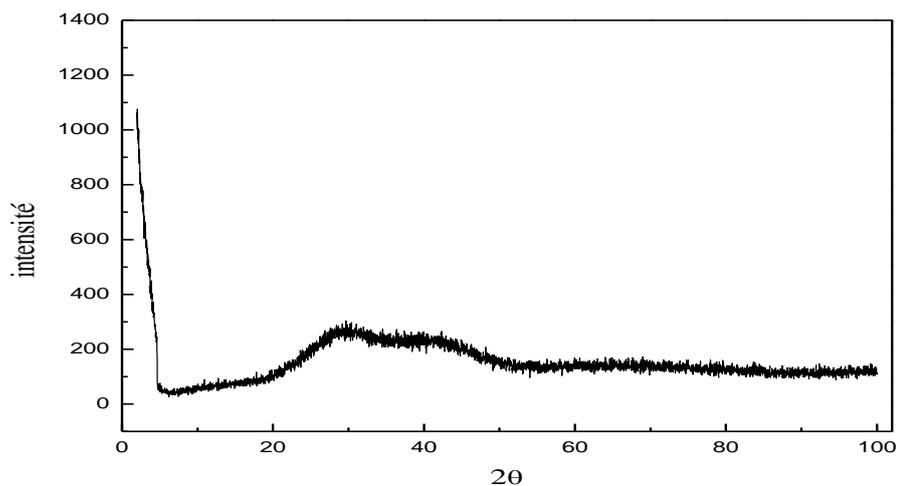


Figure III.2 : diffractogramme X de gel de silice

Le diffractogramme des rayons X montre que le gel de silice ne présente pas de pics de cristallinités et donc amorphe

III.3 Analyse Infrarouge (IRTF)

III.3.1. Caractérisation du bleu de méthylène par Spectroscopie infrarouge

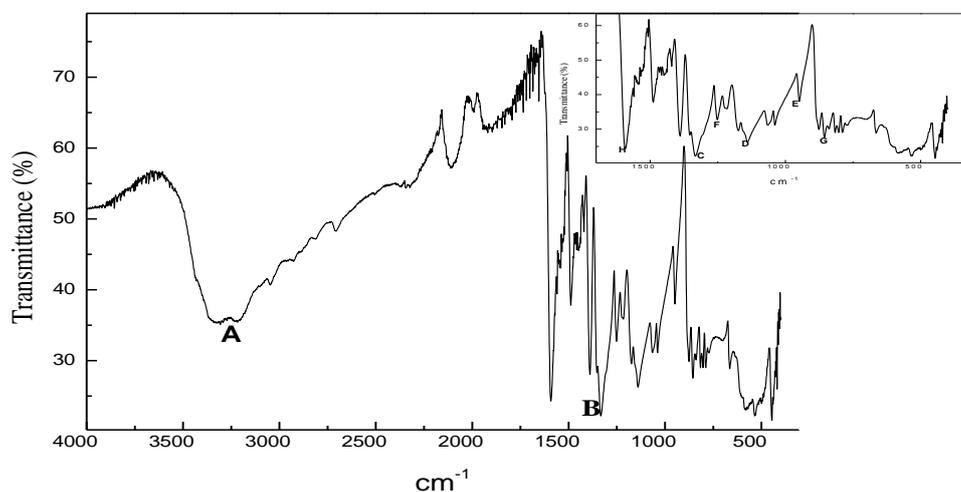


Figure III.3 : Spectre FTIR du bleu de méthylène

L'attribution des bandes importantes du spectre IR du colorant bleu de méthylène est regroupée dans le tableau III.1 ci-dessous

Tableau III.1 : Identification des bandes IR du bleu de méthylène

Bandes	Attribution	Famille chimique
A (3400cm⁻¹)	v N-H	Amine
B (1336 cm⁻¹)	δ CH ₃	Alcane
C (1590 cm⁻¹)	v C=C	Aromatique
D (1140 cm⁻¹)	v C-H	Aromatique
E (947cm⁻¹)	δ C-H	Aromatique
G (854 cm⁻¹)	v C-S	/ [77]
F (1060)	v (C-N)	Amine

III.3.2. Caractérisation du gel de Silice par Spectroscopie Infrarouge

Le spectre du gel obtenu est représenté sur la figure III.4, le spectre présente une bande IR à 3500cm⁻¹ qui correspond au groupement OH de silanol et de l'eau physisorbée [78].

La bande à 1650cm⁻¹ correspond aux vibrations de déformation des OH des molécules d'eau formées, in situ durant la réaction de polycondensation entre les groupements OH de silanol comme suit :



Une bande large et intense à 1100 cm⁻¹ est généralement attribuée à des vibrations d'élongation asymétriques de Si-O-Si.

Une bande à 879cm⁻¹ peut être attribuée aux groupements silanol (Si-OH) et /ou Si-O⁻ [79]. De nombreuses données spectrales et chimiques confirment clairement la présence des groupes de OH sur la surface de la silice [80].

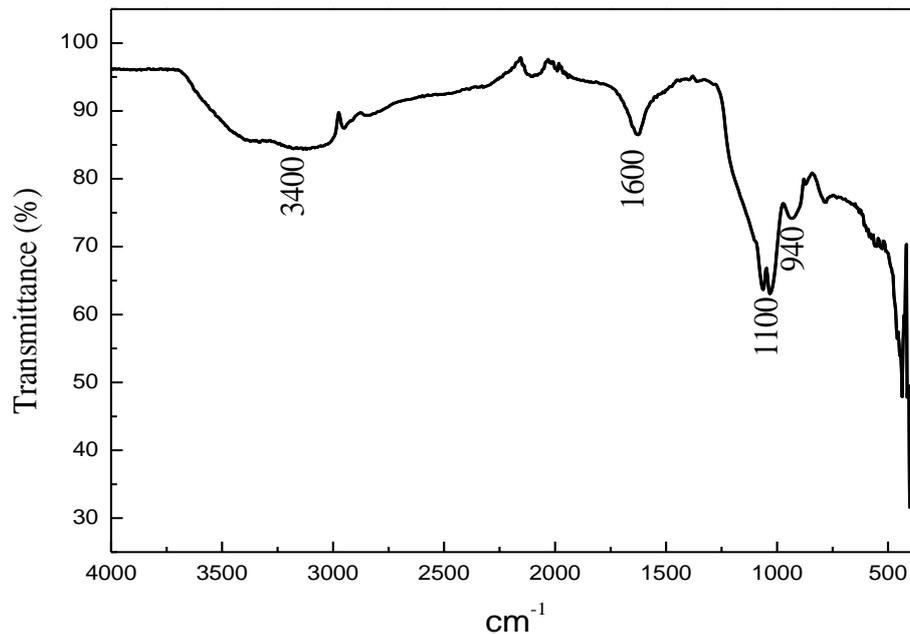


Figure III.4 : Spectre IR de gel de silice

III.4. Application du gel de silice dans le processus d'adsorption du bleu de méthylène

Cette partie est consacrée à l'étude expérimentale de l'adsorption d'un colorant (BM) en solution aqueuse par le gel de silice. L'influence de certains paramètres sur le processus d'adsorption du colorant par cet adsorbant.

III.4.1. Influence du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse (pH =6,3) à une concentration de 100ppm (V=500ml) par une masse de 0,5g de gel de silice est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure (III.5), qui illustre l'évolution de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps.

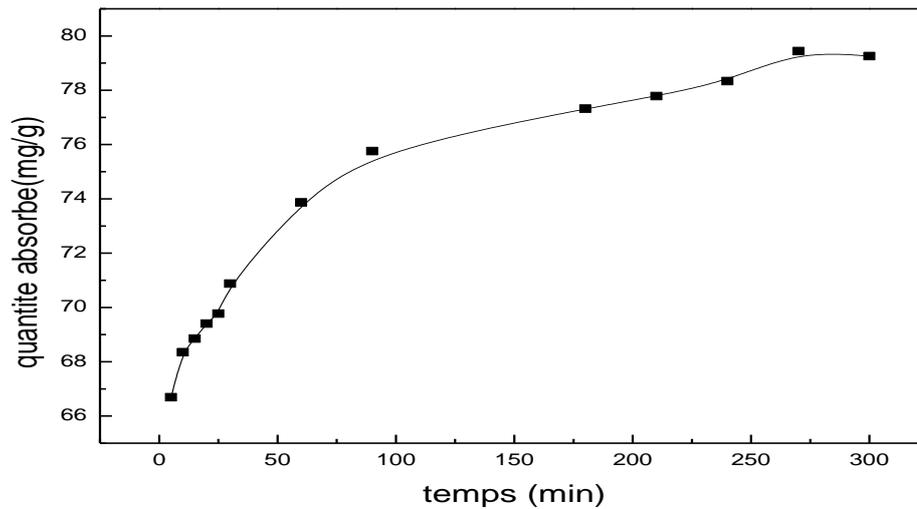


Figure. III.5: Evaluation de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps de contact ($C_0=100$ ppm, $pH= 6.3$; $m= 0,5g$; $w= 500$ tr/min, $T= 25^\circ C$.).

La quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant est donnée par l'équation suivante :

$$\% = (C_0 - C_t / C_0) \cdot 100 \quad (\text{III.2})$$

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{m} V \quad (\text{III.3})$$

Avec :

q_t : Capacité d'adsorption donnée par (mg/g) ;

C_i : Concentration initiale du soluté (mg/L ou ppm) ;

C_t : Concentration instantanée du soluté (mg/L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

V : Volume de la solution (L).

L'analyse de la courbe de la figure (III.5) révèle que la quantité adsorbée augmente progressivement pour atteindre l'équilibre après 100 minutes de contact avec un taux d'adsorption de 80%. En effet, la quasi-totalité du colorant est éliminée. Ce phénomène, peut être interprété par le fait qu'au début de l'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à

la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après 100minutes.

Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées, nous avons fixé la durée de contact solide-solution, pour le reste de nos expériences à 120 minutes.

III.4.2. Influence du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption des colorants puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant et l'adsorbat.

Des échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions opératoires citées auparavant et au temps d'agitation de 120 min. Le pH est ajusté à la valeur désirée par de l'acide chlorhydrique ou de la soude. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure. III.6 ci-dessous

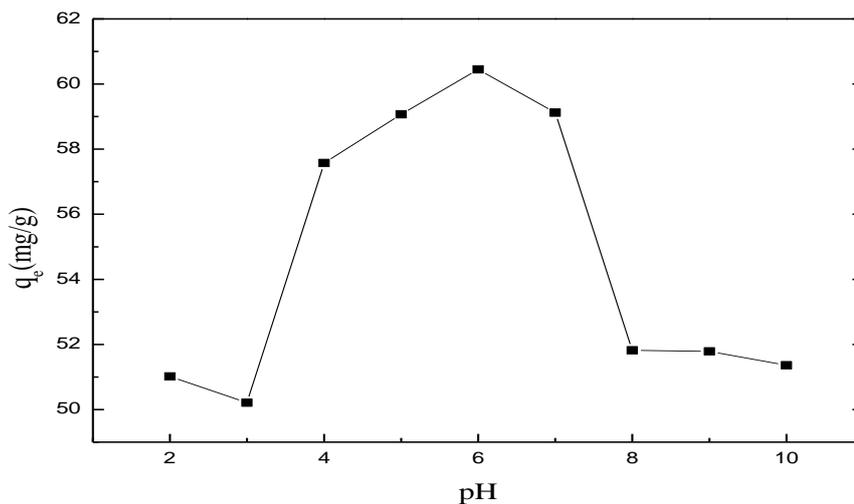


Figure III.6 Variation de la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur le gel de silice en fonction de pH ($C_0 = 100\text{ppm}$, $m=0,1\text{g}$, $\omega = 500\text{ tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $t = 120\text{ min}$)

Nous notons une augmentation de la quantité adsorbée dans la gamme de pH (2 à 6) respectivement de (50%), (60%). Puis la quantité diminue pour se stabilisée à des ph basiques.

L'analyse de ces résultats montre que la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur le gel de silice augmente avec l'augmentation du pH. Comme nous l'avons déjà signalé (partie théorique), le gel de silice présente une surface hydrophile accessible pour l'adsorption des espèces cationiques [81], elle présente une charge électrocinétique négative au niveau des

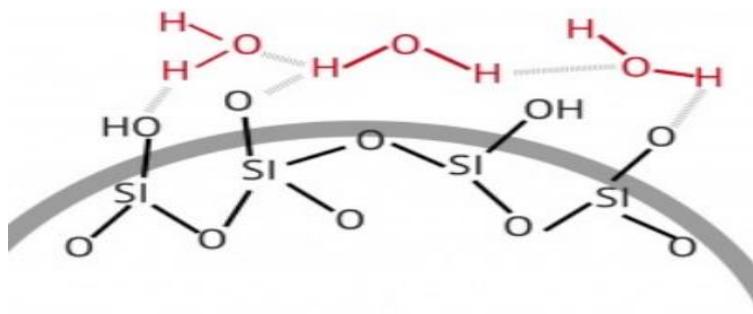
bords. Donc on peut considérer que le B.M cationique s'adsorbe sur les bords du gel de silice en formant des liaisons avec les formes hydroxyles Silanol SiO^- [82].

On peut expliquer l'augmentation de la quantité adsorbée du BM avec l'augmentation du pH de 2 à 6 comme suit : L'ajout des cations H^+ pour baisser le pH, entraîne la neutralisation de la charge négative de gel de silice au niveau des bords, ce qui défavorise l'adsorption du BM cationique en milieu très acide. Par ailleurs quand le pH augmente il y a une diminution des cations H^+ , donc la charge de gel de silice est nettement négative ce qui favorise l'adsorption du BM. Des résultats semblables ont été rapportés pour l'adsorption du bleu de méthylène sur Kaolinite [81].

Nous constatons qu'aux acidités basses, le mécanisme qui gouverne le comportement d'adsorption de gel de silice étudiée est la compétition (concurrence) de colorant cationique avec les protons H^+ .

À mesure que le pH augmente et l'équilibre s'établit entre H_3O^+ et OH^- , entre le pH 5 et 7, on aura le maximum d'adsorption.

Aux pH plus élevés (supérieur à 7), il y'aurait accroissement du nombre de sites tels que les hydroxydes des groupements silanol [83]. D'après Cousin [84], les groupements hydroxyles de l'eau pourraient également s'attacher aux atomes de silicium des tétraèdres incomplets comme démontré sur le schéma ci-dessous. Ces groupements pourront d'autant plus s'ioniser que le pH augmente. Ceci aura pour conséquence d'accroître le nombre de charges négatives.



A la lumière de ces résultats, tous les essais d'adsorption sur le gel de silice seront effectués à pH naturel de la solution colorée (entre 6 et 7).

III.4.3. Effet du rapport volume du liquide / masse du solide

En faisant augmenter le volume de la solution de bleu de méthylène, nous avons pu examiner l'effet du rapport ; volume du liquide / masse du solide ; sur la capacité d'adsorption du gel de silice issu des sous-produits de kaolin (figure III.7)

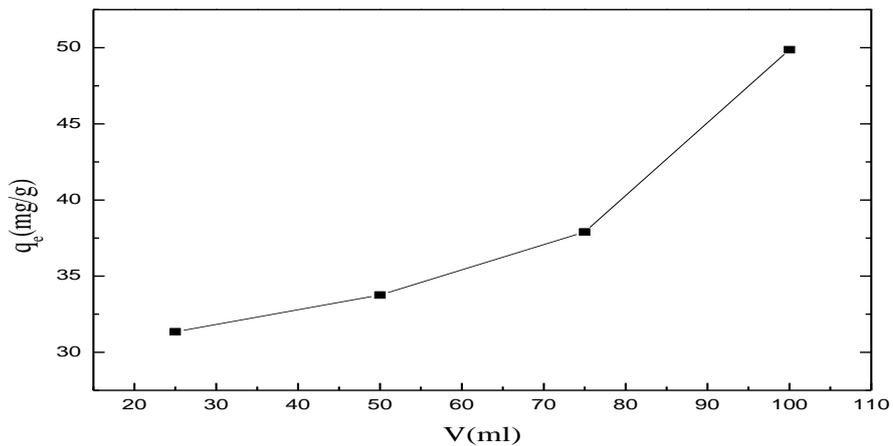


Figure.III.7 : Effet du rapport ; volume du liquide / masse du solide ; sur l'adsorption ($C_i = 100\text{ppm}$, $m=0,1\text{g}$, $\omega = 500\text{ tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $t = 120\text{ min}$)

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption du gel de silice augmente avec l'augmentation du volume initial du colorant.

III.4.4. L'effet de la concentration initiale du Bleu de Méthylène

L'effet de la variation de la concentration initiale du bleu de méthylène permet de déterminer les isothermes d'adsorption de cette molécule sur le gel de silice

L'étude a été réalisée pour des concentrations en colorants qui varient de 20 à 100 ppm. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.8

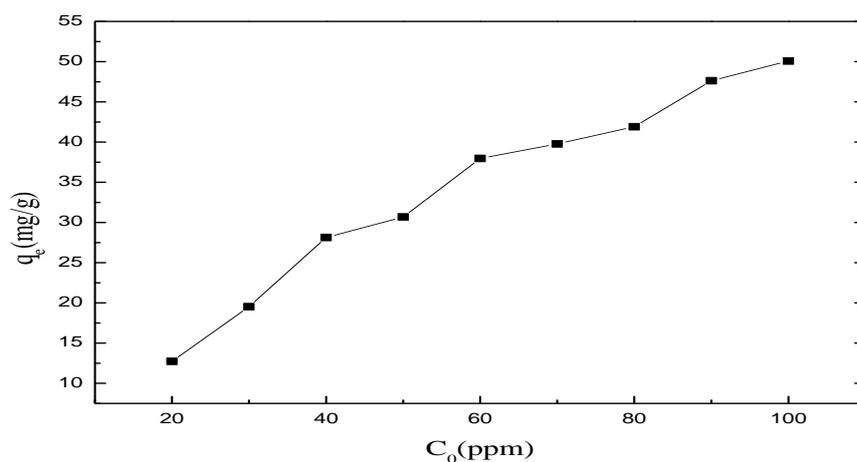


Figure III.8 : Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption ($m=0,1\text{g}$, $V=100\text{ml}$, $\omega = 500\text{ tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $t = 120\text{ min}$)

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption du gel de silice augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

Ce résultat peut être interprété par l'effet de la charge du gel de silice étant considérée négative. Etant donné que bleu de méthylène porte des charges positives et leur adsorption croît en augmentant la force ionique de la solution ceci implique que la force d'attraction entre le colorant (BM) et la surface de l'adsorbant augmente. L'origine de cette charge négative peut provenir des groupements fonctionnels négatifs existant à la surface [85].

III.4.5. Modélisation de l'adsorption :

Pour définir le type d'isotherme d'adsorption qui correspond à l'adsorption du bleu de Méthylène sur le gel de silice, nous avons représenté la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre (figure III.9).

L'isotherme d'adsorption à température ambiante est représentée sur la figure III.9 et elle est comparée aux modèles des isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al [86].

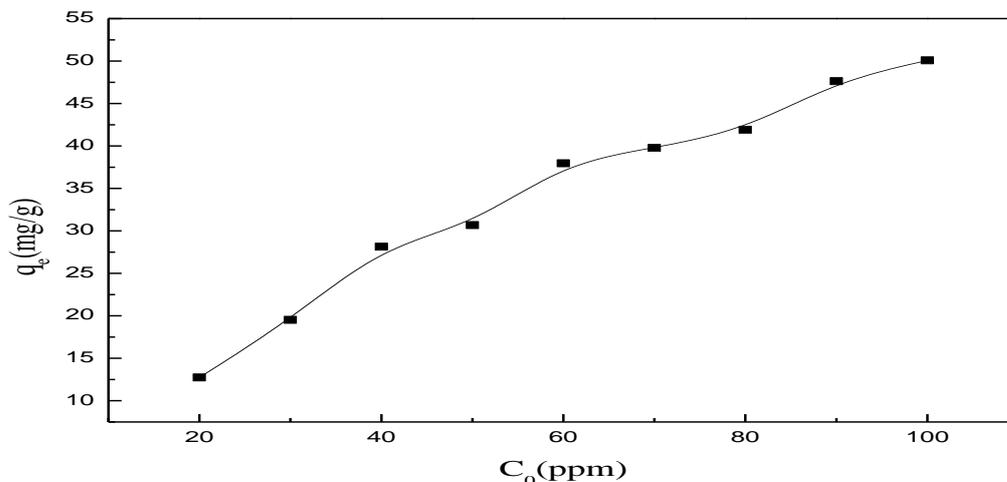


Figure III.9: Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le gel de silice

La comparaison de l'isotherme d'adsorption du colorant sur le gel de silice (figure III.9) avec celles établie par Giles et al [86] montre que cette isotherme est de type 4.

Ce type d'isotherme est obtenu lorsque l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [86].

III.4.5.1. Linéarisation des isothermes d'adsorption

Nous avons adopté les modèles classiques des isothermes d'adsorption de Langmuir, et de Freundlich, qui permettent par régression linéaire d'obtenir les valeurs des constantes (Q_{\max} , K_L , $1/n$, K_F , Q_e) afin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus [87].

III.4.5.1.1 Modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ($Q_e/C_e = f(C_e)$) est représentée sur la figure III.10.

La théorie de l'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est monocouche et a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant [88].

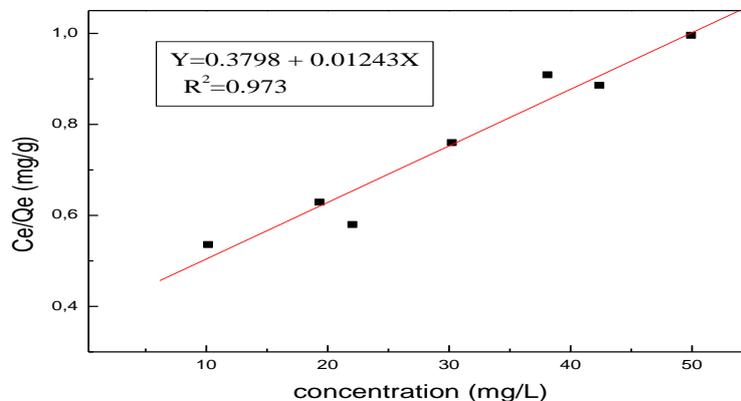


Figure. III.10 : Modèle de Langmuir du Bleu de Méthylène sur le gel de silice

Le tracé de l'équation de Langmuir $C_e/q_e = f(C_e)$ a montré une très bonne corrélation avec l'isotherme de Langmuir. Les différentes valeurs des constantes et des coefficients de corrélations de l'isotherme d'adsorption appliquée sont regroupées dans le tableau (III- 2). Ces résultats accréditent l'hypothèse d'une adsorption sur des sites éloignés les uns des autres par des distances permettant à cette adsorption de suivre le modèle d'indépendance de sites d'adsorption de Langmuir.

III.4.5.1.2 Modèle de Freundlich

La modélisation de la cinétique d'imprégnation par le modèle de Freundlich est représentée sur la figure III.11 ($\ln(q_e) = f(\ln(C_e))$).

D'après la courbe de cette figure. Ce modèle est applicable puisqu'il nous donne une bonne linéarité ($R^2 = 0,992$). La pente ($1/n$) de cette droite est de l'ordre de 0,435, elle est inférieure à 1. Ce qui nous a permis de conclure que l'adsorption du colorant sur la silice est importante [89].

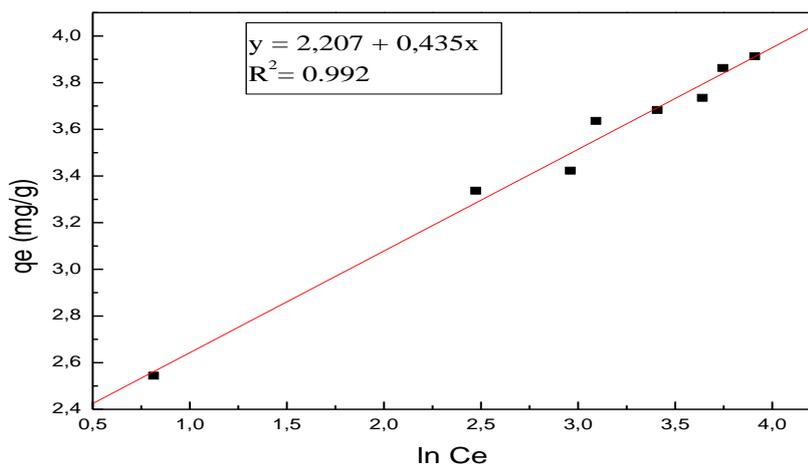


Figure III.11 : Modèle de Freundlich du Bleu de Méthylène sur le gel de silice

Tableau. III.2 : Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir pour L'adsorption du colorant sur le gel de silice (température ambiante)

LANGMUIR			FRUNDLICH		
R ²	Qm (mg/g)	KL	R ²	1/n	K _F
0.973	80.45	0.033	0.992	0.435	9.088

D'après le tableau III.2, le meilleur modèle pour la représentation des résultats est le modèle de Freundlich, le coefficient de corrélation est de $R^2=0,992$.

III.4.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais de trois modèles dont le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire discutés précédemment dans le chapitre II.

La modélisation des résultats expérimentaux d'adsorption par le modèle cinétique de premier ordre pour les différentes concentrations en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps n'a pas présentée une bonne linéarité, par conséquent, la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre, et pour cela, la présentation c'est limité au pseudo-second ordre et au modèle de diffusion intraparticulaire.

III.4.7 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur la capacité d'adsorption du colorant bleu de Méthylène sur le gel de silice a été réalisée par la mise en contact de 0.1 g du gel de silice

dans 100ml de solution colorante (100 ppm) à cinq températures différentes (25, 35, 45, 55 et 65 °C). Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.12.

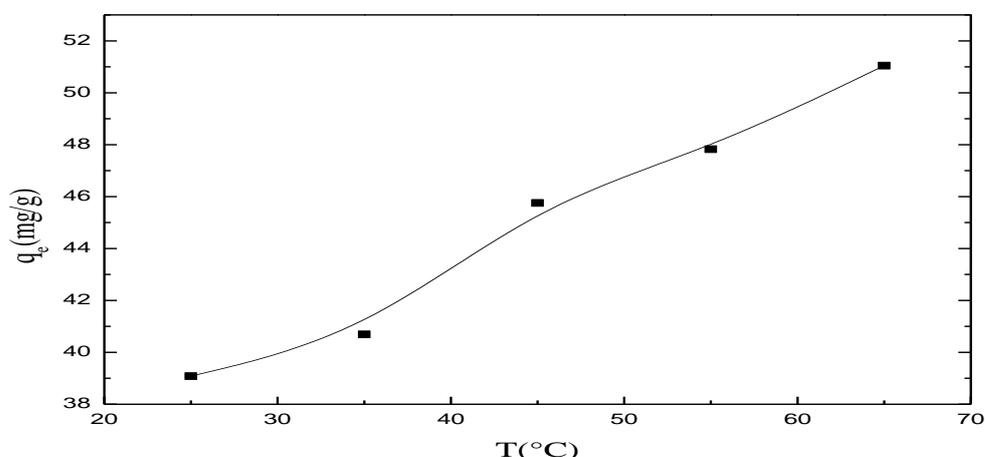


Figure III.12: Influence de la température sur l'adsorption du colorant bleu de Méthylène sur le gel de silice ($C_i = 100$ ppm, $m = 0,1$ g, $\omega = 500$ tr/min, $\text{pH} = 6.3$ et $t = 120$ min)

L'analyse des résultats de la figure III.12 montre que la quantité du colorant adsorbée sur le gel de silice augmente avec l'augmentation de la température. Le fait que la quantité du colorant adsorbée est favorisée par l'augmentation de la température, cela indique que la mobilité des molécules du colorant augmente avec une élévation de la température. Il peut également dire que la réaction entre les molécules du colorant et les groupes fonctionnels extérieurs du gel de silice est augmentée par l'augmentation de la température [90]. Ces résultats peuvent également être expliqués par l'agrandissement de la taille des pores et/ou l'activation de la surface de l'adsorbant à des températures élevées [91].

III.4.6.1 Les paramètres thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie [92].

Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption sont calculés à partir des résultats obtenus à différentes températures selon l'équation :

$$\text{Log } K_d = \Delta S/2,3R - \Delta H/2,3RT \quad (\text{III.4})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{III.5})$$

Avec :

K_d : coefficient de distribution pour l'adsorption $K_d = q_e/C_e$

ΔS : Variation de l'entropie standard

ΔH : Variation de l'enthalpie standard

ΔG : L'enthalpie libre ou énergie de Gibbs d'adsorption

R : Constante des gaz parfaits (J/mol.k)

T : Température absolue de l'isotherme (k)

C_{ad} et C_e : concentrations adsorbée et résiduelle du BM

Le tracé des résultats à partir de l'équation précédente, pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le gel de silice est représenté sur la figure III.13 Courbe de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

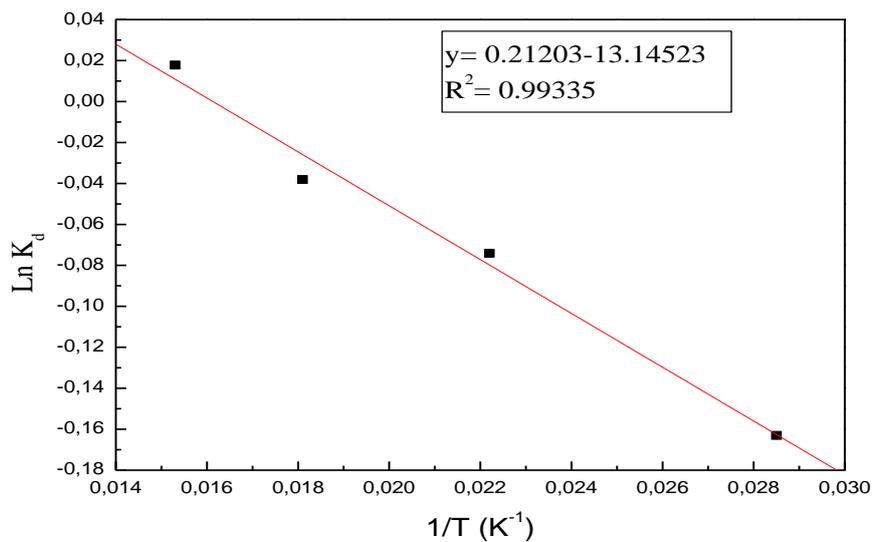


Figure III.13 : Courbe de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le gel de silice ($T = 25^\circ C$, $m = 0.1$ g ; $\omega = 500$ tr/min et $pH = 6.3$)

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont déterminées à partir de la pente et l'intersection du tracé linéaire $\log K_d$ en fonction de $1/T$ (figure Courbe de $\log K_d$). Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : résultats de l'étude thermodynamique

Adsorbants	T (K)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	R ²
Gel de silice	298	-957,889	251,693	4,059	0.993
	308	-998,479			
	318	-1039,069			
	328	-1079,659			
	338	-1120,249			

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur le gel de silice est spontané et favorable ($\Delta G^\circ < 0$). La valeur positive de ΔH° , montre que la réaction est endothermique. Nous remarquons que la variation de l'entropie est faible.

La valeur de ΔH et ΔS sont positives alors que les valeurs ΔG sont négatives pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le gel de silice. Les mêmes résultats ont été obtenus par A. Talidi et al [93], indiquant que l'adsorption se fait par un processus endothermique et avec une réaction spontanée et favorable.

Nous remarquons aussi que, ΔG° diminue avec l'augmentation de la température de la solution. Ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient de plus en plus facile. Ce résultat rejoint l'analyse faite à partir de la courbe représentée sur la figure (température-quantité adsorbé) et la figure ($\log k_d$). En effet, pour les faibles températures, le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que, pour les températures supérieures élevées, un minimum d'énergie est ainsi nécessaire pour avoir une très grande capacité d'adsorption. Nous remarquons aussi que ΔG° est faible ce qui montre la facilité d'adsorption du bleu de méthylène sur notre matériau.

III.5. Etude comparative de l'adsorption du bleu de méthylène sur deux différents gels de silice

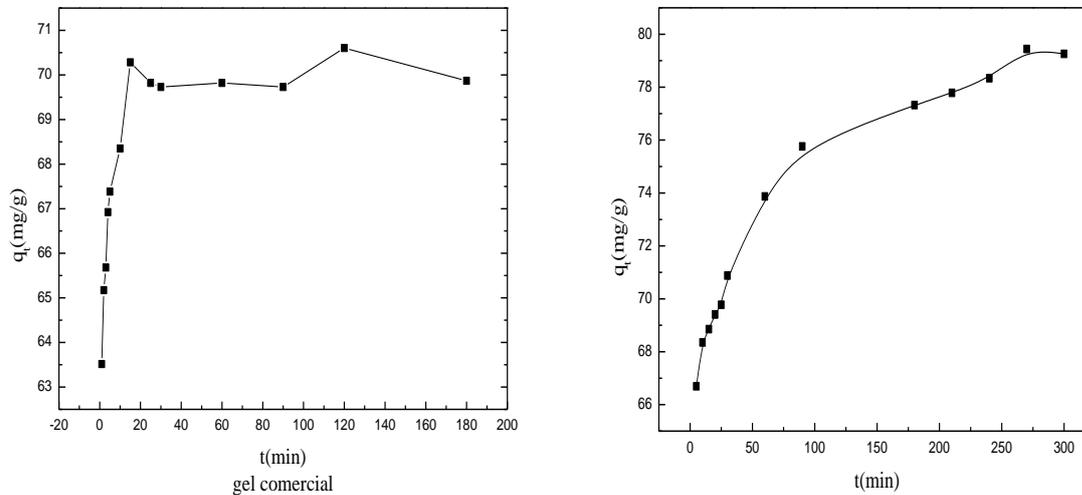


Figure III.14 : Cinétique comparative entre le gel de silice pH=4 et le gel de silice comercial

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montré que le gel comercial adsorbe plus rapidement et atteint l'équilibre plus rapidement, puis se stabilise à $q_e=71$ mg/g, par contre le gel de silice issu des sous-produits du kaolin (pH=4) atteint l'équilibre moins rapidement puis se stabilise à $q_e=79$ mg/g.

III.6. Caractérisation de quelques résidus après adsorption

III.6.1 : Analyse minéralogique (DRX)

Après les expériences de l'adsorption, nous avons récupéré quelques résidus par filtration, après séchage à 100°C pendant 24h ces derniers ont été analysés par DRX, les spectres sont donnés sur la figure III.14

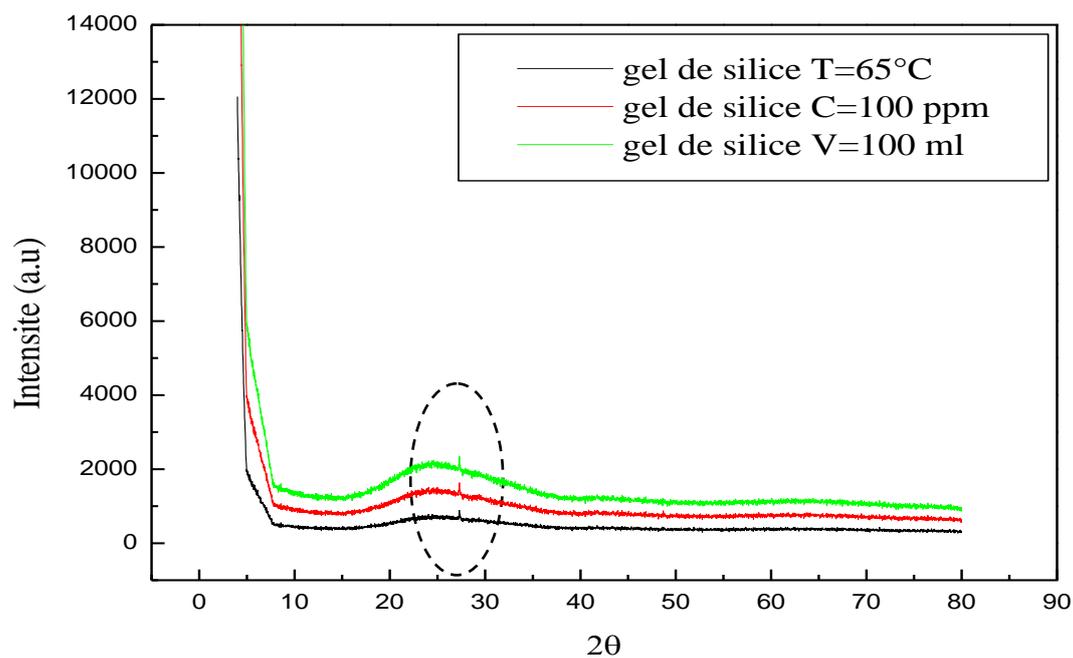


Figure III.15 : Spectres DRX des résidus récupérés après adsorption

Nous remarquons que les spectres présentent un pic de cristallinité aux environs de $2\theta=27^\circ$ en les comparant au spectre de gel de silice vierge, d'intensité faible. Ce pic est peut-être dû au colorant fixé à la surface du gel de silice.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de réaliser une étude sur le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur le gel de silice issu des sous-produits siliceux du kaolin de gisement de Tamazert.

À cet effet deux grands axes ont été réalisés, élaboration et caractérisation du gel de silice et l'étude de l'adsorption en système batch. Le passage à ces deux étapes est réalisé après une étude bibliographique approfondie, sur le procédé d'adsorption, ainsi que du gel de silice et de l'élément à dépolluer.

La préparation du gel de silice a été réalisée par procédés four, La méthode qui a été suivie pour la préparation, passe par une étape intermédiaire de formation de silicate de sodium, synthétisé à haute température (1000°C) à partir des sous-produits.

Les différents moyens d'investigations techniques de caractérisations Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la Diffraction de rayons X (DRX).

Le gel de silice a une structure amorphe. D'autre part, le spectre infrarouge confirme la présence des composés siliceux. En effet, les échantillons incluent des bandes de vibrations d'élongation asymétriques de Si-O-Si, silanol (Si-OH), Si-O⁻.

Une étude des paramètres influençant l'adsorption du bleu de méthylène sur le gel de silice a été réalisée à savoir le temps de contact, le Ph. La masse de l'adsorbant la concentration initiale du colorant, volume de la solution du bleu de méthylène et la température du milieu. Cette étude montre que :

- La vitesse d'adsorption augmente avec le temps de contact pour atteindre l'équilibre à $t=100$ min.
- L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption $\text{pH} = [2-10]$ montre que les meilleurs rendements de rétention de colorant cationique (BM), sont obtenues dans l'intervalle de pH [5-7].
- L'augmentation du volume de la solution de l'adsorbat (25 ml à 100ml) fait augmenter le rendement d'adsorption.
- L'équilibre d'adsorption suit le modèle de Freundlich de la sorte que le coefficient de corrélation de l'adsorption étudié a été trouvé favorable.

Conclusion générale

➤ Nous avons montré aussi que l'adsorption sur le gel de silice augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat utilisé (BM).

➤ Le rendement d'adsorption du bleu de méthylène augmente quand la température augmente. L'étude thermodynamique montre que ce procédé est spontané ($\Delta G^\circ < 0$), endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et qu'aucun changement effectué sur la structure du gel ($\Delta S^\circ > 0$).

En perspectives nous proposons pour approfondir notre étude :

- En utilisant le gel de silice pour l'adsorption des métaux lourds.
- Utilisation du gel de silice comme catalyseur.

- [1]: Ahmad A., Rafatullah M., Sulaiman O., Ibrahim M.H., Hashim R., J. Hazard. Mater.170 (2009) 357
- [2]: Zhang W., Yan H., Li H., Jiang Z., Dong L., Kan X., Yang H., Li A., Cheng R., Chem. Eng. J. 168 (2011) 1120.
- [3]: N. Fayoud, S. Alami Younssi, S. Tahiri, A. Albizane . Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes).
Laboratoire des Matériaux, Membranes et Environnement. Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Université Hassan II-Casablanca, B.P. 146, Mohammedia 20650, Maroc.
- [4]: Tahir H., Sultan M., Akhtar N., Hameed U., Abid T., J. Saudi. Chem. Soc. (2012) 2.
- [5]: Markovska, et Mes. ;2001 17 2006) The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay journal of Hazardous Materials B13 (2006)
- [6]: G. Atun, G. Hisarli, W. S. Sheldrick, M.Muhler, j. Colloid interfaceSci. 261(1) (2003)32-39.
- [7]: Meshko et Mark.; 2001) V. Meshko, L.M arkovska, M. Mincheva, A.E. Rodrigues, Water
- [8]: K KHALDI. M HADJEL. R CHERRAK. A BENYOUCEF. A ZEHHAFF. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène par matériaux aluminosilicates d'origine algérien. Étude cinétique et thermodynamique. Laboratoires de matériaux et environnement université de Mascara BP 763 Mascara 29000.
- [9]: A. TALIDI, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2006).
- [10]: K. Ahmed. A. Yacine, Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur deux types de kaolins naturels et traités thermiquement. Mémoire de Master, Université A. MIRA - Béjaïa - Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, (2014) (1)
- [11]: H.Sadki, K.Zait ,M.Saidi, Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée, Rapport bibliographique, Université Abdelmalek Essaâdi -Maroc, 2014.
- [12]: S.Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras-Algérie, 2013.
- [13]: A. Tahar, J.Marc Choubert, M.Pascal, M.Coquery, Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires Caractéristiques et éléments de Choix, Rapport bibliographique, Université de France, 2010.

Références Bibliographiques

- [14] : N.Bahlouli, Etude de l'adsorption du colorant anionique Rouge 2 sur charbons actifs et argiles modifiées, Diplôme Master, Université des sciences et de la technologie d'OranAlgérie, 2013-2014.
- [15] : F.Derroueche, Décoloration par adsorption des eaux résiduares textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, Diplôme de Magister, Université M'Hamed bougara- Boumerdes-Algérie, 2006/2007.
- [16] : D.Chebli , Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie,2012.
- [17]: L. Robert, (1999) Techniques de l'ingénieur «Génie des procédés ». Adsorption.
- [18]: D. M. Ruthven, (1984) principes of adsorption and adsorption process, John Wiley. & Sons, New-York.
- [19] : M. L. Sun, F. Meunier, (2007) Adsorption : aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur, J 2 730.
- [20] : M.Madani, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Diplôme de Master, Université Mohamed Khider – Biskra-Algérie, 2014.
- [21] : N.Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composes phénoliques des margines d'olive sur carbonate calcium hydroxyapatite et charbon actif, Diplôme de Magister, université Mouloud Mameeri Tizi ouzo-Algérie, 2012.
- [22] : D.Sandrine, Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone, Thèse de Doctorat, l'université d'Orléans, 2010.
- [23] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg -Tunis ,2011.
- [24] : S.Benbou, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Diplôme de Magister, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes-Algérie, 2009.
- [25] : N.Bouanimba ,Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine-Algérie,2009

Références Bibliographiques

- [26] : A.Boulal, Bouachma Mustapha, Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Diplôme de Master, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf-Oran-Algérie, 2014.
- [27] : J. Baliti ,A.Asnaoui,S.Abouarnadasse,L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering(IJIRAE),Université Moly Ismail Meknes, 2014.
- [28] : R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2ème Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. (1990).
- [29] : N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).
- [30] : F. Edeline, L'épuration physico-chimique de l'eau. 4^{ème} Edition, CEBDOC Tec & Doc, Paris. (1998).
- [31]: I. Langmuir, Modeling of adsorption, Phys. Rev. 6 (1915) 78-80.
- [32]: D. Mohan, K.P. Singh, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, Water Research. 36 (2002) 2304-2318.
- [33]: J. Jr. Weber, Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L.et Pitts J N, Weley interscience, N Y. Chap. 5 (1972) 199-259.
- [34] : El Azzouzi M. (1999) - Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Maroc.
- [35] : Archive de documentation de la FAO, Evaluation des phosphates naturels pour l'application directe, département du développement durable (2008).
- [36] : Mekaoui M. (2001) - Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat.
- [37] : Julien Reungoat, (2007) Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse.
- [38] : F.Z. CHOUMANE, Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, Thèse de Doctorat, universite abou bekr belkaid – tlemcen

Références Bibliographiques

- [39] : Thomas Deschamps, Mostafa Benzaazoua, Bruno Bussière, Tikou Belem et Mamert Mbonimpa, (2006) Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. Vertigo. La revue électronique en sciences de l'environnement. Volume 7, Num 2, Université du Québec.
- [40] : Daouia BRAHMI, Utilisation des sous-produits siliceux du kaolin en vue de l'élaboration d'un matériau électrochrome, thèse de doctorat, Université A.Mira Bejaia .
- [41]: S.J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini, Inorganic Oxide aerogels, Advances in Colloid and Interface Science, 5, (1976), pp. 245-273.
- [42]: J.G. Vail, "Soluble silicates: Their properties and uses". Reinhold, New York, 1952.
- [43]:W.H. Dokter, H.F. Van Garderen, T.P.M. Beelen, J.W. de Haan, L.J.M. Van de Ven, R.A. Van de Santen, Gel transformations in silica: a combined NMR and SAXS study. Colloids and Surface A: physicochemical and Engineering Aspects, vol. 72, (1993), pp. 165-171.
- [44]: A. Venkateswara Rao, A. Parvathy Rao, M.M. Kulkarni, Influence of gel aging and $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}$ molar ratio on monolithicity and physical properties of water-glass-based aerogels dried at atmospheric pressure. J Non-Cryst Solids, (2004), 350:224–229
- [45]: S.W. Hwang, H.H. Jung, S.H. Hyun, Y.S. Ahn, Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying. J Sol Gel Sci Technol, 41, (2007), pp. 139–146
- [46]: S.S. Kistler, Coherent expanded aerogels. J Phys Chem, (1932), 36:52–64
- [47]: K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga, N. Tanaka, Structure Design of Double-Pore Silica and Its Application to HPLC. J Sol Gel Sci Technol, (1998), 13:163–169
- [48]:P.B. Wagh, R. Begag, G.M. Pajonk, A. Venkateswara Rao, D. Haranath, Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different precursors. Mater Chem Phys, (1999) 57:214–218
- [49] : J.F. Lepage, Catalyse de contact, IFP, Recherches et témoignages, Edition Techniques 1978, Paris.
- [50]:Y. Masmoudi, Etude du séchage au CO_2 supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés: application aux aérogels de silice monolithiques, thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2006.

Références Bibliographiques

- [51]: J. Phalippou, L. Kocon, Elaboration des gels et de saerogels, J2230, Techniques de l'ingénieur, 2004, Paris
- [52]: A. Ponton, S. Warlus, P. Griesmar, Rheological study of the sol-gel transition in silica alkoxides, *J colloid interface science*, (2002), pp. 249-209
- [53]: E. Anglaret, A. Hasmy, R. Jullien, Effect of container size on gelation time: experiments and simulations, *physical review letters*, 75, 1995, pp. 4059-4062
- [54] : K. Lazaar, W. Hajjaji, R.C. Pullar, J.A. Labrincha, F. Rocha, F. Jamoussi, Production of silica gel from Tunisian sands and its adsorptive properties, *Journal of African Earth Sciences* (Accepted Manuscript)
- [55] :N. Bouanimba, Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine-Algérie,2009
- [56] : E.Guechi, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Thèse de Doctorat, Université Badji MokhtarAnnaba-Algérie, 2013.
- [57] : Moursli, A., Bengueddach, A., 2010. JIMP10 Recueil. Journées internationales sur les matériaux poreux. Univ Oran, Algéria, 155-164
- [58] : F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas –Sétif Algérie, 2014
- [59]: Karim, A.B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., Yaacoubi, A., 2010. Removal of basic dye "Methylene Blue" in aqueous solution by Safi clay. *Journal of Water Science* 23 (4), 375-388.
- [60] : Kushwaha, A.K., Gupta, N., Chattopadhyaya, M.C., 2010. Enhanced adsorption of malachite green dye on chemically modified silica gel. *J. Chem. Pharm. Res.* 2 (6), 34-45.
- [61] : Yi, J.Z., Zhang, L.M., 2008. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels. *Bioresour.Technol.* 99, 2182-2186.

Références Bibliographiques

- [62] : Gobi, K., Mashitah, M.D., Vadivelu, V.M., 2011. Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171, 246- 1252
- [63]: Rafatullaha, M., Sulaimana, O., Hashima, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* 177, 70-80
- [64]: L.Zhenwang, L.Zhenluc, L.jranjan . The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanisme. 15th word conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, rome.
- [65] : D. Brahmi, D. Merabet, H. Belkacemi, T.A. Mostefaoui, N. Ait Ouakli, Preparation of amorphous silica gel from Algerian siliceous by-product of kaolin and its physico chemical properties, *Ceramics International* 40 (2014) 10499– 10503
- [66] : M. Besbes, N. Fakhfakh, M. Benzina, Characterisation of silica gel prepared by using so-gel process, *physics procedia* 2 (2009), 1087-1095.
- [67]: L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel process, *Chemistry Reviews*, 90 (1990), 33-72.
- [68]: A. Coiffier, T. Coradin, C. Roux, O. Bouvet, And J. Livage, Sol-gel encapsulation of bacteria: a comparison between alkoxide and aqueous routes, *Materials Chemistry*, 11 (2001), 2039-2044.
- [69]: w. Trabelsi, M. Benzina, S. Bouaziz, Physico-chemical characterisation of the Douiret sand (Southern Tunisia): Valorisation for the production of Silica Gel, *Physics Procedia*, 2 (2009), 1461-1467.
- [70]: R. K. Iler, *The chemistry of silica*. John Wiley and Sons, New York, (1979).
- [71]: P. B. Sarawade, J. K. Kim b, A. Hilonga, D. V. Quang, H. T. Kim, Synthesis of hydrophilic and hydrophobic xerogels with superior properties using sodium silicate, *Microporous and Mesoporous Materials* 139 (2011), 138-147.
- [72] : Fatima Zohra CHOUMANE, Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen.
- [73] F. Roussac, A. Roussac, *Analyses chimique, méthode et technique instrumentales modernes*, Edition Masson. (1994).

Références Bibliographiques

- [74]: C. Ararat Ibarquen, A. Mosquera, R. Parra, M.S. Castro, J.E. Rodriguez-Paez, Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route, *Mater. Chem. Phys.* (2007) 101- 433
- [75]: R. Jenkins, R. L. Snyder. Introduction to X-ray powder diffractometry. New York: John Wiley et Sons, 1996, vol. 138, 403 p.
- [76]: M. Besbes, N. Fakhfakh, M. Benzina, Characterisation of silica gel prepared by using sol-gel process, *physics procedia* 2(2009) 1087-1095
- [77]: A. Boukraa, F. Messemmeche, Etude qualitative et quantitative de l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre, *science des matériaux*, 2016 pp.25-41
- [78]: W.H. Dokter, H.F. Van Garderen, T.P.M. Beelen, J.W. de Haan, L.J.M. Van de Ven, R.A. Van de Santen, Gel transformations in silica: a combined NMR and SAXS study. *Colloids and Surface A: physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 72, (1993), pp. 165-171.
- [79]: A. Venkateswara Rao, A. Parvathy Rao, M.M. Kulkarni, Influence of gel aging and Na₂SiO₃ /H₂O molar ratio on monolithicity and physical properties of water-glass-based aerogels dried at atmospheric pressure. *J Non-Cryst Solids*, (2004), 350:224-229
- [80]: w. Trabelsi, M. Benzina, S. Bouaziz, Physico-chemical characterisation of the Douiret sand (Southern Tunisia): Valorisation for the production of Silica Gel, *Physics Procedia*, 2 (2009), 1461-1467.
- [81]: A. Gücek, S. Sener, S. Bilgen, M.A. Mazmancı. Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions *Journal of Colloid and Interface Science*, (2005)- 286, 53-60.
- [82]: d. Ghosh, K.G. Bhattacharyya (2002)- Adsorption of metylene bleu on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20, 295-300.
- [83]: Ma Y.L, Xu Zi.R , Guo T. , You P. (2004)- Adsorption of metylene bleu on Cu(II)-exchanged montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 283-28
- [85]: Nora SEDIRA, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras
- [86]: A. Dabrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. Adsorption of phenol compounds by activated carbon-a critical review. *Cemosphere* 58(8) (2005) 1049- 1070.

Références Bibliographiques

- [87]:Hijaj M, Kacim S, Alami A, El-Bouadili A, El Mountassir M(2001) chemical and mineralogical Characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue .*appl Clay Sci* 20:1-12
- [88]:L. Lian, L. Adsorption of congo red from aqueous solutions onto cabentonite. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 126-131.
- [89]: K.Ouadi, S. Rebbouh, Extraction et récupération du plomb par la silice traitée, mémoire de Master, 2016, Université de Bejaia.
- [90]:E. Augustine. O. fomaja. Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre. *Chemical Enginccring journal*. 126 (2007) 35-43
- [91]: A. S Ozcan, O. Gok, A. Ozcan. Adsorption of lead (II)ions onto 8-hydroxy quinolone – immobilized bentonite. *Journa of hazardous Materials*. 161 (2009) 499-509
- [92]: M. M. Abou-Mesalam, (2003) Sorption kinetics of copper, zinc, cadmium and nickel ions on synthesized silico-antimonate ion exchanger. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 225, 85–94.
- [93]: A.Talidi, A. Chakir, K.EL Kacemi , A.Benbrahim, A. Alaoui, C.P.Sirvent (2005)- Chromium (III) removal from aqueous solutions by adsorption onto pyrophyllite and pyrophylliteAl. *Fresenius Environmental Bulletin*, 14(11), 947-953.

Résumé :

Notre travail présente un double aspect environnemental, d'une part une valorisation des sous-produits naturels (sous-produits siliceux de kaolin de Tamazert) et d'autre part étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le gel de silice issu de ces sous-produits. Le gel de silice est utilisé dans plusieurs applications, telles qu'adsorbant de l'humidité et en tant qu'agent de traitement des effluents. Les matériaux ont été caractérisés par différentes techniques (DRX et IRTF). Les expériences se sont déroulées en mode batch. L'influence de certains paramètres sur l'adsorption du colorant sur le gel, à savoir le temps de contact adsorbant-adsorbat, le pH de la solution et la concentration initiale du BM a été déterminé. L'étude cinétique a montré que le processus d'adsorption du BM sur le gel se déroule en étape rapide. L'exploitation des isothermes d'adsorption faisant appel à différents modèles classiques a montré que l'adsorption peut être régie par les isothermes de Langmuir et de Freundlich. Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés à partir des valeurs des capacités maximales d'adsorption et des constantes d'équilibre, le gel de silice utilisé s'avère efficace dans l'élimination des colorants cationiques et pourra être un adsorbant intéressant.

Mots clés : gel de silice ; bleu de méthylène ; adsorption ; isothermes

Abstract

Our work presents a double environmental aspect, on the one hand a valorization of the natural by-products (siliceous by-products of Tamazert kaolin) and on the other hand study of the adsorption of the dye methylene blue on the gel of silica from these by-products. Silica gel is used in several applications, such as moisture adsorbent and as an effluent treatment agent. The materials have been characterized by different techniques (DRX and FTIR). The experiments took place in batch mode. the influence of certain parameters on the adsorption of the dye on the gel, namely the adsorbent-adsorbate contact time, the pH of the solution and the initial BM concentration was determined. The kinetic study showed that the BM adsorption process on the gel takes place in a fast step. The exploitation of adsorption isotherms using different classical models has shown that adsorption can be governed by the Langmuir and Freundlich isotherms. The thermodynamic parameters were determined from the values of the maximum adsorption capacities and the equilibrium constants, the silica gel used is effective in the removal of cationic dyes and may be an interesting adsorbent.

Keywords: silica gel; methylene blue; adsorption; isothermal