

Mémoire de Master

Présenté par :

- BOUKHANOUF Sara

-BENIDIR Dahia

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

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Elimination d'un colorant cationique par
adsorption sur un matériau siliceux mésoporeux

Soutenu le : 03/07/2023

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
HENACHE Zahir	Chimie	Président
IDJOUADIENE Lynda	Chimie	Examineur
INGRACHEN - BRAHMI Daouia	Chimie	Encadrante

2022-2023

Remerciements

A la fin de ce travail, nous remercions Dieu de nous avoir accordé le succès et le courage de le mener à bien

Nous adressons nos sincères remerciements à la superviseure, adressés à Madame BRAHMI Daouia, pour son encadrement et son efficacité, qui nous ont permis de présenter le mémorandum de la meilleure des manières grâce à ses précieux conseils et son soutien moral.

Nous remercions également tous les laborantines de chimie qui nous ont créé un environnement de travail idéal et tous les professeurs qui nous ont enseigné auparavant.

Nous remercions A. Sylvia, qui a prolongé un coup de main dans ce travail. Merci à tout

Dahia et Sara

Dédicaces

Je dédie mon travail à mon père, que dieu lui fasse miséricorde.

*A ma Mère « Hamdaoui fatiha » qui a toujours été à mes côtés et m'a
appris le sens de la vie, je t'aime maman*



A mon frère « Ouali » qui m'a toujours soutenu.

*A ma seconde moitié et la plus belle chose de ma vie mon fiancé
« Soufit Radouane » qui m'aide toujours et me donne la force
d'affronter la vie.*

A mes chères amies « Sara et Yasmina et Ratiba ».

A mon oncle et sa femme « Benidir Moukhtar et Biatour Souhila »

A mon oncle « Abdelhak Hamdaoui » qui était toujours avec moi.

*En fin, je remercie ma binôme « Sara Boukhanouf » qui a contribué à
la réalisation de ce modeste travail.*

Dahia

Dédicaces

« Je suis toujours là, et je le ferai un jour ».

Je remercie Dieu Tout-Puissant pour ce succès et pour m'avoir apporté ces grades.

Je dédie ce travail à la lune, ma mère « Zakia z », la lumière et la perfection de ma vie, qui a veillé, a grandi et m'a soutenu tout au long de ma vie, et à mon cher père, « Abd al-Malik », qui a travaillé dur pour moi et a planté tous ses efforts pour être quelque chose dans le futur.

À mon fiancé Mon compagnon de chemin et la lumière de ma vie « Badreddine Delfi », qui était un frère pour moi, un père et un soutien pour moi à chaque pas que j'ai fait, et pour ses parents et sa sœur.



A mes sœurs, « Sabrina, Munira, Nassima, Siham, Nawal, Khawla, et sans oublier « Hanan Al-Hanouneh », et à mes frères « Nabil, Adel, Saifeddine ».

Sans oublier ma binôme et ma sœurs « Dahia Benidir »

À mes amis « Amina I, Yasmina K, Ratiba, Sara 15, Lina, Amal et Amine Kharfi, Hanou H ».



A ma nièce « Farah »

À notre voisin « Benayach Taher »

Et tous ceux que je connais de près ou de loin et toute la famille Boukhanouf

Sara

Liste des abréviations

➤ Symboles latins

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g).

V: Volume de solution (L).

m: Masse de l'adsorbat (g).

C_0 : Concentration initiale en adsorbat on phase liquide (mg/L)

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

C_t : Concentration l'instant t (mg/l)

q_m : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)

K_L : La constante de Langmuir (L /mg)

K_T : Constante de Temkin (L/mg)

R: Facteur de séparation ou Paramètre d'équilibre

K_F : Constantes de Freundlich

k_1 : Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre

q_t : La quantité de colorant adsorbée à l'instant t (mg/g).

q_{max} : La quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g).

k_2 : La constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo- second ordre ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)

C_1 : Concentration de la solution mère (mg/l)

V_1 : Volume de la solution mère à prélever

C_2 : Concentration de la solution fille

V_2 : Volume de la solution fille

A: Absorbance de la solution

I_0 : Intensité du faisceau émergent

I: Intensité du faisceau incident

C: Concentration molaire (mol/l)

L: L'épaisseur de la cuve (cm)

ϵ : Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm).

R^2 : Coefficient de corrélation

➤ **Symboles grecs**

ΔH : Variation d'enthalpie (J/mol)

ΔG : Variation d'enthalpie libre (J/mol)

ΔS : Variation d'entropie (J. mol⁻¹. K⁻¹)

ω : Vitesse d'agitation (tr/min)

➤ **Abréviations**

BM: Bleu de méthylène.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

UV-V : Ultraviolet-Visible

pH : Potentiel Hydrogène

IRTF : Infrarouge à Transformé de Fourier

MCM-41 : Mobil Composition of Matter

SBA-15 : Santa Barbara Amorphous

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique illustrant les deux phénomènes de sorption absorption et adsorption.....	4
Figure I.2 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	5
Figure I.3 : Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure.....	7
Figure.I.4 : Structure d'un colorant mono azoïque.....	15
Figure.I.5 : Structure d'un colorant anthraquinonique.....	15
Figure.I.6 : Structure d'un colorant indigoïde	16
Figure I.7 : Structure de silices mésoporeuses de famille M41S : a) MCM-41 (hexagonale), b) MCM-48 (cubique), et c) MCM-50 (lamellaire).....	19
Figure I.8 : Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux.....	21
Figure I.9 : Schéma général du protocole de base de la synthèse de silice mésoporeuse de type MCM-41.....	23
Figure I.10 : Mécanismes de formation des matériaux mésostructurés : a) LCT et b) autoassemblage.....	25
Figure II.1 : Formule développée du Bleu de méthylène.....	30
Figure II.2 : Spectre d'absorption de Bleu de Méthylène.....	31
Figure II. 3 : Courbes d'étalonnage de BM à différents pH.....	32
Figure III.1 : pH de charge nulle (pH_{pzc}) de l'adsorbant	38
Figure III.2 : spectres de IR avant et après l'adsorption de BM sur l'adsorbant.....	39
Figure III.3 : Evolution de la quantité adsorbée de BM en fonction de temps de contact pour différentes concentration initiale de BM.....	41
Figure III.4 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale du BM.....	42
Figure III.5 : les solutions à différentes concentrations avant et après l'adsorption.....	43
Figure III.6 : Effet du pH sur l'adsorption du BM.....	43
Figure III.7 : Les solutions de l'effet de pH avant et après adsorption.....	44
Figure III.8 : Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du BM.....	45
Figure III.9 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM.....	46
Figure III.10 : Effet de la température sur la quantité de BM adsorbée à l'équilibre.....	47
Figure III.11 : Variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$	47

Figure III.12 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de pseudo premier ordre pour différentes concentrations.....	49
Figure III.13 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de pseudo second ordre pour différentes concentrations.....	50
Figure III.14 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	52
Figure III.15 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....	53
Figure III.16 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.....	54
Figure III.17 : Taux d'élimination du BM en fonction de la granulométrie du l'adsorbant.....	56

Liste des tableaux

Tableau I.1 : La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	4
Tableau .2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	14
Tableau I.3 : Norme des rejets textiles en Algérie.....	17
Tableau I.4 : Répartition des pores des matériaux poreux.....	18
Tableau I.5 : Les principaux matériaux mésoporeux.....	20
Tableau II .1: Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	29
Tableau II.2 : caractéristiques physico-chimiques du colorant bleu de Méthylène.....	30
Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant.....	37
Tableau III.2 : Evolution de pH de l'adsorbant en fonction du temps.....	39
Tableau III.3: Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.....	48
Tableau III.4 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur l'adsorbant selon le modèle pseudo-second ordre.....	51
Tableau III.5 : Les paramètres du modèle de Langmuir,	54

Sommaire

Sommaire

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

Chapitre 1 : Partie théorique

I.1 : Adsorption

I.1.1. Définition	3
I.1.2. Types d'adsorption.....	3
I.1.2.1. Adsorption physique.....	3
I.1.2.2. Adsorption chimique.....	3
I.1.3. Mécanisme d'adsorption	5
I.1.4. Isothermes d'adsorption	5
I.1.4.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	6
I.1.4.2 Modélisation de l'équation d'adsorption.....	7
I.1.4.2.1. Modèle d'adsorption de Freundlich	7
I.1.4.2.2. Modèle d'adsorption de Langmuir	7
I.1.4.2.3. Modèle d'adsorption de Temkin	9
I.1.5. Cinétique d'adsorption.....	10
I.1.5.1. Modèles basés sur la réaction	10
I.1.5.1.1. Modèle pseudo - premier ordre.....	10
I.1.5.1.2. Modèle pseudo-second ordre.....	10
I.1.5.2 Modèle basé sur la diffusion	11
I.1.5.2.1. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	11
I.1.5.2.2. Modèle de diffusion externe	11
I.1.5.3 Modèle de Boyd	12
I.1.6 Les facteurs influençant l'adsorption	12
I.1.7. Étude thermodynamique	13

I.2. Les colorants

I.2.1 Définition des colorants.....	14
I.2.2. Classification des colorants.....	14
I.2.2.1. Classification chimique.....	14
I.2.2.2. Classification tinctoriale	16

I.2.3. Toxicité des colorants.....	16
I.2.4. Les normes des rejets.....	16
I.2.5 Utilisation et application des colorants.....	17

I.3. Matériaux mésoporeux

I.3.1 Introduction	18
I.3.2. Matériaux mésoporeux	18
I.3.3. Les différents types des matériaux mésoporeux.....	19
I.3.4. Synthèse de silice mésoporeuse.....	21
I.3.5. Elaboration de silice mesoporeuse MCM-41.....	22
I.3.6. Les mécanismes de formation de MCM-41.....	24
I.3.6.1. Mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating).....	24
I.3.6.2. Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.....	24
I.3.6 Utilisation des matériaux mésoporeux.....	25

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Introduction.....	28
II.2 Matériel et produits chimiques.....	28
II.2.1. Matériel utilisé.....	28
II.2.2 Produits chimiques.....	29
II.3. Adsorbant (Bleu de Méthylène).....	29
II.3.1 Méthode de dosage (Spectrophotométrie UV-Visible).....	30
II.3.2. Courbe d'étalonnage.....	31
II.3.3. Préparation des solutions.....	32
II.3.4. Les tests d'adsorption.....	32

II.4 Adsorbant

II.4.1 Caractérisation de l'adsorbant.....	34
II.4.1.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF).....	34
II.4.1.2 Analyses physico-chimiques	34

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Caractérisation de l'adsorbant.....	37
III.1.1 Caractéristiques physico-chimiques.....	37

III.1.2. Variation du pH d'eau distillée en contact avec le matériau adsorbant utilisé.....	38
III.1.3. Analyse par spectrophotométrie IR.....	39
III.2 Effet de différents paramètres sur l'adsorption.....	40
III.2.1 Influence du temps de contact et de la concentration sur la capacité d'adsorption	40
III.2.2 Effet du pH.....	43
III.2.3 Effet de la quantité d'adsorbant.....	44
III.2.4 Effet de la vitesse d'agitation.....	45
III.2.5 Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques	46
III.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	48
III.3.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren).....	49
III.3.2. Modèle du pseudo-second ordre.....	49
III.4 Etude d'isotherme d'adsorption.....	51
III.4.1. Modèle de Freundlich.....	52
III.4.2. Modèle de Langmuir.....	52
III.4.3. Modèle de Temkin.....	53
III.5. Influence de la granulométrie.....	55
Conclusion	57

Références bibliographiques

Résumé

Introduction générale

L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau [1].

Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées telles que l'échange ionique, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, la précipitation et la co-précipitation, les procédés membranaires, etc. Néanmoins, la plupart de ces techniques présentent un coût d'exploitation élevé et, dans certains cas, sont limitées en termes de rendement d'élimination des métaux. L'adsorption par les charbons actifs commerciaux est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées par les colorants textiles. Cependant, ces adsorbants sont relativement coûteux, par conséquent, peu accessibles à grande échelle [2].

Le développement de nouveaux adsorbants avec des capacités d'adsorption élevées est très important pour l'élimination des polluants organiques de l'environnement. Parmi les matériaux les plus utilisés pour l'élimination ou la dégradation des polluants organiques on trouve les matériaux mésoporeux, ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption et une importante surface spécifique [3]. Au cours de ces dernières années, des matériaux de silice mésoporeuse tels que le MCM-41, MCM-48 (Mobil Composition of Matter), SBA-15 (Santa Barbara Amorphous), ont été développés en tant que classe de matériaux d'adsorbants nanotechnologiques [4].

Dans le présent travail, le potentiel d'adsorption du MCM-41 élaboré à partir d'un sable Algérien a été étudié pour l'élimination du colorant textile Bleu de Méthylène (BM) des solutions aqueuses. L'effet des différents paramètres tels que le pH, le temps de contact, la dose d'adsorbant, la concentration initiale et la température ont été évalués dans cette étude. L'étude cinétique, l'étude thermodynamique et les isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich et Temkin) avant et après la modification ont été faites.

Le travail présenté dans ce mémoire comporte trois chapitres :

- Chapitre I : sera consacré à une étude bibliographique sur les phénomènes d'adsorption et sur les matériaux mésoporeux.

- Chapitre II : présente le matériel et méthodes de caractérisation, on y décrit l'appareillage, les produits utilisés ainsi que le protocole expérimental.
- Chapitre III : présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus au cours de notre étude ainsi que quelques perspectives sont présentées.

I.1 : Adsorption

I.1.1. Définition

L'adsorption est un phénomène dont les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé Adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance pour séparer les polluants qu'ils existent à la phase liquide (des substances organiques et inorganiques) et le faire déplacer à la phase solide. Le terme a été utilisé pour la première fois par kayser en 1881 [5,6].

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbants) de fixer sur leur surface certains gaz, liquide, solide (adsorbats). Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faible et réversible.

I.1.2. Types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption

I.1.2.1. Adsorption physique

C'est un phénomène qui peut revenir à l'état initial (renversement). Il fonctionne à des températures plus basses, et résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les particules solides et les particules adsorbées [7].

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide tel que [7]:

- Les liaisons hydrogènes ;
- Les interactions entre dipôles ;
- Les interactions d'attraction ou de répulsion entre espèces chargées ;
- Les interactions de type Van Der Waals.

I.1.2.2. Adsorption chimique

C'est un phénomène chimique qui ne peut pas être ramené à l'état initial, en raison des changements qui se produisent dans la substance, de sorte qu'il y a une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. La figure I.1 illustre la différence entre adsorption et absorption :

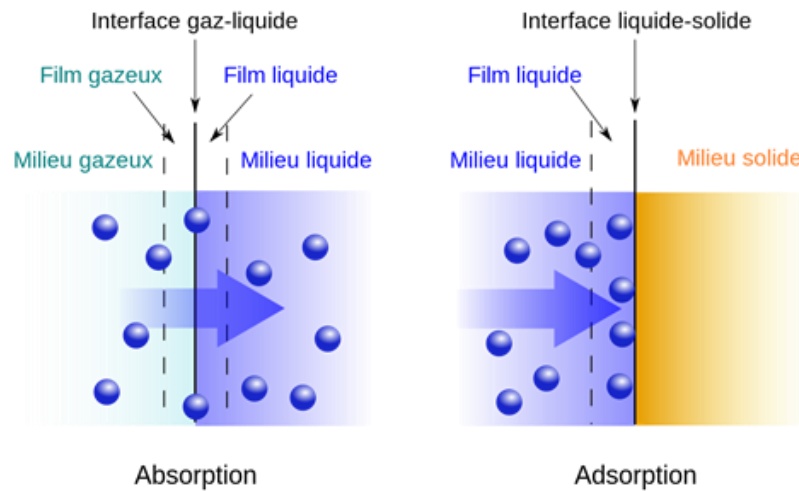


Figure I.1 : Représentation schématique illustrant les deux phénomènes de sorption : absorption et adsorption [8].

Dans le tableau I.1, nous représentons quelques différences entre adsorption physique et adsorption chimique :

Tableau I.1: La différence entre l’adsorption physique et l’adsorption chimique [9].

	Adsorption physique	Adsorption chimique
Nature des interactions	Liaisons faible (force de van der waals)	Liaisons fortes (force ionique)
Chaleur d’adsorption	< 40(KJ/mol)	>40(KJ/mol)
Désorption	Facile	Difficile
Caractéristique du phénomène	Non spécifique	Spécifique
La vitesse d’adsorption	Rapide	Lente
Prise de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouche
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
Température du processus	Favorisée par un abaissement de température	Favorisée par enlèvement de température

I.1.3. Mécanisme d'adsorption

Lors de l'adsorption des espèces sur les solides, la substance (liquide) est transportée vers les sites actifs de l'adsorbant, et elle se déroule en 3 étapes élémentaires comme représenté dans la figure I.2 :

1-L'adsorbat liquide est dispersé près de la surface de l'adsorbant.

2-Transfert de matériau macroporeux interne : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface des particules à l'intérieur des particules.

3- Diffusion au sein des particules pour que les petites substances se déplacent (diffusion dans micropores) [10].

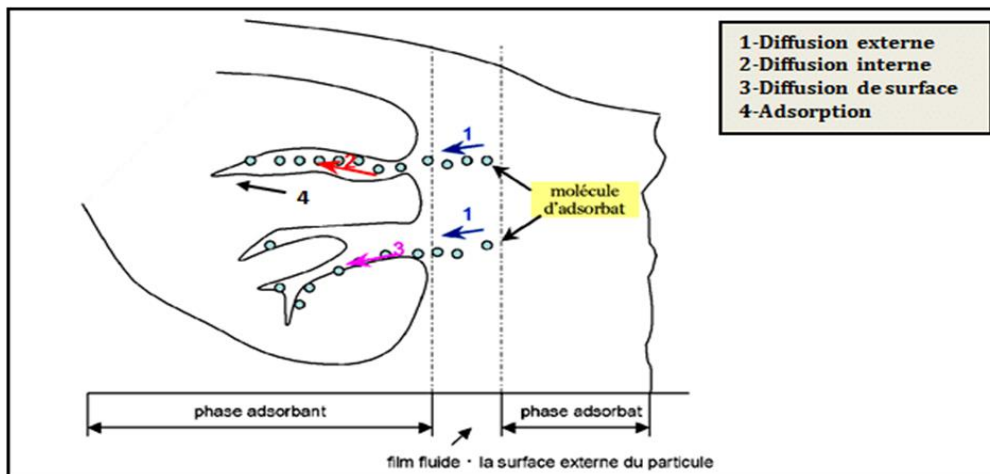


Figure I.2 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [11].

I.1.4. Isothermes d'adsorption

Pour réaliser des procédés de traitement par adsorption, il est nécessaire d'étudier l'éventuelle capacité d'adsorption des adsorbants.

La capacité d'adsorption q_e est la quantité de polluant adsorbé à l'équilibre par unité de masse (g) et la concentration en polluant restant C dans la phase aqueuse [12].

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

Avec: q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g)

V: Volume de solution(l).

m: Masse de l'adsorbant(g).

C_0 : Concentration initiale d'adsorbant en phase liquide (mg/L).

C_e : Concentration d'adsorbant à l'équilibre en phase liquide (mg/L).

I.1.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les Classification des isothermes d'adsorption en quatre types [13 ,14] :

➤ **Classe L**

La descente rapide signifie que la concentration du soluté augmente, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption, ce qui explique l'importance de ce phénomène pour expliquer l'adsorption à faible concentration (présence de particules denses).

➤ **Classe S**

A température constante et à faibles concentrations, on remarque une concavité croissante, ce qui explique l'attraction des molécules entre elles par les forces de van der Waals.

➤ **Classe H**

La courbe est presque verticale dans la première partie (température constante) passant par l'origine, ce qui indique que la quantité d'adsorption est à concentration nulle dans le soluté (les interactions entre les molécules d'adsorbant et la surface du solide sont très fortes).

➤ **Classe C**

Une courbe verticale passant presque par l'origine qui indique l'isotropie entre la solution et le substrat.

Les différents types d'adsorption ci-dessus sont illustrés dans la figure I.3 :

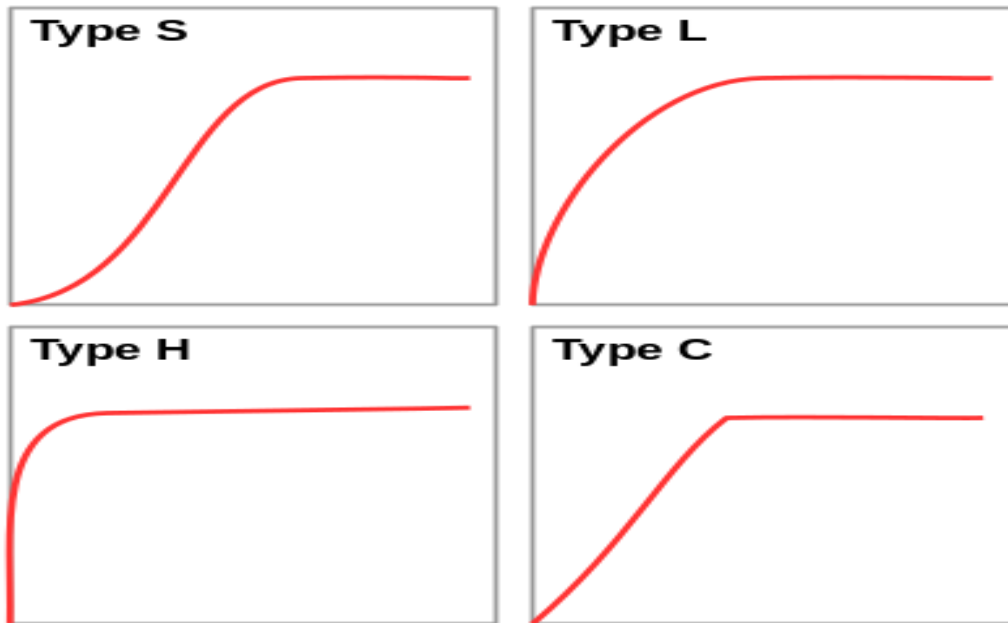


Figure I.3 : Classification des isothermes d'équilibre d'adoption selon leur allure [15].

I.1.4.2 Modélisation de l'équation d'adsorption

I.1.4.2.1. Modèle d'adsorption de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Ce modèle sous forme linéaire est représenté par l'équation (I.2) suivante [12] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.2})$$

- $1/n = 1$: l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$: l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$: l'isotherme est concave de type L.
- $1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H [7].

I.1.4.2.2. Modèle d'adsorption de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes [17] :

- Chaque molécule adsorbée sur des sites actifs localisés ;
- L'énergie de tous les sites d'adsorption est équivalente ;
- L'adsorption est limitée à monocouche ;
- Il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées ;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption)

L'équation de Langmuir s'exprime comme suit [18] :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.3})$$

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

q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une monocouche moléculaire ;

C_e : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre ;

X : Quantité de soluté adsorbée (mg) ;

m : Masse de l'adsorbat (g).

Dans le cas d'une faible adsorption, $K_L C_e$ tend vers 0 car il est très inférieur à 1, donc peut être négligé [6].

$$q_e = q_m K_L C_e \quad (\text{I.4})$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, $K_L C_e \gg 1$.

$$q_e = q_m \quad (\text{I.5})$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L C_e q_m} \quad (\text{I.6})$$

On multiplie l'équation (I.6) par C_e , on obtient l'équation (I.7) [10] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{I.7})$$

La caractéristique de l'isotherme de Langmuir est appelée facteur de séparation ou le paramètre d'équilibre (R_L) définie par Webber et Chakraborty en 1974, R_L est sans dimensions et est représenté par l'équation 1.8 [6] :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (\text{I.8})$$

R_L : appelée facteur de séparation ou le paramètre d'équilibre

K_L : La constant de Languir (L/mg)

C_0 : Concentration initial en adsorbat on phase liquide (mg/L)

Selon la valeur de ce dernier, l'équilibre est dit :

- Favorable : $0 < R_L < 1$;
- Défavorable : $R_L > 1$;
- Linéaire: $R_L = 1$;
- Irréversible: $R_L = 0$.

I.1.4.2.3. Modèle d'adsorption de Temkin

Cela a été fait en 1940, pour décrire l'adsorption d'hydrogène sur des électrodes de platine qui est considérée comme un système chimisorbant, en tenant compte du fait que la chaleur d'adsorption pour toutes les molécules de la couche coiffée diminue linéairement avec le coiffage en raison des interactions décroissantes.

L'isotherme de Temkin est généralement présentée par l'équation (I.9) ci-dessous [18] :

Forme non linéaire
$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (\text{I.9})$$

Forme linéaire
$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{I.10})$$

Avec :
$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (\text{I.11})$$

R : La constante des gaz parfaits (8.31 J/mol K);

T : La température absolue (°K);

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/g);

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption;

b : Variation de l'énergie d'adsorption (J/mol).

I.1.5. Cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques d'adsorption sont de deux types, basés sur l'interaction et sur la diffusion, et l'étude cinétique est importante pour déterminer la qualité du processus de contrôle de l'adsorption en plus de clarifier la séquence de l'interaction du système d'adsorption [19].

I.1.5.1. Modèles basés sur la réaction

I.1.5.1.1. Modèle pseudo - premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre est donné par la relation suivante [20]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.12})$$

Où : q_e : Quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g)

q_t : Quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à l'instant t (mg/g) ;

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

t : Temps du processus d'adsorption.

L'intégration de l'équation (I.12) pour les conditions aux limites t est de 0 à q_t donné

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.13})$$

I.1.5.1.2. Modèle pseudo-second ordre

Il est donné par la relation dans l'équation (I.14) ci-dessous [21 .22]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.14})$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g);

t : Temps de contact (min);

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-deuxième ordre ($\text{min}^{-1} \text{ g mg}^{-1}$).

I.1.5.2 Modèle basé sur la diffusion

I.1.5.2.1. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle a été proposé par Weber et Morris 1968. Cela est dû à l'incapacité des modèles précédents à décrire les mécanismes de diffusion au sein des particules. Il est un modèle théorique basé sur la diffusion intraparticulaire qui est une étape importante pour le taux dans de nombreux processus d'adsorption, en particulier dans un réacteur agité fermé de diffusion intra-particule [23]:

$$q_t = K_i t^{0.5} + c \quad (\text{I.15})$$

K_i : Constante de vitesse de diffusion intra particulaire

C : Paramètre de l'équation de Weber et Morris

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g);

t : Temps de contact (min);

Le modèle de diffusion intra-particulaire est vérifié lorsque le tracé de q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne une relation linéaire, avec une pente égale à K_i et une ordonnée à l'origine égale à C . Si cette droite passe par l'origine, cette étape est dite limitante.

I.1.5.2.2. Modèle de diffusion externe

La modélisation du transfert d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide, pour exprimer la diffusion externe, est souvent donnée par l'expression [24].

$$\ln \frac{C_t}{C_e} = -K_f \frac{A}{V} \cdot t \quad (\text{I.16})$$

Avec :

K_f : Coefficient de distribution externe (cm/s).

$\frac{A}{V}$: Le rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbat et le volume total de la solution (cm^{-1}).

Le tracé de $\ln \frac{C_t}{C_e}$ en fonction du temps de réaction t devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction.

I.1.5.3 Modèle de Boyd

Boyd a proposé un modèle basé sur la supposition que la diffusion intra particulaire est la seule étape limitante contrôlant le processus [25]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B_t) \quad (I.17)$$

Avec : $B_t = -0.4977 - \ln(1 - F)$ Ou $F = \frac{q_t}{q_e}$

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g);

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

B_t : fonction mathématique de F .

I.1.6 Les facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [26]:

I.1.6.1 Le pH

Le pH affecte significativement les propriétés d'adsorption dans la plupart des cas, l'adsorption est à sa valeur maximale au point isoélectrique puisque les liaisons avec l'eau y sont minimums [26].

I.1.6.2. La température

L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid, son taux est fonction du type Arrhenius. D'autre part, la chimisorption est endothermique, donc les résultats sont meilleurs à une température plus élevée [6].

I.1.6.3. La concentration

Plus la concentration de l'adsorbat est élevée, plus la capacité d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant est importante [7].

I.1.6.4. La vitesse d'agitation

L'agitation est considérée comme un coefficient d'adsorption, important permet l'homogénéité de la solution et la répartition de l'adsorbat à la surface du matériau adsorbant, et aussi fonctionne pour répartir la température uniformément dans tout le bécher [18].

I.1.7. Étude thermodynamique

La variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), de l'entropie (ΔS°) et de l'enthalpie (ΔH°) est un paramètre thermodynamique standard qui fournit en fonction de la nature et des conditions d'adsorption, une indication de la faisabilité de l'adsorption dépendant de la température. L'énergie cinétique d'un soluté dans une solution est directement liée à la température. Avec l'augmentation de la température, l'augmentation simultanée de la vitesse de diffusion de l'adsorbat a également été observée [6].

ΔG° à chaque température peut être déterminé à l'aide de la formule donnée :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{I.18})$$

ΔG° : Energie libre de Gibbs (J/mol);

K_d : Constante d'équilibre thermodynamique sans dimension ;

R : Constante universelle des gaz parfaits (J/mol K);

T : La température absolue (K).

La constante K_d peut être calculée :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{I.19})$$

En outre, la valeur de ΔG° pour chaque température est donnée par la formule suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{I.20})$$

- ΔH° : l'enthalpie standard (J/mol);
- ΔS° : l'entropie standard (J/molK).

De même, la constante d'équilibre thermodynamique, l'entropie et l'enthalpie peuvent être également liés sous la forme :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.21})$$

Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie ont été obtenues à partir du tracé linéaire de la variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$; $-\Delta H^\circ/R$ et $\Delta S^\circ/R$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine.

I.2. Les colorants

I.2.1 Définition des colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et la capacité d'être fixée sur un support. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses [9].

Un colorant possède des groupements qui lui confère la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [16].

Tableau I.2 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [27].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamine (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

I.2.2. Classification des colorants

Pour classer les colorant, nous appuyons sur deux méthodes principales, qui sont la classification chimique et classification tinctoriale (ou les méthodes de leur application sur différents substrats):

I.2.2.1. Classification chimique

a. Colorants azoïques

- Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques...etc;
- Toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques ;

- Constituent 50 % de la production mondiale des colorants ;
- Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, ...etc [28].

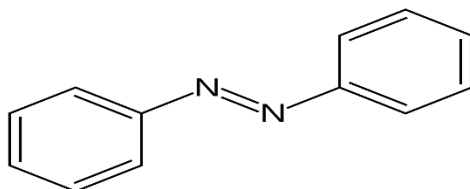


Figure.I.4 : Structure d'un colorant mono azoïque [29].

b. Colorants anthraquinoniques

- Les plus importants après les colorants azoïques ;
- Forme générale dérivée de l'anthracène ;
- Leur chromophore est un noyau qu'ionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino;
- Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge ;
- Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise [28].

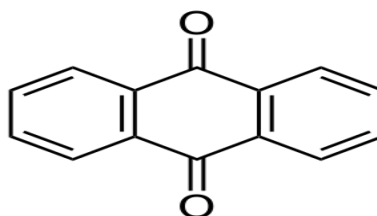


Figure.I.5 : Structure d'un colorant anthraquinonique [30].

c. Colorants indigoïdes

- Forme générale dérivée de l'indigo ;
- Résistance remarquable aux traitements de lavage ;
- Faible solidité à la lumière [31].

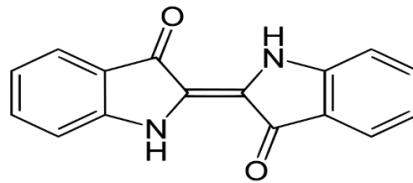


Figure.I.6 : Structure d'un colorant indigoïde [32].

I.2.2.2. Classification tinctoriale

a) Colorants basiques ou cationiques

- Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques);
- Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres;
- Faible résistance à la lumière [31].

b) Colorants de cuve

- Insolubles dans l'eau;
- Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation [31].

I.2.3. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagène et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques, ainsi que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, à l'exception de ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont mutagènes et cancérigènes [8].

I.2.4. Les normes des rejets

Les normes de rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque polluant, ainsi qu'une valeur maximale cumulant l'ensemble des concentrations des polluants présents. Ces valeurs sont établies dans le but de protéger les milieux contre les rejets chargés en différents types de polluants avec des concentrations très élevées qui peuvent avoir des effets très néfastes sur l'équilibre des milieux récepteur.

Tableau I.3: Norme des rejets textiles en Algérie.

Paramètres	Unité	Valeur limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO ₃	mg/L	150	200
DCO	≠	250	300
Matière décantable	≠	0.4	0.5
Matière non dissoute	≠	30	40
Oxydabilité	≠	100	120
Permanganate	≠	20	25

I.2.5 Utilisation et application des colorants

Avec le développement de l'industrie, le colorant est le domaine des chimistes pour gagner de l'argent, les colorants ont une grande application dans l'industrie manufacturière :

- Produits de beauté -vêtements (coton, cuir);
- Nourriture en général ;
- Peindre les toits ;
- Pharmaceutique (Alcool...);
- Plastique -impression.

I.3. Matériaux mésoporeux

I.3.1 Introduction

Depuis le passage du temps, on remarque l'effet de la nature sur la structure poreuse des pierres, ce qui donne une forme différente dans lequel les normes applicables aux matériaux poreux (taille des pores) ont été classées par l'Union Internationale de Chimie en 1972 comme suit [33]:

Tableau I.4: Répartition des pores des matériaux poreux [33].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)
Micropores	< 2	0 .2 - 0 .6	400 – 900
Mésopores	2-50	0.02 - 0 .1	>1000
Macropores	>50	0.2 - 0.8	0.5 – 2

I.3.2. Matériaux mésoporeux

Bien que les zéolithes basiques aient été utilisées dans une large gamme de réactions, dans certains cas, leur utilisation est limitée en raison des petites ouvertures de pores, qui empêchent les macromolécules d'atteindre les sites actifs situés dans les cages de zéolithe. L'utilisation de supports mésoporeux peut offrir la possibilité d'éviter les problèmes de diffusion.

Une nouvelle famille de silicates et d'aluminosilicates a été découverte, appelée M41S. Elle comprend notamment la phase hexagonale MCM-41 (MCM pour « Mobil Composition Of Matter »), la phase cubique MCM-48 et la phase lamellaire MCM-50. En 1994 (figure I.7), le groupe de Stucky a été le pionnier d'une nouvelle approche de la synthèse de matériaux amorphes mésoporeux ordonnés de Santa Barbara, appelée la série SBA-n. Ces matériaux ont reçu une attention considérable [34].

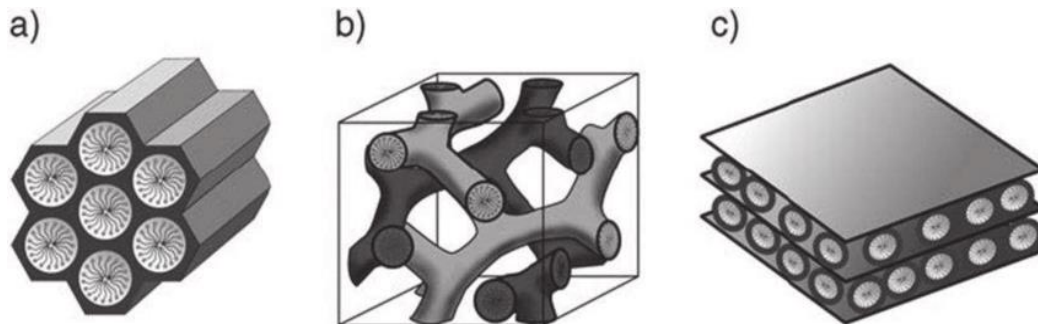


Figure I.7 : Structure de silices mésoporeuses de famille M41S : **a)** MCM-41 (hexagonale), **b)** MCM-48 (cubique), et **c)** MCM-50 (lamellaire) [35].

I.3.3. Les différents types des matériaux mésoporeux

Les silicates mésoporeux et les symétries correspondantes sont récapitulés dans le tableau I.5 ci-dessous.

Tableau I.5 : Les principaux matériaux mésoporeux [36].

Code	Dimensionnalité, ordre et groupe spatial	Type de surfactant	Milieu	Diamètre des pores (nm)
MCM-41	2D hexagonal (P6mm)	Cationique	Basique	3.70
MCM-48	Cubique (Ia3d)	Cationique	Basique	3.49
MCM-50				
FSM-16	2D hexagonal (P6mm)	Cationique	Basique	2,8
MCU	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	3,1- 5,8
MCU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	3,2
SBA-1	cubique (Pm3n)	Cat/anionique	Acide	2
SBA-2	3D hexagonal (P63/mmc)	Gemini	Acide	2,22
SBA-3	2D hexagonal (P6mm)	Cat/anionique	Acide	2,77
SBA-8	2D Rectangulaire (cmm)	Bolaform	Acide	1.87
SBA-11	cubique(Pm3m)	Copolymère	Acide	2,5
SBA-12	3D hexagonal (P63/mmc)	Neutre	Acide	3.10
SBA-14	Cubique (Pm3n)	Neutre	Acide	2.40
SBA-15	2D hexagonal (P6mm)	Copolymère	Acide	7,8
SBA-16	cubique (Im3m)	Copolymère	Acide	5,4
HMS	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	2,8
HMM	3D hexagonal (P63/mmc)	Cationique	Basique	2,7
KIT-1	Hexagonal (désordonné)	Neutre	Basique	3.52

I.3.4. Synthèse de silice mésoporeuse

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés [37] :

- Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, nonionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau.
- Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS ...).
- Un solvant (eau, éthanol...).
- Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

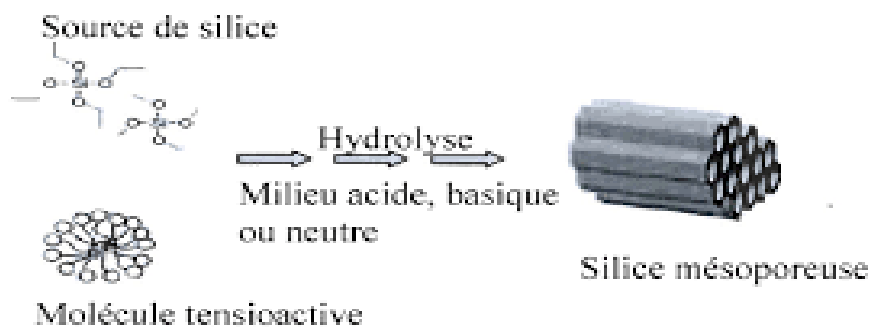


Figure I.8: Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux [37].

La formation de matériaux mésoporeux peut s'expliquer de la manière suivante : les tensioactifs comprennent des têtes hautement hydrophiles qui sont chargées positivement, négativement ou neutre, et longues chaînes hydrophobes. Lorsque des solutions contenant des molécules de surfactant sont mélangées à des sources de la silice, trois types d'interactions se produisent : organique-inorganique, organique-organique, inorganique-inorganique. Pour minimiser l'énergie libre du système, on observe [37] :

- Formation d'une interface organique-inorganique (échange d'ions) ;
- L'organisation des micelles organiques entre elles pour former une structure cubique, hexagonale ou en couches ;
- Condensation de la phase inorganique.

I.3.5. Elaboration de silice mesoporeuse MCM-41

Le principe de synthèse de MCM-41 est basé sur l'auto-assemblage coopératif d'un précurseur de silice inorganique avec un tensioactif cationique (bromure de cetyltriméthylammonium ; CTAB) qui est l'agent de structuration selon le procédé dit (sol-gel). L'hydrolyse du précurseur de silice est catalysée en milieu basique.

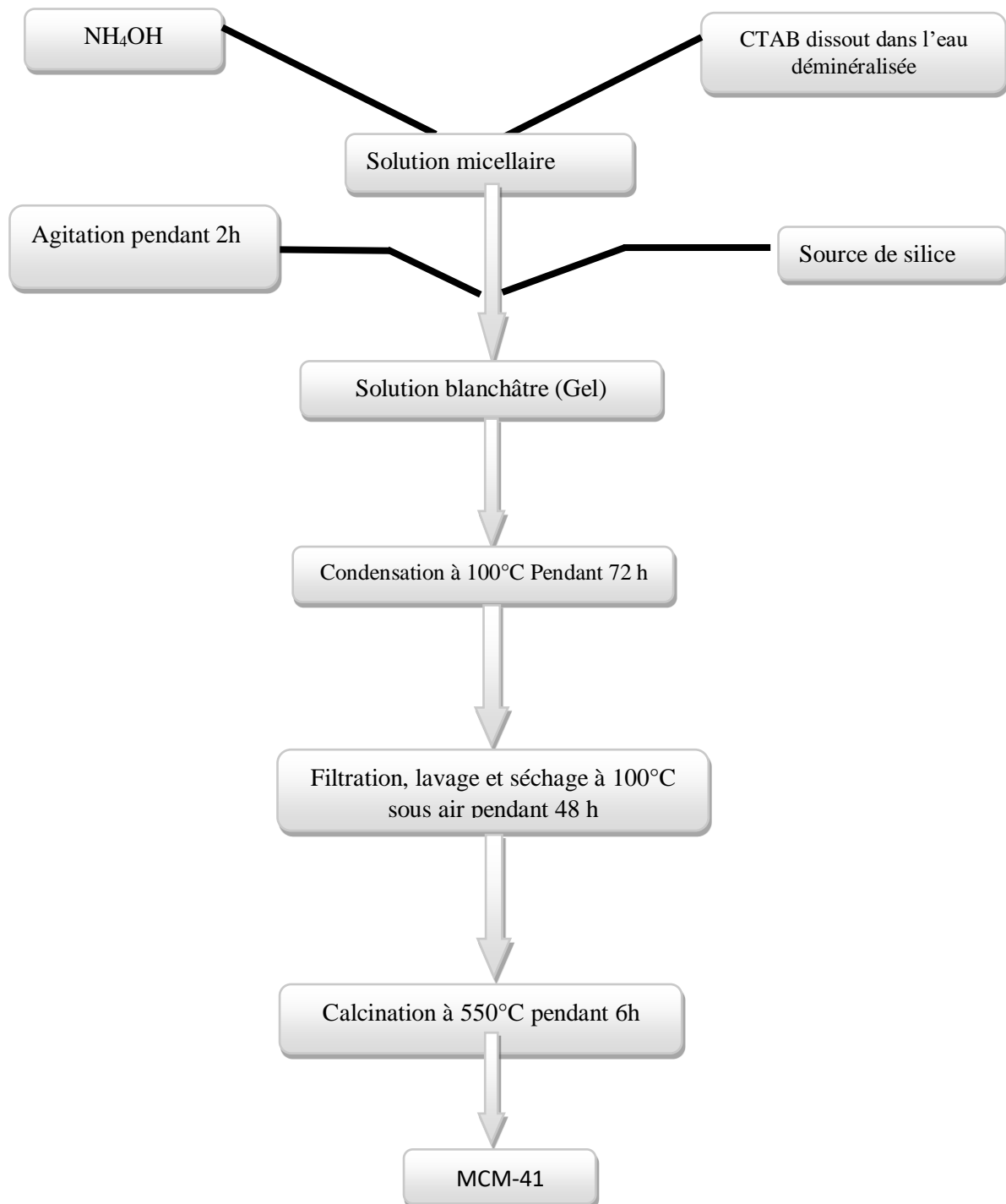


Figure I.9 : Schéma général du protocole de base de la synthèse de silice mésoporeuse de type MCM-41.

I.3.6. Les mécanismes de formation de MCM-41**I.3.6.1. Mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating)**

Proposés par Mobil Oil Company (LCT), ils sont constitués de molécules sphériques de tensioactif et de micelles cylindriques autour desquelles se condensent des molécules de silice. Ce mécanisme consiste à s'exposer à de fortes concentrations de tensioactifs. Dans ce cas, le tensioactif agit comme un gabarit moléculaire, en plus de la présence de tout précurseur de silicium figure (I.10.a) [38].

I.3.6.2. Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

Le mécanisme a été utilisé par Attard et al, 1995[46], pour préparer de la silice de structure moyenne à partir de tensioactifs dans l'eau selon le procédé sol-gel consistant en la polymérisation de précurseurs inorganiques (les cristaux liquides sont utilisés directement comme empreinte digitale).

La polymérisation in-micellaire est la première étape de ce mécanisme (phase cristal liquide hexagonale), l'interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur inorganique se fait par électrostatique ou hydrogène (polymérise autour des cylindres du tensioactif) et à travers cette étape un intermédiaire hybride la phase se forme.

Le deuxième mécanisme est l'auto-association de molécules de tensioactifs et de précurseurs de silice un traitement hydrothermal est ensuite effectué afin de compléter le processus d'organisation et de densification de la matrice pour former des phases hexagonales, cubiques ou en plaquettes (I.10.b) [7,40].

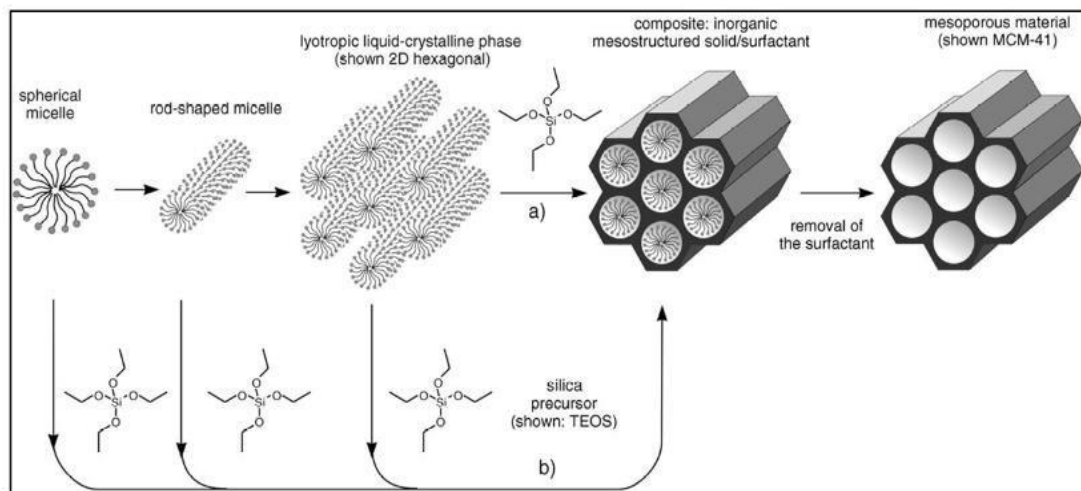


Figure I.10 : Mécanismes de formation des matériaux mésostructurés :

a) LC et b) auto assemblage. [39].

I.3.6 Utilisation des matériaux mésoporeux

On peut lister quelques domaines d'application des matériaux mésoporeux :

- L'oxydation catalytique.
- Catalyse acide.
- Catalyse basique.
- Support catalytique
- Adsorption.

D'après nos recherches bibliographiques, nous avons remarqué que les matériaux mésoporeux ont été très utilisés dans le domaine de traitement des eaux usées par le procédé d'adsorption, notamment :

Yanan Li, et al (2020) [3] ont préparé une Silice Mésoporeuse Magnétique (SMM) à partir des enveloppes de riz pour éliminer l'AFB1 (une aflatoxine présente dans les produits pétroliers comestibles) par adsorption. Les conditions optimales pour la préparation du SMM étaient un pH de 11,0 et une température de 80°C pendant 24 heures. La caractérisation BET montre que le SMM présentait des canaux uniformes ordonnés avec une surface spécifique

de 730,98 m²/g et un diamètre de pore de 2,43 nm. Les conditions optimales d'adsorption étaient de 2 h à 20°C. Pour l'AFB1 avec une concentration initiale de 0,2 µg/mL, la capacité d'adsorption du SMM était de 171,98 µg/g et le taux d'adsorption était de 94,59 %. L'isotherme d'adsorption est bien adaptée au modèle de Langmuir, ce qui suggère une adsorption en monocouche, avec une capacité d'adsorption de 1118.69 µg/g. La cinétique d'adsorption de AFB1 suit un modèle de pseudo-second ordre. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption SMM est spontanée et exothermique. Tout cela indique que le SMM est un matériau prometteur pour l'élimination de l'AFB1 dans les systèmes pétroliers.

Rana J. Kadhim, et al, (2021) [48] ont utilisé une silice mésoporeuse modifiée (MCM-41 modifiée) pour l'élimination des colorants des eaux usées du tannage de cuir et du textile. Ils ont trouvé que le MCM-41 modifié a un grand potentiel s'il est utilisé pour la séparation des colorants dans les eaux usées.

Farzad Javaheri, et al (2019) [49], ont étudié l'élimination de cadmium (Cd²⁺) d'une solution aqueuse par adsorption sur une silice mésoporeuse multifonctionnelle. Des microsphères Fe₃O₄-SiO₂-m-SiO₂-NH₂ ont été préparées avec succès par un procédé facile en deux étapes : en recouvrant les noyaux magnétiques tels que synthétisés d'une coquille de silice suivi d'une augmentation de la porosité de la structure en utilisant un tensioactif cationique comme agent directeur de la structure. Cette nouvelle approche permet d'obtenir des microsphères multifonctionnelles ayant une surface spécifique très élevée de 637.38 m² g⁻¹. Les données cinétiques sont en accord avec le modèle du pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant synthétisé était d'environ 884,9 mg g⁻¹. Les microsphères synthétisées ont été recyclées en utilisant l'acide HCl et le taux d'élimination du cadmium était supérieur à 92 % après 6 cycles. Ce qui confirme la stabilité chimique et la réutilisation des particules synthétisées.

M. A. Amani et al (2017) [4], ont étudié l'élimination du pesticide diazinon des solutions aqueuses par adsorption sur une silice mésoporeuse ordonnée (MCM-41) et une silice mésoporeuse ordonnée modifiée par le méthacrylate de propyle (MPS-MCM-41), préparées par le procédé sol-gel. L'effet du pH, du temps de contact, de la dose d'adsorbant, de la concentration initiale et de la température a été étudié. Les résultats ont montré que les capacités maximales d'adsorption sont de 142 et 254 mg. g⁻¹ pour le MCM-41 et le MPS-MCM-41,

respectivement, à la concentration initiale de 50 mg. L⁻¹ à la température de 298 K et à la dose d'adsorbant de 0,1 g. L. Le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir sont plus compatibles pour décrire l'isotherme d'adsorption sur le MCM-41 et le MPS-MCM-41, respectivement. L'étude thermodynamique a indiqué que le processus d'adsorption du diazinon sur le MCM-41 et le MPS-MCM-41 est de nature exothermique et spontanée. En résumé, les matériaux de type MCM-41 peuvent être utilisés comme adsorbants efficaces pour l'élimination des Pesticides organophosphorés des solutions aqueuses.

II.1. Introduction

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de l'élimination d'un colorant textile par adsorption sur un matériau mésoporeux élaboré à partir d'un sable Algérien. Dans ce chapitre les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés sont illustrés. Nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption en étudiant les effets de certains paramètres pour mieux appréhender les interactions adsorbat-adsorbant.

II.2 Matériel et produits chimiques

II.2.1. Matériel utilisé

➤ pH-mètre

La mesure du pH et la lecture de la température des solutions aqueuses de bleu de méthylène, a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque BOECO BT-675 muni d'une électrode combinée, l'une en verre pour mesurer le pH et l'autre en acier pour la lecture de température.

➤ Conductimètre

La conductivité de l'eau distillé a été mesurée avec un conductimètre à affichage numérique de marque HANNA HI 2315.

➤ Plaque chauffante à agitateur magnétique

La température et la vitesse d'agitation ont été contrôlées à l'aide d'une plaque chauffante de marque SI Analytics.

➤ Balance analytique

Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque KERN de capacité 220g, de précision égale à $\pm 0.0001g$.

➤ Centrifugeuse

La séparation du mélange (solution de BM - adsorbant) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich Zentrifugen EBA 20 dont la vitesse de centrifugation a été fixée à 6000 trs /min pendant 5 minutes.

➤ Le spectrophotomètre (UV-Visible)

Les absorbances des solutions de colorant Bleu de Méthylène ont été mesurée par un spectrophotomètre UV-Vis à faisceau unique de marque UV mini-1240 équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de la transmittance T.

II.2.2 Produits chimiques

Nous donnons dans le tableau II.1 quelques caractéristiques des produits chimiques utilisés :

Tableau II .1: Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Produit chimique	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40	99%	Biochem Chemopharma
Chlorure de Sodium	NaCl	58.44	99.5%	Sigma-Aldrich
Chlorure d'hydrogène	HCl	36.46	36.5-38 %	Sigma-Aldrich

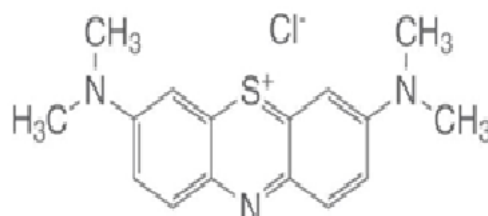
II.3. Adsorbat (Bleu de Méthylène)

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique de synthèse, il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. C'est un colorant bleu foncé utilisé notamment en médecine (colorant histologique, antiseptique, un antirhumatismal, il accélère la réduction des méthémoglobines). Il teint également le collagène des tissus en bleu et tache la peau durant plusieurs semaines (tampon d'encre sur la viande). Le bleu de méthylène peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux, son inhalation peut donner lieu a des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes.

Les caractéristiques physico-chimiques et la formule développée de bleu de méthylène, sont données dans le tableau (II.2) et la figure II.1 ci-dessous

Tableau II.2 : caractéristiques physico-chimiques du colorant bleu de Méthylène

Nomenclature commune	Bleu de méthylène.
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S.
Famille	Basique, cationique
Masse molaire	319,852 g/mol.
La longueur d'onde max	663 nm
Dimensions (A°)	15 (diamètre).
T° de fusion	T ≈ 180 °C.

**Figure II. 1**: Formule développée du Bleu de Méthylène

II.3.1 Méthode de dosage (Spectrophotométrie UV-Visible)

La spectrophotométrie UV-Visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'ondes allant de 200 à 800 nm.

Il existe une relation linéaire entre la concentration de l'adsorbat et l'absorbance, elle s'exprime par l'équation de Beer-Lambert [16] :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C = -\log T \quad (\text{II.1})$$

- ε : Est le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition donnée (L/mol.cm) ;
- C : La concentration (mol/l) ;
- I: Intensité transmise de faisceau traversant l'échantillon ;
- I₀: Intensité du faisceau incident ;

- l : Longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (largeur de la cuve ou cellule en cm) ;
- T : Transmittance.

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{\max} correspondant au maximum d'absorption du colorant. λ_{\max} est déterminé après balayage d'une longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution de colorant. Nous donnons sur la figure II.2 le spectre visible de Bleu de Méthylène. Il ressort de cette figure que la longueur d'onde maximale λ_{\max} est de 663 nm. La concentration résiduelle en colorant est obtenue après établissement d'une courbe d'étalonnage.

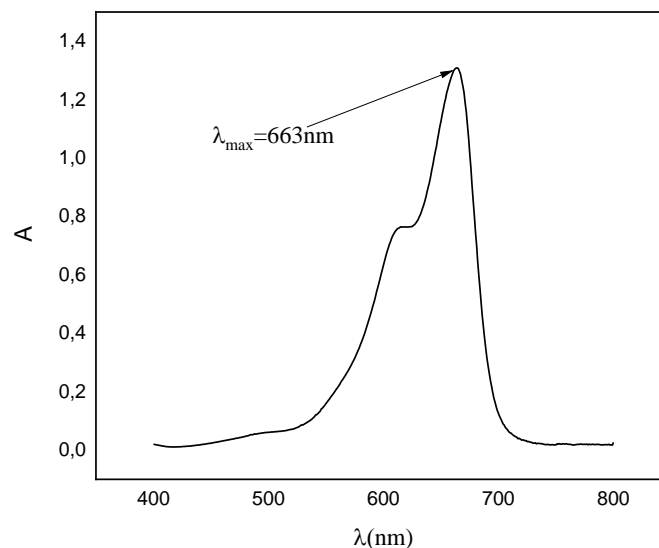


Figure II.2 : Spectre d'absorption de Bleu de Méthylène.

II.3.2. Courbe d'étalonnage

Les solutions étalons de concentration variant de 1 à 6 mg/L ont été préparées à différents pH, par dilution d'une solution mère de concentration 1g/l qui donne 100mg/L et analysés à la longueur d'onde ($\lambda_{\max}=663$ nm) correspondant au maximum d'absorption du bleu méthylène. La figure (II.3) représente les courbes d'étalonnage correspondant à différents pH :

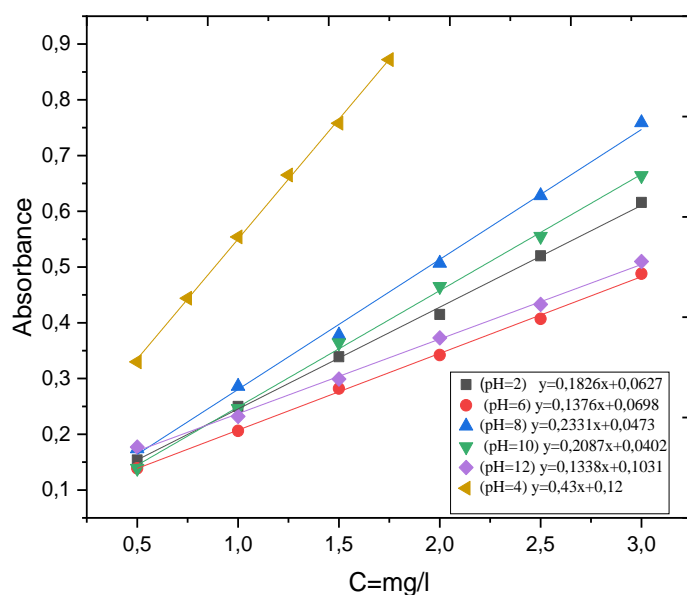


Figure II. 3 : Courbes d'étalonnage de BM à différents pH.

II.3.3. Préparation des solutions

Une solution mère de concentration égale à 1g/l, a été préparée en faisant dissoudre 1g du bleu méthylène dans un litre d'eau distillée. Le pH est ajusté à l'aide des solutions de NaOH ou HCl, de concentrations égales à 0,1N. Ensuite, des solutions de concentrations plus faibles (10, 20, 40, 60 et 80,100 mg/l) ont été préparées par dilution de la solution mère dans de l'eau distillée.

II.3.4. Les tests d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyers fermes avec des bouchons et couverts par l'aluminium afin d'éviter de dégradation avec la lumière.

Une quantité d'échantillon est introduite dans un volume de 25ml de la solution de Bleu de Méthylène (BM) à une concentration donnée C_0 (mg/l). Le mélange hétérogène est soumis à une agitation magnétique permanente à l'aide d'un barreau magnétique, sur une plaque chauffante, afin d'assurer le bon contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Après un temps d'agitation donnée, un volume de 5ml de solution de colorant est prélevé et centrifugé à 6000 trs/min pendant 5min. La concentration résiduelle en adsorbat est suivie par spectrophotométrie UV-Visible après établissement d'une courbe d'étalonnage.

Le même protocole expérimental a été suivi pour l'étude des autres paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la capacité d'adsorption à savoir :

- La masse de l'adsorbant ;
- La concentration initiale de l'adsorbat ;
- Le pH de la solution de colorant ;
- La vitesse d'agitation ;
- La température du milieu réactionnel.

Les quantités de BM adsorbées par unité de masse de l'adsorbant au temps (t) et au temps d'équilibre (t_e) sont calculées respectivement par les équations (II.2) et (II.3) :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (\text{II.2})$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (\text{II.3})$$

Les rendements d'élimination du colorant à un instant (t) et au temps d'équilibre sont donnés respectivement par les équations (II.4) et (II.5) :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (\text{II.4})$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (\text{II.5})$$

- q_e et q_t : Sont les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement ;
- C_0 : La concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse (mg/l) ;
- C_t : La concentration résiduelle de la solution de BM à l'instant t (mg/l) ;
- m : La masse de l'adsorbant (g) ;
- V : Volume initial de solution de colorant (ml).

II.4 Adsorbant

L'adsorbant utilisé dans ce travail c'est un matériau mésoporeux élaboré à partir d'un sable Algérien.

II.4.1 Caractérisation de l'adsorbant

L'adsorbant a été caractérisé par Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier (IRTF) et de quelques analyses physico-chimiques (la densité apparente, le pH du point de charge nulle (pH_{pzc}), le taux d'humidité).

II.4.1.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)

L'analyse par IRTF est une méthode spectroscopique utilisée pour avoir des informations de divers groupes fonctionnels dans les matériaux. Le résultat de l'analyse est donné sous forme d'un spectre composé de bandes caractéristiques définies par un nombre d'onde caractéristique de chaque groupement fonctionnel. Ce spectre s'étend généralement de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ [42]. Les régions infrarouges se subdivisent en trois parties : le proche IR (12500 cm^{-1} à 4000 cm^{-2}), le moyen IR (4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}) et l'IR lointain (400 cm^{-1} à 10 cm^{-1}). Chacune de ses trois parties nécessite l'utilisation de sources lumineuses, de systèmes de détection et de lames séparatrices spécifiques.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IRTF de type IRAffinity-1.

II.4.1.2 Analyses physico-chimiques

La méthode de déplacement des liquides est une simple méthode qui sert à déterminer la densité réelle, la densité apparente, le volume poreux total et la porosité d'un matériau adsorbant. En outre, les mesures de densité fournissent des informations sur la taille et la distribution des pores, ainsi la perméabilité [6].

a) Densité réelle

La densité réelle, dite la masse volumique réelle $\rho_{\text{réel}}(\text{g}/\text{cm}^3)$ peut être déterminée en remplissant un pycnomètre avec une masse bien définie de l'adsorbant, (m_{ads}). Le pycnomètre ainsi rempli est ajusté à son volume (V_{pyc}) par l'ajout d'une quantité bien définie du méthanol,

puis on pèse l'ensemble du pycnomètre-adsorbant-méthanol. La densité réelle peut être calculée selon l'équation (II.6) suivante :

$$\rho_{\text{réel}} = \frac{m_{\text{ads}}}{V_{\text{réel de l'adsorbant}}} \quad (\text{II.6})$$

b) Densité apparente

La densité apparente ou la masse volumique apparente $\rho_{\text{app}}(\text{g}/\text{cm}^3)$ peut être déterminée à l'aide d'un cylindre calibré (éprouvette graduée). On commence d'abord par remplir le cylindre avec l'adsorbant tout en assurant un bon tassement en tapotant sur ses parois extérieures. Le volume de l'adsorbant dans le cylindre est le volume apparent ; il est noté (V_{app}) Après avoir pesé la quantité d'adsorbant (m_{ads}), on peut évaluer la densité apparente selon l'équation (II.7) qui suit :

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m_{\text{ads}}}{V_{\text{app}}} \quad (\text{II.7})$$

c) Volume poreux

Le volume poreux total V.P (cm^3/g) d'un matériau adsorbant peut-être déterminé à partir des résultats précédents selon l'expression ci-dessous :

$$\text{V.P} = \frac{1}{\rho_{\text{app}}} - \frac{1}{\rho_{\text{réel}}} \quad (\text{II.8})$$

d) Porosité

La connaissance de la densité réelle et la densité apparente permet de déduire la porosité d'un adsorbant à l'aide de l'équation suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{app}}}{\rho_{\text{réel}}} \quad (\text{II.9})$$

a) Détermination du point de zéro charge (pH_{pzc})

Le pH du point de charge zéro (pH_{PCZ}) est la valeur du pH où les charges, positives et

négatives, de surface du matériau adsorbant sont égales. C'est un facteur très important dans les phénomènes d'adsorption et de l'interprétation de leurs mécanismes.

Une méthode simple et rapide pour déterminer le pH_{PCZ} est la méthode d'addition des sels décrite par Nandi et autres [43]. Après avoir préparé une solution de NaCl 0,05 M, on transfère,

dans une série de béchers un volume de 50 ml de cette solution. Le pH de chaque solution est ajusté entre 2 et 12 par l'ajout de petites quantités de solutions de HCl 0,1 M (acide) ou de NaOH 0,1 M (basique).

Le pH initial de ces solutions (noté pH_i) doit être mesuré. Par la suite, 0,05 g de l'adsorbant est ajouté à chacun des béchers qu'on ferme bien. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h. La valeur du pH final est mesurée (notée pH_f) et la valeur pH_{PCZ} de la surface peut être calculée à partir du tracé de ΔpH ($pH_f - pH_i$) = f (pH_i).

Dans ce chapitre, nous introduisons d'abord les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant utilisé, puis nous donnons les résultats d'essais d'adsorption de polluant textile. Il s'agit de proposer le schéma le plus adapté permettant d'éliminer au maximum ce polluant. Pour cela, nous nous sommes intéressés à optimiser les principaux paramètres du processus d'adsorption du système adsorbant/BM, tels que: La concentration en BM, la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation, la température, le pH du milieu réactionnel, dans le but d'évaluer la capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant et détermination des conditions optimales pour une adsorption maximale.

III.1 Caractérisation de l'adsorbant

III.1.1. Caractéristiques physico-chimiques

Nous avons rassemblé dans le tableau III.1, quelques caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant. Il ressort de ce tableau, que l'adsorbant a un $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4.20$ (Figure III.1)

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant

Caractéristiques	Valeurs
Densité réelle (g/cm^3)	0.3625
Densité apparente (g/cm^3)	0.1003
Volume poreux (g/cm^3)	7.211
Porosité (%)	98.6
pH_{pzc}	4.20

Le pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique de l'adsorbant et connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette de matériau. C'est une méthode analytique qui a fait l'objet de plusieurs études. La détermination du point de charge zéro est importante au regard des forces électrostatiques adsorbant-adsorbé qui jouent un rôle important lors de l'adsorption [37].

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.1 ci-dessous.

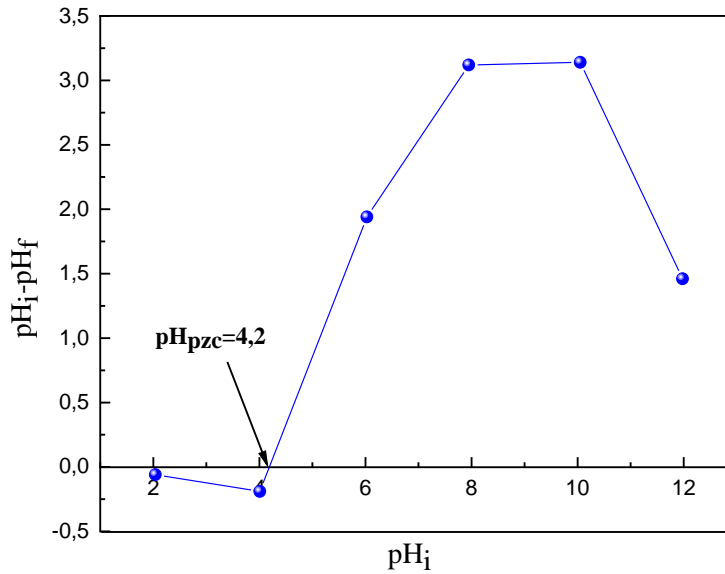


Figure III.1 : pH de charge nulle (pH_{pzc}) de l'adsorbant.

Notre adsorbant a un $pH_{pzc} = 4,20$, à des valeurs inférieures à pH_{pzc} l'adsorbant est chargé positivement, les groupes fonctionnels de la surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution $Ads \xrightarrow{pH < pH_{pzc}} Ads^+$ donc le support est attracteur d'adsorbant chargé négativement. Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de la surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution $Ads \xrightarrow{pH > pH_{pzc}} Ads^-$ donc le support est attracteur d'adsorbant chargé positivement (favorise l'adsorption des colorants cationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de colorant) [50].

III.1.2. Variation du pH d'eau distillée en contact avec le matériau sorbant utilisé

Nous avons déterminé l'évolution du pH d'une eau distillée en contact avec le matériau étudié. Pour cela, nous avons mélangé dans un bécher, 50 ml d'eau distillée ($pH = 6,76$) avec 0,05g de l'adsorbant. L'ensemble a été mis sous agitation à température ambiante, à un temps suffisant pour déterminer la variation du pH du sorbant utilisé ; qui a été pris chaque une heure pendant 5h, puis après 24h. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2.

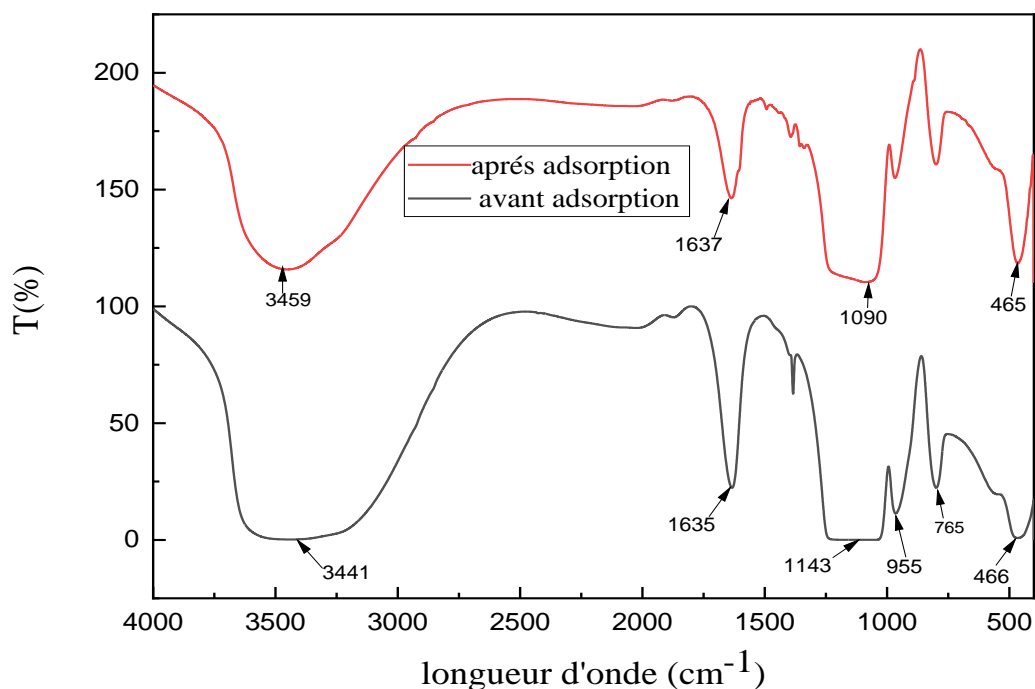
Tableau III.2 : Evolution de pH de l'adsorbant en fonction du temps.

t(h)	½	1	2	3	5	24
pH	5.66	5.89	6.33	5.68	5.92	5.90

Nous remarquons d'après les résultats obtenus que le pH de l'adsorbant varie très peu de 5,66 à 6,33, nous constatons que le matériau est de nature acide car les valeurs obtenues sont inférieures à celle de l'eau distillée utilisée (pH=6.76).

III.1.3. Analyse par spectrophotométrie IR

L'analyse spectrométrique infrarouge permet d'identifier les différents groupements fonctionnels, ainsi que les liaisons chimiques appartenant au matériau (adsorbant). Les spectres IR de l'adsorbant avant et après adsorption sont présentés dans la figure III.2

**Figure III.2** : Spectres IR avant et après adsorption de BM sur l'adsorbant.

Le spectre d'absorption infrarouge de l'adsorbant (Figures III.2) montre la présence de :

- Une bande large entre $3270-3750\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de l'élongation de la liaison (O-H), de l'eau et des groupes silanol de la surface,
- Bande de vibration (O-H) à 1635 cm^{-1} témoignant la présence de molécules d'eau (H_2O) dans le matériau.
- Une bande entre $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ assimilée à l'élongation asymétrique (O-Si-O) des entités tétraédriques SiO_4 , alors qu'environ 950 cm^{-1} s'installe une bande caractéristique de l'élongation asymétrique de la liaison (Si-OH/Si-O⁻) de ces mêmes entités, qui sont présentes aussi aux alentours de 750 cm^{-1} .
- Une bande à 450 cm^{-1} caractérisant la déformation de l'angle (O-Si-O) des entités tétraédriques SiO_4 [51].

Nous remarquons qu'il n'y a pas apparition de nouvelles bandes correspondantes au BM après son adsorption sur le matériau, ceci peut être expliqué que notre polluant est emprisonné à l'intérieur des pores de l'adsorbant, donc aucune interaction ne peut se passer entre la lumière incidente et les molécules du colorant. C'est la raison pour laquelle les bandes correspondantes aux différentes liaisons de celui-ci n'apparaissent pas dans le spectre IR [52].

III.2 Effet de différents paramètres sur l'adsorption

III.2.1 Influence du temps de contact et de la concentration initiale en colorant BM

Le choix d'étudier l'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant MB par notre adsorbant comme premier paramètre est de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre ainsi que la concentration optimale en colorant.

L'étude a été réalisée pour des concentrations en colorant de 10, 20, 40, 60, 80 et 100 mg/L, les résultats sont représentés sur la figure III.3 :

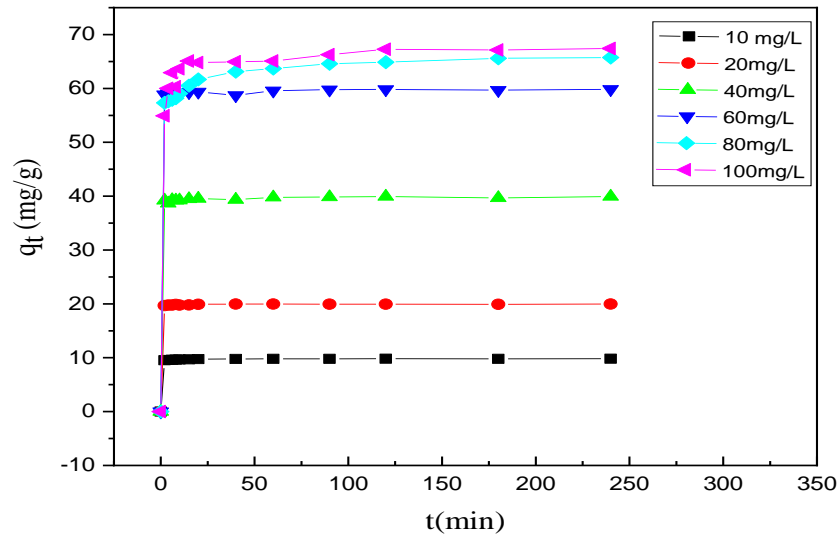


Figure III.3 : Evolution de la quantité de BM adsorbée en fonction du temps de contact ($\omega=300\text{tr/min}$; $m=0.25\text{g}$; $V=250\text{ml}$; $T=20 \pm 2$ °C, $\text{pH}=6$).

Les résultats obtenus à partir de ces expériences ont montré que :

La vitesse d'adsorption du colorant BM par le matériau mésoporeux de type MCM- 41 évolue rapidement pendant les 20 premières minutes, ensuite nous observons une stabilisation. Cette dernière correspond à l'établissement d'un équilibre entre le support et la substance présente dans la solution aqueuse

La cinétique d'adsorption rapide observée pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface de l'adsorbant au début du processus d'adsorption. La diminution de la vitesse d'adsorption au cours du temps est due à l'occupation des sites encore vacants et à l'apparition de forces de répulsion entre les molécules de colorant adsorbées et celles qui se trouvent en solution.

Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'a pas de désorption du colorant BM adsorbé, nous avons fixé la durée de contact adsorbant-adsorbat pour le reste de nos expériences à 150min.

L'effet de la concentration initiale (C_0) en bleu de méthylène sur la quantité adsorbée est donné sur la figure III.4.

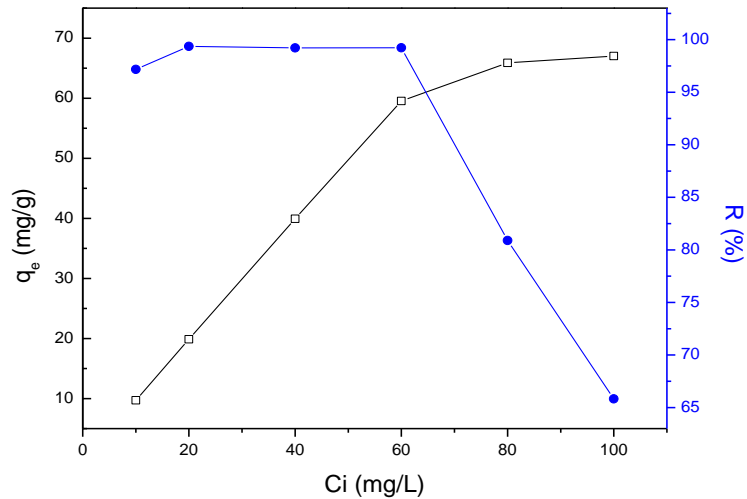


Figure III.4 : Evolution de la quantité adsorbée et le taux d'élimination en fonction de la concentration initiale du BM.

La capacité d'adsorption est très dépendante de la concentration initiale du colorant. Cet effet dépend de la relation immédiate entre la concentration de colorant et les sites disponibles sur la surface adsorbant. En général, le pourcentage d'élimination de colorant diminue avec une augmentation de la concentration initiale, ce qui peut être dû à la saturation des sites d'adsorption. D'autre part l'augmentation de la concentration du colorant initial provoque une augmentation de la capacité de l'adsorbant et cela peut être dû à la haute force motrice pour le transfert de masse à une forte concentration [53].

Ceci est confirmé par les photos des solutions avant et après adsorption pour les différentes concentrations, représentées dans la figure III.5 :



Figure III.5 : Les solutions à différentes concentrations avant et après l'adsorption.

II.2.2 Effet du pH

Le pH de la solution est un facteur déterminant l'adsorption des micropolluants, est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption puisqu'il peut affecter aussi bien la charge superficielle de l'adsorbant que le degré d'ionisation de l'espèce se trouvant en solution.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption pour une concentration initiale de 100 mg/l et une masse de l'adsorbant de 0,1 g dans un volume de 25ml, à une température 20°C et un temps de contact de 150 min. L'effet du pH sur le taux d'adsorption du BM, a été étudié sur une large gamme de pH de 2 à 12. Le pH est ajusté à la valeur désirée par l'addition de l'acide chlorhydrique ou de la soude.

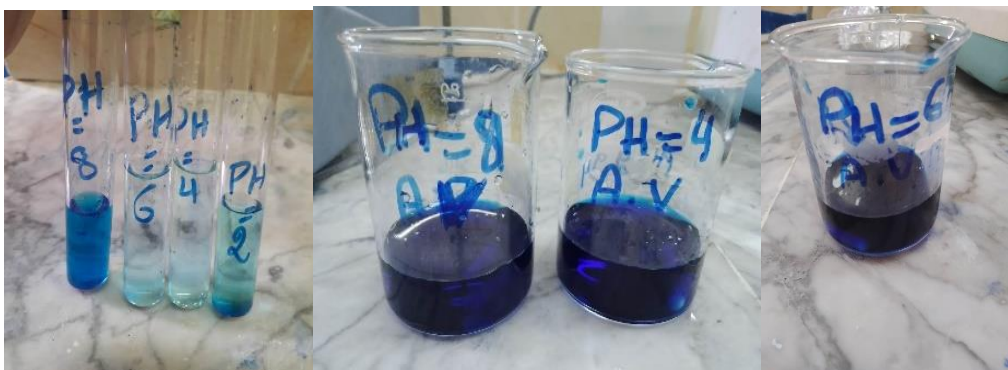


Figure III.6 : L'aspect des solutions avant et après adsorption pour différentes valeurs du pH

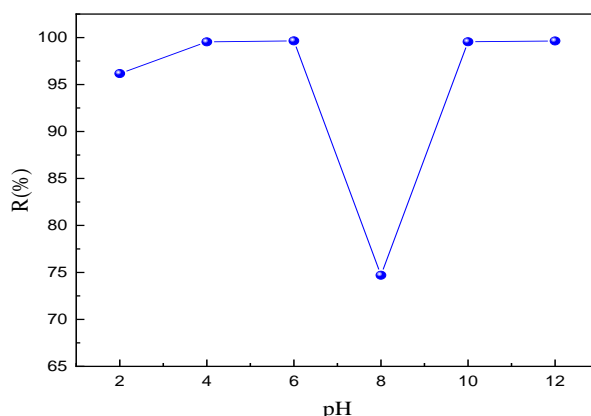


Figure III.7: Effet du pH sur l'adsorption du BM ($m=0,1g$; $V=25ml$; $C_i=100mg/l$; $T=20 \pm 2$ °C ; $t_{\text{éq}}=150min$)

Sur la figure III.7 qui représente l'effet nous observons que l'adsorbant, pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 6, présente un taux d'élimination croissant avec l'augmentation du pH. Dans la gamme de pH entre 6 et 8 (milieu neutre), le taux d'élimination diminue avec l'augmentation du pH. Au-delà de $pH=8$, le taux d'élimination augmente considérablement puis se stabilise à des pH très basique. Un meilleur rendement (99%) est obtenu pour un pH de 6.

III.2.3. Effet de la quantité d'adsorbant

La figure III.8 montre que le temps d'élimination de la solution colorée à l'équilibre augmente avec l'ajout de l'adsorbant jusqu'à la masse $0,05g/25 ml$; à partir de cette valeur, la quantité adsorbée du colorant est stable. Le taux d'élimination à l'équilibre ($m=0,05g$) est de 99,46%. L'augmentation de la masse de l'adsorbant, engendre l'accroissement du nombre de sites actifs, ce qui entraîne l'augmentation du taux de décoloration. Quand la concentration en MCM-41 dépasse une certaine valeur ; le rendement devient constant car l'ajout de l'adsorbant n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains suite à la formation d'agglomérats.

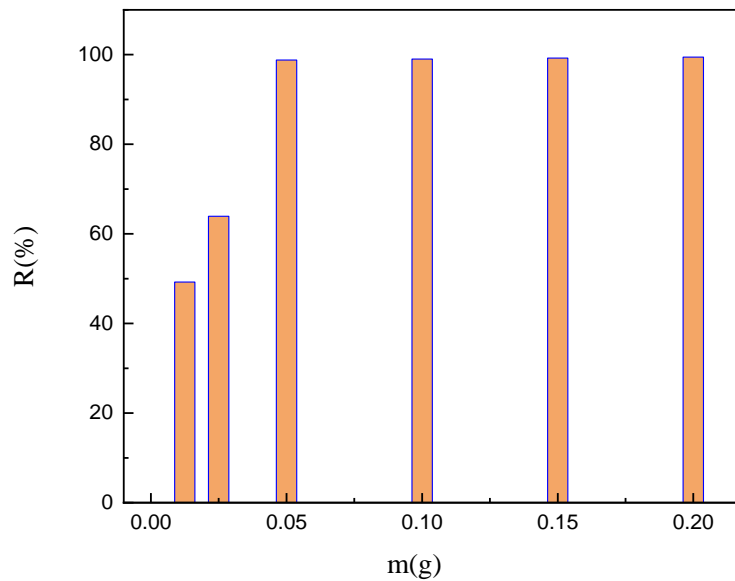


Figure III.8 : Evolution de taux d'élimination du colorant MB en fonction de la quantité de l'adsorbant. ($C_i = 100$ mg/l, $V = 25$ ml, $T = 20^\circ\text{C}$, $\omega = 300$ trs/min, $t_{eq} = 150$ min)

III.2.4 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans le processus d'adsorption qui met en jeu le transfert de matière. L'agitation permet d'homogénéiser la distribution des molécules de l'adsorbant dans la solution de l'adsorbant et de réduire l'épaisseur de la couche limite de diffusion qui entoure les grains d'adsorbant.

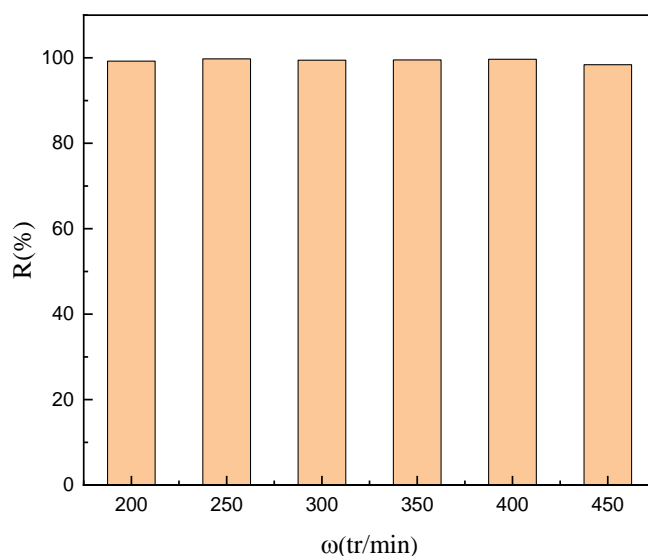


Figure III.9 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM,

($C_i=100\text{mg/L}$; $m=0,1\text{g}$; $V=25\text{mL}$; $T=20\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{eq}}=150\text{min}$)

Les résultats obtenus dans la figure III.9, ont montré que la variation de la vitesse d'agitation n'a pas d'effet sur le phénomène d'adsorption du colorant Bleu de Méthylène.

III.2.5 Influence de la température et détermination des paramètres

thermodynamiques

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (entre 20°C et 60°C).

Sur la figure III.10, nous représentons la quantité du colorant MB adsorbée en fonction de la température du milieu réactionnel. Ces résultats montrent que la température n'a pas d'effet important sur l'adsorption du bleu de méthylène, une très faible augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la température.

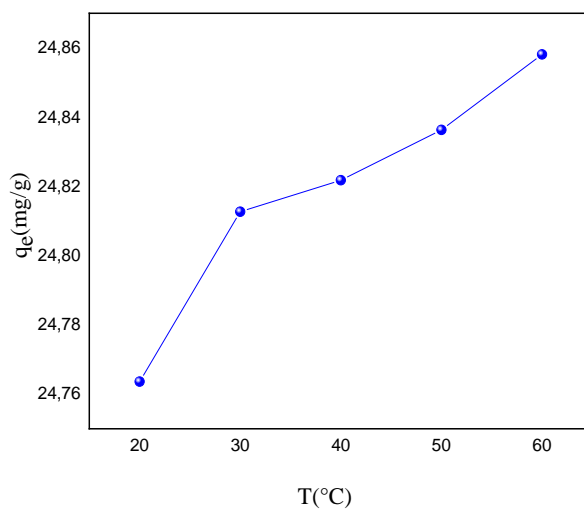


Figure III.10 : Effet de la température sur la quantité de BM adsorbée à l'équilibre ($C_i=100\text{mg/L}$; $\omega =300\text{tr/min}$; $t_{\text{éq}}=150\text{min}$; $m=0,1\text{g}$; $V=25\text{ml}$).

L'étude thermodynamique a permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques telles que les variations standard de ; l'enthalpie (ΔH°), l'énergie libre (ΔG°) et de l'entropie (ΔS°), pour l'adsorption du colorant BM par notre adsorbant.

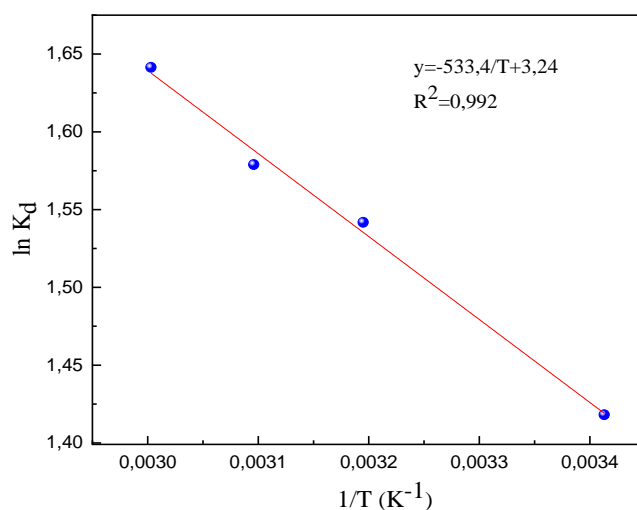


Figure III.11 : Variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$

$\ln(K_d)$, exprimé en fonction de $1/T$ dans la figure III.11 est une droite dont la pente et l'ordonnée de l'origine permettent de calculer respectivement les variations types d'enthalpie, d'entropie et d'énergie libre. Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenus sont rassemblées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Valeurs des paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié

T (K°)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.k ⁻¹)	R ²
293	-3,456	4,432	0,027	0,992
303	-3,725			
313	-3,994			
323	-4,264			
333	-4,533			

Il ressort de ces résultats que :

- Les valeurs négatives de ΔG° , signifient que le processus d'adsorption est spontané ;
- Le signe positif de ΔH° , démontre le caractère endothermique de la réaction et sa valeur (4,432KJ/mol) ≤ 50 KJ/mol, montre qu'il s'agit d'une adsorption physique.
- Le signe positif de ΔS° , signifie un accroissement du désordre moléculaire des molécules de colorant en passant de la solution de colorant à la surface de l'adsorbant.

III.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés pour décrire le phénomène d'adsorption de BM sur l'adsorbant sont les modèles basés sur la réaction (le pseudo modèle du premier ordre, le pseudo modèle du second ordre) et modèles basés sur la diffusion (modèle de diffusion intra-particulaire, modèle de diffusion externe). L'applicabilité de ces modèles est testée par la construction des formes linéaires pour chacun.

III.3.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

L'étude a porté sur la variation de $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) pour différentes concentrations. Nos résultats sont représentés sur la figure III.12.

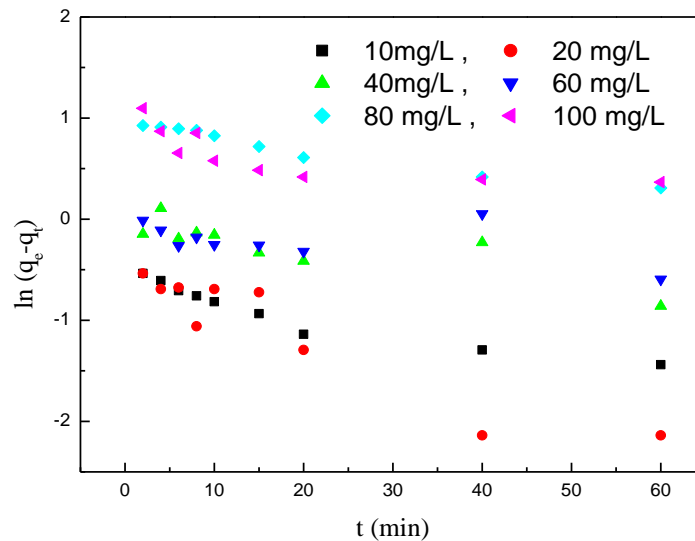


Figure III. 12 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de pseudo premier ordre pour différentes concentrations (10, 20, 40,60, 80,100 mg/l)

Les points de la figure III.12 ne correspondent pas aux tracés des droites, ce qui nous indique que le modèle cinétique de premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Par conséquent, la cinétique d'adsorption n'est pas de premier ordre.

III.3.2. Modèle du pseudo-second ordre

L'étude de la cinétique de second ordre a porté sur la variation de (t/q_t) en fonction du temps (t) pour différentes concentrations. Nos résultats sont représentés sur la figure III.13:

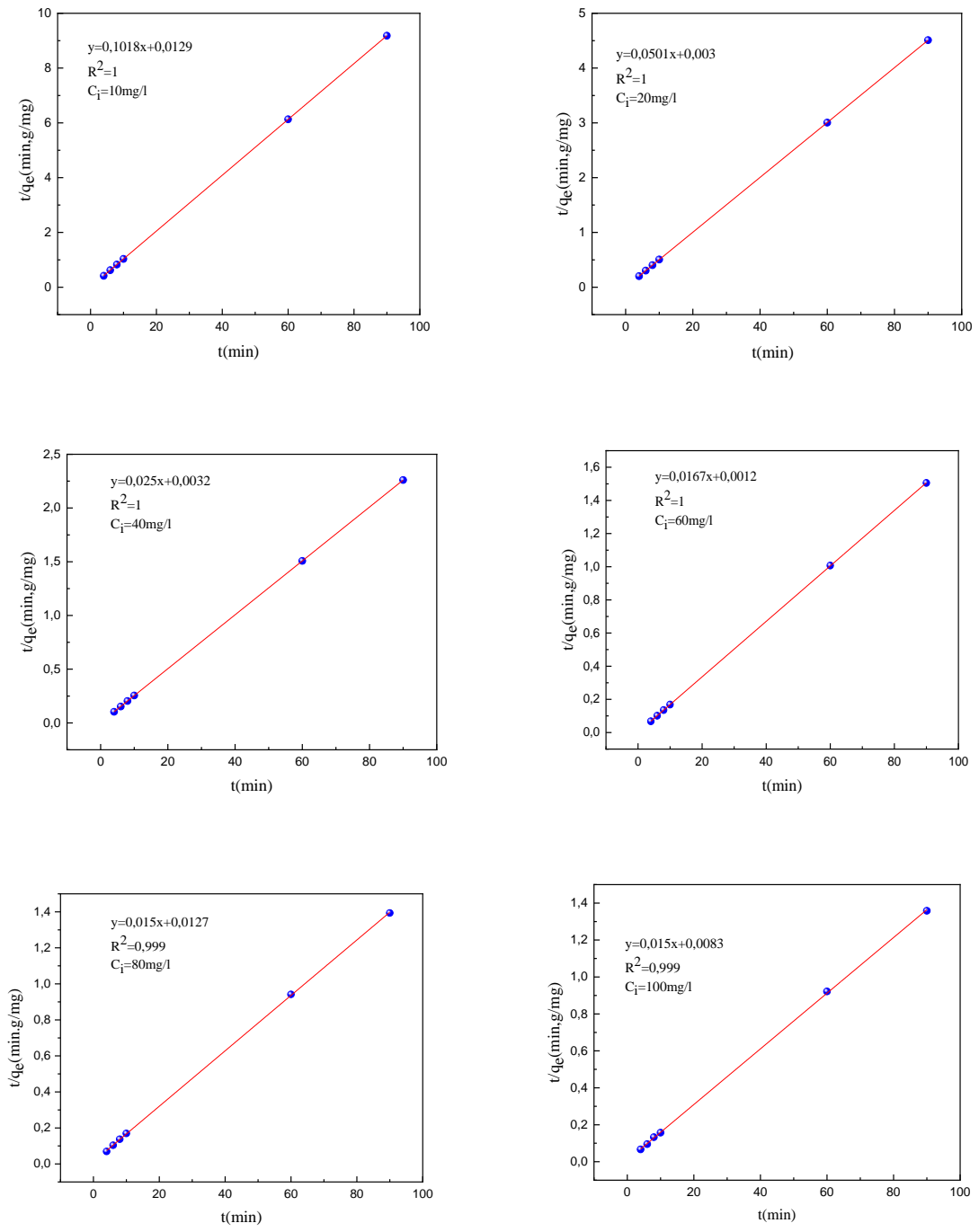


Figure III.13 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de pseudo second ordre pour différentes concentrations (10, 20, 40, 60, 80,100 mg/L)

Il est à noter que l'ensemble des courbes obtenues sont des droites, les pentes de ces dernières ont permis de déterminer les constantes de vitesse K_2 . Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.4.

Tableau III. 4 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur l'adsorbant selon le modèle pseudo-second ordre.

Ci (mg/l)	10	20	40	60	80	100
$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	9,8248	19,9774	39,9338	59,8393	65,74127907	67,4273
Modèle pseudo second ordre						
K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,1018	0,0501	0,0251	0.0168	0.0153	0.015
R^2	1	1	1	1	0.999	0.999
q_{ecal} (mg/g)	9.823	19.96	39.84	59.52	65.36	66.67

D'après les résultats présentés dans le tableau III.4, nous remarquons que le modèle de second ordre donne une excellente description de la cinétique d'adsorption de notre colorant BM sur notre adsorbant (MCM-41) puisque les coefficients de corrélation sont égaux à 1 pour certaines concentrations et très proches de 1 ($R^2=0,99$) pour autres. De même les quantités adsorbées à l'équilibre calculées par le modèle deuxième ordre sont très proches des valeurs expérimentales.

Nous concluons que la cinétique d'adsorption du colorant est régie par le modèle de second ordre.

III.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de déterminer la capacité théorique maximale et définir le modèle, auquel obéit cette sorption, nous avons appliqué les équations des modèles mathématiques les plus utilisés, Freundlich, Langmuir et Temkin.

L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur du coefficient de corrélation R^2 , plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en d'équations avec le modèle considéré.

III.4.1. Modèle de Freundlich

Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ est représenté sur la figure III.14. Cette dernière nous permet de calculer les constantes de Freundlich K_f et $1/n$.

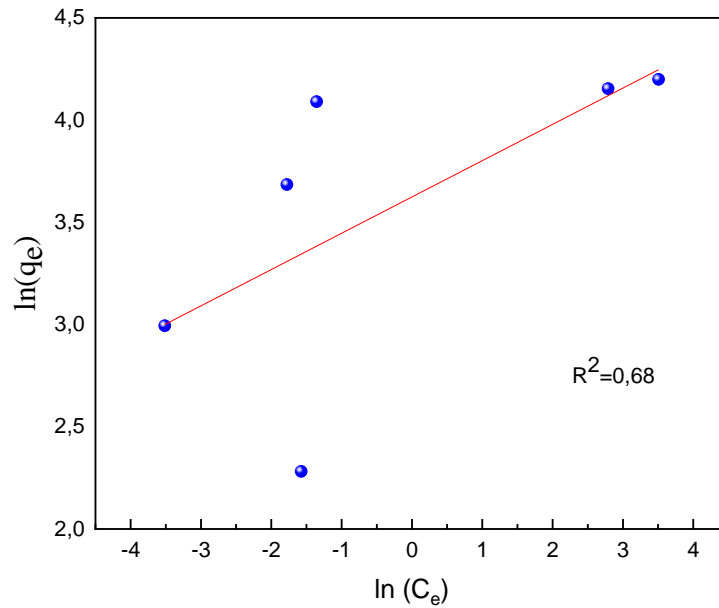


Figure III.14 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

III.4.2 Modèle de Temkin

L'application du modèle de Temkin sous sa forme linéaire, en prenant la version de q_e en fonction de $\ln C_e$ (Figure III.16), montre que la courbe n'est pas linéaire ($R^2=0,79$). Sous cette réserve, l'adsorption de BM par l'adsorbant MCM-41 n'obéit pas au modèle de Temkin.

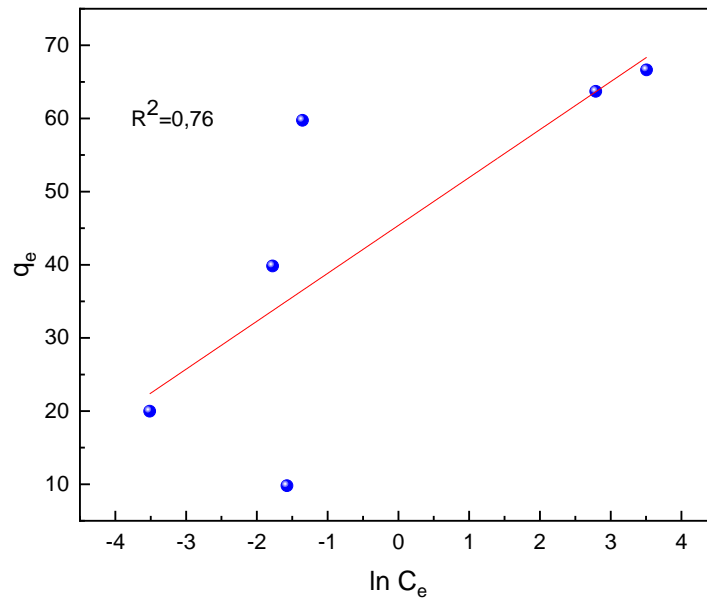


Figure III.15 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

Les figure suivant (III.14), (III.15) montre que les courbes ne sont pas linéaires par rapporte à coefficients de corrélations ($R^2=0.68$) et ($R^2=0.79$) respectivement. Sous cette réserve, l'adsorption de BM par l'adsorbant MCM-41 n'obéit pas au ces modelés de Freundlich et Temkin

III.4.3. Modèle de Langmuir

La théorie de l'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est monocouche et a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant [21]. Les résultats des tests d'adsorption du colorant BM sur le MCM-41 ont été traités par le modèle de Langmuir, représentant C_e/q_e en fonction de C_e . Les valeurs de Q_{max} et K_L sont déterminées à partir de l'intersection avec l'axe des ordonnées et la pente de la droite.

Les résultats obtenus pour l'équation linéaire du modèle de Langmuir représentés sur la figure III.6 ont montré une bonne linéarité.

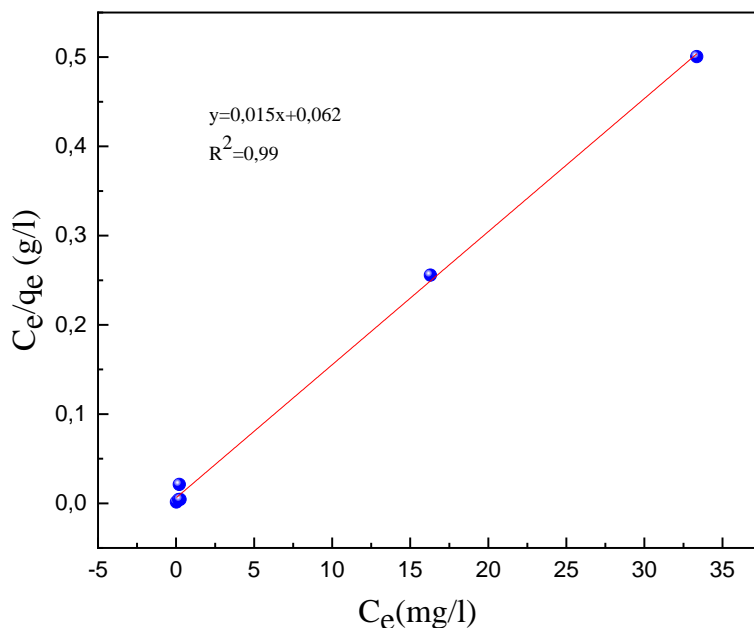


Figure III.16 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir

Tableau III.5 : Les paramètres du modèle de Langmuir

Isotherme	Paramètre	Valeur							R^2
Langmuir	q_m (mg/g)	71.43							0.99
	K_L (l/mg)	1.647							
	R_L	10 mg/l	20mg/l	40mg/l	60mg/l	80mg/l	100mg/l		
		0.057	0.029	0.014	0.01	0.0075	0.006		

D'après les résultats obtenus dans le tableau III.5 on a :

Les paramètres du modèle de Langmuir sont une approximation pour l'adsorption monocouche localisée, sans interactions latérales sur une surface solide homogène. Comme les résultats montrent, pourraient expliquer de manière acceptable la favorabilité de l'adsorption du BM sur l'adsorbant.

Isotherme de Langmuir : la capacité d'adsorption maximale (q_m) et la constante de Langmuir K_L sont respectivement de 71,43mg/g et 1,647 L/mg. Le facteur de séparation (R_L) qui définit l'état du processus d'adsorption pour diverses concentrations initiales 10-100 mg/L, varie entre 0.006 et 0.057. Ces valeurs de R_L comprennent entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$) indiquant que l'adsorption est favorable.

III.6 Influence de la granulométrie

La taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. L'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries de la poudre. La figure III.19 montre que la quantité de BM adsorbée diminue quand la taille de la particule augmente. Ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente plus l'adsorption augmente. Nous apercevons que le meilleur rendement obtenu est celui où les grains de l'adsorbant possèdent un diamètre inférieur à 100 μ m qui est égale à 99 %.

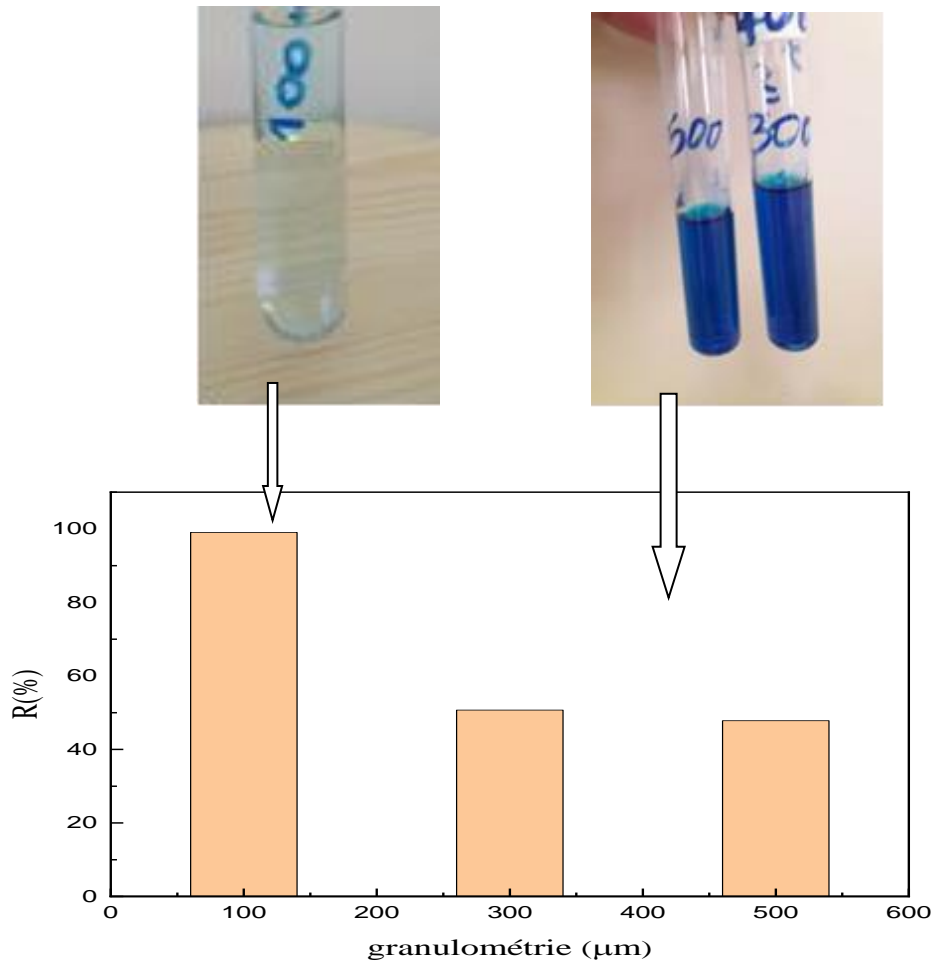


Figure III.17 : Taux d'élimination du BM en fonction de la granulométrie de l'adsorbant avec des images après l'adsorption.

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'adsorption d'un colorant cationique (basique) en milieux aqueux sur une poudre d'un matériau mésoporeux de type MCM-41.

L'analyse minéralogique effectuée par spectrophotométrie Infrarouge a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables au groupement silanol Si - OH et silane Si-O-Si.

Les tests d'adsorption effectués ont montré que :

La capacité d'adsorption du matériau croît avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. La valeur de 67mg/g est atteinte pour une concentration en BM de 100mg/L, à pH 6, à une vitesse de 250 trs / min.

Le taux d'élimination du colorant BM croît avec la quantité d'adsorbant introduite, jusqu'à la dose optimale (0,05g/25ml), au-delà de cette quantité, le pourcentage devient constant (99%).

L'étude de la température sur l'adsorption du colorant BM a montré que la température affecte peu la capacité d'adsorption du colorant. La valeur de ΔH° est de 4,432KJ/mol et positive, ce qui montre que l'adsorption est endothermique et de nature physique. Les valeurs négatives de ΔG° , montrent que le processus est spontané.

Les résultats de l'étude cinétique, montrent que la rétention est très rapide. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle pseudo second ordre.

L'étude de la modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec le modèle de Langmuir plus que Freundlich et Temkin.

De l'ensemble des résultats, on retiendra que le MCM-41 est un bon adsorbant du bleu de méthylène. L'adsorption solide-liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par les polluants solubles.

En guise de perspective, il serait intéressant d'effectuer des tests d'adsorption sur des polluants inorganiques (métaux lourds)

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]: H. Nasri, S. Baha « Adsorption d'un colorant (Bleu de méthylène) par biosorbants », Mémoire de Master, Université Ahmed Draia, Adrar, (2020).
- [2]: S. Rangabhashiyam, et al, « Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents », Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 1, Issue 4, (2013,) 629-641.
- [3]: Yanan Li, et al, « Preparation of magnetic mesoporous silica from rice husk for a flatoxin B1 removal: Optimum process and adsorption mechanism », PLOS ONE 15(9): e0238837, (2020).
- [4] : M. A. Amani; A. M. Latifi ; K. Tahvildari ; R. Karimian, Removal of diazinon pesticide from aqueous solutions using MCM-41 type materials: isotherms, kinetics and thermodynamics, Int. J. Environ. Sci. Technol, (2017).
- [5] : F. Khelfaoui, Y. Saaoui, « Approche théorique sur le phénomène d'adsorption » Mémoire fin de cycle Master. Université Abderrahmane Mira de Bejaïa, (2020).
- [6] : B. Hayoun, «Etude expérimentale de l'adsorption de polluants organiques sur des matériaux naturels ou modifiés» Thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira de Bejaïa, (2022).
- [7] : H. Sadoudi, « Synthèse et caractérisation de matériaux mésostructurés de composition SiO₂, type MCM-41 Application dans l'adsorption de l'acide benzoïque », Mémoire fin de cycle Master, Université Saad Dahlab de Blida, (2015).
- [8] : https://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption#/media/Fichier:Absorption_et_adsorption.svg (05/05/2023)
- [9] : T. Maloum, S. Fenek, « Adsorption des colorants sur charbon actif issue des tiges de datte et la bentonite » Mémoire de fin de cycle Master, Université Mouloud MAMMARI Tizi-Ouzou, (2016).
- [10] : D. Medjedoub, S. Dermel, « adsorption de colorant rouge sandocryl par les déchets de phosphates beige et noir » Mémoire fin de cycle Master, Université Abderrahmane Mira de Bejaïa, (2014)
- [11] : https://www.researchgate.net/figure/Mecanisme-du-transfert-d'un-adsorbat-vers-le-site-d'adsorption-au-sein-d'un-grain_fig5_330825106 (28/04/2023)
- [12] : S. Oukil, « Matériaux mésoporeux à base de Ni/Co: Application à la réaction d'élimination du bleu de méthylène » thèse de doctorat, Université Houari Boumediene, (2020).

Références bibliographiques

- [13] : A. Medekhel , « Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif », Mémoire fin de cycle Master, Université Echahid Hamma Lakhdar ,El Oued, (2018).
- [14] :M. Belghoul, H. Berrahmoune, « Etude et caractérisation d'un biosorbant pour l'élimination d'un polluant organique », Mémoire fin de cycle Master, université Abdel Hamid Ibn Badis, Canstantine(2022).
- [15] :[https://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption#/media/Fichier:Isothermes_giles.png\(28/04/2023\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption#/media/Fichier:Isothermes_giles.png(28/04/2023))
- [16] A. Khedda, K.Maziri « Etude de la cinétique et isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur les nanotubes d'halloysites », Mémoire de fin de cycle Master, Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana,(2019).
- [17] : CH. Tiar « Synthèse et caractérisation des matériaux naturels et mésoporeux. Application à l'élimination des micropolluants » thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif-1, (2016).
- [18] : Z. Berkani, A. Benhamla, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de Bleu de Méthylène sur une argile locale "région d'Oum-El-Bouaghi » , Mémoire de fin de cycle Master, Université Larbi Ben B'hidi, Oum el Bouaghi,(2021).
- [19] : Z. Ferhane, L. Goutal, « Elimination d'un polluant organique par adsorption sur les sous-produits du kaolin », Mémoire fin de cycle Master, Université Abderrahmane Mira de Bejaïa, (2021).
- [20] : N. Djefjel « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène sur le kaolin (DD1 » Mémoire fin de cycle Master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum el Bouaghi,(2011).
- [21] : B. Benguella, A, Yacouta-Nour « Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin », Université de Tlemcen, C. R. Chimie 12, 762-771 (2009).
- [22]:Yu-ting Huang, et al, « A study on the pseudo-second-order kinetic equation for the adsorption of methylene blue onto nitric acid-treated rice husk : comparison of linear methods » international journal of scientific and research publication, volume 8, 2250-3153, (2018).
- [23] : K. Belazizia. « Adsorption du bleu de méthylène sur différents matériaux activés, en milieu aqueux », Mémoire fin de cycle Master, Université Oum El-Bouaghi, (2018).
- [24] : K. Belaid, S. Kacha. « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. » Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science 24.2: 131-144, (2011).

Références bibliographiques

- [25] : D. Chawki, « expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles », thèse de doctorat, Université de Biskra, (2014).
- [26] : A. Karim, R. Bougandoura, « La capacité d'adsorption de la zéolithe naturelle de type mordenite de tinebdar (Bejaia) d'un colorant basique (Bleu de méthylène) », Mémoire fin de cycle Master, Université Akli Mohand oulhadj Bouira, (2017).
- [27] : K. Sehalia, F. Talbi, « Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier », Mémoire fin de cycle Master, Université Kasdi Merbah ouagla, (2019).
- [28] : S. Haddoum, F. Meziani, « Adsorption de colorant l'industrie textile sur les écorces d'orange » Mémoire fin de cycle Master , Ecole Nationale Polytechnique, (2015).
- [29]: https://fr.wikipedia.org/wiki/Colorant_azo%C3%AF_que#/media/Fichier:Azobenzene.svg(09/05/2023)
- [30] :https://www.wikiwand.com/fr/Cat%C3%A9gorie:Colorant_anthraquinonique
(09/05/2023)
- [31] : A. Madani Med, « Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) » Mémoire fin de cycle Master, Université Mohamed Khaider – Biskra, (2014).
- [32] : https://fr.wikipedia.org/wiki/Indigo_%28teinture%29#/media/Fichier:Indigo_skeletal.svg
(09/05/2023)
- [33] : L. Aoudjit, « Elaboration, Caractérisation de matériaux méso-poreux et leur application dans la réaction de Pechmann », thèse de doctorat, Université Houari Boumediene, Alger (2019).
- [34] : N.Aider, « étude des matériaux mesoporeux appliques a la réaction de knoevenagel », thèse de doctorat, Université mouloud Mammeri de Tizi –ouzou, (2015).
- [35] : https://www.researchgate.net/figure/Structure-de-silices-mesoporeuses-de-famille-M41S-a-MCM-41-hexagonale-b-MCM-48_fig1_325643297 (05/05/2023)
- [36] : B. Bouiadjra, « Synthèse et caractérisation de mésopores à base de silice de type MCM », Mémoire fin de cycle Master, Université Ibn Khaldoun – Tiaret, (2017).
- [37] : k. Mekhancha ,B. Zerouali, « Modification du Kaolin DD1 en matériaux microporeux et méso poreux et leur application dans l'adsorption du colorant de teinture (HolColex)» , Mémoire fin de cycle Master , université 8 mai 1945 Guelma,(2020).
- [38] : T. Ali- Dahmane, « Synthèses et caractérisations de matériaux mésoporeux de type MCM-41 à partir de sources naturelle », thèse de doctorat, Université d'Oran (2014).

Références bibliographiques

- [39]: [https://www.researchgate.net/figure/10-Modele-schematique-du-mecanisme-de-formation-des-MCM-41-6_fig4_322486740\(18/05/2023\)](https://www.researchgate.net/figure/10-Modele-schematique-du-mecanisme-de-formation-des-MCM-41-6_fig4_322486740(18/05/2023))
- [40] : F. Sahel, « Synthèse des matériaux mésoporeux (MCM-41, SBA-15) à partir des sources naturelles, Applications à la synthèse du biodiesel et à la réduction catalytique des colorants », thèse de doctorat, Université Oran 1 Ahmed Ben Bella, (2021).
- [41] : C. Rabehi, S. Mezhoud, « Elimination de bleu de méthylène par adsorption sur un matériau naturel » Mémoire de Master, Université A. Mira– Bejaïa, (2022).
- [42] : Magamou Gueye, « Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : le cas du 3-aminopropyltrithoxysilane (APTES) », thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2016).
- [43]: B.K. Nandi, et al, « Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin », Journal of Hazardous Materials. Volume 16, 387-395, (2009).
- [44]: F. Plassard; et al, « Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies », Journal of Contaminant Hydrology, 42, 99-111, (2000).
- [45]: Yihan Wu, et al, « Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review », journal Environmental Pollution 246, 608-620, (2018).
- [46]: M. Salleh et al, « Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination », Article, 280, 1-13, (2011).
- [47] : B.C. Nyamunda et al. “Hydrogen peroxide as an oxidant for organic reaction” J. Atoms & Molecules /3(1), 2013, 23-24.
- [48]: Rana J. Kadhim, et al, « MCM-41 mesoporous modified polyether sulfone nano filtration membranes and their prospects for dyes removal », Journal of Environmental Analytical Chemistry, (2021).
- [49]: Farza dJavaheri, et al, « Enhancement of Cd²⁺ removal from aqueous solution by multi-functional mesoporous silica: Equilibrium isotherms and kinetics study », journal Separation and Purification Technology, 224, 1, (2019), 199-208.
- [50]: B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, J. Hazard. Mater. 162 (2010) 939-994.

Références bibliographiques

[51] : Benhamou Abdellah, utilisation des matériaux mesoporeux fonctionnalisés dans le traitement des eaux, thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran (2010).

[52] : Kaid Slimane Hayet, Abderrahim Afaf, Elimination d'un colorant par adsorption sur des matériaux issus des fruits du *Ceratonia siliqua* L. (les caroubes). Mémoire de Master, Université Abou Bakr Belkaid– Tlemcen (2017).

[53] : Manelle Radjai, Élimination des colorants de synthèse par adsorption sur des matériaux mésoporeux, mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas– Sétif 1 (2014).

Résumé

Dans ce mémoire, l'utilisation d'un matériau mésoporeux pour éliminer le colorant bleu de méthylène nocif des solutions aqueuses a été étudiée. L'étude de l'effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption a montré que les conditions optimales pour l'obtention d'un taux maximal sont ; Concentration de la suspension d'élimination en adsorbant $R=2\text{g/L}$, pH de la solution colorant égal à 6. Les données expérimentales ont été analysées à l'aide des modèles de Langmuir, Temkin et Freundlich. Les données d'équilibre sont en bon accord avec l'isotherme de Langmuir, révélant un processus de coiffage monocouche des particules MB sur la surface de l'adsorbant. Molécules de bleu de méthylène à l'intérieur de l'adsorbant, et la cinétique d'adsorption du colorant sur ce matériau est bien décrite par le modèle du second ordre. L'étude thermodynamique révèle que l'adsorption du BM sur MCM-41 est un processus spontané et endothermique.

ملخص

في هذه الرسالة تم دراسة استخدام مادة مسامية لإزالة صبغة الميثيلين الزرقاء الضارة من المحاليل المائية. أظهرت دراسة تأثير بعض المتغيرات على قدرة الامتصاص أن الظروف المثلى للحصول على معدل أقصى هي: تركيز معلق الإزالة في مادة الامتصاص $R = 2 \text{ g/L}$ ، ودرجة الحموضة لمحلول الصبغة تساوي 6. تم تحليل البيانات التجريبية باستخدام نماذج Langmuir و Temkin و Freundlich. تتوافق بيانات التوازن جيداً مع متساوي الحرارة Langmuir، مما يكشف عن عملية تغطية أحادية الطبقة لجزيئات BM على سطح الممتزات. جزيئات الميثيلين الزرقاء داخل المادة الماصة، وحركية الامتزاز للصبغة على هذه المادة موصوفة جيداً بواسطة نموذج الدرجة الثانية. كشفت الدراسة الديناميكية الحرارية أن امتصاص BM على MCM-41 هو عملية تلقائية وممتصة للحرارة.

Abstract

In this thesis, the use of a mesoporous material to remove harmful methylene blue dye from aqueous solutions was investigated. A study of the effect of a number of parameters on adsorption capacity showed that the optimum conditions for obtaining a maximum rate are: adsorbent removal suspension concentration $R=2\text{g/L}$, pH of the dye solution equal to 6. Experimental data were analyzed using Langmuir, Temkin and Freundlich models. Equilibrium data are in good agreement with the Langmuir isotherm, revealing a monolayer capping process of BM particles on the adsorbent surface. Methylene blue molecules inside the adsorbent, and the adsorption kinetics of the dye on this material is well described by the second-order model. The thermodynamic study reveals that BM adsorption on MCM-41 is a spontaneous and endothermic process.