



## **Etude et Modélisation de la Cinétique d'Adsorption du Bleu de Méthylène sur les Adsorbants Argileux (Pyrophyllite, Calcite) [Study and Modeling of the Kinetics Methylene blue Adsorption on the Clay Adsorbents (Pyrophyllite, Calcite)]**

**Y. Miyah\*, M. Idrissi, F. Zerrouq**

*QHSE Research Group, Laboratory of Catalysis, Materials and Environment,  
University of Fez, School of Technology, BP 2427 Fez – Morocco*

*Received 4 July 2014; Revised 13 October 2014; Accepted 14 October 2014.*

*\*Corresponding Author. E-mail: [youssef.miyah@gmail.com](mailto:youssef.miyah@gmail.com) ; Tel: (+2120645832284)*

### **Abstract**

This article studies adsorption in system batch of a methylene blue cation dye, (largely used in several sectors) on two Moroccan clays, pyrophyllite of the area of Akka, and calcite of the area of Taounate. For that, we carried out a parametric study of adsorption, by studying the effect of several important parameters on the capacity fading of material used, in particular, the time of contact (equilibrium is established at the end of 15 minutes), the concentration of adsorbent, the pH, the agitation velocity, and the temperature. The experiments have demonstrated the determining role of these parameters. A kinetic study was carried out and kinetic models were applied to experimental results such as pseudo-first order, pseudo- second order. Isotherms of adsorption were carried out for the dye of methylene blue, their modeling was carried out by applying models known such as Langmuir, Freundlich. The maximum capacity of adsorption of clay pyrophyllite is of 19,608 mg.g<sup>-1</sup>, and that of clay calcite is of 18,776 mg.g<sup>-1</sup>, For a concentration of methylene blue of 20 mg/L, a pH=6, at a temperature 20°C, and an amount of the adsorbent of 1g/L. On the other hand, various techniques for characterizing the adsorbent were used. In addition, tests regeneration of the adsorbent was conducted in the laboratory by desorption of cations methylene blue dye adsorbed to examine the possibility of reuse of the adsorbent several times.

**Keywords:** Adsorption, Clay, cationic dye, adsorption isotherm, regeneration.

### **Résumé**

Cet article étudie l'adsorption en système batch d'un colorant cationique (bleu de méthylène, largement utilisé dans plusieurs secteurs) sur deux argiles marocaines, pyrophyllite de la région d'Akka, et calcite de la région de Taounate. Pour cela, nous avons effectué une étude paramétrique de l'adsorption, en étudiant l'effet de plusieurs paramètres importants sur le pouvoir décolorant du matériau utilisé, en particulier, le temps de contact (l'équilibre s'établit au bout de 15 minutes), la concentration d'adsorbant, le pH, la vitesse d'agitation, et la température. Les expériences ont mis en évidence le rôle déterminant de ces paramètres. Une étude cinétique a été effectuée et des modèles cinétiques ont été appliqués aux résultats expérimentaux tels que pseudo premier ordre, pseudo second ordre. Des isothermes d'adsorption ont été réalisées pour le colorant de bleu de méthylène, leur modélisation a été effectuée en appliquant des modèles connus tels que Langmuir, Freundlich. La capacité maximale d'adsorption de l'argile pyrophyllite est de 19,608 mg.g<sup>-1</sup>, et celle de l'argile calcite est de 18,776 mg.g<sup>-1</sup>, Pour une concentration de bleu de méthylène de 20 mg/L, un pH=6, à une température 20°C, et une dose de l'adsorbant de 1g/L. D'autre part, différentes techniques de caractérisation de l'adsorbant, ont été utilisées. Par ailleurs, des essais de régénération de l'adsorbant ont été menés au laboratoire par désorption des cations du colorant bleu de méthylène adsorbés afin d'examiner la possibilité de réutilisation de l'adsorbant plusieurs fois.

**Mots-clefs:** Adsorption, Argile, colorant cationique, isotherme d'adsorption, régénération.

## 1. Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans le textile [1,2], l'usine de pâte à papier [3], dans les aliments technologiques (nourriture) [4,5], dans l'industrie du tannage du cuir [6], dans l'industrie de plastique [7], dans les cellules photo électrochimiques [8], et dans les colorants pour cheveux [9]. En outre, les colorants synthétiques ont été employés pour le contrôle de l'efficacité de l'épuration [10], et le traitement des eaux usées [11], pour la détermination de la surface spécifique de la boue activée [12], etc....

Les colorants sont connus par leur stabilité, ainsi que leur capacité récalcitrante, ce qui leur rend très dangereux pour la santé humaine, du fait qu'ils ont un pouvoir cancérigène et toxique, ceci pourrait avoir un effet sur la destruction directe des organismes vivants aquatiques [13,14].

Par conséquent, le développement d'un procédé compétitif durable de la gestion des effluents pour l'industrie de la teinture a été longtemps une tâche importante pour la protection de l'environnement. Les processus physico-chimiques classiques pour l'élimination des colorants dans les eaux usées comprennent l'oxydation, la dégradation photochimique, l'osmose inverse, la séparation sur membrane, la coagulation et l'adsorption [15]. Cette dernière est l'une des méthodes les plus efficaces qui ont été adoptées avec succès pour l'élimination de la couleur des eaux usées [16-17-18].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [19,20]. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance [21,22].

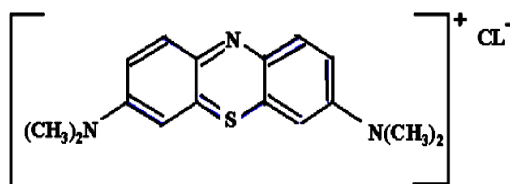
Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur deux argiles différentes: une de la région Taounate (calcite) et l'autre de la région d'Akka commune de Tata (pyrophyllite Marocain), qui sont deux adsorbants naturels et disponibles. Ces adsorbants ont été utilisés à l'état brut (sans traitement préalable, taille des particules < 80 µm).

Différents paramètres expérimentaux ont été analysés: pH, masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant, vitesse d'agitation, température. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur l'argile brute pyrophyllite PA et calcite AT purifiée dépend du pH de la solution et de la concentration initiale en colorant. Les capacités d'adsorption des argiles brutes, ont été déterminées en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée en utilisant les équations du pseudo-premier ordre et du pseudo-second-ordre. L'effet de la température sur l'adsorption du colorant a été également étudié et les paramètres thermodynamiques ont été déterminés.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Matériels

Le colorant réactif utilisé comme adsorbat était le bleu de méthylène (pureté de 99%) qui a été fourni par la société Ciba Speciality Chemicals Inc, et a été utilisé sans autre purification. La structure moléculaire du colorant est représentée sur la Fig.1, et sa masse molaire est de 319, 85 g/mol.



**Figure 1:** Structure chimique du bleu de méthylène Tous les produits chimiques utilisés dans la synthèse et les expériences d'adsorption, et ont été utilisés sans autre purification.

Les deux argiles brutes utilisées dans ce travail sont prélevées d'un bassin naturel des deux régions différentes, Akka et Taounate (Maroc), elles ont été broyées et tamisées pour obtenir des fractions < 80 µm puis séchées à 105 °C pendant 24h.

### 2.2. Méthode

Différentes Techniques de caractérisation ont été utilisées pour identifier la composition des principaux constituants de la poudre argileuse.

### 2.2.1. Poudre de diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristalline de la poudre des deux argiles naturelles a été étudiée par diffractométrie des rayons X, de la société Panalytical (Diffractomètre X'Pert PRO sur poudre de Panalatycaal équipé d'un détecteur à scintillation X'Celerator Ultrarapide) en utilisant une radiation de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060$  nm), fonctionnant à 40 kV et 30 mA. Les données ont été recueillies à  $2\theta = 10^{\circ}$ - $80^{\circ}$ .

### 2.2.2. Fluorescence des rayons X (FRX)

Les analyses chimiques des deux argiles ont été exécutées à l'aide du spectromètre de fluorescence X (WD-XRF) utilise un spectromètre séquentiel AXIOS PANALYTICAL avec un canal de mesure basé sur un seul goniomètre couvrant la gamme complète de mesure de B au U.

### 2.2.3. Caractérisation morphologique (MEB-EDX et MET)

La morphologie de La surface des argiles séchées étaient observées sur un microscope électronique à balayage (Quanta 200 FEI équipé de sonde EDAX pour microanalyse de surfaces). L'analyse quantitative de la composition élémentaire a été étudiée par spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX). La microscopie électronique à transmission (FEI TECNAI G2), avec un agrandissement de 150 à 500.000 fois.

### 2.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (FTIR)

La poudre d'argile a été analysée par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, de la société BRUKER (Vertex70). Les spectres IR ont été balayés sur une gamme de longueur d'onde  $400$ - $7500$   $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.2.5. Procédure d'adsorption

Les matériaux argileux ont été testés pour l'adsorption de réactif colorant Bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses à température ambiante en utilisant la technique de traitement par lots. Les mesures d'adsorption ont été réalisées en mélangeant différentes quantités d'argile pour l'élimination du potentiel du colorant bleu de méthylène dans des séries des bêchers en verre contenant 200 ml de la solution colorée à différents pH en utilisant un chauffage à commande numérique, et un agitateur magnétique (Stuart). Des solutions de colorant ont été préparées en utilisant l'eau ultra-pure (MILLIPORE, direct-Q, UV3 With Pump) pour prévenir et minimiser les interférences possibles, les prélèvements ont été effectués à l'aide d'un filtre à seringue de diamètre  $0,45\mu\text{m}$  (Minisart, sartorium stedim biotech). L'effet de plusieurs variables comme la dose d'argile ( $0,2$ - $4$  g/L), de pH ( $4$ - $12$ ), la vitesse d'agitation ( $300$  à  $900$  rpm), le temps de contact ( $0$ - $120$  min), la concentration initiale en colorant ( $5$  à  $30$  mg/L) et la température de la solution ( $20$ - $60$  °C) ont été étudié.

Le pH de la solution est ajusté par addition de quelques gouttes de HCl ou NaOH ( $0,1$  M). L'équilibre a été établi après 10 min. A la fin des expériences d'adsorption, la concentration de colorant était déterminée en mesurant l'absorbance de la solution à  $\lambda = 664$  nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Jasco V530). Toutes les expériences ont été réalisées en double et les valeurs moyennes sont présentées.

Les quantités d'adsorption ont été évaluées à partir de la variation du concentration de la solution en utilisant l'équation suivante.

$$Q(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Où Q est la capacité d'absorption (mg/g), V est le volume de la solution (ml) et m est la masse de la matière solide (g),  $C_0$  est la concentration initiale en colorant dans la solution (mg/L), et C est la concentration finale du colorant dans une solution aqueuse après la séparation des phases (mg/L).

Les résultats ont été évalués par divers isothermes d'adsorption incorporant les isothermes de Langmuir, et de Freundlich et étaient simulés avec différents modèles cinétiques y compris pseudo-premier et pseudo second ordre.

## 3. Résultats et discussions

### 3.1. Caractérisation de l'adsorbant

#### 3.1.1 Analyse chimique quantitative

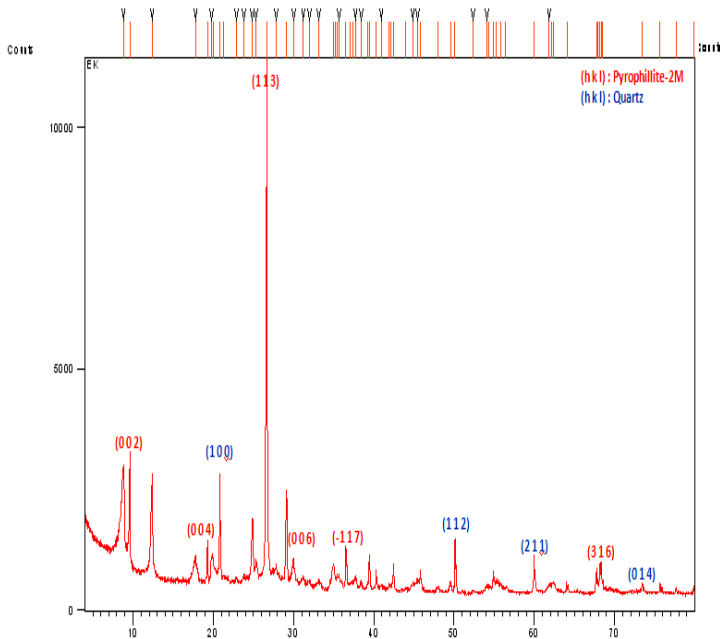
Les analyses chimiques de l'argile pyrophyllite et celle du calcite ont été exécutées à l'aide du spectromètre de fluorescence X. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1:

**Tableau 1:** Composition minéralogique, de l'argile pyrophyllite [PA] et de calcite [AT].

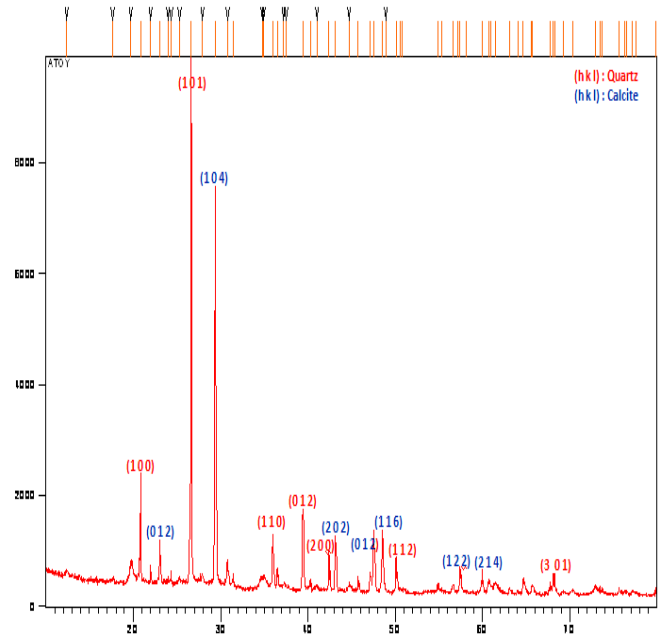
Composé	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	P.a.F	Total
% [PA]	57,9	25,5	2,71	1,61	1,6	1,53	0,834	0,639	0,123	0,123	7,26	99,70
% [AT]	40,5	10,2	2,49	0,117	1,2	0,488	3,37	0,314	0,248	18,1	22,7	99,72

### 3.1.2. Analyse minéralogique

Pour identifier les phases prédominantes du minéral argileux, des analyses diffractométriques de rayon X ont été exécutées par le Diffractomètre Siemens 5000. Les diffractogrammes sont représenté sur les Fig.2 et 3.



**Figure 2:** Analyse diffractométrique de la Pyrophyllite (PA).

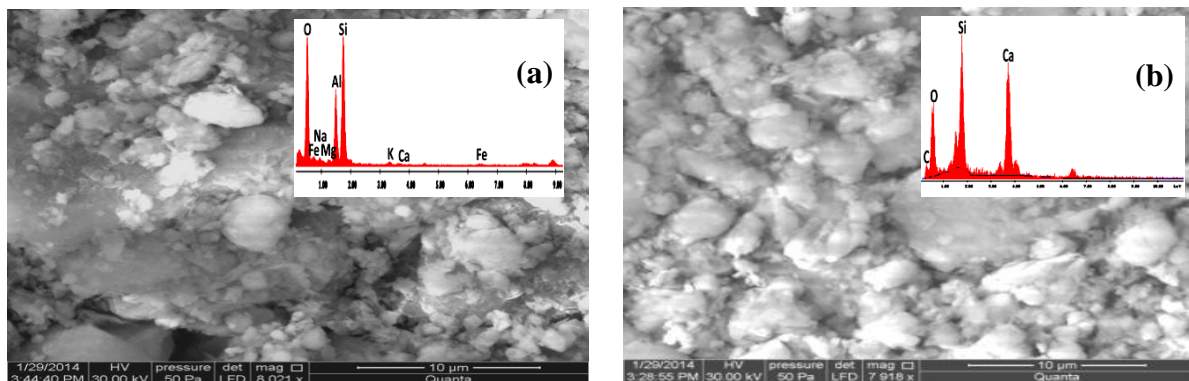


**Figure 3:** Analyse diffractométrique de l'argile AT (Calcite, quartz).

### 3.1.3. Analyse morphologique

Nos échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage MEB, l'utilisation de cette technique permet de visualiser la morphologie de la surface des deux adsorbants.

Les images (a) et (b) de la Fig.4 montrent qu'elles ont un aspect poreux qui facilite l'adsorption des matériaux. D'autre part, le spectre EDX montre la présence des éléments qu'on a cité précédemment ce qui confirme la validité de l'analyse fluorescence de rayon X. L'examen des deux adsorbants argileux au microscopie électronique en transmission MET montre qu'ils sont lamellaires de forme feuilletée (Fig.5). En ce qui concerne le pyrophyllite PA (Fig.5a) on remarque que chaque Feuille est constituée d'une couche octaédrique d'aluminium empoisonnée entre deux couches tétraédriques de silice. La Fig.5b, de la calcite AT montre une bonne répartition des feuilles.



**Figure 4:** Micrographie MEB et EDX du (a) PA et (b) AT.

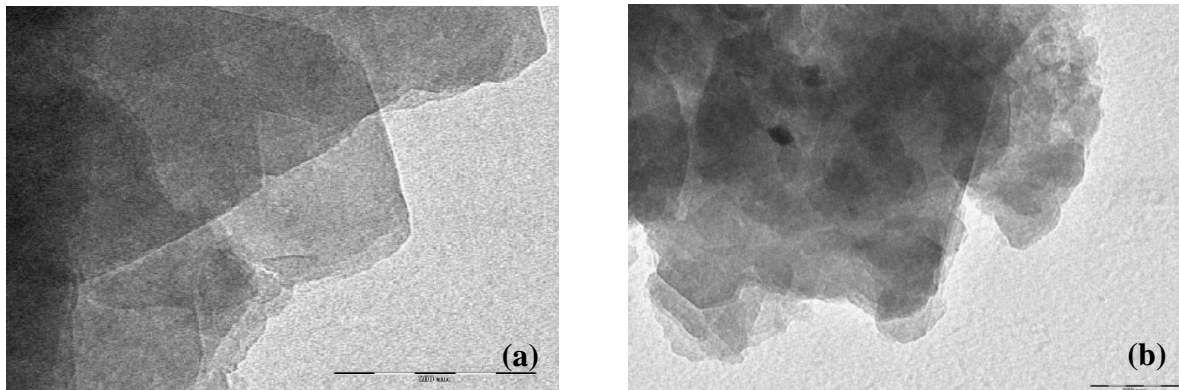


Figure 5: Micrographie MET du (a) PA et (b) AT.

### 3.1.4. Analyse par Infrarouge

La figure.6 présente les spectres des deux argiles pyrophyllite (PA) et calcite (AT) obtenue par la spectroscopie Infra Rouge.

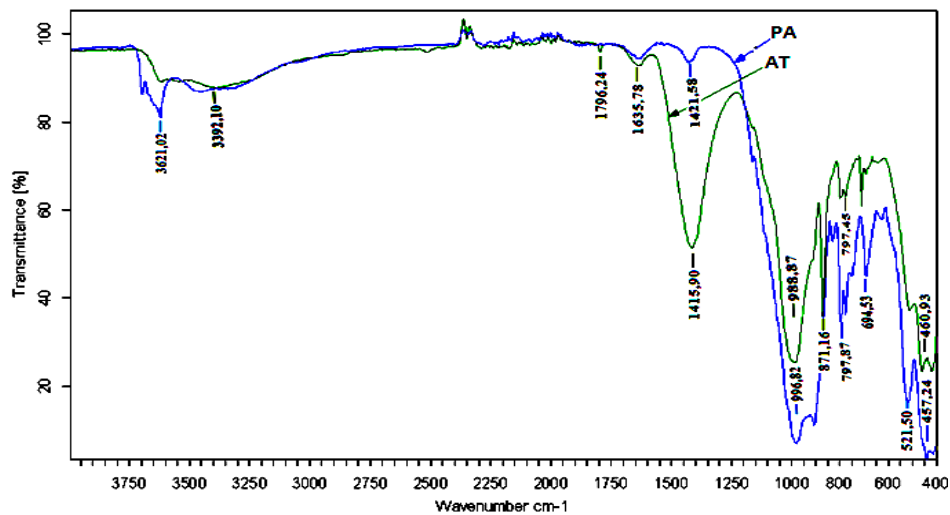


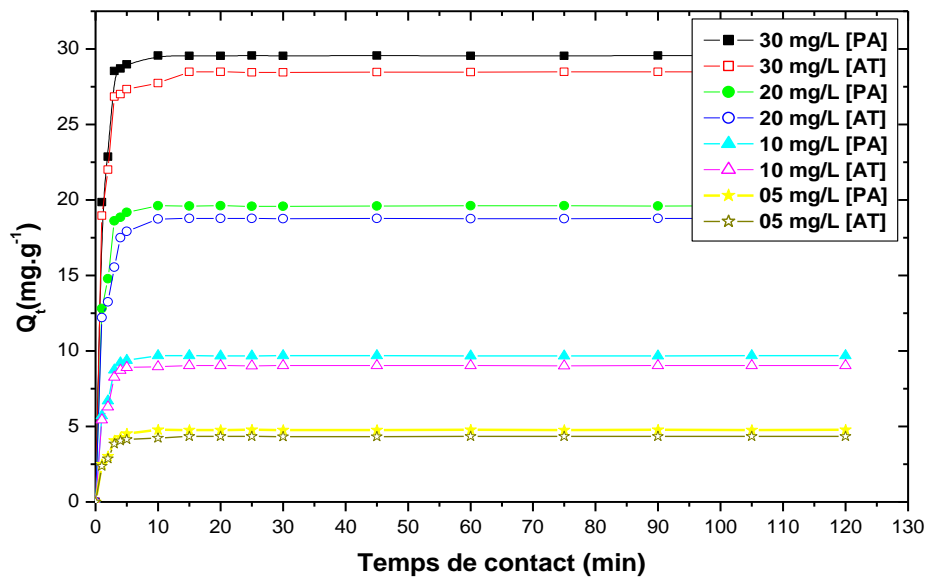
Figure 6: Spectroscopie des deux argiles, pyrophyllite (PA) et calcite (AT)

Les bandes d'adsorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant la pyrophyllite PA et la calcite AT. Parmi ces bandes on cite principalement : les bandes situées à 3621, 3392, 1796  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation de groupement OH de l'eau de constitution, la bande 1635  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation H-OH dues aux molécules d'eau adsorbée entre les feuillets, Les bandes 1421, 1415, 871  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation de  $\text{CO}_3$ , Les deux bandes 996, 988  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de valence de la liaison Si-O, La bande 797  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation de O-Si-O, et les bandes 694, 521, 457, 460  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation Si-O-Al.

## 3.2. Etude de l'effet de différents paramètres sur l'adsorption du bleu de méthylène

### 3.2.1. Influence de temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants PA et AT en solution implique: la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption/désorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat. Les expériences d'adsorption pour évaluer l'effet de temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux adsorbants choisis ont été réalisées sur des solutions de BM dans la gamme de concentration initiale varie de 5 à 30  $\text{mg.L}^{-1}$  et à une température de 20 °C pour une durée de 120 min. la détermination du temps de contact, correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour chaque adsorbant. La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption pouvant se produire en mono ou en multicouches. Les résultats sont présentés dans la Fig.7.



**Figure 7:** Influence de temps de contact sur les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur (PA) et (AT) ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{PA}] = [\text{AT}] = 1,0 \text{ g/L}$ )

Les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée du bleu de méthylène augmente rapidement dans les 10 premières minutes et reste constante après 15 minutes, indiquant un état d'équilibre. Cela montre que l'équilibre d'adsorption du colorant par les adsorbants utilisés est très rapide et peut être atteint dans moins de 15 minutes. En effet, les sites extérieurs inoccupés restants sont difficiles à occuper, cela est dû à la formation des forces répulsives entre les molécules de Bleu de Méthylène BM à la surface du solide et celles de la phase aqueuse. En outre, les molécules de BM sont de moyenne taille et peuvent être facilement diffusées dans les pores internes jusqu'à leur saturation, ce qui réduira le transfert de masse entre la phase liquide et la phase solide avec le temps. Ceux-ci mènent à une diminution de la vitesse d'adsorption et on observe un plateau qui correspond à l'état d'équilibre après 15 min. on remarque que la concentration initiale du BM n'a aucun effet significatif sur le temps d'équilibre, mais elle présente un effet significatif sur la capacité d'adsorption du support. La quantité adsorbée pour les deux Adsorbants (PA et AT) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène (Tableau 2). Ce qui peut être expliqué par la présence d'un nombre important de molécules qui vont diffuser vers les sites de la surface de l'adsorbant et par conséquent l'adsorption partielle dépend de la concentration initiale.

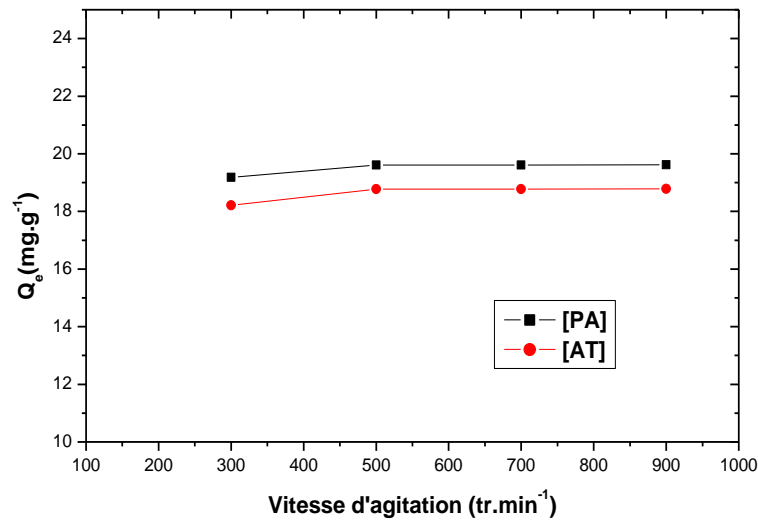
**Tableau 2:** Quantités adsorbées par le PA et AT à différentes concentrations initiales du BM.

$[\text{bleu de méthylène}]_0 \text{ mg.L}^{-1}$		5	10	20	30
$Q_{\text{ads}} (\text{mg.g}^{-1})$	PA	4,776	9,688	19,608	29,56
	AT	4,336	9,032	18,776	28,48

### 3.2.2. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle important dans le transfert des molécules de soluté vers l'adsorbant. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre. La Fig.8 représente la variation de la quantité du bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  en  $\text{mg.g}^{-1}$  sur PA et AT, en fonction de la vitesse d'agitation qui varie de 300 à 900 tpm. Dans toutes les expériences menées pour l'effet de l'agitation, la concentration du bleu de méthylène initiale est de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , la dose de PA et TA est de  $1.0 \text{ g.L}^{-1}$ .

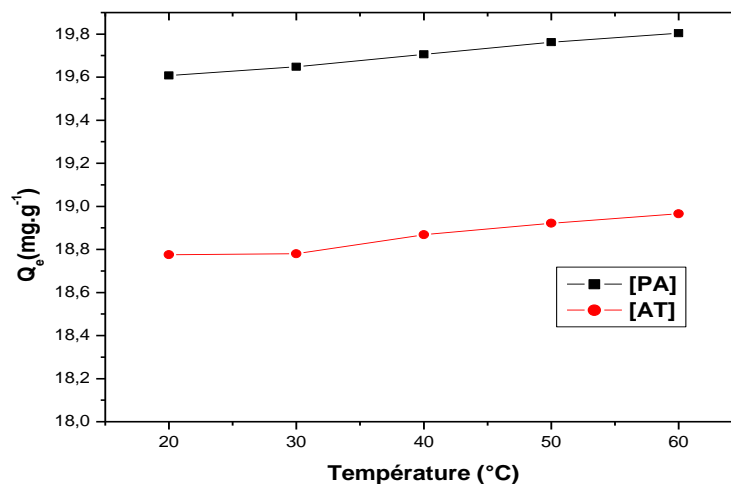
On remarque que les valeurs de la quantité adsorbée à l'équilibre pour les deux adsorbants,  $Q_e$ , augmentent légèrement avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Il est clair que la quantité du colorant Bleu de Méthylène BM adsorbé à l'équilibre est indépendante du degré d'agitation dans la gamme étudiée. La différence entre les quantités adsorbées à 300 et à 600 tpm est insignifiante car elle est de l'ordre de la marge d'erreur expérimentale.



**Figure 8:** Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité du bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre sur [PA] = [TA] = 1.0  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , [BM] = 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , T=20°C.

### 3.2.3. Influence de la température

La température est un paramètre fortement significatif dans le processus d'adsorption. Il est important de comprendre l'influence de ce paramètre lors de l'adsorption du bleu de méthylène sur PA et AT. Dans ce travail nous avons étudié l'effet de la température sur la quantité du bleu de méthylène adsorbé sur chaque support dans la gamme de 20 à 60°C (Fig.9)



**Figure 9:** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbé à la surface des différents adsorbants en fonction de la température, [BM] = 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , [PA] = [AT] = 1.0  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

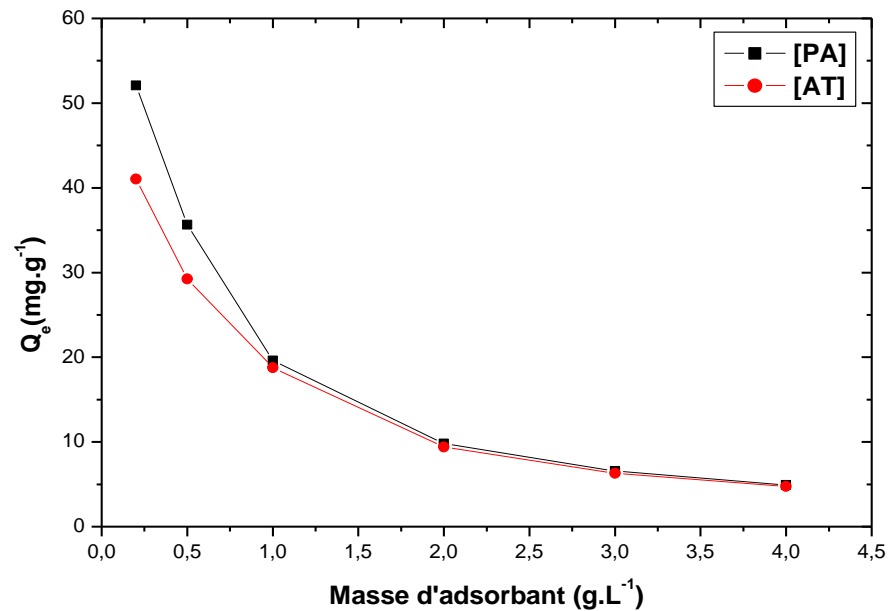
La quantité adsorbée du bleu de méthylène  $Q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) sur les deux Adsorbants augmente avec la température dans la gamme étudiée et le temps d'adsorption pour atteindre l'équilibre diminue avec l'augmentation de la température. Ceci suggère que l'interaction de l'adsorbant (PA et AT) et de l'adsorbat (BM) soit de nature endothermique. D'une manière générale l'élévation de la température favorise l'adsorption.

On peut aussi remarquer que les quantités adsorbées du bleu de méthylène sur l'argile TA, dans toute la gamme de température étudiée, sont inférieures à celles adsorbées sur PA.

### 3.2.4. Influence de la dose d'adsorbant

L'étude de l'influence de la masse du l'argile (PA et AT) sur la quantité du bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  a été étudiée est représentée, par les courbes de la Fig.10. La concentration initiale du bleu de

méthylène dans cette étude a été fixée à  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , et la dose d'adsorbants pour les deux adsorbants PA et AT varie de  $0.5$  à  $4.0 \text{ g.L}^{-1}$ .



**Figure 10:** Evolution des quantités du bleu de méthylène adsorbées à la surface des adsorbants (PA et AT) en fonction de la masse d'adsorbant.

Ces résultats peuvent être attribués à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs élevées des doses appliquées en adsorbant. En effet si la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontre (molécule-site) augmente également, conduisant donc à une meilleure rétention.

### 3.2.5. Effet du pH sur la capacité de rétention du colorant bleu de méthylène

Le comportement de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les deux adsorbants a été étudié sur une large gamme de pH 4-12. La Fig.11 montre une légère augmentation de la quantité adsorbée de colorant par l'argile PA et l'argile AT avec le pH de la solution. Les point de charge nulle (PZC) de l'argile pyrophyllite PA et calcite AT étant, respectivement, 7,3 et 9,21; ce comportement peut être dû au fait que la surface de l'argile est chargée négativement aux  $\text{pH} > \text{PZC}$ , ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique bleu de méthylène. Par contre, pour des valeurs de  $\text{pH} < \text{PZC}$ , la surface de l'argile est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les cations du colorant. Plus le pH diminue, plus le nombre des sites chargés négativement diminue et le nombre des sites chargés positivement augmente [23-24-25].

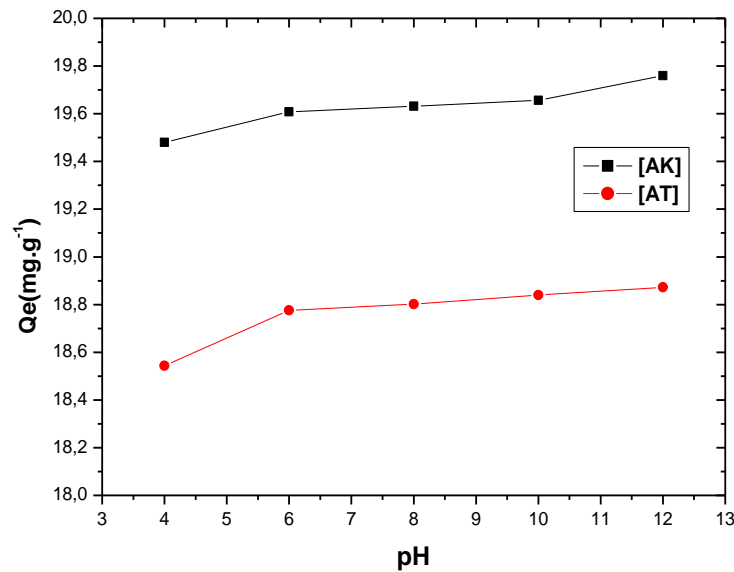
L'analyse de ces résultats montre que la quantité du bleu de méthylène adsorbée sur la pyrophyllite et la calcite augmente avec l'augmentation du pH.

La pyrophyllite présente deux surfaces, l'une hydrophobe est accessible pour l'adsorption des espèces non polaires, elle se comporte comme des sites d'adsorption neutres. Et l'autre hydrophile (surfaces latérales ou bords) accessible pour l'adsorption des espèces cationiques [26], elle présente une charge électrocinétique négative au niveau des bords. Donc on peut considérer que le bleu de méthylène BM cationique s'adsorbe sur les bords de la pyrophyllite en formant des liaisons avec les formes hydroxyles Silanol  $\text{SiO-}$  et l'Aluminol  $\text{AlO-}$  [27].

On peut expliquer l'augmentation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène BM avec l'augmentation du pH comme suit: L'ajout des cations  $\text{H}^+$  pour baisser le pH, entraîne la neutralisation de la charge négative de la pyrophyllite au niveau des bords, ce qui défavorise l'adsorption du bleu de méthylène BM cationique en milieu très acide. Par ailleurs quand le pH augmente il y a une diminution des cations  $\text{H}^+$ , donc la charge de la pyrophyllite est nettement négative ce qui favorise l'adsorption du bleu de méthylène BM.

Des résultats semblables ont été rapportés pour l'adsorption du bleu de méthylène sur Kaolinite [28].





**Figure 11:** influence du pH sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène

### 3.3. Cinétique d'adsorption

Cette étude a pour objectif de déterminer l'ordre des cinétiques et les modèles qui décrivent bien les isothermes d'adsorption du BM sur PA et AT et de vérifier si le bleu de méthylène s'adsorbe bien sur ces deux adsorbants. Elle nous a permis de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption et de déterminer les constantes d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène. L'équilibre d'adsorption est rapide sur les deux adsorbants (PA et AT), il est atteint au bout de 15 minutes, quelle que soit les conditions opératoires (concentration du BM, concentrations des adsorbants PA et AT, température, pH ...ect).

Du point de vue cinétique, les courbes montrent que l'adsorption se produit en deux étapes: réaction rapide et réaction lente. Pendant les premières 10 minutes, plus de 90 % de BM à été adsorbée sur les deux adsorbant PA et AT et après 10 minutes, la vitesse devient légèrement plus lente jusqu'à 15 minutes qui correspondent au temps d'équilibre.

#### 3.3.1 Modèle de pseudo-premier ordre (équation de Lagergren)

Le modèle des cinétiques de premier ordre est le plus adapté pour les plus faibles concentrations de soluté. Ce modèle est présenté par la relation de Lagergren [29] cité par Ru-Ling et al [30], basé sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption dans un système liquide/solide. Ce modèle de pseudo-premier-ordre est représenté par la relation suivante [31,32]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

Où  $q_t$ : quantité d'adsorbat adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$k_1$ : constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo - premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),  $t$ : le temps (min).

La relation Lagergren est vérifiée, en portant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps, à partir duquel on obtient une droite de pente  $-K_{\text{ads}}$ . Ceci indique que les cinétiques d'adsorption du BM sur PA et AT ne correspond pas à la cinétique du pseudo-premier ordre.

#### 3.3.2 Modèle de pseudo- deuxième ordre

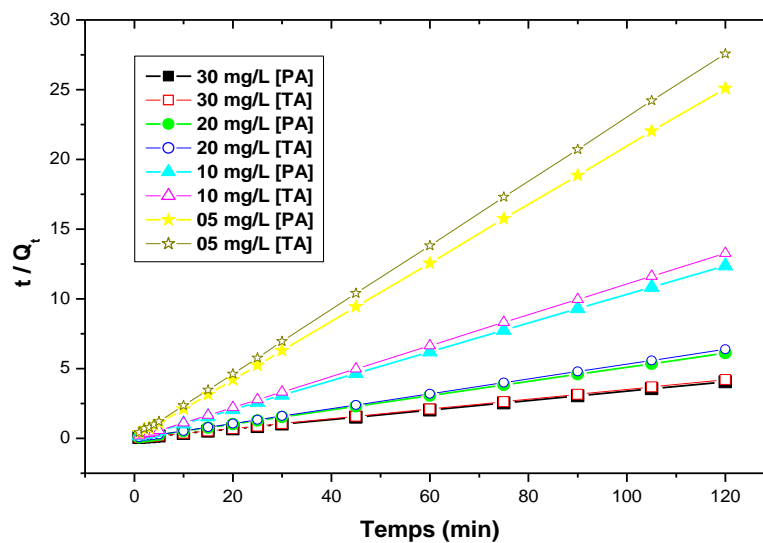
La vitesse de réaction de pseudo-deuxième-ordre dépend de la quantité adsorbée à la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Le modèle de pseudo-deuxième-ordre peut, être représenté sous la forme suivante [33-34]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

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

Si cette équation est vérifiée, en traçant  $t/q_t$  en fonction de  $t$ , nous devons obtenir une droite de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $1/(K_2 q_e^2)$ .

La modélisation des cinétiques d'adsorption de BM sur les deux adsorbants PA et AT par le modèle de pseudo-deuxième ordre est présentée sur la Fig.12.



**Figure 12:** Modèle du pseudo-deuxième-ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant PA et AT à 20°C ([BM] = 20 mg.L<sup>-1</sup> et [PA] = [AT]= 1.0 g.L<sup>-1</sup>).

Les paramètres correspondants ont été regroupé dans le Tableau 3 qui présente également les coefficients de corrélation. Ces coefficients calculés sont plus près de l'unité pour le modèle cinétique de pseudo deuxième-ordre. Cela indique que ce dernier modèle décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption du BM sur les deux adsorbants.

**Tableau 3:** Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de BM sur les deux adsorbants PA et AT. Conditions: [PA] = [AT]=1.0 g.L<sup>-1</sup>, Vagitation = 500 tpm, T=20°C.

C <sub>0</sub> (BM) (mg.L <sup>-1</sup> )	Q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Cinétique du 2 <sup>ème</sup> ordre		
		K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Q <sub>cal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
[PA]=5 mg/L	4,776	0,492	4,799	0,999
[AT]=5 mg/L	4,336	0,573	4,363	0,999
[PA]=10 mg/L	9,688	0,358	9,721	0,999
[AT]=10 mg/L	9,032	0,412	9,061	0,999
[PA]=20 mg/L	19,608	0,247	19,685	0,999
[AT]=20 mg/L	18,776	0,169	18,850	0,999
[PA]=30 mg/L	29,56	0,192	29,620	0,999
[AT]=30 mg/L	28,48	0,144	28,563	0,999

### 3.4. Thermodynamique d'adsorption

Le concept de thermodynamique suppose que dans un système isolé où l'énergie ne peut pas être gagnée ou perdue. Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) et l'énergie standard libre ( $\Delta G^\circ$ ) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution à l'interface solide-liquide [35,36]. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ont été calculées en utilisant l'équation de Van't Hoff suivante [37]:

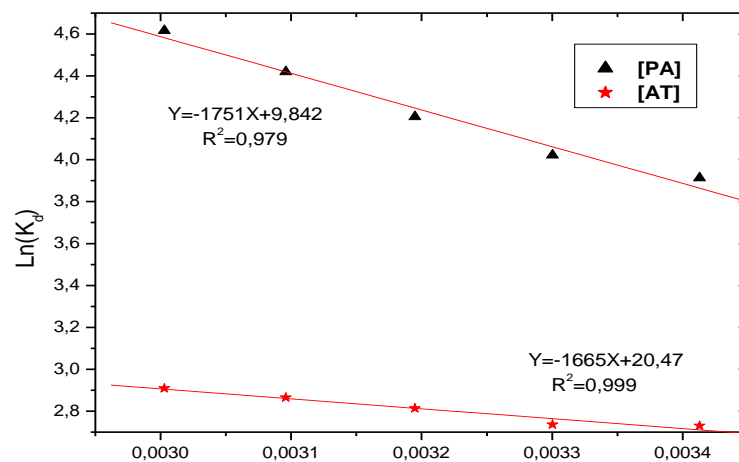
$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} = e^{\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)} \iff \ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4)$$

Où R: constante de gaz parfait ( $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), et T: température absolue de solution (K)  
 K<sub>d</sub>: coefficient de distribution.

Où Q<sub>e</sub>: quantité adsorbée sur le solide à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>), et C<sub>e</sub>: concentration à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>)

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et de  $\Delta S^\circ$  ont été calculées à partir de la pente et de l'interception du tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (Fig.13).  $\Delta G^\circ$  peut être calculé en utilisant la relation ci-dessous:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{et} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (5)$$



**Figure 13:** Tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  des adsorbants, [BM]=20 mg.L<sup>-1</sup>, [PA] = [AT] =1.0 g.L<sup>-1</sup>

**Tableau 4:** Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur PA et AT à diverses températures, (états d'adsorption: concentration initiale =20mg.L<sup>-1</sup>, dosage adsorbant =1.0 g.L<sup>-1</sup>).

	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )				
			20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
<b>PA</b>	14,55	81,82	-9,41	-10,23	-11,05	-11,87	-12,68
<b>AT</b>	13,84	170,18	-36,01	-37,72	-39,42	-41,12	-56,67

La nature endothermique est également indiquée par l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la température (Tableau 4 et Fig.12).

### 3.5. Isothermes d'adsorption

Des isothermes d'adsorption ont été obtenues en utilisant différentes concentrations du bleu de méthylène (entre 5 et 70 mg.L<sup>-1</sup>) et une concentration en adsorbant de 1.0 g.L<sup>-1</sup> pour PA et AT. Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur bêcheur contenant 200 ml de solution de BM à 20°C. Les expériences ont été réalisées durant un temps de contact de 120 min pour s'assurer de l'établissement de l'équilibre d'adsorption/désorption.

#### 3.5.1. Isotherme de Langmuir

Dans le cas d'une adsorption en monocouche [38], La représentation de Weber à l'équilibre est [39]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (6)$$

Où  $C_e$ : concentration à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>), et  $Q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>)

$Q_{max}$ : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg.g<sup>-1</sup>), et  $K_L$ : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température (L.mg<sup>-1</sup>)

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées  $1/Q_e = f(1/C_e)$  ou  $C_e/Q_e = f(C_e)$ , une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer  $Q_{max}$  et  $K_L$ .

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du BM sur PA et AT à différents pH sont modélisés par la relation de Langmuir. La présentation graphique de l'isotherme de Langmuir sous la forme II linéarisées sont présentées sur la Fig.14

#### 3.5.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich [40] suppose que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène par un mécanisme multicouche d'adsorption, et que la quantité adsorbée augmente avec la concentration selon l'équation suivante:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (7)$$

$Q_e$ : la quantité du bleu de méthylène adsorbée par quantité de masse d'argile en (mg.g<sup>-1</sup>).

$K_f$ : est un paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{mg.L}^{-1})^n$ )

$C_e$ : la concentration de l'adsorbant dans la solution à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$n_f$ : est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interactions avec le taux de recouvrement.

Le modèle de Freundlich a été appliqué aux résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du BM sur PA et AT. Les résultats obtenus sont présentés sur la Fig.15 et les paramètres de Freundlich sont consignés dans le Tableau 5, les coefficients de corrélation sont bons ( $\geq 0.99$ ) montrant une bonne linéarité pour les deux adsorbants. Il est généralement affirmé que pour les valeurs de  $n < 1$ , l'adsorption est faible. Si les valeurs de  $n$  appartiennent à l'intervalle 1 à 2, l'adsorption est modérément difficile.

Les valeurs du paramètre  $n$  de l'équation de Freundlich obtenues ( $1.109 \leq n \leq 1.199$ ) montrent que les adsorbants étudiés sont des adsorbants faibles du bleu méthylène.

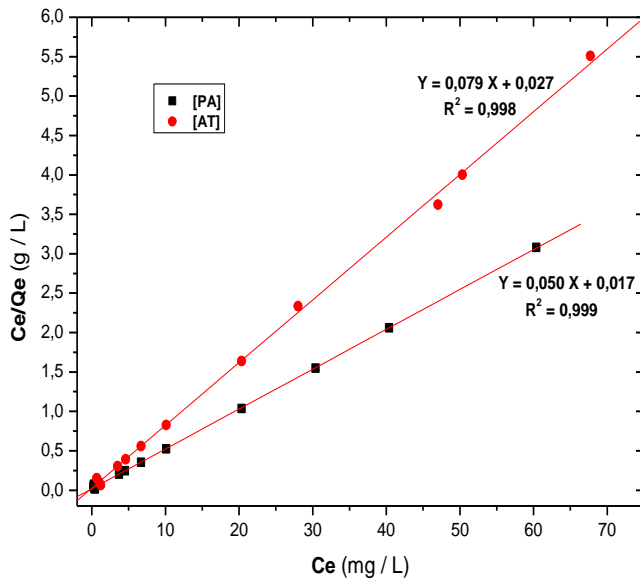


Figure 14: Isotherme de Langmuir (2<sup>ème</sup> Forme)

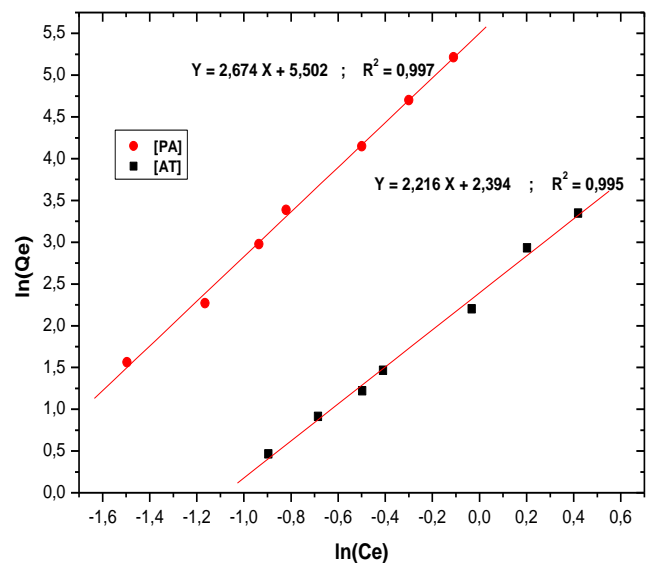


Figure 15: Isotherme de Freundlich

Les paramètres estimés des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich, pour l'adsorption de colorant bleu de méthylène, en utilisant deux adsorbants argileux (PA, AT), sont regroupés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : paramètres du modèle de Langmuir et de Freundlich

	Langmuir				Freundlich		
	$Q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg <sup>-1</sup> )	$R_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_f$ (mg/g)	$n_f$	$R^2$
PA	20	2,941	0,0167	0,999	245,181	0,373	0,997
AT	12,65	2,925	0,0168	0,998	10,957	0,451	0,995

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par le paramètre adimensionnel de Hall, appelé paramètre d'équilibre,  $R_L$ , qui se présente sous la forme:

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

Où  $C_0$ : concentration initiale ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), et  $K_L$ : constante d'équilibre d'adsorption adsorbant-adsorbant de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ), et  $R_L$ : paramètre d'isotherme d'adsorption, selon le critère suivant:

Favorable si  $0 < R_L < 1$ , et linéaire si  $R_L = 1$ , et défavorable si  $R_L > 1$ .

Les valeurs des paramètres de Hall calculées sont regroupées dans le Tableau 5. Les résultats obtenus montrent que les isothermes d'adsorption du BM sur PA et AT sont tous favorables.

### 3.6. Régénération du support argileux

L'aspect économique et environnemental de l'utilisation des matériaux adsorbants, rend important la réutilisation des argiles, vue leur faible coût et leur pouvoir à se régénérer. [41,42]

L'effet de la régénération sur la capacité d'adsorption des argiles utilisées a été étudié par le traitement thermique des argiles à une température de 500°C pendant 6h après adsorption de 20 mg/L du bleu de méthylène. Au cours des tests d'adsorption du bleu de méthylène dans les mêmes conditions opératoires décrites précédemment. Pour une concentration de 20 ppm, des nouvelles capacités d'adsorption ont été obtenues, qui sont relativement moins importantes à celles obtenues au début du processus d'adsorption (Tableau 6).

**Tableau 6:** quantité d'adsorption pour le premier et le deuxième cycle de régénération

Argiles	Quantités (mg/g)	1 <sup>er</sup> cycle (mg/g)	2 <sup>ème</sup> cycle (mg/g)
pyrophyllite	19,608	19,504	19,36
calcite	18,776	18,552	18,352

La différence de capacité d'adsorption par rapport au premier cycle de régénération des argiles est due à la diminution de la surface spécifique de ces matériaux suite au traitement thermique effectué. Par contre, une légère variation de la capacité d'adsorption a été obtenue après le deuxième cycle de régénération des adsorbants étudiés.

## Conclusion

Les résultats de l'étude cinétique indiquent que le taux d'adsorption est très élevé dans les 10 premières minutes, Cela montre que l'équilibre d'adsorption du colorant bleu de méthylène par les deux adsorbants utilisés est très rapide. En outre, la vitesse d'agitation n'influe pas de manière significative la capacité d'adsorption, par contre l'augmentations du pH montre une légère augmentation de la quantité adsorbée de colorant par l'argile PA et l'argile AT.

Les données des isothermes d'adsorption ont été bien décrites par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Par ailleurs, le processus d'adsorption a été jugée endothermique ce qui signifie que l'augmentation de la température fait augmenté la capacité de charge maximale de l'adsorbant

En guise de conclusion, l'aspect économique de l'utilisation des adsorbant argileux, rend important la réutilisation de ces matériaux vus leur pouvoir à se régénérer, pour être réutilisés dans l'adsorption du colorant.

## Références

1. Brüschweiler B. J., Küng S., Bürgi D., Muralt L., Nyfeler E., *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 69 (2014) 263–272.
2. Jian L., Chika M., Laursen R., Feng Z, Yang Z., Wenying L., *Journal of Archaeological Science*, 40 (2013) 4444–4449.
3. Montagner C., Bacci M., Bracci S., Freeman R., Picollo M., *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79, 5 (2011) 1669–1680.
4. Komissarchik S., Nyanikova G., *LWT - Food Science and Technology*, 58, 2 (2014) 315–320.
5. Giridhar P., Akshatha V., Parimalan R., *A Review on Annatto Dye Extraction, Journal of Scientific Research & Reports*, 3(2) (2014) 327–348.
6. Gómez V., Cuadros R., Ruisánchez I., Callao M.P., *Analytica Chimica Acta*, 600, 1–2, (2007) 233–239.
7. Abel A., *Colour Design Theories and Applications A volume in Woodhead Publishing Series in Textiles*, (2012) 433–470.
8. Wrobel D., Boguta A., Ion R., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 138 (2001) 7–22.
9. Brunet C., Clonier I., De la Sayette A., *La Phytothérapie Européenne*, 65 (2012) 15–21.
10. Bensalaha N., Quiroz Alfaro M.A., Martínez-Huitle C.A., *Chemical Engineering Journal*, 149 (2009) 348–352.
11. Chavan R.B., *16 - Environmentally friendly dyes, In Woodhead Publishing Series in Textiles, edited by Clark M., Woodhead Publishing, Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, 1(2011) 515–561.
12. Nilgün Y., Cengiz B., Müşerref Ö., Yüksel S., *Applied Surface Science*, 258 (2012) 2534–2539.
13. Maiyong Z., Dehai M., Chengjiao W., Jian D., Guowang D., *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 2125–2129.
14. Alok M., Gupta V.K., Arti M., Jyoti M., *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2008) 821–832.

15. Kai L., Heng L., Fangshu Q., Senlin S., Huarong Y., Zheng-shuang H., Xing D., Guibai L., *Journal of Membrane Science*, 471 (2014) 94–102.
16. Mustafa T.Y., Tushar K.S., Sharmeen A., Ang H.M., A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209 (2014) 172–184.
17. Miyah Y., Idrissi M., Lahrichi A., Zerrouq F., *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 3 (2014) 15600–15613.
18. El Haddad M., Slimani R., Mamouni R., El Antri S., Lazar S., *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, (2013) 14, 51–59.
19. Fei-fei L., Jin-lin F., Shu-guang W., Guang-hui Ma., *Chemical Engineering Journal*, 219 (2013) 450–458.
20. Kumar M., Tamilarasan R., *Journal of Materials and Environmental Science*, 5 (2) (2014) 510–519.
21. Mehmet D., Karaoglu M.H., Alkan M., *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 1142–1151.
22. Ouasif H., Yousfi S., Bouamrani M.L., El Kouali M., Benmokhtar S., Talbi M., *Journal of Materials and Environmental Science*, 4 (1) (2013) 1–10.
23. El Haddad M., Mamouni R., Saffaj N., Lazar S., *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, (2012) 12, 48–54.
24. Tsai W.T., Hsu H.C., Su T.Yi., Lin K.Yu., Ming Lin C., Dai T.H., *Journal of Hazardous Materials*, 147(2007) 1056–1062.
25. Weng C.H., Pan Y.F., *Journal of Hazardous Materials*, 144 (2007) 355–362.
26. Sainz-Diaz C.I., Timon V., Botella V., Artacho E., Hernandez-La-guna A., *American Mineralogist*, 87(7) (2002) 958–965.
27. Gücek A., Sener S., Bilgen S., Mazmancı M.A., *Journal Colloid and Interface Science*, 286 (2005) 53-60.
28. Ghosh d., Bhattacharyya K.G., *Applied Clay Science*, 20 (2002) 295–300.
29. Lagergren S., *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24 (1898) 1–39.
30. Ru-Ling T., Feng-Chin W., Ruey-Shin J., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41 (2010) 661–669.
31. Ru-Ling T., Pin-Hsueh W., Feng-Chin W., Ruey-Shin J., *Chemical Engineering Journal*, 237 (2014) 153–161.
32. Yiyong C., Dejin Z., *Chemical Engineering Journal*, 254 (2014) 579–585.
33. Talal S., *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 1001–1006.
34. Nahid G., Parya T., Ali K., Naser S.N., Sharifah R.W.A., *IERI Procedia*, 5 (2013) 232-237.
35. Medhat A.S., Hassan M.A., *Chemosphere*, 111 (2014) 587–595
36. Ying-Chu C., Chungsyng L., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 2521–2527.
37. Min L.U., Yue-ming Z., Xiao-hui G., Xiao-hui X., Ting-ting G., *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24 (2014) 1912–1917.
38. Langmuir I., *Journal of Chemical Society*, 38 (1916) 2221–2295.
39. Weber J.R., Moriss J.C., *Journal of sanitary Engineering division, American society Civil Engineering*, 89 (1963) 31.
40. Freundlich H.M.F., *Physikalische Chemie (Leipzig)*, 57A (1906) 385–470.
41. Assadawoot S., Siwaporn M.S., *Applied Catalysis B: Environmental*, 130-131 (2013) 84–92.
42. Guo-min C., Mei S., Wen-feng N, Yu-lei F., Dong L., *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 1446–1449.

(2015) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>