

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**Préparation de nano composites magnétiques-
Application dans l'adsorption du bleu de méthylène**

Présenté par : **BELKAID** **Lilia**

Soutenu publiquement, le **03 / 10 / 2017,** *devant le Jury composé de :*

Makhloufi Malika	MCA	UMMTO	PRESIDENTE
MEZIANE Dalila	MCA	UMMTO	PROMOTRICE
MAZARI Tassadit	MCA	UMMTO	EXAMINATRICE
OUABADI Nadia	MCB	USTHB	EXAMINATRICE

Remerciements

En préambule à ce mémoire, je souhaite adresser mes sincères remerciements à ma promotrice Melle MEZIANE pour tout le temps qu'elle m'a consacré, l'aide qu'elle a accordée et la qualité de son suivi durant toute la période du mémoire

Mes remerciements s'adressent aussi à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de notre travail

Merci 

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*A mes chers parents : ma mère, mon père qui ont éclairé mon chemin et
qui m'ont encouragé et soutenus tout au long de mes études*

Aux deux prunelles de mes yeux : mes deux sœurs Celena et Kamella

A ma très chère grandmère qui a toujours été présente à mes côtés

A mes oncles, tantes, cousins et cousines

A tous mes amis

Lilia

Liste des abréviations

BM : Bleu de méthylène

MEB : Microscopie électronique à balayage

IR : Infra-rouge

UV-visible : Ultra-violet visible

Np : Nanoparticules d'oxyde de fer

Np-Agar : Nanoparticule d'oxyde de fer combinée à l'agar-agar

Np-Argile : Nanoparticule d'oxyde de fer combinée à l'argile

Np-charbon actif : Nanoparticule d'oxyde de fer combinée au charbon actif

Q_e : Capacité d'adsorption

C₀ : Concentration initiale

C_f : Concentration finale

C_e : Concentration à l'équilibre

A(%) : Taux d'adsorption

pH : Potentiel d'hydrogène

Liste des figures

Figure 1 : structure chimique du bleu de méthylène.....	3
Figure 2 : image MEB des nanoparticules d'oxyde de fer.....	9
Figure 3 : structure chimique de l'agar-agar.....	10
Figure 4 : Image MEB de l'agar-agar.....	11
Figure 5 :Image MEB agar-Nanoparticule	11
Figure 6 : Spectroscopie IR de l'agar-agar.....	12
Figure 7 :Spectroscopie IR des Nanoparticules-agar.....	12
Figure 8 :Spectroscopie IR de l'agar-agar et agar-Np.....	13
Figure 9 : image MEB Nanoparticule d'oxyde de fer-argile.....	13
Figure 10 : Image MEB charbon actif.....	14
Figure 11 : Image MEB Nanoparticule-charbon actif	14
Figure 12 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	18
Figure 13 : Spectre uv du bleu de méthylène.....	18
Figure 14 : Variation du taux d'adsorption du BM en fonction du temps par les Np.....	21
Figure 15 : Variation du taux d'adsorption du BM en fonction du temps par Np-agar.....	21
Figure 16 : Variation du taux d'adsorption du BM en fonction du temps par l'argile et les Np-argile.....	22
Figure 17: Variation du taux d'adsorption du BM en fonction du temps par le charbon actif et les Np-charbon actif.....	22
Figure 18 : Variation du taux d'adsorption du BM par les Nanoparticules d'oxyde de fer en fonction de la variation du pH.....	25
Figure 19 : Variation du taux d'adsorption du BM par les Np-Agar en fonction de la variation du pH.....	26
Figure 20 :variation du taux d'adsorption du BM par l'argile et lesNp-Argile en fonction de la variation du pH.....	26
Figure 21 : Variation dutaux d'adsorption du BM par le charbon actif et Np-Charbon actif en fonction de la variation du pH.....	27

Liste des figures

Figure 22 :Modélisation de l'isotherme de Langmuir du charbon actif.....	28
Figure 23 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour les Np-charbon actif.....	29
Figure 24 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour les Np.....	29
Figure 25 : modélisation de l'isotherme de Freundlich pour le charbon actif.....	30
Figure 26 : modélisation de Freundlich pour les Np-Charbon actif.....	31
Figure 27 : modélisation de l'isotherme de Freundlich pour les Np.....	31
Figure 28 : cinétique du pseudo-premier ordre pour le charbon actif.....	33
Figure 29 : cinétique du pseudo-premier ordre pour les Np-charbon actif.....	33
Figure 30 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour les nanoparticules d'oxyde de fer.....	34
Figure 31 : cinétique du second ordre appliquée au charbon actif.....	35
Figure 32 :Cinétique du second ordre appliquée aux Np-charbon actif.....	35
Figure 33 : cinétique du second ordre appliquée aux nanoparticules d'oxyde de fer.....	36

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du BM par les Npen fonction de la concentration initiale.....	23
Tableau 2 :Variation du taux et des capacités d'adsorptions du BM par les Np-agar en fonction de la concentration initiale.....	23
Tableau 3:Variation du taux et des capacités d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile en fonction de la concentration initiale.....	24
Tableau 4 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du bleu de méthylène par Np-argile en fonction de la concentration initiale.....	24
Tableau 5 :Variation du taux et des capacités d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif en fonction de la concentration initiale.....	24
Tableau 6 :Variation du taux et des capacités d'adsorption du bleu de méthylène par Np-charbon actif en fonction de la concentration initiale.....	24
Tableau 7 :Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour le charbon actif.....	28
Tableau 8 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour les Np-charbon actif.....	29
Tableau 9 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour les Np.....	29
Tableau 10 :Valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir.....	30
Tableau 11 :Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour le charbon actif.....	30
Tableau 12 :Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour les Np-charbon actif	31
Tableau 13 :Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour les nanoparticules.....	32
Tableau 14 : Valeurs des constantes de Freundlich	32
Tableau 15 :Cinétique du pseudo-premier ordre pour le charbon actif.....	33
Tableau 16 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour les Np-charbon actif.....	33
Tableau 17 :Cinétique du pseudo-premier ordre pour les nanoparticules.....	34
Tableau 18 : Valeurs des constantes cinétiques du pseudo premier ordre:.....	34
Tableau 19 : Cinétique du pseudo-second ordre pour le charbon actif.....	35

Liste des Tableaux

Tableau 20 :Cinétique du pseudo-second ordre pour les Np-charbon actif.....	36
Tableau 21 :Cinétique du pseudo-second ordre pour les nanoparticules.....	36
Tableau 22 :Valeurs des constantes cinétiques du pseudo second ordre.....	37
Tableau 23 :Taux et capacités d'adsorption du BM par les Np-charbon actif recyclés.....	38

Sommaire

Introduction

Chapitre I : Partie théorique	2
I-1 Généralités sur l'adsorption.....	3
I-1-1 Définition de l'adsorption	3
I-1-2 Les isothermes d'adsorptions.....	3
I-1-3 Les adsorbants.....	4
I-1-4 Les facteurs influençant l'adsorption	5
I-2 La nanotechnologie et l'environnement	5
I-3 Le magnétisme dans le traitement de l'eau.....	5
I-4 Les nanocomposites.....	6
I-5 Le bleu de méthylène.....	6

Chapitre II :Préparations et caractérisations des adsorbants.....8

II-1 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer	8
II-2 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer-agar	10
II-3 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer-argile	13
II-4 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer-charbon actif	14
II-5 Conclusion.....	15

Chapitre III :Application des nanomatériaux synthétisés à l'adsorption du bleu de méthylène.16

III-1 Matériel et méthode.....	16
III-2 Les expériences d'adsorption.....	16
III-3 Détermination du taux d'adsorption.....	17
III-4 Réutilisation des nano-adsorbants.....	19

Chapitre IV :Résultats et discussions.....20

IV-1 Etude de l'adsorption du bleu de méthylène par différents adsorbants.....	20
IV-1-1 Variation du taux d'adsorption du BM par différents adsorbants en fonction du temps de Contact.....	20
IV-1-2 Influence de la concentration initiale du BM sur le taux d'adsorption.....	23

IV-1-3 Effet du pH sur le taux d'adsorption du BM.....	25
IV-2 La modélisation.....	27
IV-2-1 Modèle de Langmuir.....	27
IV-2-2 Modèle de Freundlich.....	30
IV-2-3 Cinétique du pseudo premier ordre.....	32
IV-2-4 Cinétique du pseudo-second ordre.....	34
IV-3 Réutilisation des Nanoparticules d'oxyde de fer-charbon actif.....	35

Conclusion

L'eau a toujours figuré au premier plan des ressources naturelles primordiales pour la vie de l'homme. Cependant, la raréfaction de cette ressource, la dégradation sans cesse et accrue des écosystèmes aquatiques a pris, au cours des dernières décennies, une ampleur catastrophique et constitue une des dimensions environnementales les plus préoccupantes du XXIème siècle. L'homme est une partie intégrante des écosystèmes terrestres, pour répondre à ses besoins alimentaires et sanitaires, il a synthétisé volontairement toute sortes de molécules de plus en plus complexes, comme les médicaments, les produits phytosanitaires, les plastifiants, etc. Ses activités ont généré ou augmenté la présence naturelle d'autres contaminants, sans réelle maîtrise de leur gestion. Il a modifié les cycles naturels, comme celui de l'eau, en dégradant sa qualité par sa pollution. Parmi ces composés dits polluants de l'eau, on en compte de nombreux qui sont difficilement voire non dégradables, par exemple ceux qui contiennent des huiles minérales, des résidus de pesticides, des métaux ou des hydrocarbures halogénés. Dans le cas idéal, les déchets organiques se décomposent par autoépuration biologique jusqu'à minéralisation complète pour finir sous forme de substances inorganiques. D'autres polluants, introduits dans l'environnement par l'industrie, sont pratiquement réfractaires à toute forme de dégradation par voie biologique. Leur teneur augmente dans les eaux, les sédiments et les organismes aquatiques. Cependant, une prise de conscience du risque lié à la dégradation de l'environnement a conduit les spécialistes à mener des recherches plus approfondies et à développer de nouvelles méthodes afin de pallier à ce phénomène [1].

Diverses méthodes physiques, chimiques et biologiques, comprenant l'adsorption, la coagulation / floculation, l'oxydation avancée, ozonation, filtration sur membrane et l'extraction liquide-liquide ont été utilisées pour le traitement des eaux usées. Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique très efficace de séparation en termes de coût, simplicité de mise en œuvre, et facilité d'utilisation. De plus, celle-ci ne génère pas de sous-produit dans l'eau traitée [2].

Différents adsorbants sont utilisés pour éliminer les divers polluants, parmi lesquels on peut citer les plus classiques tel que, le charbon actif qui est l'adsorbant le plus employé dans le traitement des eaux, cependant, il est coûteux à produire et à régénérer, des argiles naturelles qui sont de bons adsorbants en raison de leur grande capacité d'échange cationique, les zéolithes, de charge négative, celle-ci sont des aluminosilicates qui possèdent une grande porosité.

En raison des facteurs économiques et environnementaux, la notion d'adsorbants réutilisables et de régénération a gagné de l'importance [1], par la suite l'utilisation d'adsorbants à base de matériaux naturels tels que les biopolymères (cellulose, agar-agar...) [3] et de nouveaux matériaux plus efficaces et respectueux de l'environnement, notamment les nanoparticules magnétiques, a suscité un intérêt croissant. La synthèse d'adsorbants à base de nanoparticules d'oxyde de fer est une voie prometteuse dans le domaine du traitement de l'eau du fait de leur forte affinité pour les polluants organiques et inorganiques et de leur super paramagnétisme [4].

En effet, grâce à leurs propriétés magnétiques, les particules d'oxydes de fer, ayant adsorbé les polluants, peuvent être retirées des eaux polluées, régénérées et réutilisées ce qui permet de limiter la génération de déchets secondaires.

C'est dans cette optique, que nous nous sommes proposé de préparer de nouveaux adsorbants magnétiques et d'évaluer leur capacité d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène pris comme modèle de polluant organique.

Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour la synthèse de trois types de matériaux hybrides. Ces nanocomposites sont obtenus par la combinaison des nanoparticules d'oxydes de fer avec l'agar agar, une argile ou du charbon actif.

Ce manuscrit est composé de quatre parties ; la première étant la partie théorique dans laquelle nous avons présenté certaines notions sur le phénomène d'adsorption et des nano adsorbants.

La deuxième partie est consacrée à la présentation des modes opératoires utilisés lors de la synthèse des adsorbants et quelques caractérisations.

Dans la troisième partie, nous avons décrit l'ensemble des expériences relatives à l'adsorption du bleu de méthylène.

Dans la dernière partie, sont présentés et discutés les résultats de notre étude.

Chapitre I

partie

théorique

Pour réduire les effets néfastes des polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment physico-chimiques, sont mis en œuvre, comprenant, la technique de l'adsorption.

Dans notre travail, nous avons effectué une adsorption du bleu de méthylène par différents adsorbants.

I-1 Généralités sur l'adsorption

I-1-1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide, ce dernier permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve. Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

- L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant.

- L'adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation de nouvelles liaisons chimiques à la surface de l'adsorbant.

I-1-2 Les isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité de soluté adsorbé par unité de masse (Q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté en solution [3].

La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Q_e) est calculée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V$$

Où :

V : volume de la solution (L).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/L).

C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

m : masse de l'adsorbant (g).

Lorsqu'il s'agit d'un liquide adsorbé la relation devient comme suit :

$$Q_e / Q_m = f(C_e)_T \text{ (solide. Liquide)}$$

Q_e : La quantité de soluté adsorbée (mg.g^{-1}),

Q_m : La quantité maximale de soluté adsorbée (mg.g^{-1})

C_e : Concentration massique de soluté (mg.l^{-1}).

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et coll en quatre types principaux :

- Les isothermes de types « S » s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Les isothermes de type « L » (dites de Langmuir) se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- Les isothermes de type « H » (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- Les isothermes de type « C » s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant

I-1-3. Les adsorbants

Les principaux adsorbants employés sont les charbons actifs, les zéolithes, les argiles, les alumines activées et les gels de silices.

Ces dernières années, une attention particulière a été portée aux adsorbants à base de matériaux naturels, dont , les polymères naturels (cellulose, agar-agar...) [3], ainsi qu'à l'application de nanomatériaux dans le traitement des eaux usées [5], de ce fait, l'utilisation d'adsorbants magnétiques tels que les nanoparticules magnétiques a suscité un intérêt croissant[1].

I-1-4. Les facteurs influençant l'adsorption

➤ Le pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

➤ Le temps de contact

Il est important de tenir compte du temps nécessaire pour que l'équilibre adsorbant/solution soit atteint.

➤ La surface spécifique

Pour un matériau donné, la propriété « d'adsorbant » est fortement liée à sa surface spécifique. Seuls ceux qui sont dotés d'une grande surface spécifique peuvent être utilisés comme adsorbants.

➤ La taille des particules

La diminution de la taille des particules d'un adsorbant induit une augmentation de la surface de contact avec les molécules de l'adsorbat, ceci entraîne une meilleure capacité d'adsorption tel est le cas des nanoparticules.

Il existe plusieurs autres paramètres tels que la température, la porosité, la concentration du substrat et la masse de l'adsorbant.

I-2 La nanotechnologie et l'environnement

La nanotechnologie promet des améliorations immenses dans les technologies de fabrication, l'électronique, les télécommunications, la santé et même dans la dépollution ; Cela implique la production et l'utilisation d'un éventail diversifié de nanomatériaux [6], qui sont également appelés nanoparticules [5] comprenant les nanoparticules d'oxyde de fer, qui, en plus d'avoir une grande surface favorable au processus d'adsorption, elles possèdent des caractéristiques magnétiques qui permettent la séparation facile et magnétiquement assistée des adsorbants de l'eau traitée [1].

I-3 Le magnétisme dans le traitement des eaux

Le principe de base de la séparation magnétique en dépollution consiste à ajouter au milieu des particules magnétiques qui adsorbent divers polluants (organiques ou inorganiques) puis de les extraire grâce à l'application d'un gradient de champ magnétique.

L'utilisation du magnétisme dans les procédés de traitements des eaux pourrait accélérer la vitesse de séparation des déchets des effluents qui reste aujourd'hui un problème à résoudre. Par exemple, Yano et al. ont comparé une séparation magnétique à champ fort (High Gradient Magnetic Separation : HGMS) à un filtre à sable. Ils ont constaté que pour

150 mg.L⁻¹ de déchets solides, la vitesse d'écoulement nécessaire à travers un filtre à sable est de 8.10⁻¹ m.s⁻¹ contre 6.10⁻² m.s⁻¹ par HGMS [17].

Un développement de cette méthode a conduit à ajouter des particules d'oxyde de fer dans des eaux chargées en métaux lourds. Ces particules servent de noyaux autour desquels se condensent les oxydes des cations à séparer. Les particules magnétiques et leurs coques de polluants sont ensuite récupérées à l'aide d'aimants. Cette technique est simple et efficace mais elle ne peut être utilisée qu'avec les cations métalliques qui sont capables de précipiter autour de l'oxyde de fer [18].

De plus en plus de scientifiques cherchent à développer des adsorbants magnétiques performants. Les oxydes de fer magnétiques, comme la maghémite γ -Fe₂O₃ et la magnétite Fe₃O₄, facilement préparés par coprécipitation alcaline sont les plus connus [19].

Ils peuvent être utilisés seuls ; par exemple, A. Ngomsik et al. ont adsorbé des métaux tels que CO₂⁺, Ni₂⁺, Eu₃⁺, La₃⁺ par des nanoparticules magnétiques [20].

Les oxydes de fer peuvent être associés à d'autres matériaux, H. Tavallali et A. Danechyar ont greffé des tensioactifs cationiques à la surface de nanoparticules pour renforcer leur capacité d'adsorption vis-à-vis des colorants anioniques [21].

I-4 Les nanocomposites

Dans le but d'améliorer les performances des adsorbants classiques, divers travaux et techniques ont été utilisés pour la synthèse de nouveaux matériaux composites parmi lesquels on trouve les nanomatériaux tels que les nanoadsorbants aussi connus comme des nanoparticules [5]. Ce sont des particules à une échelle de 1 à 100 nm, connus pour leur force ainsi que leur sites hautement actifs [7] qui leurs procurent une grande capacité d'adsorption, de plus, ils sont facilement récupérables grâce à leur propriété magnétique[8].

C'est dans ce contexte que se situe notre travail qui consiste à préparer des nanocomposites en modifiant les adsorbants classiques tels que l'argile et le charbon actif ainsi que le biopolymère agar-agar en les combinant avec des nanoparticules d'oxyde de fer.

I-5 Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique ayant diverses applications en chimie, biologie, médecine, les industries de la science et de la teinture [9]. Il se présente sous forme

de poudre bleu foncé. Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore. Sa structure chimique est illustrée dans la figure suivante :

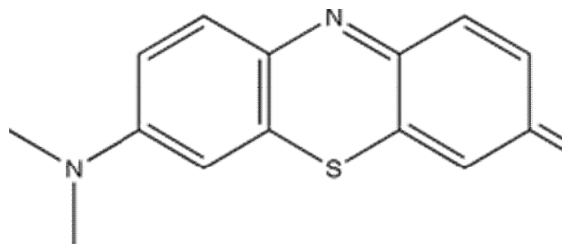


Figure 1 : structure chimique du bleu de méthylène.

Chapitre II

préparations et caractérisations des adsorbants

Chapitre II : Préparations et caractérisations des adsorbants

La première partie de notre travail expérimental a consisté en la préparation des matériaux adsorbants puis certaines caractérisations de ces derniers ont été effectuées.

Les expériences menées ont porté principalement sur :

- La préparation des adsorbants (nanoparticules d'oxyde de fer, nanoparticules d'oxyde de fer-agar, nanoparticules d'oxyde de fer-argile, nanoparticules d'oxyde de fer-charbon actif)
- La caractérisation des adsorbants.

Les adsorbants ont été caractérisés par deux méthodes.

❖ Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Les images ont été réalisées au laboratoire de LPCM de l'UMMTO sur un appareil de marque PHILIPS ESEM XL 30.

❖ Spectroscopie Infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus répandues pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. La technique consiste à faire un mélange homogène de 0.5 à 4% du produit à étudier avec un produit transparent (KBr), puis presser le mélange pour obtenir une pastille d'environ 1mm d'épaisseur.

Le spectrophotomètre utilisé est de type FTIR TENSOR 27.

II-1 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour synthétiser les nanoparticules magnétite (Fe_3O_4), comprenant, la méthode sol-gel, la décomposition thermique, les méthodes électrochimiques et la co-précipitation [10].

Chapitre II : Préparations et caractérisations des adsorbants

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode de co-précipitation qui consiste à faire précipiter des sels de fer (II) et de fer (III) en milieu basique suivant la réaction ci-dessous:



II-1-1 Mode opératoire

La synthèse des nanoparticules a été effectuée selon le protocole expérimental décrit dans la littérature [10].

Dans un Erlenmeyer de 250 mL, une solution de 100mL composée de 2.703g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mole) et de 0.634g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mole) est mise sous agitation magnétique à température ambiante. Le pH de la solution est maintenu à 7 avec une solution de NaOH saturée. Un précipité noir se forme instantanément, l'agitation est maintenue pendant 2 heures. Les nanoparticules formées sont séparées de la solution par décantation à l'aide d'un aimant puis lavées avec de l'eau déminéralisée plusieurs fois jusqu'à la neutralité des eaux de lavages. Le produit obtenu est séché dans une étuve et on obtient une poudre noire fine.

II-1-2 Caractérisation

- Microscopie électronique à balayage des nanoparticules d'oxyde de fer

L'image obtenue par MEB montre des particules de petites tailles et assez homogènes, on note certaines agglomérations dues aux interactions électrostatiques des nanoparticules et à la présence de l'humidité. Cette technique donne un aspect globale de la morphologie, cependant, la faible résolution ne permet pas d'avoir une estimation de la taille des nanoparticules.

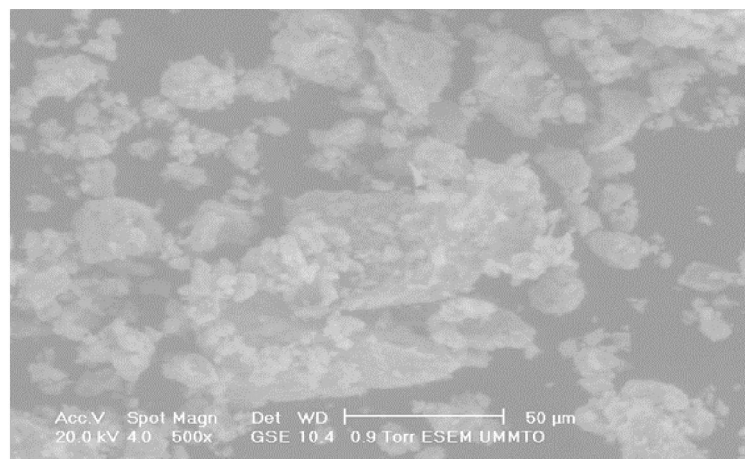


Figure 1 : image MEB des nanoparticules d'oxyde de fer

Chapitre II : Préparations et caractérisations des adsorbants

- Spectroscopie infrarouge des nanoparticules d'oxyde de fer

Les principales bandes sur le spectre infrarouge des oxydes de fer correspondantes aux liaisons FeO apparaissent à des fréquences inférieures à 800 cm^{-1} .

Le spectre infrarouge montre deux bandes larges à 3423 et 3300 cm^{-1} correspondant aux groupements hydroxyles (OH) liés à la présence de l'hématite ou à la présence de molécules d' H_2O à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer ; une bande de faible intensité à 1629 cm^{-1} est probablement due à la présence des groupements OH de l'eau.

Les pics intenses dans la région de $580\text{-}760\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribués à la liaison Fe-O dont la magnétite $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$, ou la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (Voir spectre en annexe).

II-2 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer-agar

L'agar agar est un biopolymère, gélatineux non toxique et biodégradable ; c'est une substance dérivée d'une algue marine composée d'agaropectine et d'agarose [10]. Pour notre étude, nous avons utilisé l'agar-agar pur, commercial fourni par Cheminova sans traitement préalable. Sa structure chimique est représentée dans la figure ci-dessous

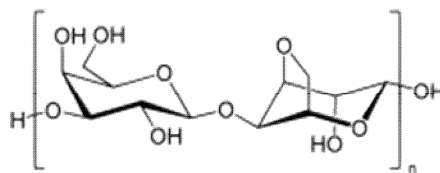


Figure 2 : structure chimique de l'agar-agar

La synthèse du composite nanoparticule d'oxyde de fer-agar a été faite selon la méthode de co-précipitation décrite ci-dessous :

II-2-1 Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 250mL, 1g d'agar agar est ajouté à 100mL d'eau déminéralisée, sous agitation magnétique à 95°C , puis 100 mL d'une solution de 2.703g de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mole) et de 0.634g de $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mole) est ajoutée peu à peu au gel formé à 65°C . Le pH est maintenu à 9-10 en utilisant une solution de NaOH saturée, un précipité noir se forme alors. Ce dernier est séparé par décantation à l'aide d'un aimant puis lavé avec de l'eau déminéralisée jusqu'à neutralité des eaux de lavage pour enfin être séché à 40°C dans une étuve. On obtient une poudre noire fine.

II-2-2 Caractérisation

- Microscopie électronique à balayage des nanoparticules d'oxyde de fer-agar

L'observation au microscope du matériau composite agar/nanoparticules d'oxyde de fer montre une morphologie différente de celle des deux précurseurs. On note clairement qu'il y a la formation de nanoparticule dans la matrice du polymère agar-agar, on obtient ainsi un nouveau matériau constitué de particules de taille et de nature différentes. Les nanoparticules se déposent, sous forme de petits grains, sur la surface de l'agar-agar modifiant ainsi ses propriétés physico-chimiques.

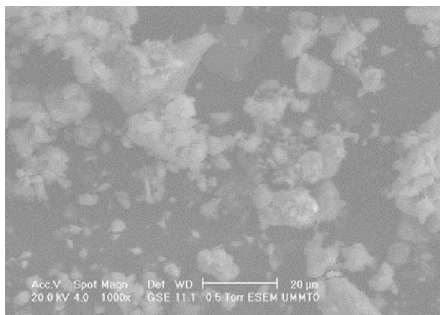


Figure 3 : Image MEB de l'agar-agar

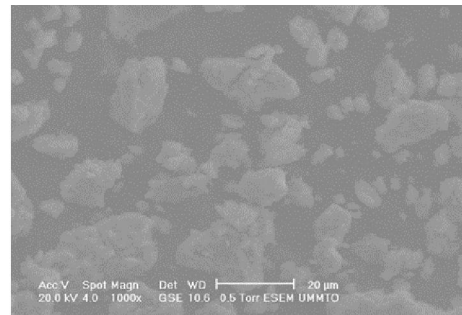


Figure 4: Image MEB agar-Nanoparticule

- Spectroscopie infrarouge IR de l'agar-agar

Le spectre infrarouge de l'agar-agar que nous avons utilisé lors de ce travail montre plusieurs bandes d'adsorption relatives aux vibrations des liaisons C-C, C-O, C-O-C celles-ci sont observées dans la région (1030 à 1165 cm^{-1}), les liaisons C-H à 2920 cm^{-1} et à 1360 cm^{-1} .

Les bandes situées à 929 et à 1021 cm^{-1} peuvent être attribuées au 3, 6-Anhydrogalactose pour les vibrations de la gélose. De plus, La large bande d'adsorption à 3429 cm^{-1} peut être attribuée à la liaison O-H de l'étirement du polysaccharide [10].

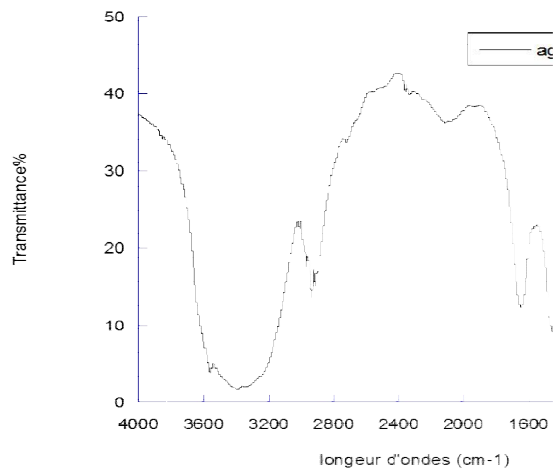


Figure 5 : Spectroscopie IR de l'agar-agar.

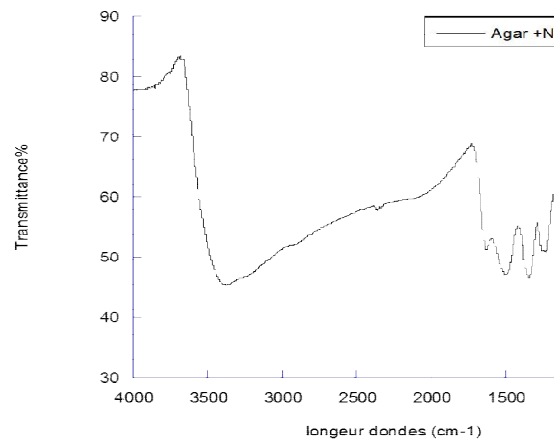


Figure 6 : spectroscopie IR des Nanoparticules-agar.

Le spectre infrarouge présenté sur la figure 8 confirme la modification de l'agar-agar. On note principalement une diminution importante de l'intensité de la bande à 2920 cm⁻¹ due aux vibrations de déformation de la liaison C-H du groupement hydroxy-méthylène (CH₂-OH) de l'agar-agar. L'intensité de la bande relative aux vibrations des OH de l'eau est également réduite ; en effet, l'incorporation des nanoparticules d'oxyde de fer induit une perte du caractère très hydrophile de l'agar-agar.

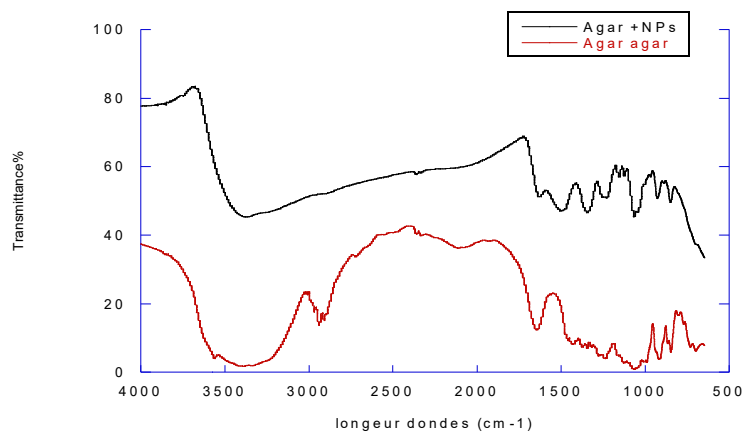


Figure 7 : Spectroscopie IR de l'agar-agar et agar-Np

II-3 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer-argile

Les argiles sont de bons adsorbants en raison de leur grande capacité d'échange cationique [11].

Mode opératoire

Pour la préparation de nanocomposite oxyde de fer-argile nous avons utilisé une argile de type kaolinite ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) d'origine du sud de la France (Albi).

Le protocole expérimental est identique à celui décrit précédemment pour la synthèse des Np-Agar-agar.

Le composite Np-argile est obtenu sous forme de poudre fine très magnétisée facile à séparer à l'aide d'un aimant. L'analyse du matériau par MEB montre une structure non cristalline sous forme de grains de forme et de taille irrégulière.

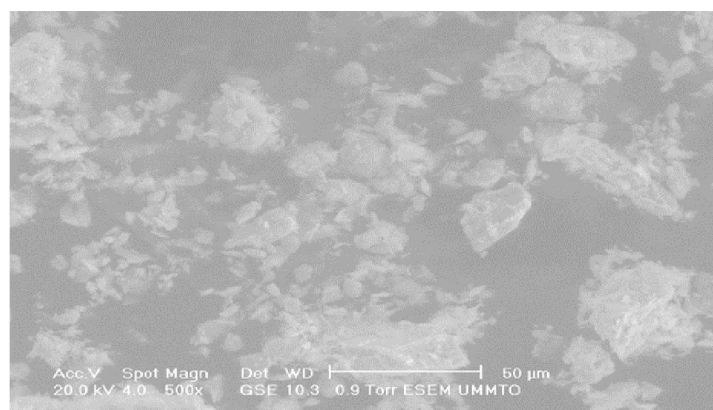


Figure 8 : image MEB Nanoparticule d'oxyde de fer-argile

II-4 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer-charbon actif

Le charbon actif l'adsorbant le plus largement utilisé ; c'est un adsorbant polyvalent, qui peut éliminer plusieurs types de polluants [3].

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un charbon actif sous forme de poudre provenant de SEEAL de Tizi-Ouzou.

II-4-1 Mode opératoire :

1g de charbon actif est dissout dans 100mL d'eau déminéralisée sous agitation à 95°C, puis 100mL d'une solution de 2.703g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2mole) et de 0.634g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mole) est ajoutée peu à peu à la solution. Le pH de la solution est maintenu à 7-8 à l'aide d'une solution de NaOH saturée, un précipité noir se forme, ce dernier est séparé par décantation à l'aide d'un aimant puis il est lavé avec de l'eau déminéralisée jusqu'à neutralité des eaux de lavages, qui sera ensuite séché à l'étuve, une poudre noire fine est obtenue.

II-4-2 Caractérisation

- Microscopie électronique à balayage des nanoparticules du charbon actif et des Np-charbon actif :

Sur l'image du MEB, le charbon actif se présente sous forme de feuillets de surfaces lisses, la modification de la surface par les nanoparticules est apparente sur les figures 9 et 10.

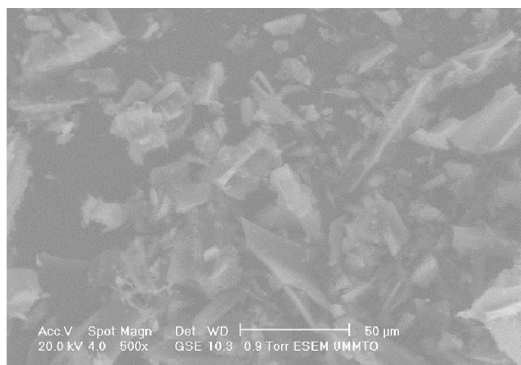


Figure9 :Image MEB charbon actif

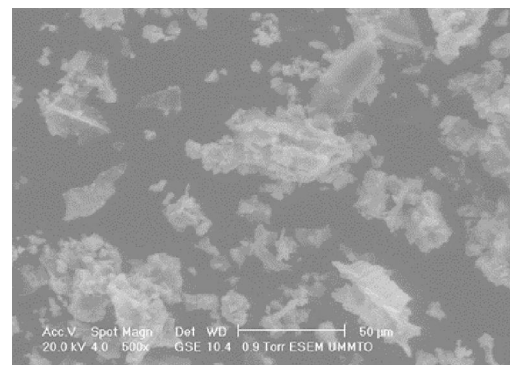


Figure 10 : Image MEB Np-charbon actif

II-5 Conclusion

La formation des nanoparticules d'oxyde de fer par la co-précipitation des sels de fer (II) et fer (III) in situ les différents matériaux est une méthode simple qui permet l'accès à des nanocomposites magnétiques. Les analyses confirment l'obtention de nouveaux matériaux néanmoins, une meilleure caractérisation pour la détermination de la structure et la composition est nécessaire.

Ces matériaux seront utilisés pour la suite de notre travail.

Chapitre III

Application des nanomatériaux synthétisés dans l'adsorption du bleu de méthylène

Chapitre III : Application des nanomatériaux synthétisés dans l'adsorption du Bleu de méthylène

Après avoir synthétisé les nanoadsorbants comme décrit dans le chapitre précédant, nous les avons appliqués dans l'adsorption du bleu de méthylène choisi comme polluant modèle afin d'évaluer l'effet des nanoparticules sur les adsorbants. Le taux d'adsorption est déterminé en évaluant la concentration résiduelle du bleu de méthylène par spectrophotométrie UV/Visible.

Partie expérimentale

III-1 Matériel et méthode

Toutes les expériences ont été réalisées en mode batch, qui a consisté à mettre en contact dans des flacons, une quantité précise d'adsorbants (Nanoparticule d'oxyde de fer ; Nanoparticule-agar ; nanoparticule-argile ; nanoparticule-charbon actif ; Argile ; charbon actif) avec une solution de bleu de méthylène de concentration et volume connus. La solution est ensuite soumise à une agitation à l'aide d'un agitateur va et vient.

III-2 Les expériences d'adsorptions

Une étude sur l'adsorption du bleu de méthylène par les différents adsorbants a été effectuée en faisant varier certains paramètres qui sont : la concentration initiale de la solution et le pH. Le but de cette étude est de déterminer l'influence de ces paramètres sur le taux ainsi que la capacité d'adsorption des différents adsorbants. Le volume de la solution a été maintenu constant pour toutes les expériences à 10mL.

❖ Influence du temps de contact

Dans le but d'avoir une estimation du temps d'équilibre, nous avons mis en contact une masse de 10mg d'adsorbants avec 10 ml d'une solution de bleu de méthylène de concentration de 30 mg /L, le mélange est soumis à une agitation va et vient à température ambiante pour des temps allant de 5min à 60min.

❖ Influence de la concentration initiale de la solution

Des expériences sont réalisées dans les mêmes conditions en faisant varier les concentrations initiales. Des solutions de concentration (5mg/L ; 10mg/L ; 20mg/L) sont mises en contact avec les adsorbants après avoir fixé les masses précédemment.

❖ Influence du pH

Des solutions de 15mg/L de bleu de méthylène à différents pH (4 ; 6 ; 12) sont mises en contact avec les différents adsorbants dans les mêmes conditions de départs.

Chapitre III : Application des nanomatériaux synthétisés dans l'adsorption du Bleu de méthylène

III-3 Détermination du taux d'adsorption

Après avoir mis en contact les différents adsorbants avec les solutions de bleu de méthylène, les solides sont séparés de la phase liquide qui est ensuite dosée par spectrophotométrie UV/Visible à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible de type UVmini-1240 SHIMADZU afin de déterminer le taux d'adsorption en se basant sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon L C$$

Avec :

A : Absorbance à la longueur d'onde.

ε : Coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

L : longueur de la cuve (cm)

C : concentration de la solution analysée (mol/L)

Le taux d'adsorption (A%) est calculé par la relation suivante :

$$A(\%) = \frac{m_{ads}}{m_i} \times 100 \quad (m_{ads} = m_i - m_f)$$

On peut l'exprimer en terme de concentration (car le volume est le même)

$$C_{ad} = C_0 - C_f$$

C_{ad} : la concentration de la solution adsorbée.

C_0 : la concentration initiale.

C_f : la concentration finale.

$A = \varepsilon \cdot L \cdot C$ (loi de Beer Lambert)

$$A\% = (\varepsilon \cdot L \cdot C_0 - \varepsilon \cdot L \cdot C_f) / \varepsilon \cdot L \cdot C_0 \longleftrightarrow A(\%) = \frac{a_0 - a_f}{a_0} \times 100$$

A% : taux d'adsorption

a_0 : absorbance initiale

a_f : absorbance finale

III-3-1 Choix de la longueur d'onde

Après avoir effectué un balayage dans le domaine du visible d'une solution de bleu de méthylène, on obtient une absorption maximale à la longueur d'onde $\lambda = 664$ nm qui correspond à la valeur théorique trouvée dans la littérature.

Chapitre III : Application des nanomatériaux synthétisés dans l'adsorption du Bleu de méthylène

III-3-2 La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

A partir d'une solution mère de bleu de méthylène de concentration 10mg/L, une série de solutions de concentrations bien déterminées (2 ; 3 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 mg/L) a été préparée par dilution afin d'établir la droite d'étalonnage. Le dosage a été fait par spectrophotométrie UV/Visible à la longueur d'onde $\lambda=664$ nm. La figure ci-dessous illustre les résultats obtenus.

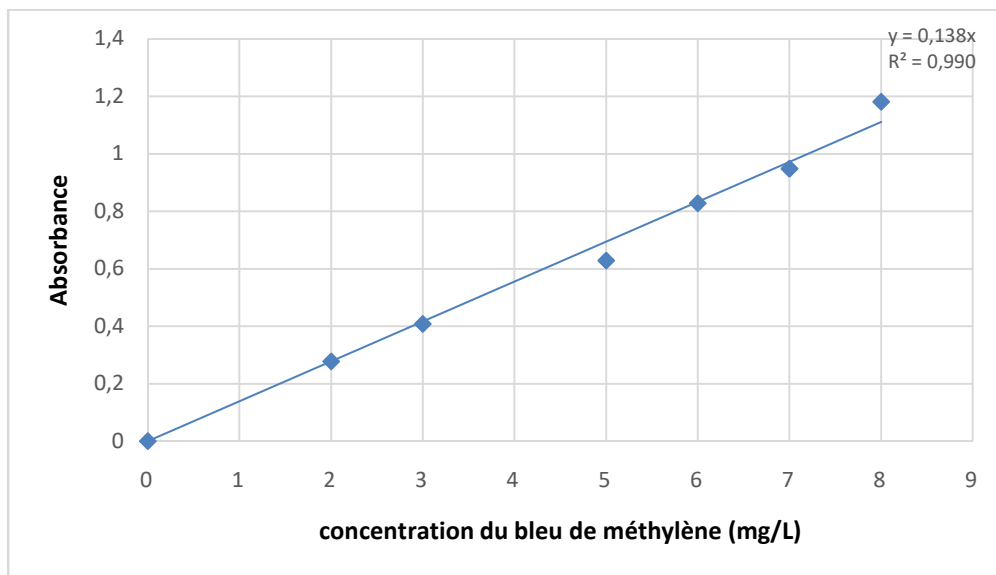


Figure 11 : courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

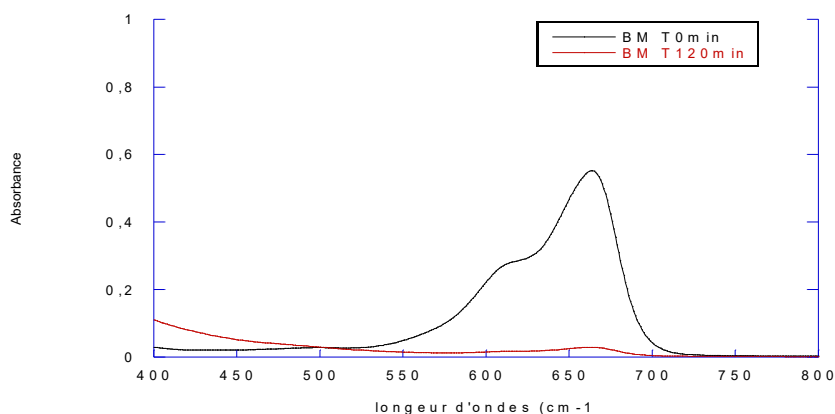


Figure 12: Spectre uv du bleu de méthylène.

III-4 Réutilisation des nano-adsorbants :

Rappelons que le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption cependant, son utilisation présente un inconvénient majeur qui est la difficulté de régénération. L'introduction des nanoparticules permet l'accès à un composite avec de nouvelles propriétés physiques. La récupération des polluants et la réutilisation des adsorbants deviennent donc envisageable.

Dans le but de réutiliser les adsorbants que nous avons préparé lors de notre travail, nous avons effectué la désorption de l'adsorbat (bleu de méthylène) ce dernier est récupéré de manière quantitative par l'éthanol.

Chapitre IV

Résultats et discussion

Lors de ce travail, une étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur différents adsorbants a été conduite dans des conditions très variées. Rappelons que notre objectif est de contribuer à la recherche de nouveaux matériaux pour le traitement des eaux polluées.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une étude qui a pour but l'évaluation de la capacité d'adsorption des nanoparticules d'oxyde de fer seules ou combinées avec l'argile, le charbon actif et l'agar-agar. Nous avons utilisé le bleu de méthylène comme polluant modèle.

Pour mener notre étude nous avons, dans un premier temps, préparé les adsorbants selon les modes opératoires décrits dans le chapitre II ; nous avons ensuite mis en contact des quantités bien précises d'adsorbant avec des solutions de bleu de méthylène dans l'eau déminéralisée. Le taux d'adsorption est déterminé en dosant la quantité du bleu de méthylène en solution après adsorption; la concentration initiale étant connue.

Afin de déterminer les meilleures conditions, nous avons examiné l'effet de plusieurs paramètres à savoir : le temps de contact, le pH, et la concentration initiale de l'adsorbat.

IV-1 Etude de l'adsorption du bleu de méthylène par les différents adsorbants

IV-1-1 Variation du taux d'adsorption du BM par différents adsorbants en fonction du temps de contact

Le temps d'équilibre est très important pour l'étude de l'adsorption en mode batch. A l'équilibre la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption ; la variation de la concentration de l'adsorbat dans la solution est alors négligeable ; l'estimation du temps d'équilibre pour l'adsorption du BM a été faite à partir de la courbe qui représente la variation du taux d'adsorption en fonction du temps de contact.

Les conditions fixées pour cette étude sont :

La masse d'adsorbant = 10mg ; le volume de la solution = 10mL ; la concentration de la solution = 30mg/L et à température ambiante.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes

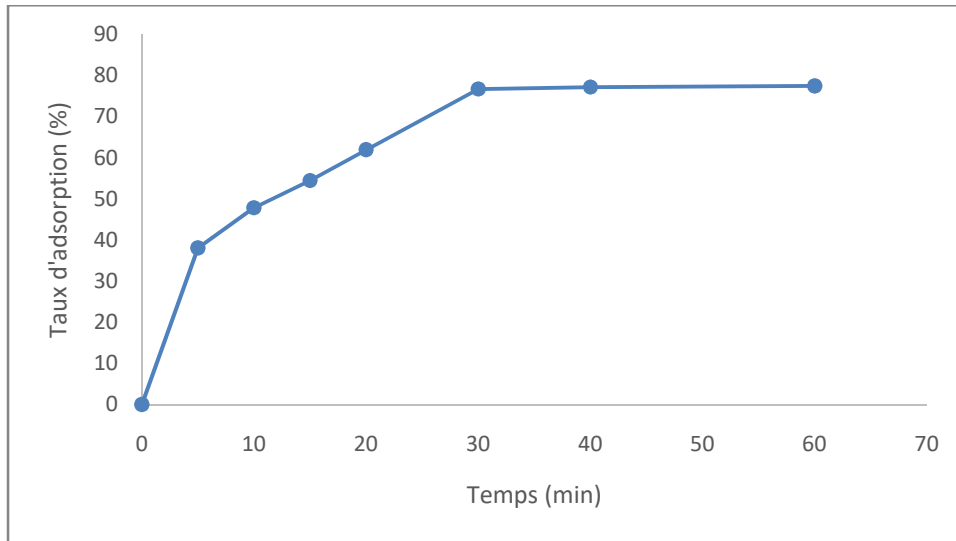


Figure 13 : variation du taux d'adsorption du MB en fonction du temps par les Np

Comme c'est présenté sur la figure ci-dessus, l'équilibre est atteint rapidement ce qui peut être expliqué par la présence de sites actifs à la surface, ceci est prévisible vu la nature nanométrique du matériau. Le taux d'adsorption avoisine les 80% et atteint une capacité 23.3mg.g^{-1}

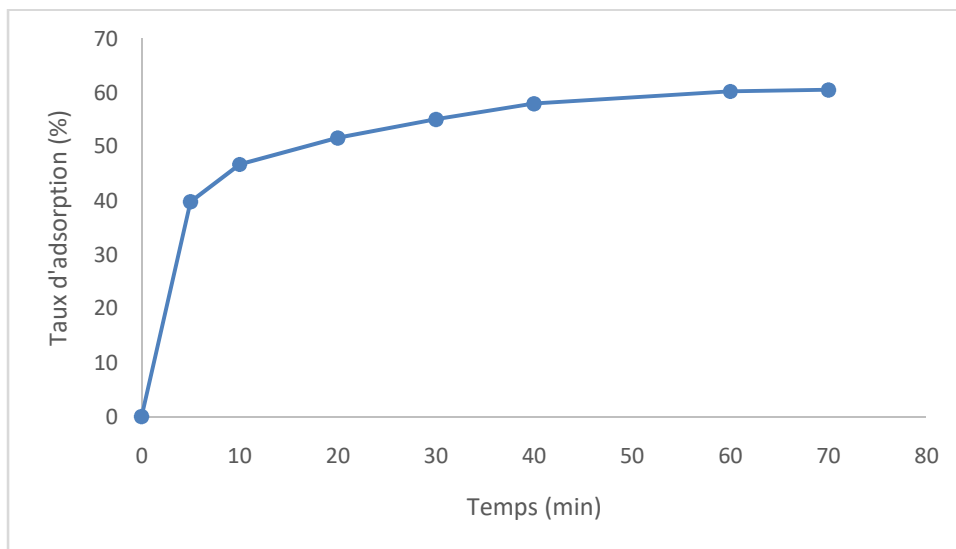


Figure 14: variation du taux d'adsorption du BM en fonction du temps par Np-agar

Comparé aux nanoparticules, la cinétique est un peu plus lente ce qui peut être expliqué par le phénomène de diffusion des molécules du BM.

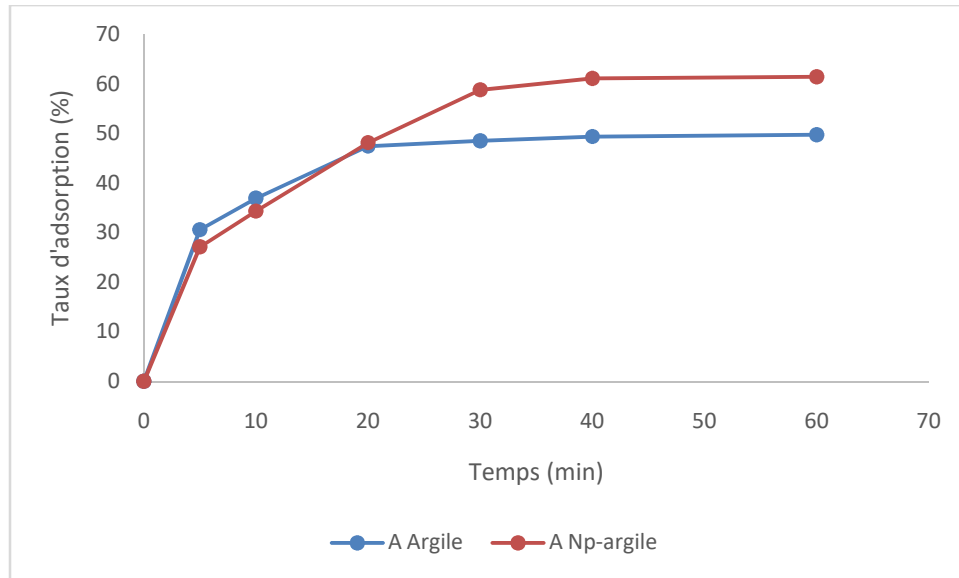


Figure 15: Variation du taux d'adsorption du BM en fonction du temps par l'argile et les Np-argile.

On remarque que le temps d'équilibre est atteint au bout de 40 min pour les deux matériaux, en effet, la nature chimique (minérale) de l'argile, le phénomène de diffusion est négligeable [12]. Il est important de noter que les taux d'adsorption sont faibles en utilisant l'argile ceci est dû au fait que l'argile a une charge de surface positive et que l'adsorbat (BM) est également de la même charge. Par contre, une amélioration du taux d'adsorption a lieu en introduisant les nanoparticules.

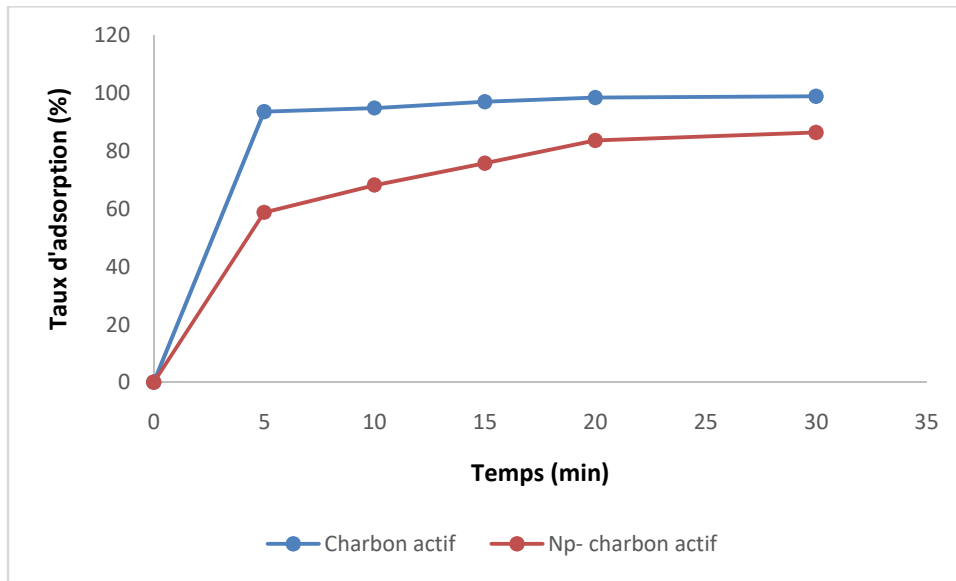


Figure 16 : variation du taux d'adsorption du BM en fonction du temps par le charbon actif et les Np-charbon actif.

L'équilibre est rapidement atteint dans le cas du charbon actif avec un taux d'adsorption avoisinant les 100% ce qui confirme la grande capacité connue de ce dernier.

L'introduction de nanoparticule ralentit quelque peu la cinétique du composite, on note également une légère diminution de la capacité d'adsorption qui passe de 197,96 à 172,93 mg/g(voir tableau annexe 2).

IV-1-2 Influence de la concentration initiale du BM sur le taux d'adsorption

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide ; à cet effet, nous avons évalué son effet sur le taux d'adsorption du BM par l'adsorbant en prenant comme concentration initiale les valeurs suivantes 5mg/L ; 10mg/L ; 20mg/L avec une masse de 10mg d'adsorbant, un volume de 10mL et à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures ci-dessous.

Tableau 1 : variation du taux et des capacités d'adsorption du BM par les Np en fonction de la concentration initiale.

C (mg/L)	5	10	20
A (%)	53,78	69,76	72,46
Q(mg/g)	5,38	13,95	28,98

Résultats et discussions

Tableau 2 : variation du taux et des capacités d'adsorptions du BM par les Np-agar en fonction de la concentration initiale.

C (mg/L)	5	10	20
A (%)	70,05	78,29	82,18
Q (mg/g)	7,01	15,66	32,87

Le taux d'adsorption des deux matériaux augmente avec la concentration initiale de l'adsorbat ce qui peut être dû au phénomène de diffusion qui est accéléré ainsi les molécules du BM peuvent avoir accès aux sites d'adsorption autres que ceux présents en surface. On remarque que les nanoparticules combinées à l'agar-agar présentent un meilleur taux d'adsorption comparé aux Np.

Tableau 3 : variation du taux et des capacités d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile en fonction de la concentration initiale :

C (mg/L)	5	10	20
A (%)	53,64	42,55	28,19
Q (mg/g)	2,68	4,25	5,64

Tableau 4 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du bleu de méthylène par Np-argile en fonction de la concentration initiale.

C (mg/L)	5	10	20
A (%)	74,51	52,05	50,95
Q (mg/g)	3,73	5,21	10,19

Contrairement au cas précédant, les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat, entraîne une diminution du taux d'adsorption.

Ces résultats confirment que le phénomène de diffusion est négligeable ; de forte concentration du BM engendre une saturation de la surface de cet adsorbant.

Tableau 5 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif en fonction de la concentration initiale:

C (mg/L)	5	10	20
A (%)	100	100	98,56
Q (mg/g)	5	10	197,12

Tableau 6 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du bleu de méthylène par Np-charbon actif en fonction de la concentration initiale:

C (mg/L)	5	10	20
A (%)	100	100	96,40
Q (mg/g)	5	10	192,80

Dans la gamme de concentration considérée, le charbon actif et le nanocomposite Np-charbon actif, l'adsorption est quasi quantitative. Ceci confirme la grande surface spécifique du charbon actif, une légère diminution du taux d'adsorption est notée après introduction des nanoparticules d'oxyde de fer.

IV-1-3 Effet du pH sur le taux d'adsorption du BM

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption ; en effet la charge des molécules de l'adsorbat et également la charge à la surface de l'adsorbant sont étroitement liées au pH de la solution ce qui va influencer la nature des interactions adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption du BM, nous avons effectué une étude en faisant varier le pH selon les valeurs suivantes (4 ;6 ;9 ;12) ; Les résultats obtenus sont présentés sur les figures ci-dessous.

❖ Effet du pH sur le taux d'adsorption du bleu de méthylène par les nanoparticules

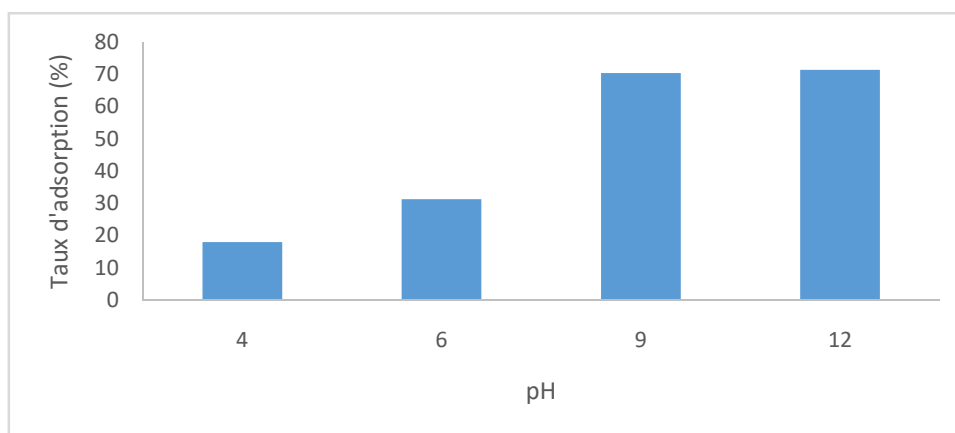


Figure 17 : variation du taux d'adsorption du BM par les Nanoparticules d'oxyde de fer en fonction de la variation du pH.

Les résultats montrent que les pH acides sont défavorables à l'adsorption ; ceci est dû à la protonation de la surface des nanoparticules qui acquière une charge positive engendrant une répulsion des molécules de l'adsorbat (cationique). Contrairement aux pH basique qui engendrent des charges négatives à la surface de l'adsorbant ce qui rend favorable les interactions adsorbant/adsorbat.

❖ Effet du pH sur le taux d'adsorption du bleu de méthylène par Np-agar

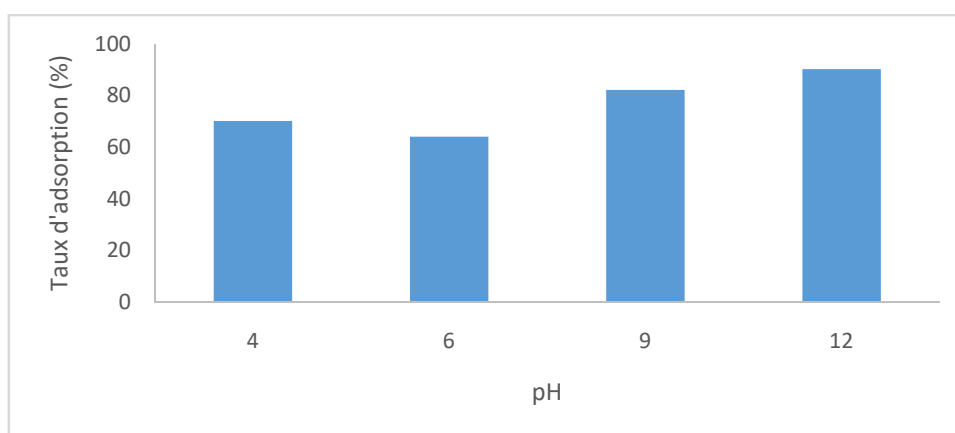


Figure 18 : Variation du taux d'adsorption du BM par les Np-Agar en fonction de la variation du pH.

Les taux d'adsorption sont appréciables (dépassent 60%) dans la gamme de pH étudiée. Néanmoins, les pH basiques restent favorables à l'adsorption du BM.

❖ Effet du pH sur le taux d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile et les Np-argile

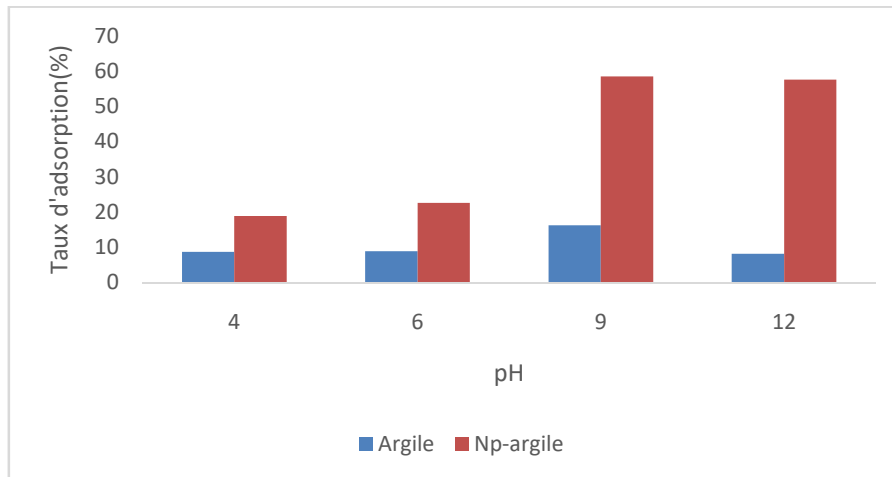


Figure 19: variation du taux d'adsorption du BM par l'argile et les Np-Argile en fonction de la variation du pH

Les résultats montrent que le taux d'adsorption reste faible à tout pH pour l'argile. Une nette amélioration est observée en introduisant les nanoparticules d'oxyde de fer. Pour ce nanocomposite les taux d'adsorption augmentent avec le pH, son explication réside dans la nature de charge de surface de l'adsorbant et son interaction avec l'adsorbat dont la charge est positive [12].

❖ Effet du pH sur le taux d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et les Np-charbon actif

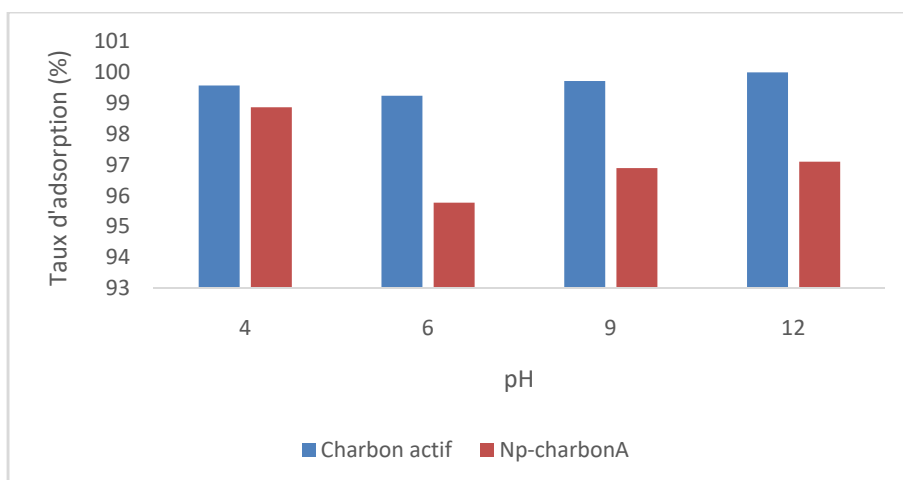


Figure 20: Variation du taux d'adsorption du BM par le charbon actif et Np-Charbon actif en fonction de la variation du pH.

Les résultats montrent que le charbon actif et les nanoparticules- charbon actif présentent des taux d'adsorptions très élevés (supérieur à 95.5%) et cela à tout pH, ce qui correspond aux valeurs trouvés en littérature [14].

Pour la suite de notre travail et pour le respect de l'environnement il est préférable de travailler à pH neutre.

VI -2- La modélisation

La modélisation a pour but d'ajuster des données expérimentales par des modèles théoriques et un bon accord entre les deux indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé. Ceci permet de connaître les paramètres caractéristiques des mécanismes mis en jeu.

VI-2-1- Modèle de Langmuir

Langmuir suppose que l'adsorbant présente un nombre constant de sites et que l'adsorption est réversible. Une supposition fondamentale de la théorie de Langmuir est que l'adsorption a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant. Il est alors supposé qu'une fois qu'une molécule de colorant occupe un site, aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu dans ce site, une valeur de saturation est donc atteinte au-delà de laquelle aucun autre type d'adsorption ne peut avoir lieu. La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante :[15]

$$C_e/Q_e = 1/(Q_{\max} * K_L) + C_e/Q_{\max}$$

Où

C_e (mg .L⁻¹) est la concentration à l'équilibre,

Q_e (mg.g⁻¹) est la quantité adsorbée à l'équilibre,

Q_{\max} (mg.g⁻¹) est la quantité maximale adsorbée

K_L (L.mg⁻¹) est la constante de Langmuir.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci-dessous :

Tableau 7 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour le charbon actif :

Ce (mg/l)	6,34989201	5,06839453	2,89416847	2,17422606	1,02231821
Ce/Qe	0,06780443	0,05338996	0,02980427	0,02222549	0,01032878

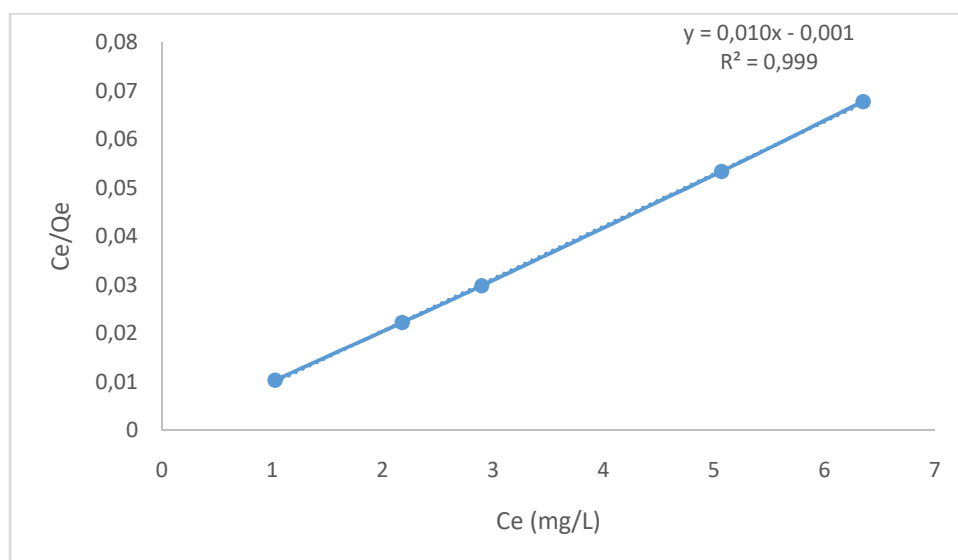


Figure 21 : modélisation de l'isotherme de Langmuir du charbon actif

Tableau 8 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour les Np-charbon actif

Ce (mg/L)	38,1569474	33,5493161	26,061915	16,2706983	11,5910727
Ce/Qe	0,61699651	0,50487541	0,35248296	0,19432502	0,13110749

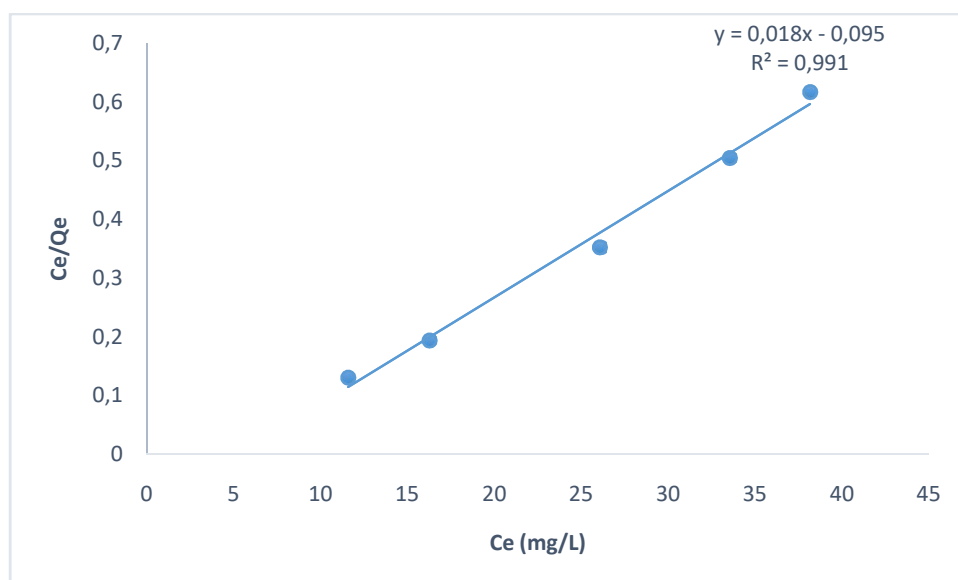


Figure 22 : modélisation de l'isotherme de Langmuir pour les Np-charbon actif.

Tableau 9 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour les Np.

C (mg/L)	17,8833693	17,537797	15,4643629	13,9956803	6,27789777
C/Q	1,47593583	1,40727903	1,06389302	0,87449393	0,2646434

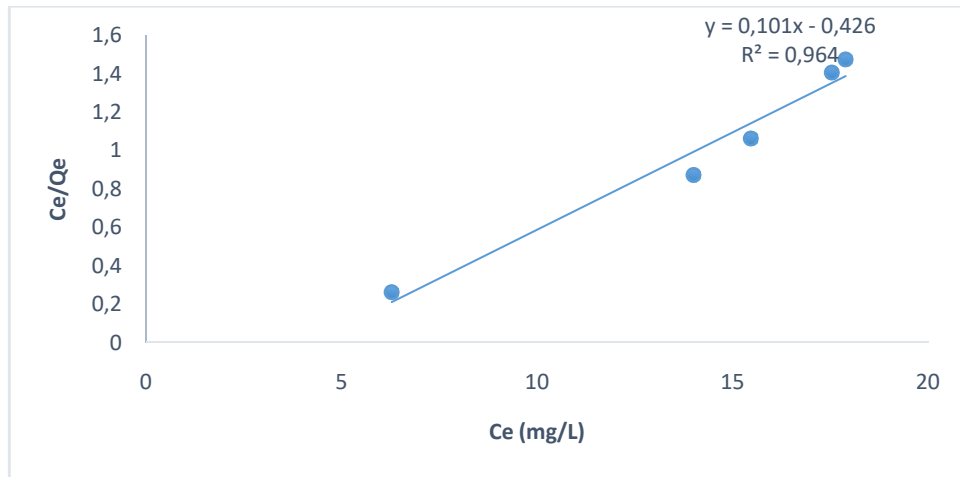


Figure 23: modélisation de l'isotherme de Langmuir pour les Np.

Comme le montre les figures, on obtient une droite dont la linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption ce qui peut signifier que des sites sont créés au cours de l'adsorption. Les coefficients de corrélation montrent la nature homogène de la surface de l'adsorbant [15]. Les valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir pour les différents adsorbants sont résumées ci-dessous :

Tableau 10 : valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir

Adsorbants	R ²	Q _{MAX}	K _L	R _L
charbon actif	0.9998	92.59	9.81	0.001
Np-charbon actif	0.9917	55.25	0.19	0.05
Np	0.9643	9.85	0.23	0.04

VI 2-2 Modèle de Freundlich :

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante : [15]

$$\ln Q_e = (1/n) \times \ln (C_e) + \ln (K_f)$$

Avec :

1/n est l'intensité d'adsorption

K_f représente la capacité d'adsorption

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci-dessous :

Tableau 11 : Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour le charbon actif.

Ln Ce	1,84843781	1,62302411	1,06269784	0,77667277	0,02207281
Ln Qe	4,53956558	4,55315669	4,57580143	4,58318808	4,59489439

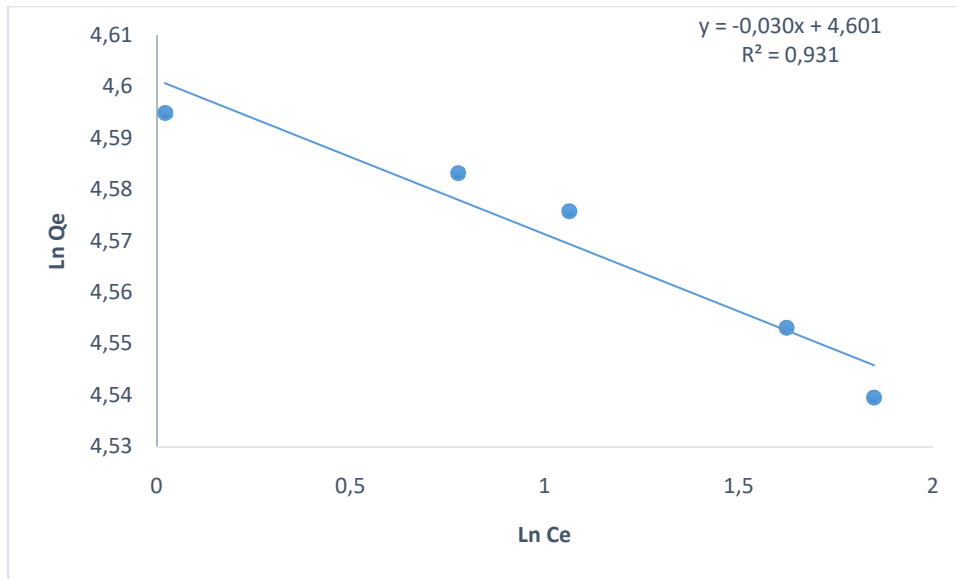


Figure 24: modélisation de l'isotherme de Freundlich pour le charbon actif.

Tableau 12 : Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour les Np-charbon actif.

Ln Ce	3,64170785	3,51301648	3,26047506	2,78936584	2,45023521
Ln Qe	4,12459977	4,19646008	4,30322805	4,427589	4,48197295

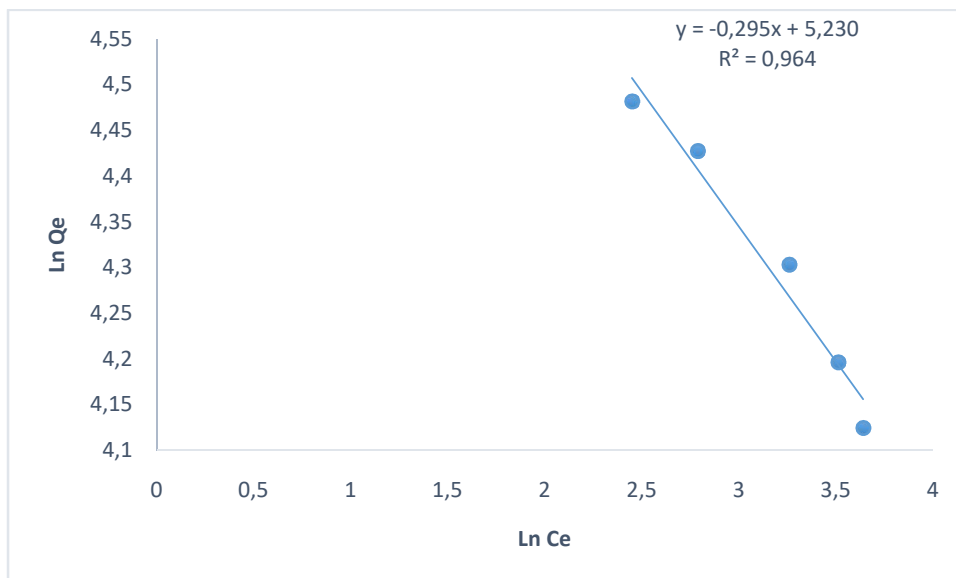


Figure 25: modélisation de Freundlich pour les Np-Charbon actif.

Tableau 13 : Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour les nanoparticules :

Ln Ce	2,88387119	2,86435838	2,73853821	2,63874874	1,83703517
Ln Qe	2,49457894	2,52270031	2,67660337	2,77285866	3,1664072

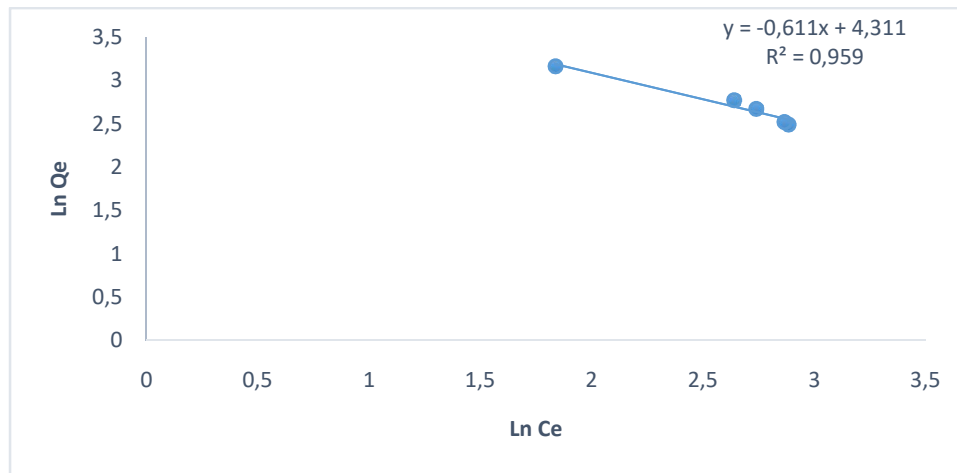


Figure 26 : modélisation de l'isotherme de Freundlich pour les Np

Les valeurs des constantes de Freundlich pour les différents adsorbants sont résumées ci-dessous :

Tableau 14 : valeurs des constantes de Freundlich

Adsorbants	R ²	n	K _F
charbon actif	0.931	33.22	99.62
Np-charbon actif	0.964	3.38	186.92
Np	0.959	1.64	74.59

La meilleure corrélation obtenue en appliquant le modèle de Langmuir indique que les isothermes d'adsorptions de ces adsorbants sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.

Les mêmes résultats sont obtenus en appliquant les deux modèles aux autres adsorbants utilisés dans ce travail (argile, Np-argile, Np-agar).

IV-2-3 Cinétique du pseudo premier ordre

Dans le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre on suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité de l'adsorbat adsorbée à l'équilibre (Q_e) et celle adsorbée à l'instant t (Q_t). La loi de vitesse est exprimée comme suit : (Gurseset *al.*, 2006; Onalet *al.*, 2007) :

$$V = dQ_t / dt = k_1 (Q_e - Q_t)$$

Où

Q_e et Q_t sont respectivement les quantités du colorant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) adsorbées.

K_1 est la constante de vitesse (min^{-1}).

En intégrant et en appliquant les conditions initiales (à $t = 0$, $Q_t = 0$ et à $t = t_e$, $Q_t = Q_e$), l'équation prend la forme :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log } Q_e - (k_1 / 2,303) \times t$$

K_1 et Q_e sont obtenues en représentant $\text{Log}(Q_e - Q_t)$ en fonction de t .

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci-dessous. Le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable à nos systèmes.

Tableau 15 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour le charbon actif.

t	5	10	15	20	30
$\log(Q_e - Q_t)$	1,25	0,90806407	0,5733011	0,36244773	0

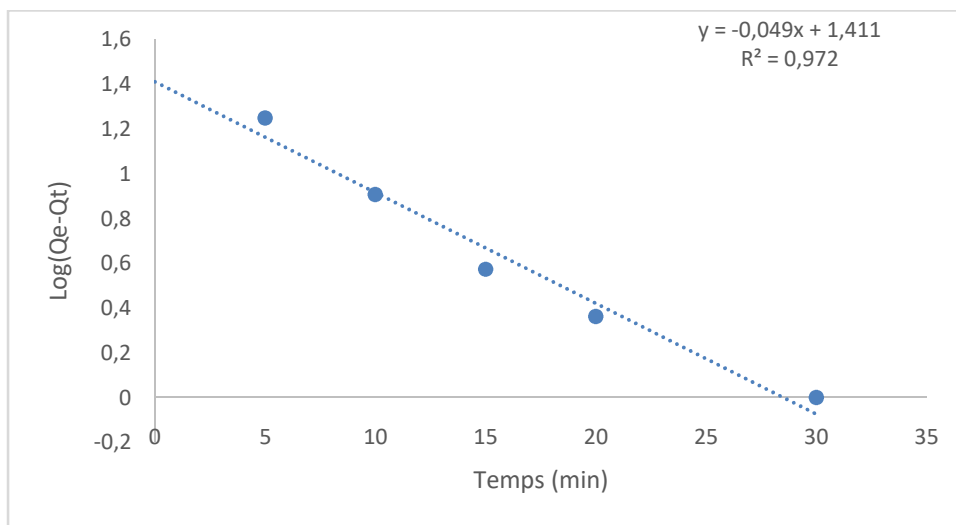


Figure 27 : cinétique du pseudo-premier ordre pour le charbon actif.

Tableau 16 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour les Np-charbon actif

t	0	5	10	15	20	30
$\log(Q_e - Q_t)$	2,2378707	1,7426589	1,5614482	1,3285894	0,7493923	0
	6	7	7	7	6	

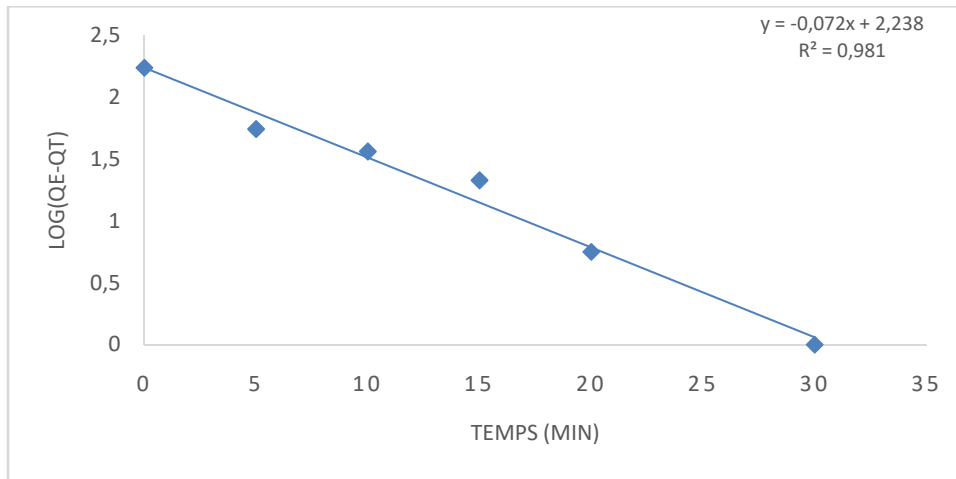


Figure 28 : cinétique du pseudo-premier ordre pour les Np-charbon actif

Tableau 17 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour les nanoparticules.

t	0	5	10	15	20
log(Qe-Qt)	1,36650028	1,07293532	0,94896471	0,83911636	0,66820203

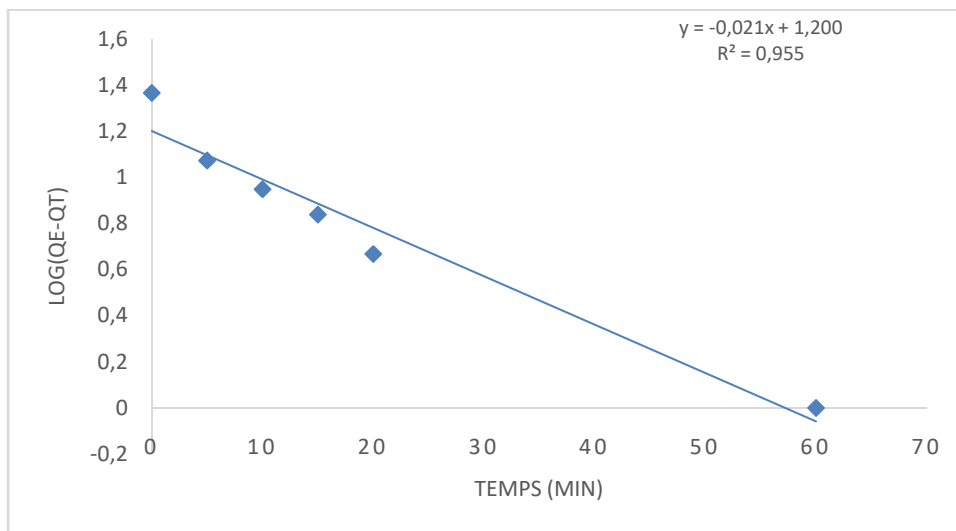


Figure 29: Cinétique du pseudo-premier ordre pour les nanoparticules d'oxyde de fer

Les valeurs des constantes de la cinétique du pseudo-premier ordre des différents adsorbants sont résumées ci-dessous :

Tableau 18 : Valeurs des constantes cinétiques du pseudo premier ordre

adsorbants	k_1	Q_e	R^2
charbon actif	0.11	4.1	0.9726
Np-charbon actif	0.17	9.37	0.9818
Np	0.05	3.32	0.9553

IV-2-4 cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique d'adsorption des polluants, car elle prend en compte à la fois l'adsorption rapide sur les sites en surface et le phénomène de diffusion. La forme linéaire obtenue après intégration de l'équation de vitesse correspondante est la suivante:

$$t / Q_t = 1 / (k_2 \times Q_e^2) + t/Q_e$$

Où :

Q_e est la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg / g),

Q_t est la quantité d'adsorbat adsorbée au temps de contact t (mg / g)

k est la constante du pseudo-second ordre (g / mg min).

Une représentation graphique de t / Q_t en fonction de t donne une droite, à partir de laquelle Q_e et k peuvent être déterminés de la pente et de l'interception avec l'ordonnée à l'origine.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci-dessous :

Tableau 19 : Cinétique du pseudo-second ordre pour le charbon actif.

t	0	10	15	20	30
t/Q _t	0	0,0526695	0,07723532	0,10222255	0,15154932

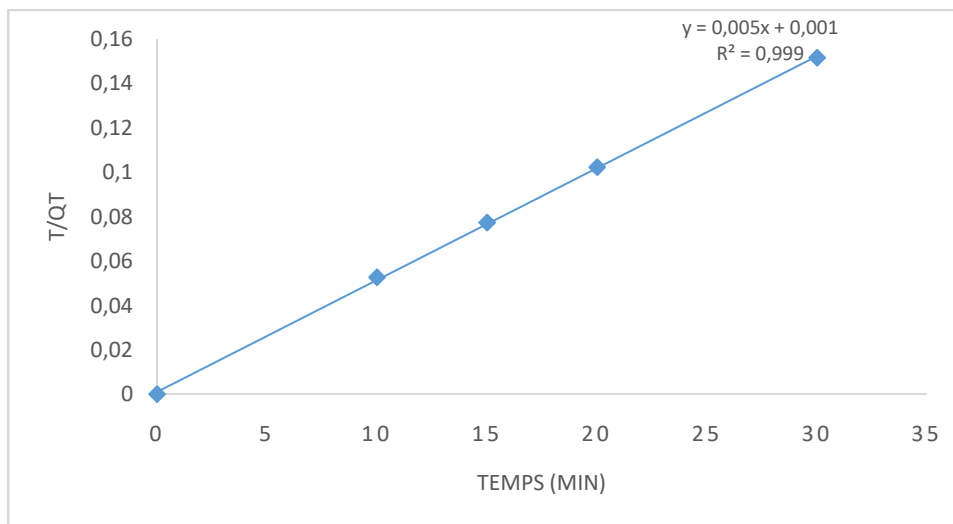


Figure 30 : cinétique du second ordre appliquée au charbon actif.

Résultats et discussions

Tableau 20 : Cinétique du pseudo-second ordre pour les Np-charbon actif.

t	0	5	10	15	20	30
t/Q _t	0	0,04250306	0,07325949	0,09893162	0,11953528	0,17348043

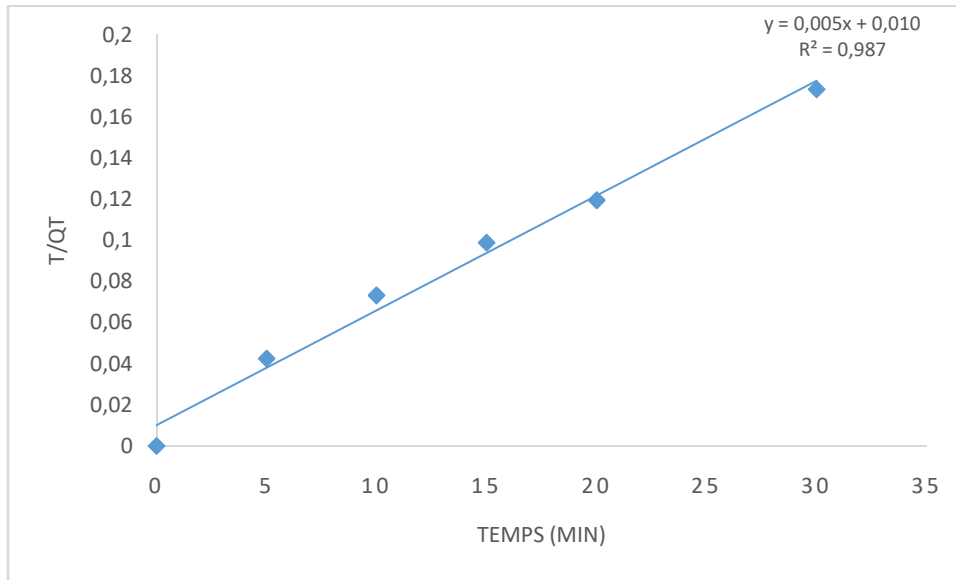


Figure 31 : Cinétique du second ordre appliquée aux Np-charbon actif.

Tableau 21 : Cinétique du pseudo-second ordre pour les nanoparticules.

t	0	5	10	15	20	30	40	60
t/Q _t	0	0,43761 8	0,69624 1	0,917437 3	1,07549 4	1,30259 5	1,72653 8	2,58018 6

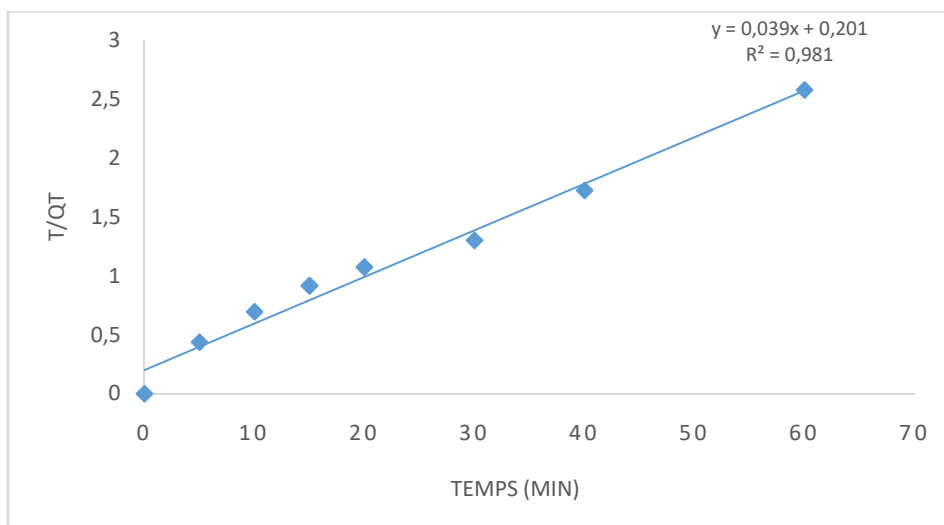


Figure 32 : cinétique du second ordre appliquée aux nanoparticules d'oxyde de fer.

Les valeurs des constantes cinétiques du pseudo second ordre sont résumées ci-dessous :

Tableau 22 : Valeurs des constantes cinétiques du pseudo second ordre

Adsorbants	Q_E	K_2	R^2
charbon actif	200	0.022	0.9997
Np-charbon actif	178.57	0.003	0.9878
Np	25.25	0.007	0.9811

Les figures ci-dessus montrent qu'après l'application du modèle cinétique du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre pour les différents adsorbants utilisées lors de notre étude ; on obtient des droites caractérisées par un meilleur coefficient de corrélation en appliquant le pseudo second ordre.

Les quantités adsorbées à l'équilibre déterminées expérimentalement sont très différentes de celles calculées dans le cas du modèle du pseudo premier ordre, par contre, celles-ci sont proches des valeurs théoriques obtenues par le modèle du pseudo second ordre.

Ce modèle cinétique est également applicable aux autres adsorbants (argile, Np-argile, Np-agar)

IV-3 Réutilisation des Nanoparticules d'oxyde de fer-charbon actif

La régénération des adsorbants et leur réutilisation est une opération économiquement et écologiquement très importante. Cependant, celle-ci reste l'un des inconvénients majeurs de l'adsorption ; en effet, dans la plupart des cas la récupération des polluants adsorbés est difficile voire impossible. C'est là où réside l'objectif principal de notre travail. Nous avons montré lors de nos expériences que les adsorbants magnétiques sont facilement séparés à l'aide d'un aimant et l'adsorbat (BM) est récupéré par l'éthanol.

Nous nous sommes principalement intéressés au recyclage de l'adsorbant Np-charbon actif.

Les résultats obtenus après différents cycles d'adsorption/ désorption sont mentionnés dans le tableau suivant.

Tableau 23 : Taux et capacités d'adsorption du BM par les Np-charbon actif recyclés.

Cycles	Capacité d'adsorption (mg/g)	Taux d'adsorption (%)
1	26,7530598	89,1768659
2	26,7242621	89,0808735
3	26,2850972	87,6169906
4	25,5723542	85,2411807
5	25,5291577	85,0971922
6	25,1403888	83,8012959

L'introduction des nanoparticules d'oxyde de fer dans le charbon actif permet une régénération et réutilisation avec succès ce qui n'a pas été possible avec le charbon actif seul.

Conclusion

L'objectif de notre travail était d'étudier les possibilités d'exploiter les propriétés spécifiques des nanoparticules d'oxydes de fer pour la préparation de nouveaux matériaux pour des applications dans la dépollution des eaux.

Inspirés de travaux très récents, nous nous sommes proposé de préparer, par la méthode de co-précipitation in situ, trois adsorbants à base de nanoparticules d'oxyde de fer combinées avec l'un des trois matériaux : l'agar-agar, une argile ou le charbon actif.

Cette méthode, facile à mettre en œuvre, nous a permis l'accès à de nouveaux matériaux ayant des propriétés magnétiques qui peuvent être mises à profit pour leur utilisation comme adsorbants.

Les quelques caractérisations réalisées ont montré que les matériaux synthétisés, obtenus sous forme de poudres fines noires, sont des composites contenant à la fois les nanoparticules d'oxyde de fer (magnétite) et la matrice de départ (agar-agar, argile ou charbon actif). D'autres techniques d'analyse sont nécessaires pour déterminer avec précision leur composition chimique.

Dans la deuxième partie du travail, nous avons testé les composites préparés pour l'élimination du bleu de méthylène, ce dernier est choisi comme polluant modèle d'un milieu aqueux.

Lors de notre étude, les résultats ont permis de démontrer l'apport des nanoparticules d'oxyde de fer en termes de capacité et de taux d'adsorption.

Dans le cas de l'argile, même si les taux d'adsorption et les capacités restent relativement faibles, une nette amélioration est observée, notamment aux pH basiques où le taux d'adsorption passe de 10% en utilisant l'argile à 60% en introduisant les nanoparticules d'oxyde de fer.

L'agar-agar qui donne une solution gélatineuse dans l'eau à température ambiante ne pouvait donc pas être utilisé comme adsorbant dans nos conditions expérimentales. Sa combinaison avec les nanoparticules d'oxyde de fer conduit à un nouvel adsorbant magnétisé facile d'utilisation.

Dans les meilleures conditions testées, des taux d'adsorption avoisinant les 90% sont atteints.

La modification de la surface du charbon actif par ces nanoparticules donne lieu à un adsorbant ayant une capacité d'adsorption voisine de celle du précurseur.

Outre cette amélioration des capacités d'adsorption, ces nouveaux matériaux présentent l'avantage d'avoir des propriétés magnétiques ce qui facilite la séparation des adsorbants du milieu et permet donc leur réutilisation après régénération.

Dans l'optique de réutiliser les adsorbants, une désorption du bleu de méthylène a été effectuée, ce dernier est récupéré de manière quantitative en utilisant l'éthanol.

L'adsorbant régénéré ne perd pas son efficacité d'adsorption même après plusieurs cycles d'adsorption/désorption.

Une modélisation de nos résultats expérimentaux montre que l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène, par les différents adsorbants, suit le modèle du pseudo-second ordre et que les isothermes d'adsorption sont décrites par le modèle de Langmuir.

Pour conclure, les matériaux mis au point lors de ce travail ont prouvé leur efficacité vis-à-vis du bleu de méthylène. Ces résultats sont encourageants ; une exploitation dans une filière de traitement des eaux est donc envisageable. Cependant, des études complémentaires et plus exhaustives sont nécessaires et un long chemin reste à faire avant la commercialisation.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : Sofia F. Soares, Tânia R. Simões, Tito Trindade, Ana L. Daniel-da-Silva. 2017. *Water Air Soil Pollut*, 87, 228
- [2] : Roulia M. , A.A. Vassiliadis. 2005. Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 291, 37-44.
- [3] : Layaly Obeid. 2014. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, thèse de doctorat Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie – Paris VI.
- [4] : P. Xu et al. 2012. *Science of the Total Environment*, 424 , 1–10.
- [5] : K.B. Tan et al. 2015. *Separation and Purification Technology*, 150 , 229–242.
- [7] : Sadia Saif , Arifa Tahir, Yongsheng Chen. 2016. *Nanomaterials*, 6, 209.
- [8] : Hu et al. 2005; Carabante et al. 2009; Fan et al. 2012 . *Science of the Total Environment*, 424 , 1–10
- [9] : *Arabian Journal of Chemistry* .2017. 10, S1445–S1451.
- [10] : Vasanthkumar et al. Autumn 2011. *Int.J.Nano Dim.* 2(2), 105-110.
- [11] : J. H. Potgieter, S. S. Potgieter-Vermaak, P. D. Kalibantonga. 2006. *Heavy metals removal from solution by palygorskite clay*, *Minerals Engineering* , 19, 463.
- [12] : J. BALITI, A. ASNAOUI, S. ABOUARNADASSE. July 2014. *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering (IJIRAE)*, 1 , 6, 2349-2163
- [13] : KARAGOZOGLU. 2010. Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, *Revue des sciences de l'eau*, 375–388.
- [14] : Fast Removal and Recovery of Methylene Blue by Activated Carbon Modified with Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2011, 58, 694-699
- [15] : Bannani Karim et al. 2010. *Revue des Sciences de l'Eau* 23, 375-388.
- [17] : J. Yano, *Application of HGMS for water treatment in steel industry*, *Industrial Applications of Magnetic Separation* 1979, 78, 134.
- [18] : C. Delatour, *Magnetic Separation in Water-Pollution Control*, *IEEE Transactions on Magnetics* 1973, MAG9, 314.
- [19] : R. D. Ambashta, M. Sillan, *Water purification using magnetic assistance: A review*, *Journal of Hazardous Materials* 2010, 180, 38.
- [20] : A.-F. Ngomsik, A. Bee, M. Draye, G. Cote, V. Cabuil, *Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review*, *Comptes Rendus Chimie* 2005, 8, 963.
- [21] : H. Tavallali, A. Daneshyar, *Fast removal and recovery of Congo red by modified iron oxide magnetic nanoparticles*, *International Journal of ChemTech Research* 2012, 4, 1174.

Annexe 2

1. Tableau : Variation du taux d'adsorption du BM par les nanoparticules en fonction du temps de contact.

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	60
A (%)	0	38,08	47,9	54,5	62,0	76,8	77,2	77,5
Q (mg/g)	0	11,43	14,4	16,3	18,6	23,0	23,2	23,3

2. Tableau : Variation du taux d'adsorption du BM par NP-agar en fonction du temps de contact :

temps (min)	0	5	10	20	30	40	60	70
A	0	39,81	46,72	51,62	55,08	58	60,26	60,53
Q (mg/g)	0	11,94	14,02	15,49	16,52	17,4	18,08	18,16

temps (min)	0	5	10	20	30	40	60
A (%)	0	30,59	36,93	47,44	48,52	49,39	49,75
Q (mg/g)	0	9,18	11,08	14,23	14,55	14,81	14,92

3. Tableau : Variation du taux d'adsorption du BM par l'argile en fonction du temps de contact.

4. Tableau : Variation du taux d'adsorption du BM par les Np-argile en fonction du temps de contact.

Temps (min)	0	5	10	20	30	40	60
A (%)	0	27,14	34,34	48,16	58,82	61,12	61,45
Q (mg/g)	0	8,14	10,30	14,45	17,65	18,34	18,86

5. Tableau : Variation du taux d'adsorption du BM par le charbon actif en fonction du temps de contact.

temps	0	5	10	15	20	30
A (%)	0	93,65	94,93	97,11	98,49	98,98
Q (mg/g)	0	187,31	189,86	194,21	196,65	197,96

Annexe 2

6. Tableau : Variation du taux d'adsorption du BM par Np-charbon actif en fonction du temps de contact :

temps (min)	0	5	10	15	20	30
A (%)	0	58,82	68,25	75,81	83,66	86,47
Q (mg/g)	0	117,64	136,50	151,62	167,31	172,93

7. Tableau effet du pH sur le taux d'adsorption du BM par Np

pH	4	6	9	12
A (%)	18,0225582	31,3654908	70,4823614	71,4902808

8. Tableau effet du pH sur le taux d'adsorption du BM par Np-agar

ph	4	6	9	12
A (%)	70,2423806	64,0988721	82,2414207	90,3047756

9. Tableau effet du pH sur le taux d'adsorption du BM par l'argile

pH	4	6	9	12
A (%)	8,7113031	8,90328774	16,2946964	8,13534917

10. Tableau effet du pH sur le taux d'adsorption du BM par Np-argile

pH	4	6	9	12
A (%)	18,8864891	22,6301896	58,4833213	57,5713943

11. Tableau effet du pH sur le taux d'adsorption du BM par Np-charbon actif

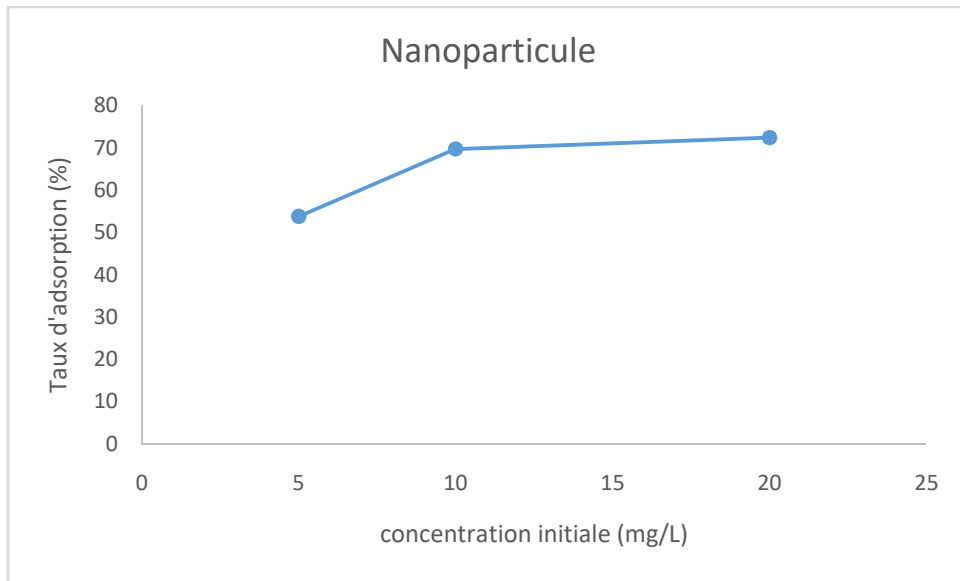
pH	4	6	9	12
A (%)	98,8768898	95,7811375	96,9042477	97,1058315

12. Tableau effet du pH sur le taux d'adsorption du BM par le charbon actif

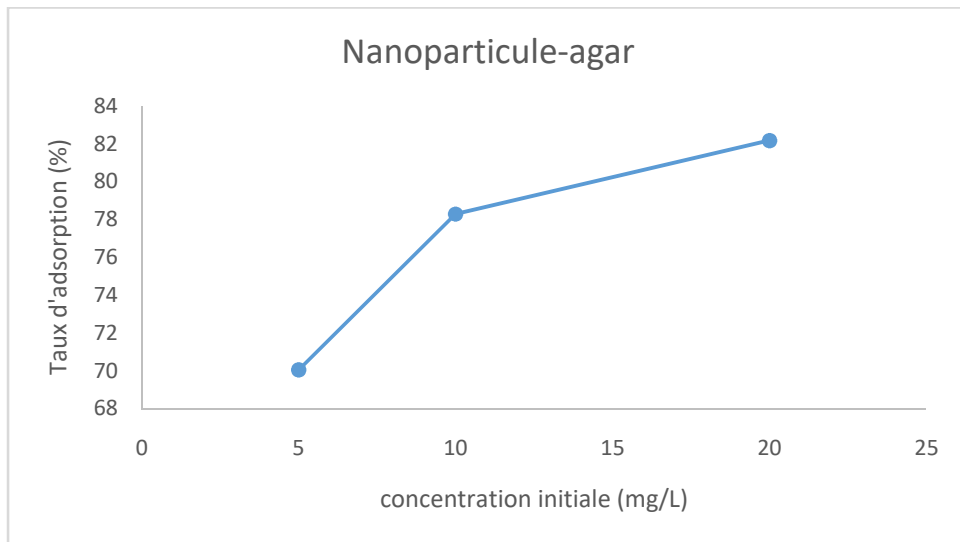
pH	4	6	9	12
A (%)	99,5824334	99,2512599	99,7264219	100

Annexe 3

1. Figure : taux d'adsorption des nanoparticules d'oxyde de fer en fonction de la variation de la concentration initiale.

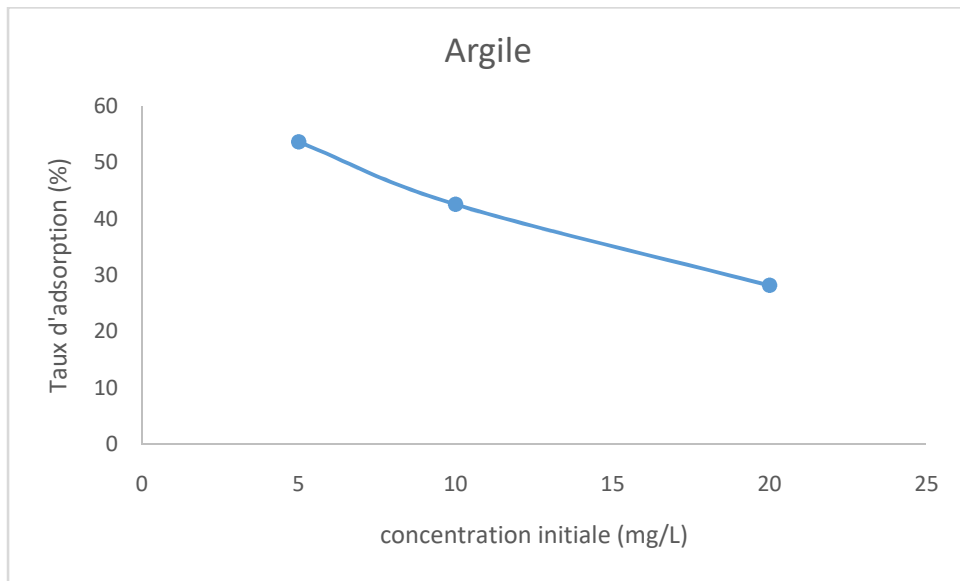


1. Figure: taux d'adsorption des Np-agar en fonction de la variation de la concentration initiale.

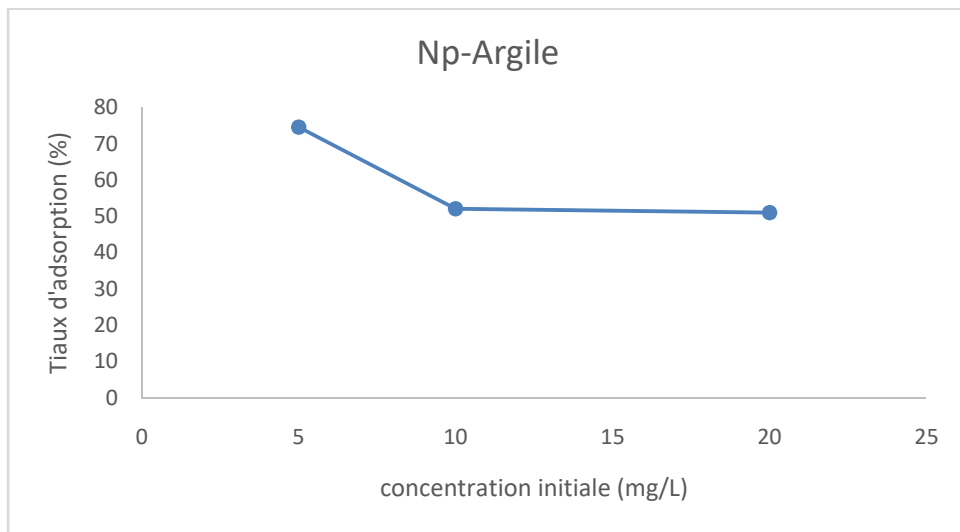


Annexe 3

2. Figure : taux d'adsorption de l'argile en fonction de la variation concentration initiale

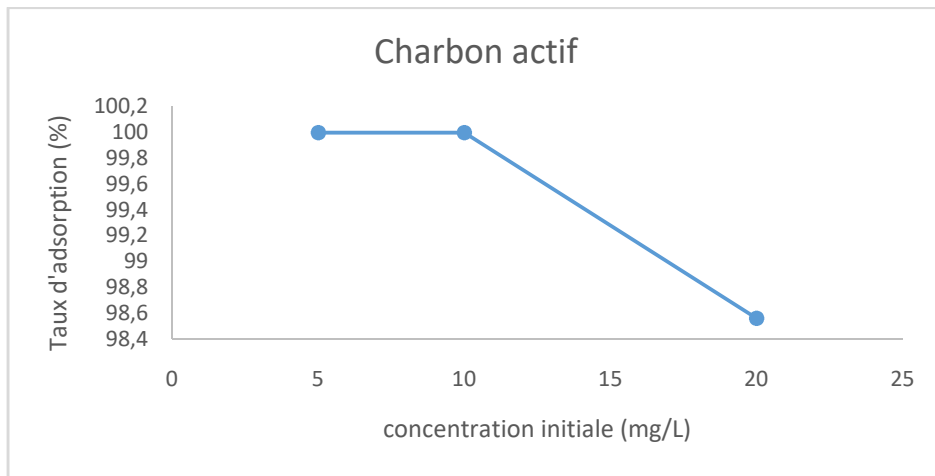


3. Figure : taux d'adsorption des Np-argile en fonction de la variation concentration initiale.

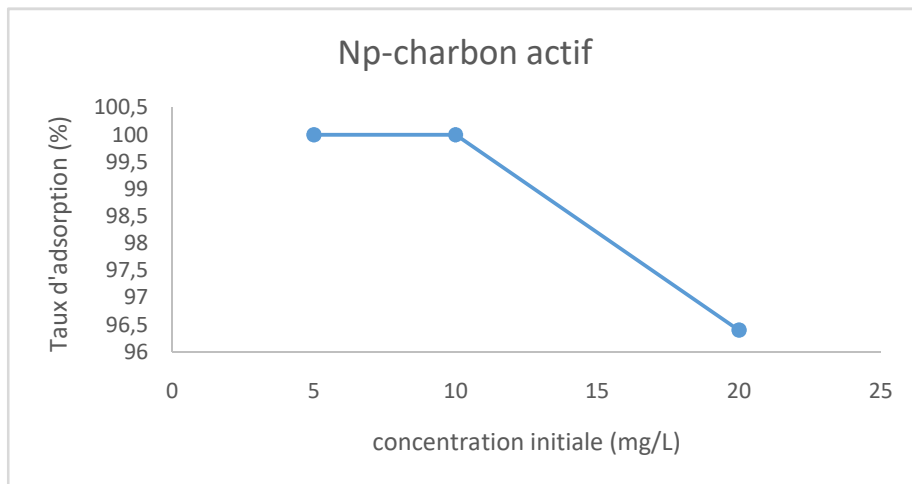


Annexe 3

4. Figure : taux d'adsorption du charbon actif en fonction de la variation de la concentration initiale.



5. Figure : taux d'adsorption des Np-charbon actif en fonction de la variation de la concentration initiale.



Résumé

L'objectif de notre étude est de préparer des nanocomposites magnétiques et les utiliser dans l'adsorption du bleu de méthylène (BM). Ces nouveaux adsorbants sont les nanoparticules d'oxyde de fer (NP) prises seules ou combinées au charbon actif (CA/Np), et à l'argile (argile/Np) qui ont été préparé par co-précipitation des ions Fe_3^+ / Fe_2^+ . Les expériences d'adsorption ont été effectuées en mode batch et ont montré que le taux d'adsorption dépend de différents paramètres tels que le temps de contact, le pH, et la concentration initiale de la solution. Sous les meilleures conditions testées, le taux d'adsorption atteint 90% pour le charbon actif et le nanocomposite (CA/NP). Ce dernier matériau garde la même efficacité après plusieurs réutilisations.

Mots clé : adsorption, bleu de méthylène, nanocomposite.

Abstract

The aim of our work is to prepare magnetic nano-composite and their application in the removal of methylene blue (MB) by adsorption. Those new adsorbants are iron oxide nanoparticles (NP), and nano-composite (clay/NP), (Activated carbon/NP) of iron oxide were prepared by co-precipitation of Fe_3^+ / Fe_2^+ ions. The adsorption experiments, carried out in batch mode, showed that the adsorption rate depends on several parameters such as contact time, solution pH value and the initial MB concentration. Under the best conditions tested, the adsorption efficiency reached 90% for the activated carbon and the nano-composite (CA/NP) and the same efficiency was reached after the reuse of the (CA/NP).

Key words : Adsorption, methylene blue, Nano-composite