

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI 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

**Adsorption du bleu de méthylène par un adsorbant
magnétique**

Présenté par : **AIT YAHIA** **Cylia**

HOUALI **Thinhinane**

Soutenu publiquement, le 08 / 07 / 2018, devant le Jury composé de :

| | | | |
|-------------------------|-------------------|--------------|---------------------|
| KADOUCHE Slimane | MCA | UMMTO | PRESIDENT |
| MEZIANE Dalila | PROFESSEUR | UMMTO | PROMOTRICE |
| ANNANE Kahina | MCB | UMMTO | EXAMINATRICE |
| LATEB Yacine | MAA | UMMTO | EXAMINATEUR |

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de chimie physique

Département de chimie

Faculté des Science de l'université Mouloud MAMMERY de Tizi Ouzou

Notre gratitude s'adresse à Mme MEZIANE, pour son encadrement, son orientation, ses conseils et la disponibilité qu'elle nous a témoignés pour nous permettre de mener à bien ce travail.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à Mrs KADOUCHE qui a accepté de présider le jury de soutenance pour tout ce qu'il nous a pu apprendre qu'il trouve ici l'expression de notre profonde et sincère reconnaissance.

Mrs LATEB pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail, pour son aide et ses précieux conseils ; qu'il trouve ici nos plus profondes grâces

Mme ANNANE pour avoir accepté d'examiner ce travail, sans son honorable présence il nous aurait été difficile de mener à bien ce travail ; qu'il trouve ici l'expression de notre grande reconnaissance.

Nous n'oublions pas de remercier les ingénieurs du laboratoire chimie physique de notre département, qui nous ont apporté une aide précieuse. Nos remerciements vont également à tous nos enseignants du département de Chimie de l'UMMTO

Enfin, nous remercions tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail.

Dédicace

Après de longues années ce modeste manuscrit voit enfin le jour

Je le dédie à mes chers adorables et agréables parents

A mes chères sœurs Zahira, Nacera, Kahina, Liza et Lydia ;

A mon cher frère Rabah ;

A ma binôme Cylia pour le parcours que nous avons fait ensemble

ainsi qu'à toute sa famille.

A tous ceux qui me sont chers je dédie ce modeste travail.

Thinhinane

Dédicace

Au Nom de Dieu le clément et le miséricordieux

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents Maman, Papa
en témoignage de l'amour, du respect et je dis merci à leurs soutiens,
patience et confiance.*

A mon très cher frère Fayçal.

A ma chère sœur Wissem.

A ma binôme Thinhinane et toute sa famille

A toutes les personnes qui nous ont aidés de près et de loin

A vous tous je dédie ce travail.

Cylia

| | |
|--|----|
| Introduction général | 1 |
| Chapitre I : partie théorique | |
| I.1. Généralités sur l’adsorption | 3 |
| I.1.1.Introduction..... | 3 |
| I.1.2. Définition de l’adsorption | 3 |
| I.1.3. Les isothermes d’adsorption | 4 |
| I.1.4. Les adsorbants..... | 4 |
| I.1.5. Les facteurs influençant l’adsorption..... | 5 |
| I.2. La nanotechnologie et l’environnement..... | 5 |
| I.3. Le magnétisme dans le traitement de l’eau | 6 |
| Chapitre II :Préparations et caractérisations des adsorbants | |
| II.1.Définition de la fibre alfa..... | 7 |
| II.2.Préparation de la poudre de la fibre alfa..... | 8 |
| • Caractérisation de la poudre de la fibre alfa..... | 9 |
| II.3.Préparation des nanoparticules d’oxyde de fer..... | 10 |
| • Caractérisation des nanoparticules d’oxyde de fer..... | 10 |
| II.4. Préparation des nanoparticules d’oxyde de fer de la fibre alfa..... | 11 |
| • Caractérisation des nanoparticules d’oxyde de fer de la fibre alfa..... | 12 |
| Chapitre III :résultat et discussion | |
| III.1.Le bleu de méthylène | 13 |
| III.2.les expériences d’adsorption | 14 |
| III.3.le mode d’opérateur..... | 14 |
| III.4.Détermination du taux d’adsorption..... | 14 |
| III.5.Etude de l’adsorption de bleu de méthylène sur les adsorbants | 16 |
| III.5.1. Variation du taux d’adsorption du BM par différents adsorbants en fonction du temps de Contact..... | 16 |
| III.5.2. Influence de la concentration initiale du BM sur le taux d’adsorption | 17 |
| III.5.3. Effet du pH sur le taux d’adsorption du BM..... | 18 |
| III.6.La modélisation des résultats expérimentaux | 20 |
| III.6.1.Modélisation des isothermes d’adsorption..... | 20 |
| • Modèle de Langmuir | 20 |
| • Modèle de Freundlich..... | 23 |
| III.6.2.Modélisation des cinétiques d’adsorption | 25 |

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| • Modèle du pseudo premier ordre | 25 |
| • Modèle du pseudo-second ordre | 26 |
| V. Réutilisation des Nanoparticules d'oxyde de fer et N_p -fibre alfa | 28 |
| Conclusion..... | 29 |
| Conclusion générale | 30 |

| | |
|---|----|
| Figure 1: Les isothermes d'adsorption | 4 |
| Figure 2: image de la plante fibre alfa | 8 |
| Figure 3: image de la poudre fibre alfa | 8 |
| Figure 4: Image MEB de la poudre de la fibre alfa..... | 9 |
| Figure 5: Spectroscopie IR de la poudre de la fibre alfa..... | 9 |
| Figure 6: Image MEB des nanoparticules d'oxyde de fer..... | 10 |
| Figure 7: Spectroscopie IR des nanoparticules d'oxyde de fer..... | 11 |
| Figure 8: Image de la fibre alfa magnétisé..... | 12 |
| Figure 9: Image MEB de la fibre alfa magnétisée | 12 |
| Figure 10: Spectroscopie IR de la fibre alfa magnétisée..... | 13 |
| Figure 11: Structure chimique du bleu de méthylène | 14 |
| Figure 12 : Image illustrant les expériences d'adsorption | 15 |
| Figure 13: Spectre UV du bleu de méthylène | 17 |
| Figure 14 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène | 17 |
| Figure 15 : Variation du taux d'adsorption du BM par la fibre alfa et N_p - fibre alfa et N_p en fonction du temps | 18 |
| Figure 16: Variation du taux d'adsorption du BM par les Nanoparticules d'oxyde de fer en fonction de la variation du pH..... | 20 |
| Figure 17: Effet du pH sur le taux d'adsorption du BM par la fibre alfa et N_p -fibre alfa | 21 |
| Figure 18 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM par les N_p | 22 |
| Figure 19: Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM par la fibre alfa... | 23 |
| Figure 20 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM par N_p -fibre alfa | 23 |
| Figure 21 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de BM par les N_p | 24 |
| Figure 22 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de BM par la fibre alfa | 24 |
| Figure 23 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de BM par N_p - fibre alfa | 25 |

Figure 24 : Linéarisation du pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM par N_p 27

Figure 25 : Linéarisation du pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM par la fibre alfa27

Figure 26: Linéarisation du pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM par N_p -fibre alfa27

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : variation du taux et des capacités d'adsorptions du BM par les nanoparticules d'oxyde de fer en fonction de la concentration initial..... | 19 |
| Tableau 2 : variation du taux d'adsorption et des capacités d'adsorptions du BM par la fibre alfa en fonction de la concentration initial | 19 |
| Tableau 3 : variation du taux et des capacités d'adsorptions du BM par N _p -fibre alfa en fonction de la concentration initial..... | 19 |
| Tableau 4 : valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir | 23 |
| Tableau 5: valeurs des constantes de Freundlich..... | 25 |
| Tableau 6 : Valeurs des constantes modèles du pseudo second ordre..... | 28 |
| Tableau 7 : pourcentage d'adsorption de bleu de méthylène lors de 2 cycles adsorption (A)/régénération (R) des nanoparticules d'oxyde de fer dans l'éthanol | 29 |
| Tableau 8 : pourcentage d'adsorption de bleu de méthylène lors de 2 cycles adsorption (A)/régénération (R) des nanoparticules fibre alfa dans l'éthanol | 29 |
| Tableau 9 : Comparaison de capacité d'adsorption de quelques adsorbants vis-à-vis du bleu de méthylène | 29 |

BM : Bleu de méthylène

MEB : Microscopie électronique à balayage

IR : Infra-rouge

UV-visible : Ultra-violet visible

N_p : Nanoparticules d'oxyde de fer

N_p-fibre alfa : Nanoparticule d'oxyde de fer combinée à la fibre alfa

Q_e : Capacité d'adsorption

C₀: Concentration initiale

C_f: Concentration finale

C_e: Concentration à l'équilibre

T(%) : Taux d'adsorption

pH: Potentiel d'hydrogène

R : Régénération

t: temps de contact (min)

C_{ad}: Concentration de l'adsorbant.

Depuis des siècles, l'environnement (atmosphérique, terrestre et aquatique) a été soumis à la pression croissante des activités humaines et industrielles dont les effets se font déjà ressentir. Les ressources en eau, menacées par l'évolution climatique, et par les activités humaines, industrielles et agricoles, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement, attache aujourd'hui une très grande importance.

Diverses méthodes physiques, chimiques et biologiques, comprenant la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'osmose inverse, le traitement électrochimique et l'adsorption ont été utilisées pour le traitement des eaux usées.

Parmi les différents traitements décrits ci-dessus, la technologie d'adsorption est reconnue par de nombreux auteurs comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux, en termes de coût initial, de flexibilité et de simplicité de conception. Elle présente l'avantage d'être appliquée au traitement de divers effluents et apporte ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement [1].

Les premiers adsorbants sont principalement les charbons actifs, les argiles, le graphite, les zéolithes, des minéraux inorganiques naturels et des matières polymères

Un excellent adsorbant doit généralement posséder une grande surface spécifique de façon à ce qu'il élimine facilement une grande quantité de polluant dans un temps très court, et il doit aussi générer peu de matières secondaires [2]. Il est donc important de développer de nouveaux adsorbants avec une haute capacité d'adsorption et une séparation rapide pour des grands volumes de solution. En considérant ces caractéristiques et afin de répondre à ces problématiques, les nanomatériaux ont attiré beaucoup d'attention et divers nano-adsorbants ont été exploités pour capturer les polluants de l'eau usée [3].

Habituellement, il est difficile de séparer rapidement les adsorbants à partir d'un grand volume de solution, tandis que les adsorbants magnétiques peuvent contourner ce problème parce qu'ils permettent de remplacer les techniques lourdes de centrifugations, de sédimentation, et de filtrations, par une simple séparation de phase par application d'un champ magnétique via l'utilisation d'un aimant. De par leurs surfaces spécifiques élevées, les nanoparticules ont une grande efficacité à éliminer les polluants de l'eau. C'est pourquoi des adsorbants combinant la nanotechnologie et la technique de séparation par un champ magnétique peuvent éliminer les polluants moléculaires et les métaux lourds de l'eau avec une très grande performance [2-4].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption d'un colorant (bleu de méthylène) sur les nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_3O_4) seules ou combinées avec un polymère naturel qui est la fibre alfa.

Notre travail est structuré de trois chapitres :

Le premier est une partie théorique traitant des généralités sur le phénomène d'adsorption et des adsorbants.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les modes opératoires utilisés lors de la synthèse des adsorbants et quelques caractérisations de ces derniers.

Le troisième chapitre est consacré à l'application des adsorbants préparés pour l'adsorption du bleu de méthylène

Chapitre I : la partie théorique

I.1.Généralités sur l'adsorption

I.1.1.Introduction

Pour réduire les effets néfastes des polluants, une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques ont été développées et testées dans le traitement des effluents chargés en polluants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane et l'ozonation.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

Dans notre travail, nous avons effectués une adsorption du bleu de méthylène par trois adsorbants (nanoparticules d'oxyde de fer, fibre alfa et fibre alfananoparticules).

I.1.2.Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) appelées adsorbats, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [5]

- **Adsorption chimique (chimisorption)**

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [6]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 40 et 200 Kcal/mol [7].

- **Adsorption physique (physisorption)**

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [6]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (la liaison physique est plus faible) [8]. La physisorption est rapide et réversible.

I.1.3. 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 [9].

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).

Q_e : La quantité de soluté adsorbée ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles coll[10] en quatre type principaux :

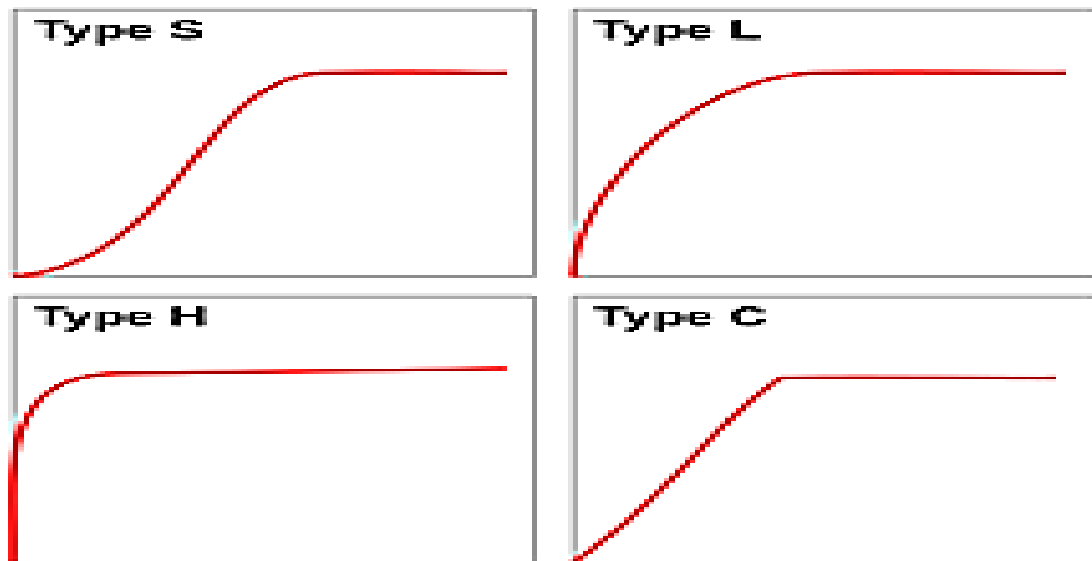


Figure 1: Les isothermes d'adsorption

Les isothermes les plus connues sont de type L et H, elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

I.1.4. Les adsorbants

L'adsorption est reconnue comme un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des polluants organiques, et pour avoir une bonne adsorption doit choisir un bon adsorbant.

Des études académiques proposent différents adsorbants pour éliminer toutes sortes de polluants.

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale.

Les principaux adsorbants employés dans le traitement des eaux sont les suivants : Argile, charbon actif, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques.

Ces dernières années, une attention particulière a été portée aux adsorbants à base de matériaux naturels, dont, les polymères naturels (cellulose, fibre de algues, chitosane, le bois, la fibre des palmiers...) [9, 11-14].

I.1.5. Les facteurs influençant l'adsorption

➤ *Le pH*

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus 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.

➤ *Surface spécifique*

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Un excellent adsorbant doit posséder une grande surface spécifique [2].

Il existe plusieurs autres paramètres à prendre en compte lors de l'étude de phénomène d'adsorption, tels que la température, la polarité, la porosité, la taille des particules, la concentration du substrat et la masse de l'adsorbant

I.2. La nanotechnologie et l'environnement

La nanotechnologie a connu un grand intérêt depuis la fin du 20^{ème} siècle. La capacité de contrôler la composition, la structure, les propriétés et la fonction des matériaux à l'échelle nanométrique offre une possibilité de produire des nanomatériaux qui peuvent être appliqués dans de nombreux domaines tels que : la chimie, la physique, l'électronique, la mécanique et la biotechnologie. Dans le domaine de l'environnement, les nanoparticules ou les nanomatériaux composites ont fait l'objet de plusieurs travaux qui ont conclu que ces derniers ont une morphologie et des propriétés structurales qui permettent de les exploiter comme adsorbants potentiels pour des polluants de différentes natures [15-17].

I.3. Le magnétisme dans le traitement des eaux

Le traitement de l'eau est l'un des domaines d'application des nanoparticules et des nanomatériaux. C'est le cas notamment des nanoparticules magnétiques telles que la magnétite et la maghémite (Fe_3O_4 et Fe_2O_3) utilisées ces dernières années pour l'élimination de divers polluants (arsenic, chrome, colorants, phénols et pesticide) [18-21].

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.

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 chargées en 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 [22]

De plus en plus, des scientifiques cherchent à développer de nouveaux adsorbants magnétiques plus performants, notamment vis-à-vis de polluants de nature organique. Les oxydes de fer magnétiques, tels que la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la magnétite sont alors incorporés dans différents adsorbants pour renforcer la capacité d'adsorption et faciliter la séparation et la régénération (graphène, Alginate...) [23,24]

Les nanoparticules magnétiques sont facilement réutilisables après séparation à l'aide d'un aimant et retrait des contaminants toxiques adsorbés [25]

C'est dans ce contexte que se situe notre travail qui consiste à étudier la possibilité de combiner la fibre alfa avec les nanoparticules d'oxyde de fer dans le but d'obtenir un nouvel adsorbant plus performant facilement recyclable.

Dans cette étude, nous avons choisi le bleu de méthylène comme polluant organique.

Chapitre II : préparation et caractérisation des adsorbants

Dans cette partie, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation des adsorbants utilisés (la poudre de la fibre alfa, les nanoparticules d'oxyde de fer, la fibre alfa magnétisée), les techniques de mesure d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène par les nanoparticules d'oxyde de fer, la fibre alfa et la fibre alfa magnétisée.

Les expériences menées ont porté principalement sur :

- ✓ La préparation des adsorbants (nanoparticules d'oxyde de fer, nanoparticules d'oxyde de fibre alfa)
- ✓ La caractérisation des adsorbants.

Les adsorbants ont été caractérisés par deux méthodes

➤ **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

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

➤ **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. Définition de la fibre alfa

Le nom latin d'alfa est *Stipa Tenacissima L*, le nom anglais est *Esparto grassou Esparto*.

La plante est une graminée appartient à la famille des herbes. C'est une plante permanente qui ne disparaît pas pendant l'hiver. Grâce à la faible consommation d'eau, l'alfa est n'existe que dans la région méditerranée d'ouest, une région plutôt sèche [26].

Les fibres Alfa (*Stipa tenacissima L*) sont une touffe d'herbe, constituée de tiges de forme cylindrique d'une hauteur maximale d'environ 1m avec une surface spécifique de 3m²/g [27].

Les fibres Alfa sont principalement composées de 74.5% de matière organique, parmi lesquelles la cellulose, l'hémicellulose et les pectines, et 18.5% de lignine.28].

Les faisceaux de fibres Alfa sont caractérisés par un diamètre moyen de 113 μm (90-120 μm) et une densité faible [29].



Figure 2: Image de la plante fibre alfa

II.2.Préparation de la poudre de la fibre alfa

La fibre alfa a été lavés plusieurs fois avec de l'eau légèrement chaude pour enlever les particules de saleté et diminuer sa dureté, puis séchée à 105°C pendant 24h, coupée en petits morceaux, écrasées dans un moulin à couteaux. la poudre obtenue est enfin tamisée pour extraire la fraction de particules de dimensions comprises entre 400 et 800 μm .



Figure 3: Image de la poudre de la fibre alfa

- **Caractérisation de la fibre alfa**

- Microscopie électronique à balayage de la poudre de la fibre alfa

La figure représente image MEB de la poudre fibre alfa

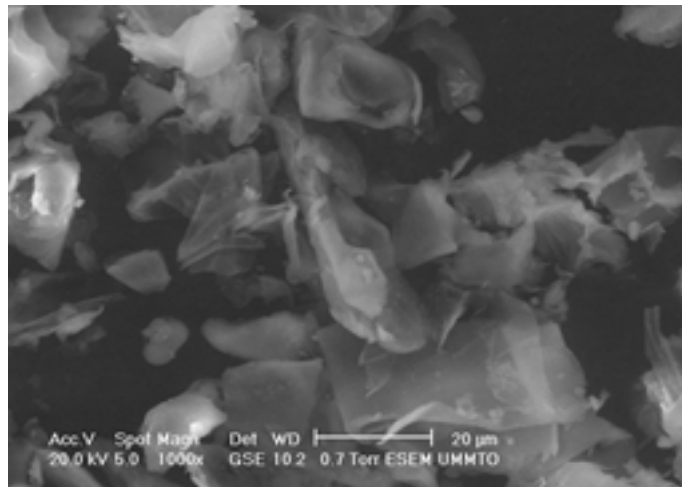


Figure 4: Image MEB de la poudre de la fibre alfa

L'image obtenue par MEB montre des particules de tailles irrégulière et hétérogène d'une dimension comprise entre 50 et 80 µm.

- Spectroscopie infrarouge IR de la poudre de la Fibre alfa

La figure représente le spectre IR de la poudre de la fibre alfa

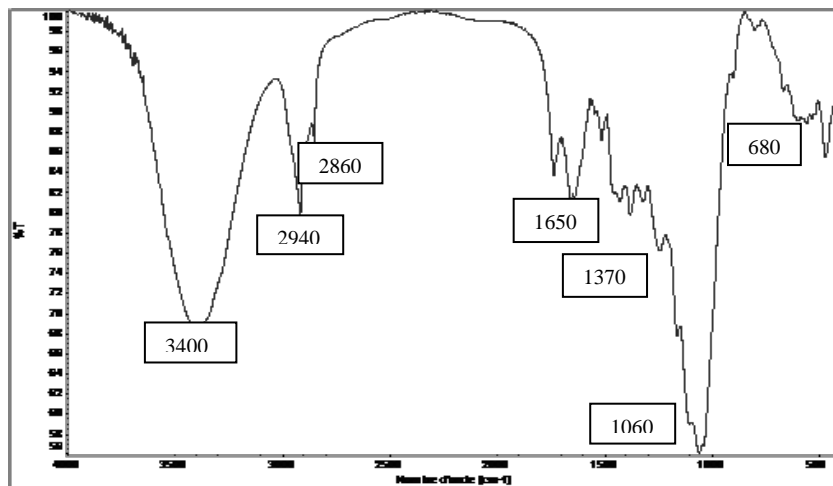


Figure 5: Spectre IR de la poudre de la fibre alfa

Le spectre IR montre une large bande à 3400cm^{-1} caractéristique de la liaison (-OH) d'un alcool, phénol et acide présent principalement dans les lignines, les pectines et la cellulose, Une bande correspond à une vibration d'élongation à 2940 et 2860cm^{-1} caractéristique de la liaison (C-H) avec une bande de déformation à 1370cm^{-1} de méthyle (CH_3), une bande d'élongation à

1650cm⁻¹ correspond à la liaison (C=C) et une vibration de déformation à 680cm⁻¹ lié au groupement alcène [30].

Un pic à 1060cm⁻¹ de groupement carboxylique et alcoolique (C-O).

II.3.Préparation des nanoparticules d'oxyde de fer

La co-précipitation est la méthode la plus courante et efficace pour obtenir les nanoparticules. Elle a été utilisé pour préparer des particules avec une composition homogène et une taille étroite [31].



- **Mode opératoire**

2,70 g de FeCl₂, 4H₂O (0,2 mole) et 0,99 g de FeCl₃, 6H₂O(0,1 mole) sont dissous dans un erlenmeyer contenant 100mL d'eau déminéralisée est mise sous agitation magnétique à température ambiante. Le pH de la solution est ensuite amené à 10-11 en ajoutant une solution d'hydroxyde de sodium saturée(3M). Un précipité noir se forme instantanément. Le précipité formé est séparé par décantation sur un aimant, lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre Le produit obtenu est séché dans une étuve.

- **Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de fer**

- Microscopie électronique à balayage de nanoparticule d'oxyde de fer

La figure représente image MEB des nanoparticules d'oxyde de fer

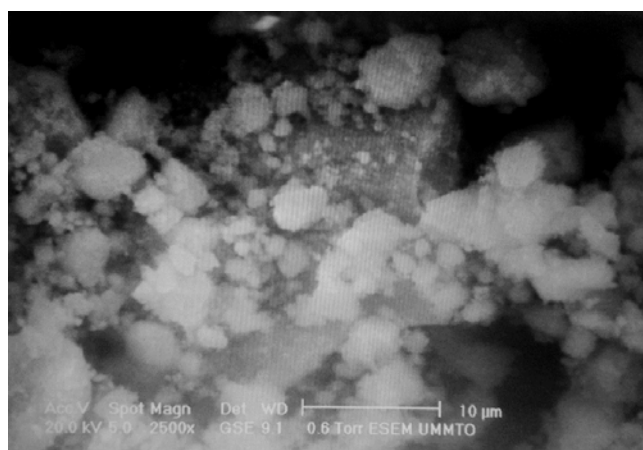


Figure 6 :Image MEB des nanoparticules d'oxyde de fer

L'image obtenue par MEB montre des particules de petites tailles et assez homogène. 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.

- Spectroscopie infrarouge IR des nanoparticules d'oxyde de fer

La figure représente le spectre IR des nanoparticules d'oxyde de fer

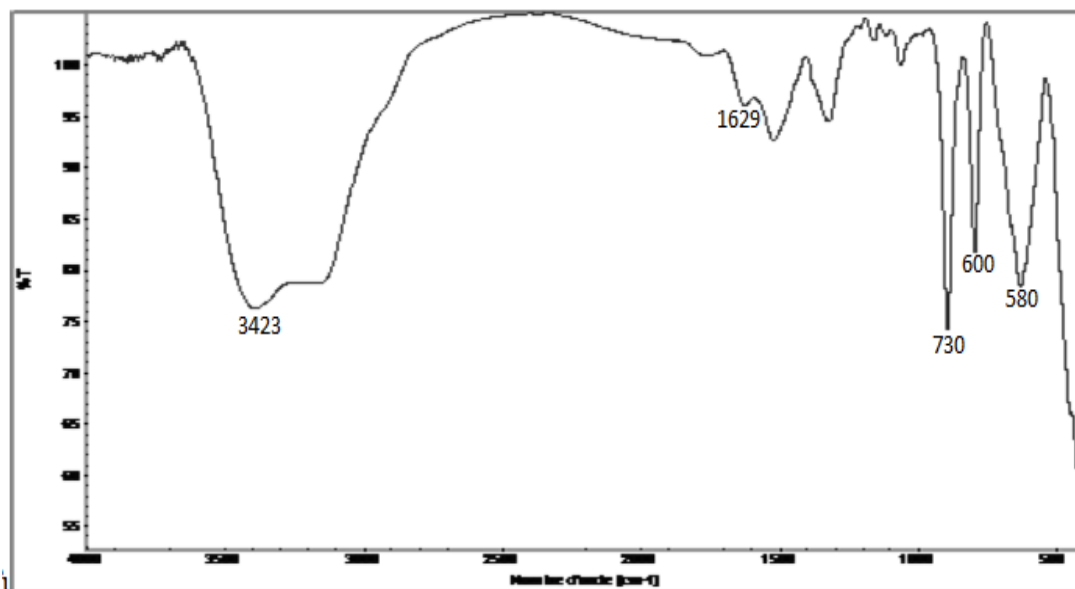


Figure 7 : Spectre IR des nanoparticules d'oxyde de fer

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'eau à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer ; une bande de faible intensité à 1629 cm^{-1} due à la présence des groupements OH de l'eau.

Les pics intenses dans la région de 580-760 cm^{-1} sont caractéristiques de la liaison Fe-O dont la magnétite $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$, ou la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

II.4. Préparation des nanoparticules d'oxyde de fer de la fibre alfa

La méthode est inspirée de celle utilisée dans la littérature pour les autres adsorbants [32,33]

- **Mode opératoire**

2,70 g de FeCl_2 , H_2O (0,2 mole) et 0,99 g de FeCl_3 , H_2O (0,1 mole) sont dissous dans un erlenmeyer contenant 100 mL d'eau déminéralisée est mise sous agitation magnétique à température 50°C, en ajoutant à la solution 1g de la fibre alfa. Le pH de la solution est maintenu à 10 avec une solution de NaOH. On laisse le mélange sous agitation magnétique

plus de 2 heures. Le précipité formé est séparé par décantation à l'aide d'un aimant puis lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre pour être séché dans l'étuve à 50°C.



Figure8 : Image de la fibre alfa magnétisé

- **Caractérisation des nanoparticules fibre alfa**
 - Microscopie électronique à balayage de la fibre alfa magnétisée

La figure représente image MEB de la fibre alfa magnétisée

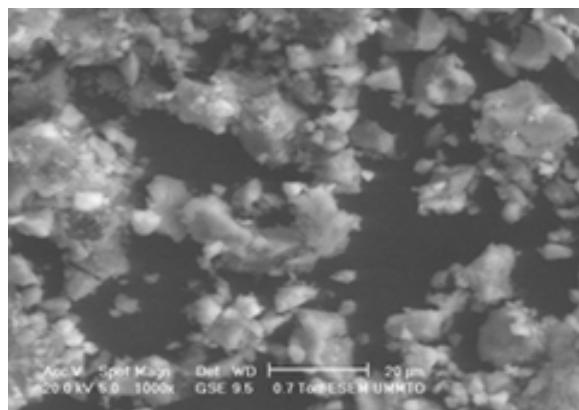


Figure 9: Image MEB de la fibre alfa magnétisée

Image MEB du matériau composite fibre/ nanoparticules d'oxyde de fer montre une morphologie différentes de celle des deux précurseur. On note clairement qu'il y a la formation des nanoparticules dans la matrice du polymère fibre alfa, 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 la fibre alfa modifiant ainsi ses propriétés physico-chimique.

○ Spectroscopie infrarouge IR de la fibre alfa magnétisée

La figure représente le spectre IR de la fibre alfa magnétisée

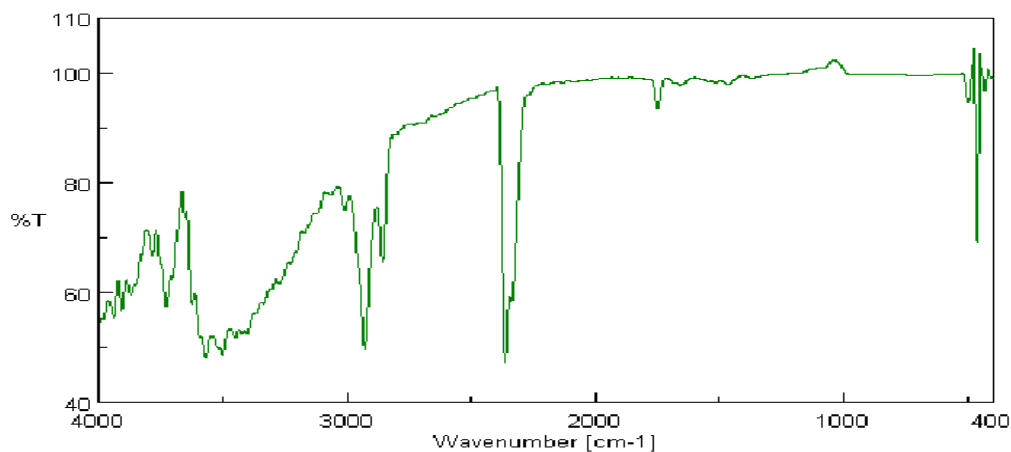


Figure 10 :Spectroscopie IRde la fibre alfa magnétisée

On note principalement la diminution de l'intensité de la bande situé entre 3000cm^{-1} et 3600cm^{-1} .

Apparition d'une bande à 400cm^{-1} confirment la présence de la magnétite et une disparition des bandes situé entre 1060cm^{-1} et 1730cm^{-1} dû à la formation des nouvelles liaisons entre le matériau et la magnétite.

Chapitre III :
Application des
adsorbants sur le
colorant du bleu de
méthylène

Chapitre III: Application des adsorbants sur le colorant du bleu de méthylène

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 fibre alfa. 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.

III.1. Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il se présente sous forme de poudre bleu foncé, est un colorant dérivé de la phénothiazine. C'est un composé sulfuré dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un cycle constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone, sa formule brute est $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ et sa masse molaire est de 319,85 mol/g[34], Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

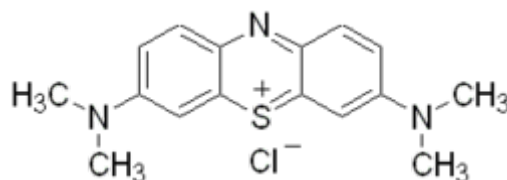


Figure 12: Structure chimique du BM

III.2. Les expériences d'adsorption

II.2.1. le mode d'opérateur

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-fibre alfa, fibre alfa) 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.

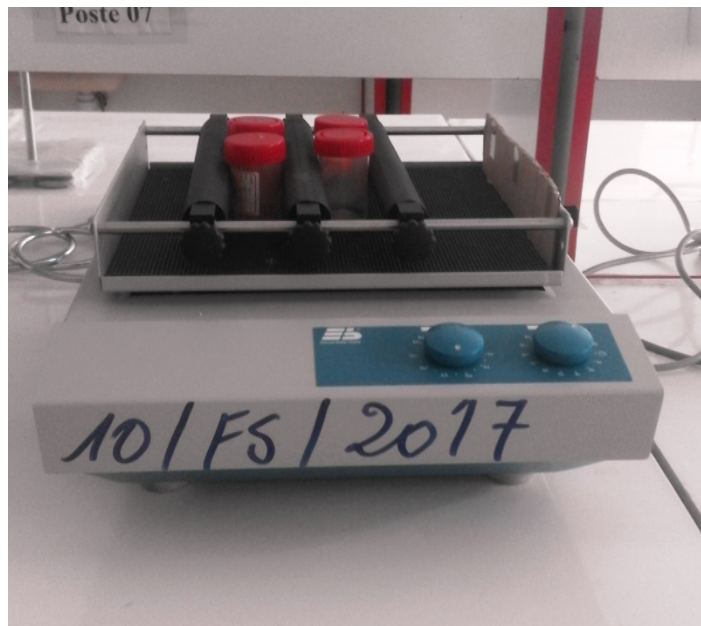


Figure 12: Image illustrant les expériences d'adsorption

III.2.2. Détermination du taux d'adsorption

Pour évaluer le taux d'adsorption de bleu de méthylène après chaque expérience, nous avons déterminé la concentration de ce dernier dans la solution après séparation du solide, par spectrophotométrie UV visible. La concentration du BM en solution est déterminée en utilisant sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon lc$$

Avec :

A : Absorbance à la longueur d'onde (λ)

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, noté T est exprimé en pourcentage(%) est calculé par la relation suivante par :

$$T(\%) = \frac{C_{ad}}{C_0} * 100$$

T%: taux d'adsorption

C_{ad}:Concentration de l'adsorbat

C₀:Concentration initiale

La quantité de bleu de méthylène adsorbée est la différence entre la quantité initiale et la quantité finale de bleu de méthylène en solution.

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

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

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

Q_e: La quantité de soluté adsorbée (mg .g⁻¹),

V : volume de la solution (L).

C₀ : 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).

- **Choix de la longueur d'onde**

Pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale, nous avons effectué un balayage dans le domaine du visible d'une solution de bleu de méthylène, comme le montre le spectre de la figure que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde λ= 664 nm qui correspond à la valeur théorique trouvée dans la littérature.

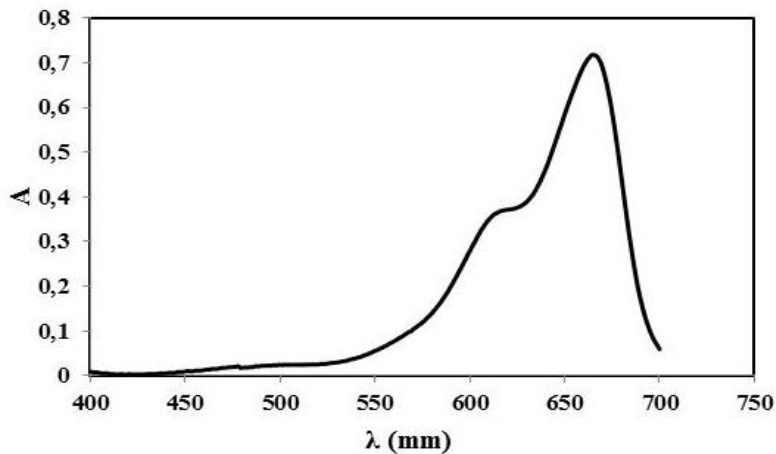


Figure 13: Spectre UV du bleu de méthylène

- **La courbe d'étalonnage**

A partir de la solution mère de bleu de méthylène de concentration 10mg/L, nous avons préparé différentes solutions filles de concentration (1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6mg/L) de volume 10mL, le dosage est fait par spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 664nm. La courbe d'étalonnage est représentée ci-après

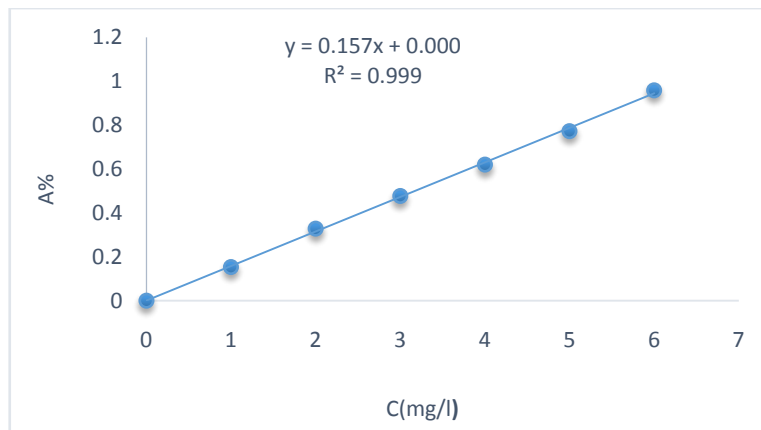


Figure 14 : courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

III.3. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène par les différents adsorbants

III.3.1. Variation du taux d'adsorption du BM par les différents adsorbants en fonction du temps de contact :

Le temps d'équilibre est très important pour l'étude de l'adsorption en mode batch et pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du BM, des expériences ont été réalisées en faisant varier le temps de contact de 5 à 30 min sur un volume de 15mL d'une solution du BM de concentration égale à 4 mg/L, avec une masse de l'adsorbant 30mg à pH=7 et à température ambiante. Des prélèvements sont effectués toutes

les cinq minutes les échantillons sont analysées par spectrophotomètre UV/Visible à $\lambda=664\text{nm}$. La figure illustre les variations du taux d'adsorption du BM en fonction du temps pour les trois adsorbants.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 15. Dans les premières minutes la cinétique d'adsorption est rapide pour les trois adsorbants ce qui peut être expliqué par la disponibilité des sites actifs sur la surface de l'adsorbant. Ensuite elles deviennent un peu lente jusqu'à atteindre l'équilibre après l'occupation de la majorité des sites par les molécules de BM.

Le meilleur rendement est obtenu pour les N_p- fibre alfa comparant à la fibre alfa.

Dans la suite de travail un temps de contact de **20 min** paraît largement suffisant pour atteindre l'équilibre pour les trois matériaux

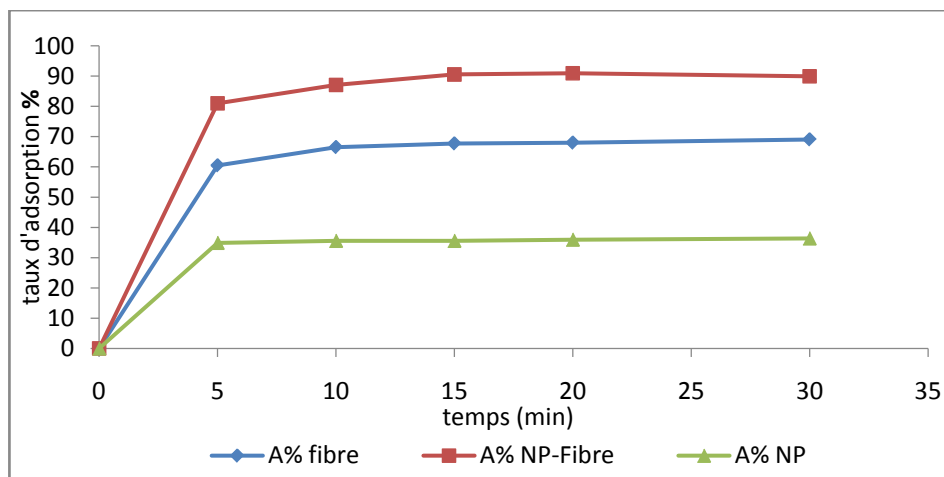


Figure 15 : variation du taux d'adsorption du BM par la fibre alfa et N_p- fibre alfa et N_p en fonction du temps

III.3.2. Influence de la concentration initiale du bleu de méthylène sur le taux d'adsorption :

Les essais ont été réalisés en mélangeant un volume de 15mL de solution de bleu de méthylène à des concentrations variable (2 ; 4 ; 6 ; 7 ; 8 ; 16 ; 32 mg/L) avec une masse de 30mg d'adsorbant à 25°C au pH de 7 avec une agitation constante de 250tr/min durant 20min. Les tableaux illustrent les variations du taux d'adsorption du BM en fonction de la concentration initiale.

Chapitre III: Application des adsorbants sur le colorant du bleu de méthylène

Le tableau suivant représente la variation du taux et des capacités d'adsorptions du BM par les nanoparticules d'oxyde de fer en fonction de la concentration initiale.

Tableau 1: variation du taux et des capacités d'adsorptions du BM par les nanoparticules d'oxyde de fer en fonction de la concentration initiale.

| C (mg/L) | 2 | 4 | 6 | 7 | 8 | 16 | 32 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T% | 28.96 | 37.10 | 42.28 | 42.99 | 45.57 | 66.91 | 64.27 |
| Q (mg/g) | 0.29 | 0.74 | 1.29 | 1.5 | 1.82 | 5.29 | 10.28 |

Le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à atteindre 66.91% à une concentration de 16mg/L et à une concentration de 32mg/L le taux d'adsorption diminue en raison de la solution de site d'adsorption.

Les tableaux suivants représentent la variation du taux et des capacités d'adsorptions du BM par la fibre alfa et la fibre alfa magnétisée en fonction de la concentration initiale

Tableau 2: variation du taux d'adsorption et des capacités d'adsorptions du BM par la fibre alfa en fonction de la concentration initiale.

| C (mg/L) | 2 | 4 | 6 | 7 | 8 | 16 | 32 |
|----------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|
| T% | 72.6 | 84.8 | 86.42 | 89.6 | 91.54 | 91.67 | 91.80 |
| Q (mg/g) | 0.70 | 1.60 | 2.59 | 3.14 | 3.65 | 7.34 | 14.69 |

Tableau 3 : variation du taux et des capacités d'adsorptions du BM par N_p-fibre alfa en fonction de la concentration initiale.

| C (mg/L) | 2 | 4 | 6 | 7 | 8 | 16 | 32 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T% | 87.71 | 90.31 | 93.27 | 93.78 | 94.21 | 95.50 | 62.09 |
| Q (mg/g) | 0.86 | 1.81 | 2.80 | 3.28 | 3.77 | 7.64 | 9.93 |

Le taux d'adsorption augmente avec la concentration initiale de l'adsorbat pour les deux matériaux.

Il est à noter pour les N_p- fibre alfa qu'à une concentration de 32 mg/L la valeur du taux d'adsorption est comparable à celle obtenue dans le cas des nanoparticules d'oxyde de fer. A fortes concentrations un abaissement du taux d'adsorption n'implique pas la diminution de la capacité d'adsorption.

On remarque que les nanoparticules combinées avec la fibre alfa présentent un meilleur taux d'adsorption qu'est égale à 95% comparé à la fibre alfa.

III.3.3.Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène

L'effet du pH sur le taux d'adsorption du bleu de méthylène a été étudié pour une concentration de 8mg/L, une masse d'adsorbant de 30 mg avec un volume de 15mL, en variant le pH de 2 à 12 par l'ajout de HCl (0.1M) ou NaOH (0.1M). Les mélanges ont été ensuite agités pendant 20 min à 250 tr/min, à 25 C.

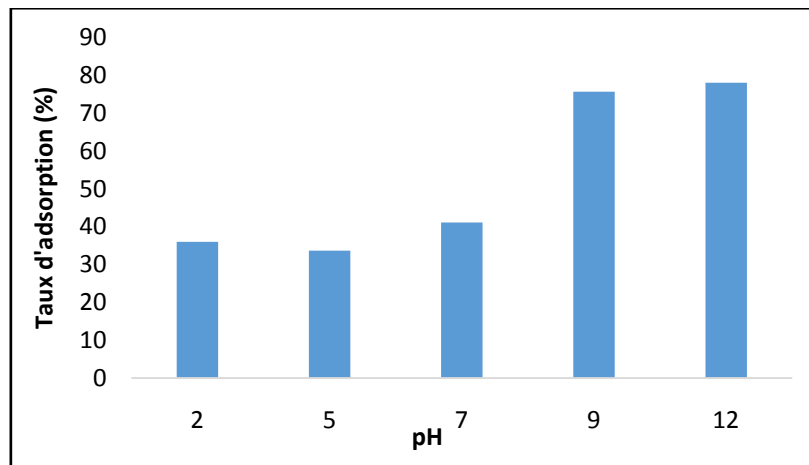


Figure 16: variation du taux d'adsorption du BM par les Nanoparticules d'oxyde de fer en fonction de la variation du pH.

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

L'ajout des protons H^+ , entraîne la neutralisation de la charge négative des Np, ce qui défavorise l'adsorption du BM cationique en milieu très acide inversement la favorise en milieu basique

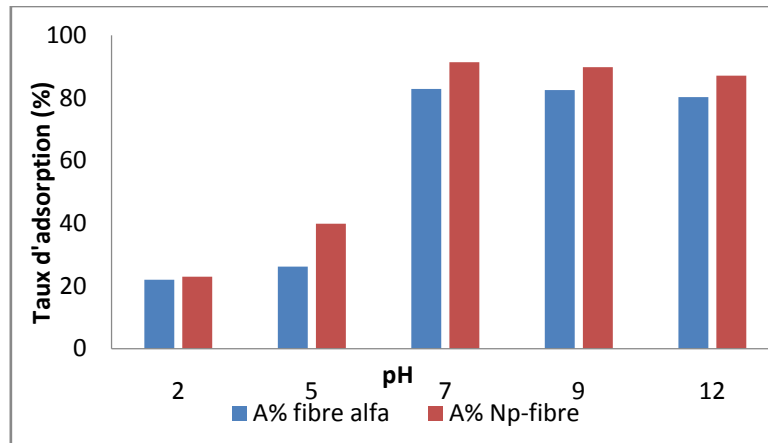


Figure 17: Effet du pH sur le taux d'adsorption du BM par la fibre alfa et N_p-fibre alfa

La figure montre que à pH acide l'adsorption est défavorable, et pour le domaine du pH=7-12 on remarque un taux d'adsorption élevé et une stabilité de la quantité adsorbée pour les deux matériaux. Cela peut être expliqué du fait qu'à des valeurs du pH acide, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H⁺ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH basique, la concentration en H⁺ dans le milieu neutre et basique diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface [35].

Une légère amélioration est constatée avec la combinaison des N_p avec la fibre alfa

III.4. La modélisation des résultats expérimentaux

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 aussi de connaître les paramètres caractéristiques des mécanismes mis en jeu.

III.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté en solution. L'étude des isothermes d'adsorption est fondamentale pour décrire le comportement des interactions entre soluté et adsorbant et pour évaluer la capacité d'adsorption d'un adsorbant, elle est essentielle dans la conception d'un système d'adsorption.

Il existe un grand nombre d'équations mathématiques qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorption. La littérature montre que dans la plupart des cas, les modèles les plus adaptés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

- **Modèle de Langmuir :**

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

Où :

Q_{\max} : La capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}) ;

K_L : La constante de Langmuir (L.mg^{-1}) ;

C_e : La concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}).

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

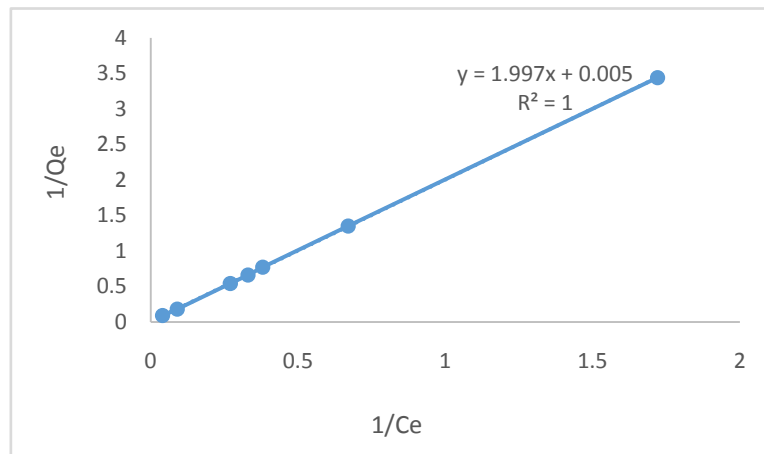


Figure 18: Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM par les Np

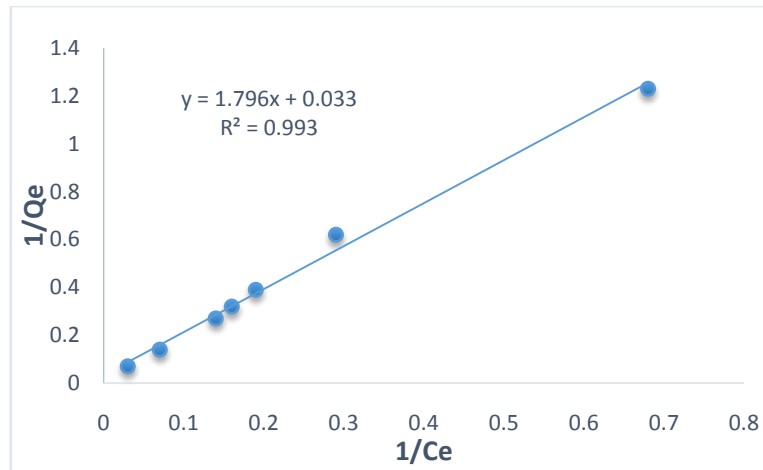


Figure 19: Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM par la fibre alfa

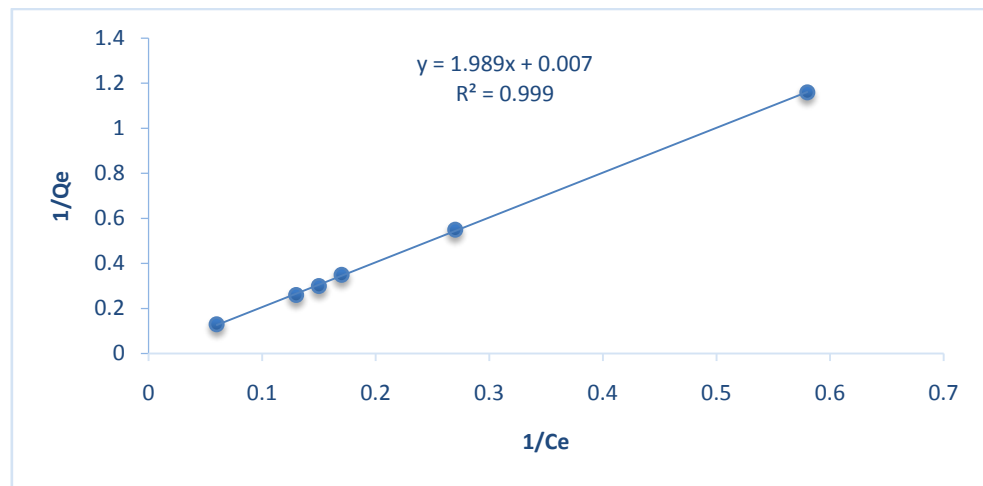


Figure 20: application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM par N_p -fibre alfa

Tableau 4: Les valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir

| Adsorbant | R^2 | K_L | R_L | Q_{max} |
|-------------------|--------|--------|-------|-----------|
| N_p | 1 | 0.0026 | 0.97 | 188.68 |
| Fibre alfa | 0.9935 | 0.02 | 0.83 | 29.50 |
| N_p -Fibre alfa | 0.997 | 0.004 | 0.96 | 135.13 |

A partir des résultats obtenus et la valeur du coefficient de corrélation, on conclut que l'adsorption du colorant cationique par ces trois adsorbants obéit au modèle de Langmuir. Ceci suggère que :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;

- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

La valeur de RL est inférieure à 1, donc l'adsorption du colorant est favorable.

- **Modèle de Freundlich :**

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante

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

Avec :

1/n est l'intensité d'adsorption

Kf représente la capacité d'adsorption

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

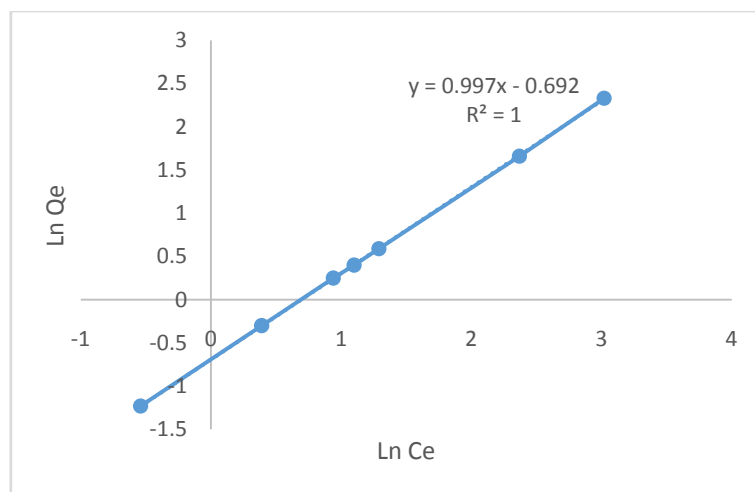


Figure 21: application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de BM par les Np

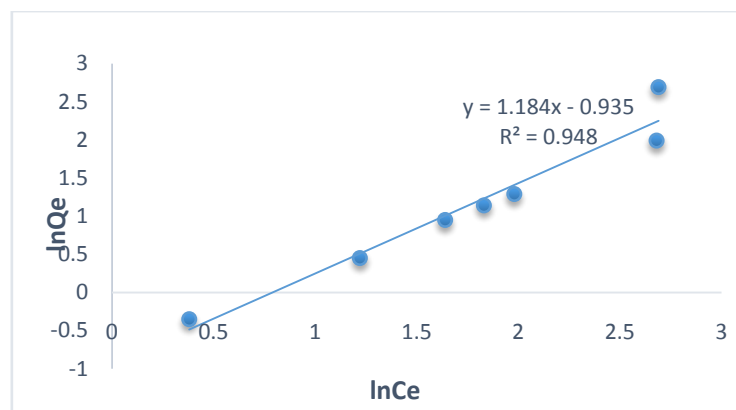


Figure 22: Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de BM par la fibre alfa

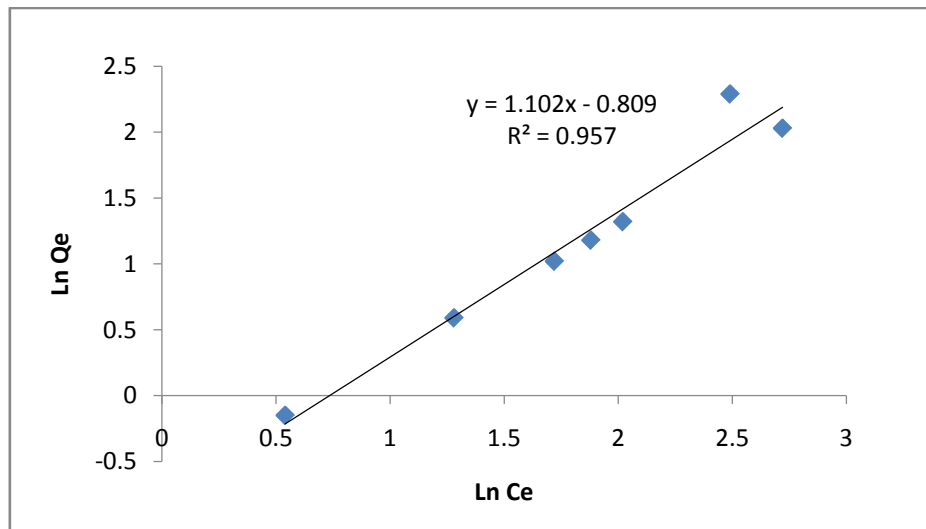


Figure 23: Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de BM par N_p- la fibre alfa

Tableau 5: Les valeurs des constantes de Freundlich

| Adsorbant | R ² | n | K _F |
|----------------------------|----------------|------|----------------|
| N _p | 1 | 1 | 0.50 |
| Fibre alfa | 0.9485 | 0.84 | 0.39 |
| N _p -Fibre alfa | 0.957 | 1 | 0.50 |

Le meilleur coefficient de corrélation est décrit par le modèle de Langmuir. Ceci indique que l'adsorption du colorant BM par ces adsorbants suit bien ce modèle

III.4.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction du temps de contact soluté/adsorbant. Sa modélisation permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

- **Modèle du pseudo premier ordre**

Dans le cas du modèle cinétique du pseudo premier ordre, il a été supposé que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible, La forme linéaire obtenue après intégration de l'équation de vitesse correspondante est la suivante :

$$\text{Log } (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 / 2.303) * t$$

Avec :

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

t : Temps de contact (min) ;

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

D'après l'étude a porté sur la variation de $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps, Les points des courbes, ne sont pas linéaires, par conséquent la cinétique d'adsorption de BM par ces trois adsorbants n'est pas de premier ordre.

- **Modèle du pseudo-second ordre**

Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible, La forme linéaire obtenue après intégration de l'équation de vitesse correspondante est la suivante :

$$t/Q_t = 1 / (K_2 * Q_e^2) + t/Q_e$$

Avec

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

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

k_2 : 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.

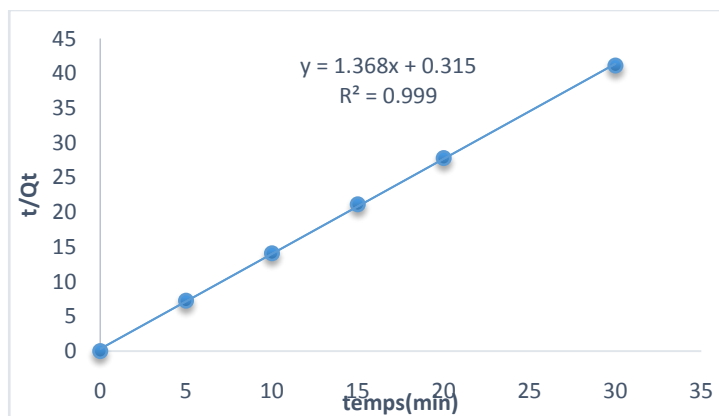


Figure 24: Linéarisation du pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM par N_p.

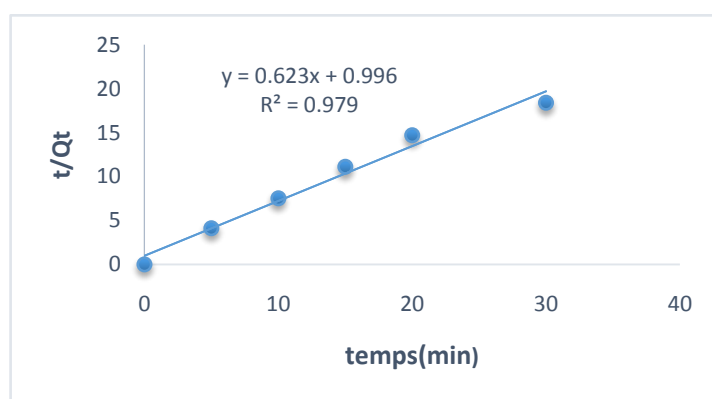


Figure 25: Linéarisation du pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM par la fibre alfa

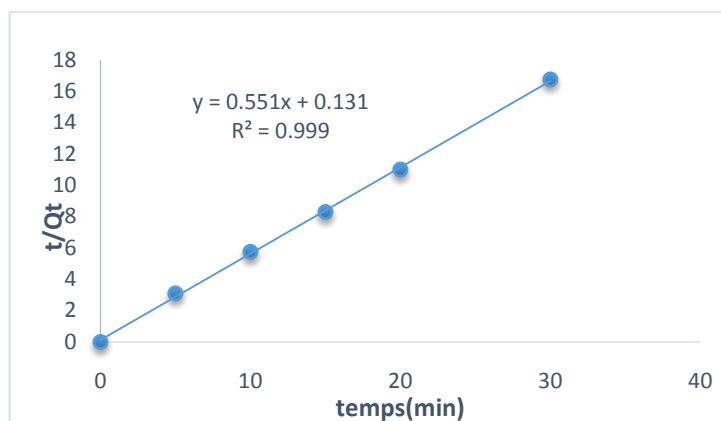


Figure 26 : Linéarisation du pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM par N_p -fibre alfa

Tableau 6 : Valeurs des constantes modèles du pseudo second ordre

| Adsorbant | R ² | Q _e | K ₂ |
|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| N_p | 0.9997 | 0.72 | 0.59 |
| Fibre alfa | 0.979 | 1.60 | 0.34 |
| N_p-Fibre alfa | 0.9994 | 1.81 | 0.04 |

Nous remarquons que le modèle de second ordre donne une excellente description de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur ces différents adsorbants, puisque les coefficients de corrélation sont très proches de 1.

III.5.Réutilisation des Nanoparticules d'oxyde de fer et N_p-fibre alfa

La régénération de l'adsorbant est considérée comme un aspect économique très important qui permet de minimiser le coût des matériaux.

Dans le but d'une régénération et la réutilisation des nanoparticules d'oxyde de fer et la fibre alfa magnétisée, nous avons mis en contact 60mg de l'adsorbant chargées en bleu de méthylène avec 15mLde régénérant(d'éthanol, NaOH, HNO₃) sous agitation pendant 4 heures, La quantité de bleu de méthylène libéré a été déterminée par spectrophotométrie UV/visible,

Tableau7: pourcentage d'adsorption de bleu de méthylène lors de cycles adsorption (T)/régénération (R)des N_pet N_p-fibre alfa.

| | N _p | | N _p -fibre alfa | |
|------------------|----------------|------|----------------------------|-------|
| | T% | R% | T% | R% |
| HNO ₃ | 56.79 | 35 | 83.35 | 13.33 |
| NaOH | 53.46 | 15 | 85.05 | 0 |
| Ethanol | 50 | 47.5 | 80.67 | 73.62 |

Nous avons réussi à régénéré le bleu de méthylène avec l'éthanol.

Les adsorbants régénérés ont été à nouveau remises en contact avec le colorant pour un autre cycle d'adsorption/régénération mais seulement dans l'éthanol.

Tableau 8: pourcentage d'adsorption de bleu de méthylène lors de deuxième cycles adsorption (T)/régénération (R) des N_P et N_P-fibre alfa dans l'éthanol.

| | N _P | | N _P -fibre alfa | |
|------------------|----------------|------|----------------------------|-------|
| | T% | R% | T% | R% |
| HNO ₃ | 40.25 | 37.5 | 44.2 | 41.46 |

La régénération avec l'éthanol est efficace

Conclusion

La capacité d'adsorption de ces matériaux est satisfaisante si on compare avec différents matériaux étudiés dans la littérature pour adsorber le bleu de méthylène.

Tableau 9: Comparaison de capacité d'adsorption de quelques adsorbants vis-à-vis du bleu de méthylène.

| Adsorbant | Capacité d'adsorption mg/g | Références |
|---|----------------------------|------------|
| Déchet de fruits de la passion jaunes | 44.7 | [36] |
| La peau de banane | 20.8 | [37] |
| Zeste d'orange | 18.6 | [37] |
| Les fibres de Posidonie océanique (L) | 5.6 | [38] |
| L'oxyde de graphène magnétisée | 119 | [17] |
| Billes de chitosane magnétiques | 60 | [39] |
| Nanoparticules magnétiques chargées de déchets de thé | 115.05 | [40] |
| Nanoparticules d'oxyde de fer | 188.68 | Ce travail |
| Fibre alfa | 29.5 | Ce travail |
| Nanoparticules fibre alfa | 135.13 | Ce travail |

Ce travail a porté sur l'élimination du modèle colorant, le bleu de méthylène par des adsorbants magnétiques, Ces derniers pourraient être séparés magnétiquement permettant ainsi de remplacer les techniques lourdes de centrifugations, sédimentation et filtrations, par une simple séparation de phase par application de champ magnétique via l'utilisation d'un aimant.

C'est dans ce contexte que se situe notre travail qui consiste à préparer et caractérisé les nanoparticules d'oxyde de fer. Ces particules sont obtenues par une méthode simple et efficace sous forme de poudre fine noire. Ensuite nous nous sommes proposé de préparer, par la méthode de co-précipitation in situ, un adsorbant à base de nanoparticules d'oxyde de fer combinées avec un matériau actif fibre alfa. Ce matériau offre non seulement l'avantage d'avoir les propriétés magnétiques donc une facilité de séparation du milieu à l'aide d'un aimant, mais aussi une capacité d'adsorption qui pourrait être élevée que celle de la fibre alfa ou des nanoparticules d'oxydes de fer pris séparément

L'étude de l'influence des paramètres physico-chimique (temps de contact, concentration initiale de colorant en solution, pH,) sur la capacité d'adsorption du BM sur les trois adsorbants a montré que :

- L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint en moins de 20 minutes de temps de contact adsorbat-adsorbant.
- La capacité d'adsorption élevée a des fortes concentrations
- Dans le cas de la fibre alfa et Np-fibre alfa l'adsorption est favorable en milieu basique et neutre mais elle est favorable uniquement en milieu basique pour nanoparticule d'oxyde de fer seul

Une désorption du bleu de méthylène a été effectuée, ce dernier est récupéré de manière quantitative en utilisant un meilleur régénérant l'éthanol.

La 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.

- [1] Feng Y, Gong J L, Zeng G M, Niu Q Y, Zhang H Y, Niu C G, Deng J H, Yana M, Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyl apatite nanoparticles as adsorbents, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010)487-494.
- [2]Nashaat N. Nassar,Rapidremoval and recovery of Pb(II) fromwastewater by magneticnanoadsorbents, *Journal of HazardousMaterials*184 (2010) 538–546
- [3] : Hao Y M, Man C, Zhornng-Bo H, Effective removal of Cu(II) ions fromaqueous solution by amino- functionalizedmagneticnanoparticles. *Journal of HazardousMaterials* (2010)
- [4] : Fan L, ChuannanLuo, ZhenLv, Lu F, Qiu H,Preparation of magneticmodifiedchitosan and adsorption of Zn²⁺ fromaqueous solutions, *Colloids and surfaces B :Biointerfaces*88(2011) 574-581
- [5]:J. Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone, Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse de doctorat,Université de Toulouse (2007).
- [6]: B K Nandi, Goswami A, Purkait M K. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.*161 (2009) 387-395.
- [7]:ColakF,Atar N, Olgun A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillusmacerans*: kineti, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 122-130.
- [8]: Hameed BH, Evaluation ofpapaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.*162 (2010) 939-994.
- [9] :Obeid L. 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, 2014
- [10] :H.Giles, D.Smith, A.Huitson.A generaltreatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical,*Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 755-765
- [11]:Fettouche,Tahiri M, Madhouni R, OCherkaoui, Removal of ReactiveDyesFromAqueous Solution by Adsorption onto Alfa Fiberspouder, (2015) 129-137
- [12]:Ignat M.-E., Dulman V., Onofrei T. *Cellulose Chem. Technol.* 46 (2012) 357.
- [13] : McKay .Sorption of dye fromaqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* 70 (1998) 11.5-124
- [14] :Adeolu A T, Okareh O T, Dada A O.Adsorption of Chromium Ion fromIndustrial Effluent UsingActivatedCarbonDerivedfrom Plantain (*Musa paradisiaca*) Wastes,*American Journal of Environmental Protection*, 4(2016) 7-20.
- [15] : Tan K B, Vakili M, Horri B A,Poh P E, Abdullah A Z, Salamatinia B, Adsorption of dyes by nanomaterials:Recentdevelopments and adsorption mechanisms,*Separation and Purification Technology*,150 (2015)229-242
- [16] :Sadegh H, Goma A. M. Ali, Vinod Kumar Gupta, Abdel Salam HamdyMakhlouf,RaminShahryari-ghoshekandi,Mallikarjuna N. Nadagouda, Mika Sillanpa, El_zbietaMegiel,The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewatertreatment,*JNanostrucChem* ,7(217)1–14.
- [17] :Halouane F, Oz Y, Meziane D, Barras A, Juraszek J, Singh SK, Kurungot S, Shaw PK, Sanyal R, Boukherroub R, Sanyal A, SzuneritsS.*Journal of Colloid and Interface Science* ,7(2017)1–14

[18]: Auffan, H. J. Shipley, S. Yean, A.T. Kan, M. Tomson N, J. Rose and J.Y. Bottero. Nanomaterials as adsorbents, in: M.R. Wiesner, J.Y. Bottero (Eds), *Environmental Nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials*, McGraw-Hill, New York, p2007.

[19]: Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., and Ahmad, M.N.A.; Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons *Sep. Sci. Technol.*, 36, (2001) 91.

[20] : Hu, J., Aizawa, T., Ookubo, Y., Morita, T., and Magara, Y ; Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon; *Water Res.*, 32, (1998) 2593.

[21]: Lalezary, S., Pirbazari, M., and McGuire, M.J ; *J. Am. Oxidation of Five Earthy-Musty Taste and Odor Compounds* *Water Works Assoc.*, 78, (1986) 76.

[22]: C. Delatour, *Magnetic Separation in Water-Pollution Control*, *Ieee Transactions on Magnetism* (1973) 314.

[23]: Maliyekkal, S. M., Sreeprasad, T., Krishnan, D., Kouser, S., Mishra, A. K., Waghmare, U. V., Pradeep, T., "Graphene: a reusable substrate for unprecedented adsorption of pesticides", *Small*, 9: (2012) 273-283.

alginate beads crosslinked with pichlorohydrin, *Journal of Hazardous Materials* 2010, 178, 434.

[25]: Alizadeh N., Shariat S., Besharati N, Adsorption of Crystal Violet and Methylene Blue on Azolla and Fig Leaves Modified with Magnetite Iron Oxide Nanoparticles, University of Tehran (2017)

[26] : Akchiche O., Messaoud Boureghda K., Esparto Grass (*Stipa Tenacissima* L.), raw material of papermaking. First Part, *Chimie Industrielle*, 4(2007) 25-30

[27] : Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem MN., Dufresne A., Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading, *Composites Science and Technology*, 67, 1627–1639, 2007.

[28] : Peters R.H., *Textile Chemistry II: Impurities in Fibres; Purification of Fibres*, First edition, Elsevier publishing company, 1967, 374p

[29]: Bessadok A., Marais S., Gouanvé F., Colasse L., Zimmerlin I., Roudesli S., Métayer M., Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipatenacissima*) fibres on water-sorption properties, *Composites Science and Technology*, 67, 685–697, 2007.

[30]: Boumehditouni L., Hamdi L., Salem Z., Aliak, batch adsorption of methylene blue from aqueous solutions by untreated alfa grass, desalination and water treatment, (2013)

[31]: Kah Aik Tan, Norhashimah Morad*, Tjoon Tow Teng, Ismail Norli and P. Panneerselvam. 2012. Removal of Cationic Dye by Magnetic Nanoparticle (Fe₃O₄) Impregnated onto Activated Maize Cob Powder and Kinetic Study of Dye Waste Adsorption

[32]: D. H. K. Reddy, S.-M. Lee, Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions, *Advances in Colloid and Interface Science* 2013, 202, 68.

[33]: V. Rocher, A. Bee, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin, *Journal of Hazardous Materials* 2010, 178, 434.

[34]: T. M. Wilson, On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with osin, *American Journal of Physiology* 1907, 19, 647

[35] :Khalifaoui A. Thèse de doctorat, Univ, Mentouri de Coustantine (2012) p119

[36] :Stefano Pavan, Evert Jacobsen, Richard G. F. Visser, Yuling Bai. Loss of susceptibility as a novel breeding strategy for durable and broad-spectrum resistance, *Mol Breeding*, 25(2010) 1–12.

[37] :Vadivelan V, Kumar KV. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 (2005) 90–100

[38] :Mohamed Chaker Ncibi, Borhane Mahjoub, Mongi Seffen. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres, *Journal of Hazardous Materials B* 139 (2007) 280–285.

[49] : Layaly Obeid. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, Université Pierre et Marie Curie (2014).

[40] :Tayyeb Madrakiana, Abbas Afkhami, Mazaher Ahmadi, Hasan Bagheri. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials*, 196 (2011) 109–114.

I. MATÉRIEL ET PRODUITS

I.1 Matériel utilisés

Nous avons utilisé le matériel suivant :

- Un pH-mètre de type HANNA PH 211 et un papier pH
- Des plaques d'agitation, des plaques chauffantes de type Heidolph MR 3001 K
- Agitateur va et vient
- Des fioles jaugées, des béchers, des erlenmeyers, un thermomètre, un aimant, des barreaux magnétiques.
- Balance analytique de type Pioneer TM

I.2 Produits chimiques

- Acide chlorhydrique (HCl), pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire égale à 36.5g/mol, de marque (SIGMA-ALDRICH).
- Soude(NaOH), pureté 97%, et de masse molaire égale à 40g/mol, de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).
- Bleu de méthylène, C₁₆H₁₈ClN₃S, solubilité 1% dans l'eau (BIOCHEM CHEMOPHARMA).
- Ethanol
- Fibre alfa
- Acide nitrique
- Chlorure de fer (II) tétrahydraté (FeCl₂, 4H₂O) et chlorure de fer (III)hexahydraté (FeCl₃, 6H₂O)

Tableau : les valeurs de la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

| C (mg/L) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------|---|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| A | 0 | 0.153 | 0.328 | 0.477 | 0.62 | 0.773 | 0.959 |

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

| Temps (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
|-------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| T% | 0 | 34.92 | 35.59 | 35.59 | 35.98 | 36.38 |
| Q (mg/g) | 0 | 0.69 | 0.71 | 0.71 | 0.72 | 0.73 |

Tableau : Variation du taux d'adsorption du BM par la fibre alfa en fonction du temps de contact.

| Temps (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
|-------------|---|------|-------|-------|------|-------|
| T% | 0 | 60.5 | 66.53 | 67.73 | 68 | 69.07 |
| Q (mg/g) | 0 | 1.21 | 1.33 | 1.35 | 1.36 | 1.63 |

Tableau : Variation du taux d'adsorption du BM par la fibre alfa magnétisée en fonction du temps de contact

| Temps (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
|-------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| T% | 0 | 81.02 | 87.11 | 90.56 | 90.95 | 89.97 |
| Q (mg/g) | 0 | 1.62 | 1.74 | 1.81 | 1.82 | 1.79 |

Tableau : effet du pH sur le taux d'adsorption du BM par N_p

| pH | 2 | 5 | 7 | 9 | 12 |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| T% | 43.14 | 17.39 | 41.09 | 77.52 | 66.66 |

Tableau : effet du pH sur le taux d'adsorption du BM par fibre alfa

| pH | 2 | 5 | 7 | 9 | 12 |
|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| A% | 21.99 | 26.19 | 82.87 | 82.53 | 80.27 |

Tableau : effet du pH sur le taux d'adsorption du BM parN_p-fibre alfa

| pH | 2 | 5 | 7 | 9 | 12 |
|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| A% | 23 | 39.9 | 91.41 | 89.84 | 87.15 |

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 avec la fibre alfa, qui ont été préparées 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 95.5% pour les Np-fibre alfa.

Mots clé : Adsorption, Bleu de méthylène, Nanocomposite, Co-précipitation.

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), or combined with fiber alfa that have been 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 95.5% for Np-fiber alfa.

Key words: Adsorption, Methylene blue, Nano-composite, Co-precipitation.