



## Elimination du bleu de méthylène dans l'eau par adsorption sur le sable titanifère (Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto the sand titaniferous)

M. Abbaz, R. Aba aaki, R. El haouti, S. Et-taleb, M. Ez-zahery, S. Lhanafi,  
N. El alem\*

Materials and Environment Laboratory (MEL), University, Ibn Zohr, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, city  
DAKHLA B.P 8106, Agadir, Morocco

Received 14 September, Revised 17 October 2014, Accepted 27 October 2014

\*Corresponding author. E-mail : [Abbaz0803@hotmail.com](mailto:Abbaz0803@hotmail.com); Tel: (+212600278056)

### Résumé

La préparation de deux types de sable titanifère (ST) de Taghazout (région d'Agadir) selon la taille des grains, ST(100-315 $\mu$ m) et ST(80-100 $\mu$ m), nous a permis de tester leur capacité d'adsorption de bleu de méthylène (BM), respectivement d'environ 0,13mg/g et 0,24mg/g dans les mêmes conditions opératoires, 25mL de la solution en BM de concentration 10mg/L et le temps de contact de 30min environ. La quantité adsorbée de BM sur les deux types de sable titanifère est maximale au voisinage du point de charge nulle ( $pH_{zero}$ ), cela peut être interprété de façon que, les interactions diffusives sont celles qui favorisent l'adsorption. L'isotherme de Dubinin et la loi cinétique du second ordre décrivent mieux le processus d'adsorption. L'étude favorable à des températures élevées, ainsi que l'adsorption est de type physique. Par conséquent, le sable (ST) s'est révélé être un adsorbant très efficace et à faible coût pour éliminer les colorants à partir de solutions aqueuses, en utilisant un traitement granulométrique.

Mots-clés : sable titanifère, capacité d'adsorption, bleu de méthylène, Dubinin, granulométrie

### Abstract

Two types of titaniferous sand (TS) of Taghazout (Agadir region) were prepared, using the sieving as a method of separation of grain sizes; ST(100-315 $\mu$ m) and ST(80-100  $\mu$ m), for testing their adsorption capacity of methylene blue, from aqueous solution onto the sand (TS), 0.13mg/g and 0.24mg/g respectively, at the operating conditions, 25 mL of the methylene blue solution of initial concentration 10 mg/L within 30 min. The amount adsorbed optimal for both type of sand is observed in the vicinity of ( $pH_{zero}$ ), it can be interpreted that the diffusive interactions are those that promote the adsorption process. Dubinin isotherm and the pseudo-second-order were found to be the best model to describe the adsorption process. the Thermodynamic studies revealed that a greater adsorption can be obtained at higher temperatures and the process was found to be endothermic physisorption. Accordingly, the sand (TS) was shown to be a very efficient and low cost adsorbent to remove the dyes from aqueous solutions, using a granulometric processing.

Keywords: titaniferous sand, adsorption capacity, methylene blue, Dubinin, granulometric

### 1. Introduction

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels (du textile, du papier, du cuir, l'industrie alimentaire...) [1]. L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable, mais aussi des sources de pollution qui menace tous les éléments de vie de notre environnement, l'eau, l'air et le sol. La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants.

Plusieurs méthodes ont été envisagées afin d'éliminer des produits étranges et chimiques des eaux usées dont la majorité se base sur le phénomène d'adsorption à savoir, adsorption sur charbon actif, sur l'argile, des procédés membranaires (comme osmose inverse...), coagulation floculation, procédés chimiques (oxydation avancée), etc [2,3]. Des systèmes d'adsorption restent des techniques relativement utilisées et facile à mettre en œuvre, dont la plupart utilisent le charbon actif [4]. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante.

Dans cette étude, nous avons testé l'adsorption de bleu de méthylène (BM) sur le sable titanifère (ST). L'objectif est d'évaluer la capacité d'adsorption et d'Optimiser le processus vis-à-vis aux différents paramètres (pH, température...).

## 2. Matériels et méthodes

Le sable titanifère a été tamisé pour préparer deux types de sable titanifère dont les tailles des grains sont différents ST(100-315µm) et ST(80-100µm). Le colorant utilisé est le bleu de méthylène, c'est un composé cationique de caractère oxydant. Les mesures des concentrations en BM sont effectuées par spectrophotométrie de type RayLeigh pour la longueur d'onde maximale  $\lambda_{max} = 662nm$ . Le pH-mètre de type Xplorer GLX a été utilisé pour les mesures du pH des solutions.

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en régime statique dans un réacteur agité, à température ambiante (23±2°C). Les quantités des colorants adsorbés ont été calculées à partir des concentrations dans les solutions avant et après adsorption selon l'équation (1) :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad (1)$$

Où

- Q est la quantité adsorbé de colorant à l'équilibre (mg/g).
- $C_0$  et  $C_e$  respectivement, la concentration en colorant initiale et à l'équilibre (mg/L).
- m c'est la masse d'adsorbant (g) et V le volume de la solution en colorant (mL).

## 3. Résultat et discussion

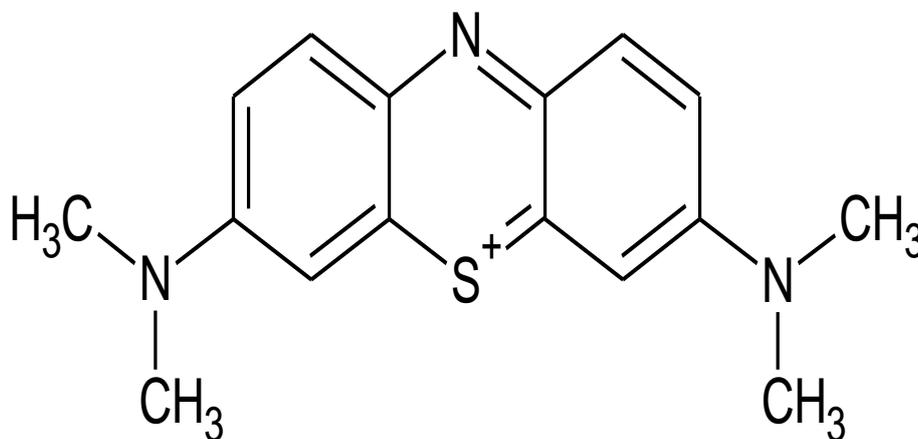
### 3.1. Etude analytique et caractérisation de matériau

Le tableau.1 montre les différentes phases minéralogiques contenues dans le sables titanifère sous forme des oxydes (ilménite, de la magnétite, du rutile et du zircon), déterminées par diffraction des rayons X.

**Tableau 1 :** Composition minéralogique (%) et taille des cristallites des oxydes constituant le ST

Composition en (%)	$Fe_3O_4$	$FeTO_3$	$ZrSiO_4$	$SiO_2$	$TiO_2$
		12,7	24,3	23,08	11,57
Taille des cristallites (µm)	1,40	1,00	1,13	0,80	0,76

La figure.1 représente la structure moléculaire de bleu de méthylène et ses principales caractéristiques sont présentées dans le tableau 2.



**Figure 1:** la Structure moléculaire de bleu de méthylène

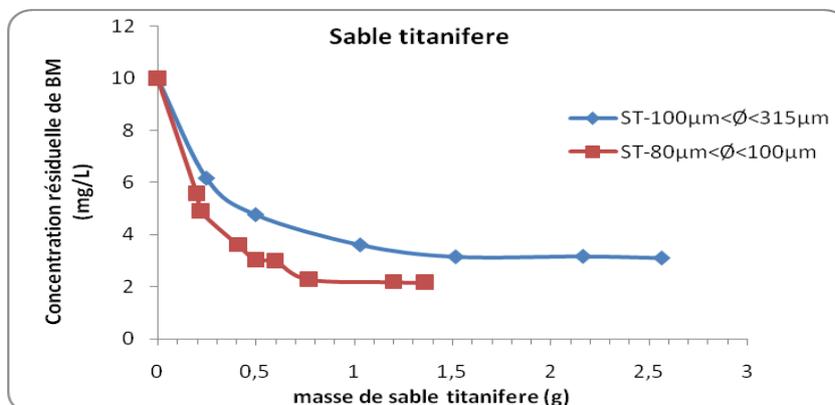
**Tableau 2 :** Fiche technique de bleu de méthylène [5].

Nom et indexation	Nom IUPAC : Chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium Color index : Basic bleu 9 EINCS No : 200-515-2
Propriétés physico-chimiques	Formule brute : $C_{16}H_{18}N_3SCl$ masse molaire : 319,86g/mol Température de fusion : $180^{\circ}C$ Solubilité à $20^{\circ}C$ : 50g/L (eau) et 10g/L (éthanol)

3.2. Paramètre influençant l'adsorption

3.2.1 Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse de support adsorbant a été étudié pendant 15min, en faisant varier la masse de l'adsorbant (figure.2) et en gardant constant la vitesse d'agitation et la concentration (10mg/L) en bleu de méthylène.

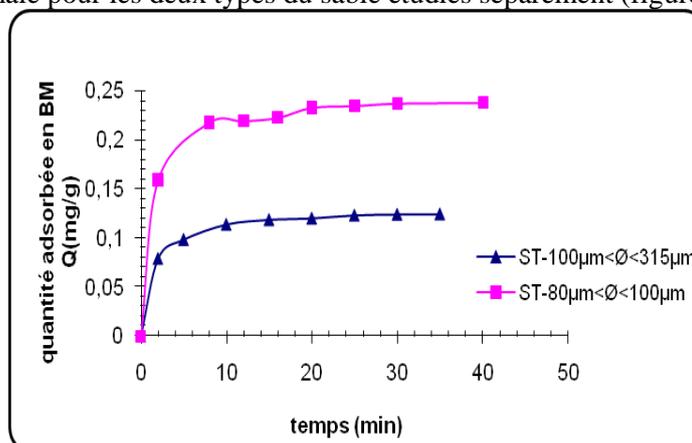


**Figure 2 :** Evolution de la concentration résiduelle de BM en fonction de la masse en  $ST (pH \approx 4,5, T = 24 \pm 1^{\circ}C, C_{BM} = 10mg/L, V = 25mL)$

Les résultats de la fig.3 montrent que, la quantité adsorbée en BM n'évolue plus à partir de 1,5g pour ST(100-315µm) et 0,75g pour ST(80-100µm). Cela peut être interprété par le nombre des sites d'adsorption qui augmente avec la dose d'adsorbant, vers un état de saturation.

3.2.2 Effet de temps du contact

Nous avons suivi en fonction du temps, la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  de BM de concentration initiale 10mg/L en contact avec la masse optimale pour les deux types du sable étudiés séparément (figure.3).



**Figure 3 :** Cinétique d'adsorption de BM sur le sable titanifère ( $pH \approx 4,5 T = 24 \pm 1^{\circ}C, C_{BM} = 10mg/L, V = 25mL$ )

La courbe de la figure.3, Montre que l'adsorption du colorant BM sur le support augmente pendant les premières minutes jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 30 minutes pour les deux types du sable. Ce qui traduit la performance d'adsorbant, liée à la taille des grains.

### 3.2.3 Effet de pH

L'influence de pH sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs de pH de solution colorée de concentration 10mg/L, en gardant constant la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation et la température ambiante. La figure.4 montre l'histogramme qui représente la variation, en fonction de pH, des quantités adsorbées en bleu de méthylène sur le ST.

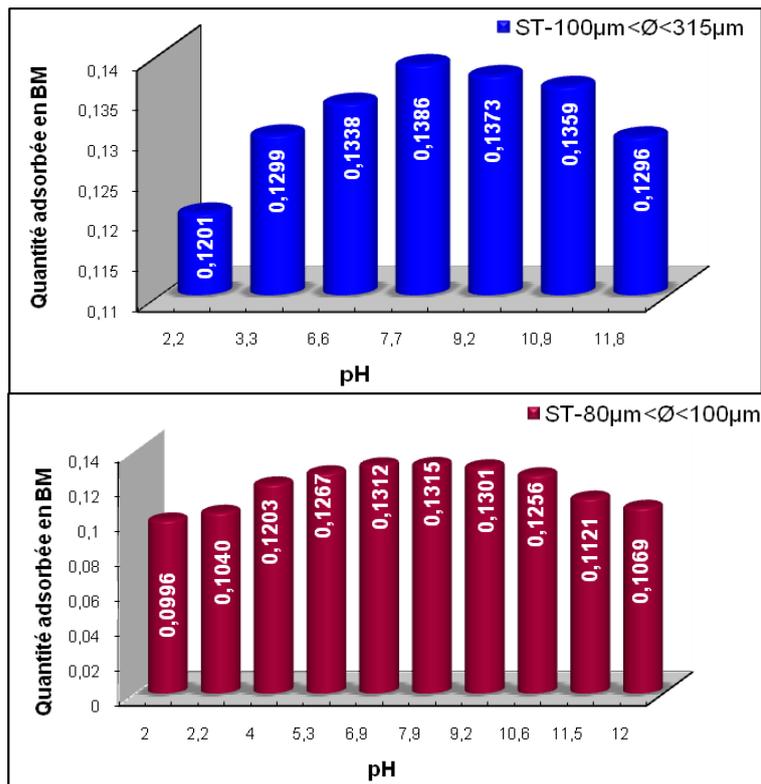


Figure. 4 : Influence de pH sur l'adsorption de BM par ST

Le point de charge nulle d'adsorbant ( $pH_{Zero}$ ) et l'étude de caractère acido-basique de sable titanifere et de colorant [3] nous ont permis d'expliquer les résultats de la figure.4. La quantité de BM adsorbée sur les deux types du sable est maximale au voisinage de  $pH_{Zero}$ , cela montre que les interactions diffusives favorisent l'adsorption.

### 3.3. Isothermes et cinétique d'adsorption

#### 3.3.1 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption représente l'évolution d'un paramètre correspond au processus d'adsorption avec le temps. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren (Modèle du premier ordre), le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle de diffusion intra particulaire. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre [7]

#### a.loi cinétique de premier ordre

La forme linéaire de cette loi est donnée par (2) :

$$\ln(Q_e - Q(t)) = \ln Q_e - K_1 t \quad (2)$$

Avec  $K_1$  c'est Constante de vitesse du 1ere ordre ( $\text{min}^{-1}$ ), elle peut être déterminée, en représentant  $\ln(Q_e - Q(t))$  en fonction du temps t.

a.2 loi cinétique de second ordre

Ce modèle, permet de caractériser les cinétiques 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 [8]. La forme linéaire de ce modèle s'écrit (3) :

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

Ou  $K_2$  Constante de vitesse d'adsorption du second ordre (g/mg.min) déterminée en traçant  $t/Q=f(t)$

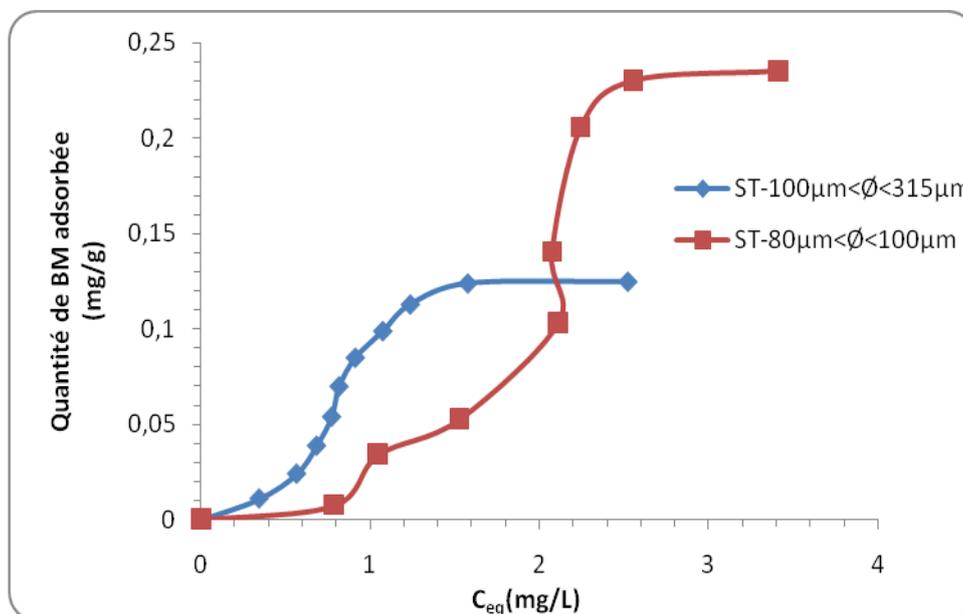
**Tableau 3** : Paramètres cinétiques du 1er et du 2ème ordre

Sable titanifère selon le diamètre des grains	loi cinétique de 1er ordre		
	$R^2$	$K_1 (\text{min}^{-1})$	$Q_e (\text{mg} / \text{g})$
(100–315 $\mu\text{m}$ )	0,983	0,12	0,047
(80–100 $\mu\text{m}$ )	0,934	0,093	0,064
	loi cinétique de 2ème ordre		
	$R^2$	$K_2 (\text{g} / \text{mg min})$	$Q_e (\text{mg} / \text{g})$
(100–315 $\mu\text{m}$ )	0,999	5,469	0,129
(80–100 $\mu\text{m}$ )	0,999	3,368	0,245

Il est vu d'après le tableau.3 que La loi cinétique de deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption, ce qui est traduit par la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs.

3.3.2 Isotherme d'adsorption

La figure.5 donne l'allure des isothermes d'adsorption qui ont été réalisées, en variant la concentration des solutions en bleu de méthylène, à pH libre et le temps de contact est d'environ 30min et la température ajusté à  $(25 \pm 1^\circ\text{C})$ .



**Figure 5** : Isotherme d'adsorption de BM sur GP  
 ( $pH \approx 4,5$ ,  $m(GP) = 0,07\text{g}$ ,  $V = 25\text{mL}$ )

Les isothermes d'adsorption de BM sur les deux types de sable titanifère présentent la même allure et l'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un plateau de saturation. Ce mode d'adsorption caractérise les matériaux microporeux avec la formation des multicouches sur la surface de support dès les faibles concentrations [9].

a. isotherme de Langmuir

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir, est le plus simple, basé sur les hypothèses suivantes [10] :

- la formation d'une seule couche d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant
- l'existence de sites définis d'adsorption
- la surface est uniforme ; tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents
- absence d'interaction entre les molécules adsorbées

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir [10] est peut se mettre sous la forme linéaire suivante (4):

$$\frac{C}{Q} \frac{1}{K_L * Q_m} + \frac{C}{Q_m} \quad (4)$$

Avec

Q : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C : Concentration à l'équilibre (mg/L)

$K_L$  : Constant caractérise l'adsorbant (L/mg)

$Q_m$  : Capacité d'adsorption (mg/g)

Nous pouvons déterminer les paramètres  $Q_m$  et  $K_L$  en représentant  $\frac{C}{Q} = f(C)$

#### b. isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich développé en 1926, est basé sur une équation empirique, utilisée dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites hétérogènes avec des énergies de fixation différentes qui traduit une variation des énergies, il est généralement applicable dans le cas de solutions assez fortement [10], La forme linéaire de l'équation proposée par Freundlich [10] est donnée par l'équation (5) :

$$\ln(Q) = \ln(K_F) + n * \ln(C) \quad (5)$$

On peut déterminer les paramètres n et  $K_F$  en traçant  $\ln(Q) = f(\ln(C))$ .

Avec

$K_F$  la Constante de Freundlich associée au processus d'adsorption (L/g) et n c'est un paramètre caractérise l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant ( $0 < n \leq 1$ )

#### b.2 isotherme de Dubinin

La théorie du remplissage des micropores développée par M. Dubinin dans les années 40 a contribué d'une façon considérable à la description de l'adsorption sur les solides microporeux. L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et la potentielle thermodynamique  $A = -\Delta G$  qui dépend de la température [11,12], La relation de Dubinin peut être exprimée par sa forme linéaire [11] comme la montre l'équation (6):

$$\ln(Q) = \ln Q_m - \left(\frac{A}{E}\right)^\alpha \quad (6)$$

La représentation linéaire de  $\ln(Q)$  en fonction de  $(A)^\alpha$  avec  $\alpha \geq 2$  nous permettra de déterminer  $Q_m$  et E

Sachant que :  $A = RT \ln(K_e) = -\Delta G$

Avec

$Q_m$  Capacité d'adsorption (mg/g)

E Energie caractérise l'adsorption (J/mol)

$\Delta G$  Enthalpie libre (J/mol)

$K_e$  Constante d'adsorption à l'équilibre

T Température absolue (K)

R Constante de gaz parfait (8,314 J/mol.K)

$\alpha$  Exposant liée à la distribution de la taille des pores ; plus il est élevé plus la surface du solide étudié est homogène.

Il apparait, à travers le tableau.4 que le modèle de Dubinin exprime mieux l'isotherme d'adsorption. Les valeurs faibles de paramètre  $\alpha$  et d'énergie d'activation E, confirme respectivement, l'hétérogénéité de ST en surface et le processus d'adsorption de type physique.

**Tableau 4 :** Paramètres de Langmuir, Freundlich et Dubini

Sable titanifère selon le diamètre des grains		100–315 $\mu$ m	80–100 $\mu$ m
isotherme de Langmuir	$Q_m$ (mg / g)	-0,045	-0,021
	$K_L$	-0,61	-0,398
	$R^2$	0,917	0,804
Isotherme de Freundlich	n	1,959	2,672
	$K_F$	0,086	0,019
	$R^2$	0,974	0,948
Isotherme de Dubinin	$\alpha$	2	2
	E(KJ/mol)	1,29	0,74
	$R^2$	0,983	0,934

### 3.4. La surface spécifique de sable titanifère

La surface spécifique d'un solide est plus importante pour comprendre et interpréter les propriétés des particules de sorption sur la matière solide. Il existe deux catégories de méthodes: la détermination physique de la taille et de la morphologie des particules solides et de mesure de l'adsorption de gaz ou de soluté molécules ayant des dimensions connues et l'interprétation des données obtenues avec un modèle d'adsorption particulier [13].

Le colorant de bleu de méthylène a été employé pour déterminer la surface spécifique  $S_{sp}$  des adsorbants selon l'équation suivante [14] :

$$S_{sp} = \frac{Q_m N_A A}{M} \quad (7)$$

Avec

A Surface occupée par une molécule de BM ( $A = 130 \text{ \AA}^2$ ) [14]

$N_A$  Nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} / \text{mol}$ )

$Q_m$  Capacité maximale d'adsorption pour une monocouche en mg de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant déterminé par Langmuir.

Les surfaces spécifiques de supports étudiés,  $0,413 \text{ m}^2 / \text{g}$  pour ST(100-315 $\mu$ m) et  $0,80 \text{ m}^2 / \text{g}$  pour ST(80-100 $\mu$ m) ont été estimées expérimentalement, à partir de la quantité maximale (respectivement  $0,125 \text{ mg/g}$  et  $0,25 \text{ mg/g}$ ) de bleu de méthylène adsorbée en monocouche [15]. L'étude nous montre, qu'il est possible de mettre en forme un support de matériau à haut surface spécifique par le procédé de granulation, c'est le cas du sable titanifère.

### 3.5. Aspect thermodynamique d'adsorption

Nous avons étudié l'effet de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène en contact du support étudié à différentes températures. Les paramètres thermodynamiques [8], tels que les énergies d'adsorption (tableau.5), ont été déterminés en traçant  $\ln(K_e)$  en fonction de  $1/T$  et à l'aide des équations données par (8 et 9) :

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Et} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8) \text{ et } (9)$$

L'étude thermodynamique a montré que l'augmentation de la température favorise la rétention de BM sur les deux supports, ainsi que le processus est endothermique ( $\Delta H > 0$ ) et de type physique ( $\Delta H > 40 \text{ KJ} / \text{mol}$ ). Les valeurs positives de l'entropie ( $\Delta S$ ) reflètent la bonne affinité de BM vis-à-vis des trois matériaux avec l'augmentation de désordre de distribution des ions du colorant à la surface d'adsorbant par rapport à celui dans la solution.

**Tableau 5 : Paramètres thermodynamiques**  
 ( $pH \approx 4,5$ ,  $C_{BM} = 10mg/L$ ,  $V = 25mL$  et  $m(GP) = 0,07g$ )

$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol.K)	$\Delta G$ (KJ/mol)			
		25°C	35°C	50°C	60°C
<b>Sable titanifère (100-315<math>\mu</math>m)</b>					
<b>18,99</b>	<b>0,72</b>	<b>-2,62</b>	<b>-3,35</b>	<b>-4,44</b>	<b>-5,16</b>
<b>Sable titanifère (80-100<math>\mu</math>m)</b>					
<b>27,91</b>	<b>0,17</b>	<b>-2,32</b>	<b>-2,49</b>	<b>-2,74</b>	<b>-2,92</b>

## Conclusion

Cette présente étude avait pour objectif, d'évaluer la performance de sable titanifère dans l'adsorption de bleu de méthylène en milieu aqueuse. La cinétique d'adsorption de BM est bien décrite par le modèle du deuxième ordre, ce qui explique une meilleure affinité de rétention rapide de colorant. Le modèle de Dubinin exprime mieux le type d'isotherme d'adsorption de BM sur le ST. Les interactions de diffusion, favorisent la fixation de colorant sur le ST. L'étude thermodynamique révèle que l'augmentation de la température favorise l'adsorption de BM et le processus d'adsorption est endothermique et de type physique. Finalement, l'étude montre qu'il est possible d'augmenter la surface spécifique du sable titanifère par le procédé de granulation.

## Références

1. Bulut Y., Aydin H., *Desalination*, 194 (2006) 259-269
2. Syafalni S., Umar G., Abustan I., Dahlan I., *Modern Applied Science*, 6(2012) 37-51
3. Nigam P., Armour G., Singh D., Marchant R., *Bioresource Technology*, 72(2000) 219
4. Mohammad-Khah A., Ansari R., *international journal of chemtech research*, vol. 1, No.4(2009) 859-864
5. Bennani Karim A., Mounir B., *Rev. SC. de l'Eau*, 23(2010), 375-388
6. Manole Creanga C., thèse (2010), I.N.P de Toulouse.
7. Djamel Belaid K., Kacha S., *Revue des Sciences de l'eau*, vol 24, no 2, 2011
8. Ellass K., Laachach A., Azzi M., *applied Ecology and Environmental Research*, 8(2010) 153-163
9. Pringuet, thèse (2010), Université de Limoges
10. Ferrandon O., Mazet M., *J.W.S*, vol8, (1995)
11. Charriere D., thèse (2009), université de Toulouse.
12. Nick Hutson D., Yang Ralph T., *Adsorption*, 3 (1997) 189-195
13. Lee M. He, Bradley M. Tebo, *Appl. Environ. Microbiol*, 64(1998) 1123-1129
14. El bakouri H., thèse (2006), Université Abdelmalk Essaadi, Tanger
15. Talidi, thèse (2006), Univ. Med V, Rabat

(2014) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>