



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2/GPE/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

**Suivi de l'effet des paramètres physico-chimique sur la
cinétique d'adsorption d'un colorant textile**

Présenté par

Mme. BENYOUCEF Fatima

Soutenu le 22 / 07 / 2019 devant le jury composé de :

Présidente :	Dr. CHERID Samira	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	Dr. BENALIOUA Bahia	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Dr. AGUEDAL Hakim	MCB	Université de Mostaganem
Co-Rapporteur :	Mr. BENSALAH Ferhat	MAA	Université de Sidi-Bel-Abbès

Année Universitaire 2018/2019

Remerciements

Avant de présenter ce travail, tout d'abord, je tiens à remercier mon grand seigneur DIEU le tout puissant de m'avoir donné la foi en Lui, d'avoir éclairé ma route et de m'avoir guidé dans le meilleur et le bon chemin.

C'est avec un grand plaisir que j'exprime toute ma gratitude à ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'aboutissement de ce mémoire de fin d'études.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon encadreur Dr. AGUEDAL Hakim de l'Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, et mon co-encadreur Mr. BENSALAH Ferhat de l'Université Djilali Liabès – Sidi-Bel-Abbès, pour leurs orientations, leurs encouragements et pour l'intérêt permanent qu'ils m'ont manifesté tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont à M^{me} CHERID Samira, Docteur en Génie des Procédés à l'Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, de m'avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury, et également M^{elle} BENALIOUA Bahia, Docteur en Génie des Procédés à l'Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner et enrichir ce travail par son bon sens et ses commentaires constructifs et son bon sens.

Je remercie également au directeur du Laboratoire de Valorisation des Matériaux Monsieur le Professeur BENTOUAMI Abdelhadi, de m'avoir donné son accord d'accès au laboratoire.

Sans oublier à remercier Mme DAOUD Mariam technicienne au Laboratoire de Valorisation des Matériaux, pour la mise en disposition de tout le matériels et produits chimique qui mon nécessaire durant la période de stage.

Je remercie particulièrement à Monsieur le Professeur IDDOU Abdelkader et tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Dédicaces

JE DÉDIÉE CE TRAVAIL :

À LA MÉMOIRE DE MES PARENTS, QUE LE BON DIEU GARDE LEUR ÂME

DANS VASTE PARADIS

À MON MARI

À MA CHÈRE GRAND-MÈRE

À MES SCEURS ET LEURS ENFANTS

À TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Partie théorique Etude bibliographique	4
I- La pollution et les eaux usées résiduaires :	4
I-1- La pollution des eaux :	4
D'où vient toute cette pollution ?	4
Les paramètres d'évaluation de la pollution :	5
I-2- Les eaux usées résiduaires :	5
Les eaux résiduaires urbaines :	5
Les eaux usées domestique :	5
Les eaux pluviales :	6
Les eaux usées industrielles :	6
II- Les colorants :	6
II-1- Les colorants synthétiques :	7
II-2- Les colorants textile :	7
II-3- Classification des colorants :	8
La classification chimique :	8
Classification tinctoriale :	9
II-4- Mutagénicité/Carcinogénicité :	10
III- Le traitement des eaux usées :	11
III-1- Adsorption :	11
III-2- Différentes types d'adsorption :	12
III-3- Cinétique d'adsorption :	12
Modélisation de la cinétique de l'adsorption :	12
III-4- Description du mécanisme d'adsorption :	13
III-5- Classification de l'isotherme d'adsorption :	14
Les isothermes de type C :	14
Les isothermes de type L :	14
Les isothermes de type H :	14
Les isothermes de type S :	14
III-6- Facteurs influençant l'adsorption :	15
III-6-1- Paramètres affectant l'adsorption :	15
III-6-2- Concentration initiale de l'adsorbat :	15
III-6-3- Concentration de l'adsorbant :	15

III-6-4- Structure de l'adsorbant (Granulométrie) :	16
III-6-5- Le pH :	16
III-6-6- Conditions d'oxydo-réduction :	17
III-6-7- La force ionique :	17
III-6-8- La température :	17
III-6-9- Caractéristiques de la molécule :	18
Chapitre II : Partie expérimentale Résultats et Discussions	19
I- Préparation des matériaux :	19
II- Détermination de la longueur spécifique du colorant :	19
III- Etude d'adsorption du colorant SBL :	20
III-1- Effet du pH de la solution :	20
III-2- Effet de la concentration initiale :	21
III-3- Effet du rapport Solide/Solution :	23
III-4- Effet de la température du milieu :	24
III-5- Modélisation des cinétiques d'adsorption :	27
III-6- Aspects thermodynamiques :	29
Conclusion générale.....	31
Référence bibliographiques	33

Liste Figures et Tableaux

Figures

Figure 1 : Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinone [14].	8
Figure 2 : Classes des isothermes d'après Gilles et al [27].	15
Figure 3 : Détermination du point isobestique du colorant Bleu Marine Bezaktiv SBL.	20
Figure 4 : Effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption du colorant SBL sur M-B et M-C.	21
Figure 5 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de SBL sur M-B.	22
Figure 6 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de SBL sur M-C.	23
Figure 7 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption de SBL sur M-B.	24
Figure 8 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption de SBL sur M-C.	24
Figure 9 : Effet de la température du milieu sur l'adsorption de SBL sur M-B.	25
Figure 10 : Effet de la température du milieu sur l'adsorption de SBL sur M-C.	25

Tableaux

Tableau 1 : Classification des origines des polluants et leurs effets.	5
Tableau 2 : Classement croissant de l'intensité des principaux groupements chromophore et auxochrome.	8
Tableau 3 : Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [1].	12
Tableau 4 : Liste des modèles de la cinétique d'adsorption.	13
Tableau 5 : Calcul des constantes des modèles relatives à la modélisation des cinétiques d'adsorption du colorant SBL sur M-B.	27
Tableau 6 : Calcul des constantes des modèles relatives à la modélisation des cinétiques d'adsorption du colorant SBL sur M-C.	28
Tableau 7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant SBL sur M-B et M-C.	30

Résumé :

La pollution des eaux est une problématique grave dans plusieurs pays. Cette pollution peut être issue des rejets industriels, en particulier les effluents colorés qui ont des effets nocifs sur l'environnement aussi bien que sur la santé humaine. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, sont mis en œuvre, en particulier, l'adsorption. La présente étude consiste à valoriser les déchets agroalimentaires d'une part et d'autre part épurée une eau contaminée par un colorant industriel nommé Bleu Marine Bezaktiv SBL fourni par la SOITEX de Tlemcen. L'influence de différents paramètres expérimentaux tels que le pH, la concentration initiale, le rapport S/L et la température du milieu sur les cinétique d'élimination a été étudiée. Une modélisation des cinétiques d'adsorption et une étude thermodynamique ont été également prises en considération.

Mots clés : Eau usée, Colorant industriel, Adsorption, Cinétique, thermodynamique.

Abstract:

Water pollution is a serious problem in several countries. This pollution can result from industrial discharges, in particular colored effluents that have harmful effects on the environment as well as on human health. To reduce the harmful effects of these pollutants, several wastewater treatment processes are implemented, in particular, adsorption. The present study consists of recovering agro-food waste on the one hand and, on the other hand, purifying contaminated water by an industrial dye named Bleu Marine Bezaktiv SBL supplied by the SOITEX Company from Tlemcen. The effect of different experimental parameters such as pH, initial concentration, S/L ratio and medium temperature on adsorption kinetics was studied. A modeling of the adsorption kinetics and thermodynamic study were also taken into consideration.

Key words: Wastewater, Industrial dye, Adsorption, Kinetics, thermodynamics.

ملخص:

تعتبر تلوث المياه من بين المشاكل الخطيرة في العديد من البلدان. يمكن أن ينجم هذا التلوث عن التصريفات الصناعية، ولا سيما النفايات السائلة الملونة التي لها آثار ضارة على البيئة وكذلك على صحة الإنسان. للحد من هذه الآثار الضارة لهذه الملوثات، تم تنفيذ العديد من عمليات معالجة مياه الصرف الصحي، على وجه الخصوص، الامتزاز. تتمحور هذه الدراسة في ترمين نفايات الأغذية الزراعية من جهة، ومن ناحية أخرى، تنقية المياه الملوثة بصبغة صناعية تدعى Bleu Marine Bezaktiv SBL المقدمة من طرف شركة SOITEX في تلمسان. تمت دراسة تأثير المعلمات التجريبية المختلفة مثل درجة الحموضة، والتركيز الأولي، ونسبة ص/س ودرجة حرارة الوسط على حركية الادمصاص. كما تم وضع نماذج لحركية الامتزاز ودراسة الديناميكية الحرارية.

الكلمات المفتاحية: المياه الملوثة، الصبغة الصناعية، الامتزاز، الحركية، الديناميكية الحرارية.

Introduction générale

A cause de la révolution industrielle et l'explosion démographique, le taux de consommation des eaux à augmenter. L'eau est considéré comme un élément vital essentiel dans la vie de tous les êtres vivants et surtout l'homme et de ces activités quotidiennes. Son large spectre d'utilisation dans l'activité domestiques, industrielle et surtout agricole, fait de lui un composé très exposé à toutes formes de contamination. Ce dernier mène à une réduction de cette ressource et limite son utilisation. L'eau est menacée d'une part par sa surexploitation et d'autre part par son mal exploitation ce qui affecte sa qualité et son état mettant en péril la santé publique [1].

La pollution des eaux est causée par le déversement des matières qui provoquent la dégradation de sa qualité, ces matières ne peuvent pas être dégradées naturellement, c'est-à-dire qu'elles dépassent la capacité d'auto dégradation [2].

La contamination des eaux avec la matière organique notamment les produits chimiques comme les colorants qui ont un domaine d'utilisation très large dans différentes industries comme : les pâtes et papier, les imprimeries, les industries de textiles et de tannage, les produits alimentaires...etc. A l'époque, les colorants sont issus par les plantes, qui servent à l'industrie textile au début de XVII^{ème} siècle. Le développement technologique, la concurrence industrielle et la forte demande en cette matière fait apparaitre les colorants synthétiques, de structure de plus en plus complexe et des propriétés différentes qui les rendent un danger pour la santé humaine à cause des difficultés de leur dégradation [3].

Une fois évacuées dans le milieu environnemental, ils deviennent une vraie source de pollution non négligeable. Les statistiques ont montrés que la production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t/ans, en particulièrement les colorants azoïques qui représentent 60-70%. De plus, ils sont stables et peu ou par fois non biodégradables, pour des raisons de leur structure chimique complexe. Non seulement les colorants du types azoïques, mais il existe d'autres, qui sont : anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine, qui sont nocives pour l'environnement en général et pour la santé humaine en particulier. Les colorants en général provoquent la réduction de l'action photosynthétique de la végétation

aquatique due à la faible pénétration de la lumière dans l'eau, cela provoque l'asphyxie du milieu naturel [4].

Du fait leur incidence sur la santé et l'environnement, une chaîne des traitements physico-chimique et biologique mis en œuvre pour éliminer ces polluants qui sont de caractère toxique et responsable de l'instabilité de la qualité de l'eau. Les différentes techniques de traitement qui ont été envisagées ont pour but d'amener la qualité des eaux contaminées aux eaux propres soit à la consommation et/ou à leur réutilisation.

Parmi les techniques qui servent à traiter les eaux usées, on peut citer : la coagulation-floculation, qui peut être considérée comme un procédé efficace pour l'élimination des polluants de nature minérale et organique. Ce procédé consiste à neutraliser les charges portées par les colloïdes à l'aide d'un coagulant de charge opposée, et un flocculant qui facilite leur agglomération [5].

Les procédés d'oxydation avancés (POA), prennent un score important grâce à leur efficacité, ils permettent de détruire complètement les molécules organiques en milieu aqueux, ce sont des procédés d'actualité pour les rejets non biodégradables de structure très complexe. Ils se classifient selon le milieu réactionnel, tous procédés contiennent la notion « photo » c'est-à-dire réalisable à l'exposition de l'énergie lumineuse, comme les procédés de photo-fenton (photo catalyse homogène), la photo catalyse hétérogène en présence de dioxyde de titane, ainsi que la photochimie assistée et l'oxydation UV via l'ozone [5].

La précipitation chimique est une autre technique pour éliminer les composés solubles tels que les métaux lourds, sous forme d'hydroxydes insolubles. L'échange ionique est une technique largement utilisée dans l'adoucissement des eaux par les résines en captant les ions présents dans l'eau brute et les remplacer par d'autres ions de même charge. Les résines saturées peuvent être régénérées et réutilisées [6], [7].

Les inconvénients rencontrés par ces procédés sont : les coûts d'investissement très onéreux, la nécessité de l'ajout des produits chimiques, les techniques pratiques non maîtrisées et la production des boues non maîtrisable par la suite. Tout cela, incite les chercheurs à s'orienter vers l'innovation de techniques moins coûteuses et très efficaces. Parmi lesquelles on cite : l'adsorption qui semble comme un procédé de choix, dans lequel une panoplie de matériaux peut être sélectionnés ou même synthétisés.

L'adsorbant célèbre largement utilisé est le charbon actif. Ses caractéristiques comme : la capacité d'adsorption élevée, la surface spécifique élevée et le degré de réactivité

superficielle, ainsi que la morphologie, permettent de le classer comme un adsorbant très efficace, mais peuvent y exister tels que le coût de synthèse très élevé et les problèmes de régénération. Pour cette raison la recherche actuelle s'oriente vers le développement des matériaux alternatifs d'origine minérale comme : les aigles, les ziolite...etc, et d'origine biologique comme : les biosorbants, les boues, les déchets agro-alimentaires...etc, [8]. Ces matériaux présentent la particularité d'être très disponible et bon marché.

L'objectif de ce travail est de valoriser un déchet agro-alimentaire comme adsorbant, en évaluant son pouvoir adsorbant vis-à-vis un colorant industriel fourni par l'industrie de SOITEX de Tlemcen connu sous le nom Bleu Marine Bezaktis (SBL).

Pour cela, le travail est divisé en deux grands volets :

- Un volet englobant une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux en général, un aperçu global sur les colorants et leur toxicité et sur l'adsorption et de ses différents aspects.
- Un volet expérimental dans lequel nous avons parlé sur les matériels et méthodes utilisés, les différents résultats obtenus ainsi que leurs interprétations et leurs discussions.

Enfin le travail s'achève par une conclusion générale.

Chapitre I : Partie théorique

Etude bibliographique

I- La pollution et les eaux usées résiduaires :

I-1- La pollution des eaux :

La science a considéré la pollution comme étant une dégradation d'un écosystème par l'introduction, généralement humaine, des substances indésirables ou des radiations altérantes de manière assis importante [9].

La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui dégrade sa qualité, elle s'agit de toutes les matières qui ne peuvent pas être dégradées naturellement par l'eau. Autrement dit n'importe quelle matière qui se trouve dans l'eau et qui dépasse la capacité d'auto-dégradation est considérée comme un poison.

D'où vient toute cette pollution ?

Il y a deux sources principales qui engendrent la pollution une source naturelle représentée par les phénomènes naturels comme : le lessivage des sols, les volcans, les irradiations...etc. Par ailleurs la source anthropique est vaste selon les domaines d'utilisation des eaux, dont les principaux sont regroupés dans le Tableau 1 [10].

Tableau 1 : Classification des origines des polluants et leurs effets.

Substance	Origine	Effet
Hydrocarbure, essence, huile, fioule	Industrie, transport routière, fuite lors de déchargement lessivage par les pluies	Altération des mécanismes physiologique des organismes vivants
Métaux lourds	Industrie métallurgiques, peinture...etc.	Affecte les animaux, altération des organes.
Pesticides et insecticides	Utilisation domestique et agriculture.	Affecte le système neurologique et processus enzymatique.
Composes azoté et phosphaté	Industrie agroalimentaire, agriculture, eau usée domestique...etc.	L'anoxie et eutrophisation.
Détergents	Eau usée domestique, industrie.	Affecte les plants et les algues.
Matières en suspension	Eau usée domestique, lessivages sol, industrie.	La turbidité.

Les paramètres d'évaluation de la pollution :

La pollution est indiquée par plusieurs paramètres physico-chimiques comme : la température, la salinité, DCO, DBO, les sels nutritifs, le pH, la turbidité...etc, et bactériologiques comme : les bactéries, les virus, les champignons...etc [11].

I-2- Les eaux usées résiduaire :

Les eaux usées sont des eaux qui sont déjà utilisées par l'homme dans des différents domaines, appelées aussi les eaux résiduaires, elle subit une collecte, acheminées par des réseaux d'assainissement vers les stations de traitement, elles se divisent en deux sections : les eaux résiduaires urbaines (ERU), et les résiduaires industrielles (ERI) [12].

Les eaux résiduaires urbaines :

Elles se composent des eaux usées domestiques et les eaux pluviales.

Les eaux usées domestique :

Elles se répartissent en eaux ménagères, qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines, qui génèrent la pollution généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques, etc. et les eaux "vannes" ; il s'agit des rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées et des germes fécaux.

Les eaux pluviales :

Les différents polluants atmosphériques comme les NO_x, les SO_x, les cendres volantes... etc, ces retombés atmosphériques se retrouvent dans les eaux de ruissèlements transportant la pollution vers les cours d'eaux et les eaux de surface.

Les eaux usées industrielles :

Ce sont des eaux issues des activités industrielles leurs caractéristiques varient d'une industrie à un autre. Générant des matières organiques, azotées ou phosphorées, ainsi que des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures. Avant de les évacuer, il est donc nécessaire de les traiter à l'intérieur de l'industrie et puis les réutiliser, ou les collecter dans les réseaux de collecte pour les acheminer vers une station d'épuration.

II- Les colorants :

A l'époque les colorants sont extraits naturellement par des plantes spécifiques, ces colorants naturels ont été à la base de l'impression de tissus au début de XVII^{ème} siècle. Pendant près de deux siècles, il y avait un changement du mode de l'industrie en passant des colorants naturels vers l'industrie avec des colorants synthétiques [12].

Les colorants, notion indispensable dans les domaines de l'art, la décoration, la teinture, l'homme s'intéresse par les couleurs pour améliorer l'esthétique de sa vie quotidienne, ils sont omniprésents, ce sont des composés chimiques organique se fixent à une matière durablement afin de la faire changer sa couleur. Les colorants se retrouvent en majeure partie dans l'industrie de textile vue à leur stabilité et leur facilité de synthèse, la chimie, la biologie ainsi que dans le domaine de l'agro alimentation. Une fois ces colorants sont évacués dans l'environnement deviennent une source de la pollution. Cependant, aucune réglementation ne contrôlait la nature et la pureté de ceux-ci, à cause du manque de contrôle.

La production mondiale des colorants a été estimée qu'aux environ 800 000 T/ans. Au début des années 1900 on estimait environ 80 colorants différents qui étaient utilisés pour teinter les aliments. De ce fait, on distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels d'origine minérale (terre colorés), ou organiques extraient des végétaux ou des animaux, et d'autres colorants issus de la synthèse chimique.

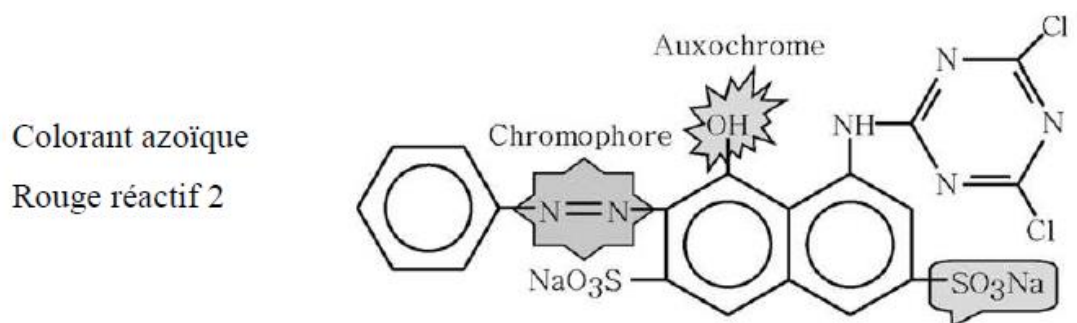
II-1- Les colorants synthétiques :

La recherche dans le domaine de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules explique que les colorants synthétiques issus généralement des colorants naturels. Le premier colorant de synthèse a été découvert par hasard par William Henry Perkin en 1856, qui est la mauvéine extraite à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bichromate de potassium, ces colorants dit « azoïques », les colorants à base de l'aniline ont une faible résistance à la lumière.

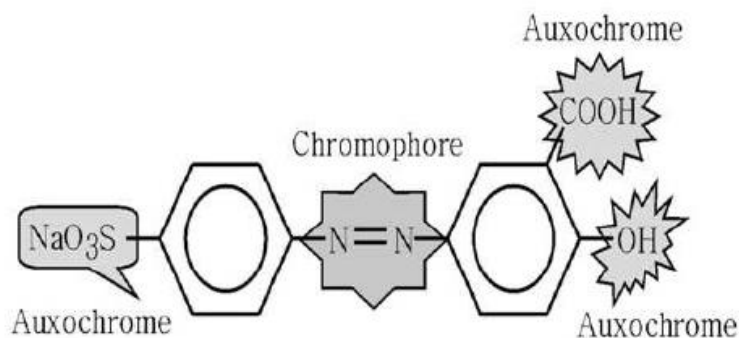
II-2- Les colorants textile :

L'une des propriétés des colorants résulte d'une affinité particulière entre la fibre et le colorant lui-même, cette propriété reste principalement difficile lors des traitements. Afin de prolonger la durée de vie des produits textiles, il faut suivre un certains nombres de critères selon le type d'application de ces colorants qui sont : la résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique, résistance à l'oxydation chimique (les détergents) et au l'attaque microbienne.

De façon générale, les colorants ce sont des combinaisons de groupes chromophore, auxochrome, ainsi que la structure aromatique conjuguée (cycle benzénique, anthracène, pérylène,...), lorsque l'auxochrome donne un électron (amino, hydroxy,...), se combine à un groupe aromatique, la molécule s'absorbe dans des grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [13].



Colorant azoïque
Jaune mordant 10



Colorant anthraquinone

Bleue de réactif

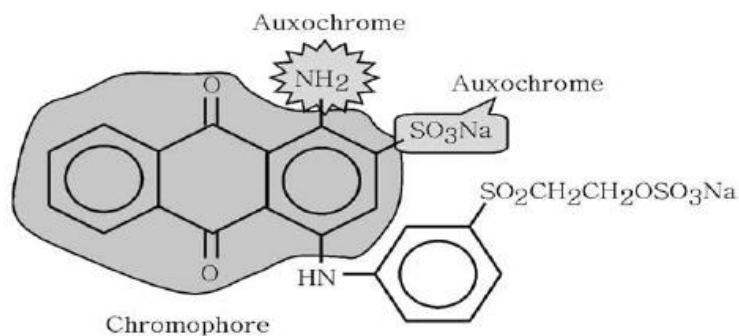


Figure 1 : Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinone [14].

Tableau 2 : Classement croissant de l'intensité des principaux groupements chromophore et auxochrome.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes (donneurs d'électrons)
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O-)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O-)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyl (>C=S)	

II-3- Classification des colorants :

La classification des colorants se diffère d'un scientifique à un autre, certains font la classification selon la constitution chimique des colorants, tenant compte de la nature des chromophores (groupement azoïque, anthraquinone, triaryléthane, phtalocyanine), et d'autres classifient selon la diversité d'application technologique : colorants anioniques (acide, à mordant acide, réactifs, du cuve colorant au soufre), ou colorants cationiques (basiques), alors la classification des colorants n'obéi à aucune règle absolue.

La classification chimique :

D'après la nature du chromophore qui compose la molécule colorante, la classification chimique des colorants se fait [15] :

- ❖ Les colorants antraquinoniques classés après les colorants azoïques d'un point de vue commercial, ils sont dérivés de l'antracène, alors, le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyle ou amino.
- ❖ Les colorants indigoïdes de l'appellation d'indigo sont dérivés du bleu indigo ainsi que les homologues séléniié soufré et oxygéné, l'hypsochrome est un effet provoqué par le bleu d'indigo avec des colorations peuvent aller de l'orange au turquoise.
- ❖ Les colorantes xanthines peuvent être utilisées en tant que teinture, le composé le plus célèbre est la fluorescéine qui est doté d'une intense fluorescence.
- ❖ Les colorants phtalocyanines qui ont une structure chimique complexe contient l'atome centrale de cuivre, la réaction qui permet d'obtenir ces colorants c'est du dicyanobenzène en présence d'un halogène métallique (Cu, Ni, Co, Pt,...).
- ❖ Les colorants nitrés et nitrosés sont limité en nombre et ils sont encore utilisé malgré de leur caractère ancien et des prix modérés, leur structure moléculaire est simple contient un groupement électrodonneur (hydroxyle, aminés).

Classification tinctoriale :

La classification tinctoriale représente un intérêt du pouvoir de solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour différents fibres et sa nature de fixation. La classification tinctoriale se fait par le groupement auxochrome [16].

- ❖ Les colorants anioniques (acide), ils contiennent le groupement sulfonates ou carboxyle qui les fait très soluble dans l'eau, la liaison ionique entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres crée l'affinité colorant-fibre.
- ❖ Les colorants cationiques (basique), se composent des sels solubles dans l'eau et qui sont des molécules de grande taille, ils sont utilisés sur le coton et ont une affinité directe pour la laine et la soie, après transformation par réduction alcalines en leuco-dérivés, les colorants des cuves qui sont insolubles dans l'eau se produisent et deviennent résistants aux agents de dégradation.
- ❖ Les colorants à mordant généralement réagissent avec un sel d'aluminium, de fer, de cuivre, de chrome, cobalt, nickel, pour produire des complexes avec les fibres. ils se divisent en deux types : colorants contiennent des éléments métalliques requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique qui s'appellent colorants à complexe métallique type 1:1, et d'autre type qui s'appellent les colorants à complexe métallique type 1:2, se sont la deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux mordantage (chrome), réalisable dans des pH acides (4,5 à 5).

- ❖ Les colorants réactifs contiennent des groupements chromophore extrait des familles azoïques, antraquinonique et phtalocyanine.
- ❖ Les colorants au naphтол (développés ou azoïques insolubles), dès la première étape sont formés directement sur la fibre en présence du sel diazonique.
- ❖ Les colorants palato-solubles sont des colorants dispersés et très peu soluble dans l'eau, utilisable dans les hautes températures, ils sont applicables pour le polyester.
- ❖ Les colorants au soufre sont du caractère insoluble dans l'eau, après la réduction par le soufre de sodium, suivi d'une ré-oxydation, lors de l'insolubilité deviennent, applicable sous forme d'un dérivé soluble, ils sont employés généralement sur le coton, dont la résistance au lavage et la lumière sera grande.

Les colorants ont un effet ou un danger actuel tel que l'eutrophisation qui résulte de l'évacuation de certains produits comme le phosphore, nitrate, lors du procédé qui peuvent être toxique et provoquent la prolifération anarchique des algues et conduit à l'épuisement en oxygène, ainsi que l'apparition de couleur, de turbidité et de mauvaise odeur à cause de l'accumulation des matières organiques contribues au développement des bactéries. Il n'y a pas que ces dangers, d'autre part le danger à long terme s'agit de la persistance à cause de la résistance des colorants à la dégradation biologique naturelle, ainsi que la bioaccumulation.

II-4- Mutagénicité/Carcinogénicité :

Une étude qui a été faite sur les DL₅₀ avec la classification chimique et tinctoriale des colorants, montre que les colorants diazo et cationiques sont les plus toxiques. A Cause de l'exposition prolongé des travailleur de l'industrie textile aux colorants, l'observation été que ces colorants présentent un effet cancérigène, mutagène et tératogène apparaissent après la dégradation de la première molécule en sous-produits d'oxydation.

III- Le traitement des eaux usées :

Le domaine textile fait partie des industries les plus générant de la pollution. Au cours des différentes étapes du procédé des quantités plus ou moins importantes de colorants qui n'ont pas d'affinité avec les fibres, se retrouvent dans les rejets. En principe, les colorants se fixent par des liaisons de Van der Waals, hydrogène, et interaction hydrophobe, la fixation sera renforcé lorsque les fibres et les colorants portent des charges opposées, ainsi que le pH alcalin (9-12), la température élevée (30-70).

Une chaîne de traitements des eaux usées a été conçue afin de les épurer et les ramener aux normes de rejet et/ou de réutilisation. Parmi les quels un traitement physique, chimique et biologique [16].

Dans le cas des colorants, les traitements physique et biologique peuvent éliminer les éléments réfractaires, leurs efficacité d'épuration s'avère faible et nulle parfois, c'est pour quoi ont été remplacés par des méthodes chimiques malgré son efficacité, mais sont généralement coûteuse et elles génèrent des sous-produits chimiques indésirables. Pour cela la recherche actuelle s'oriente vers des techniques alternatives très efficace et moins coûteuse et par l'occurrence on retrouve l'adsorption.

III-1- Adsorption :

Le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881, tandis que le terme « désorption » a été proposé en 1909 par Bain.

L'adsorption est un phénomène de surface physico-chimique spontané traduisant une modification de concentration à l'interface de deux phases immiscibles. Elle peut être définie comme étant le phénomène de fixation des ions ou des molécules à la surface d'un solide par le biais des interactions de type physique ou chimique [17]. Cette fixation dépend à la fois de l'interface et des propriétés physicochimique de l'adsorbant et de l'adsorbé lui-même [18].

Le terme « adsorbant » désigne le solide sur lequel les ions ou les molécules se fixent et le terme « adsorbé » désigne le soluté (ions et/ou molécules) dans le liquide ou le gaz à traiter par ce procédé. La technique d'adsorption semble être bien adaptée à l'industrie textile, à cause de son efficacité à éliminer les polluants de nature organique, cela reste aussi un peu économique par rapport aux autres méthodes de décoloration [19].

Le charbon actif est l'adsorbant commercial le plus populaire largement utilisé en raison de sa capacité d'adsorption élevée, la surface spécifique et degrés de réactivité superficielle ainsi que des structures microporeuse. Par ailleurs, sa régénération est une

opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [20]. Pour cette raison, de nouvelles recherches ont optées sur des matériaux alternatifs qui font l'objet de déclaration, tel que les argiles [21]. Les cendres volantes, zéolites naturelles, boue rouge et peau de coco, bentonite, toutes ces absorbants sont peu coûteux et efficaces ainsi que largement disponible [22].

III-2- Différentes types d'adsorption :

Les types d'adsorption sont classés d'un point de vue énergétique, cinétique, nature de liaisons et l'état du recouvrement de la surface. En effet, on distingue deux types d'adsorption : une adsorption de nature physique (Physisorption) et une adsorption de nature chimique (Chimisorption) [22]. Le tableau I.1 représente les principales différences entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau 3 : Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [1].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	< 40 Kcal/mole	> 80 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique (Covalente ou Ionique)
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Adsorption en multicouches	Adsorption en monocouche

III-3- Cinétique d'adsorption :

Il est important de tenir compte du temps nécessaire pour que le polluant en solution s'équilibre éventuellement avec la phase solide. L'allure de la courbe d'atteinte de l'équilibre donne un certain nombre de renseignements sur les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption [23].

Modélisation de la cinétique de l'adsorption :

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination du mécanisme réactionnel, plusieurs modèles qui peuvent servir la modélisation de la cinétique réactionnelle d'une adsorption. La conformité entre les données expérimentales et le

modèle prédit se base sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption [24]. Le Tableau 4 représente les équations empiriques et leurs formes linéarisées des différents modèles utilisés dans la modélisation de la cinétique d'adsorption.

Tableau 4 : Liste des modèles de la cinétique d'adsorption.

Modèle	Equation	Equation linéaire	Paramètres
Pseudo 1^{er} ordre (équation de Lagergren)	$Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_{1p} \times t)]$	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_{1p} \times t$	Q_e (mg/g) ; k_{1p} (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
Pseudo 2nd ordre (équation de Ho et McKay)	$Q_t = k_{2p} \times Q_e^2 \times t / (1 + k_{2p} \times Q_e \times t)$	$t/Q_t = (1/k_{2p} \times Q_e^2) + (t/Q_e)$	Q_e (mg/g) ; k_{2p} (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) Vitesse initiale d'adsorption (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹) : $H = k_{2p} \times Q_e^2$
Modèle de diffusion intra-particulaire (Weber et Morris, 1963)	$Q_t = k_p \times t^{0,5}$	$Q_t = k_p \times t^{0,5} + C$	k_p (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹) : constante de diffusion intra-particulaire du soluté.

III-4- Description du mécanisme d'adsorption :

La cinétique et le mécanisme diffusionnel interprètent la dynamique du l'adsorbat au cours du processus d'adsorption. Selon les vitesses, le transfert de matière (soluté) vers la phase solide comprend cinétiquement trois étapes importantes [25] :

- 1- Diffusion externe : c'est-à-dire la diffusion du soluté dans la phase liquide à travers le film entourant les particules solides (eau libre) jusqu'au voisinage de surface externe de la particule (eau liée).
- 2- Diffusion intra-particulaire qui s'agit de la diffusion dans les pores d'absorbant.

3- Interaction avec les sites actifs : l'adsorption.

III-5- Classification de l'isotherme d'adsorption :

Les modèles d'adsorption sont proposés par Gilles en 1974 par 4 types particuliers et principaux d'isotherme, ces derniers permettent de conclure qualitativement les isothermes entre l'adsorbant et l'adsorbé via les critères telles que la forme de l'isotherme [26].

Les isothermes de type C :

L'allure des courbes sont sous formes des droites qui passe par l'ordonnée à l'origine qui est le zéro, la signification de cette courbe est que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et la quantité adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

Les isothermes de type L :

Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et la quantité adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, l'allure de la courbe est concave, une saturation progressive de l'adsorbant.

Les isothermes de type H :

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Le soluté indique par fois une affinité si élevée pour le solide.

Les isothermes de type S :

A travers la courbe, le point d'inflexion montre que ce type d'adsorption résulte d'au moins deux mécanismes opposés, ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative.

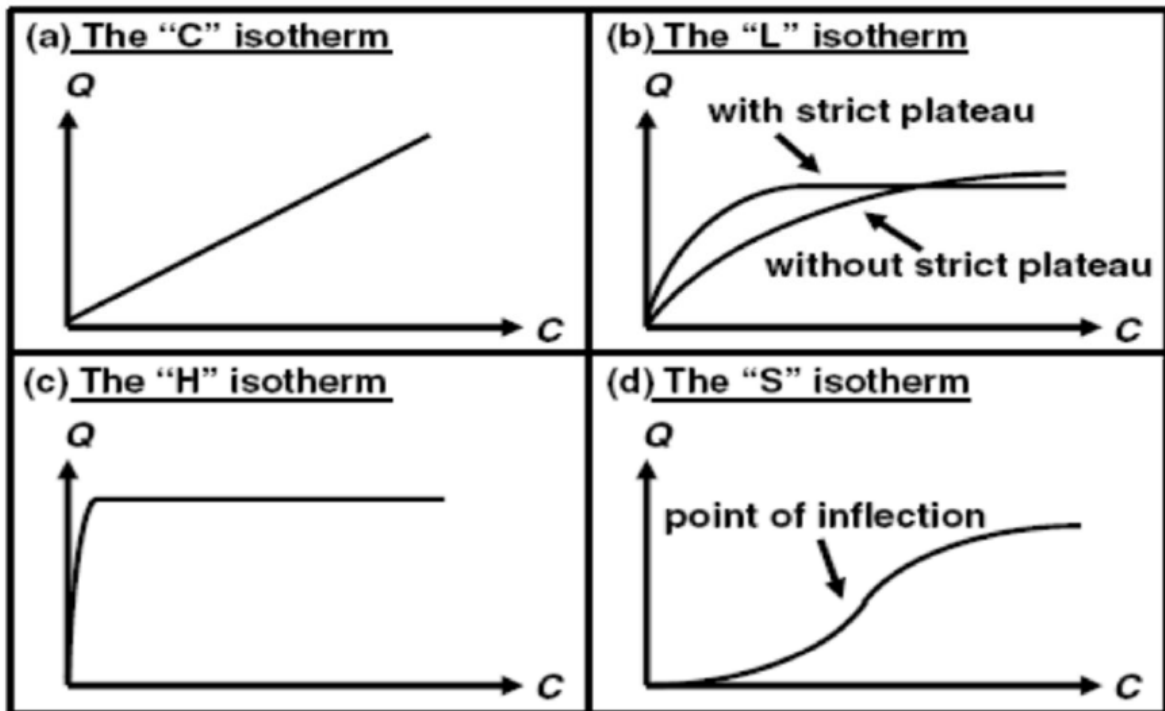


Figure 2 : Classes des isothermes d'après Gilles et al [27].

III-6- Facteurs influençant l'adsorption :

III-6-1- Paramètres affectant l'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, de l'adsorbant et de l'adsorbat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité, la performance et la cinétique de rétention.

III-6-2- Concentration initiale de l'adsorbat :

La concentration initiale influence fortement la rétention d'un soluté, elle fournit une force d'entraînement (gradient de concentration) importante pour surmonter la résistance de transfert de masse par les ions ou les molécules entre les phases liquide et solide. Lorsque les sites ne sont pas saturés, une grande concentration initiale va créer une haute capacité d'adsorption [28]. La relation entre des concentrations à l'équilibre et la quantité adsorbée, à une température donnée, est généralement représentée par des isothermes d'adsorption [29].

III-6-3- Concentration de l'adsorbant :

Il est généralement rapporté dans la littérature que la quantité en ions ou molécule retenue par le matériau diminue à mesure que sa concentration augmente. Les facteurs contribuant qui ont été suggérés pour une telle dépendance incluent des interactions électrostatiques entre les particules due à leur densités élevées, interférence entre les sites et réduction d'agitation [29].

III-6-4- Structure de l'adsorbant (Granulométrie) :

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation de l'adsorbat, par la taille de ses particules. En effet, plus la taille des grains est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va augmenter son pouvoir de rétention et atteindre ainsi l'équilibre plus rapidement. En outre, cette surface s'accroît lorsque le matériau est poreux. Donc la granulométrie est un facteur jouant sur la cinétique d'adsorption [30].

Taille des pores :

La taille des pores de l'adsorbant est l'une des caractéristiques les plus importantes en adsorption physique, elle contrôle la taille des molécules pouvant accéder aux sites d'adsorption. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, et selon cette classification il existe trois catégories de pores [31] :

- ✓ les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- ✓ les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- ✓ les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

III-6-5- Le pH :

De grande importance dans l'adsorption est la valeur du pH de la solution. Il est généralement rapporté que l'adsorption des cations métallique augmente avec l'augmentation du pH. Et cette dépendance peut être expliquée par :

- ✓ Premièrement, l'état des sites actifs peut être changé : A faible pH les groupements fonctionnels des sites actifs seront protonés [29].
- ✓ Deuxièmes, les valeurs du pH extrêmes, comme celles utilisées dans la régénération (désorption) de l'adsorption, peuvent endommager la structure du matériel adsorbent [29].
- ✓ Troisièmement, la spéciation chimique des métaux ainsi le comportement des colorants dans la solution dépend du pH [32].
- ✓ Quatrièmement dans la gamme des pH basiques les ions métalliques peuvent former avec les hydroxyles des précipités [32].

Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

III-6-6- Conditions d'oxydo-réduction :

Les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité d'un élément de manières différentes :

- *le changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même* peut influencer sa solubilité et sa mobilité, comme l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) demeurent plus mobile (effet direct),
- *La formation ou la dissolution de phases porteuses de l'élément* : la solubilisation des oxydes, (oxy) hydroxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, en conditions réductrices et à pH acide, est considérée comme la voie essentielle de libération des éléments associés à ces phases porteuses (effet indirect),

Le pH est également influencé par les conditions oxydo-réduction : des conditions réductrices ont tendance à entraîner généralement une augmentation du pH, alors que des conditions oxydantes le diminuent. La mobilité des éléments en trace minéraux sera donc fortement influencée, directement et indirectement par les effets combinés du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (Eh).

III-6-7- La force ionique :

Plus la force ionique est élevée, plus l'adsorption de l'élément par la matrice est faible, car son augmentation a pour effet d'accroître la solubilité des métaux.

La présence d'une forte teneur en sels tend en effet à diminuer la capacité d'adsorption, en favorisant la formation de complexe d'une part, et la compétition pour les sites d'adsorption d'autre part. Cependant l'augmentation de la concentration saline et l'existence de charges électriques peuvent provoquer l'abaissement de l'énergie répulsive d'interaction entre les particules, et ainsi permettre l'adsorption de l'élément.

La présence de matières organiques dissoutes endogènes telles que les substances humiques et fulviques modifie de façon très significative le comportement des cations métalliques. La concentration totale en un cation augmente avec la formation de complexes organo-métalliques.

III-6-8- La température :

La température qui définit la nature de l'adsorption, est une variable majeure dans les processus d'adsorption, elle affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption, et elle peut également influencer la capacité d'adsorption.

En effet, beaucoup d'études ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation ou une diminution de la quantité adsorbée. Lorsque la température de la solution augmente cela conduit à une diminution de la capacité d'adsorption. Ceci explique le caractère exothermique de la réaction d'adsorption. Au contraire, quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique.

III-6-9- Caractéristiques de la molécule :

Taille de molécules adsorbées :

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. En effet, d'un point de vue mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre des pores de l'adsorbant pour elle puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre les sites d'adsorption.

Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée :

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués.

Chapitre II : Partie expérimentale

Résultats et Discussions

I- Préparation des matériaux :

Dans cette étude l'adsorbant utilisé est un matériau issu des déchets agroalimentaire. Après la collecte, le déchet a été broyé et puis tamisé à différentes granulométries. Le matériau tamisé a subi une carbonatation à 300 °C dans un four à moufle pendant 1 h. Les matériaux obtenus ont été notés M-B et M-C respectivement pour le matériau brut et calciné.

II- Détermination de la longueur spécifique du colorant :

Dans cette étude, le choix de polluant modèle est porté sur l'élimination d'un colorant nommé le Bleu Marine Bezaktiv SBL fourni par la SOITEX de Tlemcen, ce colorant est largement employé dans l'industrie de textile. Pour ce faire, une solution mère de 1 g/L a été préparée, par simple dilution les autres solutions ont été préparées selon les expériences à réaliser.

A l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, nous avons effectué des balayages sur un spectre allant de 400 jusqu'à 800 nm des solutions en colorant SBL à différents pH (2, 6 et 12). Cela nous permettra de déterminer le point isobestique du colorant.

On remarque d'après les résultats obtenus que le colorant SBL :

- A pH 6 montre deux bandes caractéristiques situées respectivement à 625 nm et 675 nm.
- A pH basique la bande à 625nm disparaît, tandis qu'à pH acide persiste.

D'après ce constat 625nm a été choisi comme le point isobestique du colorant SBL.

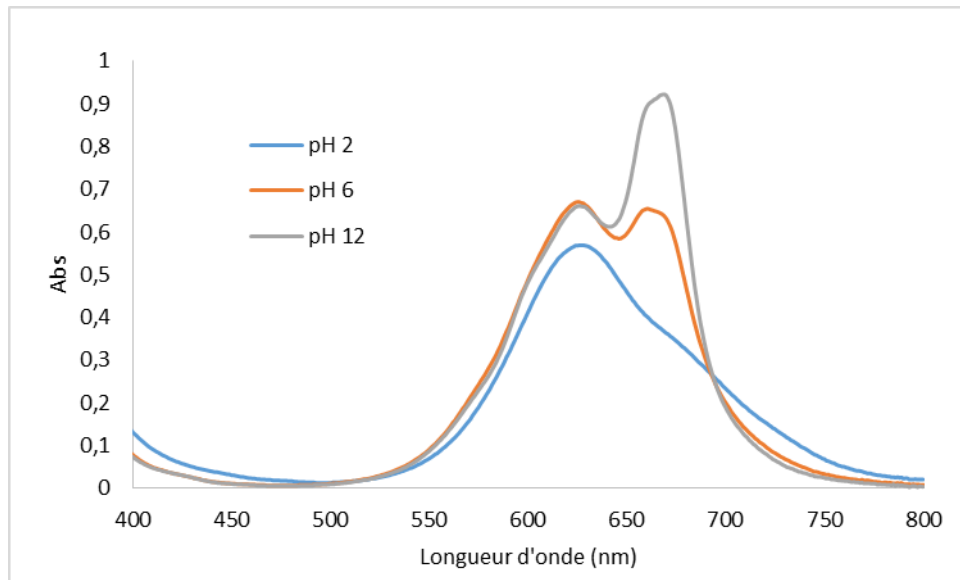


Figure 3 : Détermination du point isobestique du colorant Bleu Marine Bezaktiv SBL.

III- Etude d'adsorption du colorant SBL :

L'étude de l'adsorption du colorant SBL sur les matériaux M-B et M-c a été réalisée en mode batch. Cette méthode consiste à mettre en contact, une certaine quantité du matériau (m) avec un volume (V) d'une solution de colorant à concentration initial connue (C_0). La suspension sera ensuite suffisamment agitée à 300 RPM. Après agitation, la suspension est centrifugée à 4000 tr/min pendant 10 min. A la fin la concentration résiduelle (C_e) du surnageant est déterminée par un spectrophotomètre UV/Visible à 625 nm. Les différents résultats obtenus sont présentés sous forme de quantités adsorbées (Q_e) :

$$Q_e (mg / g) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Eq.01}$$

Ou des rendements d'élimination R (%) :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq.02}$$

III-1- Effet du pH de la solution :

Le pH de la solution est le principal facteur influençant la capacité d'adsorption dans le traitement des eaux usées. De ce fait, le processus peut devenir différent en faisant varier le pH. Dans cette étude l'effet de ce paramètre a été étudié sur une gamme de pH allant de 2 jusqu'à 12, en gardant les autres conditions constantes (Temps : 2h, C_0 : 50 mg/L, Vitesse d'agitation : 300 RPM, Rapport S/L : 1 g/L et température ambiante).

La Figure 04 montre l'effet du pH sur la quantité adsorbée du colorant SBL sur M-B et M-C. on observe que les capacités d'adsorption diminuent de 20,73 à 1,73 mg/g pour M-B et de 39,61 à 0,07 mg/g pour M-C quand en augmentant le pH de 2 et 12, indiquant que l'adsorption est fortement dépendante du pH de la solution.

Ce comportement s'explique par le fait qu'à pH acide, un phénomène d'attraction électrostatique significativement élevé entre un radical anionique porté sur la molécule du colorant SBL et la surface des matériaux protonée. Alors qu'aux valeurs de pH basique le phénomène s'inverse par des forces de répulsion engendrées par le déprotonation de la surface des matériaux. Cette même constatation a été rapporté par Noreen et Bhatti (2014) quant à l'adsorption du Novacron Orange P-2R sur la bagasse de la canne à sucre [34].

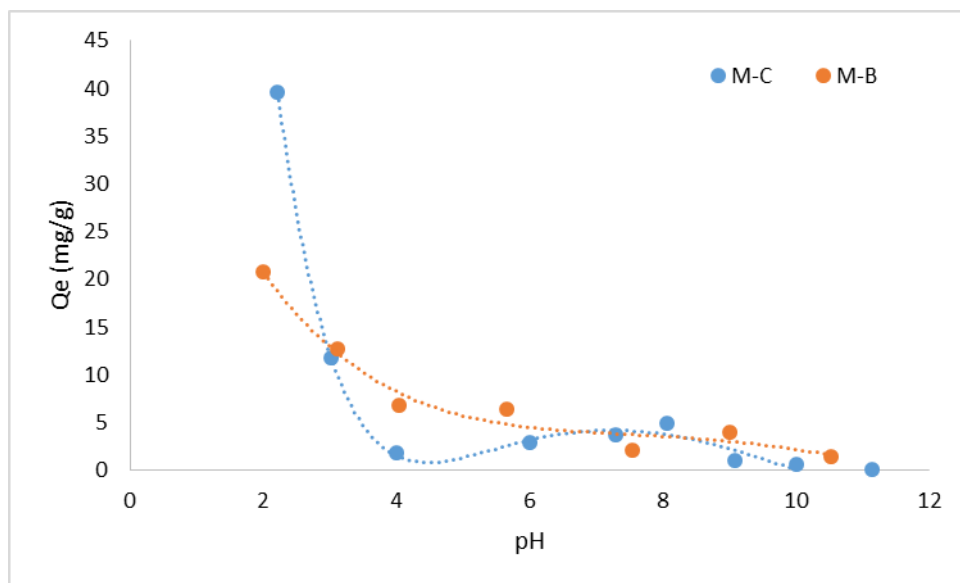


Figure 4 : Effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption du colorant SBL sur M-B et M-C.

III-2- Effet de la concentration initiale :

Des expériences ont été entreprises pour étudier l'effet de la variation de la concentration initiale du colorant SBL (C_0 : 25, 50 et 100 mg/L) à température ambiante sur M-B et M-C à des intervalles de temps différents, quant aux autres paramètres nous avons gardé une vitesse d'agitation : 300 RPM, un rapport S/L : 1 g/L et pH optimisé à 2).

Les Figures 05 et 06 illustrent les résultats obtenus. Il a été observé que la quantité adsorbée du colorant SBL augmente avec l'augmentation du temps de contact pour toutes les concentrations initiales étudiées. Durant les 30 premières minutes une adsorption rapide a été

observée et puis tend vers l'équilibre après 60 minutes. En outre, l'élimination du colorant a augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale de celui-ci.

Ce comportement est probablement dû qu'aux faibles concentrations, le rapport entre le nombre initial des molécules du colorant SBL et les sites actifs disponible à la surface des matériaux est faible ce qui augmente le taux d'adsorption du colorant. Tandis qu'aux concentrations plus élevée, le rapport devient important, créant de ce fait des forces motrices à l'interface solide-liquide augmentant encore la capacité d'adsorption d'une part et d'autre part tend les matériaux à la saturation [19].

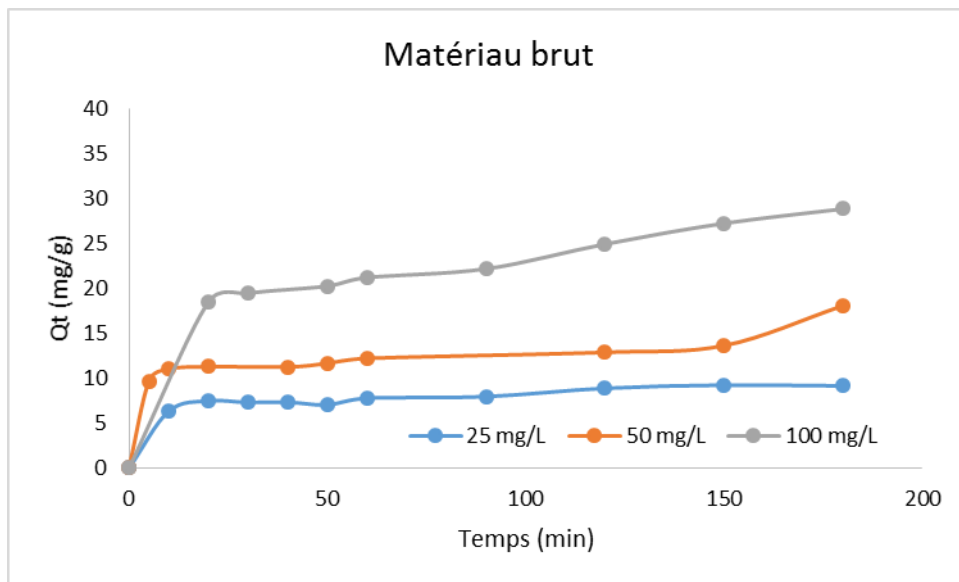


Figure 5 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de SBL sur M-B.

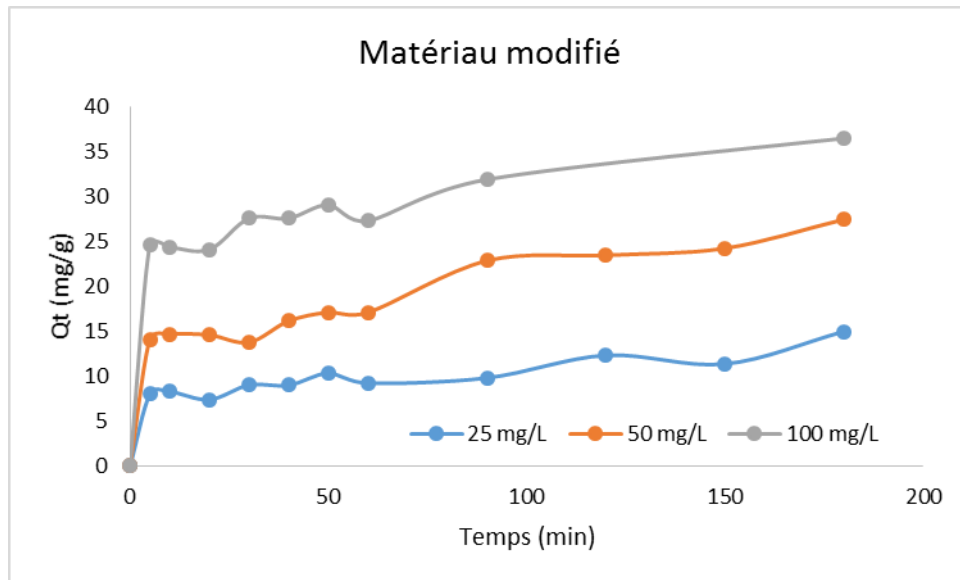


Figure 6 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de SBL sur M-C.

III-3- Effet du rapport Solide/Solution :

Pour voir l'effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption du colorant SBL, des cinétiques d'adsorption ont été effectuées aux différents rapports Solide/Liquide (S/L : 0,5 ; 1 et 2 g/L), tout en maintenant la valeur des autres paramètres à leurs valeurs optimales (pH = 2, $C_0 = 50$ mg/L et température ambiante).

Les résultats présents dans les Figures 07 et 08 montrent qu'au cours du temps le pourcentage d'élimination du colorant SBL à l'équilibre augmente d'une façon significative au fur et à mesure que le rapport S/L augmente. Une légère amélioration d'environ de 15 % a également été constatée par le matériau M-C. L'augmentation du taux de la rétention de colorant SBL en fonction de l'augmentation de la masse des matériaux est principalement due à un accroissement conséquent de la surface spécifique d'adsorption mettant ainsi plus de sites actifs de rétention susceptibles d'interagir avec la molécule du colorant. Cette même tendance a été rapportée par Mahjoub et al., (2008) [18] dans leur étude d'adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant non-conventionnel: les fibres de *Posidonia oceanica*.

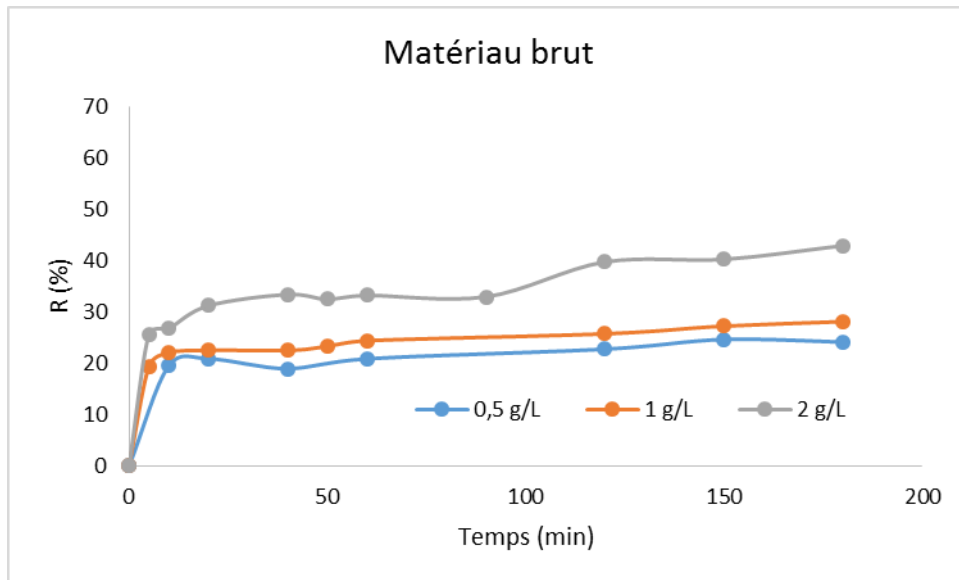


Figure 7 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption de SBL sur M-B.

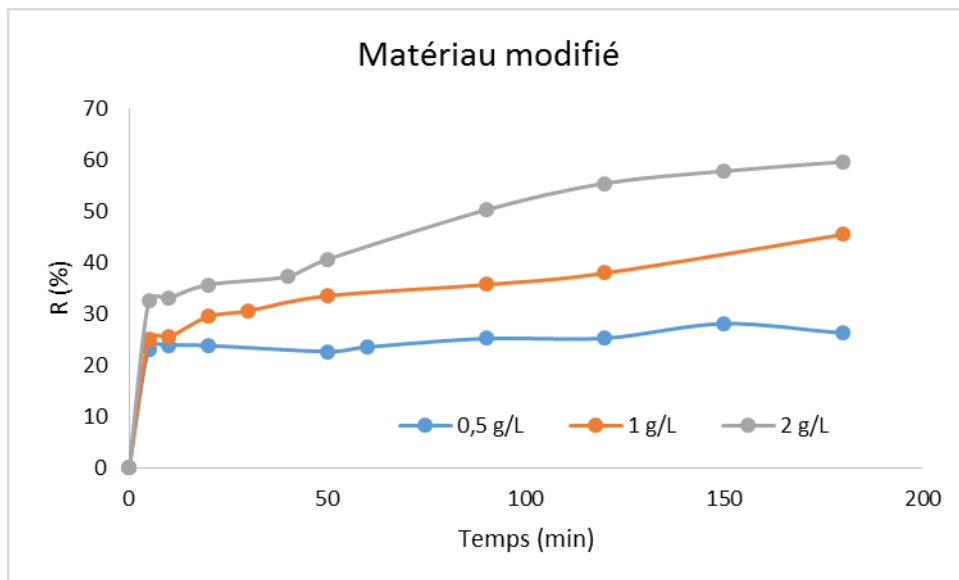


Figure 8 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption de SBL sur M-C.

III-4- Effet de la température du milieu :

L'étude de l'effet de la température du milieu sur la capacité d'adsorption du colorant SBL a été effectuée dans un bain marie thermostaté à des températures de 25, 35 et 45 °C, en gardant les autres paramètres dans leurs valeurs optimisées (pH = 2, C_0 : 50 mg/L et un rapport de 1 g/L).

D'après les Figures 09 et 10 une amélioration apparente de la capacité d'adsorption à l'équilibre est enregistrée au fur et à mesure que la température augmente. En effet, en augmentant la température de la réaction de 25 et 45°C, la quantité de polluant adsorbée à

l'équilibre augmente de 14,5 à 18,8 mg/g, pour M-B et de 14,2 à 21,3 mg/g pour M-C. Ce comportement peut indiquer que la nature du processus d'adsorption est endothermique.

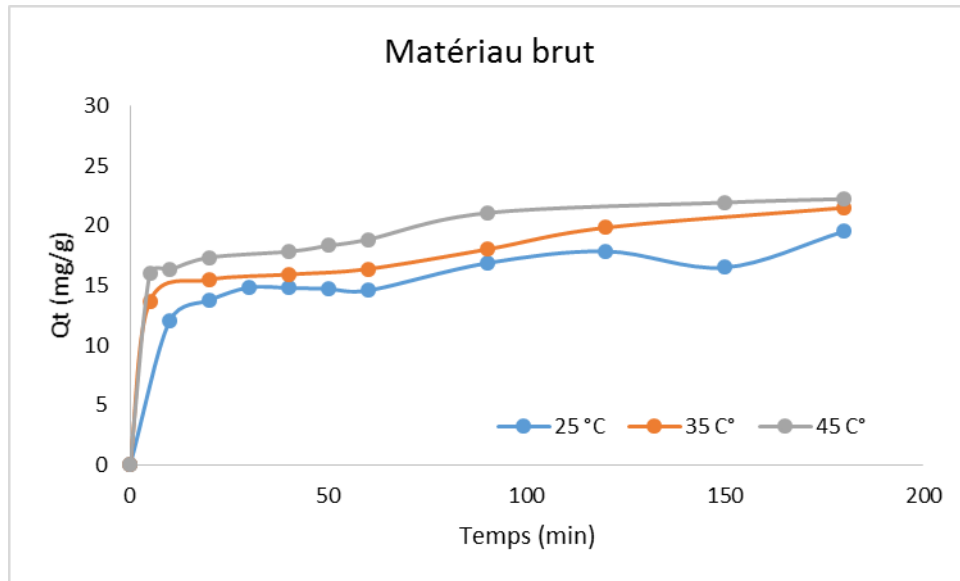


Figure 9 : Effet de la température du milieu sur l'adsorption de SBL sur M-B.

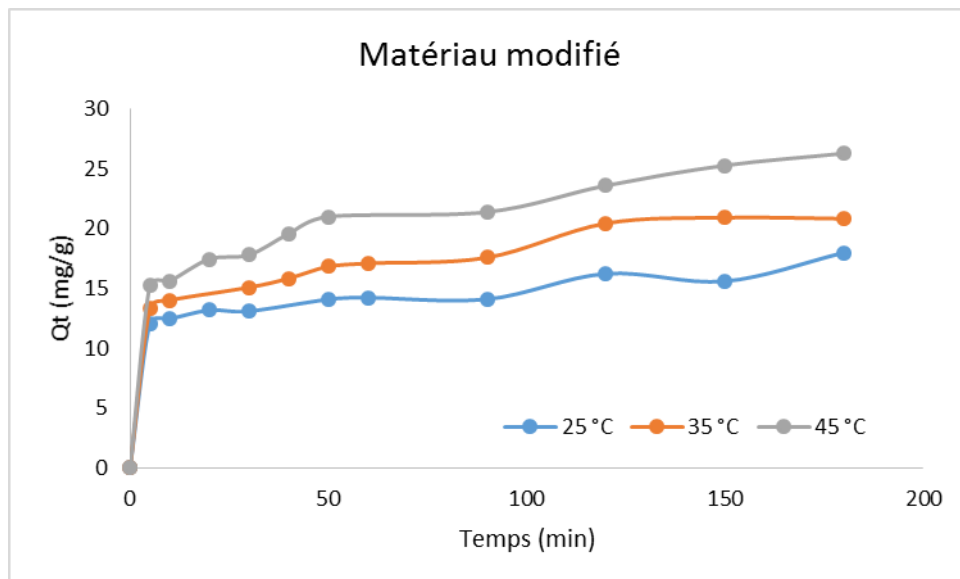


Figure 10 : Effet de la température du milieu sur l'adsorption de SBL sur M-C.

En outre, les cinétiques d'adsorption évoluées également avec l'augmentation de la température. La relation entre la constante de vitesse d'une réaction et la température est généralement traduite par l'équation générale d'Arrhenius. L'énergie d'activation peut également indiquer si le processus est régi par un mécanisme physique ou chimique. L'équation d'Arrhenius est exprimée sous la forme suivante :

$$k = k_0 \exp(-E_A/RT) \quad \text{Eq.03}$$

où k est la constante de vitesse, k_0 la constante d'Arrhenius et E_A est l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et T la température du milieu (K). L'énergie d'activation peut être calculée graphiquement à partir de la courbe de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$, avec k_2 est la constante de vitesse d'adsorption relative au modèle de pseudo-second ordre.

Les énergies d'activation ont été de l'ordre de 15,56 et 28,78 kJ/mol respectivement pour M-B et M-C. Ces faibles valeurs ($< 40 \text{ kJ/mol}$) confirment également que le processus n'est certainement pas régi par une réaction chimique de surface [35].

III-5- Modélisation des cinétiques d'adsorption :

Les résultats des cinétiques d'adsorption du colorant SBL sur M-B et M-C ont été modélisés au moyen de trois modèles cinétique : Pseudo 1^{ier} ordre, Pseudo 2^{ème} ordre et Modèle de diffusion intra-particulaire.

Tableau 5 : Calcul des constantes des modèles relatives à la modélisation des cinétiques d'adsorption du colorant SBL sur M-B.

Paramètres		Q _{exp} (mg/g)	Pseudo 1 ^{er} ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre				Diffusion intra-particulaire		
			Q _{cal} (mg/g)	k _{1p}	R ²	Q _{cal} (mg/g)	k _{2p}	H	R ²	k _p	C	R ²
Température	25°C	19,50	8,84	0,0251	0,66	17,42	0,0111	3,38	0,99	1,07	6,27	0,72
	35°C	21,47	14,56	0,0240	0,33	21,41	0,0054	2,47	0,99	1,26	6,48	0,74
	45°C	22,21	10,42	0,0320	0,39	22,52	0,0075	3,80	0,99	1,17	9,24	0,63
Concentration	25 mg/L	9,24	5,12	0,0438	0,78	9,25	0,0183	1,56	0,99	0,52	3,32	0,69
	50 mg/L	18,07	12,45	0,0210	0,48	16,00	0,0060	1,53	0,95	0,85	5,45	0,69
	100 mg/L	28,84	26,79	0,0412	0,89	29,07	0,0019	1,58	0,98	1,85	5,69	0,87
Rapport S/L	0,5 g/L	24,67	9,88	0,0362	0,84	24,45	0,0109	6,51	0,99	1,33	9,31	0,62
	1 g/L	18,07	10,53	0,0216	0,70	15,92	0,0067	1,69	0,95	0,85	5,45	0,69
	2 g/L	12,23	7,03	0,0219	0,83	11,35	0,0073	0,94	0,96	0,63	3,45	0,77

Tableau 6 : Calcul des constantes des modèles relatives à la modélisation des cinétiques d'adsorption du colorant SBL sur M-C.

Paramètres		Q _{exp} (mg/g)	Pseudo 1 ^{er} ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre				Diffusion intra-particulaire		
			Q _{cal} (mg/g)	k _{1p}	R ²	Q _{cal} (mg/g)	k _{2p}	H	R ²	k _p	C	R ²
Température	25°C	17,98	7,73	0,0242	0,77	17,12	0,0084	2,45	0,99	0,85	7,07	0,63
	35°C	20,90	15,13	0,0560	0,86	21,41	0,0052	2,40	0,99	1,46	7,21	0,75
	45°C	26,26	16,35	0,0359	0,76	26,32	0,0040	2,79	0,99	1,46	8,50	0,78
Concentration	25 mg/L	14,98	9,29	0,0226	0,79	13,68	0,0051	0,95	0,95	0,76	3,95	0,76
	50 mg/L	27,45	19,45	0,0329	0,92	27,62	0,0020	1,51	0,96	1,60	6,11	0,86
	100 mg/L	36,48	18,08	0,0368	0,89	36,63	0,0031	4,15	0,99	2,05	13,09	0,67
Rapport S/L	0,5 g/L	28,12	12,16	0,0292	0,48	26,95	0,0108	7,88	0,99	1,19	13,80	0,45
	1 g/L	22,74	14,54	0,0189	0,28	22,08	0,0047	2,31	0,98	1,28	6,63	0,78
	2 g/L	14,98	10,43	0,0451	0,67	15,58	0,0049	1,20	0,98	0,93	3,87	0,85

D'après les résultats de calcul regroupés dans les Tableaux 05 et 06, on peut dire que le modèle de pseudo second ordre est le mieux adapté à décrire parfaitement les cinétiques d'adsorption du colorant SBL sur M-B et M-C. Cela, suite au coefficient de corrélation qui est proche de l'unité et les quantités adsorbées calculées par ce modèle proches aux celles obtenues expérimentalement.

Quant aux valeurs des vitesses initiales d'adsorption « H », on a remarqué qu'elles présentent un comportement régulier, en augmentation ou en diminution constante. En effet, elles diminuent avec la variation du rapport S/L, et presque stable avec l'augmentation de la concentration initiale et de la température pour le matériau M-B. Mais pour le matériau M-C, elles diminuent avec la variation du rapport S/L, augmentent avec la concentration initiale et stable avec la température. Ces changements est probablement due au changement du mécanisme d'adsorption [36].

III-6- Aspects thermodynamiques :

Afin d'évaluer davantage le présent processus d'adsorption du colorant SBL sur M-B et M-C, la variation des paramètres thermodynamiques standard tels que : l'enthalpie libre ΔG° (kJ/mol), l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) et l'entropie ΔS° (J/mol/K) ont été calculés, pour un intervalle de température de 25 à 45°C, à l'aide des formules suivantes :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{Eq.04}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R.T} \quad \text{Eq.5}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ \quad \text{Eq.6}$$

Avec :

- K_d : Coefficient de distribution (cm³/g),
- Q_e représente la quantité adsorbée par masse d'adsorbant (mg/g), et C_e la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L).

Les valeurs de ΔH° et de ΔS° ont été déterminées par exploitation de la courbe représentant $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$. Les résultats de calcul sont regroupés dans le Tableau 07.

Tableau 7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant SBL sur M-B et M-C.

	ΔH°	ΔS°	ΔG°		
			25 °C	35 °C	45 °C
M-B	8,86	83,56	-16,05	-16,89	-17,72
M-C	26,64	141,70	-15,61	-17,03	-18,44

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que l'adsorption du colorant SBL sur les M-B et M-C est un processus instable et la réaction déroule spontanément. L'augmentation de l'apport d'énergie du milieu extérieur rend ce terme globalement négatif et favorable aux hautes températures. De plus, les valeurs positives de ΔH° montrent que le phénomène de d'adsorption du colorant SBL est de nature endothermique sur les deux matériaux, ce qui confirme la thermo dépendance de l'adsorption observée précédemment. Aussi, les valeurs de ΔH° (< 40 kJ/mol) confirme l'idée que la liaison formées entre les molécules du colorant SBL et la surface des matériaux est vraisemblablement de type physique, ce qui vient de confirmer les résultats obtenues des calculs des énergies d'activation [37]. Enfin, les valeurs positive de ΔS° indiquent une adsorption désordonnée des molécules du colorant SBL sur la surface des matériaux M-B et M-C [38].

Conclusion générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux, a eu pour objectif de quantifier l'intérêt pratique et économique qui possède les déchets agro-alimentaire comme matériaux applicables dans le domaine de la dépollution des eaux par le procédé d'adsorption et leurs capacités à enlever les colorants synthétiques qui sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels.

Notre étude est basée sur la mise en évidence de l'effet de quatre paramètres physico-chimique tels que : le pH, la concentration initiale, le rapport S/L et la température du milieu réactionnel, sur les cinétiques d'élimination d'un colorant textile le Bleu Marine Bezaktiv SBL, en utilisant un déchet agro-alimentaire comme adsorbant.

D'après les résultats que nous avons obtenu, on constate que :

- L'adsorption est fortement dépendante du pH de la solution.
- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes d'agitation quel que soit le paramètre étudié. En revanche le taux d'adsorption augmente significativement avec l'augmentation de :
 - la concertation initiale par l'augmentation des forces d'entraînement due au gradient de concentration,
 - du rapport S/L par l'accroissement des sites actifs.
 - et de la température du milieu en apportant un apport énergétique supplémentaire.
- La modélisation des résultats des cinétiques d'adsorption des différents paramètres ont été bien décrites par le modèle de pseudo 2^{ème} ordre.
- L'étude thermodynamique permet de dire que l'adsorption du colorant SBL sur les M-B et M-C est :
 - l'enthalpie libre indique un processus spontané et favorable à haute température.

Conclusion générale

- l'enthalpie montre l'adsorption du colorant SBL sur les deux matériaux est un processus endergonique et régi par des réactions de type physique.
- l'entropie indique un désordre l'interface au cours d'adsorption des molécules du colorant SBL sur la surface de M-B et M-C.

Référence bibliographiques

- [1] R. KESBI, "Etude des performances épuratoires d'une STEP de l'ouest Algérien Cas de la nouvelle STEP d'Ain Témouchent," *Mémoire Master en Hydraul. Option Technol. Trait. des eaux, Univ. Abou Bekr Belkaid Tlemcen*, p. 137, 2016.
- [2] L. Graini, "Contrôle de la pollution de l' eau par méthode acousto-optique," *Mémoire Magister Option Opt. appliquée, Univ. Ferhat Abbas-Sétif*, p. 106, 2011.
- [3] S. HAMMAMI, "Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d' oxydation avancée . Application à la dépollution des rejets industriels," *Thèse Dr. en Géomatériaux, Univ. Paris-Est Tunis El Manar*, p. 208, 2008.
- [4] N. BOUCHERIT, "Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme So," *Thèse Dr. en Chim. Option Chim. l'Environnement, Univ. Mouloud Mammeri Tizi Ouzou*, p. 195, 2016.
- [5] S. C. Bouafia and R. Alloune, "Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications," *Rev. des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen*, pp. 163–170, 2007.
- [6] S. Foucher, "Etude de la précipitation de certains métaux, contenus dans des solutions complexes, par rhydrogène sulfuré," *Doc. Publique*, p. 77, 1999.
- [7] M. BESSEDIK, "Eau Potable," *Trait. l'eau II*, p. 349.
- [8] S. T. Akar, A. S. Özcan, T. Akar, A. Özcan, and Z. Kaynak, "Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste," *Desalination*, vol. 249, no. 2, pp. 757–761, 2009.
- [9] V. LOIZEAU, "Prise en compte d'un modelé de sol multicouches pour la simulation multi-milieux a l'échelle européenne des polluants organiques persistants," *Thèse Dr. en Sci. Tech. l'environnement, l'Université Paris-Est*, 2014.
- [10] S. ZGHEIB, "Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire," *Thèse Dr. en Sci. Tech. l'environnement, l'Ecole Natl. Des Ponts Chaussees*, p. 359, 2009.
- [11] F. Bouchemal and S. Achour, "Qualité physico-chimique et paramètres de pollution des eaux souterraines de la région de Biskra," *Larhyss J.*, vol. 22, no. June, pp. 197–212, 2015.
- [12] G. CUOCO, "Etude chimique et caractérisation de principes colorants historiquement

- employés dans l' impression des indiennes en Provence To cite this version : HAL Id : tel-00672533," *Thèse Dr. en Chim. Univ. d'Avignon des Pays Vauclus.*, p. 293, 2012.
- [13] N. BARKA, "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat en sciences en Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués. Université Ibn Zohr Agadir," *Thèse Dr. en Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués, Univ. Ibn Zohr*, p. 177, 2008.
- [14] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, and L. C. Ridha, "Les colorants textiles sources de contamination de l' eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement," *Rev. des Sci. l'eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2019.
- [15] A. ABDESSEMED, "Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux," *Mémoire Magister en Chim. Option Chim. analutique Phys. Univ. Mentouri-Constantine*, p. 129, 2009.
- [16] N. KHELLOUL, "Dégradation d'un mélange de colorants par plasma glidarc. Etude de l'influence de différentes substances," *Mémoire Magister en Chim. Option Eaux Déchets, Univ. Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem*, p. 129, 2012.
- [17] S. BOUACHERINE, "Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée," *Mémoire Magister en Chim. Phys. Anal. Option Trait. des eaux Environnement, Univ. Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras*, p. 137, 2013.
- [18] B. Mahjoub, M. C. Ncibi, and M. Seffen, "Adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant non-conventionnel : les fibres de *Posidonia oceanica* (l.) Delile," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 86, no. February, pp. 23–29, 2008.
- [19] M. El Haddad, A. Regti, R. Slimani, and S. Lazar, "Assessment of the biosorption kinetic and thermodynamic for the removal of safranin dye from aqueous solutions using calcined mussel shells," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 2, pp. 717–724, 2014.
- [20] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, and A. Assabbane, "Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus)," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 397–406, 2015.
- [21] Z. Dali-youcef, H. Bouabdasselem, and N. Bettahar, "Élimination des composés organiques par des argiles locales," *Comptes rendus - Chim.*, vol. 9, pp. 1295–1300, 2006.
- [22] V. MOUTON-CHAZEL, "Analyse des processus d'adsorption a l'interface solide –

- gaz par l'étude du phénomène de polarisation," *Thèse Dr. en Chim. théorique-physique Anal. Université de Montpellier II*, p. 221, 1994.
- [23] R. Gourdon, "Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols," *Rapp. Sci.*, p. 224, 1997.
- [24] P. PASCAUD, "Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate," *Thèse Dr. en Sci. Génie des Matériaux, Univ. Toulouse III - Paul Sabatier*, p. 266, 2012.
- [25] N. LADJAL, "Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques," *Mémoire Magister en Chim. Option Chim. Org. Univ. M'sila*, 2013.
- [26] M. DOUADI and A. MEDAKENE, "Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif," *Mémoire Master en Génie des Procédés, Option Ingénierie du Gaz Nat. Univ. Kasdi Merbah Ouargla*, p. 64, 2017.
- [27] A. BENARIMA and M. R. KOUADRI, "Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs," *Mémoire Master en Génie des Procédés, Spécialité Génie Chim. Univ. Kasdi Merbah Ouargla*, p. 59, 2017.
- [28] T. Akar, Z. Kaynak, S. Ulusoy, D. Yuvaci, G. Ozsari, and S. T. Akar, "Enhanced biosorption of nickel(II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass : Biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode," *J. Hazard. Mater.*, no. 163, pp. 1134–1141, 2009.
- [29] M. Beaugeard, "Biosorption of heavy metals by red algae (*palmaria palmata*)," Thèse de Master en sciences agricoles et de la construction de biosystèmes, Université de Montréal, France.
- [30] N. Lesage, "Etude d'un procédé hybride Adsorption/Bioréacteur à membranes pour le traitement des effluents industriels," Thèse de Doctorat en Transfert, Dynamique des fluides, Energétique et Procédés, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France.
- [31] 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 en Génie des Procédés et de l'Environnement, Université de Toulouse, France.
- [32] N. Ghinwa, M. Vanessa, and V. Bohumil, "Biosorption, metals," *Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology*, p. 48.
- [33] H. Hamdi, Z. Kessaissia, J. B. Donnet, and T. K. Wang, "Analytical study of

- physicochemical, textural and structural of Kieselguhr,” *Analisis J.*, no. 26, pp. 8–12, 1998.
- [34] S. Noreen and H. N. Bhatti, “Fitting of equilibrium and kinetic data for the removal of Novacron Orange P-2R by sugarcane bagasse,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1684–1692, 2013.
- [35] H. Eroglu, S. Yapici, C. Nuhoglu, and E. Varoglu, “An environmentally friendly process ; Adsorption of radionuclide Tl-201 on fibrous waste tea,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, pp. 607–617, 2009.
- [36] A. Iddou and M. S. Ouali, “Waste-activated sludge (WAS) as Cr(III) sorbent biosolid from wastewater effluent,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 66, no. 2, pp. 240–245, 2008.
- [37] M. El Haddad, R. Mamouni, N. Saffaj, and S. Lazar, “Removal of a cationic dye - Basic Red 12 - from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal,” *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.*, vol. 12, no. 1, pp. 48–54, 2012.
- [38] C. Djilani, R. Zaghdoudi, F. Djazi, B. Bouchekima, A. Lallam, A. Modarressi, and M. Rogalski, “Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 53, pp. 112–121, 2015.