



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
La République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique  
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم  
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2 ...../GPE/2021

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE  
MASTER ACADEMIQUE**

**Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés de l'environnement**

**L'adsorption des colorants Bleu de méthylène et orange II sur un  
déchet vert modifié**

**Présenté par :**

1. BELAIDOUNI Ahlem
2. BELARBI Rania

**Soutenu le 11/07 / 2021 devant le jury composé de :**

Président	:	ADDOU	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	:	Dr SAIDJ	MCA	Université de Mostaganem
		Dr ATTOUTI	MCA	Université de Mostaganem
		Dr DOUARRA	MCA	Université de Mostaganem
Encadreur	:	A. BELHAINE	MCB	Université de Mostagane

**Année Universitaire : 2020 / 2021**

## REMERCIEMENTS

On remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté d'entamer et de terminer ce travail.

On souhaite adresser nos remerciements à tous qui nous ont apporté leur aide et qui ont ainsi contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'Université de Mostaganem, du Professeur Fatiha ABDELMALEK. Nous la remercions vivement de nous avoir acceptés dans son laboratoire.

Premièrement, nous adressons nos plus vifs remerciements, à notre encadreur monsieur BELHAINE Ali, sa disponibilité, sa patience et ses remarques avisées qui nous ont permis de mener à bien ce travail

Nous adressons également nos remerciements les plus sincères au professeur Mr ADDOU pour l'intérêt qu'il a accordé à notre travail en acceptant de présider le jury.

Nos sincères remerciements aux Mme ATTOUTI, Mme DOUARRA et Mr SAIDJ qui nous ont honorés en acceptant d'examiner ce modeste travail.

On remercie tous les membres de laboratoire STEVA ainsi tous ceux que nous avons rencontrés pendant la période de stage la technicienne, les professeurs et les collègues de la formation.

On veut exprimer nos remerciements à tous nos enseignants qui nous ont donné les bases de la recherche pendant les cinq ans.

Je remercie aussi tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

**Dédicace**

Que ce travail témoigne de mes respects à mes parents grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

A mes sœurs.

A mes frères.

A mes cousins.

A mes amies.

A toute ma famille.

A toute ma promotion de 2<sup>ème</sup> année master génie des procédés et d'environnement.

A tous nos enseignants de primaire à l'université.

A tous ceux qui m'ont aidé de près et de loin.

## Résumé

Les déchets vert occupent une place importante dont la valorisation, est cela généralement dans le compostage et la méthanisation. Le principe de ce travail et de valoriser un déchet vert dans un autre domaine de valorisation tel que le traitement des eaux plus précisément, l'adsorption. Le déchet vert a été utilisé avec activation thermique (DT). Le matériau DT a été appliqué pour le traitement par adsorption d'une solution aqueuse de colorant de famille xanthéne, le Bleu de méthylène et un colorant azoïque Orange II. L'adsorption de ces deux colorants sur le matériau DT a montré que le taux de décoloration varie en fonction du temps de contact, de la concentration initiale en colorant, de la concentration de l'adsorbant, de la force du pH et de la température, car on a obtenue presque la même forme de courbe, une première phase croissante suivie d'une deuxième stationnaire. Les conditions optimales pour assurer une bonne adsorption sont, un temps d'équilibre de 30 min et une concentration d'adsorbant de 20 et 18 g/l pour le Bleu de méthylène et l'Orange II respectivement. Un pH inférieur à 6.3 (pH acide) pour l'Orange II et supérieur à 6.3 pour le Bleu de méthylène et une température ambiante pour l'adsorption des deux colorant. Ces conditions optimales donnent un taux de décoloration de 90 % pour le Bleu de méthylène et 97% pour l'Orange II. L'étude de l'isotherme a montré que le modèle de Langmuir simule mieux les isothermes d'adsorption des deux colorants en présence du matériau DT. Avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,99$ , et des valeurs de la constante  $K_L$  de 0.37 ET 10.75 correspondant à une capacité maximale d'adsorption  $b = 14.08$  et  $23.25 \text{ mg g}^{-1}$  pour le Bleu de méthylène et l'Orange II respectivement. En ce qui concerne le modèle cinétique appliqué, il s'agit du modèle de pseudo ordre 2 car la valeur du coefficient de corrélations  $R^2$  est proche de l'unité. La quantité maximale adsorbée est  $q_{\max} = 4.5$  ET  $6.09 \text{ mg g}^{-1}$  pour l'adsorption du Bleu de méthylène et l'Orange II respectivement.

La valeur de l'enthalpie libre  $\Delta G$  montre que le processus d'adsorption sur notre matériau pourrait être spontané et les valeurs de  $\Delta H$  confirment que les interactions avec les colorants sont de nature physique pour les deux systèmes.

Ce travail a mis en évidence des capacités épuratives des déchets verts dans le domaine de la dépollution des eaux.

### Mots Clés :

Valorisation, adsorption, déchet vert, Orange II, Bleu de méthylène .

## **Abstract**

Green waste occupies an important place, the recovery of which is generally in composting and methanization. The principle of this work is to recover green waste in another field of recovery such as water treatment more precisely, adsorption. The green waste was used with thermal activation (DT). The DT material was applied for the treatment by adsorption of an aqueous solution of the dye of the xanthen family, Methylene blue and an azo dye Orange II. The adsorption of these two dyes on the DT material showed that the rate of discoloration varies with the contact time, the initial dye concentration, the adsorbent concentration, the strength of the pH and the temperature. , because one obtained almost the same shape of curve, a first increasing phase followed by a second stationary. The optimum conditions to ensure good adsorption are, an equilibrium time of 30 min and an adsorbent concentration of 20 and 18 g / l for Methylene Blue and Orange II respectively. A pH less than 6.3 (acidic pH) for Orange II and greater than 6.3 for Methylene Blue and room temperature for the adsorption of the two dyes. These optimal conditions give a discoloration rate of 90% for Methylene Blue and 97% for Orange II.

The isothermal study showed that the Langmuir model better simulates the absorption isotherms of the two dyes in the presence of the DT material. With a correlation coefficient  $R^2 = 0.99$ , and values of the constant  $K_L$  of 0.37 AND 10.75 corresponding to a maximum adsorption capacity  $b = 14.08$  and  $23.25 \text{ mg g}^{-1}$  for methylene blue and Orange II respectively . Regarding the kinetic model applied, it is the pseudo-order 2 model because the value of the correlation coefficient  $R^2$  is close to unity. The maximum adsorbed quantity is  $q_{\text{max}} = 4.5$  AND  $6.09 \text{ mg g}^{-1}$  for the adsorption of Methylene Blue and Orange II respectively.

The value of the free enthalpy  $\Delta G$  shows that the adsorption process on our material could be spontaneous and the values of  $\Delta H$  confirm that the interactions with the dyes are of a physical nature for both systems.

This work has demonstrated the purification capacities of green waste in the field of water decontamination.

## **Keywords :**

Recovery, adsorption, green waste, Orange II ,Methylene blue.

تحتل النفايات الخضراء مكانة مهمة ، ويتم استعادتها بشكل عام في التسميد والميثان. مبدأ هذا العمل هو استعادة النفايات الخضراء في مجال آخر من الاستعادة مثل معالجة المياه بشكل أكثر دقة ، الامتصاص. تم استخدام النفايات الخضراء مع التنشيط الحراري . تم تطبيق هذه مادة للمعالجة عن طريق امتصاص محلول مائي لصبغة عائلة الزانثين والأزرق الميثيلين وصبغة الأزو البرتقالية الثانية. أظهر امتصاص هاتين الصبغتين على المادة أن معدل تغير اللون يختلف باختلاف وقت التلامس وتركيز الصبغة الأولي وتركيز الممتصات وقوة الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة. منحني ، وهي مرحلة زيادة أولى تليها مرحلة ثانية ثابتة. الظروف المثلى لضمان الامتصاص الجيد هي ، وقت توازن 30 دقيقة وتركيز ممتص 20 و 18 جم / لتر للميثيلين الأزرق والبرتقالي 2 على التوالي. درجة حموضة أقل من 6.3 (درجة حموضة حمضية) للبرتقال 2 وأكبر من 6.3 للميثيلين الأزرق ودرجة حرارة الغرفة لامتصاص الصباغين. تعطي هذه الظروف المثالية معدل تغير اللون بنسبة 90% للميثيلين الأزرق و 97% للبرتقالي 2

أظهرت الدراسة المتساوية أن نموذج لانجموير يحاكي بشكل أفضل متساوي حرارة الامتصاص للصبغتين في وجود مادة

مع معامل ارتباط 0.99 وقيم ثابت 0.37 و 10.75 المقابلة لسعة امتصاص قصوى ب = 14.08 و 23.25 مجم جم -1 للميثيلين الأزرق والبرتقالي 2 على التوالي. فيما يتعلق بالنموذج الحركي المطبق ، فهو نموذج الرتبة الزانفة 2 لأن قيمة معامل الارتباط قريبة من الوحدة. الكمية القصوى الممتصة هي 4.5 و 6.09 مجم جم -1 لامتصاص الميثيلين الأزرق والبرتقالي الثاني على التوالي.

توضح قيمة المحتوى الحراري الحر أن عملية الامتصاص على مادتنا يمكن أن تكون تلقائية وتؤكد قيم أن التفاعلات مع الأصباغ ذات طبيعة فيزيائية لكلا النظامين.

أظهر هذا العمل قدرات تنقية النفايات الخضراء في مجال إزالة تلوث المياه.

الكلمات المفتاحية

استعادة ، امتصاص ، نفايات خضراء ، برتقالي 2 ، الأزرق الميثيلين

## Liste des figures

### Chapitre I

**Figure I.1** Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

**Figure I.2** domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

**Figure I.3** Les quatre types d'isothermes (d'après Giles 1974).

### Chapitre II

**Figure II.1.** Structure chimique BM.

**Figure II.2.** Structure chimique de l'AO7.

**Figure II.3.** Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.

**Figure II.4 :** Epaisseur de la cuve utilisé.

**Figure II.5 :** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

**Figure II.6:** Courbe d'étalonnage De l'orange II.

**Figure II.7 :** trace du  $\text{pH}_{\text{final}}$  en fonction du  $\text{pH}_{\text{initiale}}$ .

### Chapitre III

**Figure III.1 :** Effet du temps sur l'adsorption du bleu de méthylène.

**Figure III.2 :** Effet du temps sur l'adsorption de l'orange II .

**Figure III.3:** Effet de la dose sur l'adsorption du bleu de méthylène.

**Figure III.4 :** Etude effet de la dose sur l'adsorption de l'orange II.

**Figure III.5 :** Effet de pH de la solution sur la fixation du bleu de méthylène.

**Figure III.6 :** Effet du pH de la solution sur la fixation de l'orange II .

**Figure III.7:** Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène.

**Figure III.8:** Effet de la température sur l'adsorption de l'orange II.

**Figure III.9:** Evolution de  $\text{Ln } K_L$  en fonction de  $1000/T$  pour l'adsorption du BM.

**Figure III.10:** Evolution de  $\text{Ln } K_L$  en fonction de  $1000/T$  pour l'adsorption de l'AO7.

**Figure III.11:** Isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène.

**Figure III.12:** Isotherme d'adsorption de l'Orange II.

**Figure III.13:** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de méthylène.

**Figure III.14:** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de méthylène.

**Figure III.15:** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'Orange II.

**Figure III.16:** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'Orange II.

**Figure III.17 :** les valeurs de  $R_L$  de l'adsorption du bleu de méthylène par DT.

**Figure III.18:** les valeurs de  $R_L$  de l'adsorption de l'Orange II par DT.

**Figure III.19:** Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène pseudo 1<sup>ier</sup> ordre .

**Figure III.20 :** Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène pseudo 2<sup>ième</sup> ordre.

**Figure III.21:** Cinétique d'adsorption de l'orange II pseudo 1<sup>ier</sup> ordre.

**Figure III.22 :** Cinétique d'adsorption de l'orange II pseudo 2<sup>ième</sup> ordre.

## Liste des tableaux

### Chapitre I

**Tableau I.1:** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

### Chapitre II

**Tableau II.1.** Quelques propriétés physico-chimiques de BM.

**Tableau II.2.** Quelques propriétés physico-chimiques d'AO7.

### Chapitre III

**Table III.1 :** Paramètres thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène.

**Tableau III.2:** Paramètres thermodynamique d'adsorption de l'orange II.

**Tableau III.3 :** Constante de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de méthylène.

**Tableau III.4:** Constante de Langmuir pour le Bleu de méthylène.

**Tableau III.5 :** Constante de Freundlich pour l'adsorption de l'Orange II.

**Tableau III.6 :** Constantes de Langmuir pour l'adsorption de l'Orange II.

**Tableau III.7:** Résultats de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène .

**Tableau III.8 :** Résultats de la cinétique d'adsorption de l'orange II.

## ABREVIATION

BM : Bleu de Méthylène

AO7 : Orange II

UV : Ultra Violet

ABS : Absorbances

DT : Déchets vert traité thermiquement.

$C_{eq}$  : Concentration à l'équilibre en mg/l.

$q_e$  : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g.

$K$ : Constante.

$b$ : Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

$Abs_0^\lambda$  : Absorbance mesurée à une longueur d'onde  $\lambda$  à l'instant  $t=0$

$Abs_t^\lambda$  : Absorbance mesurée à une longueur d'onde  $\lambda$  l'instant  $t$

DEC :dispositif expérimental utilisé est une cellule

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I,  $I_0$  : intensité du faisceau émergent et incident a l'entré et a la sortie.

$k$  : coefficient spécifique d'absorbance.

$\ell$ : épaisseur de la cuve.

$C_i$ : concentration initiale de soluté (mg/L).

$C_e$  : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L).

$m$  : masse de l'adsorbant (g).

V : Volume de la solution (cm<sup>3</sup>).

$K_L$  : Le coefficient de distribution

$\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  : entropie et enthalpie d'adsorption;

$\Delta G^\circ$  : enthalpie libre ou énergie de Gibbs d'adsorption;

R : constante des gaz parfaits;

T : température absolue de l'isotherme en Kelvin (K);

$R_L$  : facteur de séparation

$q_e$  : quantité du colorant adsorbé à le temps d'équilibre (mg/g);

$q_t$  : quantité du colorant adsorbé en temps t (mg/g);

$k_1$  : constante de la vitesse du pseudo premier ordre;

$k_2$  : constante de la vitesse du pseudo deuxième ordre (g/ (mg.min));

h : la constante de vitesse initiale (mg/g.min).

PZC: point de charge nulle

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Résumé	
Abstract	
الملخص	
<b>Sommaire</b>	
Introduction générale .....	01
<b>Chapitre I : L'adsorption et les colorants</b>	
Introduction .....	03
I L'adsorption .....	03
I.1 Définition de l'adsorption.....	03
I.2 Types de l'adsorption .....	04
I.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption) .....	04
I.2.2 Adsorption physique(ou physisorption) .....	04
I.3 Les paramètres influençant l'adsorption .....	04
I.4 le mécanisme d'adsorption .....	05
I.5 Cinétique d'adsorption .....	05
I.5.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre .....	06
I.5.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre .....	06
I.6 Isothermes d'adsorption .....	06
I.6.1 L'isotherme de classe C .....	06
I.6.1.2 L'isotherme de classe L .....	07

I.6.1.3 L'isotherme de classe H .....	07
I.6.1.4 L'isotherme de classe S .....	07
I.6.2 Modélisation des isothermes d'adsorption .....	08
I.6.2.1 Isotherme de Langmuir .....	08
I.6.2.2 Isotherme de Freundlich .....	09
I.7 Les colorants .....	09
I.7.1 Définition .....	09
I.7.1. classification des colorants .....	10
I.7.2. Colorants synthétiques .....	10
I.7.2.1.1. Colorants basiques ou cationiques .....	11
I.7.2.1.2. Colorants acides ou anioniques .....	11
I.7.2.2. Toxicité des colorants .....	11
I.7.2.2.1. Dangers potentiels .....	11
I.7.3.1.1 Eutrophisation.....	11
I.7.3.1.2 Sous-oxygénation.....	12
I.7.3.1.3 Couleur, turbidité, odeur .....	12
I.7.2.2.2. Dangers à long terme .....	12
I.7.3.2.1 Persistance .....	12
I.7.3.2.2 Bioaccumulation .....	12
I.7.3.2.3 Cancer .....	13
Conclusion .....	14

## **Chapitre II : Matériels et méthode**

Introduction .....	15
II.1 Déchets .....	15
II.1.1 Définition des déchets verts .....	15
II.2 Adsorbant utilisé dans cette étude .....	15
II.3 Polluants étudiées .....	16
II.4 Caractéristiques physico-chimiques des deux colorants .....	16
II.4.1 Bleu de méthylène (BM) .....	16
II.4.2 L'Orange II (AO7) .....	17
II.5 Dispositif expérimental .....	17
II.6 Méthode de suivie de l'évolution du traitement .....	18
II.6.1 Dosage par spectrophotométrie .....	18
II.6.2 Loi de BEER LAMBERT .....	19
II.7 Etablissement des courbes d'étalonnage .....	20
II.8 Le Point de Charge Zéro ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) .....	21
II.8.1. Protocole expérimental .....	22

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

III.1 Introduction .....	23
III.2 Méthodologie expérimentale .....	23
III.2.1 Préparation des solutions est calcul des paramètres d'étude .....	23
III.3. Résultats et discussions .....	23
III.4 Détermination Des Temps D'équilibre .....	23
III.5 Etude de la dose .....	25
III.6 Etude de Ph .....	26

III.7 Etude De L'influence De La Température Sur Le Processus D'adsorption .....	28
III.8 Isothermes d'adsorption .....	32
III.9 Cinétique d'adsorption .....	37
Conclusion .....	42
Conclusion générale .....	43

## Références

- [1] Bougdah N. Etude de L'adsorption de Micropolluants Organiques sur La Bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, (2007)
- [2] Boulkrah H. Etude Comparative de l'Adsorption des Ions Plomb sur Différents Adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, (2008)
- [3] N.Berka, l'Élimination des Colorants de Synthèse par Adsorption sur un Phosphate Naturel et par Dégradation Photo Catalytiques Tio<sub>2</sub> Supporté, Thèse de Doctorat, Université Ibn zohir-Agadir. (2008)
- [4] Knappe D.R.U, Snoeyink V.L., Predicting the removal of atrazine by powdered and
- [5] Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, K Svenska Vetenskapsakad Handl, 1898, 24, p. 1.
- [6] Ho Y.S, McKay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, J. Chem. Eng, 1998, 70, p.115-124.
- [7] Giles C.H, Smith D, Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, J.Colloid Interface Science, 1974, 47, p .755–765.
- [8] Hinz C., description of sorption data with isotherm equations, geoderma, 2001, 99, p. 225- 243.
- [9] Limousin G, Gaudet J. P, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M., sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, Applied geochemistry, 2007, 22, p. 249-275.
- [10] N.BERKA, l'Élimination des Colorants de Synthèse par Adsorption sur un Phosphate Naturel et par Dégradation Photo Catalytiques Tio<sub>2</sub> Supporté, Thèse de Doctorat, Université IBN ZOHIR-AGADIR. (2008)

- [11] Giles C.H, Smith D, Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, J.Colloid Interface Science, 1974, 47, p .755–765.
- [12] Hinz C., description of sorption data with isotherm equations, geoderma, 2001, 99, p. 225- 243.
- [13] M. CLAUSSE, « Étude d'un procédé d'adsorption TAS (Temperature Swing Adsorption) À chauffage et refroidissement indirects », thèse de doctorat, Ingénieur INSA-Lyon, 2003.
- [14] M. Abbasi, N. R. Asl, « Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> », Journal of Hazardous Materials 153,2008, 942–947.
- [15] R.PERRIN, J.PSCHARFF, « chimie industrielle », 2<sup>ème</sup> Edition Dunod, Paris, 1999, pp: 661-679.
- [16] Zhenwang L, Zhenlu C, Jianyan L. The PT dyemolecular structure and itschromophoricluminescencesmechanism. 15th world Conferene on Non-Destructives Testing, 15-21 October 2000,Rome.
- [17] Manahan S.E. (1994). Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A.,
- [18] Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 114, 38-41.
- [19] Cooper P. (1995). Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press.
- [20] Ganesh R. (1992). Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, 193.
- [21] Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H. (2002). Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green Mutation research, 506/507, 55-63.

[22] Mills C., Bull R.J., Cantor K.P. (1998). Rapport d'un groupe d'experts.  
Maladie

chronique au canada, p. 3.

## Références

- [1] Belhaine. A. (2017). Synthèse De Nouveaux Matériaux Silicaté Appliqués A La Dépollution Des Eaux .Thèse De Doctorat .Universite De Mostaganem
- [2][http://www.acros.com/DesktopModules/Acros\\_Search\\_Results/Acros\\_Search\\_Results.aspx?search\\_type=CAS&SearchString=61-73-4](http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=CAS&SearchString=61-73-4).
- [3][http://www.acros.com/DesktopModules/Acros\\_Search\\_Results/Acros\\_Search\\_Results.aspx?search\\_type=SupplierCode&SearchString=633](http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=SupplierCode&SearchString=633)
- [4] Nouzha Bouziane. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Thèse de mémoire de Magister en Chimie, Université de Constantine, 2007, p59.
- [5] Belayachi Hanane Préparation Et Caractérisation D'un Support Adsorbant A Partir Des Pépins De Raisin Pour L'adsorption De Substances Organiques Dans Les Solutions Simples Et Binaires Thèse de Magister Mars 2009 Université De Mostaganem - Abdelhamid Ibn Badis.
- [6] Chip Appel, Lena Q Ma, R Dean Rhue, Elizabeth Kennelley Point Of Zero Charge Determination In Soils And Minerals Via Traditional Methods And Detection Of Electroacoustic MobilityOriginal Research Article Geoderma, Volume 113, Issues 1–2, April 2003, Pages 77-93.

## Références

- [1] Belhaine. A. (2017). Synthèse De Nouveaux Matériaux Silicaté Appliqués A La Dépollution Des Eaux .Thèse De Doctorat .Universite De Mostaganem
- [2] S.I. Zafar, M.Bisma, A. Saeed, M. Iqbal, Ftir spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, and SEM-EDX analysis for describing mechanism of biosorption of the cationic basic dye methylene blue by a new biosorbent (sawdust of silver fir; *Abies pindrow*), *Fresen. Environ. Bull.* 17 (2008) 2109–2121.].
- [3] Jain.A.K, Gupta.V.K, Bhatnagar.A, Suhas.A, (2003).comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes , *Sep. Sci. Technol.* p38-59.
- [4] Hui. D, Jianjiang. L, Guoxue. L, Genlin. Z, Xugen. W.(2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal.*172, p326– 334.
- [5] H. Sadki.H, Ziat .K, Saidi.M .(2014).Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution) *Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) ,p2060-2065
- [6] Mane. V, Mall. I, Shrivastava.V, (2007). Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, *Dyes Pigments* ,73,p269.
- [7] Hui. D, Jianjiang. L, Guoxue. L, Genlin. Z, Xugen. W.(2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal.*172, p326– 334.
- [8] Hameed.B. H, Mahmoud.D. K, Ahmad A. L.(2008). Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system. *Colloids and Surfaces A.* 316,p78–84.
- [9] Mckay. G, Geundi. M. E, Nassar. M. M.(1996). Pore diffusion during the adsorption of dyes onto bagasse pith. *Trans IChemE.*74,p277–288.
- [10] F.A. Batzias, D.K. Sidiras \*.Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 8–17

- [11] Hicham El Bakouri. Development de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la reduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). thèse de doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc),2006.
- [12] Savas, Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. Chemical Engineering Journal 138 (2008) 207–214
- [13] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed\*.Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 337–346
- [14] Wen Li Du, Zi Rong Xu\*, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 152–156.
- [15] Y. Önal, C. Akmil-Başar, C. Sarici-Özdemir , « Investigation Kinetics Mechanisms Of Adsorption Malachite Green Onto Activated Carbon », Journal Of Hazardous Materials, 2006.
- [16] M.Haroun, «Phases Stationnaires Chirales A Base De Teicoplanine Et D'aminoglycosides Pour La Séparation D'énantiomères D'acides Aminés », Thèse De Docterat, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2007.
- [17] D. G.Krishna , G. Bhattacharyya, « Adsorption Of Methylene Blue On Kaolinite», Appl. Clay. Sci. 20, 2002, 295-303
- [18] Ivanets.A.I, Kitkova.N.V, Shashkova.L.I,Oleksienko .O.V ,I .Hashkova .Levchuk .I,Sillanp. M.(2014). Removal of Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> and Co <sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using modified phosphate dolomite, Journal of Environmental Chemical Engineering.2 , p981-987.
- [19] Echeverría.C.J,Morera.M.T,Mazkiarán.C,Garrido.J.J,(1998), Competitive sorption of

heavy metal by soils. Isotherms and fraction al factorial experiments. Environ. Pollut. Environ Pollut. 101 (2), p275-84.

[20] Lin.T.F, WU.J.K .(2001).Adsorption of Arsenite and Arsenate within activated alumina.

### Chapitre III Résultat et discussion

27

[21] Sawalha.F.M, Peralta-Videa.J.R, Romero-Gonzalez.J, Duartegardea.M,Gardea-torresdey.J.L . (2007).Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplexcanescens*), J. Chem. Thermodynamics.39, p488–492.

[22] Weber.T.W, Chakravorti.R.K.(1974) .Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers, J. Am. Inst. Chem. Eng. 20 ,p228–238.

[23] Dubinin.M.M, Radushkevich.L.V.(1947).The equation of the characteristic curve of activated charcoal.Dokl .Akad.NaukSsr. 55:p 327-329.

[24] Jiang.J.K, Cooper.J, Ouki.S.(2002).Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I. preparation, characterization and phenol adsorption, Chemosphere.47 ,p711–716

[25] Namasiavayam. C, Senthilkumar. S. (1998). Ind. Eng. Chem. Res. 32 ,2315.

[26] Aarfane.A, Salhi.A , El Krati .M, Tahiri .S, Monkade.M , Lhadi.Ek, Bensitel .M . (2014). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). J. Mater. Environ. Sci. 5 (6), p1927-1939

[27] Chouchane. T , Chouchane. S et Boukari. A ; (2013). L'adsorption et l'élimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique. Revue des Energies Renouvelables Vol. 16 N°2. 313 – 335.

[28] Sidiras D , Batzias F, Shroeder. E, Ranjan. R et Tsapis M; (2011).Chem. Eng. J. 171. 883.

[29] Fayoud. N, Alami Younssi. S, Tahiri. S et Albizane. A ; (2015) L'adsorption et l'élimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique. Revue des Energies Renouvelables Vol. 18 N°2. 313 – 335.

thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. J. Mater.

Environ. Sci. 6 (11). 3295-3306

[30] Lagergren.S.(1898).Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster Stoffe,

Kungligasvenskavetenskapsakademiens », Handlingar band. 24, p1-39.

[31] McKay.G, Ho.Y.S.(1999). Pseudo-second order model for sorption processes». Process

Biochem. 34,p451–65.

# Introduction\_générale

Notre planète sera confrontée à une hausse drastique des besoins en eau dans un proche avenir. Ceci commence d'ailleurs déjà à se faire sentir dans certaines régions du globe. Cela est dû aux problèmes d'environnement et du gaspillage. Un enjeu majeur pour l'avenir d'homme est de trouver un moyen de préserver l'environnement ainsi que développer des méthodes de recyclage de l'eau comme la réutilisation des eaux usées traitées dans différents domaines. Cela peut se faire en cherchant des techniques des traitements des eaux peu coûteuses et efficaces. En Algérie, une politique commence à voir le jour pour faire face à ces problèmes, la dégradation de l'environnement et le manque d'eau a commencé par la gestion des déchets dans les traitements des eaux usées.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution de l'eau sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, nous citons les procédés de précipitation chimique, l'oxydation avancée, la floculation, l'échange d'ion, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption...etc. Cette dernière a été prouvée comme étant une technique physico-chimique très efficace pour le traitement des eaux usées chargées, principalement pour sa simplicité, son efficacité, sa facilité de mise en œuvre et le plus important son faible coût surtout lorsque elle est basée sur la réutilisation des déchets qui rentre dans un aspect double du développement durable, en réduisant la pression sur l'environnement (réduction des déchets plus traitement des eaux). C'est dans ce cadre-là que s'inscrit notre travail.

Le matériau utilisé comme adsorbant dans notre démarche expérimental est un déchet vert, il a été employé avec une activation thermique sur l'adsorption de deux colorants appartenant à deux familles distinctes, un colorant azoïque, l'Orange II (AO7) et un colorant xanthène, le Bleu de méthylène (BM). Deux colorants très utilisés comme molécules modèles pour tester l'efficacité des différents procédés d'élimination de composés organiques en solution aqueuses.

Ce travail a été divisé en trois parties :

Une partie bibliographique qui présente des généralités sur l'adsorption, les déchets et les colorants.

Une deuxième partie aborde la démarche de la préparation du matériau ainsi que les solutions à traiter, et quelques notions sur les méthodes analytiques utilisées.

La dernière partie a été consacrée à l'étude expérimentale, une comparaison entre l'adsorption d'un colorant bleu de méthylène (BM) et de l'orange II (AO7) sur un matériau adsorbant modifié à partir d'un déchet vert avec une discussion des résultats.

A la fin, une conclusion avec quelques propositions et perspectives pour la poursuite de notre travail dans ce domaine.

# **Chapitre I**

## **Adsorption-Colorants**

## INTRODUCTION

La décharge de colorants dans l'eau peut causer des dommages à l'environnement puisque les colorants donnent à l'eau une couleur indésirable et réduisent la pénétration de lumière du soleil en perturbant l'écosystème aquatique, ainsi que certains colorants peuvent être carcinogènes et toxiques par transformation à travers la chaîne alimentaire. Sachant que des tonnes de colorants sont produits annuellement et ils sont rejetés dans les effluents liquides. Une politique s'impose pour obliger les chercheurs dans le domaine de traitement des eaux à s'intéresser à l'élimination des colorants réactifs dans l'eau. Plusieurs traitements conventionnels se sont avérés inefficaces pour l'élimination complète de nombreux colorants à cause de leur forte solubilité de l'eau, contrairement à l'adsorption qui peut être la meilleure perspective pour l'élimination des colorants.

### I L'adsorption

#### I.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface. Les phénomènes d'adsorption se rapportent en tant qu'interfaces liquide/solide, la dynamique d'adsorption obéit d'abord au processus de transport jusqu'à la couche limite de diffusion qui entoure la particule d'adsorbant, puis une diffusion à l'intérieur des pores et enfin la réaction à la surface interne de l'adsorbant. Elle peut être définie tout simplement étant le phénomène physique de fixation des molécules à la surface du solide par des forces d'interaction [1]. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [2]

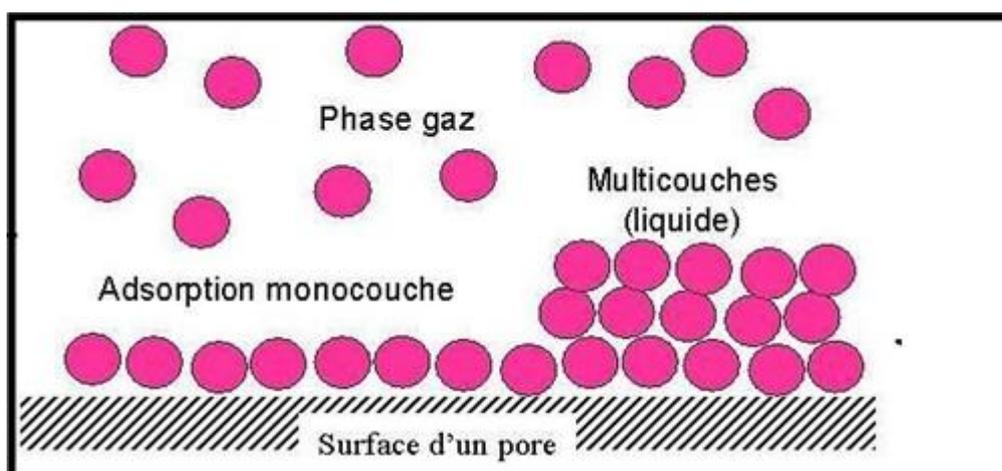


Figure I.1 Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

#### I.2 Types de l'adsorption

### **I.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)**

Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

### **I.2.2 Adsorption physique(ou physisorption)**

La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

### **I.3 Les paramètres influençant l'adsorption**

L'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux paramètres dont les principaux sont :

#### **a) Pour l'adsorbat**

- Sa taille moléculaire.
- Sa polarité.
- Sa solubilité : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée.
- Sa masse moléculaire.

#### **b) Pour l'adsorbant**

- La texture (surface spécifique et distribution de la taille des pores).
- La nature des groupements fonctionnels qui se trouvent à sa surface

#### **C) Pour les conditions opératoires :**

- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- Le pH du milieu.
- La vitesse d'agitation.
- La température de la solution.
- La concentration en adsorbat et en adsorbant.

## I.4 le mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une molécule dans une phase aqueuse sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant par diffusion. L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques de solution qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

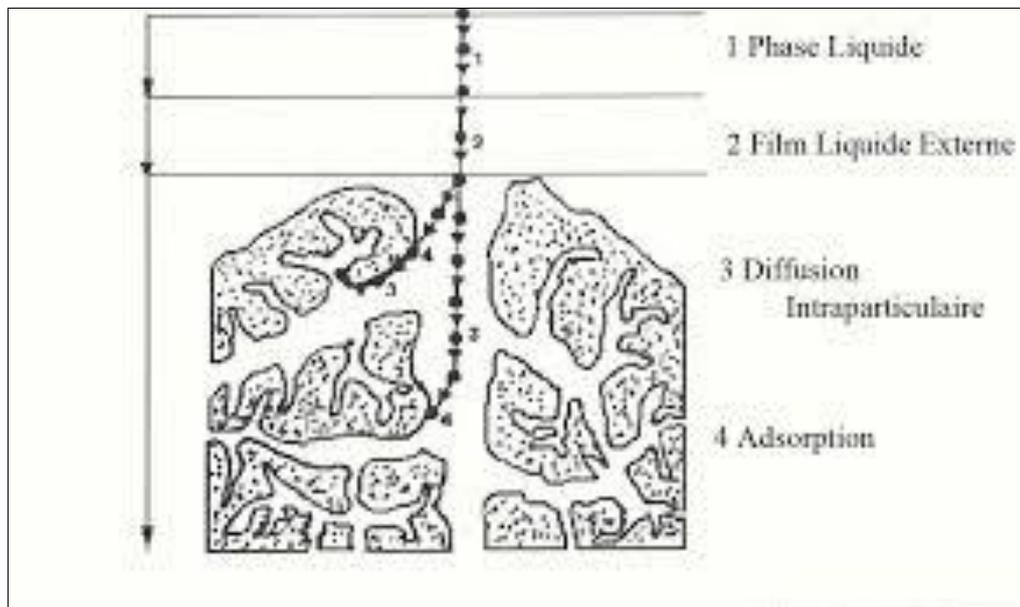


Figure I.2 domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [3].

## I.5 Cinétique d'adsorption :

L'équilibre entre l'adsorbant en phase liquide et l'adsorbant fixé sur le solide, atteint avec la cinétique qui dépend non seulement de la vitesse mais aussi de l'interaction adsorbant/adsorbant. Pour modéliser la cinétique d'adsorption, plusieurs modèles décrivant la diffusion des solutés à la surface et dans les pores des particules [4]. Parmi les modèles de cinétique d'adsorption, il y a deux modèles généralement utilisés pour approcher les données expérimentales basés sur la composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant  $t$  est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant  $t$  et son état à l'équilibre et sur la diffusion c'est-à-dire la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

### I.5.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle que la vitesse de sorption à 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 constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [5]. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots [\text{Eq I.1}]$$

### **I.5.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre**

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [6]. Ce modèle du pseudo second ordre 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.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots [\text{Eq I.2}]$$

## **I.6 Isothermes d'adsorption**

Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Plusieurs auteurs, dont Giles et al. [7], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de Hinz [8] et, plus récemment, de Limousin et al. [9] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent quatre principaux types.

### **I.6.1 L'isotherme de classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [10]

#### **I.6.1.2 L'isotherme de classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

#### **I.6.1.3 L'isotherme de classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [10].

#### **I.6.1.4 L'isotherme de classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [10].

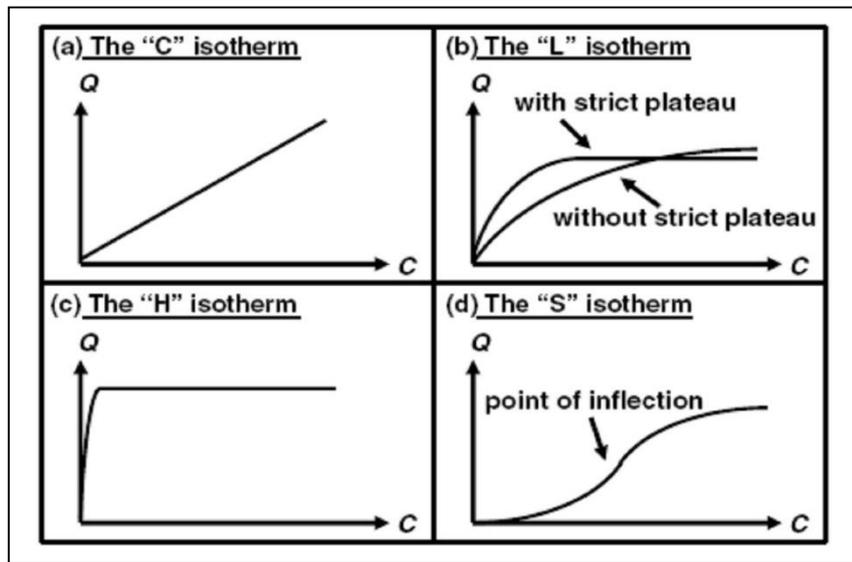


Figure I.3 Les quatre types d'isothermes (d'après Giles 1974) [11.12]

## I.6.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ».

Dans le cas des solutions en contact avec un solide, on s'intéresse à la quantité absorbée par unité de masse de l'adsorbant : la capacité d'adsorption est maximale lorsque l'on atteint la saturation c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution est constante à l'équilibre.

Dans notre étude d'isotherme, nous nous sommes intéressés par les deux types de modèle d'isotherme les plus répandus dans le monde d'adsorption en l'occurrence l'isotherme de Langmuir et Freundlich.

### I.6.2.1 Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il est basé sur les hypothèses suivantes :

On admet que seule une couche mono moléculaire se forme sur la surface du solide adsorbant ;

L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.

Cette isotherme peut être exprimée selon Langmuir par l'équation (I.3) [13] :

$$q_e = \frac{K b C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \dots\dots\dots [\text{Eq I.3}]$$

La linéarisation de cette équation donnera l'équation (I.4):

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K b} + \frac{C_{eq}}{b} \dots\dots\dots [\text{Eq I.4}]$$

$C_{eq}$  : Concentration à l'équilibre en mg/l.

$q_e$  : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g.

$K$ : Constante.

$b$ : Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

### I.6.2.2 Isotherme de Freundlich

Ce modèle est très utilisé dans le traitement des eaux de rejet à faible concentration. C'est un modèle à deux paramètres qui relie la concentration de la phase adsorbée ( $q_e$ ) à une concentration à l'équilibre de l'adsorbât ( $C_{eq}$ ) selon l'équation (I.5) [14]

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \dots\dots\dots [\text{Eq I.5}]$$

L'équation de Freundlich est empirique mais souvent utile pour la description des données. Sa forme logarithmique est donnée par l'équation (I.6):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \dots\dots\dots [\text{Eq I.6}]$$

## I.7 Les colorants

### I.7.1 Définition

Les colorants sont des substances chimiques colorées capables de transmettre ses colorations à d'autres corps qui sont des composés organiques insaturés et aromatiques. A l'heure actuelle presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [15].

#### I.7.1. classification des colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus un groupement donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [16].

**Tableau I.1:** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

## I.7.2. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Les rejets, d'industrie de colorants synthétiques se compose de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

### I.7.2.1. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino  $-NH_2$  ou imino  $=NH$ , salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau.

En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. La soie teintée avec de telles substances présente des couleurs très variées mais peu solides. Toujours utilisés pour le cuir et le papier, ces colorants ont trouvé des débouchés importants dans le domaine de la teinture des fibres acryliques. Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons le violet de gentiane.

### **I.7.2.2. Colorants acides ou anioniques**

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonâtes  $NaSO_3^-$  ou carboxylates  $NaCOO^-$ . Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, en outre, aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. Ils teignent la laine et la soie à  $100^\circ C$  à partir de solutions acides en donnant des colorations vives et solides. Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides. Comme élément représentatif de cette famille, nous pouvons citer le rouge Congo par exemple.

### **I.7.3. Toxicité des colorants**

#### **I.7.3.1 Dangers potentiels**

##### **I.7.3.1.1 Eutrophisation**

La modification et la dégradation d'un milieu aquatique, sont liées en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

### **I.7.3.1.2 Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique dans les colorants sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [17]

### **I.7.3.1.3 Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques colorante dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5.10-6g/L [18] En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### **I.7.3.2 Dangers à long terme**

#### **I.7.3.2.1 Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à les épurer par la dégradation biologique naturelle [19]. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique et aussi par ce que les aromatiques sont plus persistants que les alcanes et les composés saturés sont plus persistants que les insaturés ajouté à ce que la persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant et que les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

#### **I.7.3.2.2 Bioaccumulation**

Désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne,...etc.). Certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables). Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus important que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

### **I.7.3.2.3 Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [20]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [21]. Les sous-produits de chloration (SPC) : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L.

Certain colorants sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [22] Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement

## **CONCLUSION**

Les colorants présentent un danger lorsqu'on les retrouve dans les effluent liquide. Plusieurs procédés de traitement des eaux sont adaptés pour l'élimination des colorants. Parmi ces procédés, l'adsorption, ce dernier est capable de décolorer la solution par fixation des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable. L'adsorption est une méthode simple à faible coût. D'une façon globale, l'adsorption est une méthode efficace pour la dépollution des polluants dans les eaux.

Cette technique présente évidemment quelque lacune comme sa limitation par le transfert de masse et la nécessité de la régénération de l'adsorbant après réaction ce qui est difficile généralement et ce n'est pas le cas pour tous les adsorbant ce qui mène a un transfert de pollution.

## **Chapitre II :**

# Matériels et méthodes

## **INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, nous présentons le dispositif utilisé pour nos expériences, ainsi que le matériau, les techniques d'analyses et les paramètres appliquées pour le suivie de l'adsorption.

### **II.1 Déchets**

Selon le Code de l'Environnement (art. L541-1), un déchet est « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien, meuble abandonné ou que son détenteur destiné à l'abandon ». Autrement dit, tout élément qui est abandonné est un déchet. Ce n'est pas pour autant que cet élément est inutilisable, à l'état brut ou après modification. Seuls ceux qui sont qualifiés de

déchets ultimes sont réellement inutilisables et doivent être stockés pour éviter des pollutions de l'environnement [1].

### **II.1.1 Définition des déchets verts**

Les déchets verts sont des déchets organiques formés de résidus issus de l'entretien des jardins privés, des espaces verts, des zones récréatives, des serres, des terrains de sports...etc.

### **II.2 Adsorbant utilisé dans cette étude**

Tout les ans dans la période de l'automne des milliers d'arbres de cette plante perdent leurs feuilles et dans la période du printemps le service de jardinage de la mairie fait la taille de ces arbres et découpent des millions de feuilles qui deviennent un déchet vert encombrant en grande quantités ce qui est intéressants à le valoriser.

La valorisation des feuilles d'une plante gardée anonyme en vue d'une publication au future proche comme adsorbant nécessite un traitement thermique car l'essai du matériau brut (feuilles séchées à 65 °C à l'étuve et broyées) sur l'adsorption des colorants Bleu de méthylène et l'Orange II ont donnés de très faibles taux de décoloration. Le matériau brut a été soumis à un traitement thermique après une optimisation de la température et du temps de séjours à un chauffage de 800 C° pendant 30 minutes à un taux de 20 c° / Min pour obtenir un matériau appelé DT.

### **II.3 Polluants étudiées**

Nous avons axés notre étude sur des colorants synthétiques largement utilisés dans les industries de textile. Notre choix s'est porté sur le bleu de méthylène (BM) et l'orange II (AO7). Le choix des colorants étudiés répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Facilité de l'analyse par spectrophotomètre UV/Visible ;
- Nocivité pour l'environnement en général et l'eau en particulier ;
- Largement utilisés comme modèles pour tester l'efficacité d'un procédé de traitement des eaux.

#### **II.3.1 Caractéristiques physico-chimiques des deux colorants**

### II.3.1.1 Bleu de méthylène (BM)

Le colorant BM est fourni par Merck (Allemagne). Il rentre dans la catégorie des colorants xanthéniques, très soluble dans l'eau (solubilité à 20°C : dans l'eau 50g/L et dans l'éthanol 10g/L). L'ensemble des propriétés est récapitulé dans le tableau II.1 et la structure chimique est présentée dans la figure II.1.

Tableau II.1. Quelques propriétés physico-chimiques de BM [2]

Propriétés	BM
Numéro de CAS	61-73-4
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
Masse moléculaire	319.86 g/mole
Point de fusion	180°C
Densité	400- 600
$\lambda_{\max}$	665 nm
Etat	Poudre
Couleur	bleu foncé
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	50g/L à 20 °C

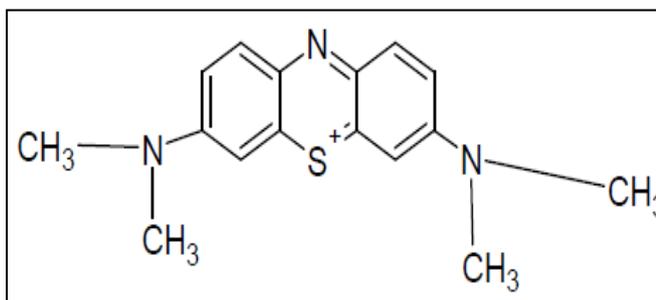


Figure II.1. Structure chimique BM

### II.3.1.2 L'Orange II (AO7)

L'Acide Orange 07 (AO7) est fourni par Acros Organiques avec une appellation codée et commercialisée Orange II. L'AO7 est un colorant azoïque, soluble dans l'eau (à 30°C: 116 g/L), utilisé dans les industries du textile, cuir, papier et teinture. Les colorants azoïques sont généralement des sels sodiques de sulfoacides aromatiques.

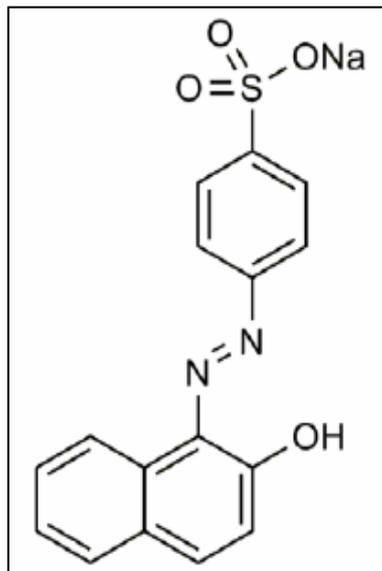
Quelques-unes de ses propriétés physicochimiques ont été résumées dans le tableau II.2. La structure chimique est présentée dans la figure II.2.

Tableau II.2. Quelques propriétés physico-chimiques d'AO7 [3]

Propriétés	AO7
Numéro de CAS	633-96-5
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S

Masse moléculaire	350.32g/mole
Point de fusion	164°C
Densité	300
$\Lambda_{\max}$	485 nm
Etat	Poudreux
Couleur	Orange
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	30°C: 116g/L

**Figure II.2.** Structure chimique de l'AO7



#### II.4 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est une cellule de réaction en mode batch (système fermé). La réaction se déroule entre des grains d'adsorbant dispersé dans la solution et les molécules de polluant à éliminer. La différence d'absorbance entre l'entrée et la sortie du réacteur dans un temps  $\Delta t$  donne le taux de décoloration du polluant selon l'équation (II.1) :

$$DEC(\%) = \frac{Abs_0^\lambda - Abs_t^\lambda}{Abs_0^\lambda} \times 100 \dots\dots\dots(Eq II.1)$$

Où :

$Abs_0^\lambda$  : Absorbance mesurée à une longueur d'onde  $\lambda$  à l'instant  $t=0$  (échantillon non traité) ;

$Abs_t^\lambda$  : Absorbance mesurée à une longueur d'onde  $\lambda$  l'instant  $t$  (échantillons traités pendant un temps  $t$ ).

#### II.5 Méthode de suivi de l'évolution du traitement

##### II.5.1 Dosage par spectrophotométrie

Le spectrophotomètre à UV visible est un appareil permettant d'effectuer une mesure spectrométrique. En effet, en utilisant un spectrophotomètre vous allez déterminer l'absorbance d'une substance chimique en solution en fonction d'une longueur d'onde [4].

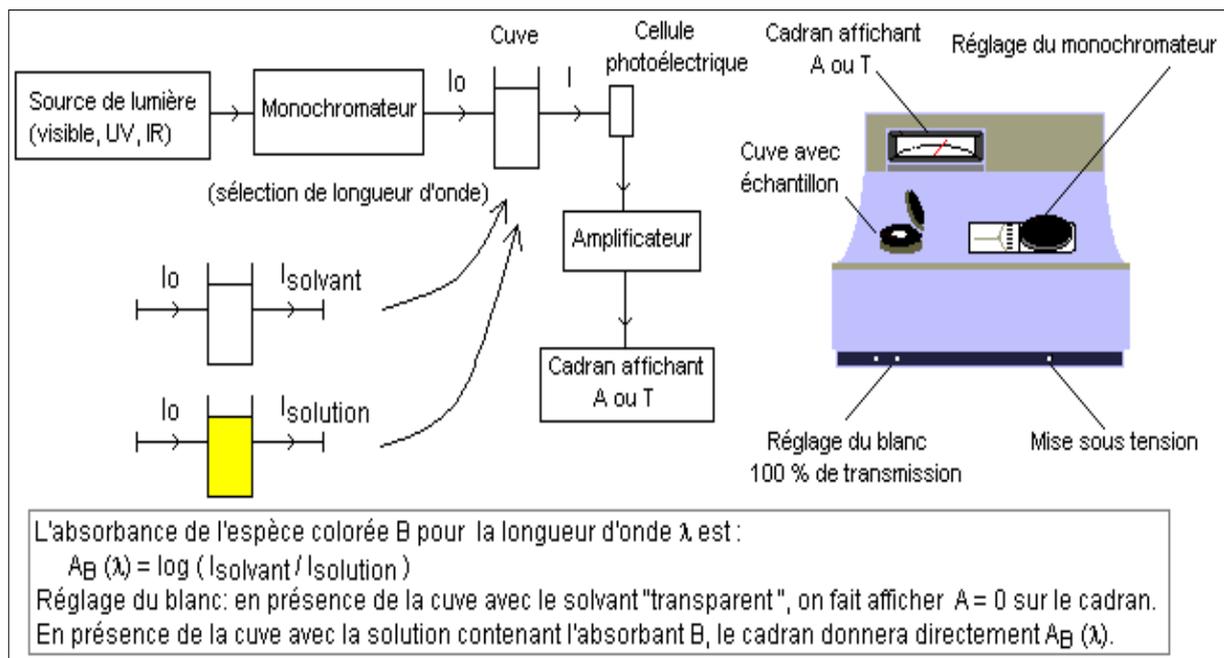
Les lois générales d'absorption s'appliquent pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolets et visibles.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration et de la proportion d'intensité lumineuse absorbé par la solution, de cette analyse on peut déduire la concentration de la substance absorbante. Dans cette analyse on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptiométrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée, car :

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu adsorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour les mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

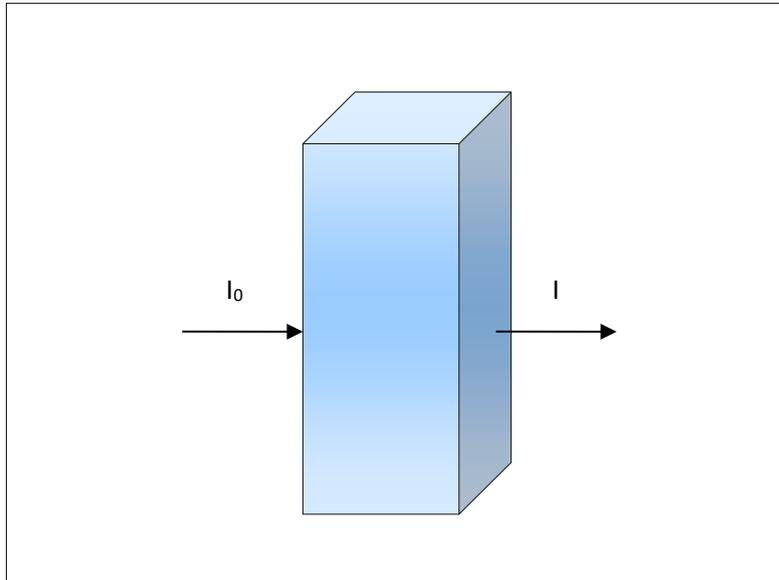
La calorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre [5].



**Figure II.3.** Schéma d'un spectrophotomètre simplifié[5].

### II.5.2 Loi de BEER LAMBERT :

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une solution d'un corps adsorbant. Soit  $I_0$  la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et  $I$  la puissance rayonnante à la sortie,  $C$  la concentration du corps absorbant et  $l$  l'épaisseur de la cuve.



**Figure II.4 :** Epaisseur de la cuve utilisé

La loi de Beer Lambert s'exprime sous la forme suivante (II .2)

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = k C \ell \dots \dots \dots (\text{Eq II.2})$$

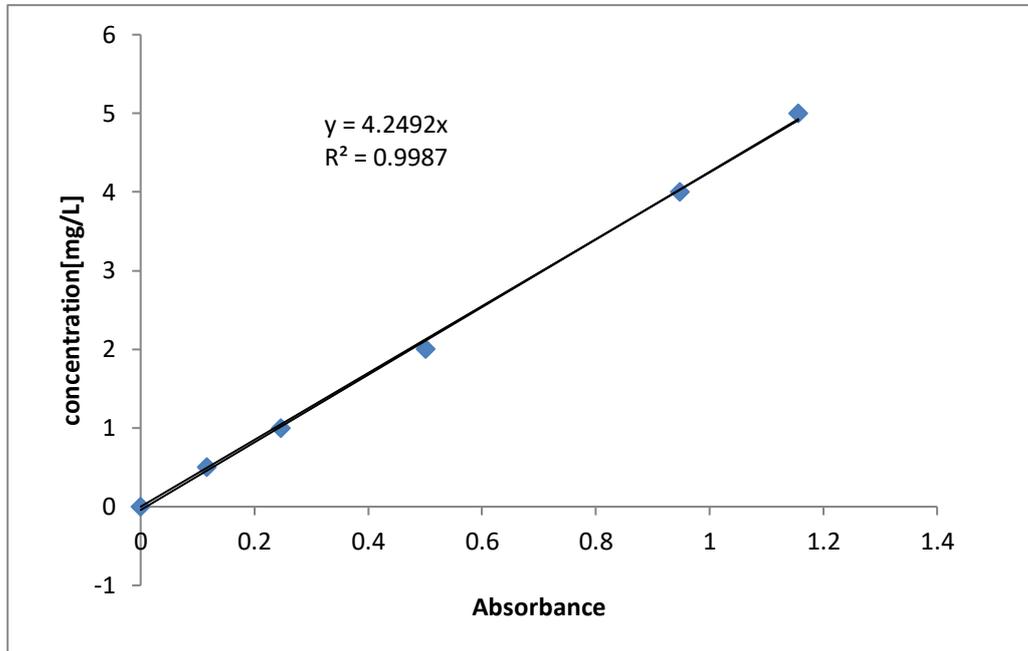
avec :

- T : facteur de transmission ou transmittance.
- A : absorbance ou densité optique.
- C : concentration massique du composé dosé.
- I,  $I_0$  : intensité du faisceau émergent et incident.
- k : coefficient spécifique d'absorbance.
- $\ell$ : épaisseur de la cuve.

### **II.5.3 Etablissement des courbes d'étalonnage**

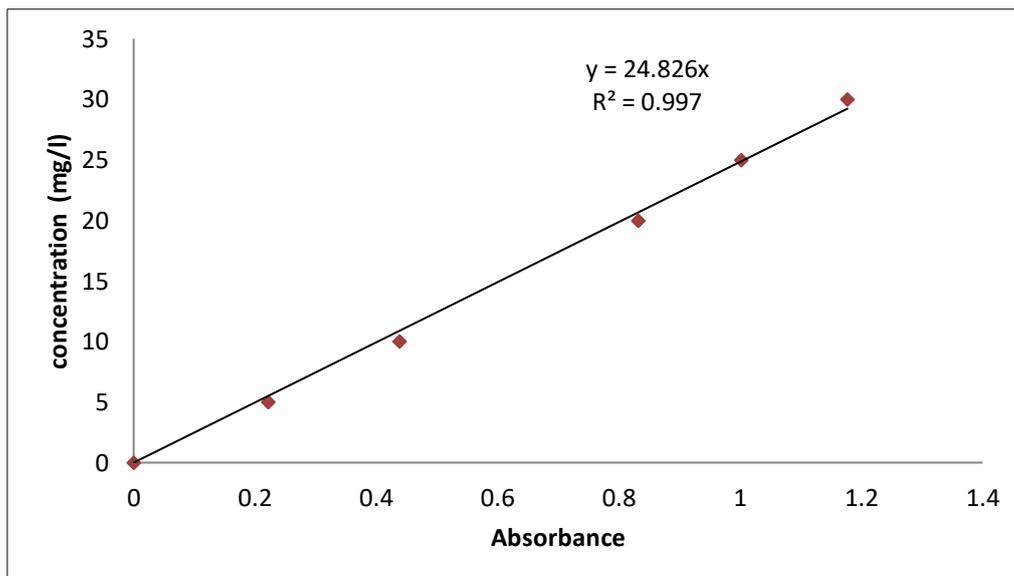
Avant d'établir les courbes d'étalonnage du bleu de méthylène et du l'orange II par spectrophotométrie, un balayage est fait afin de déterminer les longueurs d'onde maximales d'absorption qui sont 665 nm pour le bleu de méthylène et 485 nm pour l'orange II.

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons les dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous établissons ainsi la droite de la courbe d'étalonnage de l'Orange II et du Bleu de méthylène. Les résultats de l'absorbance sont représentés graphiquement sur les figures II.5 et II.6



**Figure II.5 :** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène ( $\lambda_{\max}=665$  nm)

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du bleu de méthylène est :  $A=0,2358 * C$ , avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,997$  ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.



**Figure II.6:** Courbe d'étalonnage De l'orange II ( $\lambda_{\max}=485$  nm).

La régression linéaire a donné  $A = 0,0402 * C$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0.997$  ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

## II.6 Le Point de Charge Zéro (pH<sub>pcz</sub>)

Le pH<sub>pcz</sub> est défini comme étant le pH pour lequel il y a l'absence de charge positive ou négative à la surface de l'adsorbant. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH<sub>pcz</sub> de la surface de l'adsorbant utilisé.

Après l'application du mode opératoire de point de charge zéro. On trace le pH<sub>final</sub> en fonction du pH<sub>initial</sub>. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH (final) = pH (initial) est le pH<sub>pcz</sub> de l'adsorbant.

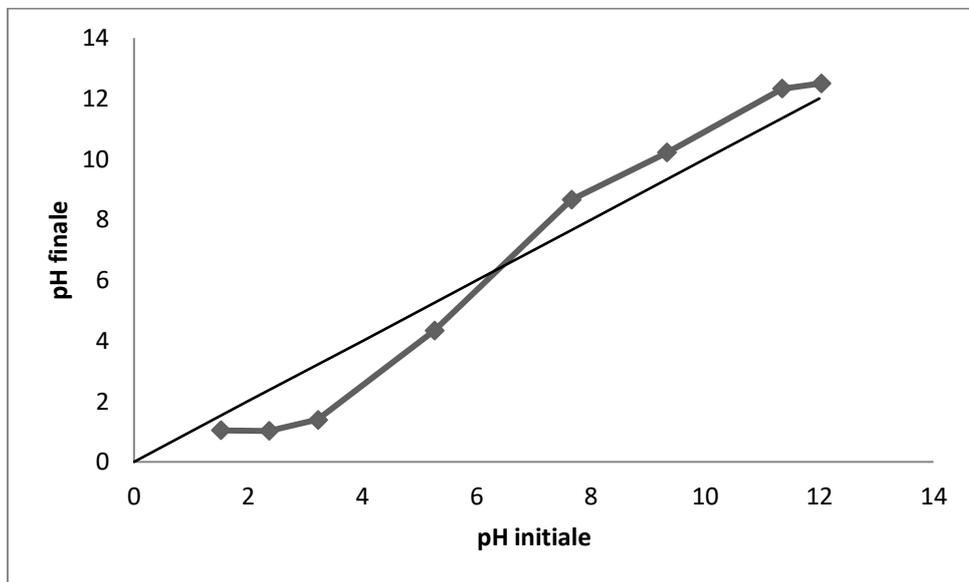
A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH<sub>pcz</sub> (pH < pH<sub>pcz</sub>), la surface de l'adsorbant étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH<sub>pcz</sub> (pH > pH<sub>pcz</sub>), la surface de l'adsorbant étant chargée négativement. Ces valeurs de pH<sub>pcz</sub> obtenus nous indique si l'adsorption est favorisée ou pas.

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au pH<sub>pcz</sub>, il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur au pH<sub>pcz</sub>, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement [6].

### II.6.1. Protocole expérimental

Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des flacons fermés, le pH est ajusté de 1.5 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium (NaOH 0.1 M) et l'acide chlorhydrique (HCl 0.1 M) concentré ; une masse de 0.15 g de matériau est ensuite ajouté aux solutions de NaCl de différents pH [6].

Après 48 heures d'agitation le pH<sub>final</sub> est mesuré. On trace le pH<sub>final</sub> en fonction du pH<sub>initial</sub>. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH (final) = pH (initial) est le pH<sub>pcz</sub> du matériau. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure II.7.



**Figure II.7 :** trace du  $\text{pH}_{\text{final}}$  en fonction du  $\text{pH}_{\text{initial}}$

# **Chapitre III**

## **Résultat et Discussion**

## **INTRODUCTION**

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats de la valorisation du déchet vert utilisé dans ce travail, comme adsorbant sur le colorant Bleu de méthylène (BM) et l'Orange II (AO7) choisis comme cible par leur caractère dangereux évident. Les effets de divers facteurs ont été étudiés tels que le temps d'équilibre, le dosage de l'adsorbant, la température, le pH ainsi que le type d'isotherme et l'ordre de cinétique ont également été discutés.

### **III.1 Méthodologie expérimentale**

#### **III.1.1 Préparation des solutions et calcul des paramètres d'étude**

Tous les réactifs utilisés sont de qualité analytique de la marque Merck (Allemagne). Les solutions du colorants BM et AO7 ont été préparées par la dissolution de la quantité appropriée du colorant dans l'eau distillée. Ceci est suivi par une agitation magnétique dans une atmosphère obscure.

Les paramètres d'étude utilisés par la suite sont le pourcentage de décoloration présenté dans le chapitre précédant et les quantités adsorbées qui sont calculées en utilisant l'équation (III.1):

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \dots\dots\dots(\text{Eq III.1})$$

Q : quantités en matière adsorbées,  $C_0, C_t$  : la concentration de la solution aux instants 0 et t, respectivement (avant est après traitement), V est le volume de la cellule batch et m la masse du matériau utilisé [1].

## III.2 Résultat et discussion

### III.2.1 Détermination Du Temps D'équilibre

Pour déterminer les temps d'équilibre, des volumes de 25 ml prélevés de la solution de concentration choisie (100 mg/l) pour le bleu de méthylène (BM) et l'orange II (AO7) ont été mélangé avec des masses de 0.5 g du matériau DT à une température ambiante constante (25 c<sup>0</sup>). L'ensemble est agité mécaniquement (agitateurs mécaniques WISESTIR HS-30D) à des temps de traitement de 5 minutes à 120 minutes. La séparation est effectuée par la centrifugation (Centrifugeuse de type CENTURION SCIENTIFIC- LTD), à 600 rpm pendant 5 minutes. Les absorbances finales ont été déterminées par le spectrophotomètre UV-VIS (OPTIZEN 2120). Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur les figures III.1 et III.2.

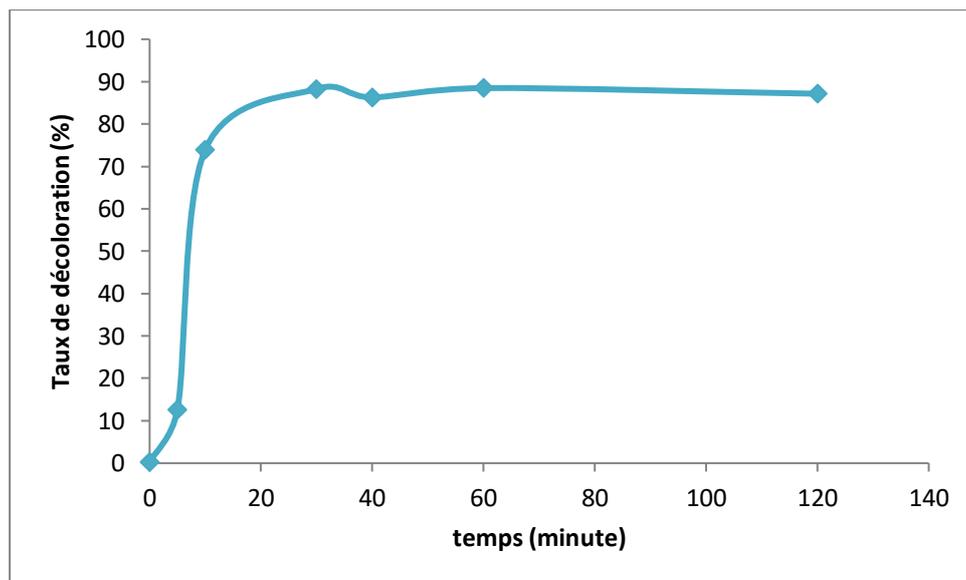
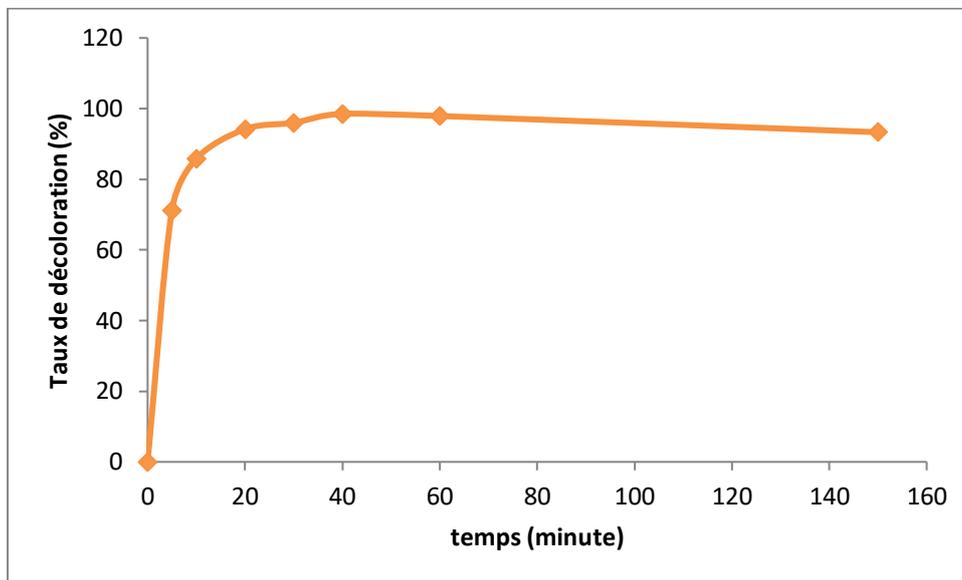


Figure III.1 : Effet du temps sur l'adsorption du BM



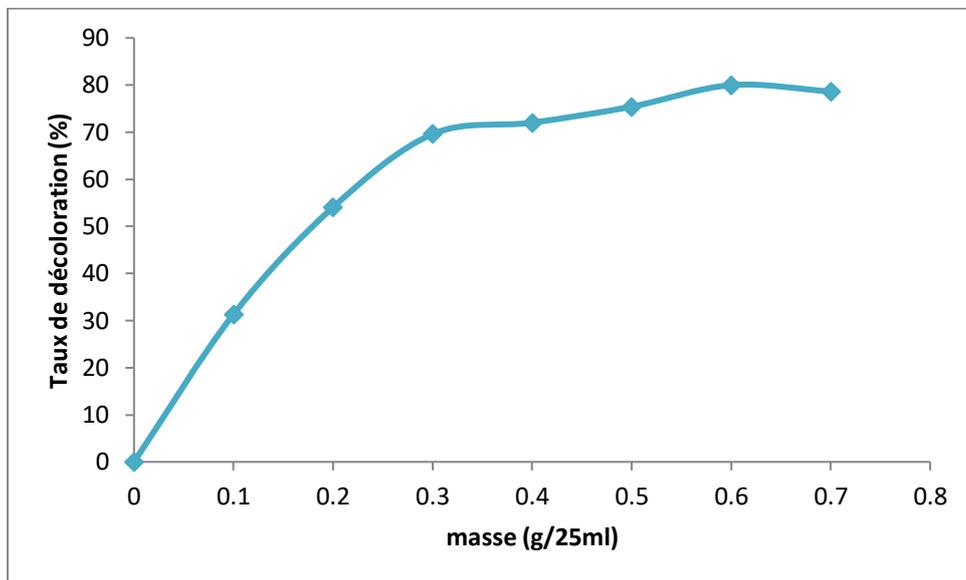
**Figure III.2 :** Effet du temps sur l'adsorption de AO7

On constate d'après les figures que le taux de décoloration augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation à partir de 30 et 25 minute pour le BM et l'AO7 respectivement où ce pourcentage ne change plus et il reste presque constant. Ces temps supposés suffisants pour l'équilibre des deux systèmes adsorbant/adsorbat (DT+BM, DT+AO7). Cela peut être expliqué par l'occupation progressive des sites d'adsorption jusqu'à la saturation à la surface du matériau [2].

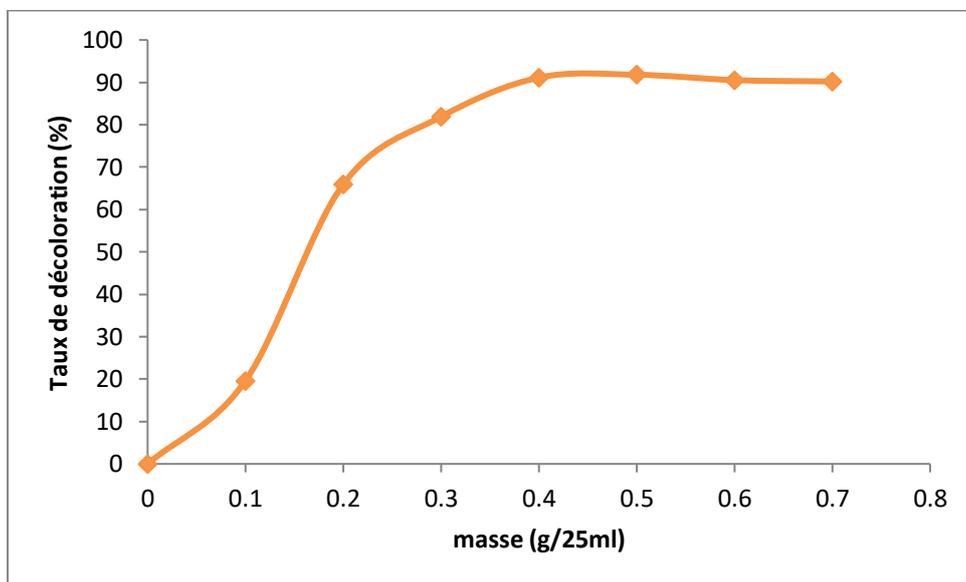
Les taux d'élimination obtenus sont de l'ordre 90% et 98% pour le BM et l'AO7 respectivement.

### III.3.2 Etude de la dose

Pour étudier l'influence de la dose du matériau adsorbant sur la capacité d'adsorption des deux colorants, nous avons suivie le même protocole que l'étude du temps d'équilibre. Une série de béchers qui contient des solutions de 25 ml de concentration connue de BM et AO7 (100 mg/l) mélangés avec des masses de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 jusqu'a 0.7g d'adsorbant. L'ensemble est agité pendant le temps de contact déterminé précédemment. L'échantillon prélevé a été filtré et analysé par spectrophotomètre. Les résultats sont représentés graphiquement dans les figures III.3 et III.4.



**Figure III.3:** Effet de la dose sur l'adsorption du BM



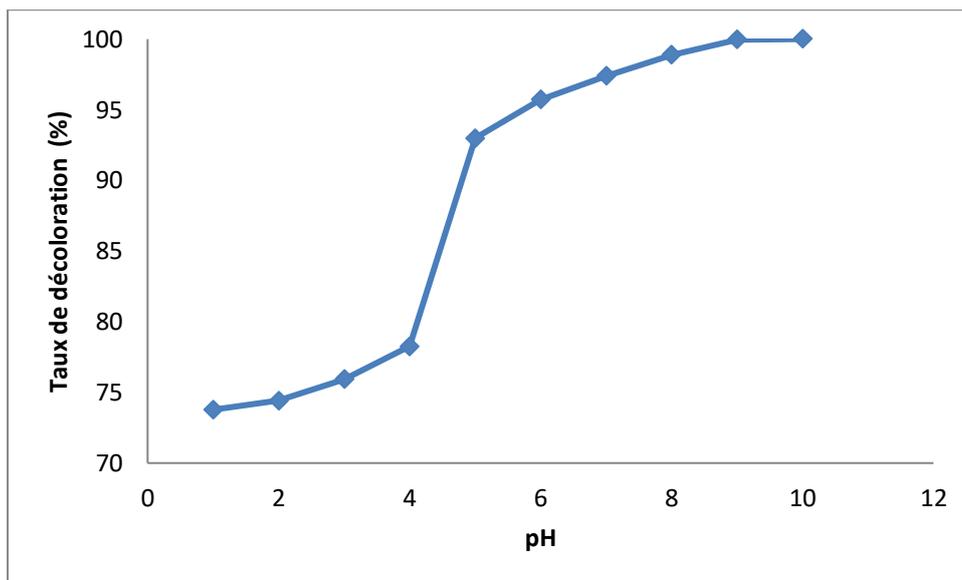
**Figure III.4 :** Etude de l' effet de la dose sur l'adsorption de l'AO7

On constate que plus la dose de l'adsorbant augmente, plus l'élimination du colorant est prononcée. Ceci nous montre que la dose optimale pour une bonne adsorption est de 20 et 18 g/l pour l'adsorption du BM et l'AO7 respectivement.

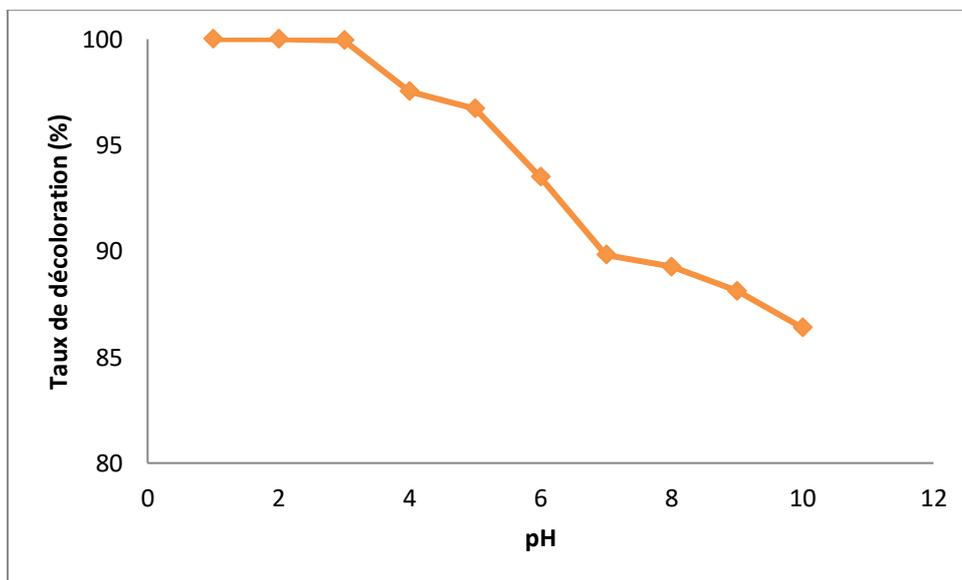
Cette amélioration des rendements peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Bien que les sites d'adsorption sont disponibles et ils continuent à augmenter par l'augmentation de la masse d'adsorbant, la fixation des molécules sur les pores continue aussi et elle se stabilise au tour d'une concentration proche du zéro [3,4].

### III.3.3 Effet de pH

Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [5,6,7]. Pour l'étude de l'influence de ce paramètre clé, Les expériences ont été effectuées dans des solutions avec différents pH sur une plage de 1 jusqu'au 12, le pH a été ajusté par addition d'une solution aqueuse diluée de HCl et de NaOH (0,10 M) et mesuré à l'aide d'un pH-mètre METELAB PHM 210. Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par spectrophotomètre. Les résultats de la variation du taux d'adsorption du BM et AO7 en fonction du pH sont représenté graphiquement dans les figures III.5 et III.6



**Figure III.5 :** Effet de pH de la solution sur la fixation du BM



**Figure III.6 :** Effet du pH de la solution sur la fixation de l'AO7

Pour expliquer l'influence du pH sur le mécanisme d'adsorption, il serait donc plus judicieux de déterminer le point de charge nulle PZC de l'adsorbant. L'adsorption des cations est

favorisé à  $\text{pH} > \text{PZC}$  est l'adsorption des anions est favorisé à  $\text{pH} < \text{PZC}$ . Pour l'adsorbant utilisé dans cette étude la valeur de PZC est de 6.30 coïncide avec la valeur initiale du pH neutre. Dans ces conditions, l'adsorption du colorant anionique AO7 est soutenue par un environnement acide inférieur à PCZ et le contraire pour le colorant cationique BM supérieur au PCZ [8]. Et ce raisonnement est confirmé par les figures III.5 et III.6.

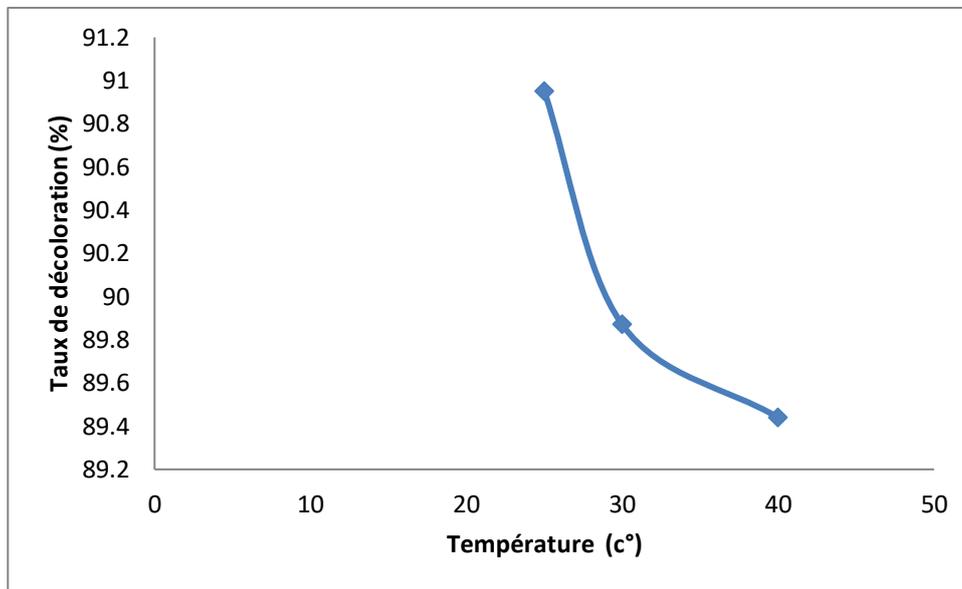
Plus clairement sur la base du PZC. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions de colorant, menant à une adsorption plus élevée pour l'AO7. A un pH supérieur au PZC, la surface devient négative donc il y a une répulsion entre les ions  $\text{OH}^-$  dans la solution et la charge négative du support diminuant ainsi l'adsorption de l'AO7 [8,9].

C'est le cas contraire pour le bleu de méthylène car le colorant BM est chargée positivement (cationique), à pH du soluté inférieur au PZC il y a répulsion ; donc une diminution de la capacité d'adsorption. Par contre à pH supérieur au PZC, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption [10].

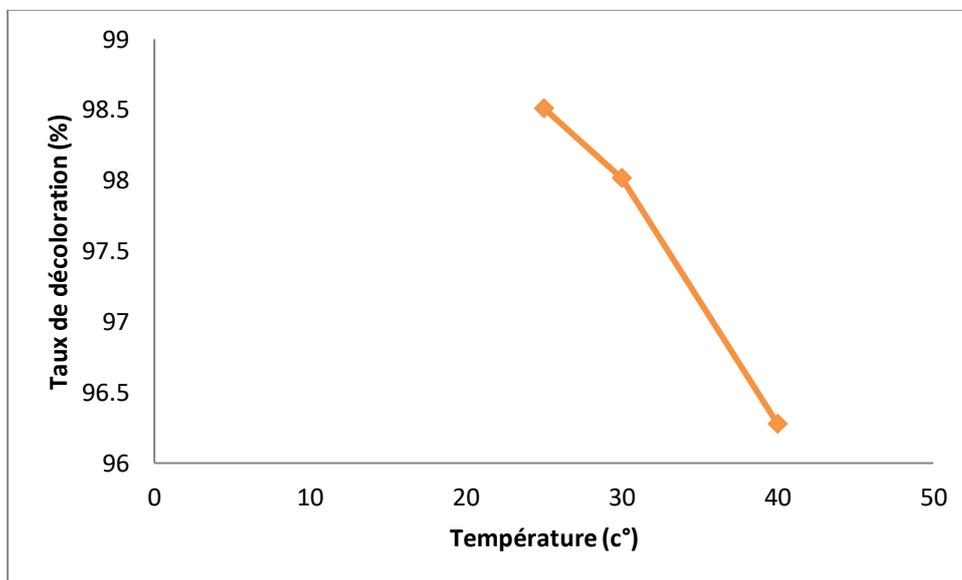
### **III.3.4 Etude De L'influence De La Température Sur Le Processus D'adsorption**

Une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées [11,12,13,14]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption. Des flacons contenant 25 ml de solution de concentration connue du BM et de l'AO7 aux quelles nous avons ajouté la masse optimale du DT. L'ensemble est placé dans un bain marie à l'aide d'un thermostat réglé successivement la température de 30 °C et 40 °C. Les résultats de ces mesures sont représenté sur les figures III.7 et III.8



**Figure III.7:** Effet de la température sur l'adsorption du BM.



**Figure III.8:** Effet de la température sur l'adsorption de l'AO7.

D'après les figures on assiste à une diminution de l'adsorption par l'augmentation de la température. Ce qui confirme l'hypothèse suivante, l'adsorption est exothermique qui produit un dégagement de chaleur, l'augmentation de la température conduit à un échauffement du solide cela influence directement sur l'adsorption qui se traduit à une réduction des quantités adsorbées. Pour confirmer cette hypothèse et connaître les informations sur la quantité d'énergie mise en jeu on calculera les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , et  $\Delta S^\circ$ ) liés au processus d'adsorption en déterminant le coefficient de distribution  $K_L$ .

Le coefficient de distribution  $K_L$  caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorption, peut se traduire par l'expression (III.2) [15] :

$$K_L = [(C_i - C_e) / C_e] V / m \quad (\text{cm}^3/\text{g}) \dots \dots \dots (\text{Eq III.2})$$

$C_i$  : concentration initiale de soluté (mg/L).

$C_e$  : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L).

$m$  : masse de l'adsorbant (g).

$V$  : Volume de la solution ( $\text{cm}^3$ ).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température, sont déterminés à partir des relations entre eux et le coefficient de distribution [16, 17].

La relation thermodynamique de l'équation (III.3) associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Vant'Hoff (Eq III.4) permettra de déterminer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation (III.5)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \dots \dots \dots (\text{Eq III.3})$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad \dots \dots \dots (\text{Eq III.4})$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad \dots \dots \dots (\text{Eq III.5})$$

Où

$\Delta S^0$  et  $\Delta H^0$  : entropie et enthalpie d'adsorption;

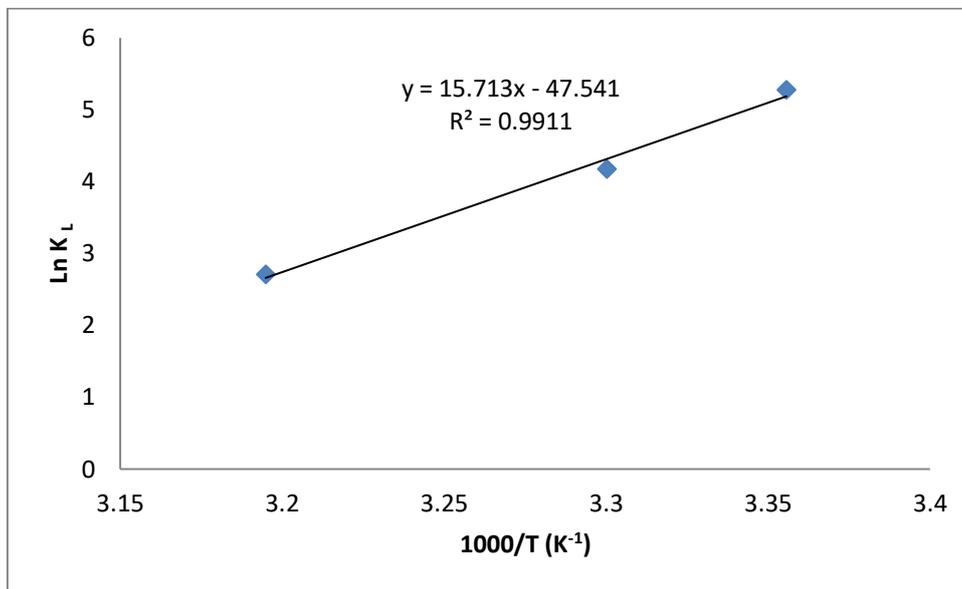
$\Delta G^0$  : enthalpie libre ou énergie de Gibbs d'adsorption;

$R$  : constante des gaz parfaits;

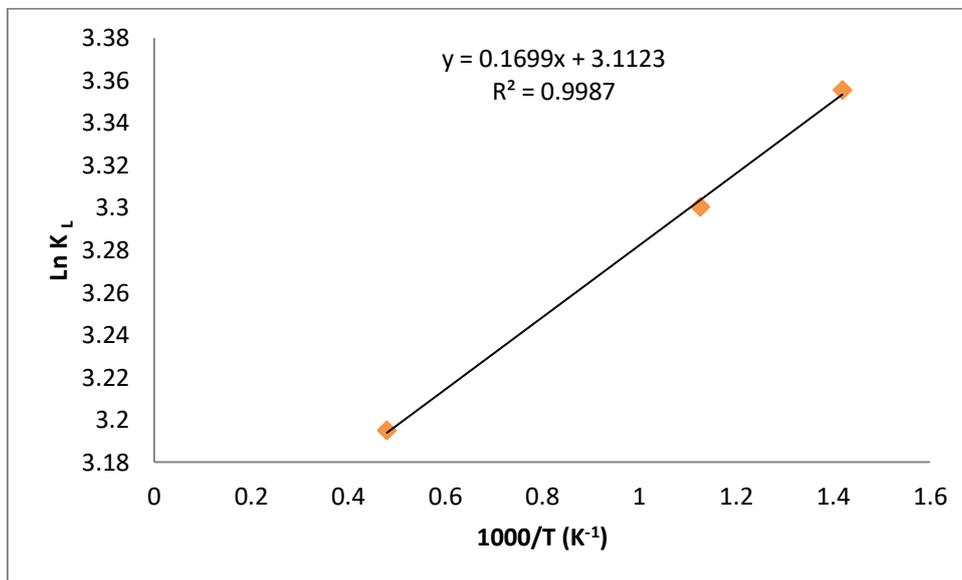
$T$  : température absolue de l'isotherme en Kelvin (K);

$K_L$  : coefficient de distribution.

Le tracé des droites  $\ln K_L = f(1000/T)$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta S^0$  et  $\Delta H^0$  à partir de l'ordonnée et de la pente. Les résultats sont exprimés dans les figures III.9 et III.10 et les paramètres thermodynamiques ainsi estimés sont regroupés dans le tableau III.1 et III.2 .



**Figure III.9:** Evolution de  $\text{Ln } K_L$  en fonction de  $1000/T$  pour l'adsorption du BM.



**Figure III.10:** Evolution de  $\text{Ln } K_L$  en fonction de  $1000/T$  pour l'adsorption de l'AO7.

**Table III.1 :** Paramètres thermodynamique de l'adsorption du BM.

$\Delta G(\text{KJ/mol})$			$\Delta H(\text{KJ/mol})$	$\Delta S$ (KJ/mol K)
T=333K	T=343 K	T=353K		
-11.81	-9.24	-5.71	-0.1306	0.395

**Tableau III.2:** Paramètres thermodynamique d'adsorption de l'AO7.

$\Delta G(\text{KJ/mol})$		

T=333K	T=343K	T=353k	$\Delta H(\text{KJ/mol})$	$\Delta S (\text{KJ/mol K})$
-3.51	-2.83	-1.24	-0.0014	0.025

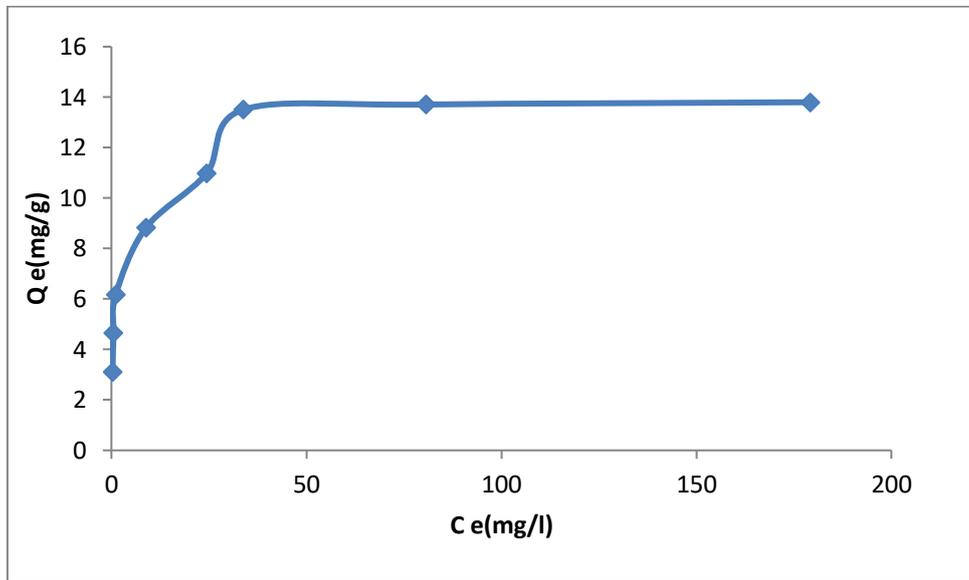
On peut déduire de ces deux tableaux que : Le processus d'adsorption sur notre matériau pourra être spontanée ( $\Delta G < 0$ ) [18, 19]. La valeur négative de  $\Delta H$  qui est le critère le plus important durant l'adsorption, montre que la réaction est exothermique [20, 21]. Ce qui explique la diminution du taux d'adsorption par l'augmentation de la température, et la valeur de la chaleur d'adsorption obtenue pour notre matériau confirme bien que l'interaction avec les deux colorants est de nature physique ( $\Delta H < 50 \text{ KJ/mol}$ ) [22, 23]. Avec une valeur d'entropie trop faible, nous informons que les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption [24].

On remarque aussi que  $\Delta G^\circ$  augmente avec l'augmentation de la température de la solution : on déduit qu'aux hautes températures le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que, pour les basses températures (25°C), un minimum d'énergie est ainsi nécessaire pour avoir une grande capacité d'adsorption [25, 26].

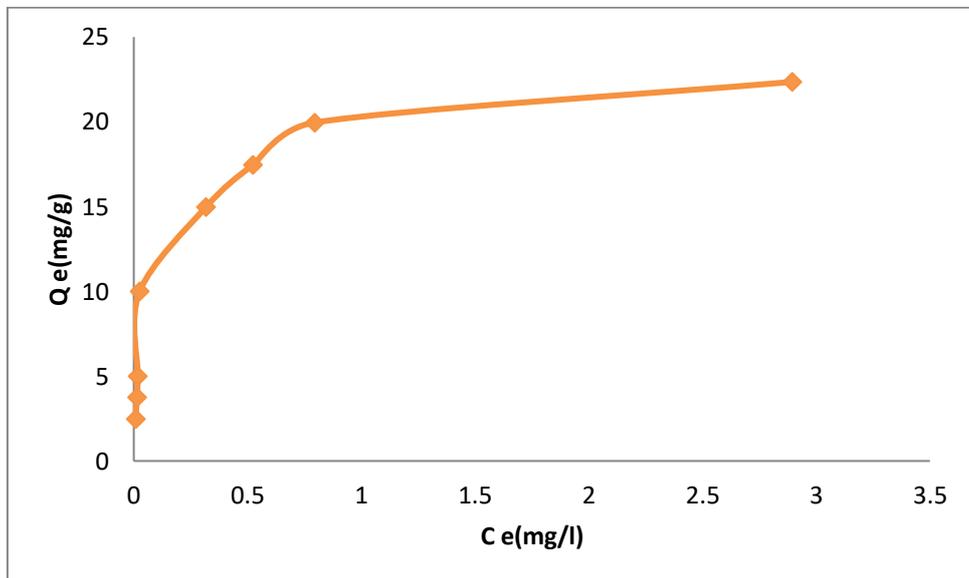
### III.9 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Les plus courants sont les modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et plus répandus.

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$ , avec  $Q_e$  étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et  $C_e$  : la concentration à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption des colorants BM et AO7 sur le matériau DT sont représentés graphiquement sur la figure III.11 et III.12.

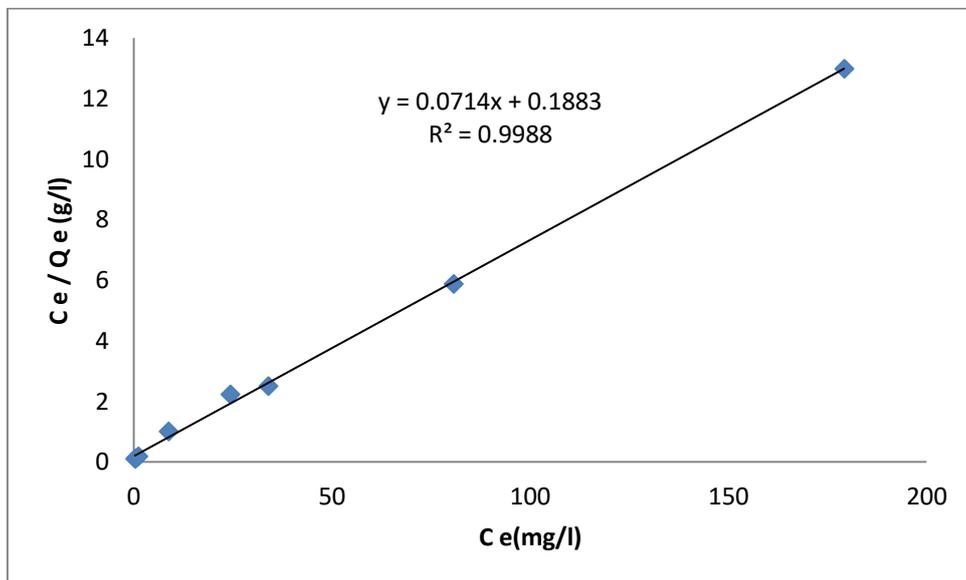


**Figure III.11 :** Isotherme d'adsorption du BM.

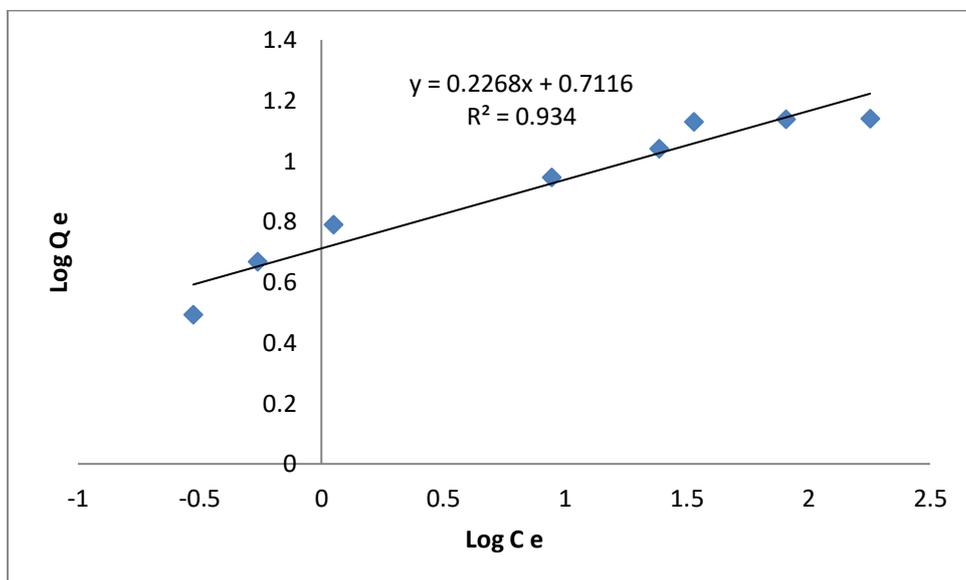


**Figure III.12:** Isotherme d'adsorption de l'AO7.

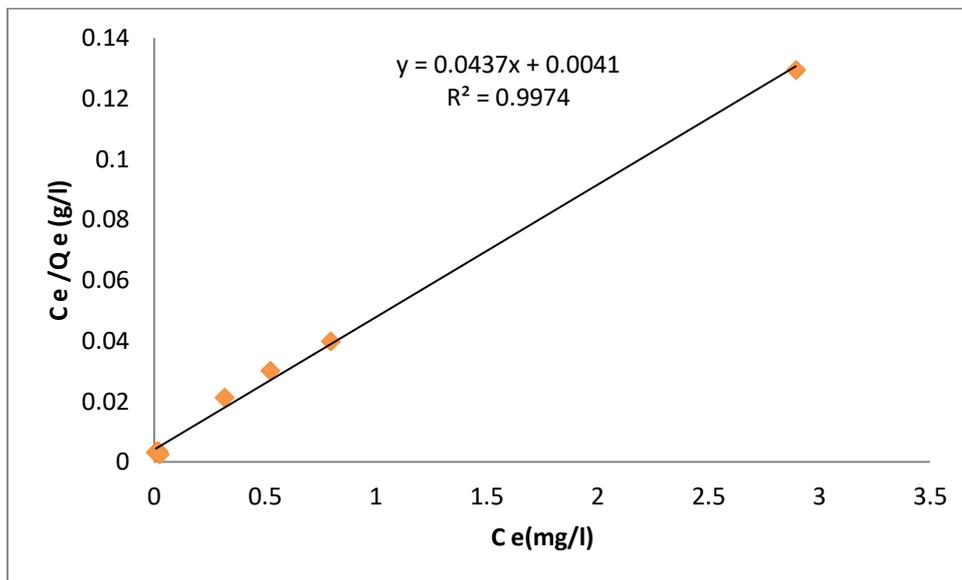
On constate que la quantité de colorant adsorbée augmente avec la concentration du colorant pour atteindre un niveau de saturation. Suite à la forme de la courbe ( $Q_e=f(C_e)$ ) qui indique que l'isotherme dans notre cas est de type I, on peut déduire que le modèle linéaire de Freundlich ou celle de Langmuir nous permet de trouver les principaux paramètres caractérisant notre système.



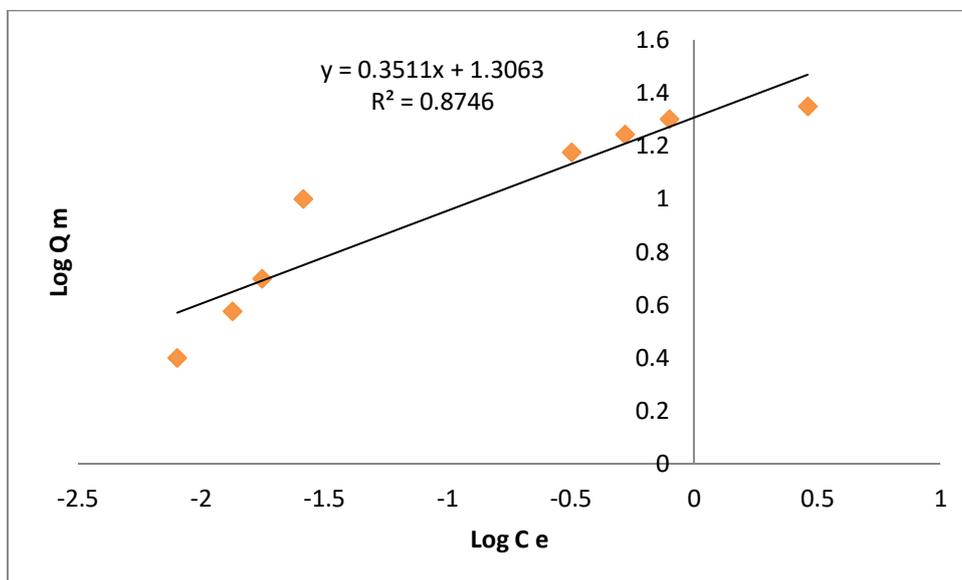
**Figure III.13:** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM.



**Figure III.14:** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM.



**Figure III.15:** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'AO7.



**Figure III.16:** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'AO7.

La linéarité des droites de la figure III.13 et III.15 avec un coefficient de régression  $R^2 > 0.99$  montre que tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption  $b$  ainsi que la constante  $K$ .

**Tableau III.3 :** Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du BM

Equation de Freundlich	n	K	$R^2$
$Y=0,226x+0,711$	4.42	2.03	0,93

**Tableau III.4 :** Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du BM.

Equation de Langmuir	b (mg/g)	K (L/mg)	R <sup>2</sup>
Y=0,071x+0,188	14.08	0,37	0,99

**Tableau III.5 :** Paramètres de Freundlich pour l'adsorption de l'AO7.

Equation de Freundlich	n	K	R <sup>2</sup>
Y=0.351x+1,306	2.85	3.69	0,87

**Tableau III.6:** Paramètres de Langmuir pour l'adsorption de l'AO7.

Equation de Langmuir	b (mg/g)	K (L/mg)	R <sup>2</sup>
Y=0,043x+0,004	23.25	10.75	0,99

Les tableaux III.4 et III.6 donnent les valeurs de la capacité maximale d'adsorption du BM et de l'AO7 obtenu par notre adsorbant utilisé dans cette étude. Une valeur de 14.08 et 23.25 mg de colorant par gramme de matériau pour le BM et AO7 respectivement ont été trouvés ce qui est encourageant et stimulant pour l'amélioration de la capacité globale d'adsorption.

Les tableaux III.3 et III.4 montrent également que la valeur de n de l'isotherme de Freundlich est supérieure à 1 pour l'adsorption de deux colorants ce qui indique que l'adsorption sur la surface du matériau est un processus physique. Une caractéristique de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation et définie par l'équation (III.6) [27]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \dots \dots \dots \text{(Eq III 6)}$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale de l'adsorbât ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) et  $K_L$  est la constante de Langmuir ( $\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

Si la valeur de :

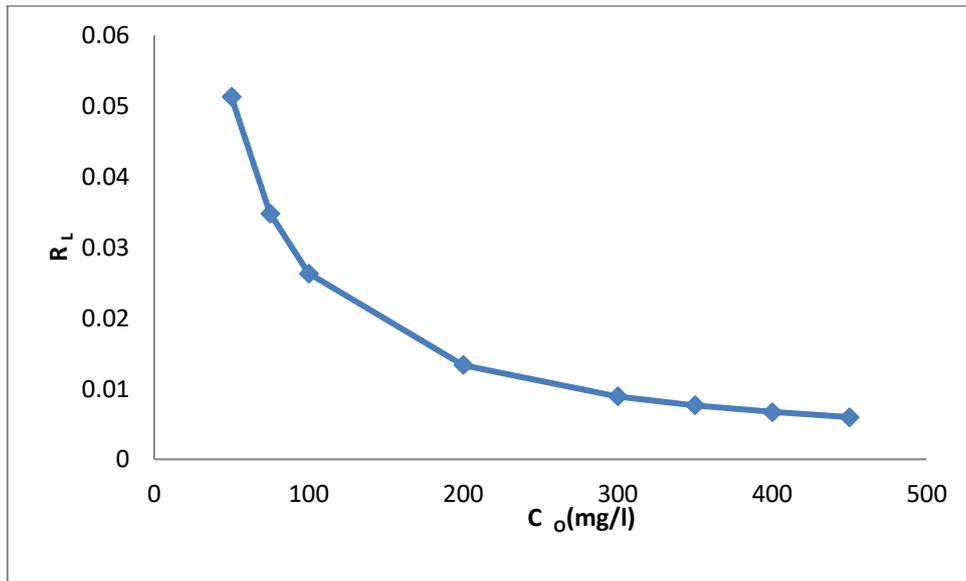
$R_L > 1$  : L'adsorption est défavorable;

$R_L = 1$  : l'adsorption est dite linéaire;

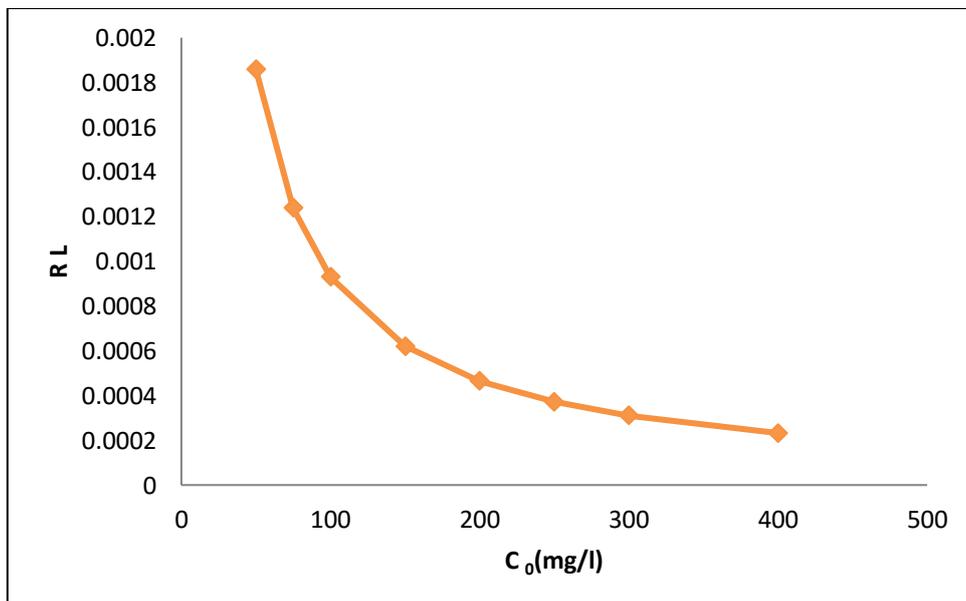
$0 < R_L < 1$  : l'adsorption est dite favorable;

$R_L = 0$  : l'adsorption est irréversible [28].

Dans ce cas d'après les figures III.17 et III.18 les valeurs de  $R_L$  sont toutes comprises entre 0 et 1, ce qui révèle une adsorption favorable. [29].



**Figure III.17 :** Les valeurs de  $R_L$  de l'adsorption du bleu de méthylène par DT.



**Figure III.18 :** Les valeurs de  $R_L$  de l'adsorption de l'Orange II par DT.

### III.10 Cinétique d'adsorption

Les deux modèles cinétiques ont été utilisés afin d'étudier le processus d'adsorption de BM et AO7 :

- ✓ Le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren après intégration donne par L'équation (III.7) [30]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \dots\dots\dots \text{(Eq III.7)}$$

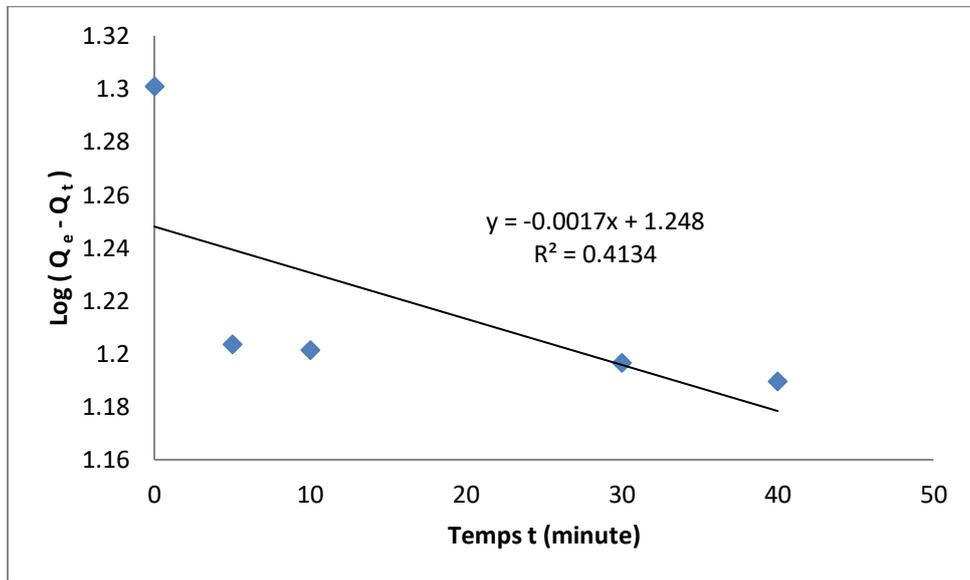
- ✓ Le pseudo-deuxième ordre après intégration par l'équation (III.8) donnée [31]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \dots\dots\dots \text{(Eq III.8)}$$

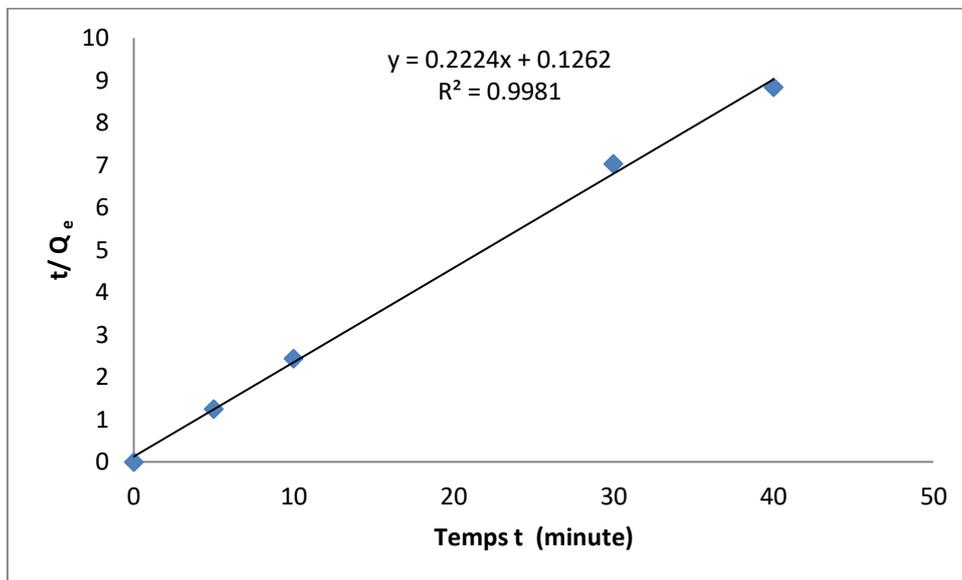
Avec:

- $q_e$ : quantité du colorant adsorbé à le temps d'équilibre (mg/g);
- $q_t$ : quantité du colorant adsorbé en temps t (mg/g);
- $k_1$ : constante de la vitesse du pseudo premier ordre;
- $k_2$ : constante de la vitesse du pseudo deuxième ordre (g/ (mg.min));
- $h = k_2 q_e$ : la constante de vitesse initiale (mg/g.min).

Pour connaître l'ordre de la réaction d'adsorption du colorant sur notre matériau, nous avons suivi le mode opératoire suivant: dans une série de béchers, on introduit successivement 25 ml de la solution de colorant de concentration connue (100 mg/l) aux quelles on ajoute la dose optimale du matériau. Le mélange est agité pendant des intervalles de temps inferieur au temps d'équilibre. Le filtrat est centrifugé ensuit analysé par spectrophotométrie. Les résultats de cette étude sont représentés graphiquement sur les figures III.19, III.20, III.21 et III.22.



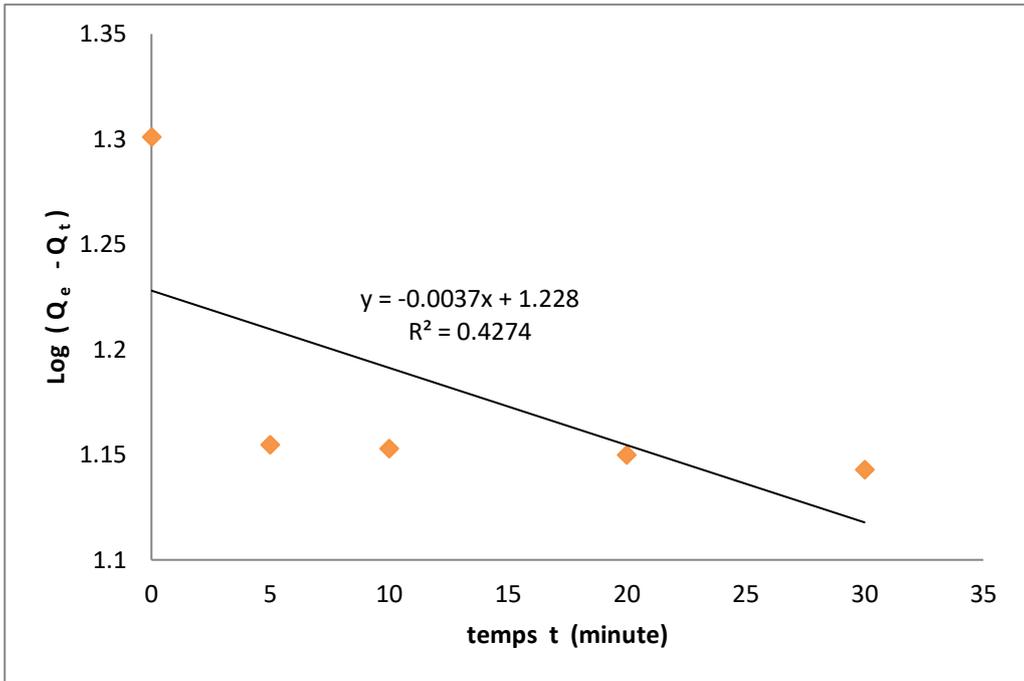
**Figure III.19** : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du BM pseudo 1<sup>er</sup> ordre



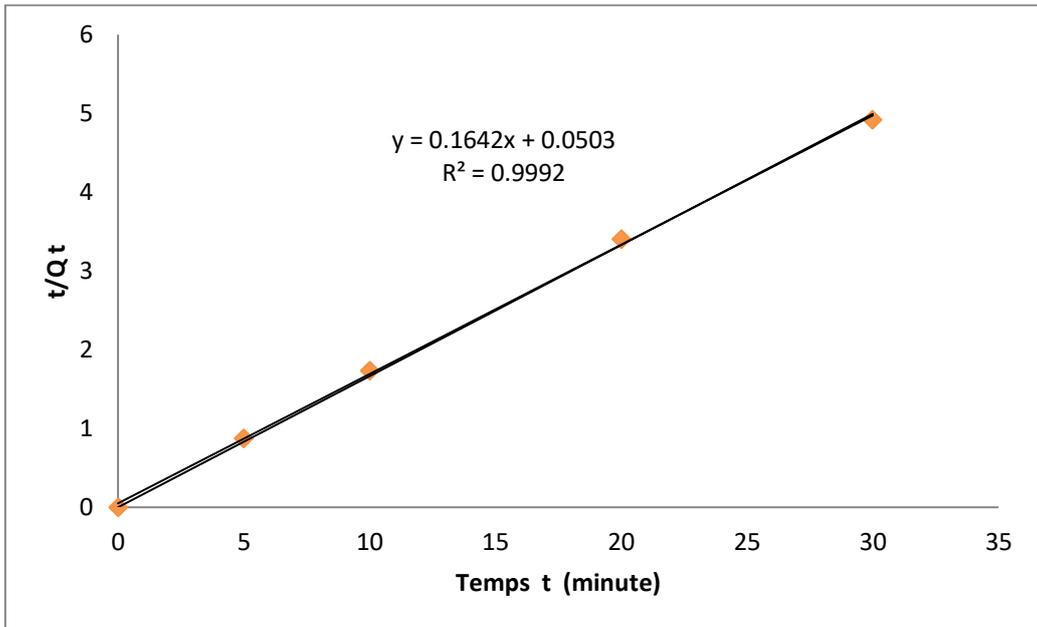
**Figure III.20 :** Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du BM pseudo 2<sup>ème</sup> ordre

**Tableau III.7:** Résultats de la cinétique d'adsorption du BM.

Système		
C <sub>0</sub> (mg/L)		100
Q <sub>Th</sub> (mg/g)		5
Pseudo premier ordre	Q <sub>Exp</sub> (mg/g)	1.001
	K <sub>1</sub>	0.001
	R <sup>2</sup>	0.413
Pseudo second ordre deuxième ordre	Q <sub>Exp</sub> (mg/g)	4.50
	K <sub>2</sub> (g/mg min)	0.39
	H	1.76
	R <sup>2</sup>	0.99



**Figure III.21:** Cinétique d'adsorption de l'AO7 (pseudo 1<sup>er</sup> ordre).



**Figure III.22 :** Cinétique d'adsorption de l'AO7 (pseudo 2<sup>ème</sup> ordre).

**Tableau III.8:** Résultats de la cinétique d'adsorption de l'AO7.

Système		
C <sub>0</sub> (mg/L)		100
Q <sub>Th</sub> (mg/g)		7.14
Pseudo premier ordre	Q <sub>Exp</sub> (mg/g)	3.37
	K <sub>1</sub>	0.002
	R <sup>2</sup>	0.38
Pseudo second ordre deuxième ordre	Q <sub>Exp</sub> (mg/g)	6.09
	K <sub>2</sub> (g/mg min)	0.53
	H	3.27
	R <sup>2</sup>	0.99

D'après ces résultats nous remarquerons que l'adsorption du BM et AO7 par ce matériau suit parfaitement la cinétique du pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation > 0,99 et une capacité d'adsorption expérimentale presque égale à la capacité calculée théoriquement. Nos résultats montrent que les concentrations du matériau DT et des colorants sont impliquées dans la phase de détermination de la vitesse d'adsorption.

## CONCLUSION

L'adsorption est la technique idéale pour les traitements des eaux chargées en colorants. Elle est plus intéressante et économique surtout lorsque l'adsorbant est peu coûteux.

L'étude de l'adsorption du Bleu de méthylène (BM) et l'Orange II (AO7) sur le matériau adsorbant DT préparé à base de feuilles de déchet vert traité thermiquement a montré que le taux de décoloration varie en fonction du temps de contact, la concentration de l'adsorbant, pH et la température. Le mécanisme d'adsorption suit la physisorption de Langmuir. La valeur de l'enthalpie libre  $\Delta G$  montre que le processus inverse d'adsorption sur notre matériau pourra être spontané, ainsi que la valeur négative de  $\Delta H$  montre que la réaction est exothermique, et confirme bien que l'interaction de ce matériau avec le colorant est de nature physique avec une valeur d'entropie trop faible.

La présente étude suggère que le matériau peut être utilisé comme adsorbant non conventionnel pour l'élimination du Bleu de méthylène (BM) et l'Orange II (AO7) dans l'eau. Ces colorants peuvent être présents dans un vrai rejet des eaux usées textiles. D'autres méthodes de valorisation sont à l'étude pour augmenter la capacité maximale d'adsorption du matériau DT.

# Conclusion générale

La recherche des matériaux à faible coût est sans doute l'une des préoccupations majeures des scientifiques et des industriels dans les traitement des eaux en général et l'adsorption en particulier. Les études réalisées au cours de ce travail sont dans ce contexte la, car l'objectif été de teste un matériau DT d'origine de déchets vert dans les traitement des eaux polluées par des colorants de l'industrie textile tel que BM et AO7 par adsorption.

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) et de l'orange II (AO7) sur le matériau DT a montré que le taux de décoloration varie en fonction du temps de contact, concentration de l'adsorbant, force du pH et de la température. Le taux de décoloration du colorant augmenté avec l'augmentation du temps de contact et la concentration de l'adsorbant, arrivée à une certaine valeur, l'évolution du taux de décoloration rentre dans la phase stationnaire, par contre pour la température les taux de décoloration diminue par l'augmentation de cette dernière. Pour la force du pH, l'étude de son l'influence est basé sur la charge superficielle de l'adsorbant et son PZC avec une valeur de 6.30 qui coïncide a peut pré avec la valeur initiale du pH neutre, l'adsorption du colorant anionique AO7 est soutenue par un intervalle acide inférieur a PCZ et le contraire pour le colorant cationique BM supérieur au PCZ.

Les conditions optimales pour assurer une bonne adsorption sont : - un temps d'équilibre de 30 min et 25 min et une concentration d'adsorbant de 20 g/l et 18g/l pour l'adsorption du BM et de l'AO7 respectivement avec une température ambiante ; ces conditions optimales donnent un taux de décoloration dans un intervalle de 85 à 90% pour BM et de 90% à 100% pour l'AO7.

Un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,99$  indiquant ainsi que l'isotherme d'adsorption des deux colorants suit parfaitement le modèle de Langmuir. Avec la constante  $K_L = 0.37$  ET  $10.75$  et une capacité maximale d'adsorption  $b = 14.08$  et  $23.25 \text{ mg g}^{-1}$  pour l'adsorption du BM et de l'AO7 respectivement. On peut dire que le matériau DT présente une moyenné capacité d'adsorption, si on le compare avec d'outre résultats, bien que les travaux d'adsorption des autres auteurs donnent de meilleurs résultats notre matériau reste plus intéressant par le cout de sa synthèse.

En ce qui concerne le modèle cinétique applique c'est bien le deuxième modèle du pseudo ordre 2 car la valeur de coefficient de corrélations  $R^2$  est proche de l'unité pour l'adsorption des deux colorants ou la quantité maximale adsorbée est  $q_{\max} = 4.5$  ET  $6.09 \text{ mg g}^{-1}$  et  $k = 0.39$  Et  $0.53 \text{ g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  pour l'adsorption du BM et de l'AO7 respectivement.

En plus la capacité d'adsorption a une concentration initiale de 100 mg/l vienne

confirmer cette hypothèse, puisque la valeur obtenue graphiquement correspond à celle trouvée expérimentalement.

Le processus d'adsorption pourra être spontanée pour l'adsorption des deux colorants . La valeur négative de  $\Delta H$  montre que la réaction est exothermique ce qui explique la diminution du taux d'adsorption par l'augmentation de la température, et La valeur de la chaleur d'adsorption des deux colorants obtenue pour nos trois matériaux confirme bien que l'interaction avec le colorant est de nature physique: ( $\Delta H < 50$  KJ/mol). Avec une valeur d'entropie trop faible.

Notre travail consiste à modifier un déchet vert encombrant en matériau adsorbant pour l'appliquer dans la dépollution des eaux usées et cette modification est presque gratuite, Donc une valorisation d' un déchet ;d'un coté ; et l'utilisation dans le traitement des eaux d'un autre coté ; sans dépenser d' argent ce qui fait un double bénéfice environnemental.

nn