

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de chimie
Filière : chimie appliqué

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en chimie
Option : Chimie appliquée

THEME :
Etude de l'élimination du vert de malachite et le rouge Congo par des
adsorbants issu des déchets ménagers.

Etudiantes :

- Messaliti Fatima Zohra
- Mekhanfar Aicha

Soutenu le **25/06/2019** devant le jury composé de:

Présidente: S.Bourahla MAA Université de Mostaganem

Examineur: A.Kadi MAA Université de Mostaganem

Encadrante : Mme N.Messaoudi MAA Université de Mostaganem

Remerciements

Avant tout, on tient à remercier notre dieu,

Notre créateur pour le courage et la patience qu'il nous donné

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie, Faculté des Sciences exactes et d'Informatique et au laboratoire **STEVA** de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Madame **N.Messaoudi** qui nous a encadrés et orientés, nous le remercions pour tous ses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches, grâce à son esprit critique et son soutien tout au long de la réalisation de ce modeste travail.

Nous remercions également le responsable du Laboratoire Pr.F.abdelmalek ; Pr A.Addou et F.hamel pour nous avoir accordés l'accès au laboratoire et l'effort consenti pour mettre à nous disposition le matériel nécessaire à la réalisation de ce travail ;

Nous adressons nos remerciements au Mr.A.Belhain pour son aide et ses conseils.

Nosreconnaissance s'adresse également au Pr.A.Belouatak et son équipe responsable du laboratoire de Structure Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M)

Grand merci aux membres du laboratoire de Faculté des Sciences exactes et d'Informatiquepour leurs soutiens et leurs encouragements.

Je tiens à remercier tous le personnel du laboratoire, ainsi que les techniciens T.Rahmani, Hmida

Un gros merci à tous nos collègues de master II chimie appliqué.

Nous tient à remercier tous ceux qui nous ont apporté aide et conseils pendant notre travail.

Dédicace

Je dédie ce travail à tous ceux qui sont chère pour moi

*A mes parents pour leurs force et leurs passion qu'ils
m'ont transmises*

*A mes frères ,Mohamed ,yassine,Adda alhaj et
Nesradin,Touati*

A mes sœurs Zahira ,Alia,Sabria, hadria,Maroua

Toute ma famille

*Tout ceux qui m'ont aidé de près ou de loin
dans ma formation.*

A tous mes amis

*En fin, je remercie mon binôme Fatima Zohra qui a
Contribué à la réalisation de ce modeste travail.*

Aicha

Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe de respect et de reconnaissance à :

Ma chère mère

Mon père

A mes frères Youcef et Habib.

A toute ma famille.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans ma formation.

A tous mes amis Fatima Zohra, Hakima, Nadjat et Zahira.

En fin, je remercie mon binôme Aicha qui a Contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Fatima Zohra

Liste des abréviations et symboles

Q_e : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

Q_t : Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g).

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

C_o : Concentration initiale de l'adsorbat en (mg/l).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

V : Volume de l'adsorbat (ml).

m : masse du solide (l'adsorbat) en (g).

b : constante correspondant à l'énergie d'adsorption.

R_L : Le facteur de séparation.

K_f : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich.

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

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ($\text{g/mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

t : Temps de contact (min).

K_d : Coefficient de distribution (l/g).

ΔG° : Energie libre (KJ/mol).

ΔH° : Enthalpie (KJ/mol).

ΔS° : Entropie (J/mol.K).

R : Constante de gaz parfaits (J/mol.K) .

T : Température (Kelvin).

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier.

VM : Le vert de malachite.

RC : Le Rouge Congo.

Bio1 : Le premier biosorbant.

Bio2 : Le deuxième biosorbant.

Liste des tableaux

Chapitre I

Généralité sur l'adsorption

Tableau I.1. Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	03
Tableau I.2. l'effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption.....	07

Chapitre II

Généralité sur les colorants.

Tableau II.1. Principaux groupes de chromophores et autochromes, classés par intensité croissante.....	12
---	----

Chapitre III

Matériels et méthodes

Tableau III.1. Quelques propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.....	19
--	----

Chapitre IV

Résultats et discussions

Tableau IV.1. Valeurs du pH (initial) et pH (final) pour matériau Bio1 et Bio2.....	25
Tableau IV.2. Caractérisations des deux matériaux Bio1 et Bio2.....	26
Tableau IV.3. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du vert de malachite ($\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$) et rouge Congo ($\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$).....	28
Tableau IV.4. Valeurs des paramètres cinétiques d'ordre 1 et 2 de l'élimination de colorant le Vert de Malachite par les deux biosorbants.....	31
Tableau IV.5. Paramètres des isothermes de sorption de vert de malachite selon les modèles de Freundlich et Langmuir.....	35
Tableau IV.6. Paramètres thermodynamiques de l'élimination du VM sur Bio1 et Bio2.....	36
Tableau IV.7. Valeurs des paramètres cinétiques d'ordre 1 et 2 de l'élimination de colorant le rouge Congo par les deux biosorbants.....	39
Tableau IV.8. Paramètres des isothermes de sorption du RC selon les modèles de Langmuir et Freundlich.....	42
Tableau IV.9. Paramètres thermodynamiques de l'élimination du RC par Bio1 et Bio2.....	44

Liste des figures

Chapitre I

Généralité sur l'adsorption

Figure I.1. Le mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau microporeux.....	02
Figure I.2. Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	05
Figure I.3. Modèle d'adsorption de Langmuir.....	07
Figure I.4. Modèle d'adsorption de multicouche.....	08

Chapitre II

Généralité sur les colorants

Figure II.1. Squelette azoïque.....	13
Figure II.2. Squelette anthraquinonique.....	13
Figure II.3. Squelette indigoïde.....	14
Figure II.4. Squelette phtalocyanine.....	14
Figure II.5. Squelette triphénylméthanes.....	15
Figure II.6. Squelette nitrés.....	15
Figure II.7. Squelette anionique.....	16

Chapitre III

Matériels et méthodes

Figure III.1. Structure moléculaire du Vert de Malachite.....	20
Figure III.2. Structure moléculaire du Rouge Congo.....	20
Figure III.3. Schéma du trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre.....	20

Chapitre IV

Résultats et discussions

Figure IV.1. Représentation du pH _{Hpcz} (a) Bio1 et (b) Bio2.....	25
Figure IV.2. Spectre IR de Bio1 (a) et Bio2 (b) avant et après adsorption.....	26
Figure IV.3. Courbes absorbance = f(λ) pour les deux colorants testés : vert de malachite et rouge Congo.....	27
Figure IV.4. Courbes d'étalonnage du Vert de Malachite (a) et rouge Congo (b).....	28
Figure IV.5. Taux d'élimination de VM en fonction de la dose	29
Figure IV.6. L'effet de temps de contact sur l'élimination du colorant vert de malachite.....	30
Figure IV.7. Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-premier ordre	30
Figure IV.8. Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	31
Figure IV.9. Influence du pH sur l'adsorption du VM sur les deux biosorbants.....	32
Figure IV.10. Isothermes d'adsorption du VM par les deux biosorbants.....	33
Figure IV.11. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du vert de malachite.....	34
Figure IV.12. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du vert de malachite.....	34
Figure IV.13. Influence de la température sur l'adsorption du VM.....	35
Figure IV.14. Evolution de lnK _d en fonction de 1000/T pour l'adsorption de VM.....	36
Figure IV.15. Taux d'élimination de RC en fonction de la dose de l'adsorbant.....	37
Figure IV.16. l'effet de temps de contact sur l'élimination du Rouge Congo.....	38
Figure IV.17. Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	38
Figure IV.18. Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	39

Figure IV.19. Influence du pH sur l'adsorption du RC sur les deux biosorbants.....	40
Figure IV.20. Isothermes d'adsorption du RC sur les deux biosorbants.....	41
Figure IV.21. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du RC.....	41
Figure IV.22. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du RC.....	42
Figure IV.23. L'influence de la température sur l'adsorption du RC.....	43
Figure IV.24. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption du RC.....	43

Sommaire

Chapitre I

Généralité sur l'adsorption

I.1. Définition.....	01
I.2. Mécanisme d'adsorption d'un colorant.....	01
I.3. Type d'adsorption.....	02
I.3.1. Adsorption physique (la physisorption).....	02
I.3.2. Adsorption chimique (la chimisorption).....	02
I.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	03
I.5. Adsorbant.....	03
I.5.1. Adsorbants les plus utilisés.....	03
I.6. Isothermes d'adsorption.....	04
I.6.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	05
I.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	06
I.7. Cinétique d'adsorption.....	08
I.7.1. Modèle de pseudo premier ordre :(équation de Lagergren).....	08
I.7.2. Modèle cinétique du second ordre.....	08
I.8. Etude des paramètres thermodynamiques.....	09
I.8.1. Coefficient de distribution.....	09

Chapitre II

Généralité sur les colorants

II.1. Définition.....	11
II.2. Comment est constitué un colorant organique.....	11

II.3.Nature des colorants.....	12
II.3.1. Colorants naturels.....	12
II.3.2. Colorants synthétiques	12
II.4. Classification des colorants.....	12
II.4.1. Classification chimique.....	12
II.4.1.1. Colorant azoïque.....	12
II.4.1.2. Colorant anthraquinonique.....	13
II.4.1.3. Colorant indigoïde.....	13
II.4.1.4. Colorant phtalocyanine.....	14
II.4.1.5. Colorants triphénylméthanes.....	14
II.4.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés.....	15
II.4.2. Classification tinctoriale.....	15
II.4.2.1. Colorants solubles dans l'eau.....	15
II.4.2.2. Colorants insolubles dans l'eau.....	16
II.5. Méthodes de traitement des polluants.....	16

Chapitre III

Matériels et méthodes

18

III.1.Préparation et caractérisation du biosorbant.....	
III.2.Choix des colorants étudiés.....	19
III.3.Dosage par spectrophotométrie.....	20
III.4.Préparation des solutions.....	21
III.5. Etude de l'adsorption des colorants sur Bio1 et Bio2.....	21
III.5.1.Effet de la dose de l'adsorbant.....	22
III.5.2.Détermination du temps d'équilibre.....	22
III.5.3.Influence du pH sur l'adsorption.....	23
III.5.4.Effet de la concentration initiale.....	23
III.5.5.Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption.....	23
III.6.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	23

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1.Le pH de Point de Charge Zéro (pH _{pcz}).....	25
IV.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	26
IV.3.Détermination de λ_{\max}	27
IV.4.Courbes d'étalonnage des solutions.....	27
IV.5.Etude de l'adsorption du vert de malachite sur Bio1 et Bio2.....	29
IV.5.1.Effet de la dose de l'adsorbant.....	29
IV.5.2.Détermination du temps d'équilibre.....	29
IV.5.3.Influence du pH sur l'adsorption.....	32
IV.5.4.Effet de la concentration initiale.....	33
IV.5.5.Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption.....	35
IV.6.Etude de l'adsorption du Rouge Congo (RC) par les deux biosorbants.....	38
IV.6.1.Effet de la dose de l'adsorbant.....	38
IV.6.2. Détermination du temps d'équilibre.....	38
IV.6.3.Influence du pH sur l'adsorption.....	40
IV.6.4.Effet de la concentration initiale.....	41
IV.6.5.Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption.....	43

Résumé

L'adsorption sur des biosorbants est un procédé courant pour éliminer les micropolluants de l'eau. L'objectif de cette étude est la valorisation des déchets naturels issus des déchets ménagers (Bio1 et Bio2) et leurs applications dans l'élimination par adsorption de deux colorants de nature différentes, le vert de malachite (VM) et le rouge Congo (RC) contenus dans l'eau. Pour l'optimisation de l'adsorption, plusieurs paramètres ont été étudiés : masse de biosorbant, temps d'adsorption, concentration et pH de la solution de VM et de RC. Les résultats obtenus ont montré que le taux d'élimination croît avec l'augmentation de la masse du biosorbant à cause de la disponibilité des sites libres. La dose est de 8g/l en Bio1 et 10g/l en Bio2 pour l'élimination du VM, par contre la dose optimale pour l'adsorption du RC est de 10g/l et 15g/l pour Bio1 et Bio2 respectivement. Le temps optimal pour atteindre une adsorption maximale du VM par les deux matériaux est 120 min et de 150 min par le Bio1 et 90 min par Bio2 pour éliminer le RC. La cinétique d'élimination des deux colorants s'accorde mieux avec le modèle du pseudo-second ordre. Le pH optimal pour l'élimination du VM est 12 pour Bio1 et 7,5 pour le Bio2. Concernant le RC le pH égale à 6,2 et 5 pour Bio1 et Bio2 respectivement. La modélisation des isothermes d'adsorption obtenue, concorde bien avec le modèle de Langmuir pour le VM et de Freundlich pour le RC. L'étude de l'influence de la température a montré que l'adsorption est endothermique pour VM et exothermique pour le RC.

Mots clés : Adsorption, Biosorbant, le vert de malachite, le rouge Congo.

Abstrat

Adsorption to biosorbents is a common process for removing micropollutants from water. The objective of this study is the development of natural waste from household waste (Bio1 and Bio2) and their applications in the removal by adsorption of two different natural dyes, malachite green (MG) and Congo red (RC) contained in the water. For the optimization of the adsorption, several parameters have been studied: bioadsorbant mass, adsorption time, concentration and pH of the VM and RC solution. The results obtained showed that: the elimination rate increases with the increase in the biosorbent mass due to the availability of free sites. The dose is 8g / l Bio1 and 10g / l Bio2 for the removal of VM, by against the optimum dose for the adsorption of RC is 10g / l and 15g / l and Bio1 Bio2 respectively. The optimal time to achieve maximal adsorption of the VM by the two materials is 120 min and 150 min by the Bio1 and 90 min by Bio2 to eliminate the RC. The kinetics of elimination of the two dyes agree better with the pseudo-second-order model. The optimal pH for the removal of VM is 12 for Bio1 and 7.5 for Bio2. Concerning the RC the pH equal to 6.2 and 5 for Bio1 and Bio2 respectively. The modeling of adsorption isotherms obtained, fits well with the model of Langmuir for VM and Freundlich for RC. The study of the influence of temperature has shown that adsorption is endothermic for VM and exothermic for CR.

Key words: Adsorption, Biosorbant, malachite green, Congo red.

Introduction

L'eau est l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines: industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution à titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industries textiles sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable [1].

Près de 5 à 25% des colorants appliqués sur les tissus ne sont pas fixés et se retrouvent dans les eaux usés. Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. Les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement [2]. Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption[3].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [4]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Notre travail au laboratoire avait pour objectif d'étudier l'adsorption d'un colorant organique sur un déchet végétal issu des déchets ménagers à partir de solutions aqueuses, nous avons divisé notre travail en deux grandes parties :

- La première partie comporte deux chapitres : le premier consiste à une recherche bibliographique sur l'adsorption. Le deuxième est consacré sur l'étude bibliographique des colorants
- Une deuxième partie comporte aussi deux chapitres : le troisième chapitre révélant les matériels et méthodes utilisés dans notre présent travail. le quatrième chapitre est consacré à la partie l'expérimentale, nous récapitulons les résultats obtenus dans cette étude et nous faisons leurs interprétations.
- Enfin, ce mémoire est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralité sur l'adsorption

La technique de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des méthodes de séparation les plus importantes, en particulier parmi les techniques qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par " Kayser " en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. [5]

I.1. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. [6] Elle est définie comme étant la fixation des molécules de solutés à la surface d'un solide par l'intermédiaire d'une liaison de type de Van Der Waals ou chimique. [7]

I.2. Mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un processus, largement répandu pour l'élimination d'un colorant (polluant), ce processus s'opère en plusieurs étapes comme montre la figure suivante :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores.
- 4) Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores (la molécule est considérée comme immobile). [8]

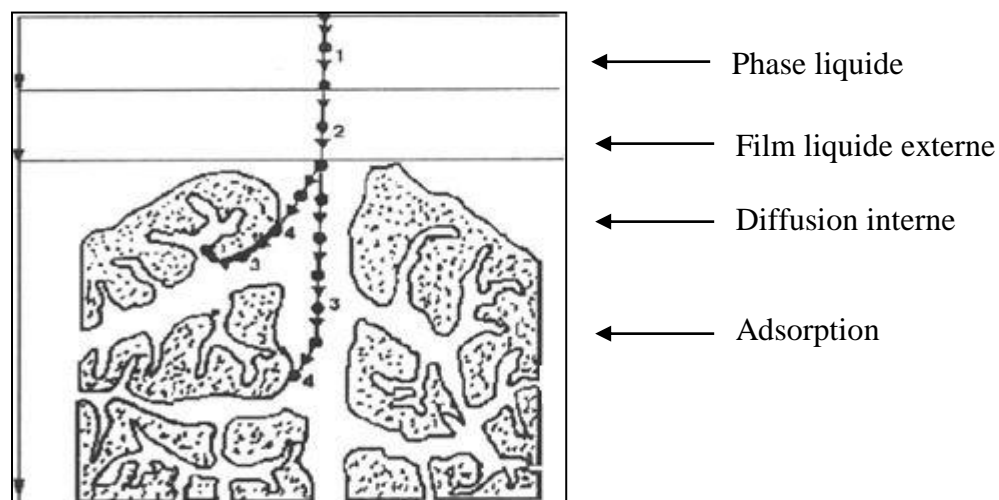


Figure I.01: Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau microporeux. [9]

I.3. Type d'adsorption

L'adsorption résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I.3.1. Adsorption physique (la physisorption)

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals. [10] Elle se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mol au maximum et correspond à un processus réversible.

I.3.2. Adsorption chimique (la chimisorption)

L'adsorption chimique est due à la formation d'une liaison chimique, covalente entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (20 à 100 Kcal/mol) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée. [11]

Le tableau I.01 suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau I.01: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Paramètres	Chimisorption	Physisorption
Type de liaison adsorbant - adsorbé	Covalente ou ionique	Van Der Waals
Nombres de couches Adsorbées	Souvent une monocouche	Une ou plusieurs couches superposées
Domaine de température	Plus élevée	Relativement faible
L'énergie d'adsorption	de (20 à 100 Kcal/mol)	de (10 Kcal/mol) au maximum
Cinétique d'adsorption	Très lente	Rapide

I.4. Facteurs influençant l'adsorption

De nombreux facteurs peuvent influencer sur le phénomène d'adsorption ce qui rend leur étude beaucoup plus difficile à interpréter. Ces paramètres sont :

- La concentration du soluté.
- Le pH de la solution.
- La vitesse d'adsorption.
- La nature de l'adsorbant et de l'adsorbé.
- La température.

I.5. Adsorbant

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. [12]

I.5.1. Adsorbants les plus utilisés

Les adsorbants industriels les plus courants sont : les charbons actifs, les argiles, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. [13]

- **Le charbon actif**

Le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignine, et en générale tout composé organique riche en élément carbone. [14]

Le charbon actif est un terme général qui décrit une large gamme de substance carbonée présentant un très haut degré de porosité associée à une grande surface développée (500-2000 m².g⁻¹).

- **Les argiles**

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants. [15]

- **Les zéolithes**

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. La surface spécifique ne dépassent pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité. [16]

- **Les gels de silice**

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice.

Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$. [17]

- **L'alumine activée**

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$. [18]

- **Les biosorbants**

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $\text{Cx} (\text{H}_2\text{O}) \text{y}$. Ils sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, noix de coco, les noyaux de dattes, les noyaux de tamarin, le sagou, les coquilles des amandes, les cosses de riz, coquilles des noix...ect. [19]

I.6.Isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. [20]

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide Q_e (mg /g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre C_e (mg /l) dans la solution et à la température constante. [21]

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation (I.1):

$$Q_e = (C_o - C_e) \cdot \frac{V}{m} \dots \dots \dots (I.1)$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée par unité de masse du solide (mg /g).

C_o : Concentration initiale du soluté en (mg /l).

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

V : Volume de la solution (l).

m : masse du solide (g).

I.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par gilles et coll. [22]

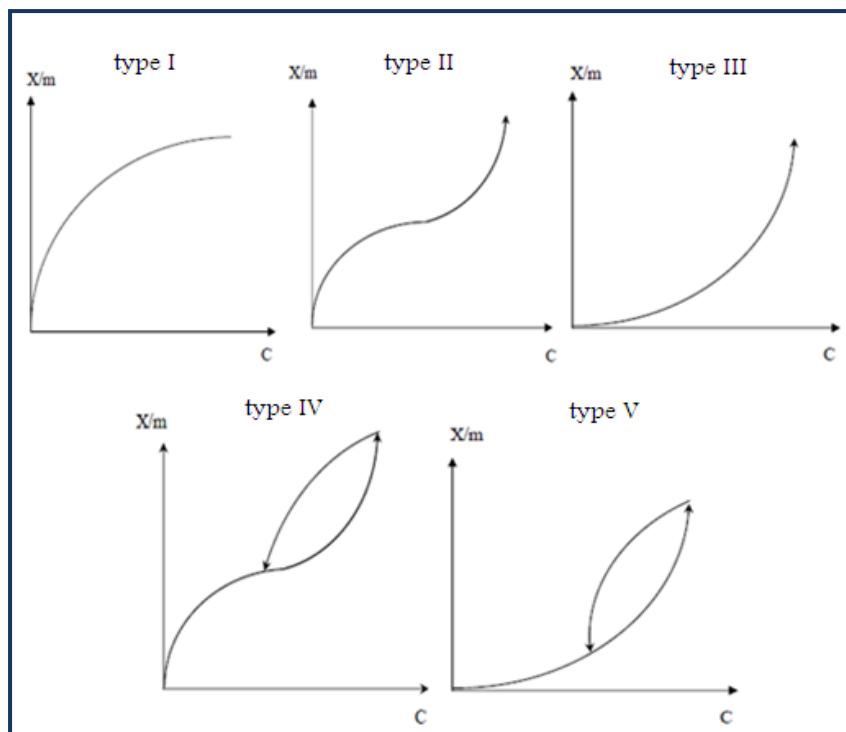


Figure I.02 : Les différents types d'isothermes d'adsorption. [23]

➤ Isotherme de type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 \AA . [24]

➤ Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontré, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500Å°.

➤ Isotherme de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

➤ Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å°. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la multicouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

➤ Isotherme de type V

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la poly-couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores.

I.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et B.E.T (modèle de Brunauer, Emmett et Teller).

a. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [25]:

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- L'adsorption se fait en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

D'après Langmuir, la relation entre la quantité adsorbée en soluté à l'équilibre (Q_e) et la concentration de soluté (C_e) en solution, s'écrit comme suit:

$$Q_e = \frac{Q_o(b \cdot C_e)}{1 + b \cdot C_e} \dots \dots \dots (I.2)$$

Où :

- Q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- b : constante correspondant à l'énergie d'adsorption.
- Q_0 : capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

L'équation de droite s'écrit comme suit :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \dots \dots \dots (I.3)$$

La représentation graphique de C_e/Q_e en fonction de C_e est une droite de pente $1/Q_0$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_0 b}$ et qui nous permet de déterminer les valeurs de Q_0 et b .

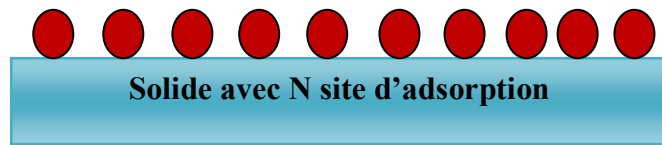


Figure I.03: Modèle d'adsorption de Langmuir. [26]

Le facteur de séparation (R_L) et qui est donné par la relation suivante donne une indication sur le type d'adsorption.

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0) \dots \dots \dots (I.4)$$

Le tableau I.02 suivant présente l'effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption.

Tableau I.02 : l'effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption. [27]

La valeur de R_L	Le type d'adsorption
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible

b. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots \dots \dots (I.5)$$

Q_e : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_f : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich.

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue par représentation des données en coordonnées logarithmiques selon l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f \dots \dots \dots (I.6)$$

En traçant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.



Figure I.04: Modèle d'adsorption de multicouche. [28]

I.7. Cinétique d'adsorption

I.7.1. Modèle de pseudo premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. [29]

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \dots \dots \dots (I.7)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient l'équation (I.8):

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \dots \dots \dots (I.8)$$

Avec

K_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}).

t : Temps de contact (min).

Q_e : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre en (mg/g).

Q_t : Quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t .

Le tracé $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite linéaire de pente égale à $k_1/2,303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\ln Q_e$.

I.7.2. Modèle cinétique du second ordre

Ce modèle peut être exprimé par l'équation de la forme suivante :

$$\frac{dQ_e}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \dots \dots \dots (I. 9)$$

Après l'intégration suivie de la linéarisation, l'équation devient sous la forme suivante :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \dots \dots \dots (I. 10)$$

Avec :

Q_e et Q_t : représentent les quantités adsorbées (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t .

t : temps de contact (min).

K_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ($\text{g/mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps (t) donne une droite de pente égale à $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2}$.

I.8. Etude des paramètres thermodynamiques

I.8.1. Coefficient de distribution

Ce coefficient est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant. [30] et se traduit par l'expression suivante :

$$K_d = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} * \frac{V}{m} \dots \dots \dots (I. 11)$$

Avec :

K_d : Coefficient de distribution (l/g).

C_o : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/l).

V : Volume de l'adsorbat (l).

m : masse de l'adsorbant (g).

La relation thermodynamique $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (I. 12) associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van'tHoff.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \dots \dots \dots (I. 13)$$

Nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \dots \dots \dots (I. 14)$$

Où :

ΔG° : Energie libre (KJ/mol).

ΔH° : Enthalpie (KJ/mol).

ΔS° : Entropie (J/mol.k).

R : Constante de gaz parfaits (J/mol.K).

T : Température (Kelvin).

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1000/T)$ permettent de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

Chapitre II

Généralité sur les colorants

II.1. Définition

On appelle colorant toute substance colorée ou non qui, mise au contact de façon appropriée avec un support (matière textile) se fixe ou se dissout dans ce dernier de façon durable, en lui conférant une nouvelle propriété : la couleur. [31]

Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. [32]

II. Structure d'un colorant organique

La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et/ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est généralement constituée de deux parties : chromophores (qui lui confèrent la couleur) et un ou plusieurs groupes auxochrome (qui permettent sa fixation). Finalement, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes.

- **Chromophores**

Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées. [33]

- **Auxochromes**

Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{\max} et l'intensité du maximum d'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur un support, peut améliorer la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux. [34]

Le tableau II.01 suivant présente les principaux groupes de chromophores et auxochromes.

Tableau II.01: Principaux groupes de chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante. [35]

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

II.3. Nature des colorants

Il existe deux types de colorants : les colorants naturels et les colorants synthétiques.

II.3.1. Colorants naturels

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou des insectes et des mollusques. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau. [36]

II.3.2. Colorants synthétiques

Ce sont des colorants synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). [37] Grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels, ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles. [38]

II.4. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimiques) ou selon leur méthode d'application (classes tinctoriales).

II.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. [39] On distingue 20 à 30 différents groupes de colorants et nous allons citer ici les groupes les plus répandus.

II.4.1.1. Colorant azoïque

Ils ont été caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Les liaisons azoïques sont un exemple de groupes chromophores; ils font intervenir la liaison azo (N=N). Les composés azoïques sont répartis en plusieurs familles

selon le nombre de liaisons azo que l'on trouve dans leurs molécules: monoazoïques, bisazoïques et polyazoïques (3 et plus).

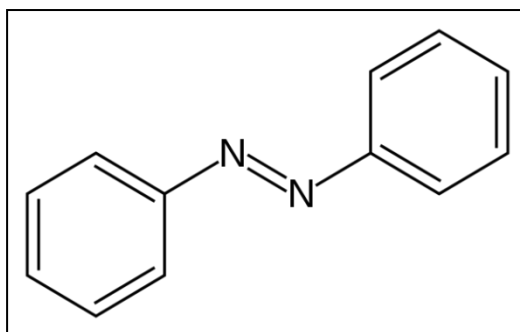


Figure II.01: Squelette azoïque.

II.4.1.2. Colorant anthraquinonique

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leurs chromophores sont des groupes carbonyles $>C=O$ et sa formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. [40]

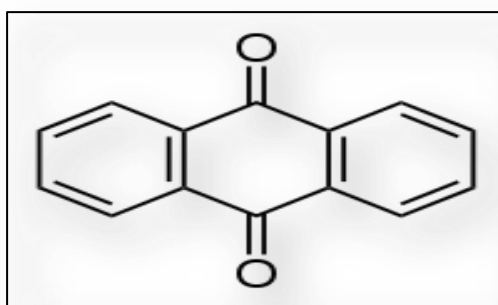


Figure II.02 : Squelette anthraquinonique.

II.4.1.3. Colorant indigoïde

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales. [41]

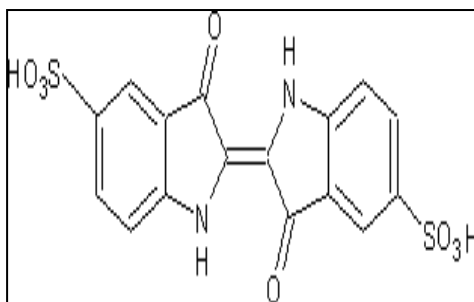


Figure II.03 : Squelette indigoïde.

II.4.1.4. Colorant phtalocyanine

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). [42]

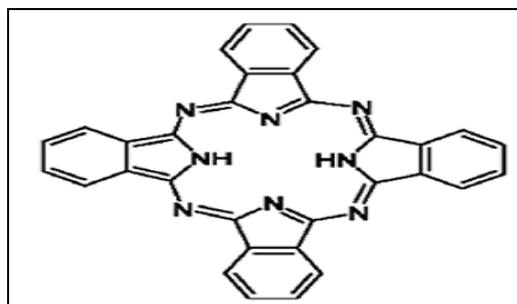


Figure II.04: Squelette phtalocyanine.

II.4.1.5. Colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille. [43]

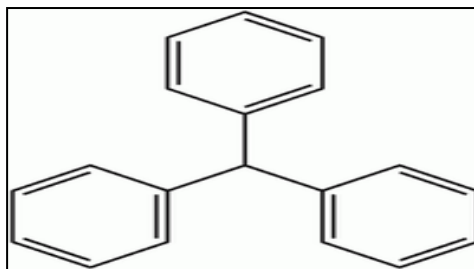


Figure II.05: Squelette triphénylméthane.

II.4.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). [44]

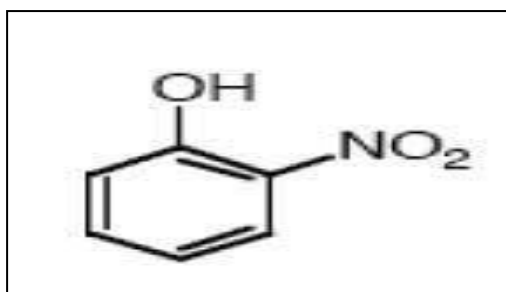


Figure II.06: Squelette nitrés.

II.4.2. Classification tinctoriale

C'est une classification par domaine d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois-ci par les auxochromes (acide, basique, réactif, direct, mordant, dispersé, cuve, pigment, métallifère, colorants au soufre, etc.)

II.4.2.1. Colorants solubles dans l'eau

a. Colorant acide ou anionique

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. [45]

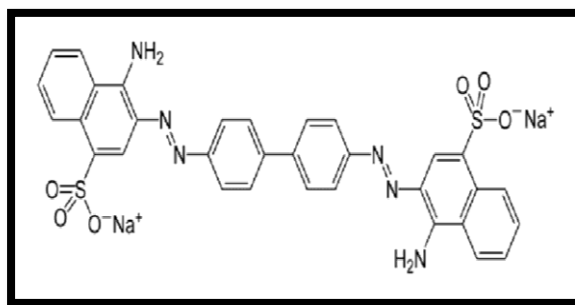


Figure II.07: Squelette anionique

b. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. [46] Ils sont principalement utilisés pour colorer la laine, la soie ainsi que certains nylons et polyesters.

c. Colorant réactif

Les colorants réactifs sont constitués d'un chromophore attaché à un groupe réactif. Ce chromophore est le responsable de la couleur dans la molécule, alors que le groupe réactif est responsable de la réaction colorant-fibre (la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides). Il existe plusieurs types de groupes réactifs; les plus utilisés sont le triazine et le vinylsulfone. [47]

d. Colorants métallifères

Les colorants métallifères (également appelés pré-métallisés) ont une grande affinité pour les fibres protéiniques. Parmi les colorants métallifères, les colorants à complexes métallifères conviennent également pour les fibres polyamides. Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teintée à l'aide de colorants au chrome où de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères. La solidité à la lumière est excellente, tandis que la solidité au lavage n'est pas aussi bonne qu'avec les colorants au chrome.

II.4.2.2. Colorants insolubles dans l'eau

Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation. [48]

II.5. Méthodes de traitement des polluants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. [49] Le traitement des rejets

textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types: [50]

- **Physique**

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration, - Incinération.

- **Chimique**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

- **Biologique**

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Chapitre III

Matériels et méthodes

Le but de ce travail est d'étudier les caractéristiques de deux déchets organiques, puis les évaluer comme des biosorbants naturels pour l'enlèvement de deux colorants, le Vert de malachite et le Rouge Congo à partir des solutions aqueuses. Les effets des conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse des matériaux biosorbants, le pH de la solution et la température sur la cinétique d'adsorption des colorants sont examinés.

III.1. Préparation et caractérisation du biosorbant

Avant leurs utilisations, les déchets naturels ont lavés à l'eau de robinet puis avec de l'eau distillée, après ils sont séchées à la température du laboratoire, broyées et finalement tamisés (Tamis à mailles ≤ 1 mm).

La caractérisation préliminaire du biosorbant ainsi obtenu consiste à la détermination de l'humidité, du pHZPC (pH au point de zéro potentiel charge) et analyser par infrarouge.

a. L'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve. On met 1 g du biosorbant dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repese.

Le taux d'humidité (% H) est calculé par la formule suivante : [51]

$$\%H = (m_1 - m_2) * \frac{100}{m_1} \quad \text{III. 1}$$

Avec :

m_1 : masse du biosorbant avant étuvage (g).

m_2 : masse du biosorbant après étuvage (g).

b. Le pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface de l'adsorbant.

Pour déterminer le pH au point de zéro potentiel charge) on prend six solutions de 50 ml de NaCl 0,01 mol/l de pH compris entre 2 et 12, ensuite on ajout 0,1g de biosorbant. Les suspensions obtenues sont laissées sous agitation pendant 24 heures, à la température ambiante. [52]

III.2.Choix des colorants étudiés

Le choix des colorants étudiés le vert de malachite et le rouge Congo répond aux critères suivants : leurs solubilités élevée dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible, dans un but de comparaison de leurs adsorption, les colorants ont été choisis différemment au point de vue structure. Le VM basique cationique et le RC acide anionique.

Le tableau III.01 suivant représente les principales caractéristiques physico-chimiques des deux colorants.

Tableau III.01:Quelques propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.

Propriétés	Le Vert de Malachite	Le Rouge Congo
La formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
La masse molaire (g/mol)	364,911	696.66
La longueur d'onde (nm)	615	500
Caractérisation chimique	Colorant basique cationique	Colorant acide anionique
Couleur	Vert brillant	Rouge foncé

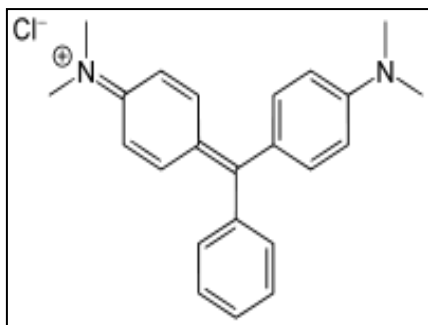


Figure III.01: Structure moléculaire

du Vert de Malachite.

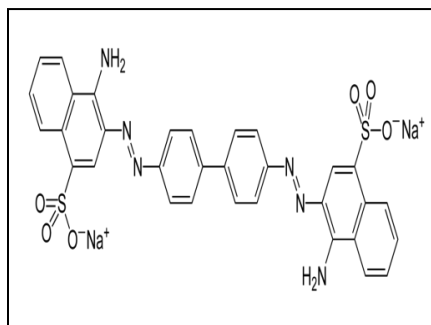


Figure III.02: Structure moléculaire

du Rouge Congo.

III.3. Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur des faibles quantités de substance. La spectrophotométrie est une méthode d'analyse quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. [53]

a. spectrophotomètre

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif.

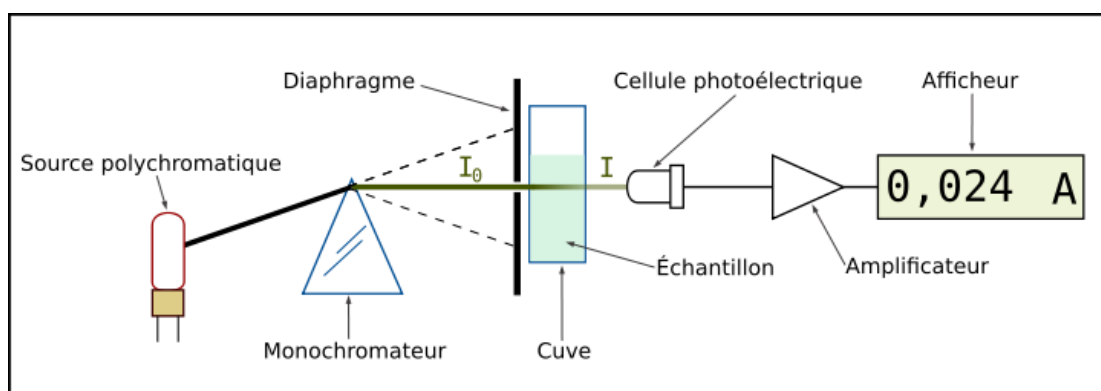


Figure III.03: Schéma du trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre. [54]

- ❖ Une Source de lumière visible.
- ❖ Un monochromateur permettant de générer à partir d'une source, de la lumière visible. Il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche.

- ❖ Une cuve contenant la solution étudiée, la longueur de la cuve est définie (1 cm du trajet optique en général). La condition principale de la cuve est transparente aux radiations d'étude en plastique ou en quartz.
- ❖ Une cellule photoélectrique qui fournit un courant électrique proportionnel au nombre de photons qu'elle reçoit.
- ❖ Un détecteur ou récepteur physique pour mesurer le flux incident.
- ❖ Un appareil de mesure ou enregistreur qui reçoit, directement ou par l'intermédiaire d'un amplificateur, le courant est délivré par le récepteur.

b. Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de 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 adsorbant et l l'épaisseur de la cuve. [54]

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon l C \quad \text{III. 2}$$

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent.

C : Concentration de la solution à analyser.

ϵ : Coefficient d'absorption molaire en $(\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1})$ (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

T : Le facteur de transmittance.

III.4. Préparation des solutions

Pour réaliser les différents expériences de sorption, on a préparé des solutions mères en colorants d'un volume de 2 L à une concentration $C_0=0.737$ g/L. pour cela, on a fait dissoudre 1.474 g de chaque colorant dans 2 L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.

a. Détermination de λ_{\max}

Pour chaque colorant, la mesure de λ_{\max} a été faite avec une solution de concentration 4 mg/l en colorant préparée par dilution à partir de sa solution mère C_0 .

b. Courbes d'étalonnage des solutions

Pour établir les courbes d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorants variait entre 1 à 8 mg/l pour le vert de malachite et entre 4 et 30 mg/l pour le rouge Congo.

III.5. Etude de l'adsorption des colorants sur Bio1 et Bio2

III.5.1. Effet de la dose de l'adsorbant

La dose d'adsorbant est l'un des facteurs influençant sur les propriétés de l'adsorption, à cette effet un volume de 100 ml de la solution du colorant de concentration 50 mg/l a été mélangé et agité avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 17 g/L pour les deux biosorbants pendant 350 min. Après agitation, les suspensions sont centrifugées pendant 15 minutes à 4000 tr/min et ensuite analysés à la longueur d'onde requise.

Le taux d'élimination (A%) est calculé par la formule suivante :

$$A\% = \frac{(C_i - C_e) * 100}{C_i} \quad (\text{III. 3})$$

Avec ;

C_i : Concentration initiale du soluté en (mg /l).

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

III.5.2. Détermination du temps d'équilibre

Nous avons effectué une étude cinétique pour déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre. A cet effet 100 ml de solution contenant une concentration initiale de 50 mg/l de colorant, on y ajoute une masse déterminée pour chaque biosorbant (Bio1 et Bio2). Les suspensions sont mises sous agitation magnétique pendant des durées variant de 15 à 210 minutes, à la fin du temps, Les suspensions sont séparées par centrifugation à 4000tr/mn pendant 15 minutes. Les surnageant sont dosé par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde correspondante.

On a étudié deux concentrations différentes pour confirmer le temps d'équilibre.

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation suivante [55]:

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{III. 4})$$

Avec ;

Q_e : La quantité adsorbée par unité de masse du solide (mg /g).

C_i : Concentration initiale du soluté en (mg /l).

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

V : Volume de la solution (l).

m : masse du solide (g).

III.5.3.Influence du pH sur l'adsorption

L'effet du pH a été étudié dans la gamme des valeurs de 2 à 12 sur des suspensions déterminé de deux solides (Bio1 et Bio2) dans 100 ml d'une solution de concentration de 50 mg/l. Les suspensions sont mises sous agitation magnétique pendant un temps déterminé. Après agitation, les suspensions sont centrifugées pendant 15 minutes à 4000 tr/min et ensuite analysé à la longueur d'onde correspondant.

III.5.4.Effet de la concentration initiale

Les essais d'adsorption en fonction de la concentration ont été effectués par la mise en contact d'une masse optimisé de Bio1 et Bio2 avec 100 ml d'une solution de concentration qui varie entre (20 à 150 mg /l) à un pH donné. Les suspensions sont agitées pendant un temps déterminé. Après agitation, les suspensions sont centrifugées pendant 15 minutes à 4000 tr/min et ensuite analysé à la longueur d'onde requise.

III.5.5.Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Pour étudier l'influence des différentes températures sur l'adsorption du colorant, une masse déterminée de l'adsorbant a été mise en suspension dans une solution de 100ml de concentration 50mg/l. Le mélange est placé dans un bain thermostaté à trois températures différentes 25,35 et 50 °C pendant un temps d'agitation déterminé. Une fois le temps épuisé les échantillons sont séparés par centrifugation et analysés par spectrophotomètre.

III.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Dans ce travail, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour obtenir des informations sur la structure chimique et les groupes fonctionnels des matériaux adsorbants préparés et aussi pour déterminer la présence ou non de la matière organique dans les biosorbants après adsorption.

Les spectres d'adsorption IR en phase solide ont été enregistrés avec le spectromètre du infrarouge (IR Prestige-21) dans de domaine de fréquences compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . L'analyse infrarouge s'effectue sur des pastilles de KBr en respectant les étapes suivantes [56]:

- Les échantillons et le KBr sont laissés dans l'étuve pendant 1 heure avant utilisation pour sécher.
- 100 mg de KBr et 50 mg d'échantillon sont broyés finement dans un mortier en Agathe
- Une fois le mélange pastillé est soumis directement à l'analyse IRTF.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Le pH de Point de Charge Zéro (pH_{pzc})

On trace le pH final en fonction du pH initial. Le pH_{HPZC} du biosorbant est le point où la courbe $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.01 et présentés sur la figure IV.01.

Tableau IV.01: Valeurs du pH (initial) et pH (final) pour matériau Bio1 et Bio2.

Bio1						
pH (initial)	2.51	4.12	6.22	8.45	9.52	12
pH (final)	2.72	6.11	6.56	6.61	7.3	8.41
Bio2						
pH (initial)	2.2	3.9	6.2	8	9.9	11.5
pH (final)	1.9	5.4	6.3	6.8	6.9	8.9

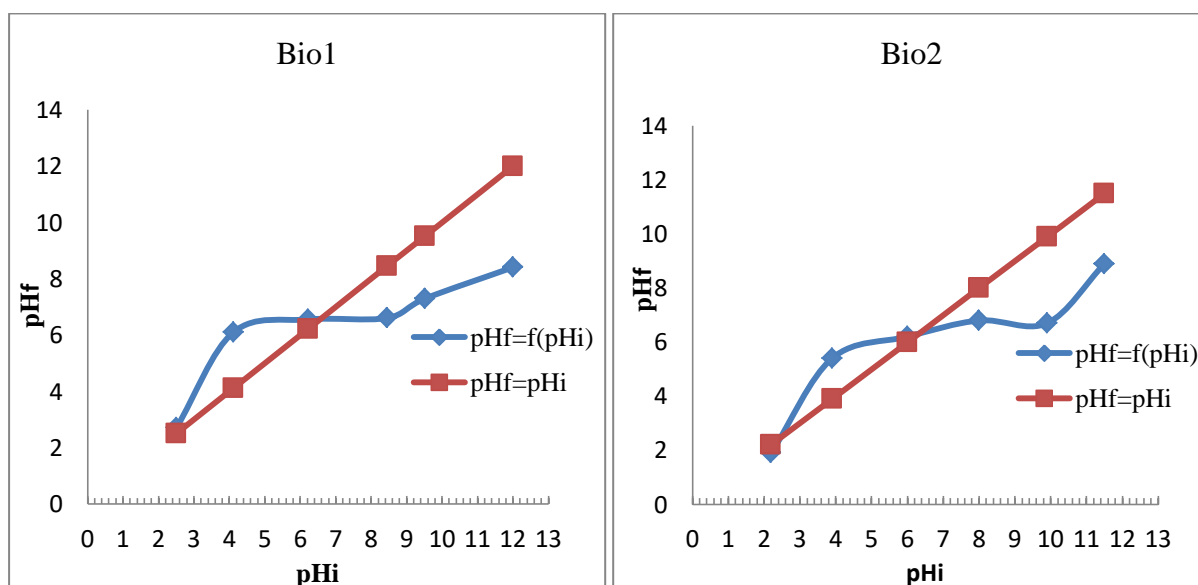


Figure IV.01 : Représentation du pH_{pzc} pour les deux biosorbants.

Le pH pcz du biosorbant étudié est de 6.7 pour Bio1 et 6.2 pour Bio2. A la valeur du pH de soluté au-dessous du pHpcz ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface du biosorbant étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pHpcz ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface du biosorbant étant chargée négativement. Si la substance à éliminer est chargé positivement, à pH du soluté inférieur au pHpcz, il y a une répulsion entre la surface positive du biosorbant et les cations de la substance (colorant), par contre à pH du soluté supérieur au pHpcz, il y a une attraction entre la surface négative et les cations du substance et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement.

Tableau IV.02: Caractérisations des deux matériaux Bio1 et Bio2.

Caractérisation	Bio1	Bio2
L'humidité (H%)	6.18	6.74
pH (pcz)	6.7	6.2

IV.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres IR des matériaux adsorbants préparés avant et après l'adsorption sont représentés sur la figure IV.02.

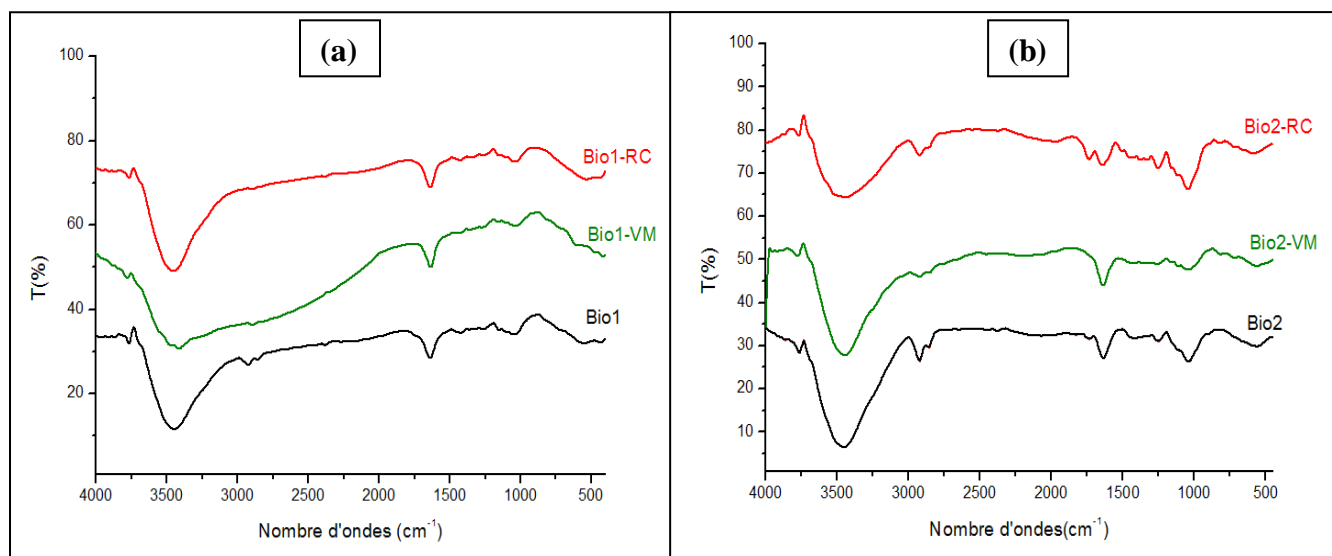


Figure IV.02: Spectre IR de Bio1 (a) et Bio2 (b) avant et après adsorption.

L'examen des spectres IR des deux biosorbants (a) et (b) avant l'adsorption présente une forte large bande d'adsorption centré à 3450cm^{-1} qui est du à l'élongation des groupements hydroxyle (-OH) alors que celle centré à 2850cm^{-1} est attribué à l'élongation des groupement C-H, la présence d'une bande à 1020cm^{-1} correspond à l'élongation des groupement C-O, la bande d'adsorption à 1690cm^{-1} représente les groupements C=O Carbonyles des fonctions Acide carboxylique, Aldéhyde et esters. Après l'adsorption, on observe une disparition de bande de groupement C-H sur le bio1 pour les deux colorants, cette disparition est plus clair pour l'adsorption de VM sur le bio2. Le décalage de cette bande correspond à la variation de l'énergie des groupes fonctionnels, ceci indique l'existence d'un processus de liaison du VM et RG fait sur la surface de deux biosorbants.

IV.3.Détermination de λ_{max}

Les spectres d'adsorption de VM et RC sont réalisés à la longueur d'onde comprise entre 200 et 800 nm. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.03 suivante:

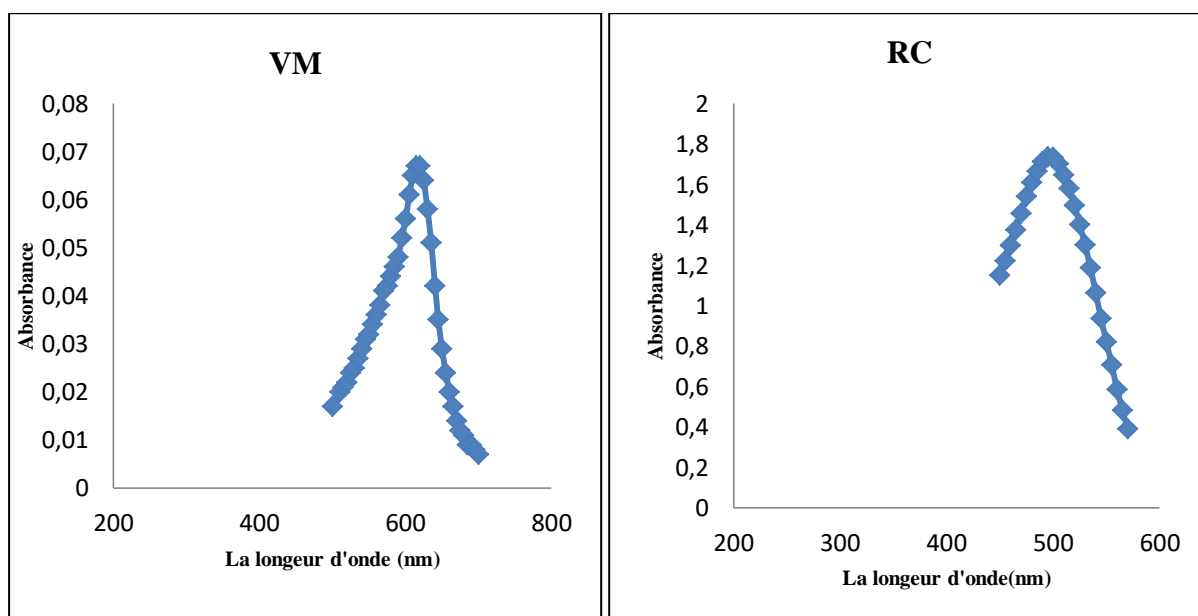


Figure IV.03: Courbes absorbance = $f(\lambda)$ pour les deux colorants testés : vert de malachite et rouge Congo.

Comme le montre dans la figure IV.03, la valeur de la longueur d'onde maximale est égale à 615 nm pour le vert de malachite et 500 nm pour le rouge Congo.

IV.4. Courbes d'étalonnage des solutions

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau IV.03. On traçant l'Absorbance (A) en fonction de C, on obtient une droite de pente $\epsilon.l$ (Figure IV.04).

Tableau IV.03: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du vert de malachite ($\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$) et du rouge Congo ($\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$).

Le vert de malachite (VM)							
C (mg/l)	1	2	3	4	5	6	8
Abs	0.165	0.352	0.529	0.681	0.851	1.06	1.365
Le rouge Congo (RC)							
C (mg/l)	4	6	10	15	20	25	30
Abs	0.151	0.223	0.389	0.571	0.76	0.939	1.162

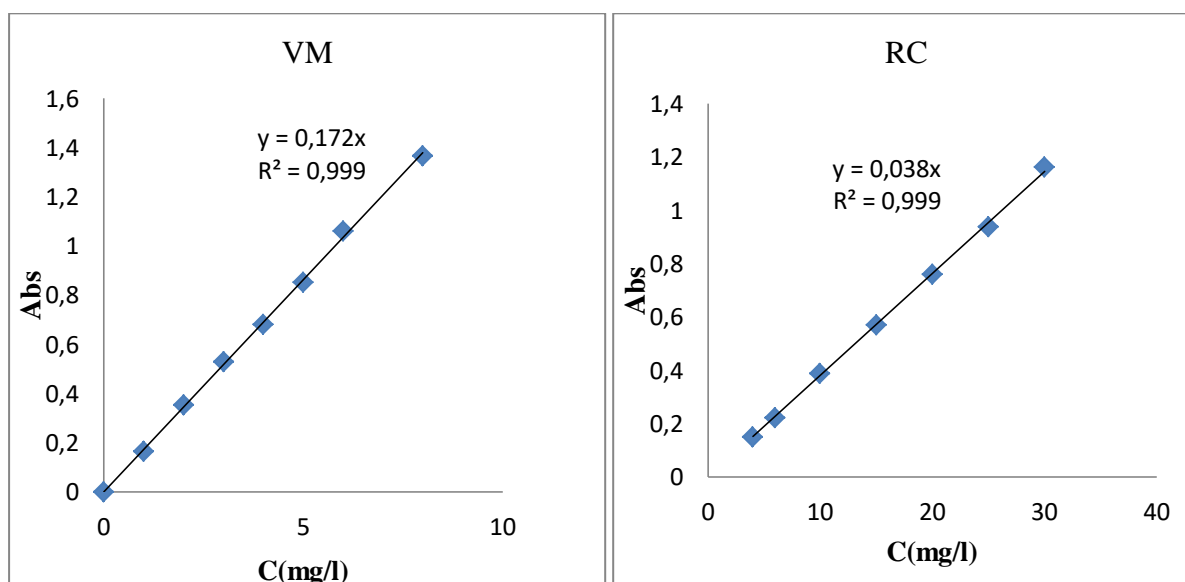


Figure IV.04: Courbe d'étalonnage du vert de malachite et de rouge Congo.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du vert de malachite est : $A = 0.172 \times C$ et pour le rouge Congo est : $A = 0.038 \times C$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0.999$ pour les deux colorants, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire.

Ces équations sont utilisées pour calculer la concentration à l'équilibre (C_e) d'une solution donnée.

IV.5. Etude de l'adsorption du vert de malachite sur Bio1 et Bio2

IV.5.1. Effet de la dose de l'adsorbant

Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure IV.05 suivante :

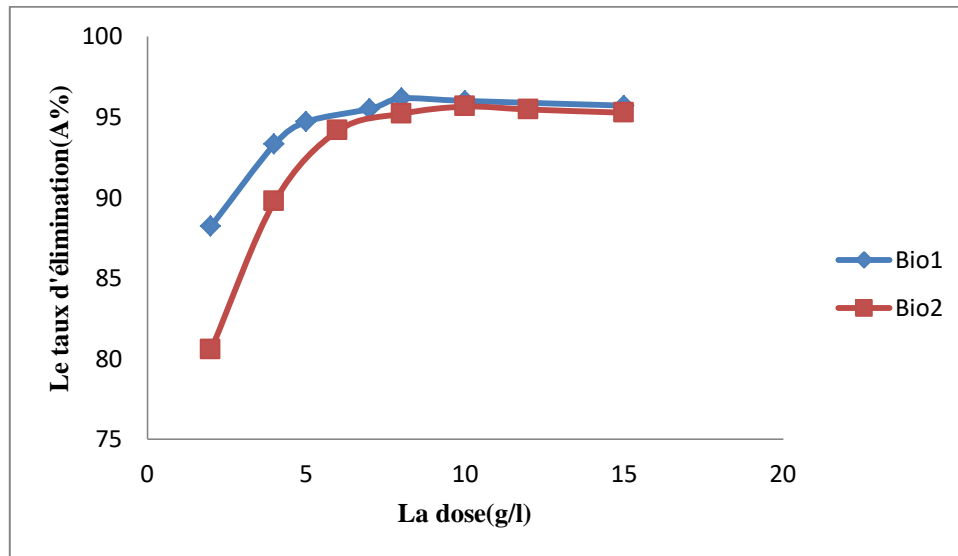


Figure IV.05 : Taux d'élimination de VM en fonction de la dose de l' adsorbant.

La figure IV.05 montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant jusqu'à un palier de saturation, le pourcentage d'élimination le plus élevé est de 8g/l pour Bio1 et de 10g/l pour Bio2. Par conséquent nous allons prendre cette dose optimale pour toutes les expériences d'adsorption qui suivent.

IV.5.2. Détermination du temps d'équilibre

La figure IV.06 représente la cinétique de sorption du vert de malachite par les deux biosorbants à différentes concentrations initiales de 50 et 100 mg/L :

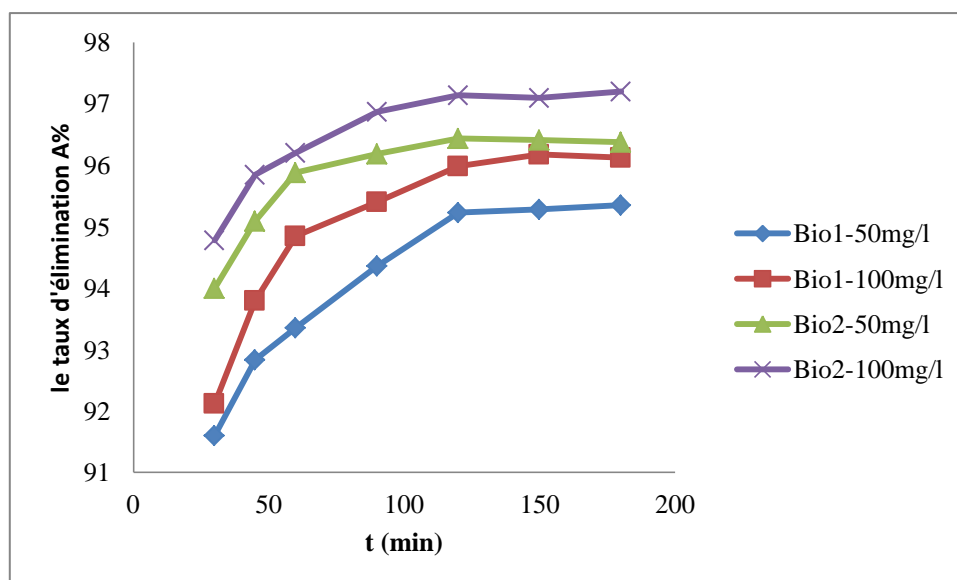


Figure IV.06 : l'effet de temps de contact sur l'élimination du colorant vert de malachite.

Les tracés des quantités éliminées du colorant vert de malachite sur les deux matériaux en fonction du temps de contact montrent que le processus est assez lent pour les deux matériaux (figure IV.06) l'équilibre est atteint au bout de 120 min sur les deux biosorbants.

- **Modèle cinétique du pseudo premier ordre**

Le tracé $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite linéaire de pente égale à $k_1/2,303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\ln Q_e$ qui nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e .

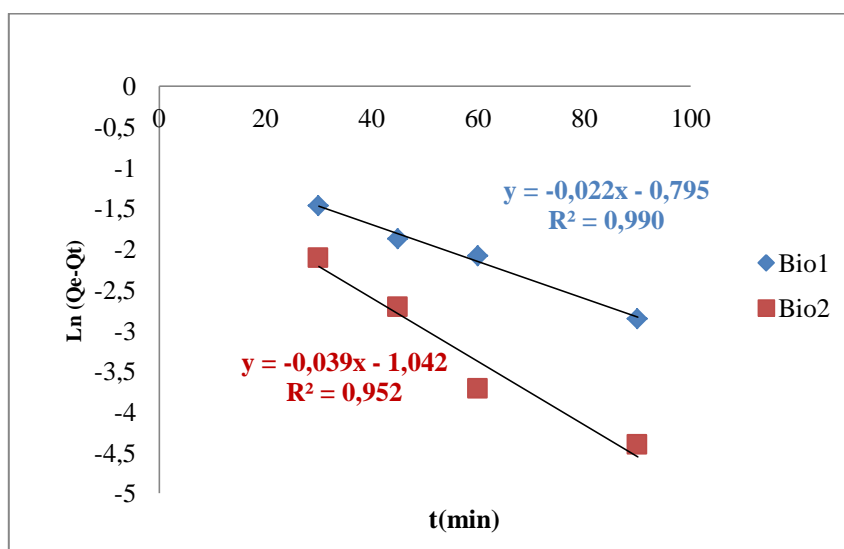


Figure IV.07 : Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

- **Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre**

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps(t) donne une droite de pente égale à $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2}$ comme le montre dans la figure IV.08. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e .

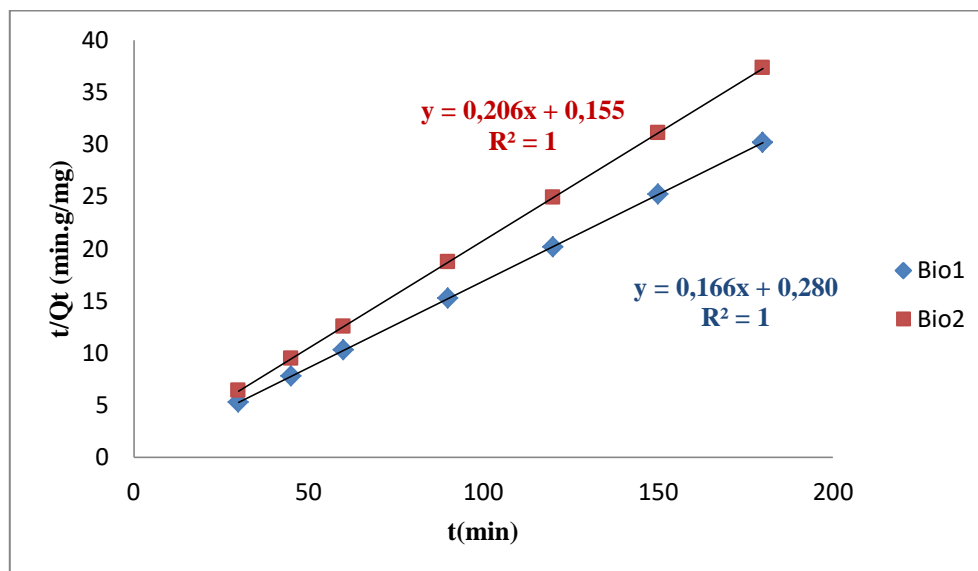


Figure IV.08: Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Tableau IV.04 : Valeurs des paramètres cinétiques d'ordre 1 et 2 de l'élimination de colorant le Vert de Malachite par les deux biosorbants.

Modèle	$Q_{e(\text{exp})}$ ($\frac{\text{mg}}{\text{g}}$)	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2		
		$Q_{e(\text{cal})}$ ($\frac{\text{mg}}{\text{g}}$)	K_1 (min^{-1})	R^2	$Q_{e(\text{cal})}$ ($\frac{\text{mg}}{\text{g}}$)	K_2 (min^{-1})	R^2
Bio1	5.9557	0.4575	0.0506	0.97	6.0240	0.09841	1
Bio2	4.821	0.352	0.039	0.95	4.854	0.284	1

Les figures IV.07 et IV.08 montrent que la cinétique d'élimination de vert de malachite est d'écrit mieux avec le modèle du pseudo-second ordre avec un excellent coefficient de corrélation R^2 .

D'après les calculs des paramètres cinétiques du premier et second ordre représentés dans le tableau IV.04, on remarque que la constante de vitesse de pseudo-second ordre est supérieure à celle du premier ordre. Ainsi que la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée Q_e (cal) avec l'équation de pseudo-second ordre presque égale à la capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale Q_e (exp). Par contre, les valeurs de Q_e (cal) selon l'équation de pseudo-premier ordre sont très inférieures au Q_e (exp) donc on conclure que cette cinétique est décrite mieux avec le modèle du pseudo-second ordre.

IV.5.3. Influence du pH sur l'adsorption

La figure IV.09 représente l'influence du pH sur l'adsorption du VM sur les deux biosorbants :

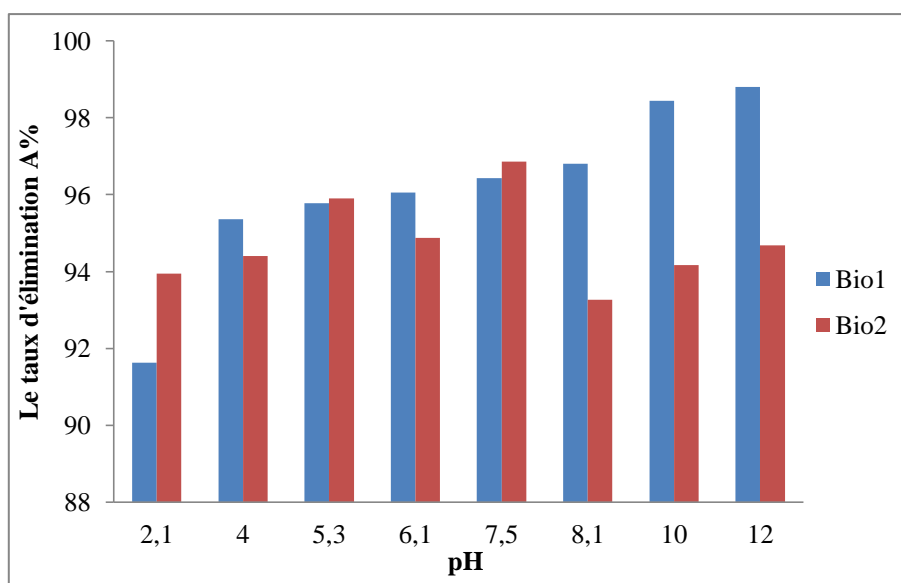


Figure IV.09: Influence du pH sur l'adsorption du VM sur les deux biosorbants.

La figure IV.9, montre que le taux d'élimination maximal du colorant du VM est obtenu à la valeur de (pH= 12) pour Bio1 et de (pH =7.5) pour Bio2. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour l'adsorbant utilisé. Le pH_{pcz} du Bio1 est égale 6,7. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface du Bio1 est positive, ce qui provoque une répulsion électrostatique des cations de colorant (VM), A un pH supérieur au pH_{pcz} , la surface du Bio1 devient négative donc il y a des interactions entre les cations de colorant et la charge négative du Bio1 et le même que pour le deuxième biosorbant (Bio2).

IV.5.4.Effet de la concentration initiale

La figure IV.10 représente la variation des quantités du vert de malachite adsorbées par gramme des matériaux (Q_e) en fonction de concentration à l'équilibre (C_e).

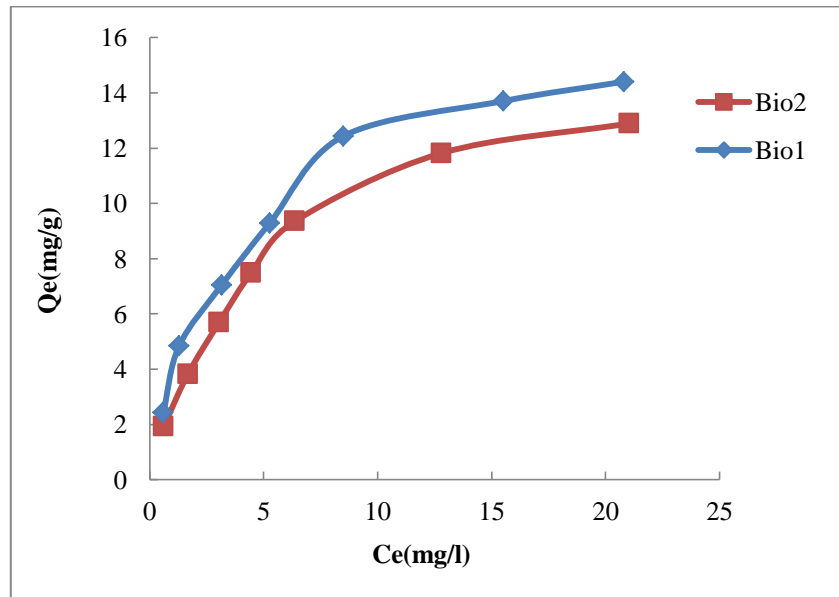


Figure IV.10: Isothermes d'adsorption du VM par les deux biosorbants.

L'allure des courbes d'isotherme d'adsorption du colorant (VM) pour les deux biosorbants est du type I. Lorsque la concentration des colorants à l'équilibre augmente, la quantité fixée augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation maximal.

- **Le modèle de Langmuir**

Le tracé de la courbe $C_e/Q_e=f(C_e)$ permet de déterminer les valeurs de Q_{max} et b , les résultats sont représentés graphiquement dans la figure IV.11 suivante et rapportés dans le tableau IV.05.

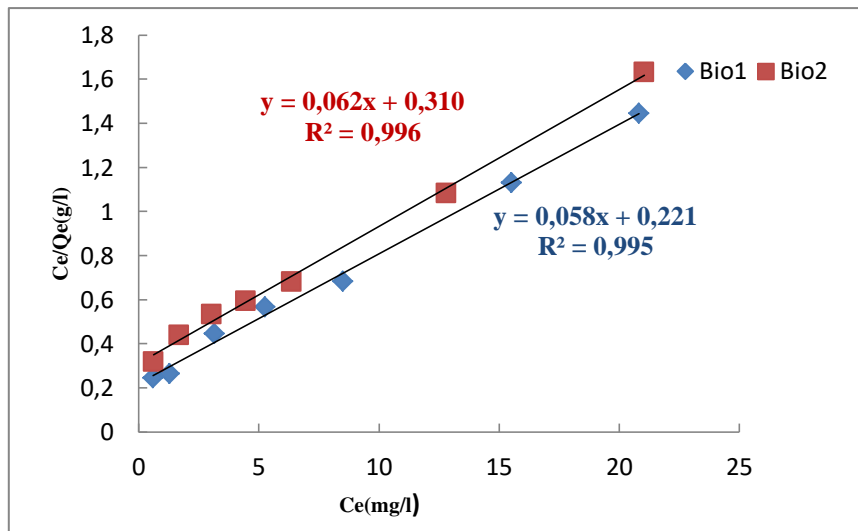


Figure IV.11: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du vert de malachite.

- **Le modèle de Freundlich**

Le tracé de la courbe $\text{Ln}(Q_e) = f(\text{Ln}C_e)$ permet de déterminer les valeurs des constantes K_f et n de Freundlich comme le montre la figure IV.12:

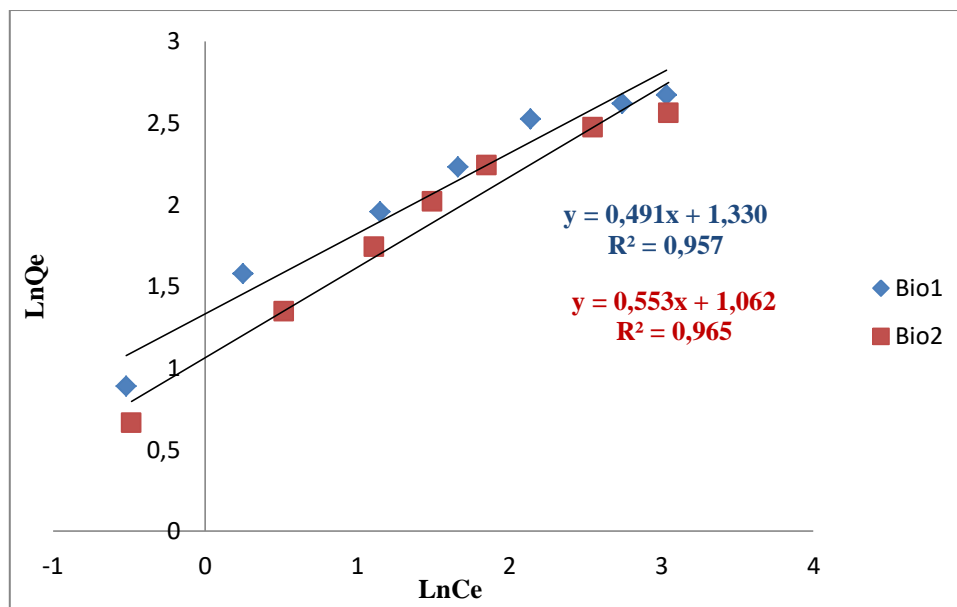


Figure IV.12: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du vert de malachite.

Le tableau IV.05 représente les paramètres des isothermes de sorption de vert de malachite selon les modèles de Freundlich et Langmuir.

Tableau IV.05 : Paramètres des isothermes de sorption de vert de malachite selon les modèles de Freundlich et Langmuir :

Le modèle	Langmuir				Freundlich		
Paramètres	b (l/mg)	$Q_{\max}(\frac{\text{mg}}{\text{g}})$	R_L	R^2	n	K_f	R^2
Bio1	0.262	17.241	0.160-0.024	0.995	2.036	3.781	0.957
Bio2	0.2	16.12	0.2-0.032	0.996	1.8	2.89	0.965

D'après les résultats du tableau IV.05, on conclue que l'isotherme est bien décrit par les deux modèles (Langmuir et Freundlich) avec une valeur du coefficient de détermination plus élevée au modèle de Langmuir ce qui nous pousse à le favoriser.

IV.5.5. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Les résultats obtenus à différentes températures nous permettent de déterminer le coefficient de distribution « K_d » selon l'équation ci-dessous:

$$K_d = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} * \frac{V}{m} \quad (\text{IV. 1})$$

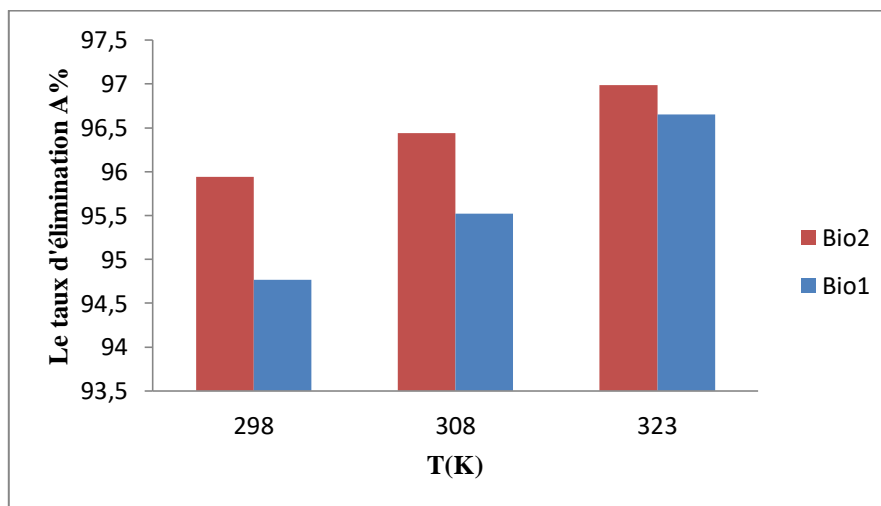


Figure IV.13 : Influence de la température sur l'adsorption du VM.

La figure IV.13 montre que le taux d'élimination du colorant VM le plus élevé correspond à la température de 50°C (323K) pour les deux biosorbants.

Le tracé de droite $\ln K_d = f(1000/T)$ (Figure. IV 14) permettent de calculer (Tableau IV .06) les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente selon la formule suivante : [57]

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{IV. 2})$$

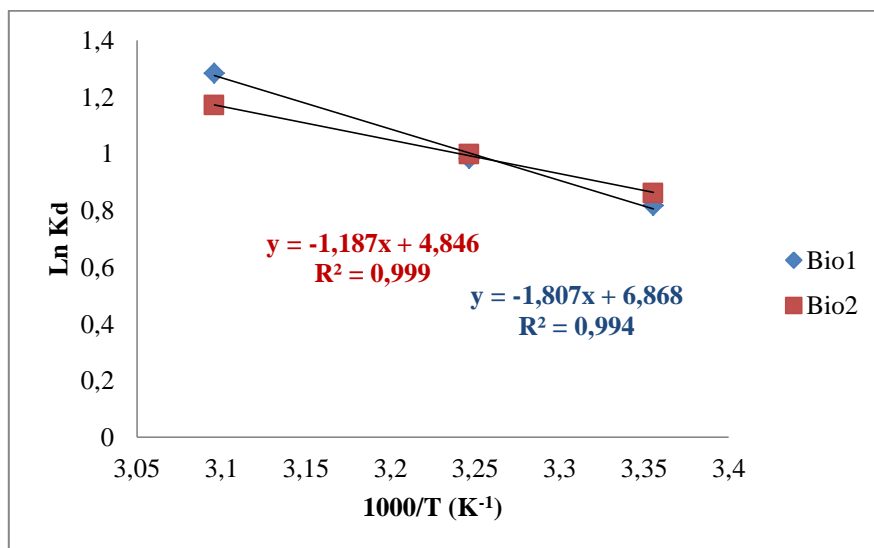


Figure IV.14: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption de VM.

Tableau IV.06: Paramètres thermodynamiques de l'élimination du VM sur Bio1 et Bio2.

Matériaux	$\Delta S^\circ(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ(\text{KJ.mol}^{-1})$	$\Delta G^\circ(\text{KJ.mol}^{-1})$		
			298K	308K	323K
Bio1	57.093	15.023	-1.9907	-2.5616	-3.4180
Bio2	40.2896	9.8687	-2.1376	-2.5404	-3.1448

La valeur de ΔG° étant négative indique que le processus d'élimination est spontané. On remarque aussi, que ΔG° diminue avec l'augmentation de la température de la solution. La valeur positive de ΔH° montre que le processus est endothermique. ΔS° peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène d'adsorption.

IV.6. Etude de l'adsorption du Rouge Congo (RC) par les deux biosorbants

IV.6.1. Effet de la dose de l'adsorbant

La figure IV.15 suivante représente la variation du taux d'élimination (A%) en fonction de la dose de l'adsorbant.

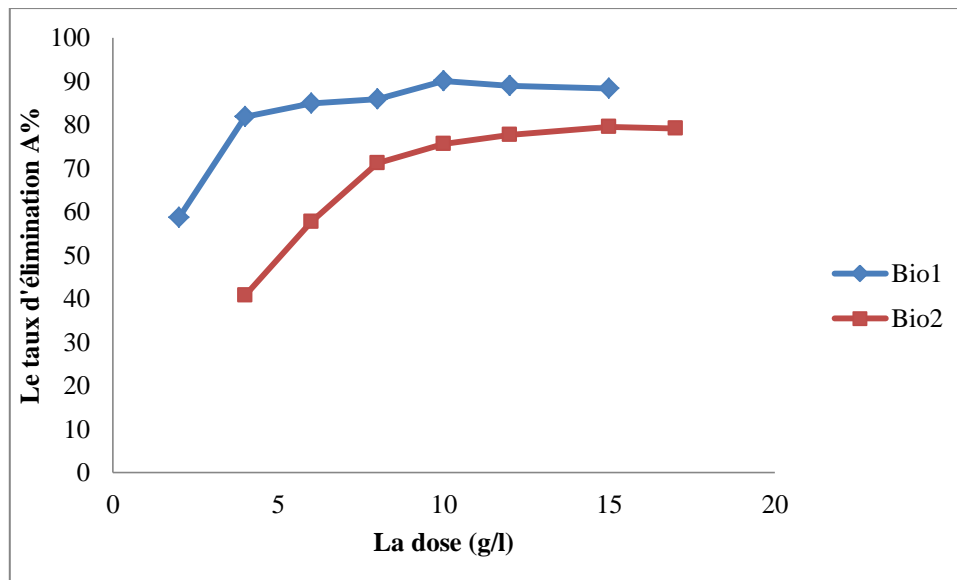


Figure IV.15: Taux d'élimination de RC en fonction de la dose de d'adsorbant.

La figure IV.15 montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant jusqu'à un palier de saturation, le pourcentage d'élimination le plus élevé est de 10g/l pour Bio1 et de 15g/l pour Bio2. Par conséquent nous allons prendre cette dose optimale pour toutes les expériences d'adsorption.

IV.6.2. Détermination du temps d'équilibre

La figure IV.16 représente la cinétique de sorption du rouge Congo par les deux biosorbants à différentes concentrations initiales :

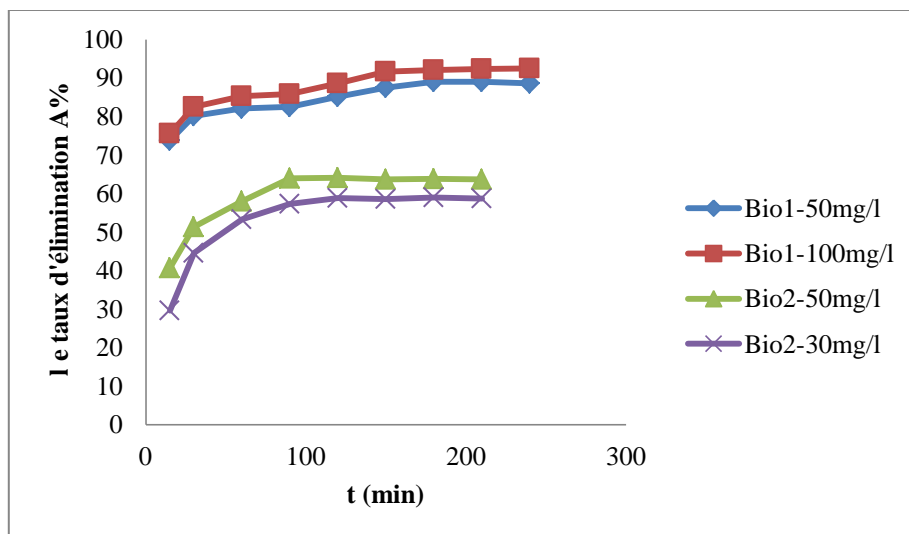


Figure IV.16: l'effet de temps de contact sur l'élimination du Rouge Congo.

Les tracés des quantités éliminées du colorant rouge Congo sur les deux matériaux en fonction du temps de contact montrent que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation du temps pour les deux matériaux (figure IV.16). L'équilibre est atteint au bout de 90 min pour Bio1 et de 150 min pour Bio2.

- **Modèle cinétique du pseudo premier ordre**

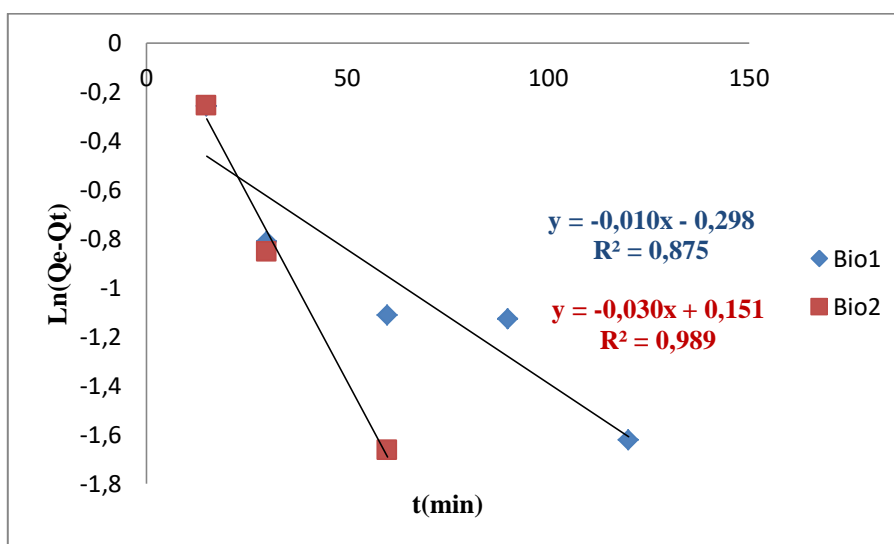


Figure IV.17: Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

- **Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre**

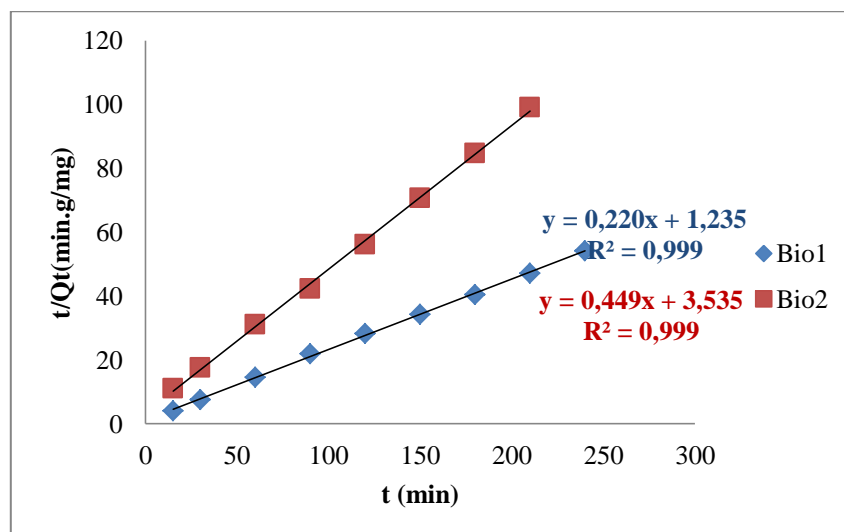


Figure IV.18: Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-second ordre

Les figures IV.17 et IV.18 montrent que la cinétique d'élimination du Rouge Congo d'écrit mieux le modèle du pseudo-second ordre avec un excellent coefficient de corrélation R^2 .

Tableau IV.07: Valeurs des paramètres cinétiques d'ordre 1 et 2 de l'élimination de colorant le rouge Congo par les deux biosorbants

Modèle	$Q_{e(\text{exp})}(\frac{mg}{g})$	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2		
		$Q_{e(\text{cal})}(\frac{mg}{g})$	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$Q_{e(\text{cal})}(\frac{mg}{g})$	$K_2(\text{min}^{-1})$	R^2
Bio1	4.3710	0.7421	0.0102	0.875	4.5450	0.0391	0.999
Bio2	2.1298	1.162	0.030	0.989	2.257	0.050	0.998

D'après les calculs des paramètres cinétiques du premier et second ordre représentés dans le tableau IV.07, on remarque que la constante de vitesse de pseudo-second ordre est supérieure à celle du premier ordre. Ainsi que la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée $Q_e(\text{cal})$ presque égale à la capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale $Q_{e(\text{exp})}$. Ces résultats confirment que le modèle second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du colorant (RC).

IV.6.3. Influence du pH sur l'adsorption

Les résultats de la variation du taux d'adsorption du rouge Congo en fonction du pH sont représentés graphiquement dans la figure IV.19.

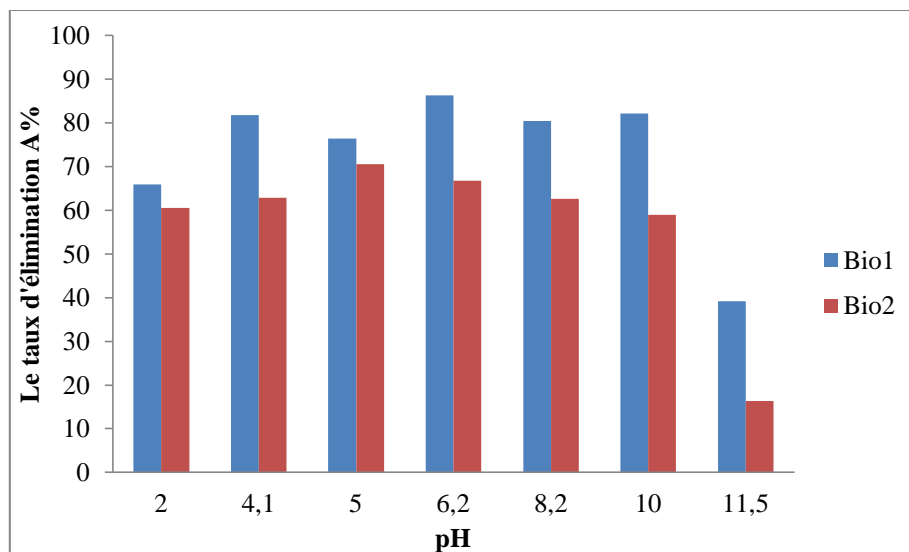


Figure IV.19 : Influence du pH sur l'adsorption du RC sur les deux biosorbants.

La figure IV.19 montre que le taux d'élimination maximal du colorant du RC est obtenu à la valeur de pH= 6.2 (à pH naturel) pour Bio1 et de pH =5 pour Bio2. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour l'adsorbant utilisé. Le pH_{pzc} du Bio1 est égale 6,7. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface du Bio1 est positive, ce qui provoque une attraction entre les anions de colorant RC , par contre à un pH supérieur au pH_{pzc}, la surface du Bio1 devient négative donc il y a une répulsion entre les anions de colorant RC et la charge négative du Bio1 et la même chose pour le Bio2, le pH_{pzc}=6.2, à un pH inférieur à ce point, la charge à la surface du Bio2 est positive donc il y a un attraction entre les anions de colorant RC et la surface de Bio2.

IV.6.4. Effet de la concentration initiale

La figure IV.20 représente la variation des quantités du Rouge Congo adsorbées par gramme des matériaux (Q_e) en fonction de concentration à l'équilibre (C_e).

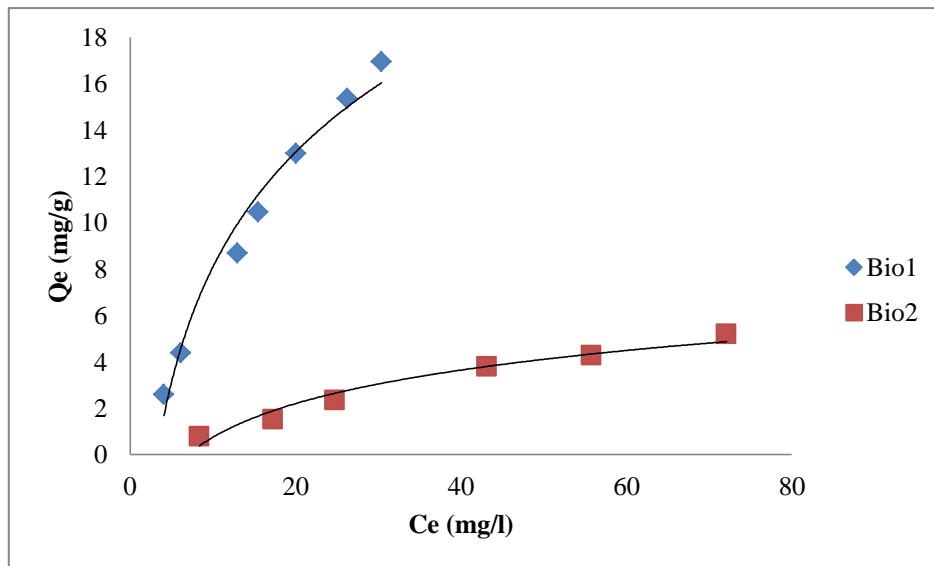


Figure IV.20 : Isotherme d'adsorption du RC par les deux biosorbants.

Nous observons que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre.

Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, nous avons choisie deux modèles, celui de Langmuir et Freundlich.

- **Le modèle de Langmuir**

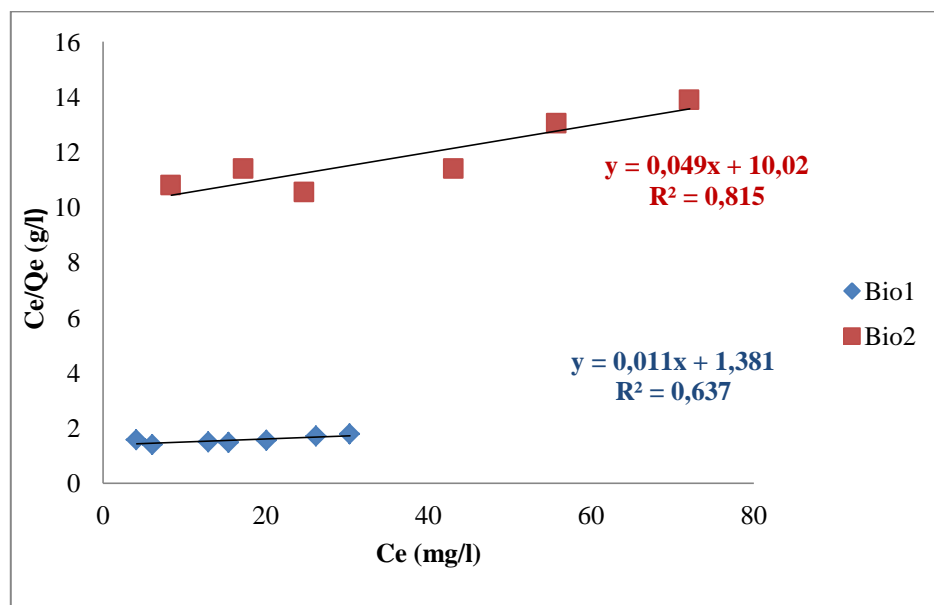


Figure IV.21: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du RC.

- Le modèle de Freundlich

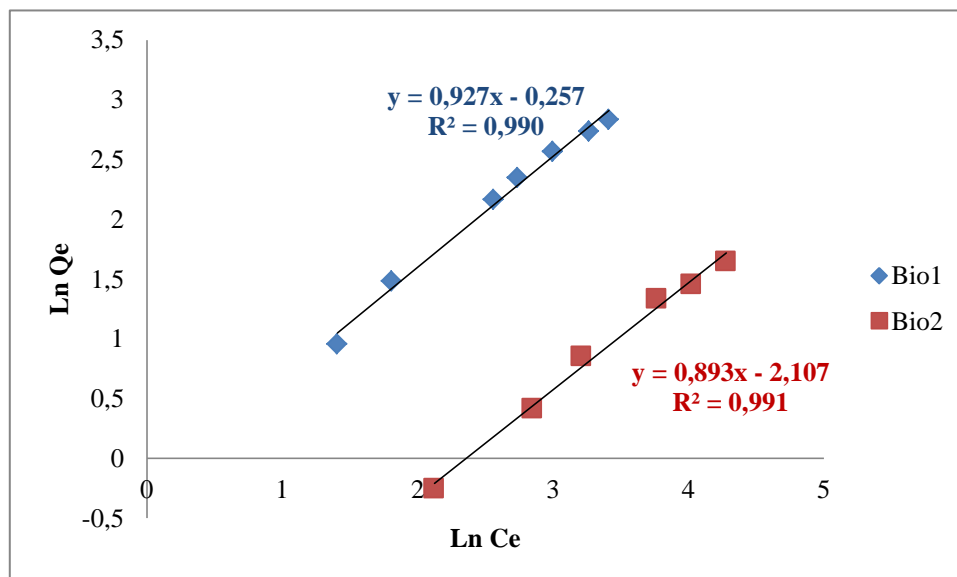


Figure IV.22: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du RC.

Tableau IV.08: Paramètres des isothermes de sorption du RC selon les modèles de Langmuir et Freundlich

Le modèle	Langmuir				Freundlich		
	b (l/mg)	Q_{\max} (mg/g)	R_L	R^2	n	K_f	R^2
Bio1	0.00796	90.909	0.862-0.455	0.637	1.078	0.773	0.990
Bio2	0.00488	20.408	0.911-0.577	0.815	1.119	0.133	0.991

D'après les résultats du tableau IV.08 on constate que le modèle décrit est celui de Freundlich avec un coefficient de détermination $R^2 > 0.99$.

IV.6.5. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Les résultats obtenus à différentes températures nous permettent de déterminer le coefficient de distribution « K_d ».

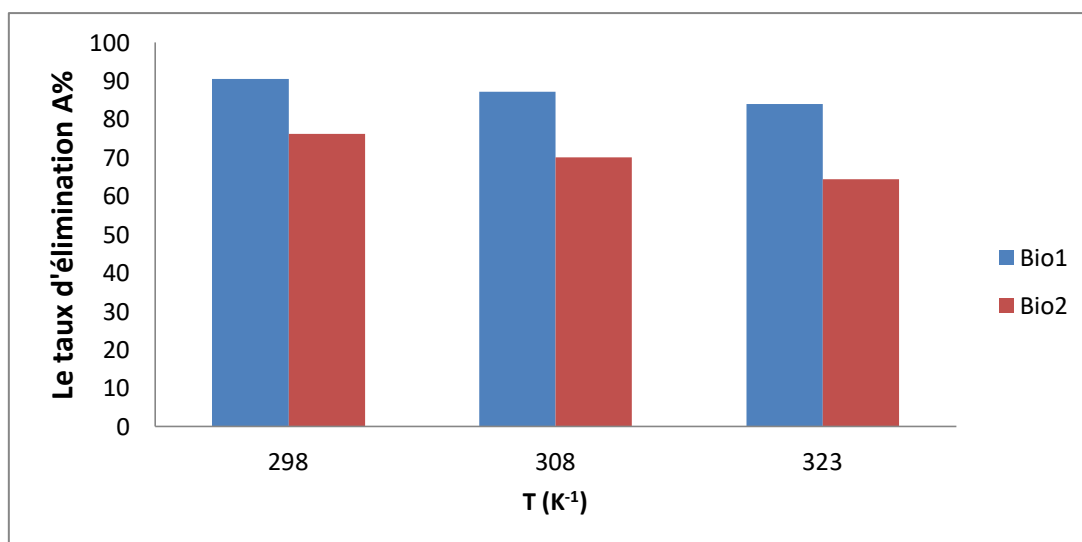


Figure IV.23: L'influence de la température sur l'adsorption du rouge Congo.

La figure IV.23 montre que le taux d'élimination du colorant RC le plus élevé correspond à la température de 25°C pour les deux biosorbants.

Le tracé de droite $\ln K_d = f(1000/T)$ permettent de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente selon l'équation IV.2 :

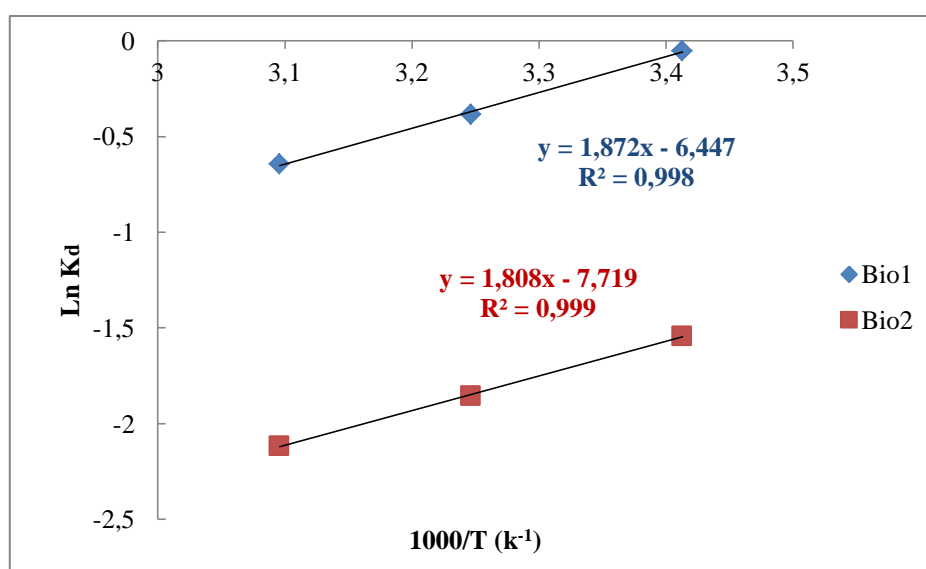


Figure IV.24: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption du RC.

Tableau IV.09: Paramètres thermodynamiques de l'élimination du RC par Bio1 et Bio2.

Matériaux	$\Delta S^\circ(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ(\text{KJ.mol}^{-1})$	$\Delta G^\circ(\text{KJ.mol}^{-1})$		
			298K	308K	323K
Bio1	-53.6003	-15.563	-0.4098	-0.9458	-1.7498
Bio2	-15.0317	-64.1757	-4.9026	-4.7344	-5.6970

La valeur de ΔG° étant négative indique que le processus d'élimination est spontané. On remarque aussi, que ΔG° diminue avec l'augmentation de la température de la solution. La valeur négative de ΔH° a montré que le processus est exothermique. ΔS^0 peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène d'adsorption.

Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude du processus de l'élimination de deux colorants, le vert de malachite(VM) et le rouge Congo(RC) par des adsorbants issu des déchets ménagers (Bio1 et Bio2):

Les résultats de cette élimination montrent que :

La masse nécessaire pour l'élimination du VM est de 0,8 g pour le Bio1 et 1 g pour le Bio2, par contre la masse optimale pour l'adsorption du RC est de 1g pour le Bio1 et 1,5 g pour le Bio2.

Le temps de contact est de 120 min pour les deux matériaux avec VM, 150 min pour le Bio1 et 90 min pour le Bio2 avec le RC.

Les cinétiques d'élimination du VM et du RC s'accordent mieux avec le modèle du pseudo-second ordre avec un excellent coefficient de corrélation R^2 .

Le pH optimum pour l'élimination de VM est 12 pour Bio2 et 7,5 pour Bio1. Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH ($pH < 5$), la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du VM (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation de liaisons entre le VM et le site actif (biosorbant), en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions H^+ et le colorant cationique pour les sites d'adsorption. Au pH élevé, la concentration en H^+ diminue, ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant cationique et les sites de la surface [58].

Dans le cas du colorant anionique (RC) l'adsorption est favorisée à des faibles valeurs de pH, Le pH optimum pour l'élimination du RC est 6,2 pour Bio1 et 5 pour Bio2.

L'adsorption de VM sur les deux matériaux est mieux décrite par le modèle de Langmuir qui donne un bon coefficient de détermination R^2 . La corrélation avec ce modèle suppose la formation d'une couche mono-moléculaire à la surface du biosorbant, tous les sites d'adsorption sont équivalents et donc isoénergétiques. [59]

Par contre l'adsorption de RC est mieux décrite par le modèle de Freundlich avec le coefficient de détermination élevé où on suppose qu'une adsorption qui n'est pas homogène (hétérogène) a des concentrations élevées en rouge Congo. [60]

L'étude de l'influence de la température montre que le taux d'élimination du VM le plus élevé correspond à la température $50^\circ C$, par contre pour le RC le taux d'élimination est mieux à $T=25^\circ C$. donc l'augmentation de la température n'influe pas sur l'adsorption du RC pour les deux biosorbants.

La valeur positive de ΔH° montre que l'adsorption sur la surface est endothermique pour VM et exothermique pour le RC. Les valeurs élevées de ΔS° indique une augmentation du désordre de l'adsorption de VM pour les deux biosorbants et de même pour RC sur la surface du bio1.

Enfin, les résultats de cette étude montrent que les deux matériaux ayant des capacités d'adsorption intéressantes et pouvant être une alternative aux autres supports commerciaux.

Références bibliographique

- [01] H. Sadki, K. Ziat et M. Saidi, « 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) (2014) 2060-2065.
- [2] M. Elkassimi, D. Meziane, S. Abouarnadasse, H. Azizi, «Elimination des colorants de l'industrie de textile par le charbon de bois». Proceeding de la 2^{ème} conférence Maghrébine de Génie des Procédés, (1998) 555-558.
- [3] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan, «Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons». Fluid.Phase.Equilibria. 317 (2012) 9-14.
- [4] S.R. Shirsath , A.P. Patil , R. Patil , J. B. Naik , P.R. Gogate. S.H. Sonawane. «Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study». Ultrasonics.Sonochemistry(2013).
- [5] L.M.Sun, F.Meunier. « Adsorption. Aspects théoriques ». Techniques de l'ingénieur, J 2730
- [6] R.Desjardins, « Le traitement des eaux », 2^{ème} édition revue (1990).
- [7] A. Talidi A, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée», Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2006).
- [8] W.J.Weber, .B.M. Vanvliet,«In.Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase»,Ed.I.H.Suffet,M.J.Mc cuive1.Date
- [9] N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », thèse doctorat, Agadir, (2008).
- [10] R. Desjardins « Le traitement des eaux » 2^{ème} édition revue (1990).
- [11] M.Mekaoui, « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation du (TBM) dans le sol et l'eau »,mémoire(2001).
- [12]Z. BEN HAOUED Zahrat el oula-Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchets organiques.
- [13]L.M. Sun, F.Meunier,«Adsorption. Aspects théoriques». Techniques de l'ingénieur, J 2730.
- [14] Alokqmqittal ,DipikaKaur ,ArtiMalviya , Jyoti Mittal, V.K.Gupta .“Adsorption studies on the removal of color agent phénol red from wastewater using waste matériel as adsorbent.Journal of Colloïde and Interface Science;337(2009) ... ,351.).
- [15] N. Syna, M. Valix. «Modelling of gold (I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse». Minerals. Engineering.16 (2003) 421-427.
- [16] H.Boulkrah, « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants»; Mémoire de Magister, l'université du 20 août1955 SKIKDA (2008).

- [17] E. Mechrafi, « adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux», Thèse doctorat, Université Mohammed VAGDAL Rabat (2002).
- [18] I. Langmuir, modelisation of adsorption, Phys. Rev., 6, 1361-1403, 1915.
- [19] V. C. SRIVASTAVA, M. M. SWAMY, I. D. MALL, B. PRASAD, I. M. MISHRA, «Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics», Colloids and surfaces A: Physicochemical. Engineering. Aspects 272 (2006)
- [20] H. Freundlich, An adsorption in solutions, Phys. Chem., 8, 89-146, 1906.
- [21] V. Rocher, «Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organique dans les effluents par séparation magnétique », thèse doctorat, Université de pierre et Marie Curie (2008).
- [22] L.M Sun et F. Meunier. Adsorption : Aspects théoriques, techniques de l'ingénieur J2730, 2007
- [23] B. HAOUED Zahrat el oula. Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchet organiques. Mémoire de Magister, 2017
- [24] Sun L.M., Meunier F. Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur, J 2730.
- [25] Alok qm qittal , Dipika Kaur , Arti Malviya , Jyoti Mittal, V.K. Gupta .. Adsorption studios on the removal of colo ring agent phénol red from wastewater using waste matériel as adsorbent. Journal of Colloïde and Interface Science; 337(2009 , 351.).
- [26] N. Syna, M. Valix. Modelling of gold (I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. Minerals Engineering, 16 (2003) P 421-427.
- [27] H. BOULKRAH ; Etude comparative de d'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants; Thèse de Magister, l'université du 20 août 1955 SKIKDA (Année 2008) p 35, 43, 44 , 45.
- [28] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, carbon, 42, 83, 94. 2004.
- [29] D. BELKEBIR « Elimination d'un colorant cationique par une biomasse activée ». Mémoire de Master, Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique de Mostaganem, 2015.
- [30] Mme A. khalfaoui « étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane » thèse du doctorat en sciences en génie des procédés.
- [31] E. Clervil Projet de Fin d'Etudes « Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux.
- [32] L. NAIDJA , « élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie

- photochimique et par adsorption», mémoire magister en chimie analytique, physique et environnement, Université Mentouri de Constantine (2010).
- [33] C.Marjorie , Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris, (1977).
- [34] S.De Reguardati et W. Barthe. «Les colorants organiques utilisés en teinturerie». Museum National d'Histoire Naturelle (2012)
- [35] H. Samiha. 2008. “Étude de Dégradation Des Colorants de Textile Par Les Procédés D’oxydation Avancée. Application À La Dépollution Des Rejets Industriels.”
- [36] H.Freundlich, An adsorption in solutions, Phys.Chem., 8, 89-146,1906.
- [37] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition 1989 Paris
- [38] G.Simont. Guide des techniques de l’ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.
- [39] D.ROBERT , PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J.V., (2000). Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58
- [40] E.Errais, , Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en Géochimie de l'environnement, Université de Strasbourg.2011
- [41] Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Bioresourcetechnology, 97, 1061-1085.2006.
- [42] Z. Guivarch E., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrichimique d’oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 24 septembre 2004.
- [43] N.Barka. A.Assabbane. A.Nounah., .Aîtichou, .Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite.J. Hazard. Mater. 152, 1054-1059 Y.2008
- [44] A.Boulal. M.Bouachema . Etude cinétique de la dégradation d’un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d’oran Mohamed Boudiaf, 2013/2014.

- [45] S.BENHABILES, « Elaboration et caractérisation d'un charbon actif à base de résidu du café : application à l'étude de l'adsorption des colorants en solution aqueuse », mémoire de magister, Université, Abderrahmane mira de bejaia (2009).
- [46] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, J.Am. Chem. Soc.73 (1951) 373-380.
- [47] Y.S.HO, G. Mc Kay, Chem. Eng.J.70 (1998) 115-124.
- [48] Y.S.HO, G. Mc Kay, Process Biochem.34 (1999) 451-465.
- [49] E. ZawlotskiGuivarch, «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques». Thèse de Doctorat, Université de Marne-La Vallée, 2004.
- [50] S. Barclay, C. Buckley, «Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production». The pollution research group, Water research Commission, 2000, Volume1.
- [51] J.C., Chossat., la mesure de la conductivité hydraulique dans les sols - Choix des méthodes. Lavoisier, USA : 2005,720.
- [52] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard, «Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation». Journal of Hazardous Materials, 2008.
- [53] F. Roussac, A. Roussac, Analyses chimique, méthode et technique instrumentales modernes, Edition Masson. (1994)
- [54] Williams D.H and Fleming I. (1973). Spectroscopic method in organic chemistry. 2nd Edition John Wiley, New York.
- [55] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination 218 (2011) 226-233.
- [56] A.Horn . Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, NewYork.(1998)
- [57] A.Chakir., J.Bessiere.ElKacemi .K ;Marouf. B ,A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite.Journal of Hazardous Materials,2002,(95) 29-46.
- [58]. A.Khalifaoui ., Thèse de doctorat, Univ, Mentouri de Coustantine (2012) p119.

- [59] GS.Laximi , MD. Ahmazzaman .Adsorption technique for the removal ofphenolic compounds from wastewaterusing low-cost natural adsorbents. AssamUniversity Journal of Science andTechnology, **5**(2): 156-166.(2010)
- [60] KMA. Kifuani . Adsorption des composés organiques aromatiques sur charbon actif à base des déchets agroindustriels. Thèse de Doctorat, Université de Kinshasa, 265p.(2013).