

Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option : **GÉNIE CHIMIQUE**

**Préparation et utilisation potentielle d'un adsorbant lignocellulosique
pour la séquestration d'une molécule organique toxique**

1-M^{elle} BEKKADOURI Nour Elhouda

2- M^{elle} CHADLI Chaima

Soutenu le 23/06/ 2024 devant le jury composé de :

Président :	BOUBAGRA.N	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	KHEDIM .A	MAA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	TERKHI.M.C	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

Remerciement

En tout premier lieu, nous remercions ALLAH, le tout puissant, de nous avoir donné le souffle et l'aptitude pour mener à terme ce travail.

Ce manuscrit a été réalisé au sein du laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation STEVA à la Faculté des Sciences et de la technologie (Université de Mostaganem).

Nous saisissons cette occasion pour remercier vivement Pr A. ADDOU et Pr F. ABDELMALEK de nous avoir accueillies au sein du laboratoire STEVA.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Dr MC. TERKHI qui nous a suivies et orientées, nous la remercions pour tous ses conseils et son aide à et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury (Dr N. BOUBAGRA et Dr A. KHEDIM.) qui ont accepté de présider et d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Un grand merci aux membres du laboratoire pour leur aide, soutien et encouragements, ainsi que tous les doctorants(es) du laboratoire STEVA.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

Je tiens tout d'abord à remercier Allah qui m'a aidé à faire ce mémoire, je dédie ce travail avec toute la profondeur de mes sentiments :

Chère Maman,

Ce mémoire est un hommage à la femme exceptionnelle que tu es. Tes sacrifices, ta bienveillance et ton amour ont été les piliers de ma vie. À travers ces mots, je veux te dire à quel point je suis reconnaissante pour tout ce que tu as fait pour moi. Tu es mon modèle, ma force et mon soutien constant. Merci d'être la meilleure maman du monde.

Cher papa,

À mon exceptionnel papa, tu es bien plus qu'un parent pour moi ; tu es mon guide, mon protecteur et mon ami. À travers les hauts et les bas de la vie, tu as été là, toujours prêt à m'écouter, à m'encourager et à me soutenir. Merci d'être le meilleur papa du monde.

*À mes adorables petites sœurs, Alaa elrahmane, kawtar, aya et khoulod je vous aime de tout mon cœur et je serai toujours là pour vous protéger et vous soutenir.
À mes Très chers petits frères, Mohamed et Rayan.*

À toute la famille Bekkadouri et Hamma.

À la personne qui a apporté le bonheur à mon cœur B.S

À mes chers enseignants sans exception, qui m'ont bien encadré et qui m'ont beaucoup aidé.

À mes chers amis et mes proches : Riham et chaima Merci pour votre amitié, votre soutien inconditionnel et votre encouragement, je vous aime.

Nour elhouda

Dédicace

Je tiens tout d'abord à remercier Allah qui m'a aidé à faire ce mémoire, je dédie ce travail avec toute la profondeur de mes sentiments :

À mes chers parents qui font le maximum pour me soutenir et encourager durant toute ma vie. Aucune dédicace ne serait exprimée à leur juste valeur, mon profond respect, et ma gratitude pour tous les efforts que vous avez fournis pour moi.

Que ce travail soit le symbole de mon grand amour et de ma reconnaissance et leur soutien inoubliable et de toutes ces années de sacrifice.

À mes très chères sœurs Amina et Salima, Nadjma aucune dédicace ne peut exprimer Mon amour pour vous. Je ne pourrais jamais imaginer la vie sans vous, je vous remercie pour votre encouragement et votre soutien le long de mes études, je vous aime que dieu vous donne santé, bonheur et surtout réussite.

À mes très chers frères Kassem et Habib pour leur aide, leur générosité et leurs soutiens durant mes années d'étude.

À mon fiancé Farouk qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.

À Aicha, Houda et ma petite princesse Dima.

*À mes tantes, mes oncles et mes cousins, à toute la famille CHADLI et
BELKHEIRA.*

À mes chers enseignants sans exception, qui m'ont bien encadré et qui m'ont beaucoup aidé.

*À mes chers amis et mes proches : Amina, Chaima, Aicha, Chaima et Houda
Merci pour votre amitié, votre soutien inconditionnel et votre encouragement. À
tous ceux qui ont été à mes côtés durant ces années d'étude.*

Abstract:

The objective of this work is to study the elimination and to model the sorption of a cationic dye «Rhodamine B (Rh B)» from aqueous solution by a natural material of vegetable origin. At first we focus on studying the various parameters influencing adsorption: initial concentration of the dye, mass of the bioadsorbant, adsorption time, influence of pH and temperature.

We found that the adsorption isotherms of the adsorbent/adsorbât systems studied are satisfactorily described by the Langmuir model, where the maximum adsorption capacity is 46.29 mg/ g at room temperature and under an unconstrained pH (6.6) close to $pH_z = 6.5$.

The pseudo-second order model better describes the adsorption of Rh B by the adsorbent which can be explained by the formation of a monolayer on the surface of the adsorbent.

The calculation of the thermodynamic parameters of enthalpy, Gibbs free energy and entropy (ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0) showed that the adsorption process was exothermic, spontaneous, and random at the adsorbent-solution interface Rh B. Based on our results, it can be deduced that bioadsorbant is a potential adsorbent for the elimination of Rh B at low cost, easily accessible and in accordance with the principles of green chemistry.

Keywords: Rhodamine B, Bioadsorbant, Adsorption kinetics, Thermodynamic parameters, Green chemistry.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة التخلص ونموذج امتصاص الصبغة القطنية «Rhodamine B (Rh B)» من المحلول المائي بواسطة مادة طبيعية ذات أصل نباتي. في البداية نركز على دراسة المعلمات المختلفة التي تؤثر على الامتزاز: التركيز الأولي للصبغة، وكتلة الممتزات الحيوية، ووقت الامتزاز، وتأثير درجة الحموضة ودرجة الحرارة .

وجدنا أن إيزوثيرم الامتزاز لأنظمة الامتزاز / adsorbât المدروسة موصوفة بشكل مرض من قبل نموذج Langmuir، حيث تكون قدرة الامتزاز القصوى 46.29 ملغ/مغ درجة حرارة الغرفة وتحت درجة الحموضة غير المقيدة (6.6) pH قريبة = 6.5.

يصف نموذج النظام الثاني الزائف بشكل أفضل امتزاز Rh B بواسطة الماصة التي يمكن تفسيرها بتكوين أحادي اللون على سطح الممتز.

حساب المعلمات thermodynamic من entalpy، جيبس الطاقة الحرة والانتروبيا (ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0) أظهرت أن عملية الامتزاز كانت طاردة للحرارة، عفوية، وعشوائية في واجهة ممتصة الحل Rh B. استنادا إلى نتائجنا، يمكن استنتاج أن bioamsbant هو ممتص محتمل للقضاء على Rh B بتكلفة منخفضة، يمكن الوصول إليها بسهولة ووفقا لمبادئ الكيمياء الخضراء.

الكلمات المفتاحية: kinetics, Thermodynamic Rhodamine B, Bioadsambant, Adsorption parameters, Green Chemistry.

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination et de modéliser la sorption d'un colorant cationique « la Rhodamine B (Rh B) » à partir de solution aqueuse par un matériau naturel d'origine végétale. Au premier temps nous nous sommes focalisés à étudier les différents paramètres influençant l'adsorption : concentration initiale du colorant, masse du bioadsorbant, temps d'adsorption, influence du pH et de la température.

Nous avons constaté que les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir où la capacité maximale d'adsorption est de 46,29 mg/g à température ambiante et sous un pH non imposé (6.6) proche de la valeur de $pH_z = 6,5$.

Le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux l'adsorption de Rh B par l'adsorbant ce qui peut s'expliquer par la formation d'une monocouche sur la surface extérieure de l'adsorbant.

Le calcul des paramètres thermodynamiques d'enthalpie, d'énergie libre de Gibbs et d'entropie (ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0) a montré que le processus d'adsorption était exothermique, spontané, et a un caractère aléatoire à l'interface adsorbant-solution Rh B. Sur la base de nos résultats, on peut déduire que le bioadsorbant est un adsorbant potentiel pour l'élimination de Rh B à faible coût, facilement accessible et en accord avec les principes de la chimie verte.

Mots clés : Rhodamine B, Bioadsorbant, Cinétique d'adsorption, Paramètres thermodynamiques, Chimie verte.

Liste des tableaux :

Tableau 1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [19].	19
Tableau 2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [47].	30
Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques de la Rh B.	42
Tableau 4 : Etablissement de la courbe d'étalonnage de Rh B.	53
Tableau 5: Effet de la dose de la matière sur l'adsorption de Rh B ($C_0 = 100$ mg/l).	54
Tableau 6 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de Rh B par la biomasse ($C_0=100$ mg/l).	55
Tableau 7 : L'effet du pH sur l'adsorption du Rh B par la biomasse ($C_0=100$ mg/l).	56
Tableau 8: Effet de température sur l'adsorption de Rh B.	57
Tableau 9: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Rh B.	58
Tableau 10: Les valeurs de l'isotherme du Rh B sur la biomasse.	59
Tableau 11: Les valeurs obtenues pour tracer le graphe de Freundlich.	61
Tableau 12: Les valeurs obtenues pour tracer le graphe de Langmuir.	61
Tableau 13: Paramètres des isothermes d'adsorption de colorant Rh B selon les modèles Freundlich et Langmuir.	62
Tableau 14: Les Valeurs du test cinétique d'adsorption de Rh B ($C_0=100$ mg/l, $Q_{exp}=8,311$ mg/g).	63
Tableau 15: valeurs des modèles cinétique d'adsorption de Rh B par bioadsorbant ($C_0=100$ mg/l, $Q_{exp}=8,311$ mg/g).	65

Liste des figures :

Figure 1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.	17
Figure 2 : Les types d'adsorption.	18
Figure 3 : Les quatre types d'adsorption selon le classement de Giles.	24
Figure 4 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption.	25
Figure 5 : Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir.	27
Figure 6 : Modèle d'adsorption multicouche selon Freundlich.	28
Figure 7 : Les colorants.	29
Figure 8 : Structure de colorant azoïque.	31
Figure 9 : Molécule d'un colorant anthraquinonique.	31
Figure 10 : Structure du colorant triphénylméthane.	32
Figure 11 : Exemple de colorant indigoïde.	32
Figure 12 : Structure d'un colorant nitrosé.	33
Figure 13 : Structure Molécule d'un colorant xanthène.	33
Figure 14 : Structure chimique de la phtalocyanine.	33
Figure 15 : Structure moléculaire d'un colorant acide.	34
Figure 16 : Structure moléculaire d'un colorant basique.	34
Figure 17 : Structure moléculaire d'un colorant de cuve	35
Figure 18 : Structure moléculaire d'un colorant direct.	35
Figure 19 : Structure moléculaire d'un colorant réactif.	35
Figure 20 : la biomasse végétale	43
Figure 21 : La Rh B sous forme de poudre.	41
Figure 22 : Structure chimique de Rh B.	42
Figure 23 : Accessoires et verreries.	43
Figure 25: Principe de la spectrophotométrie UV-Visible.	44
Figure 26: Le spectromètre utilisé.	45
Figure 27: Matériel utilisé pour la détermination de pHz.	46
Figure 28: Représentation graphique du pHz de l'adsorbant.	50
Figure 29: Spectres FTIR de l'adsorbant.	51
Figure 30: Solution mère de Rh B.	52
Figure 31 : Différences de concentration de Rh B.	52
Figure 32: Courbe d'étalonnage de Rh B.	53
Figure 33: L'effet de la dose de la matière sur l'adsorption de Rh B.	54
Figure 34 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact.	55

Figure 35: Effet de ph sur l'adsorption du Rh B.	56
Figure 36: Évaluation de la température sur l'adsorption de Rh B.	57
Figure 37: Représentation graphique de $\ln Kd$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption	58
Figure 38 : Isotherme d'adsorption du Rh B sur la biomasse.	60
Figure 39: Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Rh B par la biomasse.	61
Figure 40: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Rh B.	62
Figure 41: Représentation graphique du modèle cinétique de Rh B (Pseudo premier ordre)..	64
Figure 42: Représentation graphique du modèle cinétique de Rh B (Pseudo deuxième ordre).	65

Tables des matières

Résumé :	Erreur ! Signet non défini.
Abstract:	Erreur ! Signet non défini.
Liste des tableaux :	8
Liste des figures :	9
Introduction :	14
.....	16
Chapitre 1 : Généralités sur le phénomène d'adsorption	17
1. Historique :	17
2. Définition :	17
3. Les différents types d'adsorption :	17
3.1 Adsorption chimique :	18
3.2 Adsorption physique :	18
4. Facteurs influençant l'adsorption :	19
4.1 La température :	19
4.2 La concentration :	20
4.3 pH du milieu :.....	20
4.4 Nature d'adsorbant :.....	20
4.5 Nature d'adsorbat :.....	20
5. Cinétique d'adsorption :	21
5.1 Modèle pseudo-ordre 1 :	21
5.2 Modèle pseudo-ordre 2 :	21
6. L'isotherme d'adsorption :	22
7. Classification des isothermes d'adsorption :	22
7.1 Classification de Giles :.....	22
7.2 Classification de L'IUPAC :	24
8. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption :	25
8.1 Modèle de Langmuir :	25

8.2 Modèle de Freundlich :	27
Chapitre 2 : Les colorants.	29
1. Généralité :	29
2. Définition :	29
3. Classification des colorants :	30
3.1. Classification chimique :	30
3.2. Classification tinctoriale :	34
4. L'utilisation des colorants :	36
5. Toxicité des colorants :	37
6. Traitement des colorants :	37
6.1 Physique :	37
6.2 Chimique :	37
6.3 Biologique :	38
Chapitre 3 : Matériels et méthodes, caractérisations.	40
1. Objectif :	40
2. Produits et matériels :	40
2.1 Produits :	40
2.2 Matériels et verreries utilisés :	42
3. Méthodes d'analyse :	44
3.1 Le spectrophotomètre Ultra-Violet :	44
3.2 Le point de charge du point zéro (pHz) :	46
3.3 Spectroscopie IRTF :	46
4. L'effet de certains paramètres sur l'adsorption de la Rh B :	46
4.1 Effet du temps de contact de Rh B avec l'adsorbant :	46
4.2 Effet de la dose de l'adsorption sur le processus d'adsorption :	47
4.3 Effet de pH sur le processus d'adsorption :	47
4.4 Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques :	47
5. Etude des isothermes d'adsorption :	48

Chapitre 4 : Résultats et discussions.	49
1. Objectif :	49
2. Caractérisation de l'adsorbant :	49
2.1 pHz :	49
2.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :	50
3. Détermination de la courbe d'étalonnage de Rh B :	51
3.1 Préparation des solutions du colorant :	51
3.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage :	52
4. L'effet de certains paramètres sur l'adsorption de Rh B :	54
4.1 Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption :	54
4.2 Effet du temps de contact de Rh B avec l'adsorbant :	55
4.3 Effet de pH sur le processus d'adsorption.....	55
4.3 Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques :	57
5. Etude des isothermes d'adsorption :	59
5.1 Modèle de Freundlich :	60
5.2 Modèle de Langmuir :	61
6. Etude Cinétique :	63
6.1 Modèle cinétique de premier ordre :	63
6.2 Modèle cinétique de second ordre :	64
Conclusion :	68
.....	69
Référence bibliographique :	70

Introduction :

L'homme a toujours eu comme souci d'augmenter ses ressources en eau. Or, utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer. Toute activité, quel que soit domestique, industrielle ou agricole, engendre des rejets polluants indésirables, plus ou moins toxiques [1].

Le textile est le secteur industriel le plus polluant et le plus consommateur d'eau. Il engendre des eaux de rejets très toxiques du fait de la présence de plusieurs composés chimiques colorants, tensioactifs et métaux lourds. Le secteur textile se trouve dans l'obligation de traiter ces rejets et éventuellement les recycler, avant de les déverser vers les stations d'épurations.

Les colorants synthétiques sont une source de pollution de l'eau. Parmi les colorants textiles, 15% sont azoïques. Les rejets d'eau fortement chargés en colorants dans l'écosystème génèrent des problèmes de pollution esthétique, sachant qu'ils sont clairement apparents pour des concentrations inférieures à 1 mg/L et que leur concentration dans les eaux usées de textiles varie de 10 à 200 mg/L. Ils sont peu ou pas biodégradables [2]. Aujourd'hui il existe plus de 10 000 colorants ayant des structures chimiques diverses, classés comme anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique sur les molécules de colorant. Les colorants cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques.

La Rh B est un colorant cationique largement utilisé dans la microbiologie comme colorant fluorescent histologique. C'est l'un des colorants synthétiques qui peuvent affecter négativement la photosynthèse.

La réduction voire l'élimination de ces colorants est très importante en raison de leur toxicité. Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par oxygène, ozone,) et biologiques (traitement aérobie et anaerobic) [3]. L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre.

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants, c'est une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [4]. Le principe de cette méthode est de piéger le polluant par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe plusieurs matériaux solides (argiles, zéolithes, résidus agricoles, charbon actif,) qui peuvent être utilisés dans les procédés de traitement. De nombreuses études se focalisent sur

l'utilisation de certains adsorbants à partir de déchets naturels tel que : écorces d'orange et de banane [5]. Graines de figues de barbarie. Ecorces de grenades et les feuilles d'eucalyptus [6], les noyaux d'abricot [7], les noyaux de cerise [8], les coquilles d'amande [9] et les coques d'arachide [10], etc. Ces adsorbants sont des matériaux naturels disponibles en grandes quantités et moins chers.

Le but de notre travail est d'étudier l'élimination d'un colorant toxique Rh B de l'eau par une méthode pratique et économique appelée « Adsorption » en utilisant un matériau d'origine végétale.

Ce mémoire est composé de deux parties :

La première est une partie bibliographique qui traitera deux chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption.
- ❖ Le second chapitre, nous allons présenter les colorants, classification, toxicité des colorants, et le colorant utilisé dans cette étude Rh B.

La deuxième partie consiste de notre étude expérimentale qui contient deux chapitres :

- ❖ Dans le troisième chapitre nous présenterons les méthodes et matériels utilisés.
- ❖ Le quatrième chapitre aborde les résultats de notre étude sur l'effet de paramètres influençant l'adsorption tels que, la dose, le temps de contact, le pH et la température. On a enrichi ce travail par une étude cinétique, modélisation des isothermes et étude thermodynamique.
- ❖ Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale donnant les principaux résultats obtenus de cette étude.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 : Généralités sur le phénomène d'adsorption.

1. Historique :

En 1881, Kayser introduit la notion « d'adsorption » pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces "libres" (externe et interne) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur masse (6,9). Un phénomène déjà constaté par Fontana et Scheel en 1777. Le terme désorption a été proposé en 1909, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de la désorption [11].

2. Définition :

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant (Figure 1) Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [12].

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilités et de solutions éprouvées pour résoudre des problèmes spécifiques à chaque type d'industrie [13].

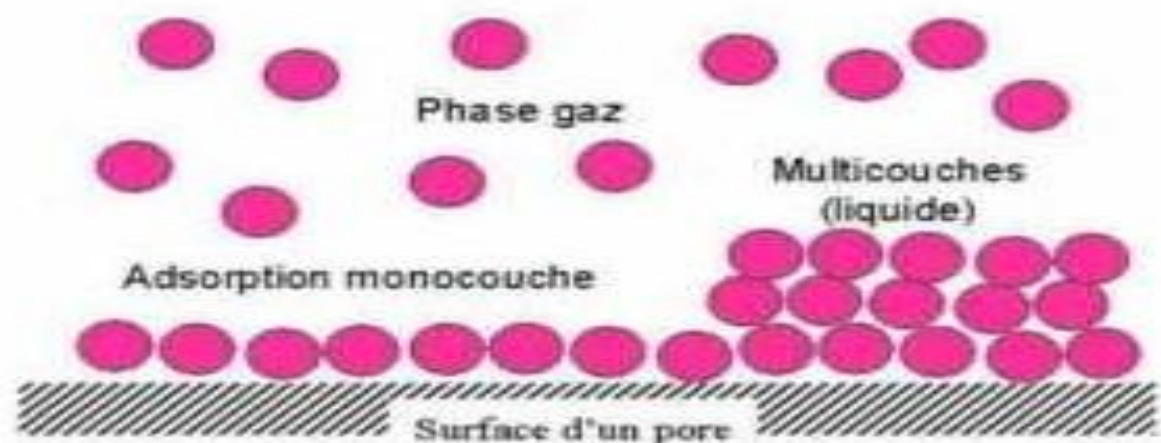


Figure 1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

3. Les différents types d'adsorption :

Il y a deux types d'adsorption : adsorption chimique et adsorption physique selon les interactions entre le solide et les molécules de l'adsorbat.

3.1 Adsorption chimique :

La chimisorption (figure 2) est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons chimiques entre l'adsorbât et la surface du matériau adsorbant. L'énergie de chimisorption est supérieure à (50 kJ.mol^{-1}) [14]. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [15].

3.2 Adsorption physique :

L'adsorption physique (figure 3) ou la physisorption c'est le processus résulte des forces d'interactions de nature physique, comme les forces de Van Der Waals et les liaisons d'hydrogène [16]. Dans ce processus les molécules de l'adsorbat se fixe sur l'interface du solide et se déplace librement, elle est rapide et généralement limitée par la diffusion. C'est aussi réversible et peu spécifique, elle se produit à des basses températures, et est caractérisée par une énergie d'adsorption considérément faible [17]. Elle peut se faire en monocouche ou multicouches [18].

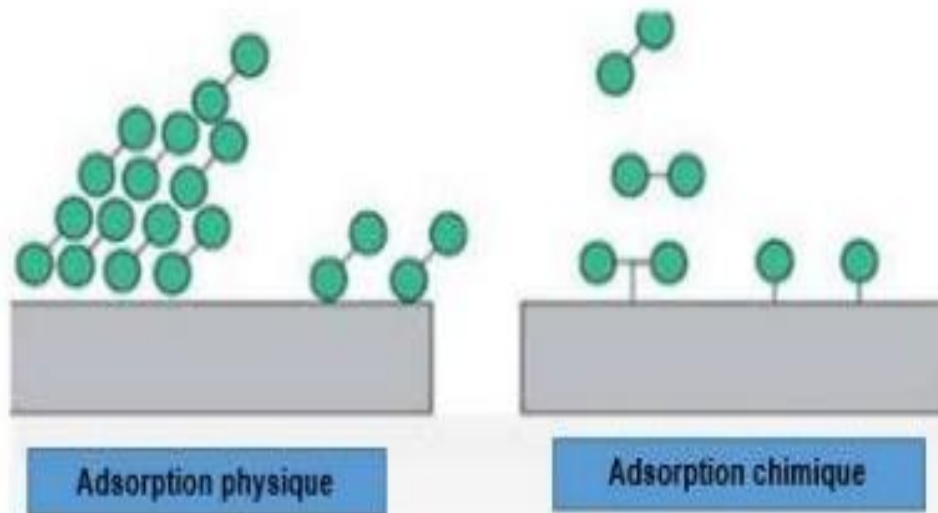


Figure 4 : Les types d'adsorption.

La comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique est présentée dans le (Tableau 1).

Tableau 1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [19].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de van der waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide et indépendante de la température	Très lent
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10Kcal/mol	Supérieur à 10Kcal/mol
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches	Conduit tout ou plus à et une monocouches

4. Facteurs influençant l'adsorption :

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes.

4.1 La température :

Les processus d'adsorption s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'en augmentant la température, le phénomène de désorption devient dominant particulièrement pour la physio-sorption.

Par contre, pour une adsorption activée (chimio-sorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [20].

4.2 La concentration :

La différence dans les concentrations de l'adsorbat affecte définitivement le processus d'adsorption en plus de plusieurs autres conditions où il y a une concentration compatible avec certaines conditions.

4.3 pH du milieu :

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des H favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH élevés) la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pH_z que (pH du point de charge nulle) [21].

4.4 Nature d'adsorbant :

On peut classer les adsorbants en :

Adsorbant apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaire (exemple : charbon, graphite, talc, etc).

Adsorbant apolaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective.

Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorption, les cations ou les anions seront fixés [22].

4.5 Nature d'adsorbat :

En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires.

Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires [23].

D'après la règle de LUNDENIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [24].

5. Cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique a une importance certaine pour définir l'efficacité temporelle et le mécanisme d'un procédé. Lors de réaction fluide-solide, plusieurs étapes déterminent séquentiellement la vitesse de la réaction. La modélisation, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

Quatre modèles sont utilisés pour corrélérer les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des systèmes considérés, à savoir les modèles de pseudo-ordre 1 et Pseudo-ordre2 [25,26].

5.1 Modèle pseudo-ordre 1 :

Le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 et utilisé encore aujourd'hui. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la vitesse peut être écrite par :

$$\frac{dQ(t)}{dt} = K_1(Q_{eq} - Q(t)) \quad (\text{Eq 1})$$

$Q(t)$ est la quantité de soluté adsorbé au temps (t) , et K_1 la constante cinétique. Après intégration on obtient :

$$\text{Ln}(Q_{eq} - Q(t)) = \text{Ln}(Q_{eq}) - K_1 \times (t) \quad (\text{Eq 2})$$

Le tracer permet d'obtenir la constante de vitesse [27].

5.2 Modèle pseudo-ordre 2 :

Développé par Y.S. Ho et G. Mckay, pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation :

$$\frac{dQ(t)}{dt} = K_2 (Q_{eq} - Q(t))^2 \quad (\text{Eq 3})$$

k_2 : constante cinétique. Après intégration, on obtient l'équation [28].

$$t/q(t) = 1/k_2 \times qe^2 + t/qe \quad (\text{Eq 4})$$

6. L'isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique à une température donnée de la quantité des molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe émet des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [29].

L'étude des isothermes d'adsorption nous permet d'avoir des informations sur le mécanisme d'adsorption dont les caractéristiques les plus importantes sont les suivantes [30] :

- ❖ Vitesse d'adsorption.
- ❖ Existence de paliers sur les isothermes.
- ❖ Type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire).
- ❖ Orientation des molécules adsorbées.
- ❖ Influence de la température.
- ❖ Nature des interactions adsorbant-adsorbat.

7. Classification des isothermes d'adsorption :

Dans la littérature, plusieurs classifications sont proposées pour les isothermes d'adsorption. On distingue celle de L'I.U.P.A.C, celle de BRUNAUER et COLL et celle de GILES et COLL [31]. Les classifications des isothermes les plus connues sont :

7.1 Classification de Giles :

Gilles et coll (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont les quels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes sont : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité), et C (Partition constante), (comportant chacune cinq sous-groupe) [32], ces classes sont représentées sur la figure (3).

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [32] :

- ❖ La forme de l'isotherme.
- ❖ L'existence de paliers sur les isothermes.
- ❖ Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire).
- ❖ L'orientation des molécules adsorbées.

Isothermes de type C :

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration [33].

Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [33].

Isothermes de type L :

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles [34]. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant [33].

Isothermes de type H :

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très haute. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

Isothermes de type S :

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique, ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [33].

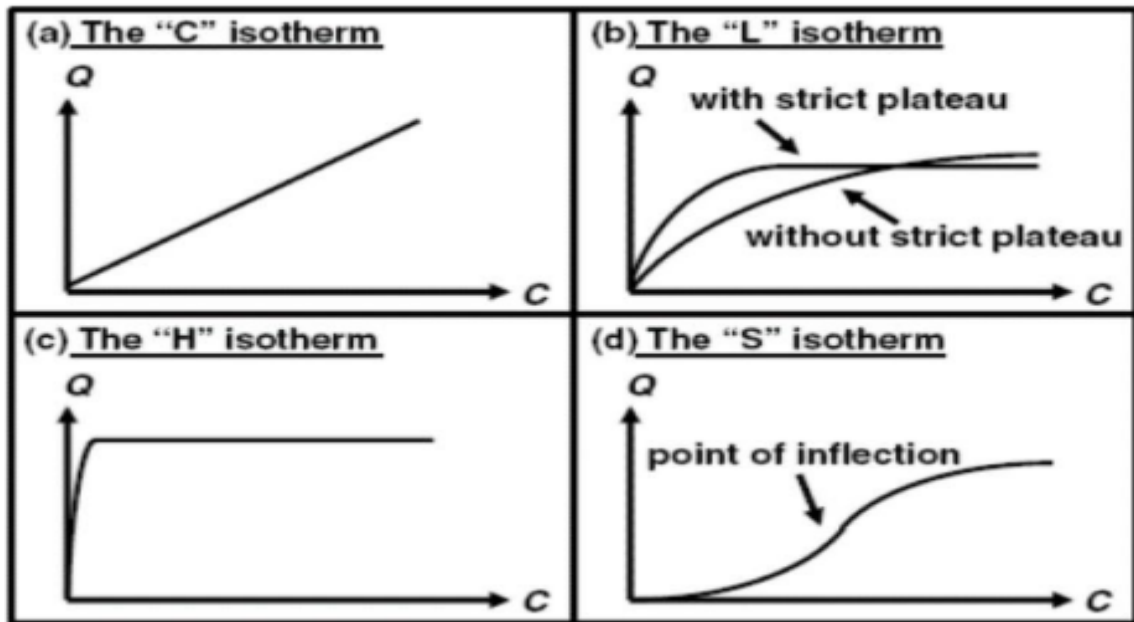


Figure 5 : Les quatre types d'adsorption selon le classement de Giles.

7.2 Classification de L'IUPAC :

Ces classes sont représentées sur la figure (4).

- ❖ Les isothermes de **type I** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.
- ❖ Les isothermes de **type II**, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un **type I** et une isotherme de **type II** (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche de surface externe).
- ❖ Les isothermes de **type III** cette isotherme est relativement rares elle indique la formation des couches poly-moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.
- ❖ Les isothermes de **type IV** peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de **type II** (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de **type IV** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

- ❖ Les isothermes de **type V** reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure [35].
- ❖ Les isothermes de **type VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouches sur une surface non-poreuse très homogène [36].

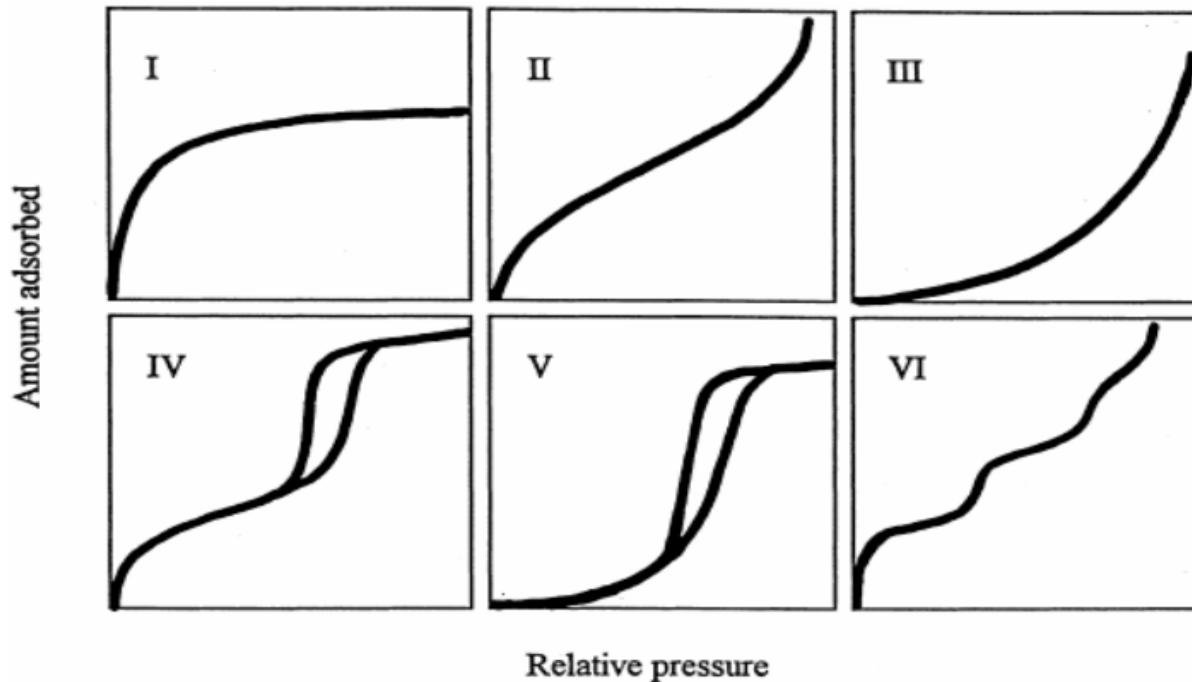


Figure 6 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption.

8. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption :

Dans la littérature un grand nombre de modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes du processus d'adsorption. Les modèles les plus utilisés sont ceux de Langmuir et Freundlich car leurs expressions mathématiques sont simples et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas [37, 38].

8.1 Modèle de Langmuir :

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 (figure 5). Ce modèle initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Il est basé sur trois hypothèses :

- ❖ L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- ❖ Seule une couche mono-moléculaire se forme sur le solide.
- ❖ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (5).

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot c_e}{1 + k_L \cdot c_e} \quad (\text{Eq 5})$$

Où :

Q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

Q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono-moléculaire de soluté (mg/g).

C_e : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg.L⁻¹).

X : Quantité de soluté adsorbé (mg).

m : Masse de l'adsorbant (g).

K_L : Coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption (L.mg⁻¹).

q_m et K_L : sont déterminées à partir de la droite obtenue en portant de C_0/q_e en fonction de C_e .

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre R_L , défini par Weber et Chakkravorti comme suit [39].

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

Si :

- ❖ $R_L > 0$: adsorption défavorable.
- ❖ $R_L = 1$: adsorption linéaire.
- ❖ $0 < R_L < 1$: adsorption favorable.
- ❖ $R_L = 0$: adsorption irréversible.

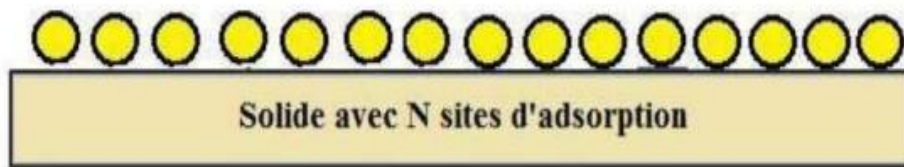


Figure 7 : Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir.

8.2 Modèle de Freundlich :

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant (figure 8). Elle se présente sous la Forme :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq 7})$$

Ou :

K_F et n sont les constantes de Freundlich.

La linéarisation de l'équation précédente nous donnera :

$$\ln Q_e = 1/n * \ln C_e + \ln K_F \quad (\text{Eq 8})$$

La représentation graphique de $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ permet de déterminer les constantes K_F et n .

La valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption indique la forme de l'isotherme et donne des informations capitales sur le mécanisme d'adsorption. Selon la valeur de $1/n$.

On distingue les cas suivants :

- ❖ $1/n = 1$: l'isotherme linéaire de type C.
- ❖ $1/n > 1$: l'isotherme concave de type S.
- ❖ $1/n < 1$: l'isotherme convexe de type L.
- ❖ $0 < 1/n < 1$: l'isotherme de type H.

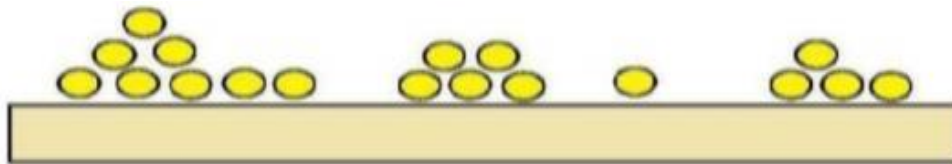


Figure 9 : Modèle d'adsorption multicouche selon Freundlich.

Chapitre 2 : Les colorants.

1. Généralité :

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel plantes (garance, gaude, indigo..., animaux (cochenille, murex, etc.) et minéraux [40]. Les colorants synthétiques (figure 7) ont progressivement supplanté les colorants naturels.

Les recherches, menées depuis le milieu du XIX^{ème} siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules [41, 42].

Un colorant est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'une fibre. Cette dernière propriété est à l'origine résulte de l'interaction entre la molécule du colorant et le substrat à teindre. Ainsi, cette interaction se forme entre la partie réactive de la molécule colorante et la molécule à teindre par formation d'une liaison sélective [43-44].



Figure 10 : Les colorants.

2. Définition :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). 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 [45]. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un

électron, plus la couleur est intense. Le tableau (2) 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 groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule [46].

Tableau 2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [47].

Groupement chromophores	Groupement auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
(-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

3. Classification des colorants :

Généralement, il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir, etc).

3.1. Classification chimique :

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [48].

❖ Les colorants azoïques :

Les colorants « azoïques » sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo l'aromatique liés par un groupe chromophore azo (figure 8) [49].

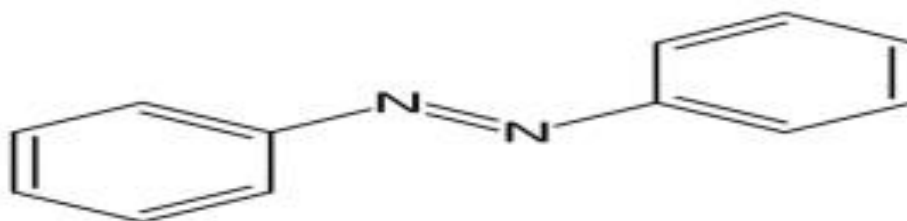


Figure 11 : Structure de colorant azoïque.

❖ **Les colorants anthraquinoniques :**

Les colorants anthraquinoniques (figure 9) sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxylés ou amino.

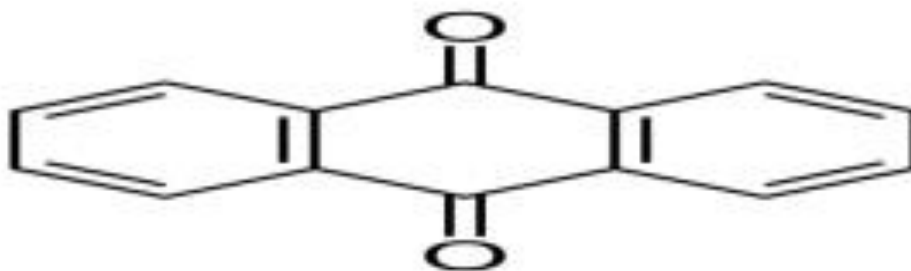


Figure 12 : Molécule d'un colorant anthraquinonique.

❖ **Les 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 organique colorés. Les colorantes strophesnuelles thunes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. 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. La figure (10) donne un exemple de colorants triphénylméthanés [50].



Figure 13 : Structure du colorant triphénylméthane.

❖ **Les colorants indigoïdes :**

Les colorants indigoïdes (figure 11) tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygènes 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 diagnostics médicales.

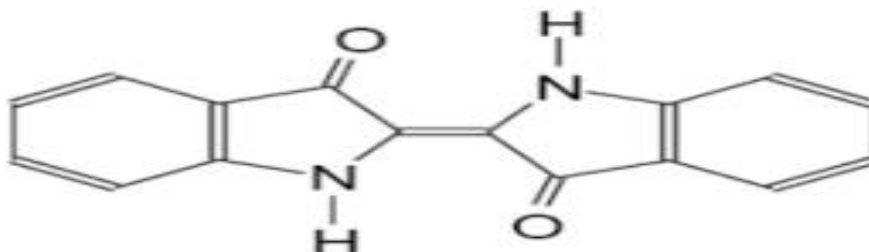


Figure 14 : Exemple de colorant indigoïde.

❖ **Les colorants nitrés et nitrosés :**

Les colorants nitrés et nitrosés (figure 12) possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un électro-donneur. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel.

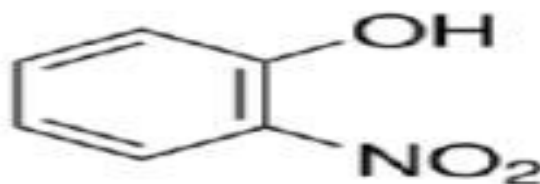


Figure 15 : Structure d'un colorant nitrosé.

❖ **Les colorants xanthènes :**

Les colorants xanthènes (figure 13) dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, ect.

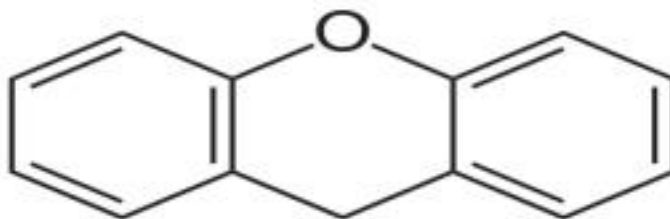


Figure 16 : Structure Molécule d'un colorant xanthène.

❖ **Colorants phtalocyanines :**

Les colorants phtalocyanines (figure 14) sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines le plus utilisé et le plus stable c'est la phtalocyanine de cuivre. Les applications des phtalocyanines les plus importantes concernent le domaine des pigments.

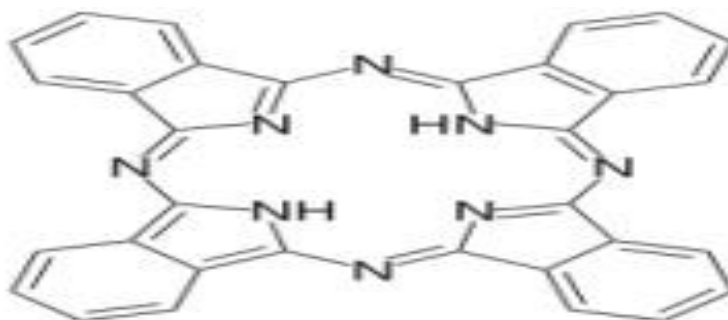


Figure 17 : Structure chimique de la phtalocyanine.

3.2. Classification tinctoriale :

Elle représente le classement par domaine d'application. On distingue :

❖ Les colorants acides ou anioniques :

Les colorants acides ou anioniques (figure 15) sont très solubles dans l'eau, permettant la teinture des fibres animales et de certaines fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

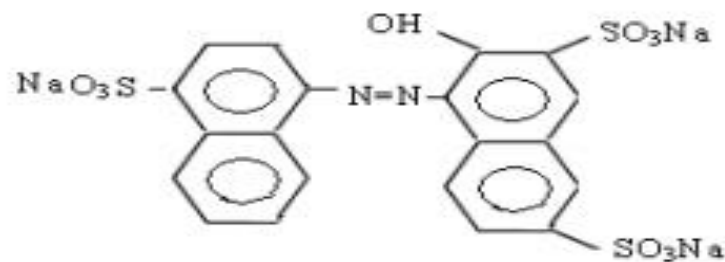


Figure 18 : Structure moléculaire d'un colorant acide.

❖ Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques (figure 16) reconnus pour leur brillance, présentent une affinité directe pour la laine et la soie. Ils sont aussi utilisables pour les fibres de coton.

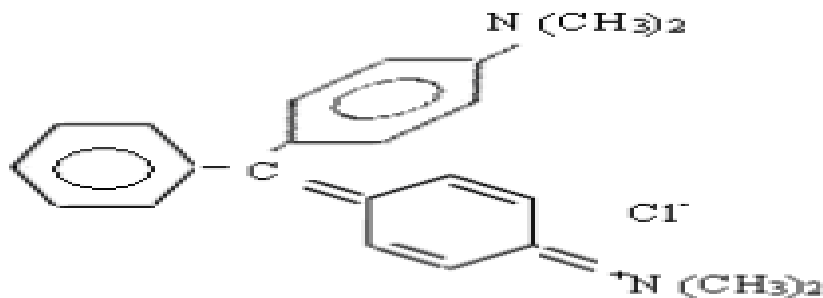


Figure 19 : Structure moléculaire d'un colorant basique.

❖ Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve (Figure 17) sont insolubles dans l'eau, avec une bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, soleil), ils sont largement utilisés sur le coton, le lin, les jeans...

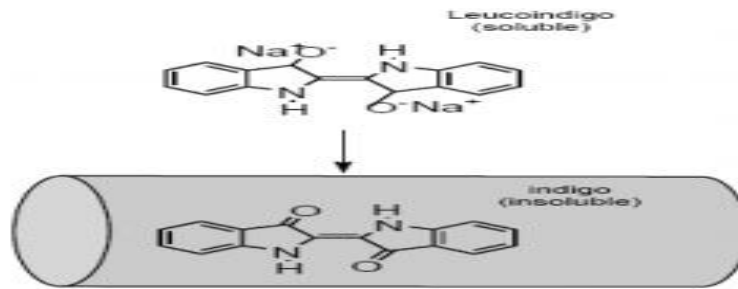


Figure 17 : Structure moléculaire d'un colorant de cuve.

❖ **Les colorants directs :**

Les colorants directs (Figure 18) sont capables de former des charges électrostatiquement attirées par les charges des fibres.

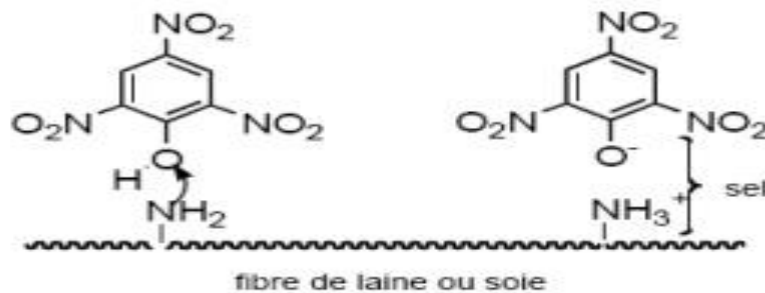


Figure 20 : Structure moléculaire d'un colorant direct.

❖ **Les colorants réactifs :**

L'appellation des colorants réactifs (figure 19) est liée à la présence d'une liaison covalente forte avec les fibres, ils sont utilisables sur le coton, la laine et les polyamides.

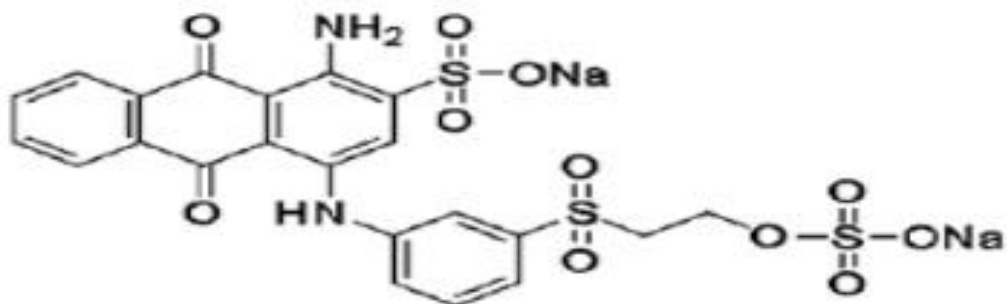


Figure 21 : Structure moléculaire d'un colorant réactif.

❖ **Les colorants à mordant :**

Le colorant à mordant est un colorant appliqué sur un mordant : le mordant peut être un sel métallique qui est fixé sur la fibre par un traitement préalable à la teinture. Le colorant se fixe sur ce sel au cours de la teinture ultérieure et forme ainsi un complexe très solide. Suivant

le sel fixé, un colorant donné produira une nuance différente. Ce procédé est appelé mordantage. Cette technique est utilisée dans l'industrie textile mais aussi dans celle du bois.

❖ **Colorants au soufre :**

Les colorants au soufre sont des colorants utilisés pour teindre de façon assez économique des fibres cellulosiques, principalement dans des nuances sombres (noir, brun, bleu foncé). Insolubles à l'état oxydé, ils sont rendus solubles par réduction à la soude caustique pour la teinture, dans un procédé analogue aux colorants de cuve, plus chers. Les colorants s'obtiennent par action du soufre sur des composés organiques, notamment sur le 2-4-dinitrophénol (Sulphur Black 1) ou le toluène-2-4-diamine et la 4-nitroaniline (Sulphur Brown 12).

❖ **Colorants à complexe métallifère type 1 :1 :**

Colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique.

❖ **Colorants à complexe métallifère type 1 :2 :**

Deuxième Génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint. Les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5.

4. L'utilisation des colorants :

Les colorants ont toujours un rôle très important dans notre vie quotidienne soit dans l'industrie, la chimie, en biologie, etc.

Dans l'industrie :

- ❖ La couleur est un additif alimentaire qui affecte les couches sensorielles, et la couleur est l'un des facteurs par lesquels nous mesurons la qualité des aliments.
- ❖ Lorsque la fabrication et la production d'aliments entraînent une perte totale ou partielle de matières colorées naturelles, nécessitant l'ajout de matières colorées synthétiques :
Pour maintenir l'apparence et l'attrait de la nourriture.
- ❖ Dans l'industrie du b matériaux de construction, céramiques.
- ❖ Dans l'industrie alimentaire comme un colorant et conservateur.

Dans la chimie :

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, à l'œil nu ou en utilisant un Spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage. On trouve les indicateurs de pH, indicateurs redox, indicateurs de complexométrie.

Dans la biologie :

On utilise des colorants lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule. Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones.

5. Toxicité des colorants :

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et de boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain et à l'environnement par :

- ❖ Action de vent (poussière en été).
- ❖ Infiltration du colorant dans les nappes phréatiques.
- ❖ La chaîne alimentaire (végétaux, animaux).
- ❖ L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoquant ainsi des cancers.

Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, elle est due à leur très faible biodégradabilité.

6. Traitement des colorants :

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...). Les techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles qui se divisent en trois types [51].

6.1 Physique :

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

6.2 Chimique :

- ❖ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).

- ❖ Réduction (Na_2SO_4).
- ❖ Méthode compleximétrique.
- ❖ Résine échangeuse d'ions.

6.3 Biologique :

- ❖ Traitement aérobie.
- ❖ Traitement anaérobie.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre 3 : Matériels et méthodes, caractérisations.

1. Objectif :

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les moyens et les méthodes expérimentales que nous avons exploités pour mener à bien notre étude. Cela passe par une présentation des produits chimiques, du colorant et de biosorbant suivie d'une description du dispositif expérimental utilisé. Nous décrivons ensuite les techniques d'analyse et les méthodes de caractérisation mises en œuvre.

2. Produits et matériels :

2.1 Produits :

Les solutions utilisées :

- ❖ L'eau distillée.
- ❖ Solution d'acide chlorure d'hydrogène HCl (C=0,1 N).
- ❖ Solution d'hydroxyde de sodium NaOH de (C=0,1 N).
- ❖ Solution du colorant Rh B.

La biomasse végétale :

Le matériau qui a fait l'objet de notre étude est un sous-produit d'une plante largement disponible dans l'ouest algérien. Tous les ans des milliers d'arbres de cette plante sont taillés dans la période du printemps par le service de jardinage de la mairie avec des quantités importantes qui deviennent un déchet vert encombrant en grande quantités ce qui est intéressant à le valoriser. Une quantité de feuilles de la plante a été nettoyée à l'eau de robinet, puis plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer toutes les matières indésirables comme les impuretés, les matières solubles, les fines particules et la poussière, puis elle est séchée à 105°C pendant 24 heures. Le matériau séché a été broyé dans un broyeur en poudre fine, tamisées à 250µm (figure 21). Ce déchet a été utilisé et valorisé dans le domaine des traitements des eaux.



Figure 20 : la biomasse végétale.

Le polluant étudié (le colorant utilisé) :

❖ **Le colorant Rh B :**

La Rh B, le composé modèle de cette étude, est un colorant basique de la classe des xanthènes. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre (figure 21). Elle est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines [52].



Figure 22 : La Rh B sous forme de poudre.

Structure de la Rh B :

La structure de la Rh B est présentée dans la figure (22) suivante :

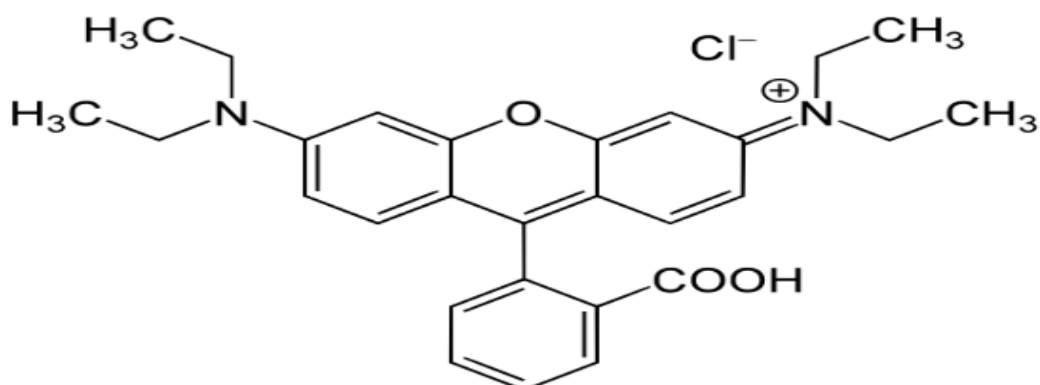


Figure 23 : Structure chimique de Rh B.

Les Propriétés physico-chimiques de la Rh B sont présentées dans le Tableau (3).

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques de la Rh B.

Appellation chimique	Chlorure de [9-(2-carboxyphényle)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Famille	Colorant acide
Formule chimique	C ₂₈ H ₃₁ CN ₂ O ₃ Cl
Masse molaire (g/mol)	479,02 g/mole
Point de fusion (°C)	0,79 g/cm ³
λ_{\max} (nm)	665 - 556

2.2 Matériels et verreries utilisés :

Le dispositif expérimental est constitué de :

Matériels :

- ❖ **pH-mètre** : La mesure du pH et la lecture de la température des solutions aqueuses de Rh B, a été effectuée à l'aide d'un pH mètre à affichage numérique de marque HANNA.
- ❖ **Balance analytique** : Les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque ADVENTURER de précision $\pm 0,0001$ g.

- ❖ **Centrifugeuse** : La séparation du mélange (adsorbat-adsorbant) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque CENTURION dont la vitesse de centrifugation a été fixée à 600tr/min pendant 5 min.
- ❖ **Un Agitateur.**
- ❖ **Spectrophotomètre.**

Verreries :

- ❖ **Becher.**
- ❖ **Entonnoir.**
- ❖ **Erlenmeyers.**
- ❖ **Etuve.**
- ❖ **Fioles jugées de 25 ml, 50 ml, et 1000 ml.**
- ❖ **Papier absorbant.**
- ❖ **Papier filtre.**
- ❖ **Pipettes.**
- ❖ **Pissette.**
- ❖ **Spatule.**

Accessoires et verreries sont représentés sur la figure (23).

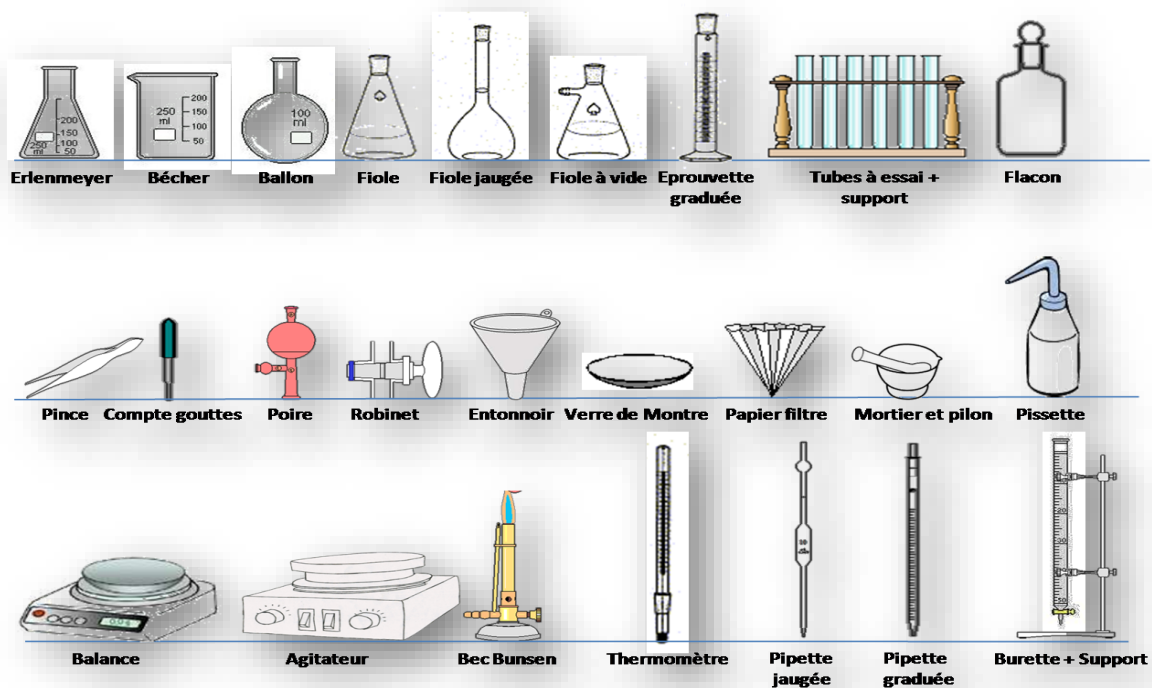


Figure 24 : Accessoires et verreries.

3. Méthodes d'analyse :

3.1 Le spectrophotomètre Ultra-Violet :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [53].

❖ Domaine UV-Visible :

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet et du visible UV-lointain : 10 nm- 200 nm (Figure 25).

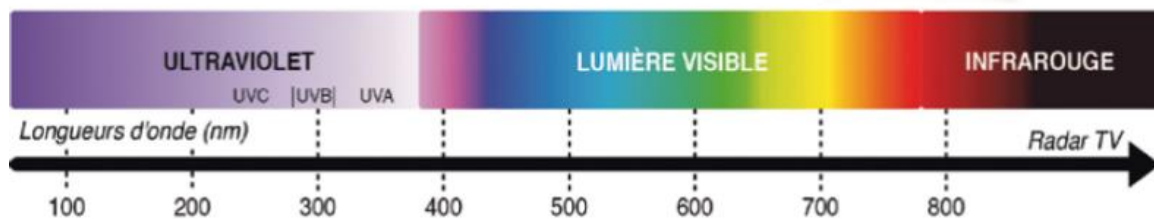


Figure 26: Le domaine UV-visible.

❖ Principe de la spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, en solution. La méthode repose sur la loi de BEER-LAMBERT.

❖ 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 absorbant et l l'épaisseur de la cuve (figure 27).

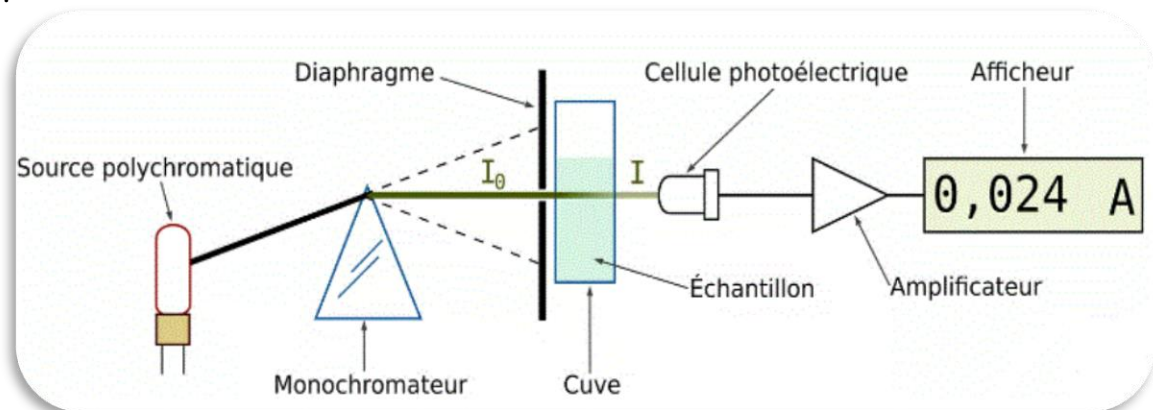


Figure 28: Principe de la spectrophotométrie UV-Visible.

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

$$A = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) = \varepsilon \times C \times l \quad (\text{Eq 9})$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité du composé.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I₀ : intensité massique du composé dosé.

ε : coefficient spécifique d'absorbance.

l : épaisseur de la cuve.

Les différents échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre «OPTIZEN 2120 UV» avec la longueur d'onde égale 552 nm, les mesures ont été réalisées dans une cuve en quartz (figure 26).

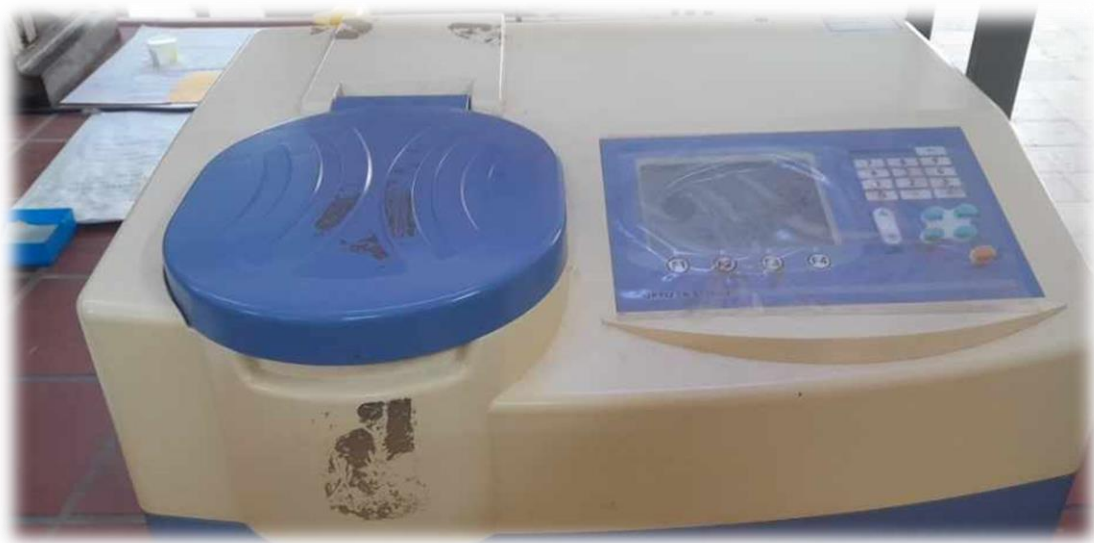


Figure 29: Le spectromètre utilisé.

3.2 Le point de charge du point zéro (pH_z) :

Il a été déterminé par la méthode de Noh and Schwarz [54]. Des doses de 0,15 g de matériau sont introduites dans des flacons coniques contenant 50 ml de NaCl 0,01 M. Le pH initial de ces solutions a été modifié (pH compris entre 2 et 12) en utilisant HCl ou NaOH (0,1M) (figure 30). Les suspensions sont agitées mécaniquement et maintenues à température ambiante pendant 48 heures et le pH final est alors mesuré. Le pH_z est le point où la courbe pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$.



Figure 31: Matériel utilisé pour la détermination de pH_z .

3.3 Spectroscopie IRTF :

Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles de KBr à 1% de poudre et fixés sur un support dans l'enceinte de mesure du spectrophotomètre. Les spectres IR ont été enregistrés de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

4. L'effet de certains paramètres sur l'adsorption de la Rh B :

4.1 Effet du temps de contact de Rh B avec l'adsorbant :

Mode opératoire :

Les expériences de décoloration du Rh B par adsorption sur la biomasse ont été réalisées en fonction du temps pour déterminer la quantité adsorbée et le temps d'équilibre. Dans une série de béchers, on a introduit successivement 0.6 g de biomasse et 50 ml de la solution du Rh B de la concentration préparée. L'ensemble est agité à des temps d'agitation de 10 jusqu'à 80 min, centrifugé, puis prélevé et analysé par spectrophotométrie.

4.2 Effet de la dose de l'adsorption sur le processus d'adsorption :

Mode opératoire :

Pour l'optimisation de la masse de biomasse utilisée, on a introduit différentes masses (0.2g, 0.3g, 0.4g, 0.5g, 0.6g, 0.7g, 0.8g et 0.9g) de ce matériau dans 50 ml. D'une solution d'eau colorée (100mg/l) pour le colorant Rh B l'agitation est assurée durant 60 minutes (temps d'équilibre). Après agitation, les suspensions sont centrifugées pendant 5 minutes à 600 tr/min puis analysés à la longueur d'onde requise.

4.3 Effet de pH sur le processus d'adsorption :

Mode opératoire :

Dans une série de béchers, on introduit successivement 50 ml de la solution de Rh B de concentration 100 mg/l à différente pH aux quelle on ajoute une masse de 0.6g de la biomasse. Le pH de ces solutions varie entre (3.5 et 8.5).

L'ajustement du pH est fait avec l'acide chlorhydrique (HCl) pour les pH acides (3.5 ; 4.5 ; 5.2) et l'hydroxyde de Sodium (NaOH) pour les pH basiques (7.5 ; 8.5).

Le mélange est agité pendant 60 min puis centrifugé et l'absorbance est déterminé par spectrophotomètre.

Remarque : la solution du (Rh B) + 0.6 (g) de biomasse à l'état naturel a un pH de 6.6.

4.4 Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques :

Mode opératoire :

Pour étudier l'effet de la température sur le processus d'adsorption, des béchers contenant chacun 50 ml de solution contenant un colorant Rh B à une concentration de 100 mg/l et 0,6 g de biomasse sont préparés. Les béchers sont placés dans un bain-marie équipé d'un thermostat permettant de contrôler la température entre 40 et 60°C. La solution est agitée pendant 60 minutes, puis centrifugée et analysée par spectrophotométrie.

5. Etude des isothermes d'adsorption :

Mode opératoire :

Pour étudier les isothermes d'adsorption, nous avons procédé de la manière suivante : dans une série de béchers, une quantité fixe de 0,6 g de matériau a été ajoutée à des solutions filles de Rh B dont la concentration variait entre 60 et 500 mg/l. Après agitation pendant 60 minutes, le mélange a été analysé.

La quantité adsorbée (x/m) a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$x/m = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (\text{Eq 10})$$

Où :

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbant (mg/l).

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

V : Volume d'adsorbant.

X : Quantité de l'adsorbat en mg.

M : Masse de l'adsorbant(g).

Pour déterminer le type d'isotherme correspondant à l'adsorption du Rh B sur le bio adsorbant, nous avons représenté graphiquement la variation de la quantité de polluant éliminé par gramme d'adsorbant à l'équilibre Q_e en (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre (en mg/L) du Rh B.

Chapitre 4 : Résultats et discussions.

1. Objectif :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude de l'élimination du colorant Rh B par le matériau naturel qui ont été choisi pour leur efficacité, afin de pouvoir effectuer une comparaison des résultats obtenus.

L'étude a été effectuée en mode batch sous contrôle de plusieurs paramètres : concentration initiale du colorant, la dose d'adsorption, pH de la solution, le temps de contact et la température. On termine notre étude expérimentale par l'étude des paramètres des modèles cinétiques (pseudo-premier-ordre, pseudo-second-ordre), et les modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich.

2. Caractérisation de l'adsorbant :

2.1 pHz :

Le pH du point zéro charge (pHz) est une caractéristique très importante et utile dans les phénomènes d'adsorption (estimation du milieu acido-basique) [55], surtout lorsque des forces électrostatiques sont impliquées, ce qui est souvent le cas dans les mécanismes de la bio-adsorption. Il correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle.

Le pHz est déterminé par le point d'intersection des deux graphes du $\text{pH}_{\text{initial}}$ et du pH_{final} . Il est égal à 6,5 (Figure 28). Lorsque le pH de la solution est supérieur au pHz (6,5), la surface du bio-adsorbant, en perdant des protons s'est chargée plus négativement et a favorisé donc l'adsorption de Rh B chargé positivement à cause de l'augmentation de la force électrostatique d'attraction. Pour des $\text{pH} < \text{pHz}$ (6,5), il y a diminution de la capacité d'adsorption en raison de la répulsion entre la surface de l'adsorbant et le Rh B chargés tous les deux positivement. Il s'en suit que l'adsorption de Rh B sur l'adsorbant peut être due à une attraction électrostatique entre des groupes fonctionnels chargés négativement présents à la surface de l'adsorbant et le colorant chargé positivement.

La valeur de pH du mélange (adsorbant-Rh B) était de 6.6 proche du pHz (6,5), il n'était pas nécessaire de procéder à la correction du pH pour les prochaines expériences.

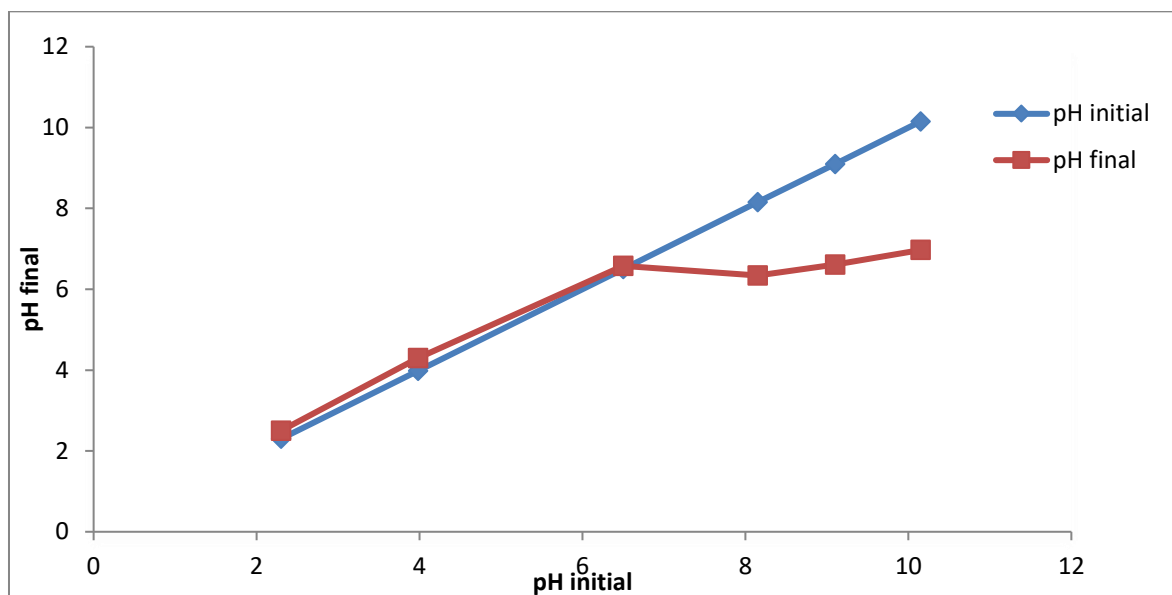


Figure 32: Représentation graphique du pHz de l'adsorbant.

2.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge permet de fournir des informations sur la structure chimique par l'identification des principaux groupes fonctionnels, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface lors de l'adsorption de polluants [56].

L'analyse par infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels de l'adsorbant responsable de l'adsorption de Rh B. La technique FTIR est principalement utilisée pour identifier les groupes fonctionnels (hydroxyle, carboxyle, amines, etc.) capables d'adsorber des polluants.

Le spectre de l'adsorbant réalisé est donné dans la Figure (29).

La présence des groupements O-H libres ou liés par l'hydrogène et des groupements $-NH_2$ sont caractérisés par des pics d'absorption vers $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ [57,58]. Le pic assez large à 3338.78 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation du groupe O-H et/ou à la présence de groupes $-NH_2$ [59]. Les pics pointus à 2916.37 cm^{-1} et à 2848.88 cm^{-1} correspondent respectivement aux élongations asymétrique et symétrique des liaisons $-CH$ aliphatiques. Le pic intense et assez fin à 1620.21 cm^{-1} est attribué à l'élongation $C=C$ de liaison aromatique et des groupes carboxylates ($-COO^-$). Le pic de faible intensité à 1529.55 cm^{-1} correspond à la déformation N-H des amines secondaires. Le pic d'intensité moyenne à 1444.68 cm^{-1} est attribué à l'élongation de la liaison C-O des groupes carboxyle. Celui très faible à 1369.46 cm^{-1} correspond au groupe phénolique. Le pic observé à 829.39 cm^{-1} indique la présence de groupes C-H. les nombres d'ondes à 1368.46 et 1236.37 cm^{-1} peuvent être attribués à l'élongation

symétrique de $-\text{COO}$, à la déformation de $-\text{CO}$ et à l'élongation de $-\text{OH}$ dans les acides carboxyliques [57]. Le nombre d'onde observé à 1037.70 cm^{-1} est attribué à la vibration de déformation du C-O dans les groupes carboxyliques et alcooliques [58]. Les pics à 673.16 et 520 cm^{-1} correspondent à l'élongation hors plan du C – H dans les dérivés aromatiques. Les nombres d'ondes à 1145.72 et 1107.14 cm^{-1} sont dus aux groupes CO ou CN et éventuellement aux variétés de sucre. La Figure (29) a montré qu'il y avait de groupes hydroxyle, amino et carbonyle à la surface de l'adsorbant, qui peuvent être des sites d'adsorption.

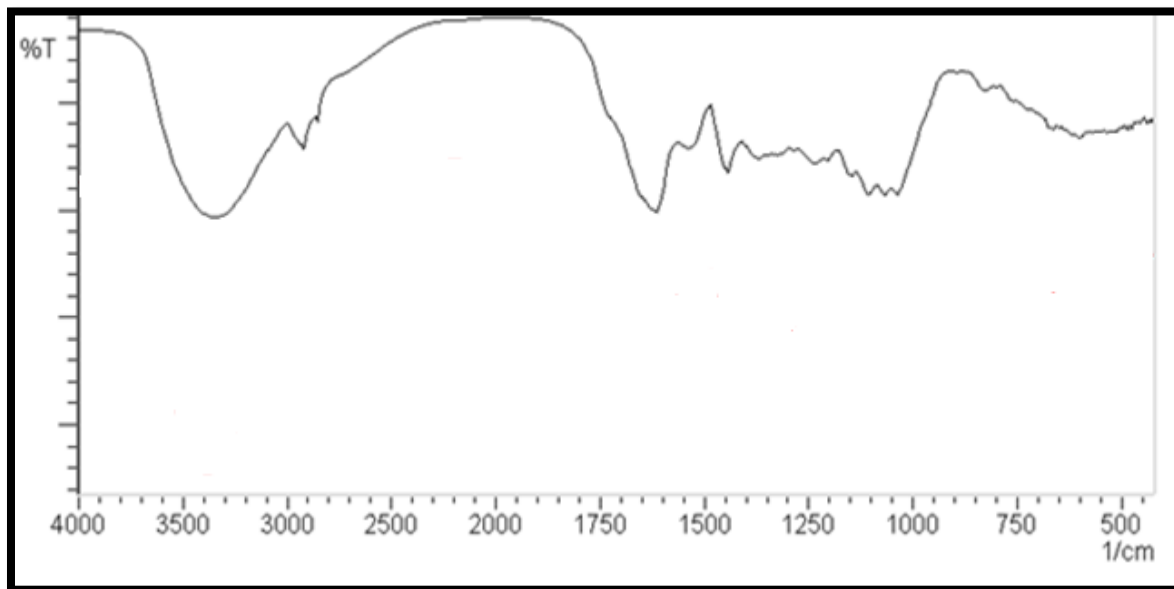


Figure 33: Spectres FTIR de l'adsorbant.

3. Détermination de la courbe d'étalonnage de Rh B :

3.1 Préparation des solutions du colorant :

Pour préparer la solution mère (100mg/L) (figure 34), nous avons pris 100 mg de Rh B puis nous l'avons dilué avec l'eau distillé jusqu'à 1 litre. A l'aide d'un agitateur magnétique nous avons obtenu une solution homogène.

Les solutions étalons de concentration en Rh B variant de 0 à 5 mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration 100mg/L. Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \quad (\text{Eq 11})$$

- ❖ C_1 : Concentration de la solution mère (mol/).
- ❖ C_2 : Concentration de la solution fille.
- ❖ V_1 : Volume de la solution mère à prélever.
- ❖ V_2 : Volume de la solution fille à préparer.



Figure 35: Solution mère de Rh B.

3.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Les analyses des solutions de la Rh B sont effectuées par spectrophotomètre UV-Visible (OPTIZEN 2120). La longueur d'onde utilisée pour la Rh B est de 552 nm, à cette valeur l'absorbance est maximale. Nous avons établi la courbe d'étalonnage de la Rh B dans un domaine de concentration comprise entre 0 et 5 (mg/l).

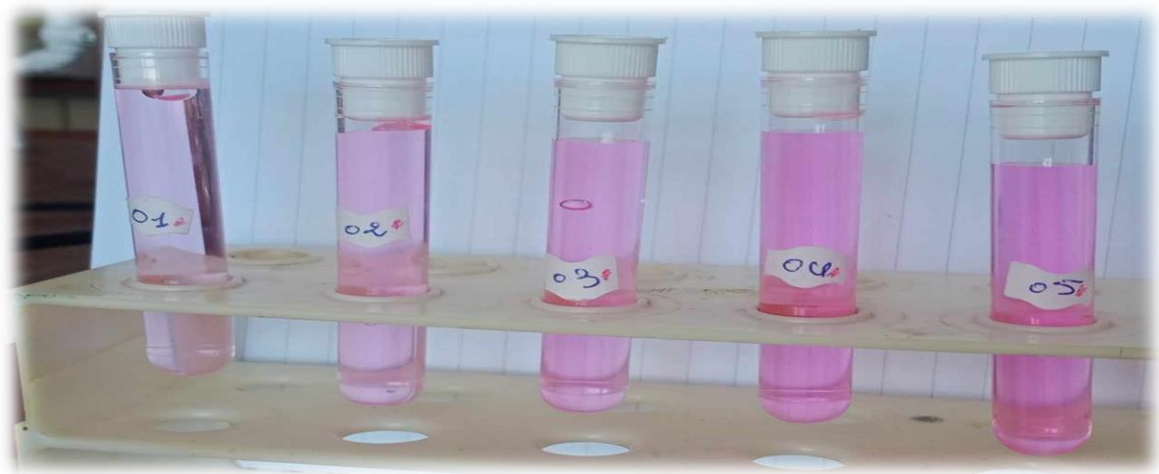


Figure 36 : Différences de concentration de Rh B.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (4) et représentés sur la figure (32).

Tableau 4 : Etablissement de la courbe d'étalonnage de Rh B.

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Concentration (mg/l)	0	1	2	3	4	5
Volume (ml)	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25
Absorbance	0	0,136	0,275	0,425	0,574	0,684

Nous établissons la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration en colorant ($A = f(C)$) et qui obéit à la relation de Beer- Lambert. La courbe d'étalonnage du colorant est montrée sur la figure (32).

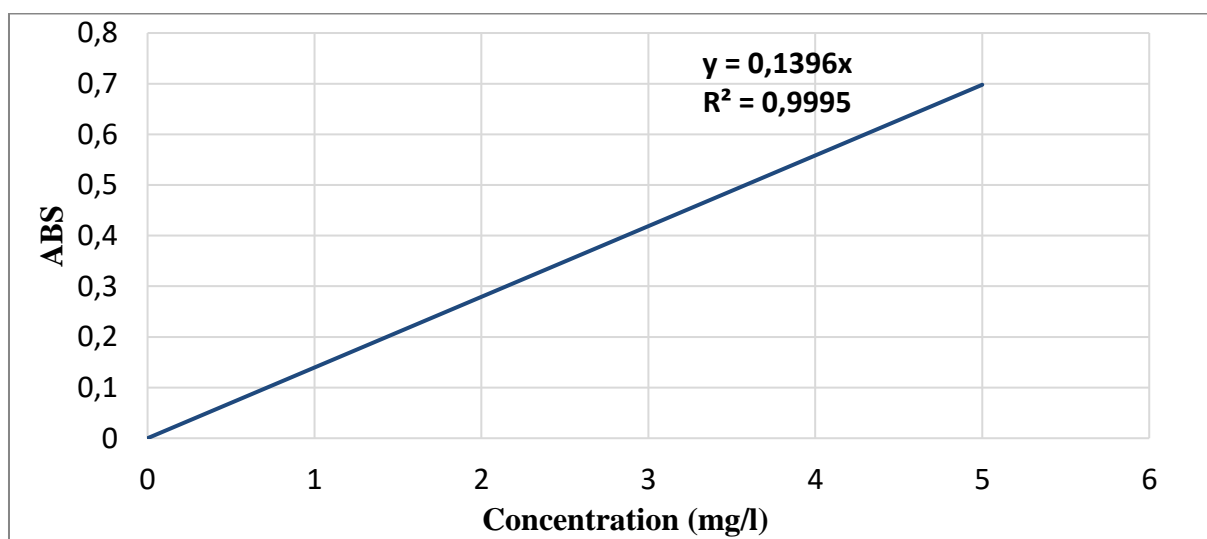


Figure 37: Courbe d'étalonnage de Rh B.

Discussion :

La courbe obtenue est linéaire. Les données expérimentales rapportées dans la figure (32) indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2=0,9995$).

Le calcul de régression nous donne la droite optimale d'équation suivante :

$$Y = 0,1396 X \quad (\text{Eq 12})$$

4. L'effet de certains paramètres sur l'adsorption de Rh B :

4.1 Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption :

Les résultats sont regroupés dans le tableau (05) et représentés graphiquement sur la figure (33).

Tableau 5: Effet de la dose de la matière sur l'adsorption de Rh B ($C_0 = 100$ mg/l).

La masse (g)	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
La dose (g/l)	4	6	8	10	12	14	16	18
ABS	0,521	0,289	0,116	0,067	0,037	0,037	0,038	0,039
Ceq	3,732	2,070	0,830	0,479	0,265	0,2650	0,272	0,279
(%)	96,267	97,929	99,169	99,520	99,734	99,734	99,727	99,720

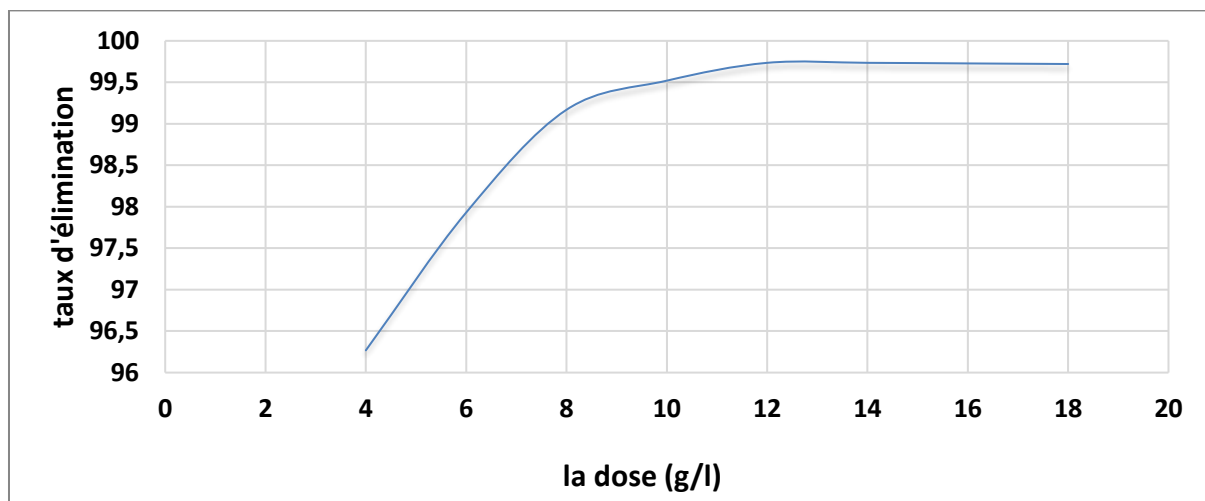


Figure 38: L'effet de la dose de la matière sur l'adsorption de Rh B.

Discussion :

La figure (33) montre qu'une corrélation entre l'augmentation de la dose de l'adsorbant et l'élévation du taux d'élimination, Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface disponible et la disponibilité des sites de sorption. Le taux d'adsorption maximal de Rh B est obtenu lorsque la dose de bio-adsorbant atteint 12 g/l, ce qui correspond à une masse d'adsorbant de 0,6 g pour 50 ml de solution Rh B.

4.2 Effet du temps de contact de Rh B avec l'adsorbant :

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (6) et représentés graphiquement sur la figure (34).

Tableau 6 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de Rh B par la biomasse ($C_0=100$ mg/l).

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70	80
ABS	0,42	0,224	0,115	0,071	0,055	0,038	0,038	0,041
Ceq	3,008	1,604	0,823	0,508	0,393	0,272	0,272	0,293
R (%)	96,991	98,395	99,176	99,491	99,606	99,727	99,727	99,706

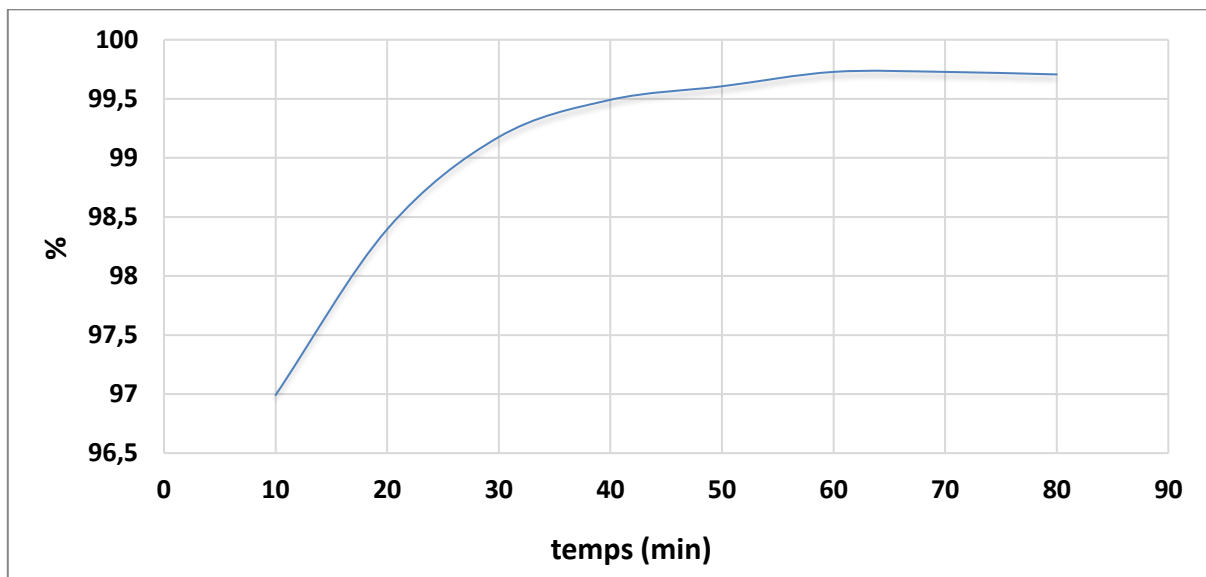


Figure 39 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact.

Discussion :

On remarque que la quantité adsorbée de Rh B augmente avec le temps de contact en suivant deux pentes : Au début, dans les premières 50 minutes l'adsorption est rapide ceci revient à la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur la surface de biomasse puis ça décélère de plus en plus jusqu'à atteindre un état d'équilibre à 60 minutes.

4.3 Effet de pH sur le processus d'adsorption :

Les résultats montrant l'effet du pH sur l'adsorption de Rh B par la biomasse sont résumés dans le tableau (7) et représentés dans la figure (35).

Tableau 7 : L'effet du pH sur l'adsorption du Rh B par la biomasse ($C_0=100$ mg/l).

pH	3,5	4,5	5,2	6,6	7,5	8,5
ABS	0,435	0,1	0,065	0,037	0,04	0,042
Ceq (g/l)	3,116	0,716	0,465	0,265	0,286	0,300
(%)	96,883	99,283	99,534	99,734	99,713	99,699

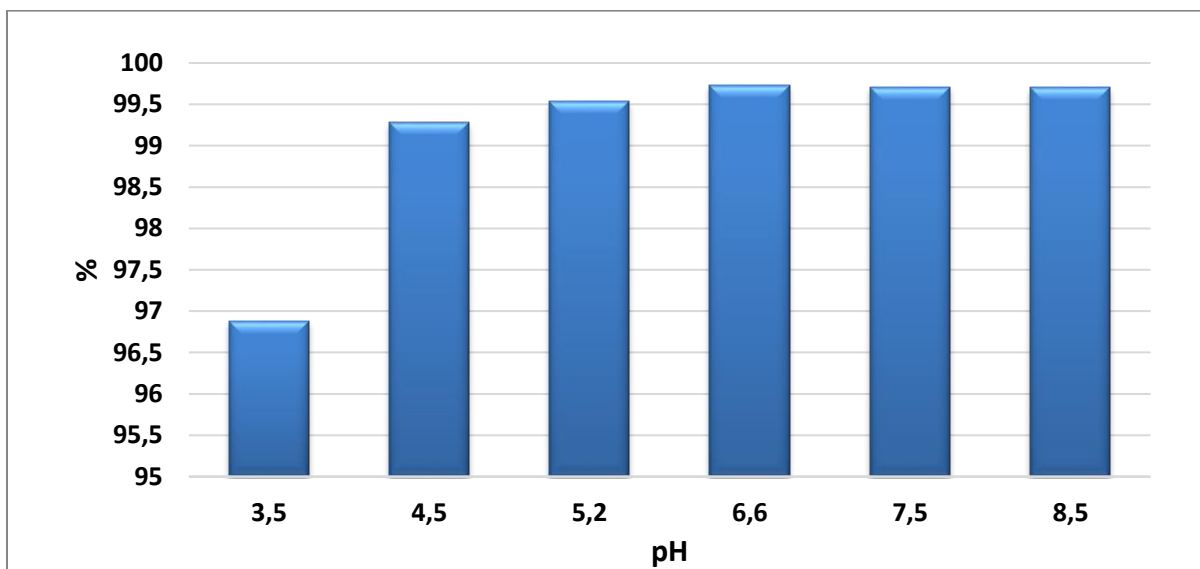


Figure 40: Effet de ph sur l'adsorption du Rh B.

Discussion :

Le pH de la solution en agissant sur la surface du bioadsorbant permet de connaître la charge superficielle du bioadsorbant ainsi que le degré d'ionisation (spéciation) du colorant [56]. Il affecte la stabilité de la structure de Rh B et l'intensité de sa couleur. La Figure (35) montre la nature de la courbe en accord avec l'effet du pH par l'élimination du colorant sur une zone de pH de 2 à 9. Les expériences ont été menées à différents pH sur 50 ml de solution contenant 12 g.L^{-1} du matériau et Rh B à 100 mg.L^{-1} . Tous les autres paramètres ont été maintenus constants (température à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation : 300 trs/min, temps de contact : 60 min.

Le maximum de l'élimination (99,73%) est atteint pour un pH=6,6. L'augmentation de l'adsorption augmente avec l'augmentation du pH due à la déprotonation ce qui entraîne de ce fait une augmentation de la bioadsorption.

4.4 Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques :

Les résultats sont mentionnés dans le tableau (8) et la figure (36).

Tableau 8: Effet de température sur l'adsorption de Rh B.

Température (K)	313	323	333
ABS	0,0456	0,057	0,069
Ceq	0,326	0,408	0,494
(%)	99,673	99,591	99,505

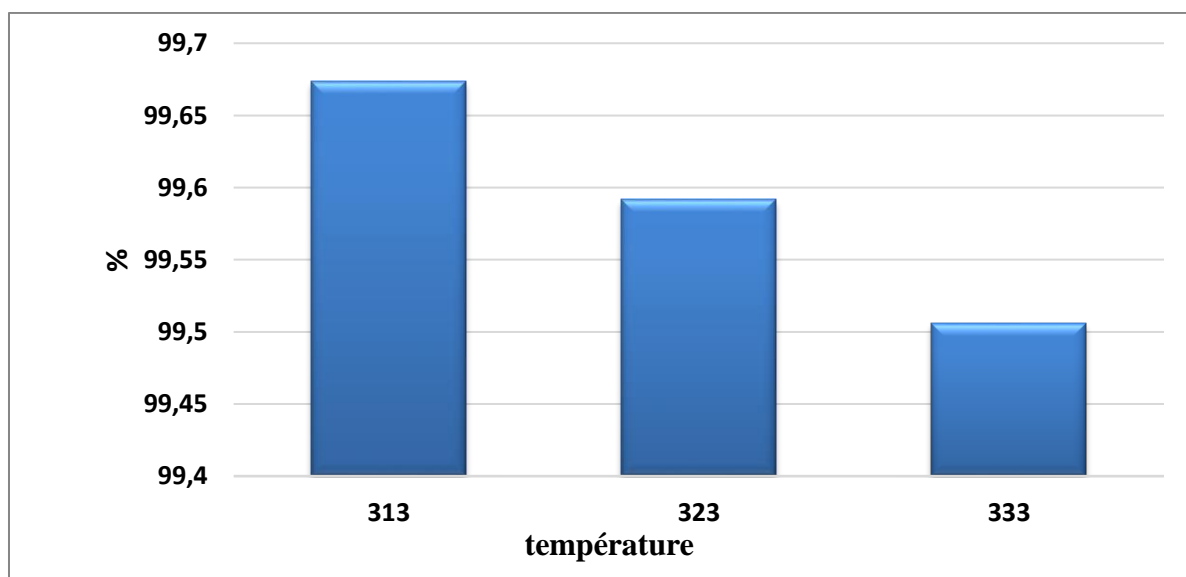


Figure 41: Évaluation de la température sur l'adsorption de Rh B.

Discussion :

Les paramètres thermodynamiques permettent de savoir si le processus d'adsorption est favorable ou non et pour évaluer l'effet de la température sur l'adsorption du colorant.

ΔG_0 , ΔH_0 et ΔS_0 ont été obtenus à partir des données expérimentales aux températures 303K, 313K et 323K en appliquant les équations 12 et 13 [60]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{Eq 13})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{Eq 14})$$

Où T est la température (K), K_d (qe/Ce) est le coefficient de distribution et R est la constante des gaz parfait ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Les résultats trouvés ont montré que le pourcentage d'élimination de Rh B diminuait de 99.67 à 99.50% lorsque la température du système augmentait de 303K à 323K. Cette diminution est probablement due à la tendance des molécules de colorant Rh B à quitter la phase solide pour passer à la solution avec l'augmentation de la température. Ce qui signifie que l'adsorption est favorable à une température faible [57].

La Figure (37) qui donne $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, permet d'obtenir les valeurs de ΔH_0 et ΔS_0 à partir de la pente et de son intersection respectivement. Les valeurs de ΔG_0 ont été calculées à partir de l'équation (12).

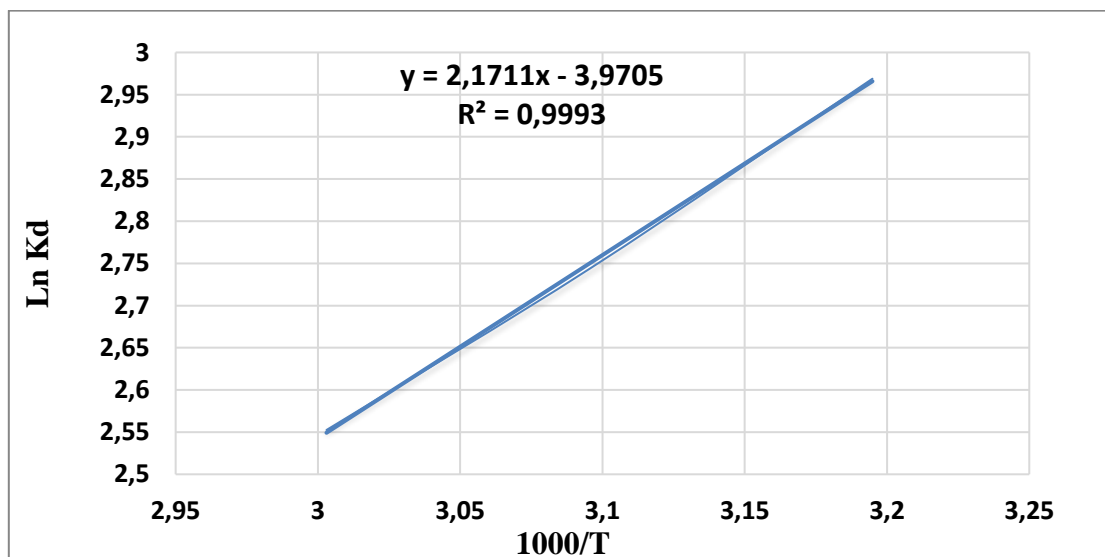


Figure 42: Représentation graphique de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption de Rh B.

Discussion :

Les valeurs négatives de ΔG_0 représentées dans le Tableau (9) indiquent que le processus d'adsorption est de nature spontanée. La valeur négative de ΔS_0 décrit la diminution du caractère aléatoire (désordre) à l'interface adsorbant-solution Rh B le long de l'adsorption. La valeur négative de ΔH_0 confirme que l'adsorption de Rh B était un processus exothermique.

Tableau 9: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Rh B.

Adsorbant	ΔH_0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG_0 (kJ.mol ⁻¹)		
			303 K	313 K	323 K
PAS	-18,0505254	-33,010737			
			-7,718	-7,388	-7,057

5. Etude des isothermes d'adsorption :

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (10) et représentés dans la figure (38).

Tableau 10: Les valeurs de l'isotherme du Rh B sur la biomasse.

C (mg/l)	60	80	100	125	150	175	200
ABS	0,033	0,035	0,037	0,084	0,13	0,135	0,18
Ce (mg/l)	0,236	0,250	0,265	0,601	0,931	0,967	1,289
Qe (mg/g)	4,980	6,645	8,311	10,366	12,422	14,502	16,559

C (mg/l)	250	300	350	400	450	500
ABS	0,252	0,376	0,714	0,829	0,935	1,61
Ce (mg/l)	1,805	2,693	5,114	5,938	6,697	11,532
Qe (mg/g)	20,682	24,775	28,740	32,838	36,941	40,705

Remarque : À partir de la concentration 450 mg/l on a utilisé une cuve spéciale de dilution (X 10) par ce que on a obtenue des valeurs de l'ABS >0,9.

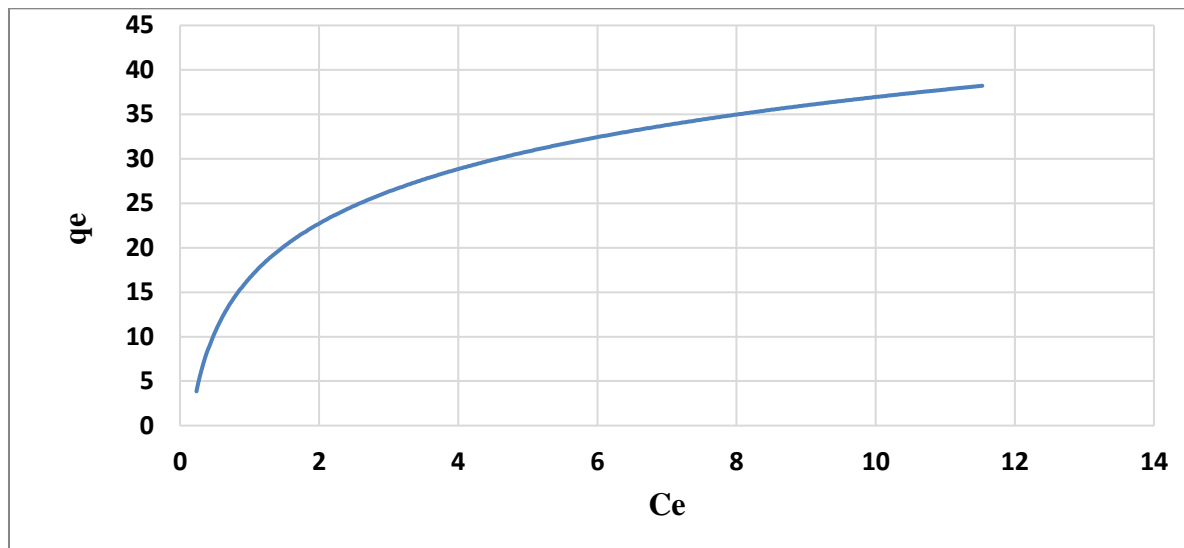


Figure 43 : Isotherme d'adsorption du Rh B sur la biomasse.

Discussion :

La figure (38) montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par la Biomasse en fonction de la concentration à l'équilibre.

On observe que la quantité du colorant augmente plus rapidement pour les faibles concentrations en solution, puis se stabilise pour atteindre un palier qui correspond à une saturation des sites d'adsorption. C'est une isotherme de type L selon la classification de Giles. Les isothermes de cette classe présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

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

5.1 Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation suivante :

$$\log qe = (1/n) \log ce + \log KF \quad (\text{Eq 15})$$

Et on trace le graphe: $\log (qe) = f (\log Ce)$.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (11) et représentés dans la figure (39).

Tableau 11: Les valeurs obtenues pour tracer le graphe de Freundlich.

Log qe	0,697	0,822	0,9196	1,015	1,094	1,161	1,219
Log Ce	-0,626	-0,600	-0,576	-0,030	-0,030	-0,014	0,110
Log qe	1,315	1,394	1,458	1,516	1,567	1,609	
Log ce	0,256	0,430	0,708	0,773	0,825	1,061	

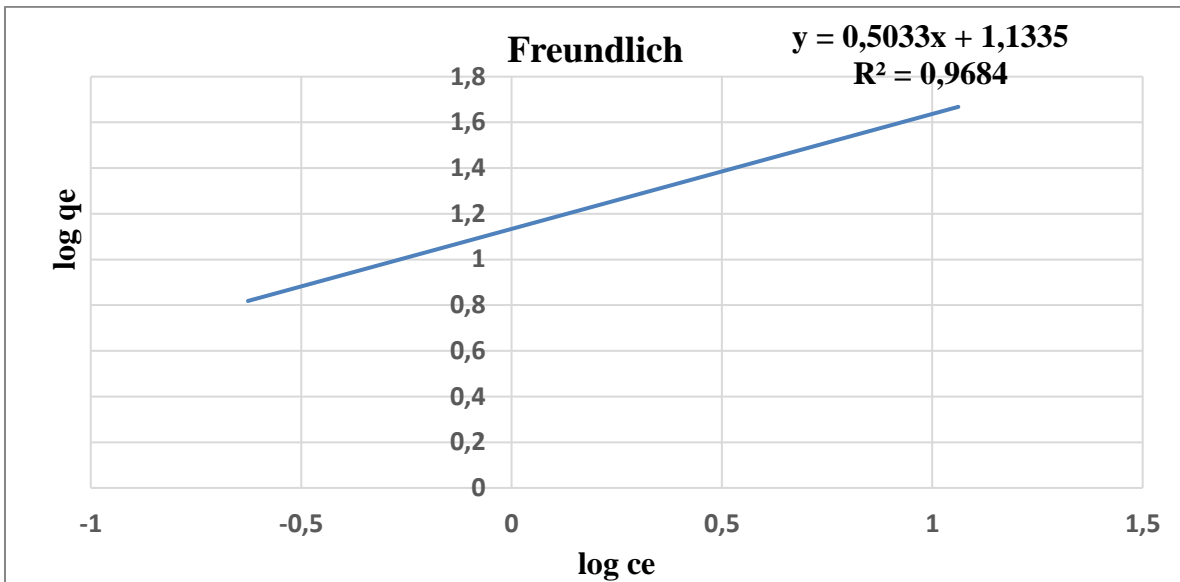


Figure 44: Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Rh B par la biomasse.

5.2 Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogène spécifique dans l'adsorbant. L'équation linéaire de Langmuir suivante :

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{Ce}{q_{max}} \quad \text{(Eq 16)}$$

Et on trace le graphe : $Ce/qe = f(Ce)$.

Tableau 12: Les valeurs obtenues pour tracer le graphe de Langmuir.

Ce	0,236	0,250	0,265	0,601	0,931	0,967	1,289
Ce /qe	0,047	0,037	0,031	0,058	0,074	0,066	0,077
Ce	1,805	2,693	5,114	5,938	6,697	11,532	
Ce/qe	0,087	0,108	0,177	0,180	0,181	0,283	

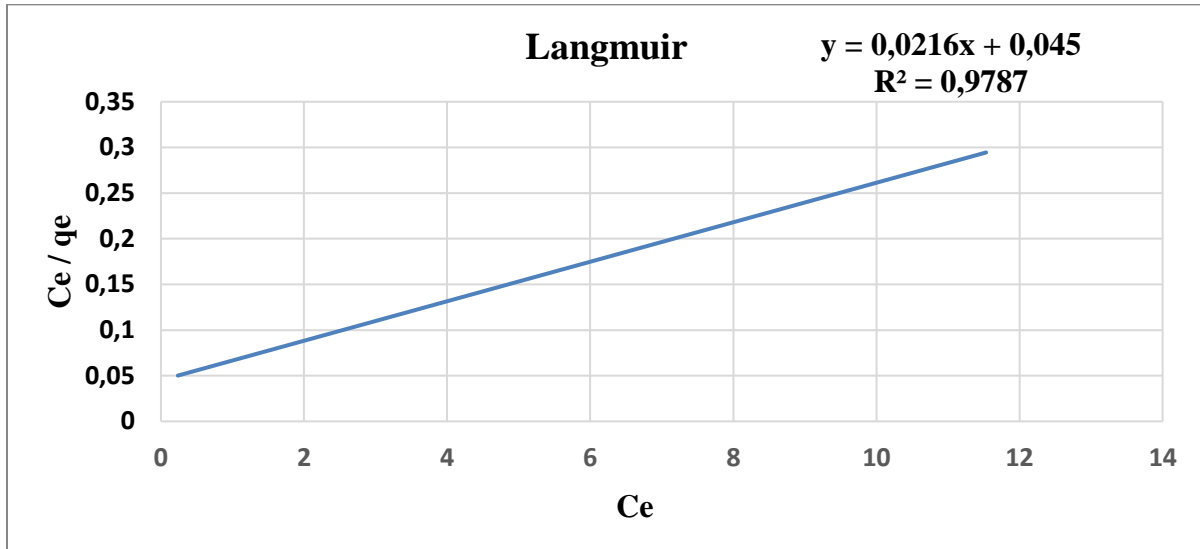


Figure 45: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l’adsorption de Rh B.

Les graphiques des transformées linéaires de Freundlich et de Langmuir sont illustrés dans les figures (39) et (40) respectivement. Les pentes et les ordonnées à l'origine de ces droites sont utilisés pour déterminer les paramètres des deux modèles. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (13).

Tableau 13: Paramètres des isothermes d’adsorption de colorant Rh B selon les modèles Freundlich et Langmuir.

Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
Q _{max} (mg/g)	b (l/mg)	R ²	K _f	n	R ²
46,296	0,48	0,9787	13,59	1,986	0,9684

Discussion :

D'après Les valeurs des constantes de chaque modèle (Tableau 13), indiquent que le modèle de Langmuir représente parfaitement le processus d'adsorption de Rh B, avec des valeurs de coefficient de corrélation proche à l'unité (0.9787). Les quantités adsorbées maximales de Rh B retenue par la biomasse est de l'ordre de 46,29 (mg/g) et obtenues par le modèle de Langmuir.

6. Etude Cinétique :

Modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales pour déduire les informations essentielles pour l'utilisation de ces adsorbants dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté les modèles de pseudo premier ordre, et de pseudo- deuxième ordre.

6.1 Modèle cinétique de premier ordre :

La forme linéaire de ce modèle est :

$$\ln(q_e - q(t)) = \ln q_e - K_1 \times t \quad (\text{Eq 17})$$

Avec :

qe, qt : Quantité de soluté absorbée respectivement à l'équilibre et à l'instant t (mg.g⁻¹).

K : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier-ordre (min⁻¹).

t : Temps (min).

Les valeurs de **K₁** et **qe** ont été calculées à partir des pentes et de l'ordonnée à l'origine de ce droite.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (14) et représentée par la figure (41).

Tableau 14: Les Valeurs du test cinétique d'adsorption de Rh B (C0= 100mg/l, Q_{exp}=8,311mg/g).

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70	80
qt(mg/g)	8,0826	8,199	8,264	8,291	8,300	8,310	8,310	8,310
Ln (qe-qt)	-1,475	-2,193	-3,068	-3,899	-4,540	-7,452	-7,452	-7,452
t/qt	1,237	2,439	3,630	4,824	6,024	7,220	8,423	9,626
Temps(½)	3,162	4,472	5,477	6,325	7,071	7,746	8,367	8,944

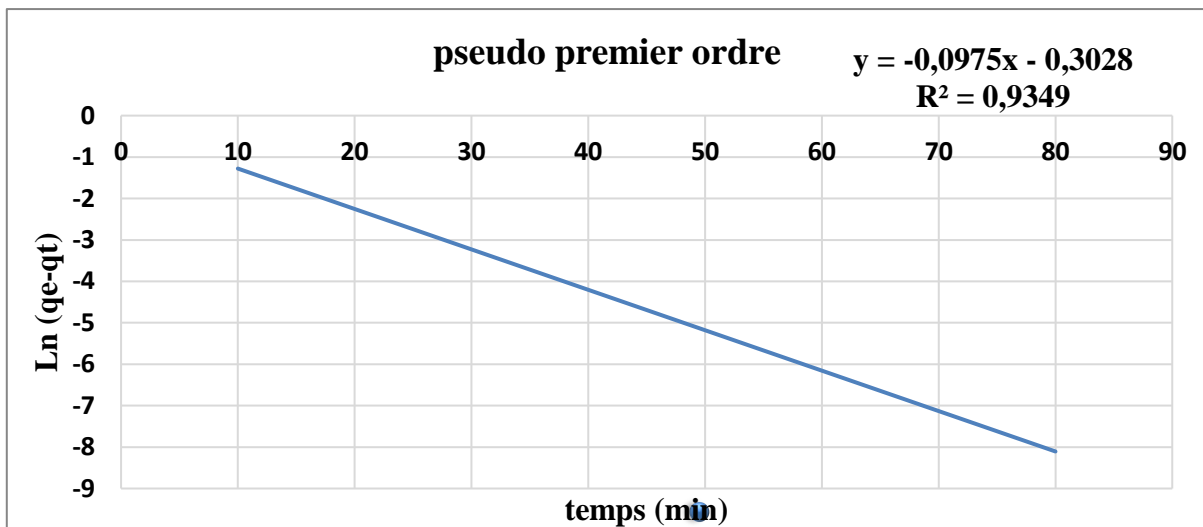


Figure 46: Représentation graphique du modèle cinétique de Rh B (Pseudo premier ordre).

Discussion :

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats, car les valeurs qui figurent dans le tableau (14) confirment le non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, $Q_{e\text{ exp}}$ et calculées, $Q_{e\text{ cal}}$. En plus, nous donne de droite linéaire avec de coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9349$. Alors il faut faire l'étude du model de pseudo second ordre.

6.2 Modèle cinétique de second ordre :

La forme linéaire de ce modèle est :

$$t / q(t) = 1/k_2 \times qe^2 + t/qe \tag{Eq 18}$$

Avec :

K2 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo seconde-ordre (min-1).

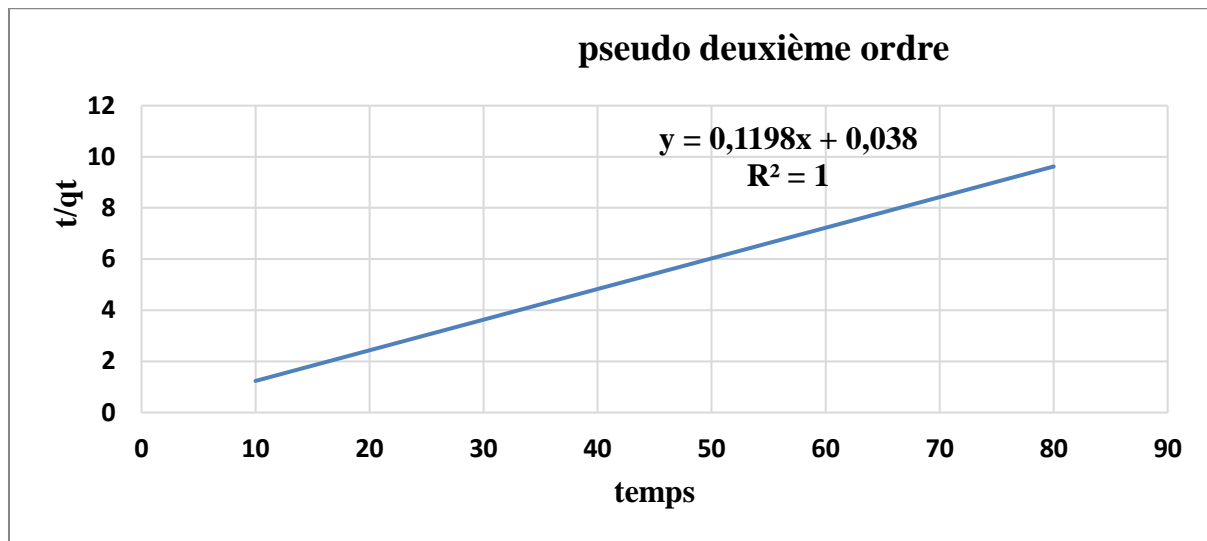


Figure 47: Représentation graphique du modèle cinétique de Rh B (Pseudo deuxième ordre).

Discussion :

La courbe $t/q(t)$ en fonction du temps (t) donne une droite. Les constantes cinétiques de ce droit sont citées dans le tableau (15). Ce tableau indique que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour ce modèle est égal à 1.

Tableau 15: valeurs des modèles cinétique d’adsorption de Rh B par bioadsorbant ($C_0=100\text{mg/l}$, $Q_{\text{exp}}=8,311 \text{ mg/g}$).

Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
qe cal (mg/g)	K1 (min-1)	R ²	qe cal (mg/g)	K2 (mg/g min)	R ²
0,738	-0,097	0,934	8,347	0,377	1

Discussion :

D'après les calculs des paramètres cinétiques du premier et second ordre représentés dans le tableau (15) on remarque que la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée Q_e (cal) avec l'équation de pseudo-second ordre est 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 inférieure au Q_e (exp) et puisque coefficient de corrélation (R^2) pour ce modèle deuxième ordre est égal à 1. Donc on conclure que cette cinétique est décrite mieux avec le modèle du pseudo-second ordre.

CONCLUSION

Conclusion :

Dans le but d'apporter une contribution à la protection de l'environnement en général et en particulier au traitement des eaux, nous avons orienté ce travail vers l'élimination d'un colorant toxique Rh B par un bioadsorbant.

Cette présente étude avait pour objectifs l'utilisation d'un matériau végétal et naturel abondant dans notre pays pour l'adsorption d'un polluant organique présent dans les rejets industriels. Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires. Les paramètres de l'adsorption optimale sont :

- ❖ L'influence des facteurs (pH, concentration, masse d'adsorbant, température et temps de contact) sur l'interaction biomasse-colorant Rh B.
- ❖ L'étude de l'adsorption a commencé par la détermination de temps d'équilibre. On peut dire qu'elle est rapide et se réalise dans les 10 à 50 premières minutes, au-delà de ce temps, l'adsorption de colorant est constante. On peut déduire que le temps d'équilibre adéquat est de 60 minutes.
- ❖ La dose de l'adsorbant est 12g/L.
- ❖ Pour l'influence de pH, les meilleurs taux d'élimination du Rh B est obtenu à la valeur de pH=6,6.
- ❖ Les paramètres thermodynamique ΔH^0 , ΔS^0 , et ΔG^0 de l'adsorption de la Rh B sont inférieur à 0. Cela montre que le processus est exothermique, spontané, ordonné et favorable.
- ❖ La modélisation des isothermes sur la biomasse végétale est de type (L). L'adsorption nous a permis de montrer que le modèle de Langmuir simule parfaitement le procédé d'adsorption de Rh B avec un coefficient de corrélation $R^2=0,9787$ et $Q_{max} =46,29$ mg/g.
- ❖ L'adsorption de Rh B sur l'adsorbant est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre $R^2=1$.
- ❖ En fin, d'après les résultats obtenus on peut s'assurer que ce matériau : (i) naturel, (ii) peut couteux et (iii) largement abondant dans la nature est considéré comme un bon adsorbant. Il élimine facilement les colorants toxiques des solutions aqueux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Référence bibliographique :

- [1] Neamtu, m., siminiceanu, i., yediler, a., & kettrup, a. (2002). kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the uv/h₂o₂ oxidation. *dyes and pigments*, 53(2), 93-99.
- [2] Pandey, a., singh, p., & iyengar, l. (2007). bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *international biodeterioration & biodegradation*, 59(2), 73-84.
- [3] Kakkar, s., malik, a., & gupta, s. (2018). treatment of pulp and paper mill effluent using low cost adsorbents: an overview. *journal of applied and natural science*, 10(2), 695-704.
- [4] Ahmed, m., j., & dhedan, s. k. (2012). equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *fluid phase equilibria*, 317, 9-14.
- [5] Aboua, k. n., soro, d. b., diarra, m., dibi, k., n'guettia, k. r., & traore, k. s. (2018). étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux: influence de la concentration de l'agent chimique d'activation. *afrique science*, 14(6), 322-331.
- [6] S. aziri, utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse. thèse de doctorat université m. mammeri tizi-ouzou (2018).
- [7] Neamtu, m, siminiceanu, i., yediler, a., & kettrup, a. (2002). kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the uv/h₂o₂ oxidation. *dyes and pigments*, 53(2), 93-99.
- [8] Grigoraș, c. g., simion, a. i., favier, l., & gavrila, l. (2021, november). effective removal of biebrich scarlet dye from aqueous solutions by adsorption on cherry stones powder coated with chitosan. in *2021 international conference on e-health and bioengineering (ehb)* (pp. 1-4). ieee.
- [9] Khomri, m., el messaoudi, m., & el dbik, a. (2022). organic dyes adsorption on the almond shell (*prunus dulcis*) as agricultural solid waste from aqueous solution in single and binary mixture systems. *biointerface res appl chem*, 12, 2022-2040.
- [10] Boumchita, s., lahrichi, a., benjelloun, y., lairini, s., nenov, v., & zerrouq, f. (2017). application of peanut shell as a low-cost adsorbent for the removal of anionic dye from aqueous solutions. *j. mater. environ. sci*, 8, 2353-2364.

- [11] Gaballah, i., & kilbertus, g. (1998). recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *journal of geochemical exploration*, 62(1-3), 241-286.
- [12] Elazzouzi., 1999 ; rachidi., 1994 ; mechrafi, 2002
- [13] B.puri, carbon adsorption of pure compounds and mixtures from solution phase in activated carbon adsorption of organics from aqueous phase, édition ann-usa, pp103- 145, 1980.
- [14] Bernardo, ec, egashira, r. et kawasaki, j. (1997). décoloration des eaux usées de mélasse à l'aide de charbon actif préparé à partir de bagasse de canne. *carbone*, 35(9), 1217-1221.
- [15] Mackay, d.m., and roberts, p.v. the dependence of char and carbon on lignocellulosic precursor composition. *carbon* 20, 2, 87-94. (1982b).
- [16] Naidja, l., & malouki, a. m. (2010). élimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption.
- [17] Colombani-Bosinco, s. (1997). *élimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption-réduction sur biomatériaux, application au traitement des eaux* (doctoral dissertation, pau).
- [18] Chenine, m. (2012). préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant). *mémoire de master académique, université kasdi merbah ouargla*.
- [19] Bouaziz, a. (2009). biosorption du nickel par la biomasse pleurotus mutilus. *ecole nationale polytechnique*.
- [20] Errais, e. (2011). *réactivité de surface d'argiles naturelles: étude de l'adsorption de colorants anioniques* (doctoral dissertation, strasbourg).
- [21] Abdelbaki, r., «étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. », thèse doctorat, université de mentouri-constantine, (2010).
- [22] Fourdrin, c. (2009). *effets d'irradiation dans les argiles. applications environnementale et géologique* (doctoral dissertation, université pierre et marie curie-paris vi).

- [23] Khadidja, I. (2018). etude de l'adsorption du bleu de methylene par un adsorbant naturel tiges de dates.
- [24] Bougdah, N. (2007). etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite.
- [25] Schwartz, J. W. (1981). *a bibliography for small and organic farmers, 1920-78* (no. 8-11). us department of agriculture, science and education administration.
- [26] Onal, Y., Akmil-basar, C., Sarici-ozdemir, C., 2007, investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, *journal of hazardous materials*, 146 : 194-203.
- [27] Kavitha, D., & Namasivayam, C. (2007). experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *bioresource technology*, 98(1), 14-21.
- [28] Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). kinetics of adsorption on carbon from solution. *journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
- [29] Van hemmen, J. J., van Golstein Brouwers, Y. G., & Brouwer, D. H. (1995). pesticide exposure and re-entry in agriculture. in *methods of pesticide exposure assessment* (pp. 9-19). Boston, MA: Springer US.
- [30] Ce Chitour, les interfaces gaz-solide et liquide-solide, *physico-chimie des surfaces* OPU, 2 (1992) 462.
- [31] Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., & Barczak, M. (2005). adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 58(8), 1049-1070.
- [32] Naib, N. (2007). *etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignons d'olive modélisation par les plans d'expériences* (doctoral dissertation, Boumerdes, Université M'hamed Bougara. Faculté des sciences de l'ingénieur).
- [33] Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *applied geochemistry*, 22(2), 249-275.
- [34] Edeline, F. (1998). *l'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux*. ed. cebedoc sprl, Liège.

- [35] Chiou, c. t., peters, l. j., & freed, v. h. (1979). a physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *science*, 206(4420), 831-832.
- [36] Slejko, f. l. (1985). adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application. (*no title*).
- [37] Serpaud, b., al-shukry, r., casteignau, m., & matejka, g. (1994). adsorption des métaux lourds (cu, zn, cd et pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du ph, de la température et de la composition du sédiment. *revue des sciences de l'eau*, 7(4), 343-365.
- [38] Tien, c. (1994). adsorption calculations and modeling. (*no title*).
- [39] Ayranci, e., hoda, n., & bayram, e. (2005). adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. *journal of colloid and interface science*, 284(1), 83-88.
- [40] Aarfane, a., salhi, a., el krati, m., tahiri, s., monkade, m., lhadi, e. k., & bensitel, m. (2014). 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), 1927-1939.
- [41] Kousha, m., daneshvar, e., sohrabi, m. s., jokar, m., & bhatnagar, a. (2012). adsorption of acid orange ii dye by raw and chemically modified brown macroalga *stoechospermum marginatum*. *chemical engineering journal*, 192, 67-76.
- [42] Singh, v. k., & tiwari, p. n. (1997). removal and recovery of chromium (vi) from industrial waste water. *journal of chemical technology & biotechnology: international research in process, environmental and clean technology*, 69(3), 376-382.
- [43] B.k. nandi, a. goswami, m.k purkait. «removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies».article. *applied clay science* .42 (3-4) (2009) p. (583–590).
- [44] Sedira, n. (2013). etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. *magister en chimie physique et analytique, option: environnement et traitement des eaux, université mohamed chérif massaadia souk-ahras*, 45.
- [45] Rahoui, m., & belghoul, a. option: chimie appliquée.

- [46] Guivarch, e. (2004). *traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" electro-fenton": application a la minéralisation des colorants synthétiques* (doctoral dissertation, université de marne-la-vallée (1991-2019)).
- [47] Mansour, h. b., boughzala, o., dridi, d., barillier, d., chekir-ghedira, l., & mosrati, r. (2011). les colorants textiles sources de contamination de l'eau: criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.
- [48] Bouziani horiya, r. (2019). etude de la biodégradation du bleu de méthylène par des souches bactériennes marines isolées localement.
- [49] Hammami, s. (2008). *étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. application a la dépollution des rejets industriels* (doctoral dissertation, université de marne la vallée).
- [50] Zahaf, f. (2017). etude structurale des argiles modifiées appliquées a l'adsorption des polluants.
- [51] Guivarch, e. (2004). *traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" electro-fenton": application a la minéralisation des colorants synthétiques* (doctoral dissertation, université de marne-la-vallée (1991-2019)).
- [52] Wua, t., & englehardt, j. d. peroxone mineralization of chemical oxygen demand for direct potable water reuse: 2 kinetics and process control 3.
- [53] Derafa, w. (2016). *synthèse et caractérisation de ligands bases de schiff et leurs complexes de métaux de transition* (doctoral dissertation, université ferhat abbas).
- [54] Noh, j. s., & schwarz, j. a. (1989). estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *journal of colloid and interface science*, 130(1), 157-164.
- [55] Parks, g. a. (1990). surface energy and adsorption at mineral/water interfaces; an introduction. *reviews in mineralogy and geochemistry*, 23(1), 133-175.
- [56] Papirer, e., guyon, e., & perol, n. (1978). contribution to the study of the surface groups on carbons—ii: spectroscopic methods. *carbon*, 16(2), 133-140.
- [57] Ansari, m. w., nadeem, a., ansari, m. w., & nadeem, a. (2016). anatomy of the orbit. *atlas of ocular anatomy*, 1-10.

- [58] M. a. k. megat hanafiah, n. f. mansur, w. m. n. wan ab rahman, m. ismail, *appl. mech. mater.* 752-753 (2015) 251–256.
- [59] B. meroufel, m. a. zenasni, a. merlin, b. george, *j. environ. prot.* 6 (2015) 735–743.
- [60] Zou, w., bai, h., gao, s., & li, k. (2013). characterization of modified sawdust, kinetic and equilibrium study about methylene blue adsorption in batch mode. *korean journal of chemical engineering*, 30, 111-122.