

CHAPITRE III

RECUPERATION DE REACTIVE BLACK 5 PAR DES SOLIDES DOLOMITIQUES (ADSORPTION MONO-SOLUTE)

III.1. INTRODUCTION

L'élimination de la couleur à partir des eaux usées provenant de différentes industries est un sujet d'actualités et de discussion dans le monde; la couleur étant utilisée dans l'industrie textile, céramique, plastique, agroalimentaire et cosmétique. Environ 15% des colorants produits sont rejetés dans l'environnement avec les eaux usées.

La biodégradation microbienne [1], la filtration sur membranes [2], l'oxydation [3], l'ozonation [4]... figurent parmi les nombreuses méthodes disponibles pour traiter les rejets à base de colorants. Beaucoup de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour des effluents à haut débit. L'adsorption semble être bien adaptée aux rejets issus de l'industrie textile [5], grâce à son efficacité avérée dans l'élimination de polluants organiques et également pour des considérations économiques [6].

L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif. Son coût onéreux [7,8] a, toutefois, incité les chercheurs à développer de nouveaux matériaux. Des sous-produits agricoles, tels que les pelures d'orange, de banane [9], les coquilles d'œufs [10], et des argiles [11] ont été ainsi utilisés. Au fil des recherches, la dolomie traitée thermiquement s'est imposée comme étant un adsorbant convenable, grâce à son abondance et à son prix de revient.

Le but de ce chapitre est d'examiner la possibilité d'utiliser des dolomies traitées thermiquement, à différentes températures, en vue de récupérer un colorant diazoïque, le réactive Black 5 (RB5) à partir de phases aqueuses. Différents paramètres ont été considérés, tels que le temps, la concentration, la température et le pH de la solution. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption et une étude thermodynamique. A partir de l'influence du pH de la solution et de la spectroscopie FTIR, l'interaction des molécules de RB5 avec les surfaces dolomitiques a été discutée.

III.2. CONDITIONS OPERATOIRES (ADSORPTION DE RB5)

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 0,02 g de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution de RB5, à pH= 6,9 et à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. L'équilibre est atteint au bout de 2 heures. Par la suite, le mélange est centrifugé. La quantité adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale. Ces paramètres ont été utilisés, suite à une optimisation du pH, du ratio solide/solution et du temps de contact. Le tableau III.1 regroupe ces conditions opératoires.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g) est donnée par la relation suivante:

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (\text{III.1})$$

où C_i : Concentration initiale (mg/L)

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

V: Volume de la solution (L)

M: Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t , respectivement, soit

$$Q_t = (C_i - C_t) \cdot V / M \quad (\text{III.2})$$

avec: Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

Tableau III.1: conditions opératoires considérées pour l'adsorption de RB5.

1 /pH				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	80	1	3,1 5,0 6,9 8,8 11,0	25
2 / Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1	80	1	6,9	25 40 55
3				
5				
10				
20				
40				
60				
120				
240				
3 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	20 40 60 80 100 200 300 400	1	6,9	25 40 55
Les adsorbants sont : dolomie, D600, D800, D900 et D1000 (dolomie brute, traitée thermiquement à 600, 800, 900 et 1000 °C, respectivement).				

III.3. BALAYAGE ET COURBE D'ETALONNAGE

Avant d'obtenir la courbe d'étalonnage de RB5, un balayage entre 300 et 700 nm est nécessaire, afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale. Le spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'ondes est présenté sur la figure III.1.

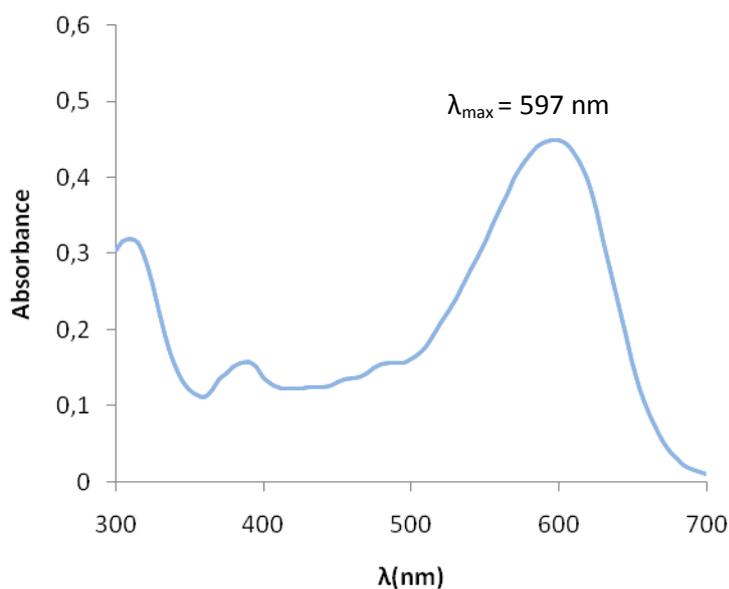


Figure III.1: Evolution du spectre d'absorption de RB5 en fonction de la longueur d'onde.

Nous remarquons que le spectre présente une série de bandes, d'intensité inégale. La bande la plus intense se situe à 597 nm. Cette λ_{\max} sera utilisée pour établir la courbe d'étalonnage.

Nous avons préparé une solution mère de concentration de RB5 donnée. Des dilutions successives ont été effectuées, par la suite, pour obtenir des solutions filles. Dans tous les cas de figure, l'absorbance (ABS) a été maintenue dans le domaine $0,2 < \text{ABS} < 0,8$. Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-Vis. La figure III.2 met en évidence la courbe d'étalonnage. Il s'agit d'une droite qui obéit à l'équation $y = 0,022 x$ et dont le coefficient de détermination, R^2 , est égal à 0,999.

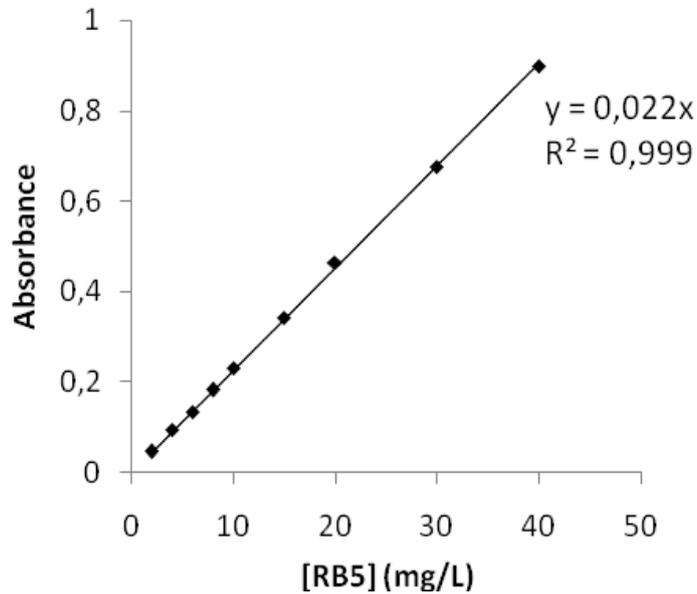


Figure III.2: Obtention de la courbe d'étalonnage de RB5, à 597 nm.

III.4. ETUDE CINETIQUE

La cinétique présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant industriel et constitue l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [12]. Elle est exprimée en terme de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact.

La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint, est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [13]. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure III.3.

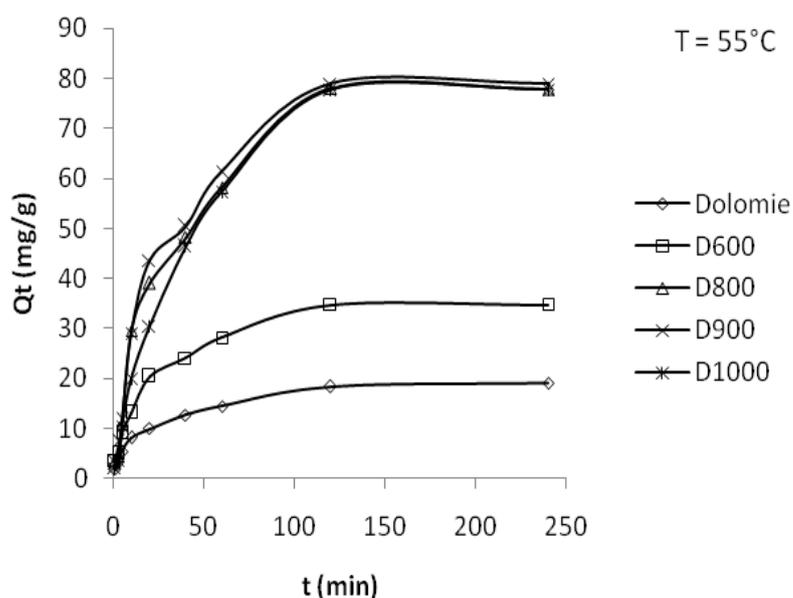


Figure III.3: Cinétique d'élimination de RB5 par les différents solides. Conditions expérimentales :
 T= 55 °C; pH = 6,9; [RB5]₀ = 80 mg/L; volume de solution = 20 mL; masse d'adsorbant = 20 mg.

L'adsorption de RB5 est très rapide au cours des vingt premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de deux heures de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant la fixation de RB5 par la résine de chitosane, *penicillium restrictum* [14,15], confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, plusieurs modèles cinétiques ont été mis à contribution.

III.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [16] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{III.3})$$

où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation III.3 peut être intégrée comme suit:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{III.4})$$

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

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : Temps de contact (min)

Si la cinétique suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-k_1/2,303$. L'application du modèle est illustrée sur la figure III.4.

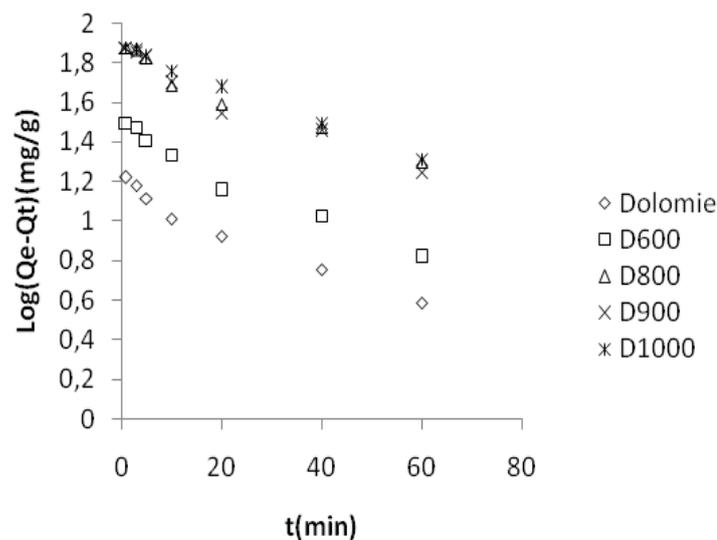


Figure III.4: Application du modèle de pseudo-ordre 1 à l'adsorption de RB5; $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 6,9$; $C_o = 80\text{ mg/L}$; volume de solution = 20 mL; masse d'adsorbant = 20 mg.

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats, car, au lieu de droites, nous obtenons des courbes. Les paramètres de linéarisation, déterminés à partir de ces courbes, sont regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
	Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2
Dolomie	18,40	54,08	0,020	0,942
D600	34,77	74,19	0,046	0,996
D800	77,95	14,55	0,073	0,553
D900	78,95	9,37	0,090	0,536
D1000	77,68	79,43	0,040	0,880

Les valeurs qui figurent dans le tableau III.2 confirment la non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_{exp} , et calculées, Q_{ecal} . En plus, le coefficient de détermination est insignifiant pour beaucoup d'échantillons.

III.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et Mc Kay [17] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation suivante:

$$dQ_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{III.5})$$

En intégrant l'équation III.5 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue, après réarrangement, devient:

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{III.6})$$

où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)

La vitesse initiale d'adsorption, h , lorsque $t \rightarrow 0$ est définie comme suit:

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{III.7})$$

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t (figure III.5). Les paramètres de linéarisation sont présentés dans le tableau III.3

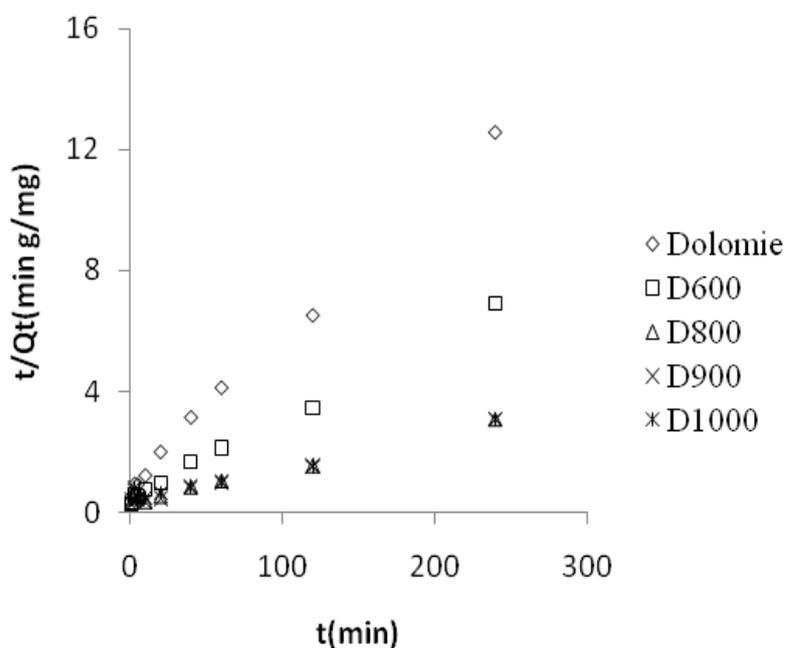


Figure III.5: Application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption de RB5; T = 55 °C; pH = 6,9; C_o = 80 mg/L; volume de solution= 20 mL; masse d'adsorbant = 20 mg.

Tableau III.3: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q _{exp} (mg/g)	Q _{ecal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Dolomie	18,40	20,40	18,21	0,054	0,996
D600	34,77	38,46	47,28	0,039	0,996
D800	77,95	90,90	100,94	0,018	0,979
D900	78,95	90,90	127,33	0,02	0,992
D1000	77,68	100	88,11	0,014	0,971

Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre, les coefficients R^2 étant supérieurs à 0,970. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Cette équation décrit aussi convenablement la fixation de RB5 sur le charbon actif [18].

En considérant la vitesse initiale, h , les solides D800, D900 et D1000 adsorbent très rapidement. Cette vitesse est égale à 100,94, 127,33 et 88,11 mg/g.min, respectivement. Il s'agit, par ailleurs, d'une chimisorption. Cette dernière a également été trouvée, dans le cas du système RB5–biocomposite [19]. D900 pourrait se révéler très efficace quant à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à grande échelle. Le temps de contact est, en effet, un paramètre primordial dans tout procédé industriel.

III.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes:

- transport dans la solution;
- diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [20] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement, pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [21] ont indiqué que, dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{III.8})$$

où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$).

L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la figure III.6.

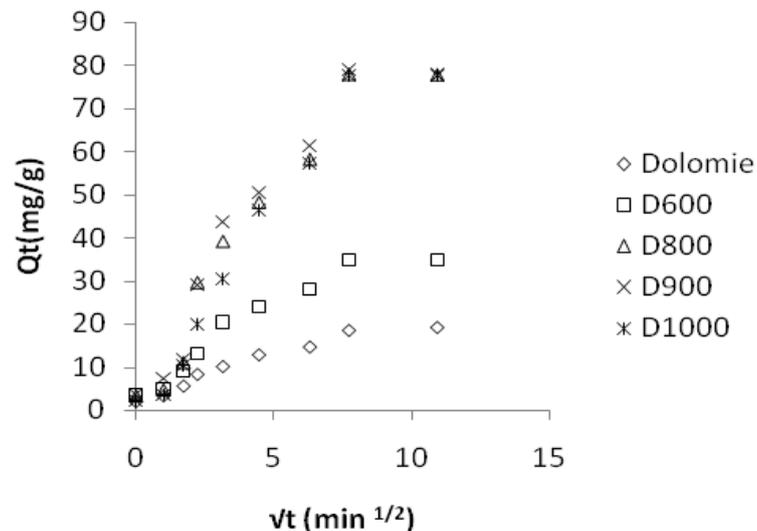


Figure III.6: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de RB5;

$T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,9$; $C_0 = 80 \text{ mg/L}$, volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg.

Les tracés de la courbe: $Q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour

atteindre, par la suite, un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion des molécules de soluté dans la couche limite, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre: la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution.

Les coefficients de détermination du second tronçon, représentés dans le tableau III.4, sont $> 0,950$. Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite.

Les valeurs de k_{id} de D800 (6,058), D900 (6,559) et D1000 (8,194) sont nettement plus élevées que celles de D600 (3,808) et dolomie (1,340 mg/g min^{1/2}). Ceci peut être attribué à une combinaison de différents paramètres physiques, tels que la dimension des particules, la surface spécifique et la taille des pores [22].

Tableau III.4: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire				
	Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
Dolomie	18,40	19,04	1,340	3,77	0,999
D600	34,77	38,50	3,808	4,76	0,953
D800	77,95	77,33	6,058	10,87	0,994
D900	78,95	82,39	6,559	10,56	0,960
D1000	77,68	80,81	8,194	5,94	0,999

L'épaisseur de la couche limite, l , décroît selon la séquence:

$$D800 > D900 > D1000 > D600 > \text{Dolomie}$$

C'est-à-dire en accord avec l'évolution des propriétés texturales, telle que la surface spécifique. L'augmentation de l révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. D'autre mécanisme, à l'instar de la diffusion externe, pourrait intervenir [23].

III.4.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit:

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{III.9})$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [24] supposent $\alpha\beta t \gg 1$.

En appliquant les conditions: $Q_t = 0$, à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'équation (III.9) devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{III.10})$$

Où :

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

α : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

β : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg)

Les coefficients α et β sont calculés à partir du tracé $Q_t = f(\ln t)$.

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une chimisorption active sur une surface d'un solide hétérogène [25]. Les courbes sont représentées sur la figure III.7, tandis que les paramètres α , β et R^2 sont regroupés dans le tableau III.5.

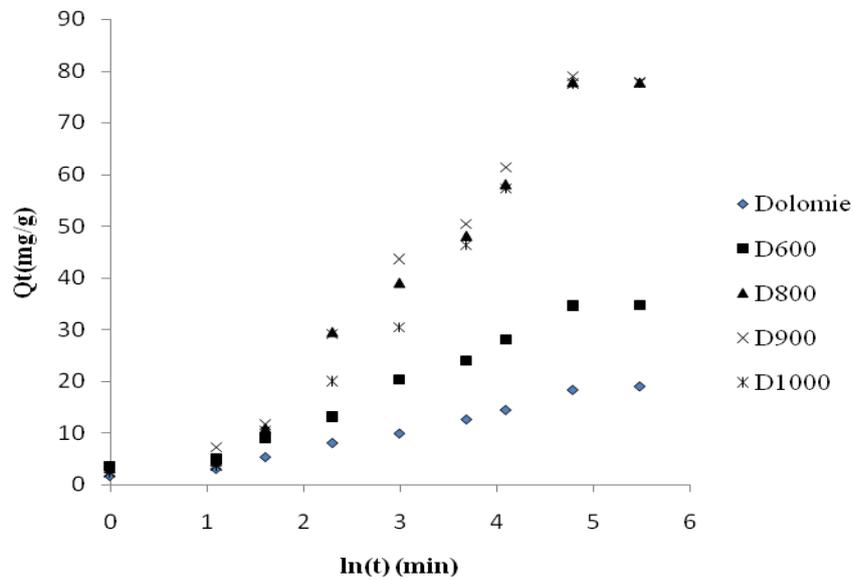


Figure III.7: Application du modèle d'Elovich à l'adsorption de RB5; T = 55 °C; pH = 6,9; C_o = 80 mg/L, volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg.

Tableau III.5: Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich.

Adsorbant	Modèle d'Elovich		
	α (mg/g min)	β (g/mg)	R ²
Dolomie	3,00	0,315	0,984
D600	6,68	0,150	0,974
D800	10,13	0,063	0,956
D900	12,00	0,064	0,964
D1000	9,50	0,065	0,939

Nos résultats montrent que ce modèle décrit convenablement l'adsorption de RB5 par des solides dolomitiques, car les valeurs du coefficient de détermination sont $\geq 0,940$. L'application de l'équation d'Elovich prouve également qu'on a affaire à une chimisorption.

Les valeurs de α plus grandes, obtenues pour D800, D900 et D1000, indiquent une diffusivité plus rapide de molécules de RB5 dans leur réseau respectif. En revanche, les faibles valeurs de β , associées à ces matériaux, montrent qu'il est difficile de désorber les molécules de ce colorant textile, à partir d'adsorbants dolomitiques traités dans l'intervalle 800–1000 °C.

III.5. EQUILIBRE D'ADSORPTION

La quantité adsorbée à une température donnée en fonction de la concentration du colorant restante dans la solution, est représentée par une courbe que l'on appelle «équilibre ou isotherme d'adsorption». La capacité est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbant dans la solution reste constante à l'équilibre.

Les isothermes d'adsorption de RB5, à 25, 40 et 55 °C, par dolomie, D600, D800, D900 et D1000, sont représentées sur les figures III.8a-b, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la quantité de colorant restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 2 h a été considéré pour la suite des travaux. Elwakeel [14] et Iscen et al. [15] ont montré que la rétention de RB5 par chitosane et *penicillium restrictum* biomasse atteint l'équilibre au bout de 10 et 50 min, respectivement.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. A titre d'exemple, D900 adsorbe 51,8 et 125,9 mg/g à 25 et 55 °C, respectivement, à une concentration initiale $C_i = 400$ mg/L. Une température élevée augmente ainsi considérablement l'efficacité des solides dolomitiques. Des résultats similaires ont été trouvés lors de l'adsorption de RB5 par le *Rhizopus arrizus* [26] et la coque d'arachide [27].

Les isothermes ont été classées par Giles et al. [28] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations de soluté. En utilisant cette classification, les isothermes de dolomie et D600 (Figure III.8a), quelque soit la température, et D800, D900 et D1000, à 25 et 40 °C (Figure III.8b), sont de type L (Langmuir). Ce type de courbe est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau.

A 55 °C, la capacité maximale de D900 est 3,3 fois plus grande que celle de la dolomie brute. Cette proportion baisse à 1,97, à 25 °C. L'effet de la température sur la capacité de rétention est, ainsi, plus accentué pour une dolomie calcinée.

Les isothermes de D800, D900 et D1000, à 55 °C (Figure III.8b), présentent une allure de type H, révélant une prédominance de l'interaction chimique: solide dolomitique–RB5. Nos courbes H peuvent être conformées au sous-groupe H3 [29]. Les courbes de type H3 représentent des systèmes pour lesquels une monocouche complète est adsorbée, vraisemblablement chimiquement, sur la base de la discussion ci-dessus. L'achèvement de cette première couche est accompagné par un court palier pour les isothermes de D800, D900 et D1000, à 55 °C. Au-delà, une seconde couche, incomplète, se développe. Dans ce cas, les forces mises en jeu sont plus faibles que celles responsables de la première couche [29].

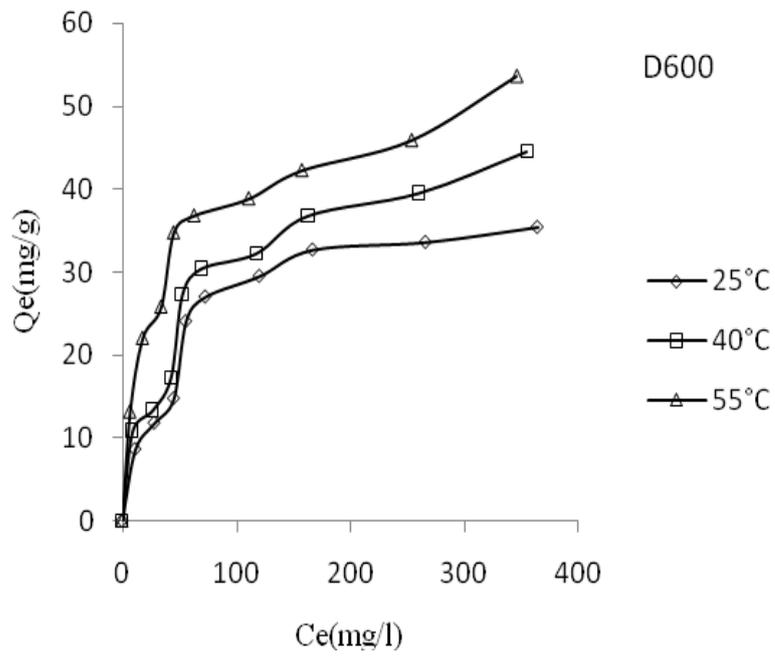
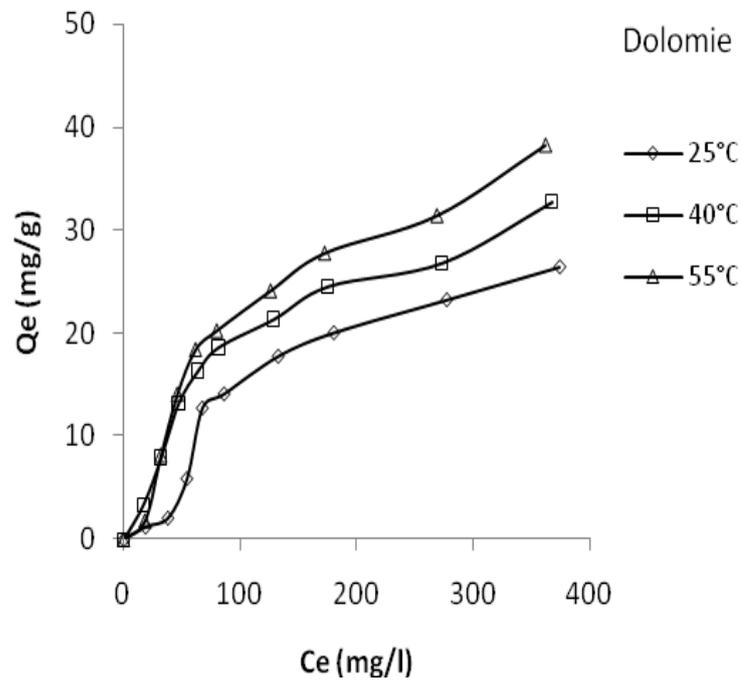


Figure III.8a: Isothermes d'adsorption de RB5 par la dolomie et D600

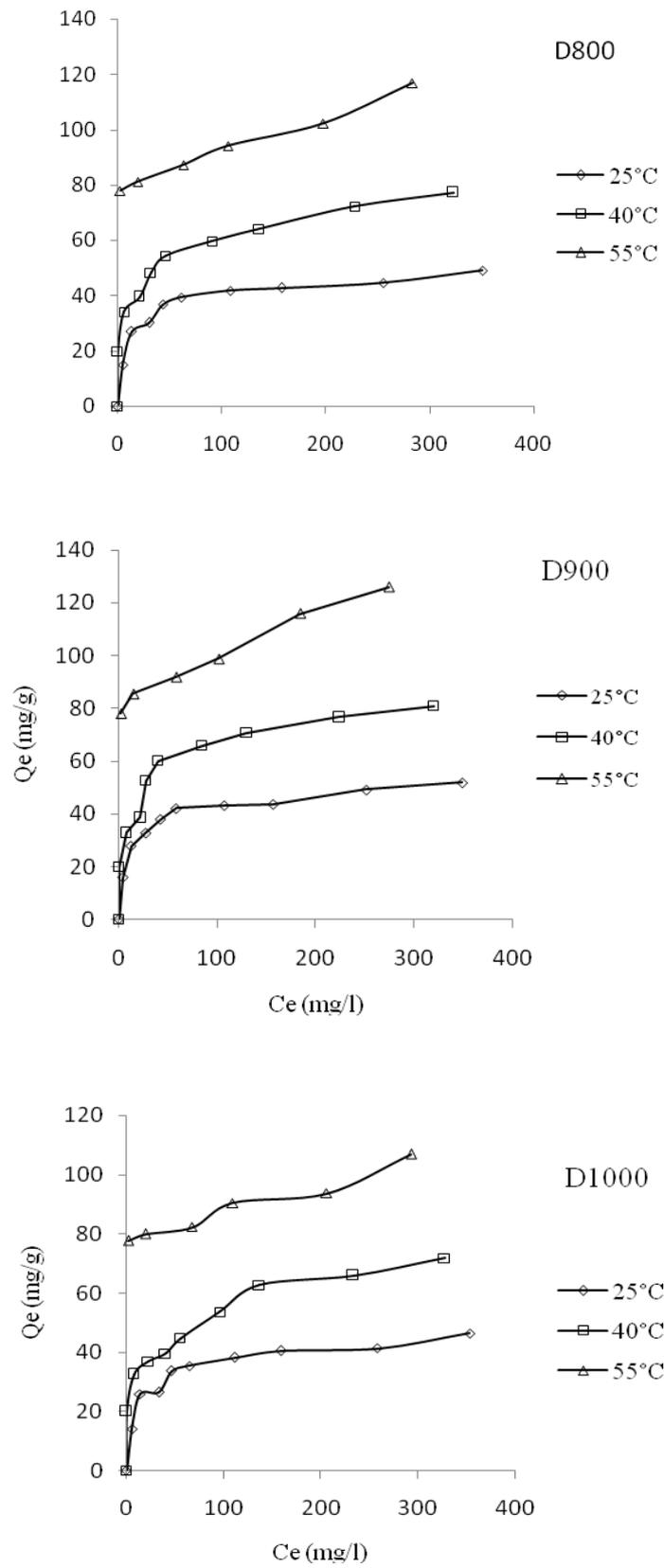


Figure III.8b: Isothermes d'adsorption de RB5 par D800, D900 et D1000

III.6. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité de RB5 adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différentes dolomies, mesurée à 55 °C, est représentée sur la figure III.9. Nous remarquons que D900 (dolomie traitée thermiquement à 900 °C) présente la plus grande affinité, tandis que la dolomie (non traitée) manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence suivie est la suivante:

$$D900 > D800 > D1000 > D600 > \text{Dolomie}$$

Cette séquence pourrait être expliquée et corrélée avec les propriétés cristallographiques et le pourcentage de perte de poids de chacun de ces matériaux (Tableau II.3, §. II.5.). La décomposition de la dolomie ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) en MgO et CaO, la persistance d'une certaine teneur de calcite et une perte au feu de 47%, expliqueraient l'adsorption maximale de D900. En revanche, la plus faible capacité de la dolomie pourrait être due à la présence d'une phase unique, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, sans possibilité de décomposition et, donc, sans élimination de CO_2 , pour laquelle il n'y a pas de perte de poids. L'évolution des autres échantillons (D800, D1000 et D600) est intermédiaire entre ces deux cas extrêmes (D900 et dolomie). La même séquence a été obtenue dans le cas de l'adsorption de toluène par des adsorbants dolomitiques, à pression relative modérée [30].

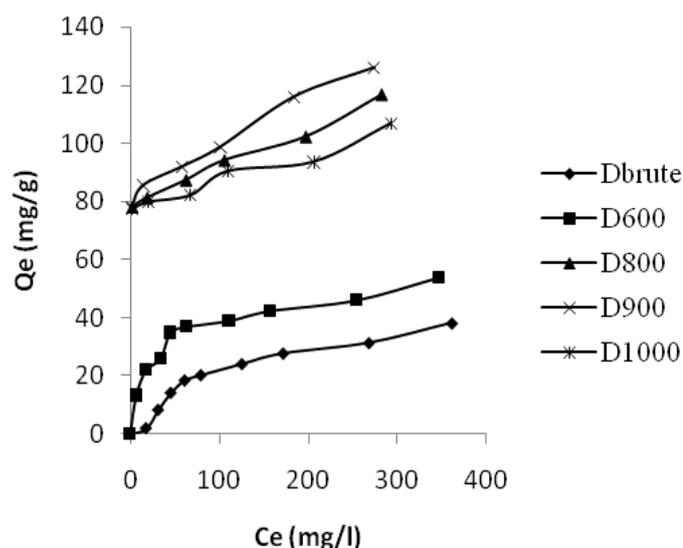


Figure III.9: Affinité d'adsorption de RB5 par les différents solides dolomitiques; T = 55 °C; Temps = 2 h; volume de solution = 20 mL; quantité d'adsorbant = 20 mg.

III.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

III.7.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous commencerons par examiner ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales. Nous allons aussi recourir aux équations de Redlich-Peterson et de Langmuir-Freundlich, des modèles mathématiques à trois paramètres, ajustés par régression non linéaire, qui prennent en considération les propriétés de surface du matériau.

III.7.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire [31], la formule générale suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III.11})$$

Avec:

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

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

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

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{III.12})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les résultats de linéarisation figurent dans le tableau III.6.

La représentativité d'un modèle théorique, vis-à-vis de données expérimentales, est basée sur le coefficient de détermination, R^2 , et sur l'erreur relative moyenne, E_{rm} .

E_{rm} est déterminée par la relation suivante:

$$E_{rm}(\%) = \frac{100}{N_{exp}} \sum_0^{N_{exp}} \frac{|Q_{exp} - Q_{cal}|}{Q_{exp}} \quad (\text{III.13})$$

avec

Q_{exp} : Quantité adsorbée expérimentale,

Q_{cal} : Quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : Nombre de données expérimentales.

Tableau III.6: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Echantillon	T (°C)	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	E_{rm} (%)
Dolomie	25	333,33	0,00029	0,008	33,97
	40	45,45	0,0069	0,935	11,16
	55	76,92	0,003	0,322	29,34
D600	25	41,66	0,018	0,985	11,14
	40	52,63	0,016	0,981	13,60
	55	55,55	0,029	0,986	10,13
D800	25	50,00	0,059	0,995	7,54
	40	83,33	0,055	0,991	0,19
	55	125	0,142	0,989	45,86
D900	25	52,63	0,06	0,995	15,73
	40	83,33	0,066	0,995	42,09
	55	125	0,15	0,989	42,97
D1000	25	47,61	0,048	0,994	09,35
	40	76,92	0,042	0,986	23,83
	55	111,11	0,0004	0,991	96,07

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas nos isothermes expérimentales. Même si les valeurs de R^2 sont élevées pour D600, D800, D900 et D1000, celles de Erm sont très importantes. A titre d'illustration, elles atteignent 45,9, 43,0 et 96,1% pour D800, D900 et D1000, respectivement. La très faible représentativité de ce modèle pourrait s'expliquer à partir de ses hypothèses: un adsorbant où tous les sites sont identiques et énergétiquement équivalents est improbable dans le cas de l'adsorption de RB5 par des solides dolomitiques.

III.7.3. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est un modèle empirique qui permet de modéliser des isothermes sur des surfaces hétérogènes [32], c'est-à-dire des surfaces dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents. Il existe, ainsi, plusieurs types de sites ayant des énergies différentes, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Ce modèle est utilisable dans le domaine de faibles concentrations, car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation III.14.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.14})$$

Avec:

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

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

K_F : Constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption, ou constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption. Des valeurs supérieures à 1 ($n > 1$), généralement comprises entre 2 et 10, indiquent une adsorption favorable; des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ donne une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillon	T (°C)	K_F	n	R^2	Erm (%)
Dolomie	25	0,08	0,95	0,854	35,85
	40	0,82	1,52	0,885	19,06
	55	0,66	1,19	0,797	36,38
D600	25	3,23	2,28	0,885	0,90
	40	4,27	2,42	0,911	0,28
	55	8,20	3,03	0,937	49,57
D800	25	12,67	4,08	0,883	10,24
	40	29,19	6,49	0,956	1,01
	55	47,61	6,13	0,813	17,47
D900	25	9,57	2,75	0,738	19,79
	40	4,35	6,02	0,917	10,86
	55	51,64	6,13	0,859	16,27
D1000	25	11,14	3,39	0,888	9,41
	40	27,30	6,99	0,903	11,33
	55	45,83	6,41	0,748	18,76

D'après le tableau III.7, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich est inapproprié pour la dolomie. Une description relativement meilleure a été obtenue pour D800, D900 et D1000, les valeurs de Erm étant plus faibles que celles relatives à Langmuir. Cette caractéristique indique que l'adsorption se produit sur des solides hétérogènes énergétiquement. Cependant, les résultats obtenus sont contradictoires: bien que les valeurs de Erm sont intéressantes, celles de R^2 sont quelque peu faibles. La validité restreinte du modèle de Freundlich s'expliquerait aussi à travers ses hypothèses: une adsorption physique pour des systèmes RB5–D₈₀₀₋₁₀₀₀ paraît invraisemblable, du moins à haute température. Ce modèle a déjà été appliqué avec succès pour décrire l'adsorption de dioxyde de carbone par des dolomies activées [33]. Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption, à travers le paramètre K_F , diminue à 55 °C selon la séquence: D900 > D800 > D1000 > D600 > dolomie. A l'intérieur d'un même échantillon, l'évolution de K_F n'est toutefois pas significative.

Le coefficient n varie avec la température. Sachant qu'il caractérise l'intensité, sa variation pourrait être due au caractère énergétiquement hétérogène des sites distribués à l'intérieur des dolomies modifiées. Quelque soit l'échantillon, le paramètre n est supérieur à l'unité; ce qui est le signe d'une adsorption favorable.

III.7.4. Modèle de Langmuir-Freundlich

L'adsorption de colorants diazoïques par des matériaux inorganiques, à partir de phases aqueuses, dépend de la nature chimique de l'adsorbant, du degré d'irrégularités de sa surface et des conditions de son obtention. L'adsorption n'est pas toujours un processus simple, car différentes interactions peuvent être à l'origine de l'association d'un produit chimique (adsorbat) à un solide (adsorbant). Ces interactions peuvent être électrostatiques, de type Van der Waals, liaison hydrogène, chimique, polaire, échange ionique, ... Le phénomène pour ce type de système est donc très complexe. Les modèles à deux paramètres à ajuster, tels que ceux de Langmuir et de Freundlich, ne seraient pas en mesure d'expliquer les relations d'équilibre. Pour cette raison, nous avons fait appel aux modèles de Langmuir-Freundlich et de Redlich-Peterson, afin de décrire les isothermes expérimentales.

Le modèle de Langmuir-Freundlich [34] est représenté par la formule suivante:

$$Q_e = \frac{K_{LF} C_e^\beta}{1 + a_{LF} C_e^\beta} \quad (\text{III.15})$$

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

K_{LF} : Constante d'équilibre de Langmuir-Freundlich

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

a_{LF} et β : paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich

Les paramètres relatifs au modèle de Langmuir-Freundlich sont représentés dans le tableau III.8.

Tableau III.8: Paramètres estimés par régression non-linéaire (modèle de Langmuir-Freundlich).

Echantillon	T (°C)	Q_{eexp} (mg/g)	β	a_{LF} (L mg ⁻¹) ^{β}	K_{LF} (L/mg)	R^2	Erm (%)
Dolomie	25	26,4	2,081	$9,71 \cdot 10^{-5}$	0,003	0,969	20,16
	40	32,7	1,166	0,0057	0,206	0,977	10,54
	55	38,2	1,280	0,0033	0,136	0,970	25,37
D600	25	35,4	1,255	0,0083	0,320	0,948	11,39
	40	44,4	0,832	0,0278	1,547	0,945	11,77
	55	53,6	0,635	0,0785	5,223	0,966	5,66
D800	25	49,1	0,748	0,1373	7,046	0,976	4,39
	40	77,3	0,205	0,0435	26,370	0,972	6,73
	55	116,8	0,128	0,2909	83,110	0,757	6,59
D900	25	51,8	0,661	0,1693	9,524	0,979	3,75
	40	80,9	0,384	0,5899	49,520	0,803	17,77
	55	125,9	0,172	0,1045	58,480	0,881	4,98
D1000	25	46,3	0,638	0,1410	7,336	0,957	5,93
	40	71,8	0,211	0,0334	22,502	0,929	10,40
	55	106,8	0,140	0,1879	64,661	0,815	4,15

Le modèle de de Langmuir-Freudlich convient globalement pour la dolomie, les valeurs de R^2 étant $\geq 0,97$. Les valeurs > 1 de β indiquent qu'on a affaire à une adsorption défavorable de RB5 par la dolomie. Pour D800, D900 et D1000, l'équation L-F ne s'applique pas à 55 °C, car $R^2 < 0,9$. Un bon accord entre des isothermes expérimentales et le modèle de Langmuir-Freundlich a aussi été trouvé lors de l'adsorption de RB5 par le charbon actif [35].

III.7.5. Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich-Peterson [36], applicable aux systèmes homogène et hétérogène, est représenté par la formule suivante:

$$Q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + a_{RP}C_e^\beta} \quad (\text{III.16})$$

Avec :

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

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

K_{RP} et a_{RP} : Paramètres du modèle de Redlich-Peterson.

β : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

L'ajustement des paramètres K_{RP} , β et a_{RP} , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience.

Les figures III.10a-b montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Redlich-Peterson. Les valeurs de ces 3 paramètres sont rapportées dans le tableau III.9.

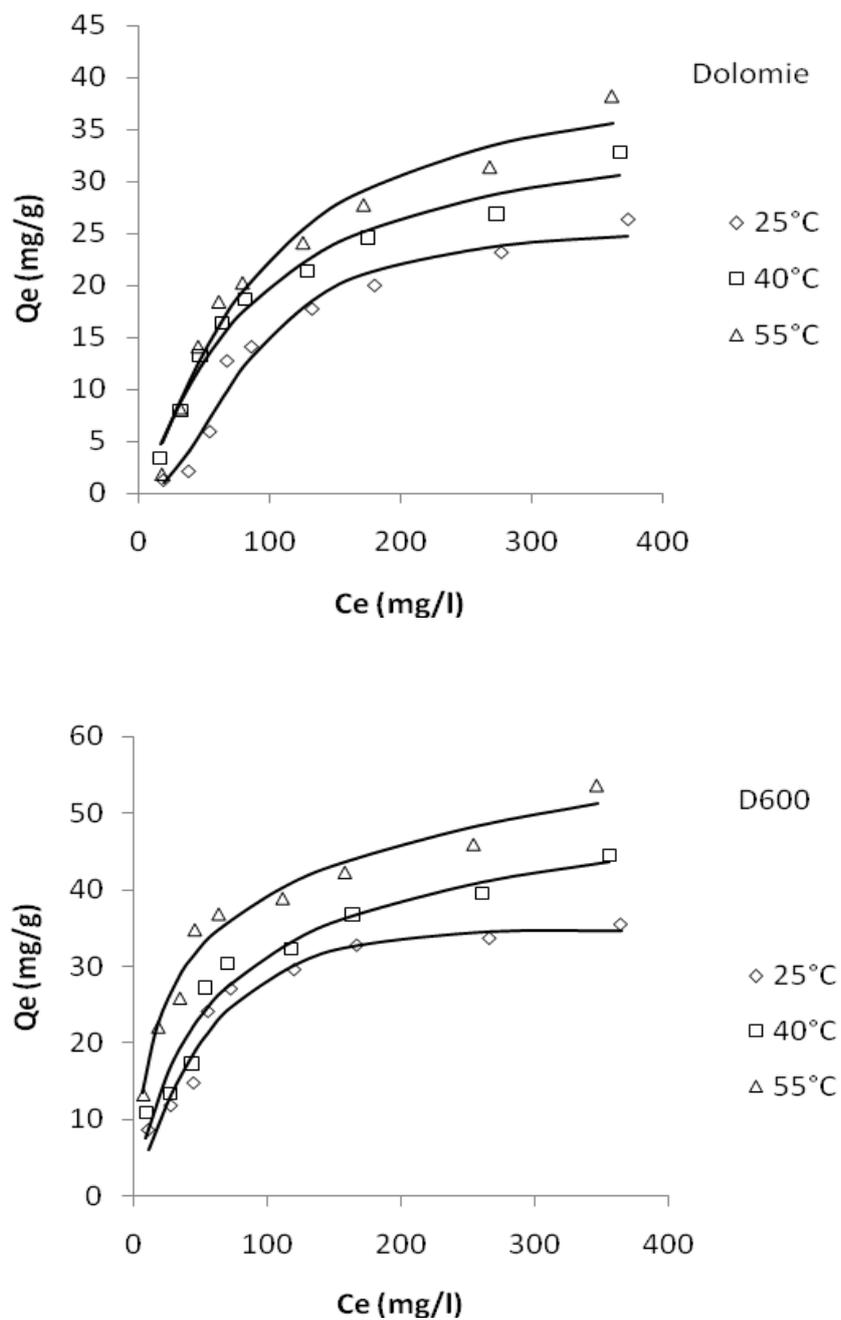


Figure III.10a: Isothermes expérimentales (. . .) et théoriques d'après le modèle de Redlich-Peterson (—) pour dolomie et D600. pH= 6,9; temps= 2 h; volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg.

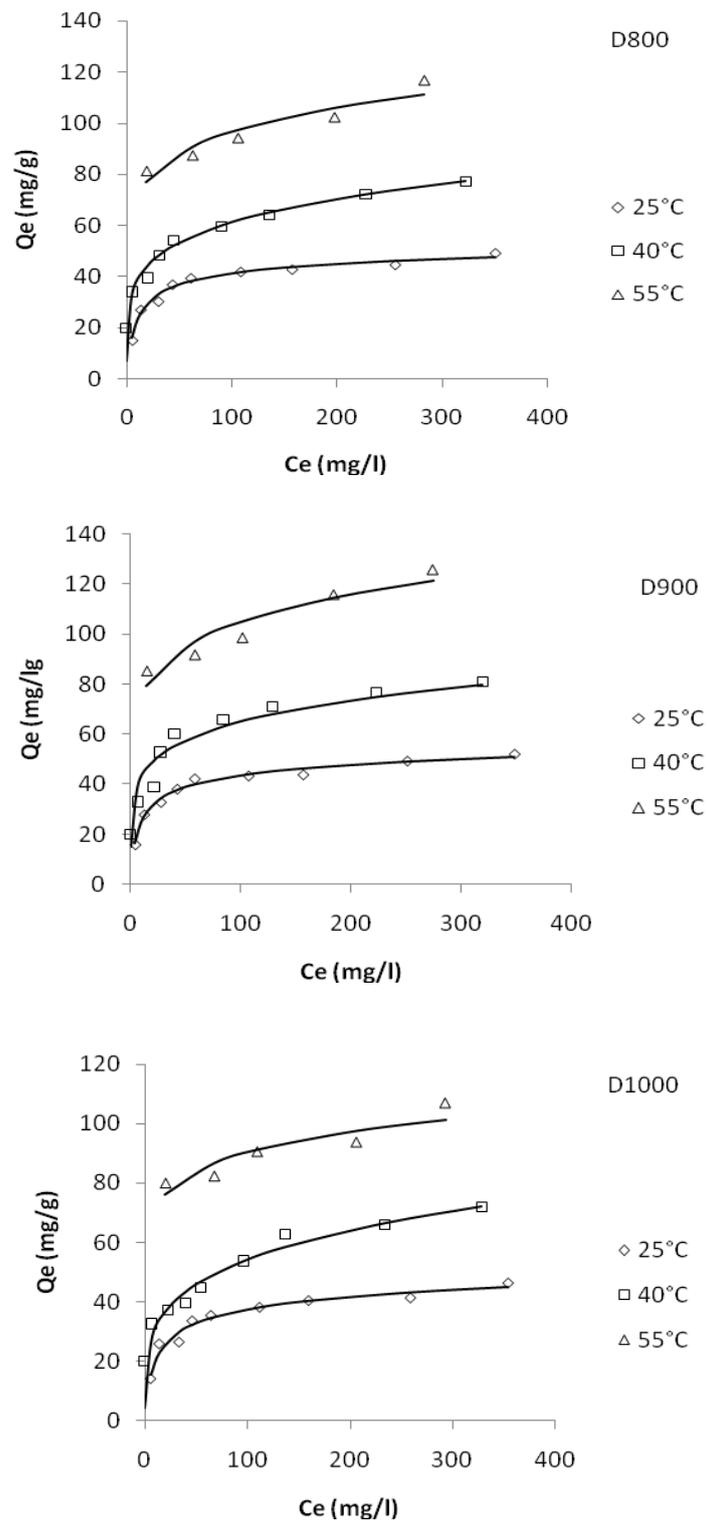


Figure III.10b: Isothermes expérimentales (. . .) et théoriques d'après le modèle de Redlich-Peterson (—) pour D800, D900 et D1000. pH= 6,9; temps= 2 h; volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg.

Tableau III.9: Paramètres estimés par régression non-linéaire (modèle de Redlich-Peterson).

Echantillon	Température (°C)	Q_{eexp} (mg/g)	β	a_{RP} (mg L ⁻¹) ^{-β}	K_{RP} (L/g)	R^2	Erm (%)
Dolomie	25	26,4	1,691	$5,72 \cdot 10^{-5}$	0,156	0,951	44,72
	40	32,7	0,997	0,010	0,375	0,976	12,98
	55	38,2	1,040	0,005	0,365	0,967	32,25
D600	25	35,4	1,227	0,004	0,010	0,952	10,71
	40	44,4	0,922	0,033	0,024	0,944	12,31
	55	53,6	0,841	0,176	0,126	0,970	4,98
D800	25	49,1	0,927	0,180	0,156	0,979	3,96
	40	77,3	0,801	13,400	25,650	0,962	9,31
	55	116,8	0,865	260,15	619,70	0,892	4,11
D900	25	51,8	0,906	0,261	0,227	0,984	2,99
	40	80,9	0,825	106,01	285,10	0,930	10,83
	55	125,9	0,855	248,56	633,40	0,901	4,78
D1000	25	46,3	0,892	0,224	0,187	0,962	5,37
	40	71,8	0,761	10,980	23,320	0,940	10,90
	55	106,8	0,894	233,33	446,30	0,902	4,06

L'équation de Redlich-Peterson décrit très convenablement l'adsorption de RB5 par D600, D800, D900 et D1000 (Figure III.10a-b). Les valeurs de Erm sont globalement <10% et $R^2 > 0,90$. A l'opposé, ce modèle ne convient pas pour la dolomie. Un bon accord entre des isothermes expérimentales et le modèle de Redlich-Peterson a été trouvé dans le cas du système RB5–charbon actif [35]. Les valeurs de K_{RP} augmentent avec la température d'adsorption et, à 55 °C, diminuent selon la séquence: D900 > D800 > D1000 >> D600, c'est-à-dire selon la séquence d'affinité. Le paramètre β est compris entre 0 et 1, pour D800, D900 et D1000, indiquant une adsorption favorable sur des adsorbants hétérogènes. Le facteur d'hétérogénéité, β , dépend des propriétés de surface, du degré de cristallinité et de la

distribution des sites actifs. Stefaniak et al. [37] ont montré que plusieurs raisons peuvent être à l'origine de l'hétérogénéité énergétique de la surface des adsorbants dolomitiques, telles que la présence des ions calcium et magnésium, les défauts cristallographiques, l'influence des sites voisins, les impuretés, etc.

III.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Afin de situer notre adsorbant par rapport aux autres, nous avons reporté les quantités maximales de RB5 adsorbées par D900 et d'autres adsorbants. Les valeurs sont regroupées dans le tableau III.10.

Tableau III.10: Capacité d'adsorption de RB5 par différents adsorbants.

Adsorbants	Qm (mg/g)	Référence
Chaux	7,184	[38]
Tiges de coton	35,70	[39]
Charbon actif	74,6	[40]
Chitosane	97,5	[41]
Pin de Brésil	76,6	[42]
Dolomie traitée à 900 °C (D900)	125,5	Cette étude

Les résultats montrent que la dolomie traitée thermiquement à 900 °C, D900, présente une excellente capacité d'adsorption de RB5, car très supérieure à une majorité d'adsorbants, tels que les sous-produits, charbon actif, matériaux minéraux et autres. Ce matériau pourrait de ce fait se révéler très efficace quant à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à l'échelle industrielle.

III.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques, alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. La relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat, de sorte que

la détermination des paramètres thermodynamiques constitue un critère de choix, pour une meilleure compréhension de cette relation. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [43,44] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Par ailleurs, l'évaluation de ΔG (énergie libre de Gibbs) permet de prévoir la spontanéité (ou pas) d'un processus, tandis que grâce à ΔS , on peut apprécier le degré de désordre du couple adsorbat-adsorbant.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{III.17})$$

Où

K_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (Joule/mole)

ΔS : Entropie (Joule/mole K)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{III.18})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III.19})$$

A partir de la figure III.11, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation.

Le tableau III.11 regroupe les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas des dolomies brute et traitées thermiquement.

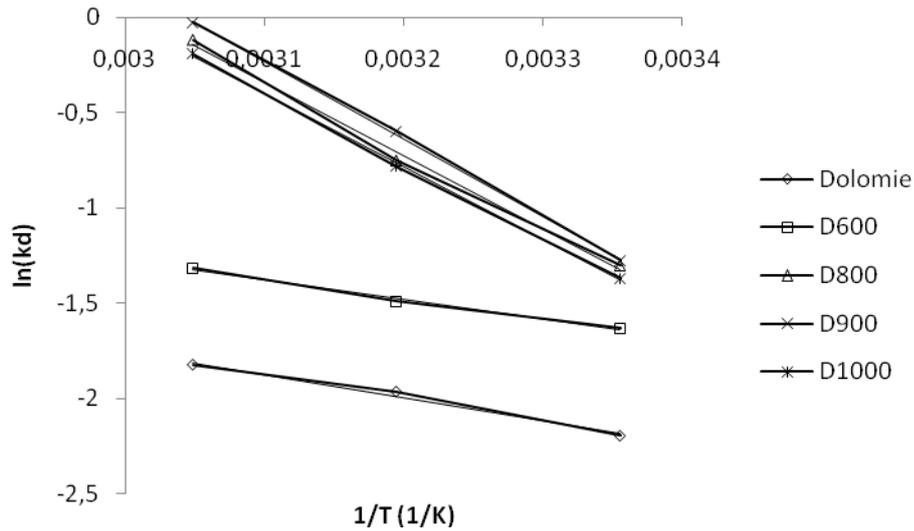


Figure III.11: Evolution du coefficient de distribution $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température; pH= 6,9; volume de solution = 20 mL; masse d'adsorbant = 20 mg.

Tableau III.11: Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de RB5.

Echantillon	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)			R^2
			25 °C	40 °C	55 °C	
Dolomite	10,07	15,62	5,41	5,18	4,95	0,987
D600	8,51	14,93	4,06	3,83	3,61	0,993
D800	32,05	96,51	3,29	1,84	0,40	0,995
D900	33,87	103,08	3,15	1,61	0,058	0,999
D1000	31,97	95,76	3,43	1,99	0,56	0,999

Les résultats obtenus sont fiables, car les coefficients de détermination sont $> 0,986$. Les valeurs positives de ΔG montrent qu'il s'agit d'un processus non spontané avec une possibilité de chimisorption. Ces valeurs diminuent avec la température, ce qui indique qu'on obtient une meilleure adsorption à haute température. La plus faible valeur de ΔG , manifestée par D900 à 55 °C, confirme sa capacité d'adsorption maximale. L'adsorption de RB5 par les solides dolomitiques est endothermique car les ΔH sont positives. De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Les valeurs positives de ΔS suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution, en parallèle des changements significatifs se produisant dans la structure interne des adsorbants [45].

III.10. EFFET DU pH

L'effet du pH initial est illustré sur la figure III.12, à $C_{\text{initial}} = 80$ mg/L. L'allure des courbes n'est pas identique pour tous les matériaux. Une forte dépendance vis-à-vis du pH existe pour D800, D900 et D1000, contrairement pour la dolomie et D600. La rétention de RB5 augmente jusqu'à 6–7, suivi par une diminution. A titre d'illustration, la capacité de D900 à pH 3, 7 et 11 est 5, 40,5 et 30,2 mg/g, respectivement. Les colorants réactives s'ionisent fortement en milieu aqueux pour former des anions colorés, dû à la présence de groupes sulfonates dans leur structure.

La diminution de l'adsorption de RB5, à des valeurs de pH élevées, pourrait être due à la formation des ions OH^- qui rivalisent avec la forme anionique de ce colorant, pour l'occupation des sites d'adsorption. Sachant que le point isoélectrique (pH_{iep}) de la dolomie de Ouled Mimoun est de 6,8 [46], la charge de sa surface est positive en deçà de 6,8 et négative au-delà. Dans ce cas, les molécules de RB5 (espèces anioniques) devront être de moins en moins adsorbées en allant de 3 à 6,8, si le processus est régi par l'attraction électrostatique. Puisque ce n'est pas le cas, l'interaction RB5-solides dolomitiques obéit à d'autres considérations.

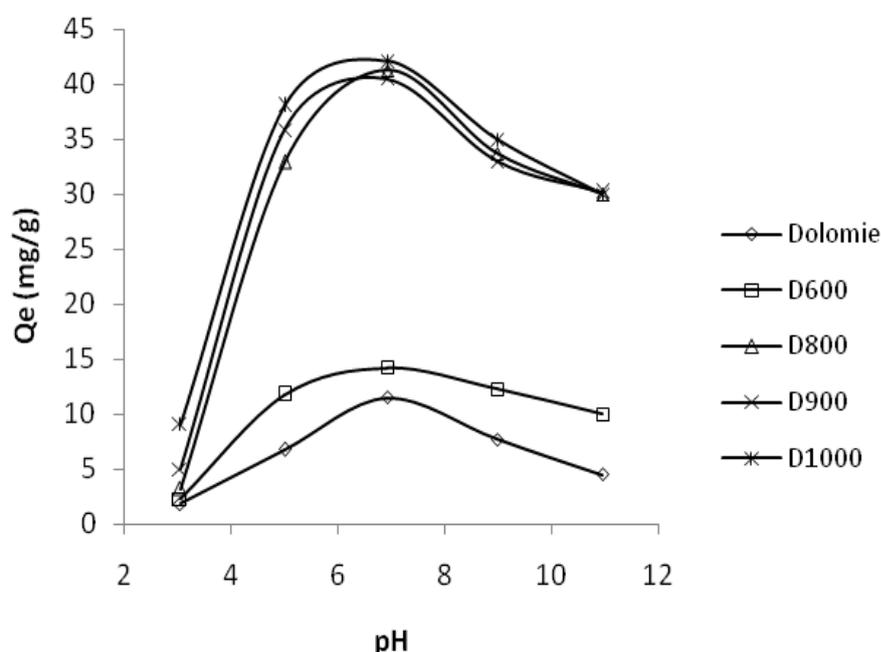


Figure III.12: Effet du pH sur la quantité de RB5 adsorbée par les solides dolomitiques; temps: 2 h; $C_{\text{initial}} = 80 \text{ mg/L}$; volume de solution = 20 mL; masse d'adsorbant = 20 mg.

Le processus d'interaction semble quelque difficile à interpréter et s'expliquerait par la nature chimique du colorant et de l'adsorbant. RB5 est un colorant azoïque, réactif, contenant différents groupements fonctionnels, tel que $-\text{NH}_2$, $-\text{S}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{H}$, tandis que les solides dolomitiques sont sujets à une spéciation de surface complexe, due à la présence de dolomite, calcite, magnésite et chaux, selon la température de traitement.

Le fait que l'adsorption maximale se produit au point isoélectrique met en évidence la prédominance de l'interaction non électrostatique. Cette dernière révélerait une interaction chimique faible [47] entre les surfaces des solides dolomitiques et les groupements fonctionnels de RB5. Une faible interaction chimique consisterait en une liaison de type complexation [48]. A partir d'analyses FTIR et XPS, Hou et al. [49] ont montré que le mécanisme de l'adsorption de rouge congo (colorant diazoïque, sulfonaté, comme RB5) par Ca^{2+} , dans un composite de type hydroxyapatite/chitosan, met en jeu une complexation de surface. La molécule de RB5 possède deux différents atomes donneurs: N (des groupements amino ou azoïque) et O (du groupement sulfonate). Ces atomes donneurs peuvent être impliqués dans la complexation de RB5 à la surface des solides dolomitiques.

III.11. ANALYSE PAR FTIR

Les propriétés de la dolomie dans le domaine IR ont été résumées par White [50]. Les spectres infrarouge de D900 et RB5, avant et après adsorption (D900-RB5) ont été enregistrés dans l'intervalle $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Figure III.13). Le spectre de D900 (Figure III.13–D900) met en évidence une bande à 450 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison Mg–O. L'apparition des deux fortes bandes à 875 et 1439 cm^{-1} est due aux vibrations fondamentales actives en infrarouge de CO_3^{2-} : ν_2 , déformation hors du plan (bending) et ν_3 , élongation (stretching) asymétrique, respectivement. Lorsqu'un solide dolomitique calciné (décomposé) est, à nouveau, exposé à l'air, c'est-à-dire à une petite quantité de vapeurs de CO_2 et H_2O , plusieurs caractéristiques spectrales qui ont été éliminées par décarbonatation sont restaurées [51]. Sur cette base, les bandes à 1439 et 875 cm^{-1} sont dues au CO_2 récupéré. La présence de celles à 3703 , 3660 et 3447 cm^{-1} pourrait être causée par un hydroxyle (OH) associé à une structure d'oxyde de magnésium hydroxylé, métastable [51]. La formation de l'oxyde de magnésium est la conséquence de la décarbonatation de MgCO_3 associé à la dolomie. La fréquence à 2685 cm^{-1} est attribué à CaO hydroxylée [52].

Le spectre de RB5 avant adsorption (Figure III.13–RB5) manifeste une large bande dans la gamme $3700-3000\text{ cm}^{-1}$, laquelle peut être due au chevauchement des vibrations d'élongation de N–H et O–H. Le pic à 2929 cm^{-1} et l'épaule à 2851 cm^{-1} sont assignés aux élongations asymétrique et symétrique, respectivement, de groupements CH_2 . Celles à 1641 et 1499 cm^{-1} sont indicatives de la vibration du noyau aromatique, à travers la liaison C=C. La bande à 1226 cm^{-1} , d'intensité moyenne, peut être liée à l'élongation de C–N (amine). Les pics à 1386 et 1134 cm^{-1} caractérisent les vibrations asymétrique et symétrique des groupements sulfone (SO_2), tandis que celui à 1045 cm^{-1} est la conséquence de l'élongation de S=O. La bande à 1003 cm^{-1} représente l'élongation des espèces S–O–C. L'intervalle $900-650\text{ cm}^{-1}$ contient plusieurs bandes relatives à la déformation des C–H, aromatiques, hors du plan. La fréquence à 531 cm^{-1} appartient au mode twisting de N–H. L'assignement des bandes de RB5 a été réalisé à partir du livre de Silverstein et al. [53].

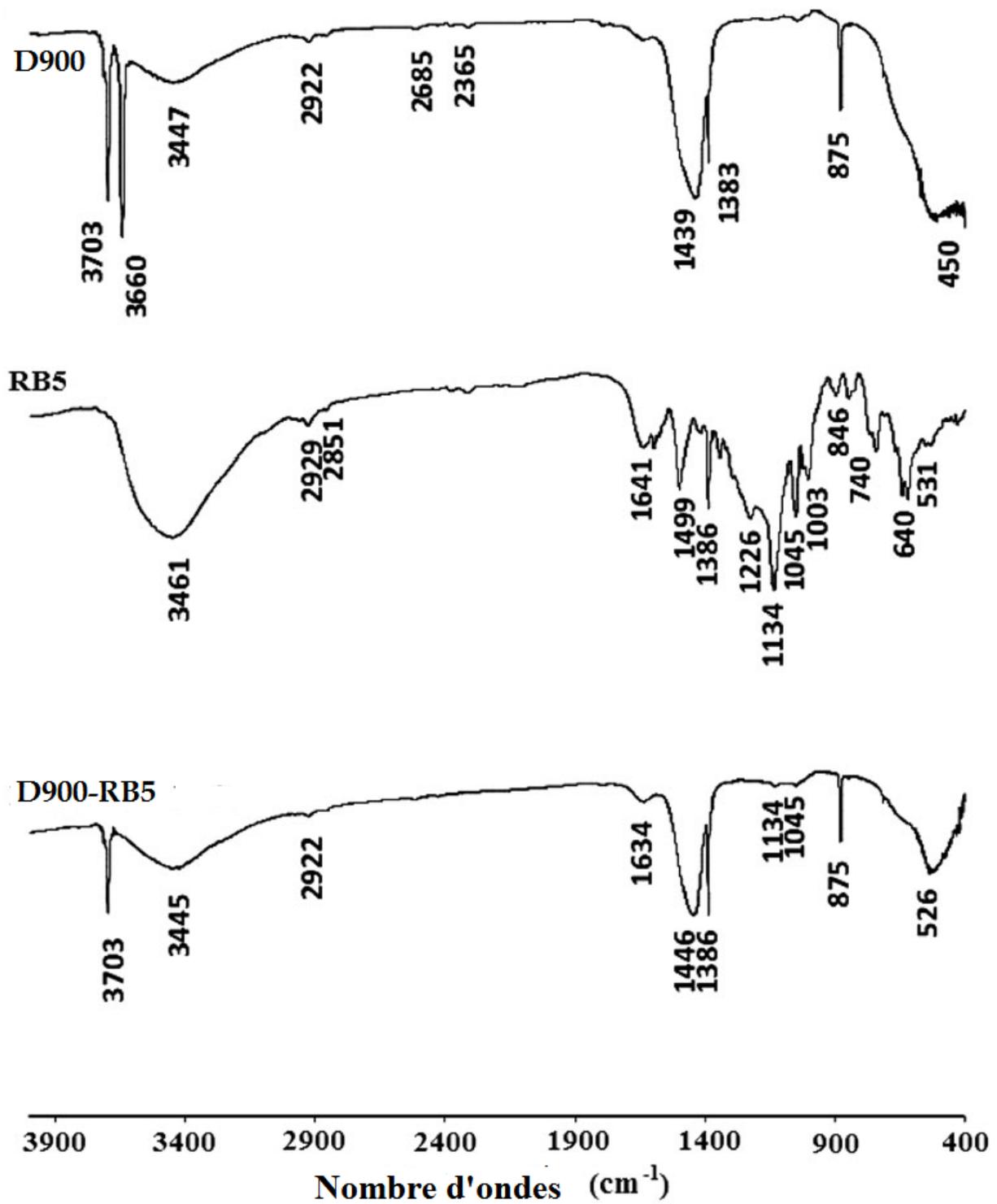


Figure III.13: Spectres FTIR de D900, RB5 et D900-RB5 après adsorption.

La figure III.13–D900-RB5 montre les résultats de D900, après exposition à une solution de 400 mg L^{-1} de RB5, à $\text{pH} = 6,9$. Le spectre de D900-RB5 met en relief un certain nombre d'altérations des bandes d'absorption: quelque unes disparaissent tandis que d'autres se décalent. Ces caractéristiques spectrales confirment la complexation de la molécule de RB5 sur la surface de D900, à travers ses groupements fonctionnels. Les fortes et larges bandes à 3445 et 526 cm^{-1} dénotent une profonde implication de groupes amino dans la complexation de l'oxyde de magnésium, sur la base de la discussion ci-dessus et de l'équation II.1 (§.II.6.), formant de ce fait des complexes de surface de la sphère interne. Ces derniers sont créés comme résultat de la formation de liaisons chimiques faibles entre les espèces anioniques (base de Lewis) et les ions métalliques à la surface de solide (acide de Lewis), les atomes d'azote fournissant des électrons non liants pour établir cette liaison. Cette forme de complexation de surface est de force intermédiaire entre les liaisons ionique et covalente.

Les bandes à 1134 et 1045 cm^{-1} disparaissent presque complètement, suggérant que les groupes sulfone (SO_2) et sulfoxyde (S=O) sont impliqués dans l'adsorption de RB5. Ce comportement indiquerait qu'une complexation de la surface de la sphère externe a lieu, aussi, à travers les atomes d'oxygène de SO et SO_2 .

III.12. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié la possibilité de récupérer RB5 par des dolomies modifiées thermiquement. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie visible, à la longueur d'onde caractéristique de 597 nm. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont: pH de la solution: 6,9; temps de contact à l'équilibre: 2 h.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et Elovich. Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre, les coefficients R^2 étant supérieurs à 0,970. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. L'application de l'équation d'Elovich prouve également qu'on a affaire à une chimisorption. Les faibles valeurs de β , associées à ce modèle, montrent qu'il est difficile de désorber les molécules de RB5, à partir de D800, D900 et D1000.

Les isothermes expérimentales mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée avec la température du bain. Elles sont généralement de type L, excepté pour D800, D900 et D1000, à 55 °C, où elles passent de L à H. L'isotherme H révèle la prédominance de l'interaction chimique: RB5–solide dolomitique. Le réactive black 5 s'adsorbe selon la séquence:

$$D900 > D800 > D1000 > D600 > \text{Dolomie.}$$

Cette séquence pourrait être expliquée et corrélée avec les propriétés cristallographiques et le pourcentage de perte de poids de chacun de ces matériaux. La décomposition de la dolomie ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) en MgO et CaO, la persistance d'une certaine teneur de calcite et une perte au feu de 47%, expliqueraient l'adsorption maximale de D900.

L'ajustement des données expérimentales a été réalisé à travers les équations de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Langmuir-Freundlich. Ce dernier convient globalement pour la dolomie. Le modèle de Redlich-Peterson décrit très convenablement l'adsorption de RB5 par D600, D800, D900 et D1000. Les valeurs de E_{rm} sont globalement $<10\%$ et $R^2 > 0,90$. Le paramètre β est compris entre 0 et 1, pour D800, D900 et D1000, indiquant une adsorption favorable sur des adsorbants hétérogènes.

Les grandeurs thermodynamiques ont révélé un processus non spontané et endothermique, favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Les valeurs positives de ΔS suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution, en parallèle des changements significatifs se produisant dans la structure interne des adsorbants. Le fait que l'adsorption maximale se produit au point isoélectrique met en évidence la prédominance de l'interaction non électrostatique. Cette dernière révélerait une interaction chimique faible matériaux-groupements fonctionnels du colorant.

Les spectres FTIR confirment la complexation de la molécule de RB5 sur la surface des dolomies traitées dans l'intervalle 800–1000 °C. Ils mettent en évidence une profonde implication de groupes amino dans la complexation de l'oxyde de magnésium, formant des complexes de surface de la sphère interne. Ces derniers sont créés comme résultat de la formation de liaisons chimiques faibles entre les espèces anioniques (base de Lewis) et les ions métalliques à la surface de solide (acide de Lewis), les atomes d'azote fournissant des électrons non liants pour établir cette liaison. Les groupes sulfone (SO_2) et sulfoxyde ($\text{S}=\text{O}$) sont aussi impliqués, de sorte qu'une complexation de la surface de la sphère externe a lieu, aussi, à travers les atomes d'oxygène de SO et SO_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Nigam, I.M. Banat, D. Singh, R. Marchant, *Process Biochem.* 31 (1996) 435-442.
- [2] Y. Xu, R.E. Lebrun, *Sci. Technol.* 34 (1999) 2501-2519.
- [3] E. Balanosky, F. Herrera, A. Lopez, J. kiwi, *Water Res.* 34 (2000) 582-596.
- [4] A.H. Konsowa, *Desalination* 158 (2003) 233-240.
- [5] Y. Yang, D.T. Wyatt, M. Bahorshky, *Text. Chem.* 30 (1998) 27-35.
- [6] Garg, V. K., R. Gupta, A. B. Yadav et R. Kumar, *Dye Removal from Aqueous Solution by adsorption on Treated Sawdust*, *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 121-124
- [7] A. Bousher, X. Shen, R.G. J. Edyvean, *Water Res.* 31 (1997) 2084-2092.
- [8] A.A. Attia, B.S. Girgis, S.A. Khedr, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 611-619.
- [9] G. Annadurai, S.J. Ruey, J.L. Duu, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 263-274.
- [10] B. Koumanova, P. Peeva, S.J. Allen, K.A. Gallagher, M.G. Healy, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 539-545.
- [11] A. Ghouti, M. Khraisheh, S. Allen, M. Ahmed, *J. Environ. Manage.* 69 (2003) 229-238.
- [12] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Water SA*, 29 (2003) 147.
- [13] O. Bouras, *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).
- [14] Z. Khalid Elwakeel, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 383-392.
- [15] C.F. Iscen, I. Kiran, S. Ilhan, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 335-340.
- [16] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskaps akademien, Handl.* 24 (1898) 1-39.
- [17] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [18] A. Ahmad, A. Idris, B.H. Hameed, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 2554-2563.
- [19] C. Umpuch, S. Sakaew, *Desalin. Water Treat.* DOI: 10.1080/19443994.2013.867541
- [20] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhatthacharya, *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003)

28-32.

- [21] W.J. Weber, J.C. Morris, *J. sanitary Eng. Division* 89 (1963) 31-60.
- [22] S.J. Allen, G. McKay, K.Y.H. Khader, *Environ. Pollut.* 56 (1989) 39-50.
- [23] G. McKay, M.S. Otterburn, J.A. Aga, *Water, Air, Soil Pollut.* 36 (1987) 381-390.
- [24] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, *Adsorption* 12 (2006) 185-204.
- [25] A. Rodriguez, J. Garcia, G. Ovejero, M. Mestanza, *J.Hazar. Mater.* 172 (2009) 1311-1320.
- [26] Z. Aksu, S. Tezer, *Process Biochem.* 36 (2000) 431-439
- [27] M. Saban Tanyildizi, *J.Chem.Eng.* 168 (2011) 1234-1240
- [28] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.
- [29] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 755-765.
- [30] E. Stefaniak, B. Bilinski, P. Staszczuk, *Adsorpt. Sci. Technol.* 17 (1999) 85.
- [31] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
- [32] H.M.F. Freundlich, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385-470.
- [33] A. Duffy, G.M. Walker, S.J. Allen, *Chem. Eng. J.* 117 (2006) 239-244.
- [34] M. Jaroniec, A. Derylo, A.W. Marczewski, *Mh. Chem.* 114 (1983) 393-397.
- [35] A.W.M. Ip, J.P. Barford, G. McKay, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 434-442.
- [36] O. Redlich, D.L. Peterson, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1024-1033.
- [37] E. Stefaniak, B. Bilinski, R. Dobrowolski, P. Staszczuk, J. Wojcik, *Colloids Surf., A* 208 (2002) 337-345.
- [38] Z. Eran, F. Nuran Acar, *J.Hazar. Mater.* 143 (2007) 226-232.
- [39] O.Tunç, H.Tanci, Z.Aksu, *J.Hazar. Mater.* 163 (2009) 187-198.
- [40] N.F. Cardoso, R.B. Pinto, E.C. lima, T. calvete, C.V. Amavisca, B. Royen, M.L. Cunha, T.H.M. Fernandes, I.S. Pinto, *Desalination* 269 (2011) 92-103.
- [41] J.S. Cheng, J. Du, W. Zhu, *carbohydrate polymes* 88 (2012) 61-67.

- [42] N.F. Cardoso, B.Rodrigo, Pinto, E.C. Lima, T. Calvete, V. Camila, L. Cunha, T.H.M. Fernandes, I.S. Pinto, *desalination* 269 (2011) 92-103.
- [43] A. Seidel-Morgenstern, G. Guiochon, *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 2787-2797.
- [44] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 751.
- [45] M. Alkan, Ö. Demirbaş, M. Doğan, *Micropor. Mesopor. Mater.* 101 (2007) 388–396.
- [46] R. Marouf, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, *Microporous Mesoporous Mater.* 122 (2009) 99–104.
- [47] D.S. Cicerone, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa, *J. Colloid Interface Sci.* 154 (1992) 423–433.
- [48] R.T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.
- [49] H. Hou, R. Zhou, P. Wu, L. Wu, *Chem. Eng. J.* 211 (2012) 336–342.
- [50] W.B. White, The carbonate minerals, in: V.C. Farmer (Ed.), *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society Monograph 4, The Mineralogical Society, London, 1974, pp. 227–284.
- [51] J. Ji, Y. Ge, W. Balsam, J.E. Damuth, J. Chen, *Mar. Geol.* 258 (2009) 60–68.
- [52] H. Jacobs, M.J.D. Low, *J. Colloid Interface Sci.* 46 (1974) 165–176.
- [53] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of the Organic Compounds*, 5th ed. (De Boeck Université, 1998).