

### Introduction Générale:

Les activités humaines sans cesse croissantes génèrent des quantités de plus en plus importantes d'effluents solides, liquides et gazeux. Les effluents liquides des diverses industries contiennent des polluants de nature organique et inorganique souvent toxiques pour l'homme et l'environnement. Leur rejet dans la nature est susceptible d'entraîner une pollution de la nappe phréatique et des eaux de surface. Les conséquences de ces rejets sont d'une part une diminution des ressources en eau potable et une perturbation des équilibres de l'écosystème. Les polluants le plus souvent rencontrés sont les métaux lourds issus des industries mécaniques de traitement de surface et les colorants de l'industrie textile. [1]

Les principaux polluants de l'eau sont les eaux usées et autres déchets consommateurs d'oxygène (essentiellement les substances organiques dont la décomposition entraîne un épuisement de l'oxygène), les colorants, les agents contaminants, les engrais, les produits chimiques organiques, notamment les pesticides, les tensioactifs et divers produits ou déchets industriels, le pétrole, les minéraux, les sédiments (composés de particules minérales) extraits du sol, les déchets radioactifs provenant des activités nucléaire, industrielle, médicale et scientifique. Et donc parmi les procédés d'épuration il y a l'élimination des polluants par l'adsorption dont l'utilisation des adsorbants permettent de réaliser une dégradation presque totale des différentes substances impliquées dans la pollution ou la contamination.

Aujourd'hui, l'adsorption est une technique utilisée dans des domaines très variés comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents. Dans ce domaine, les utilisations les plus courantes de l'adsorbant sont le traitement de l'eau de stations d'épurations industrielles et le traitement des gaz en général. Dans le cas particulier du traitement d'eaux résiduaire, l'adsorption est mise en œuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques susceptibles de perturber l'épuration biologique. Cette technique est utilisée également en traitement tertiaire, l'adsorbant fixe alors les composés organiques dissous, réfractaires au traitement biologique situé en amont. Elle permet ainsi d'éliminer une grande proportion de la demande chimique en oxygène (DCO) résiduelle, c'est-à-dire le « talon dur » de la pollution organique.[2]

Le développement des procédés d'adsorption a mené les chercheurs à élaborer des adsorbants de plus en plus spécifiques. L'adsorbant non traité n'a pas de propriétés d'adsorption particulièrement intéressantes. Par contre, s'il subit un traitement adapté, les modifications de la physique et de la chimie de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques. Nous décrirons d'abord l'adsorption en général, en détaillant les processus de transfert mis en jeu, puis nous aborderons le système adsorbant/adsorbat particulier. [2]

Pour les colorants, les procédés sont essentiellement l'adsorption et l'échange ionique. Les recherches de ces dernières années se sont orientées vers le développement de matériaux peu coûteux et efficaces.

L'objectif de notre travail est d'élaborer un nouveau matériau lignocellulosique pour l'appliquer à l'élimination de deux colorants de l'industrie textile, le jaune thiazole et le jaune brillant. Après un bref rappel sur l'adsorption, les différents adsorbants et les colorants, nous exposerons la partie expérimentale consacrée à la préparation du matériau adsorbant issu de la sciure de bois. Les performances d'élimination de colorants par le support préparé ont été établies par une analyse minutieuse des différents paramètres influençant l'adsorption tels que le temps de contact, le pH, la température et les isothermes d'adsorption.

Enfin un dernier volet de ce travail a consisté à vérifier la régénérabilité du matériau après plusieurs cycles de désorption et de réadsorption.

### **I-1- Généralités sur les adsorbants:**

#### **I-1-1- Types des milieux adsorbants :**

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

#### **I-1-2- Structure poreuse d'un adsorbant :**

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille.

Il existe trois catégories de pores :

- Les micropores dont le rayon sont inférieurs à 2 nm,
  - Les mésopores dont le rayon sont compris entre 2 et 50 nm,
  - Les macropores dont le rayon sont supérieurs à 50 nm.
- 
- Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant. Ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (tableau I-1). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.[3]

**Tableau I-1.** Répartition des pores d'un adsorbant [3].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

### **I-1-3- Exemple d'un adsorbant « charbon actif » :**

#### **I-1-3-1- Les différentes formes du charbon actif :**

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres.

##### **a- Charbon actif granulé (CAG) :**

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée, dont le diamètre moyen des grains est de 2 à 8 mm et le diamètre moyen de pores est de 29 Å. Cette forme présente l'avantage de pouvoir être régénérée. Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) tels que: la couleur, le goût, l'odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C.

Il est utilisé aussi dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches et les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Le charbon actif granulé est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous. Sa durée de vie dépend de l'abattement de la matière

organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.

Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs et a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques.

### **b- Charbon actif en poudre (CAP) :**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

### **I-1-3-2- Préparation du charbon actif :**

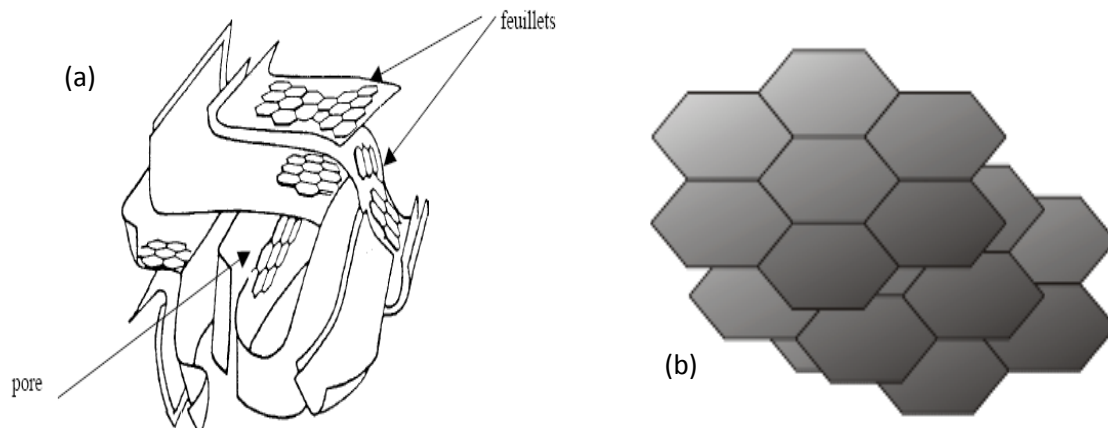
Les charbons actifs sont des produits carbonés poreux préparés par carbonisation et activation de nombreuses substances organiques d'origine principalement biologique charbon de bois et déchets agricoles cellulosiques : noyaux de fruits, pulpes, coque de noix, etc...

#### **a- La carbonisation:**

La carbonisation est un procédé thermique qui fait augmenter la teneur en carbone du précurseur. Cette étape sert à éliminer, par pyrolyse [4], les espèces autres que le carbone, notamment les traces de sulfure ou d'azote sous forme de produits volatils [5,6]. La carbonisation s'effectue sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000 °C. La nature du précurseur, la température finale de carbonisation et la vitesse de chauffe influent sur les propriétés du produit formé [7,8].

Au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent pour former une structure condensée. Dans cette structure, les atomes de carbone sont sous forme de plans de cycles aromatiques. La structure interne obtenue est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites de type graphitique, appelés unité structurale de base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité.

Après cette étape, le matériau présente une structure poreuse faible, le volume poreux est accentué lors de l'activation [5,7].



**Figure -I- 1 : (a) : représentation de la microstructure d'un charbon actif (b) : Unité structurale de base (USB) d'un charbon actif [9].**

### **b- L'activation:**

La seconde étape est l'activation du produit. Ce traitement sert à améliorer la porosité du matériau en augmentant le volume poreux et en élargissant le diamètre des pores formés lors de la carbonisation, mais également en créant de nouveaux pores. La structure et la distribution des pores sont déterminées par le précurseur lui-même et l'étape de carbonisation [4].

L'activation sert également à accroître le nombre de sites actifs nécessaires à l'adsorption [5]. les atomes de carbone qui sont à la périphérie des cycles aromatiques ont tendance à former des fonctions oxydées en surface [8]. Pour simplifier les mécanismes, on peut résumer l'activation en deux étapes. Dans la première, la structure du squelette carboné est désorganisée, ce qui entraîne l'ouverture des pores et permet d'optimiser les capacités d'adsorption. Dans la seconde, l'activation est un peu plus poussée et permet l'oxydation des atomes de carbone des cycles aromatiques produisant des sites actifs et des pores plus importants. On en distingue l'activation physique et chimique.

#### **• L'activation physique :**

En général, l'activation physique représente un traitement thermique qui peut s'effectuer entre 650 et 900 °C [4], ou entre 800 et 1000°C [10], selon les procédés de fabrication sur un matériau déjà carbonisé sous atmosphère oxydante (dioxyde de carbone, vapeur d'eau ou

mélange des deux). L'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité à la dimension plus large.

### • L'activation chimique :

Contrairement au cas précédent, la carbonisation et l'activation peuvent se faire simultanément, c'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent activant dans la plupart des cas un acide ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ...). Ces réactifs ont pour effet de réduire au minimum la formation de goudrons par destruction des hydrocarbures qui restent adsorbés sur le charbon.

### I-1-4- Les adsorbants hors charbon actif :

Les argiles organiquement modifiées, les adsorbons polymériques et les tamis moléculaires sont des adsorbants primaires hors charbons actifs présentement utilisés dans le traitement des rejets toxiques. D'autres matériaux adsorbants sont l'alumine activée produite à partir de l'alumine hydratée, la silice, et les zéolithes. L'alumine activée est utilisée pour extraire les matières oxygénées et les mercaptans des hydrocarbures et les fluorures de l'eau. Elle est utilisée comme support de catalyseurs ou comme dessiccateur dont la surface varie entre 200 et 400  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La silice est utilisée pour séparer les hydrocarbures (surface de 300 à 900  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Les zéolithes sont des aluminosilicates. Ils sont cristallins et contiennent des micropores de dimensions uniformes. Ce sont des tamis moléculaires en raison de leur capacité à discriminer entre les molécules dont la taille est très différente. Ils sont utilisés dans les différents domaines tels la pétrochimie, la purification du gaz naturel, les industries de fabrication des détergents et des peintures et autres; ainsi le domaine d'application des zeolithes est très vaste [11], et sa surface spécifique (de 500 à 600  $\text{m}^2/\text{g}$ ) [12].

Les facteurs influençant la capacité d'un adsorbant comprennent la surface spécifique, la taille des pores et la porosité. Quelques données concernant la surface spécifique et la porosité d'adsorbants usuels sont présentées dans le tableau I-2.

**Tableau I-2:** Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants.

Adsorbant	Porosité interne (%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Alumine activée	25-30	235
Gel de silice	Variable	300-800
Montmorillonites (argile)	30-50	50-300
Zéolithes	20-60	300-600
Charbon de coque	50-80	800-1500
Charbon de tourbe	55	500-1600
Charbon de houille	55-80	500-1500
Charbon de bois	30-75	600-1500

### **I-1-5- Transformation d'un matériau végétal en charbon actif :**

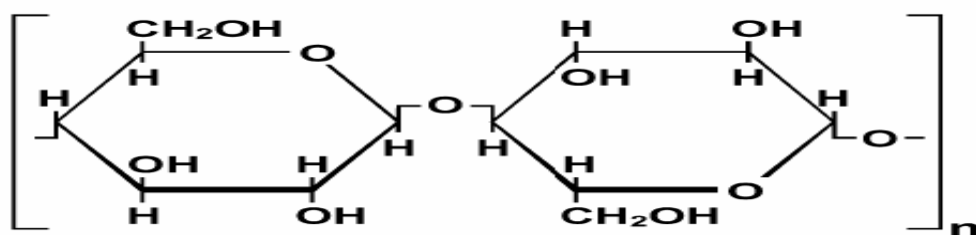
#### **I-1-5-1- Constitution des matériaux végétaux :**

Les matériaux végétaux sont constitués essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine.

##### **a- La cellulose :**

La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose lié par liaison  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glucidique (Figure I-2)





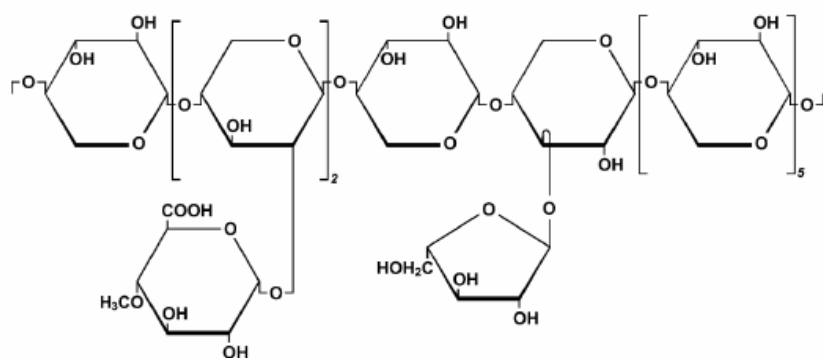
**Figure I-2 :** structure moléculaire de la cellulose [13].

La cellulose présente sur sa chaîne de nombreux groupements hydroxyles qui sont responsables de son comportement physico-chimique. Ils sont capables de former deux types de liaisons hydrogènes selon leurs positions dans l'unité de glucose. Elles existent entre deux fonctions hydroxyle adjacentes présentes dans la même chaîne de cellulose (liaison intramoléculaires) et entre celles issues de deux chaînes adjacentes (liaisons intermoléculaires). Celles-ci sont imbriquées dans une matrice d'hémicellulose et de lignine pour constituer la paroi cellulaire [14].

## b- L'hémicellulose :

Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides constituées de divers monosaccharides incluant principalement des hexoses tels que le glucose, le mannose et le galactose ainsi que des pentoses [15].

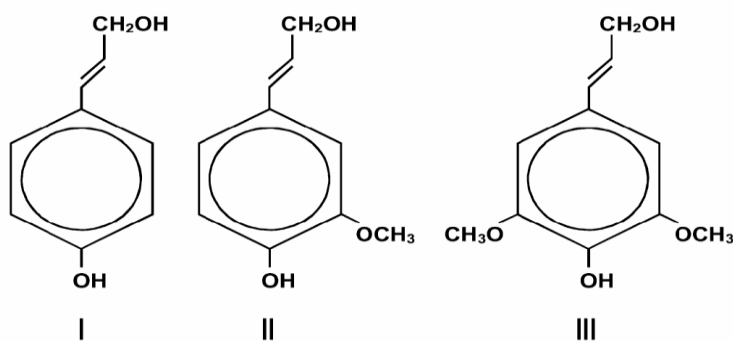
Les molécules d'hémicelluloses sont plus ou moins ramifiées et présentent un degré de polymérisation plus faible que celui de la cellulose (Figure I-3)



**Figure I-3:** Exemple d'une unité d'hémicellulose [16].

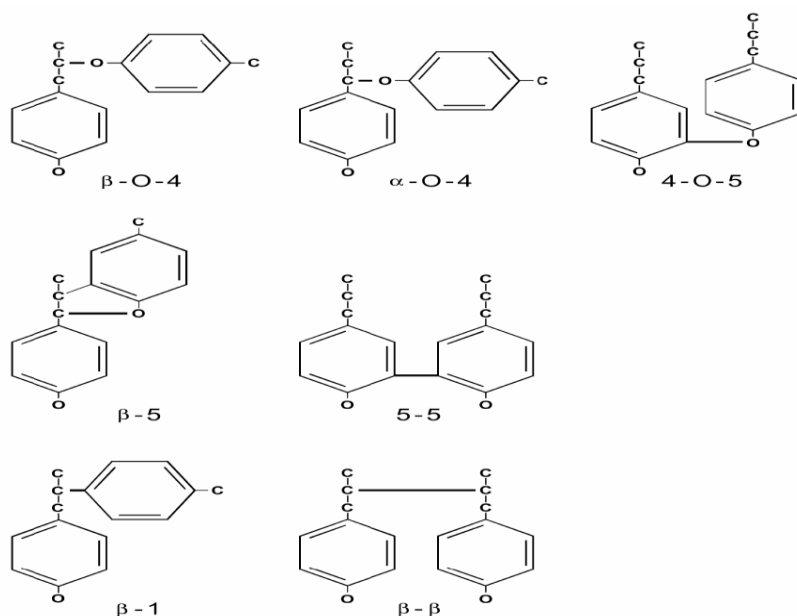
### c- La lignine :

La lignine est une macromolécule complexe composée d'unités de type phénylpropanoïde. Après les polysaccharides, la lignine est le polymère le plus abondant dans la nature [29]. Les trois unités primaires de la lignine sont l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapique (Figure I-4)



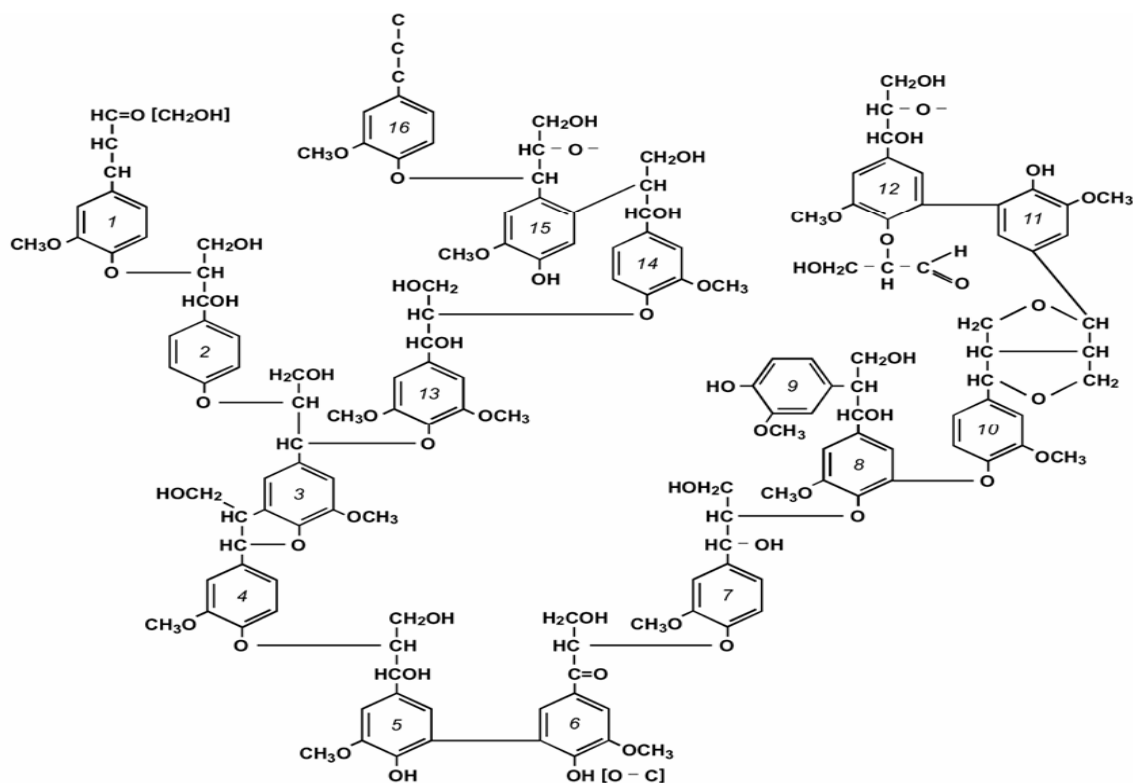
**Figure I-4:** Structure des précurseurs de la lignine. (I) : Alcool p-coumarylique ; (II) : Alcool coniférylique ; (III) : Alcool sinapylique [16].

La lignine résulte de la polymérisation de sous unités liées entre elles par trois liaisons majeures : les liaisons arylglycérol- $\beta$ -aryléther qui peuvent représenter jusqu'à 50% des liaisons et en moindre proportions les liaisons carbone-carbone et les liaisons phénylcoumaranes (Figure I-5).



**Figure I-5:** Structure des liaisons principales dans la lignine [16].

La structure de la lignine n'est pas encore totalement résolue. Jusqu'à présent, la lignine est considérée uniquement comme une macromolécule tridimensionnelle (figure I-6)



**Figure I-6:** Structure moléculaire de la lignine [17].

### I-1-6- Etude de la décomposition des matériaux végétaux :

Il a été montré que la décomposition thermique des végétaux est le résultat de décomposition séparée de chacun de ses composants[18]. La décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260 °C, suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350°C et finalement la dégradation de la lignine entre 280 et 500°C.

Les mécanismes décrivant la décomposition thermique des différents constituants :

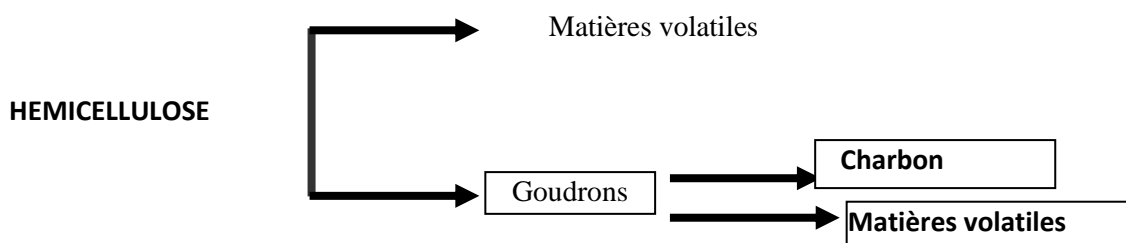
Lignine : Schéma mono réactionnel [19].



Cellulose : Schéma à deux réactions parallèles et compétitives [20].



Hémicellulose : Schéma à quatre réactions indépendantes [21].



### **I-2- Généralités sur les colorants:**

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants est que leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués.[22]

#### **I-2-1- Définition :**

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps. Il est souvent un composé organique insaturé et aromatique.

Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [23].

#### **I-2-2- Nature des colorants :**

Les colorants naturels ou synthétiques sont en général d'origine organique. Ils ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Il existe deux types de colorants :

### **I-2-2-1- Colorants naturels :**

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux.

On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau

#### **\*les colorants à mordant :**

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Co, Cr avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

#### **\*les colorants de cuve :**

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant la caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

### **I-2-2-2- Colorants synthétiques :**

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en général, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers.

### **I-2-3- Classification des colorants :**

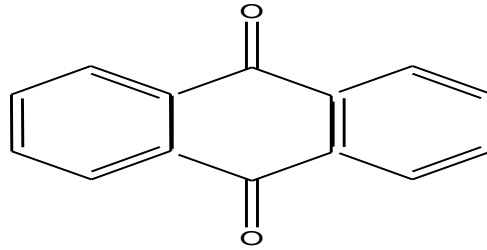
Les principales classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc....).

#### **I-2-3-1- Classification chimique :**

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore.

##### **a) Colorants anthraquinoniques :**

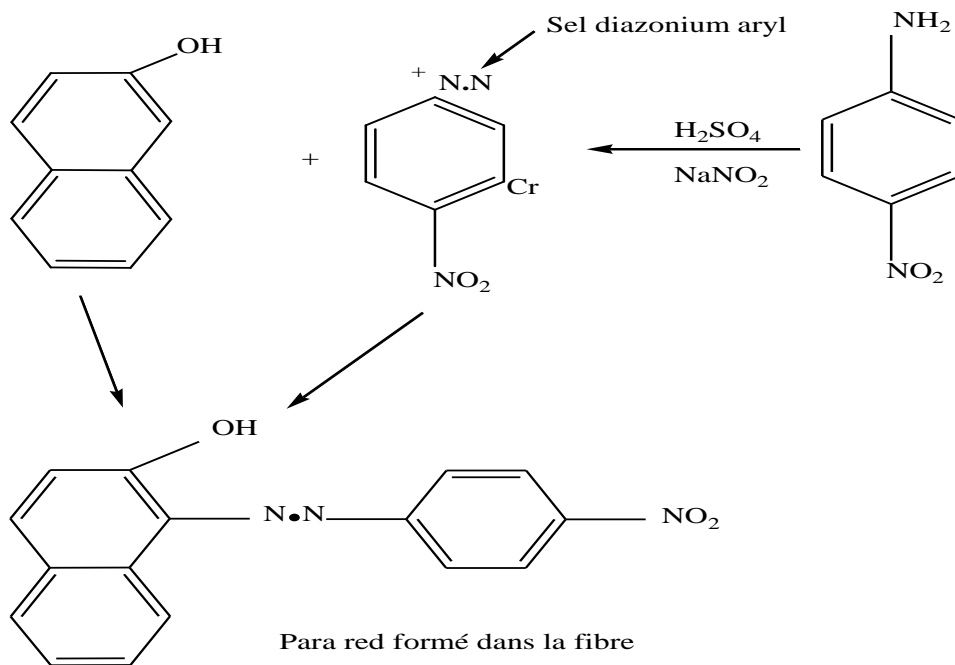
Ils sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène (Figure I-7) montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [24].



**Figure I-7 :** Squelette anthraquinonique.

### b) Colorants azoïques :

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile. Ce sont des composés organiques contenant un groupe azoté (Figure I-8) qui s'avèrent être stables comme colorants de textile [25]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [26].



**Figure I-8 :** Squelette azoïque

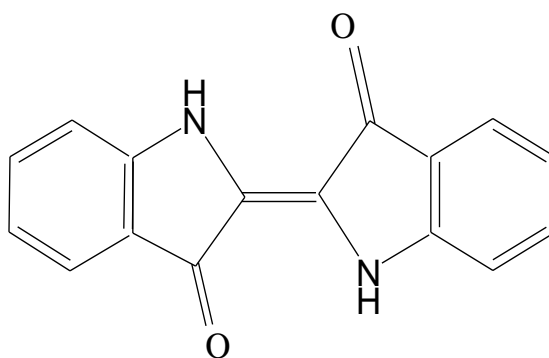


### c) Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane :

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques. La principale application est la coloration du papier pour laquelle le caractère du résultat obtenu n'est pas un handicap majeur [27, 28].

### d) colorants indigoïdes :

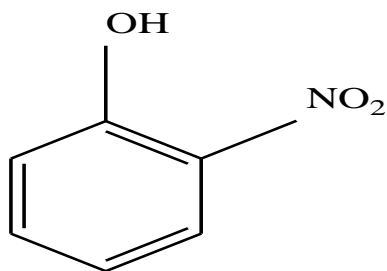
Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Figure I-9) [29].



**Figure I-9 :** Squelette indigoïde.

### e) colorants nitrés et nitrosés :

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire (Figure I-10), caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $-NO_2$ ) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [29, 30].



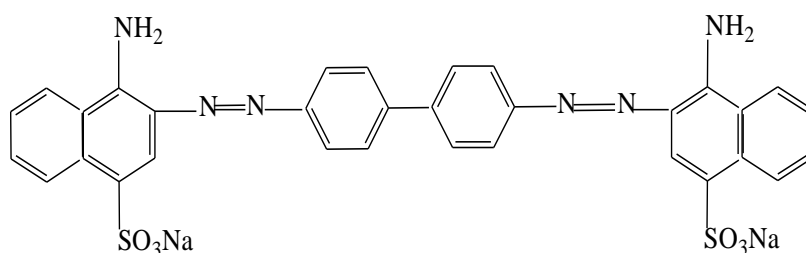
**Figure I-10 :** Squelette de nitrosés.

### **I-2-3-2- Classification tinctoriale :**

#### **I-2-3-2-1- Colorants solubles dans l'eau :**

##### **a) colorants acides ou anioniques :**

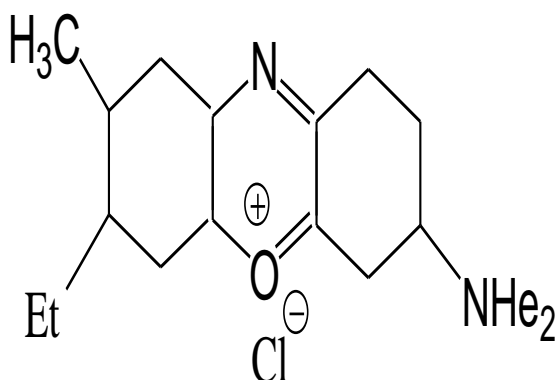
Ce sont des colorants solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates (Figure I-11), ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [23,29].



**Figure I-11 :** Squelette de Rouge Congo.

### b) colorants basiques ou cationiques :

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane (Figure I-12). Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [25,29].



**Figure I-12 :** Squelette de bleu Capri.

### c) colorants à complexe métallique :

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium.

Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [29].

### **d) colorants réactifs :**

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [23, 30,31].

### **I-2-3-2-2- Colorants insolubles dans l'eau:**

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation [32,27].

### **I-2-4- Utilisation des colorants :**

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

- Textile : 60%
- Papier : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

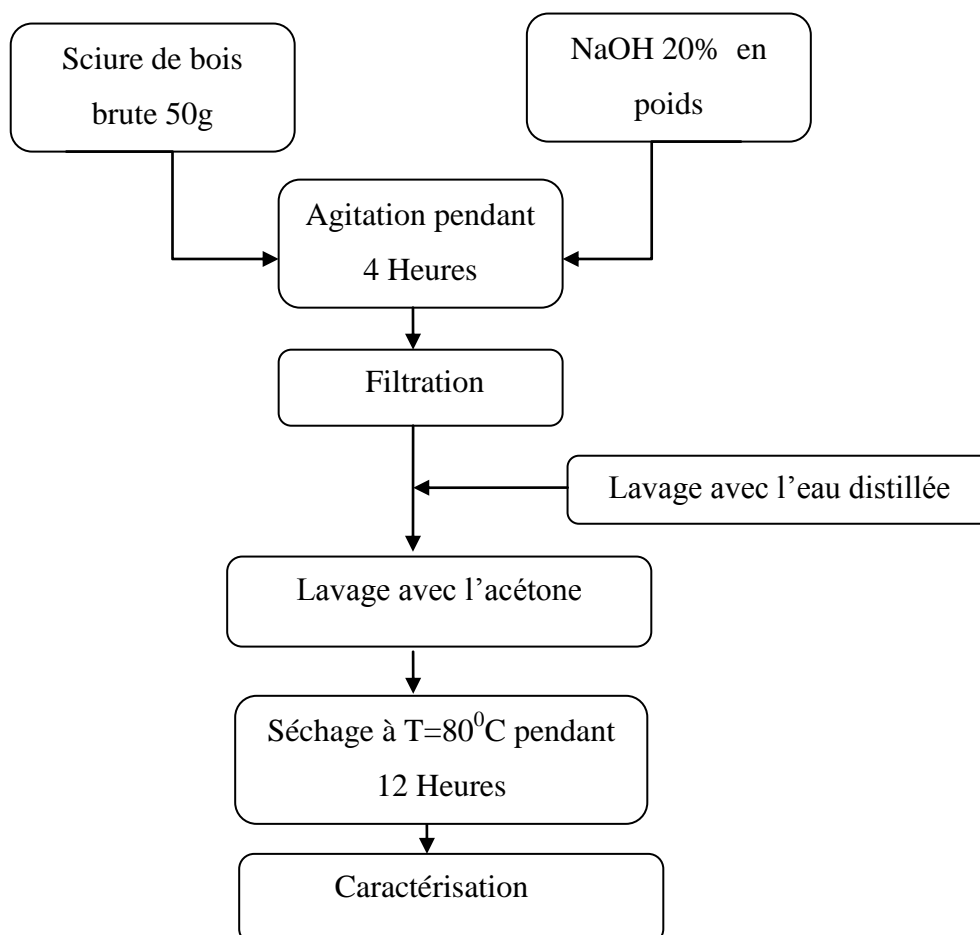
Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

### II-1- Synthèses des matériaux:

#### II-1-1- Synthèse de sciure de bois sodée (SBONa) :

\*Sciure de bois tamisée à diamètre de 250  $\mu\text{m}$ .

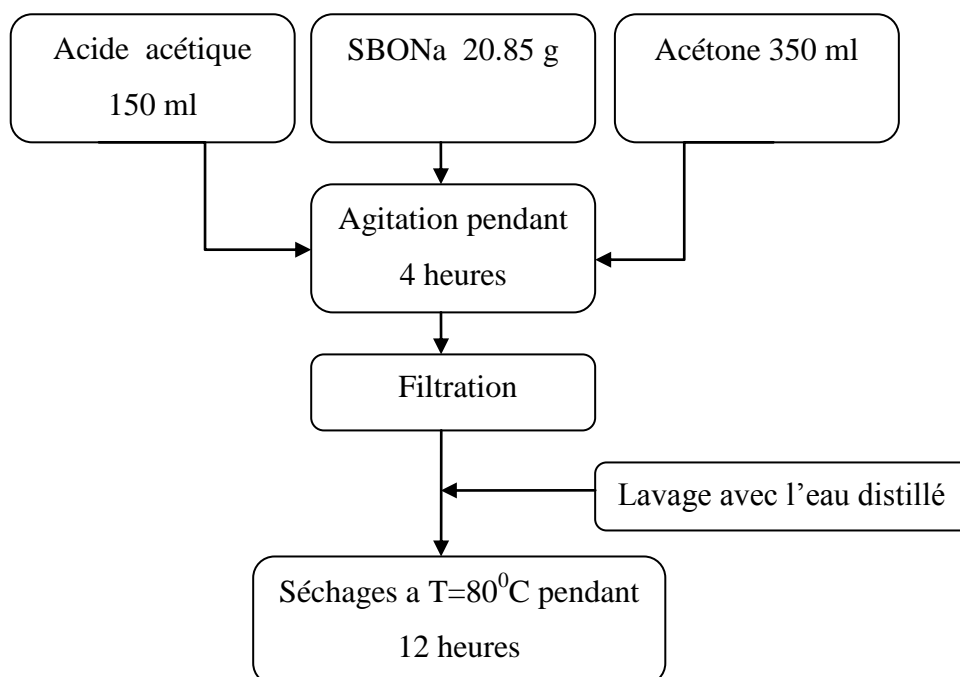
Dans un érlenmayer de 1000 ml on prépare une solution de NaOH 20% en poids et on ajoute une masse de 50 g de sciure de bois brute. Le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. Une fois la suspension filtrée, le matériau obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre et enfin séché dans l'étuve à une température de 80°C pendant 12 heures.



**Figure II-1:** Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de synthèse (SBONa)

### II-1-2- Traitement de (SBONa) par l'acide acétique :

Dans un érlenmayer de 1000 ml on prend un volume total de 500 ml, 30% d'acide acétique (150 ml), et 70% d'acétone (350 ml) et on ajoute une masse de 20.85g de SBONa. Le mélange subit une agitation pendant 4 heures à température ambiante. Après filtration le matériau obtenu est lavé plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis séché dans l'étuve pendant 12 heures à une température de 80°C.



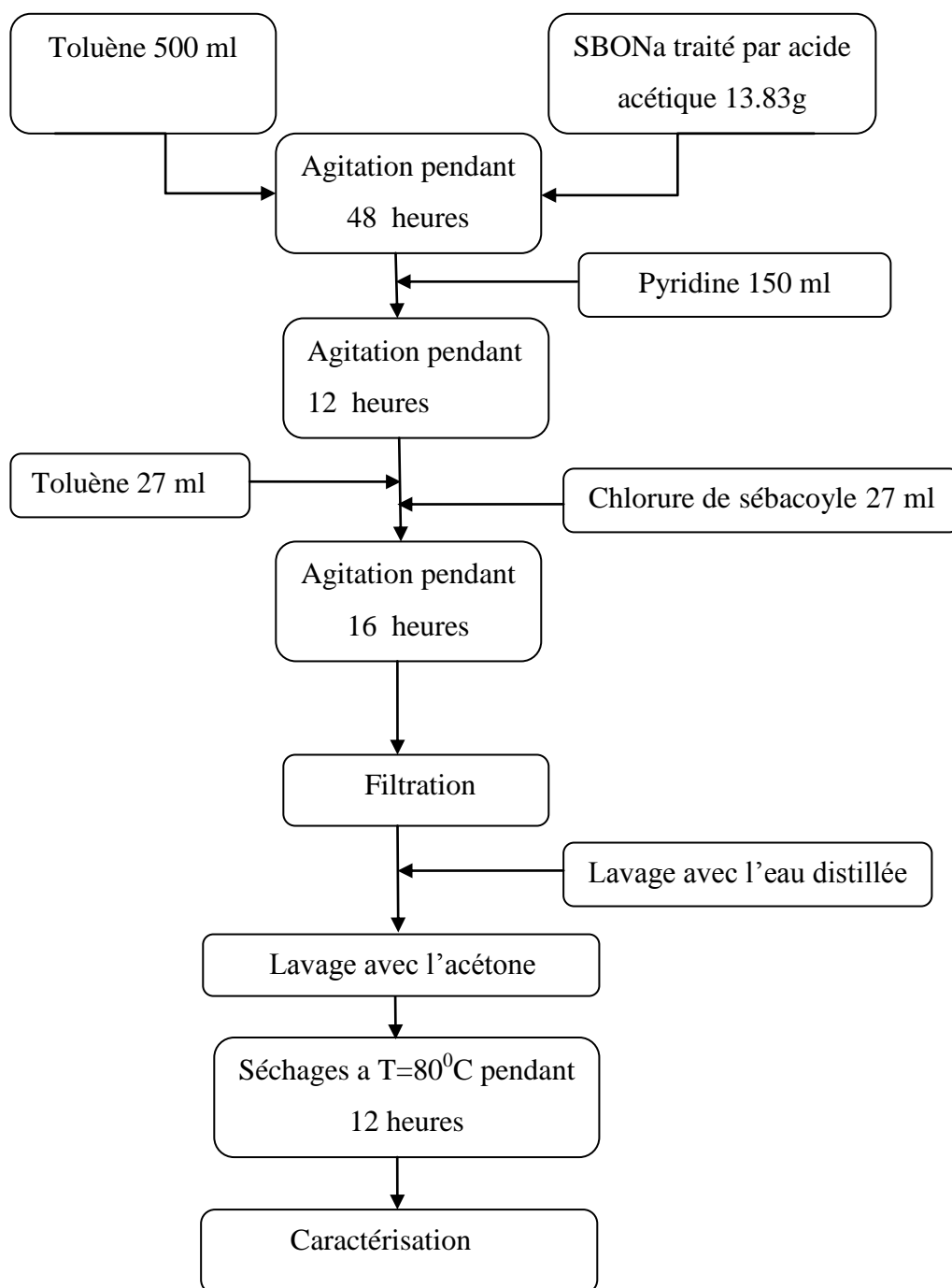
**Figure II-2:** Organigramme de traitement de (SBONa) par l'acide acétique.

### II-1-3- Fonctionnalisation de SBONa avec le chlorure de sébacyle :

Dans un érlenmayer de 1000 ml on prend un volume de 500 ml de toluène, et on ajoute une masse de 13.83g de SBONa traité par l'acide acétique, le mélange subit une agitation pendant 48 heures à température ambiante. Puis on ajoute 150 ml de pyridine et on

## Chapitre II: Matériels et méthodes

laisse l'agitation 12 heures. Ensuite on verse sur le matériau 27ml de chlorure de sébacoyl et 27ml de toluène, subit le mélange en agitation pendant 16 heures à température ambiante. Enfin suite a la filtration le matériau obtenu lavé avec l'eau distillée plusieurs fois et avec l'acétone, et séché dan l'étuve.



**Figure II-3:** Organigramme de fonctionnalisation de SBONa avec le Chlorure des sébacoyl.

### II-2- Technique de caractérisation :

#### II-2-1- Spectroscopie infrarouge:

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus simples et les plus rapides pour obtenir des informations sur la structure moléculaire à travers les fréquences des modes normaux de vibration des molécules. On entend par mode normal de vibration un mouvement d'oscillation simple autour de la position d'équilibre.

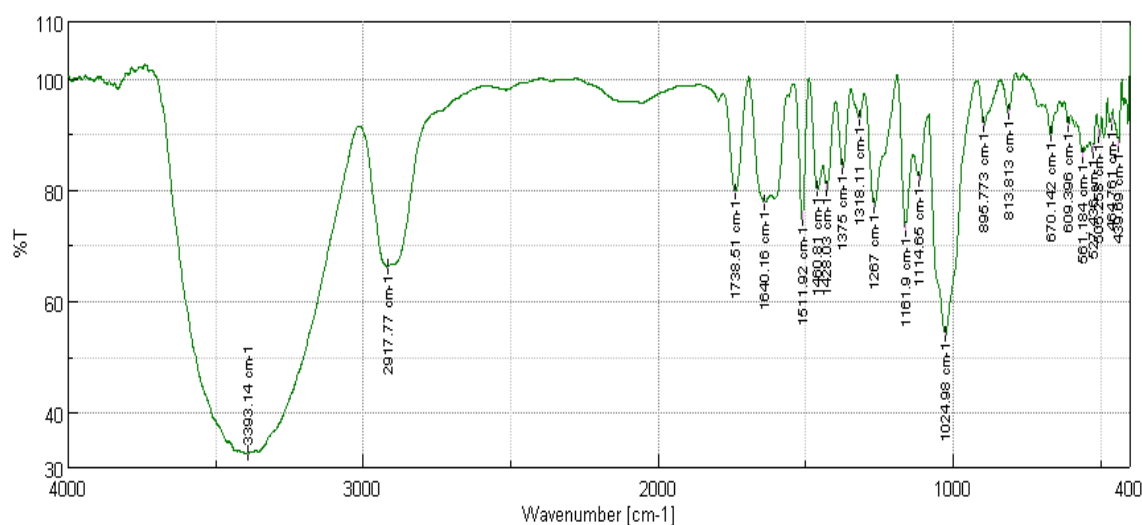


Figure II-4: Spectre IRTF de SB-OH.

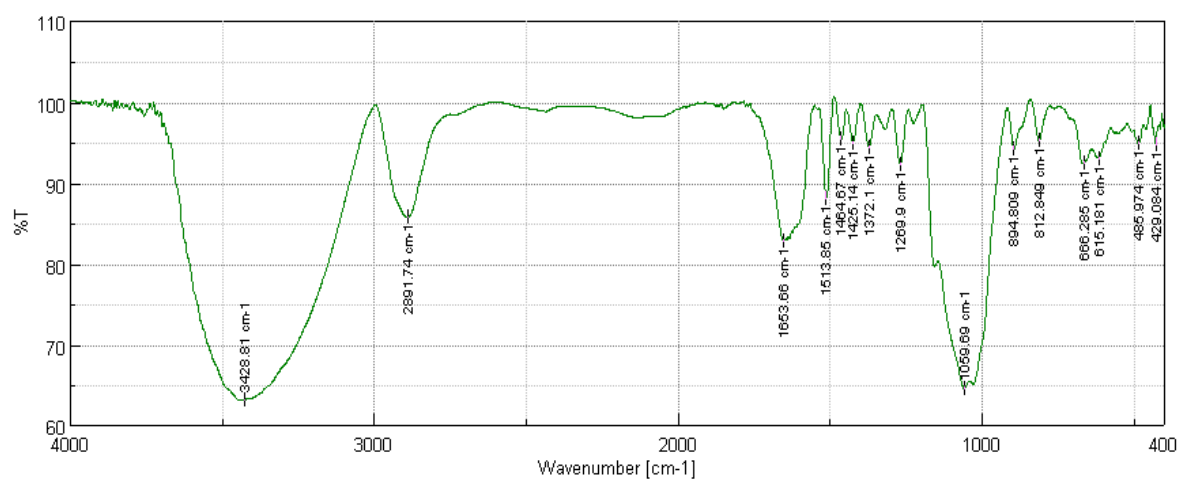


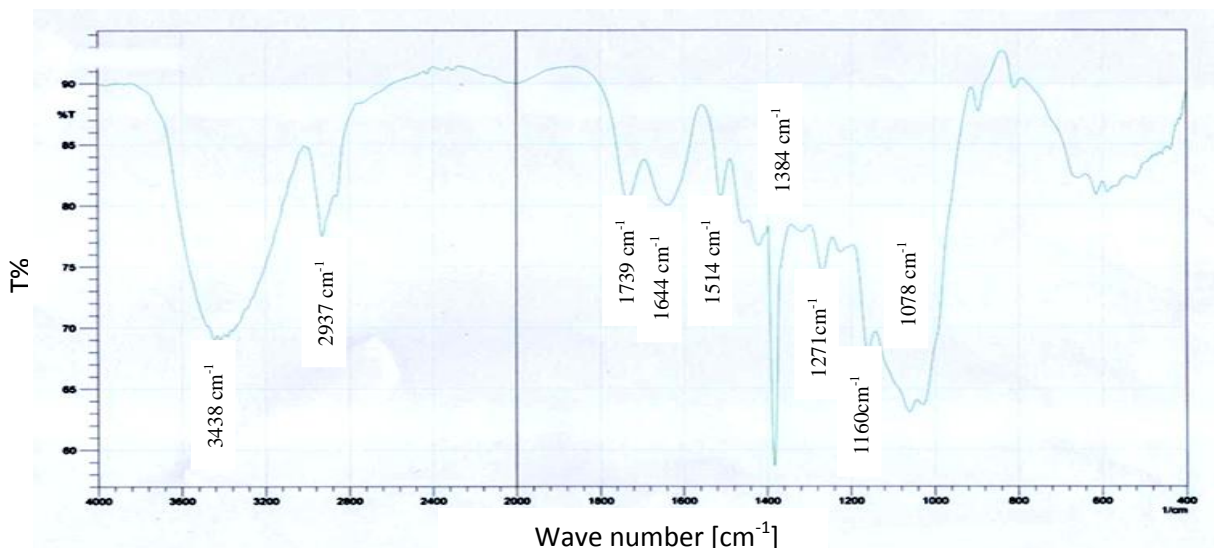
Figure II-5 : Spectre IRTF de SB-ONa.



Les figures II-4 et II-5 montrent respectivement les spectres IRTF de la sciure de bois brute (SB-OH) et après traitement alcalin (SB-ONa).

L'examen du spectre de SB-ONa la figure II-5 révèle la disparition de la bande d'absorption à  $1738\text{ cm}^{-1}$  présente dans le spectre de SB-OH. Cette bande est caractéristique de l'absorption des groupements carbonyles des fonctions acide carboxylique, aldéhyde et esters présents dans la lignine. L'allure du spectre de SB-ONa est tout à fait similaire à celui de la cellulose. La forte bande d'absorption à  $3428\text{ cm}^{-1}$  est due à l'élongation des groupements hydroxyle alors que celle centrée à  $2891\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation des groupements C-H. La bande d'absorption à  $1059\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration des groupements C-O-C du cycle pyranose.

### II-2-2- Le spectre IRTF de la sciure de bios fonctionnalisée par chlorure de sébacoyl:



**Figure II-6:** Spectre IRTF de sciure de bois fonctionnalisée avec le chlorure de sébacoyl

L'examen du spectre de la figure II-6 présente un forte large bande d'absorption à  $3438\text{ cm}^{-1}$  est due à l'élongation des groupements hydroxyle alors que celle centrée à  $2937\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation des groupements C-H. La bande d'absorption à  $1739\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de l'absorption des groupements carbonyles issus de l'acide sébacique. On remarque également une multitude de bandes entre  $1271\text{--}1078\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent des liaisons C – O des esters. La bande intense à  $1384\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des liaisons C-H de la chaîne hydrocarbure issu de l'acide sébacique.

### II-3- Adsorption:

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waal ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [33].

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons: chimique ou physique et on parle alors de chimisorption ou de physisorption [34].

#### II-3-1- Principe d'adsorption:

Fontana et Scheele [35] ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711. Ce phénomène rend compte de la « fixation » des molécules gazeuses (espèce adsorbable) à la surface d'un solide (adsorbant) sous l'effet de forces d'interaction entre les deux composés. Ce phénomène exothermique met en jeu deux types d'interaction:

Les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

En 1881, Keyser [36] 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'adsorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur volume.

En 1909, Mc Bain propose d'utiliser le terme «sorption» pour englober les deux phénomènes [37] mais cette dénomination n'a jamais fait l'unanimité.

Le plus souvent, le terme d'adsorption est utilisé pour désigner à la fois la condensation capillaire dans les pores et la condensation sur la surface externe.

Selon la nature des forces d'interaction mises en jeu au cours de l'accumulation des molécules de gaz à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée de chimique ou physique [38,39].

### II-3-2- Les différents types d'adsorption:

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas proviennent d'une insaturation. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse.

Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption selon la force de cette adsorption et la nature des liants qui unissent les molécules adsorbées au solide.

Il est possible distinguer deux type d'adsorption:

♦ Adsorption chimique (chimisorption)

♦ Adsorption physique (physisorption)

#### II-3-2-1- Adsorption physique :

Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type de Van Der Waal [40-41].

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbant peut être recouvert de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [41].

#### II-3-2-2- Adsorption chimique :

Elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée [42].

Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption le temps de rétention est long et seule la première couche lies à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas ou elles existent, sont retenues par physisorption [41].

- L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont [43]:

- Liaison de London-Van Der Waals.
- Liaison ionique.
- Liaison hydrogène.
- Liaison covalente.
- Liaison par transfert de charge.

### II-3-3- Modèles d'adsorption:

Les modèles d'adsorption classiques peuvent être appliqués dans le cas des phénomènes d'échange, si les sites d'échange sont assimilés à des sites d'adsorption et cela, lorsque la répartition de ces sites est régulière, et proportionnelle à la surface spécifique du matériel solide.

Cette utilisation de ces modèles est reportée dans de nombreux de la littérature dans des études se rapportant au phénomène, qui régissent les interactions entre les solides et les espèces chimique.

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse, mais seuls les modèles de Langmuir et de Freundlich sont fréquemment appliqués.

Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse.

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

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

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_i - C_e).V}{m}$$

m: masse du solide (g)

C<sub>i</sub>: Concentration initiale du soluté en (mg/l)

C<sub>e</sub>: concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l)

V: Volume de la solution

### II-3-3-1- Modèle de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un unique adsorbant composé d'un nombre fini de sites d'adsorption. La relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par:

$$\frac{x}{m} = Q_0 \left( \frac{b.C_e}{1 + b.C_e} \right)$$

C<sub>e</sub>: Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l)

x/m : Quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant a l'équilibre (mg/g)

Q<sub>0</sub>: Capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g) ou capacité maximale de sorption du solide.

b: Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (L/g ou dm<sup>3</sup>/g)

Cette isotherme peut être généralisée à plusieurs espèces adsorbées ou plusieurs sites d'adsorption.

L'ajustement de points expérimentaux avec une relation type Langmuir ne signifie pas forcément que les hypothèses qui sous tendent le modèle sont satisfaites.

Il permet malgré tout de déterminer empiriquement une capacité d'adsorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée.

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivant:

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

Le tracé de la courbe  $C_e/(x/m) = f(C_e)$  permet de déterminer les valeurs de  $Q_0$  et  $b$ .

### II-3-3-2- Modèle de Freundlich :

C'est un modèle semi-empirique traduisant une fixation de faibles quantités de soluté par l'adsorbant. La relation de Freundlich est souvent utilisée pour ajuster graphiquement des points expérimentaux lorsque la relation de Langmuir ne permet pas cet ajustement.

Elle est le plus souvent formulée par:

$$\frac{x}{m} = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

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

$x/m$  : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

$K$  et  $n$  Constantes de Freundlich dépendant de la température,  $K$  représente la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre.

$1/n$ : est le paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, reflétant le degré de son linéarité de l'isotherme; La valeur de  $n$  permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption ainsi pour  $1/n < 1$   $n$  a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption.

La linéarisation de l'équation du modèle de Freundlich peut être donnée selon l'équation suivant:

$$\text{Log} \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \cdot \text{Log} C_e + \text{Log} K$$

Le tracé de la courbe  $\text{Log } (x/m)=f(\text{Log } C_e)$  permet de déterminer les valeurs des constantes K et n de Freundlich.

### II-3-4- Coefficient de distribution :

Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la concentration de soluté restante en solution.

Le coefficient de distribution  $K_d$  caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (\text{cm}^3/\text{g})$$

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

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

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

$V$  : le volume de la solution ( $\text{cm}^3$ )

### II-3-5- Etude des paramètres thermodynamiques :

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température, sont déterminés à partir des relations entre eux et le Coefficient de distribution  $K_d$  [44,45].

La relation thermodynamique:

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  Associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van' Hoff.

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_d$$

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue en Kelvin (K) et  $K_d$  est le coefficient de distribution.

Le tracé des droites  $\ln K_d = f(1/T)$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta S^0$  et  $\Delta H^0$  à partir de l'ordonnée et de la pente.

L'évolution des paramètres cités ci-dessus nous indique si le phénomène est exothermique ou endothermique.

### II-3-6- Modèles cinétiques :

Pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption des solutés tel que la vitesse d'adsorption et la diffusion intra particulaire, des modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

#### II-3-6-1- Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est souvent formulé par l'équation de Lagergren de la forme [46]:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t)$$

Après intégration et l'application des conditions aux limites ( $t=0, q_t=0$ ) et ( $t=t, q=q_t$ ), l'équation devient:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

$q_t$  : quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps  $t$

$q_e$  : quantité adsorbée (mg/g) du soluté à la saturation en monocouche.

$t$ : temps de contact (min)

$k_1$ : Constante de la vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Le tracé  $\text{Log}(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite linéaire de pente  $(-k_1/2.303)$  et l'ordonnée à l'origine  $\text{log } q_e$ , nous permet de déduire  $q_e$ .

#### II-3-6-2- Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme suivante [47]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$



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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

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

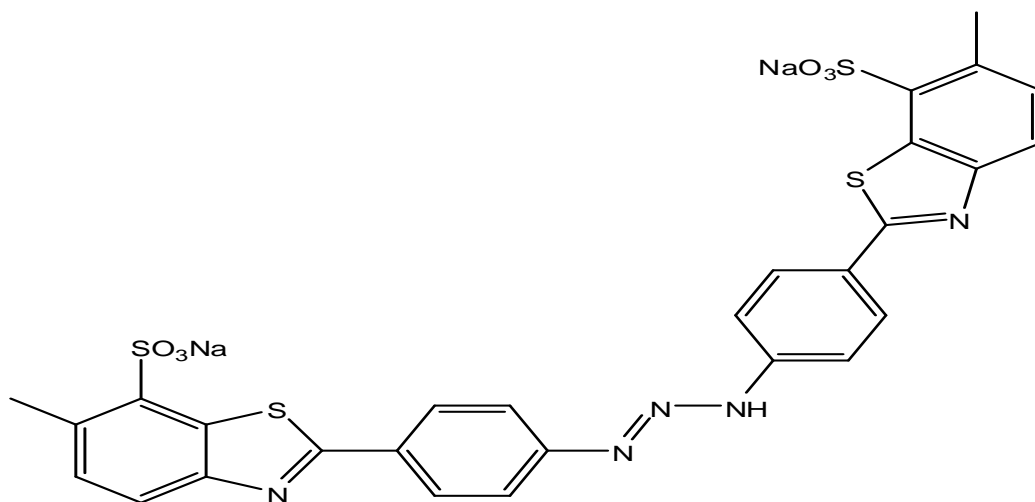
$t$ : temps de contact (min) ;  $k_2$  : constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ( $\text{g/mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

Le tracé de  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$  donnera une droite de pente  $1/q_e$  et l'ordonnée à l'origine  $1/k_2 q_e^2$ . Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente  $k_2$  et la quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation  $q_e$ .

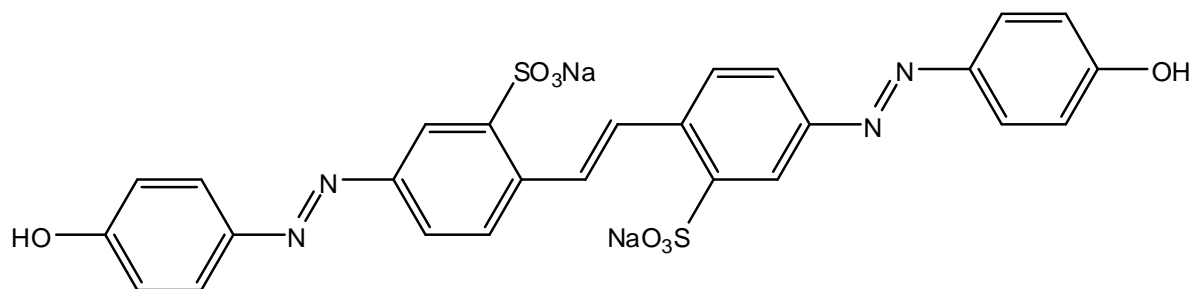
### II-4- Elimination de jaune thiazole(JT) et jaune brillant(JB) :

Les colorants utilisés dans cette étude sont des colorants industriels destinés à la teinture des textiles chimiques tels que : jaune Thiazole (JT) et jaune brillant (JB). Ils nous ont été fournis par notre laboratoire (LVM). Ces colorants sont des matières organiques, colorées, solides à l'état de poudre fine. Ils appartiennent à la famille des colorants acides, solubles dans l'eau. Nous avons examiné les possibilités d'éliminer ces deux colorants en solution aqueuse par un matériau de synthèse à base de sciure de bois.

#### • Structure chimique de jaune thiazole (JT) :



- **Structure chimique de jaune brillant (JB) :**



- Le tableau II-1 regroupe quelques unes des caractéristiques physicochimiques de ces deux colorants étudiés.

**Tableau II-1 :** Quelques caractéristiques des polluants étudiés

Colorants	Jaune brillant (JB)	Jaune thiazole (JT)
Formule brute	$C_{26}H_{18}N_4Na_2O_8S_2$	$C_{28}H_{19}N_5Na_2O_6S_4$
Masse molaire (g/mol)	624.36	695,72
Odeur	Inodore	Inodore
Absorbance ( $\lambda_{max}$ ) nm	397	406
Couleur	Jaune	Jaune
Solubilité dans l'eau	Soluble	Soluble

### II-4-1- Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Les analyses des solutions colorées (jaune thiazole, jaune brillant) sont effectuées par un spectrophotométrie de type HACH DR/4000U, la longueur d'ondes d'absorption maximale ( $\lambda_{max}$ ) a' été obtenue par un balayage automatique entre 300 et 500 nm, et caractérisé par une bande très intense a 406nm pour jaune thiazole et 397nm pour jaune brillant dans le domaine du visible.

A ces valeurs  $\lambda_{\max}$ , nous avons établi les courbes d'étalonnage en colorant, ce qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, dans un domaine de concentration comprise entre 0 et 20 mg/l. la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO (ou Absorbance), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C, obéit à la loi de Béer-Lambert avec un coefficient de détermination  $R^2 > 0.99$ .

Les équations de les courbes d'étalonnage s'écrit:  $A=0.024C$  avec un coefficient de régression  $R^2=0.999$  pour jaune thiazole et  $A=0.027C$  avec un coefficient de régression  $R^2=0.991$  pour jaune brillant, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire, ces équations sont utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du jaune thiazole et jaune brillant.

### II-4-2- Effet du pH:

L'effet du pH a été étudié dans la gamme de 1 à 10 sur des suspensions de 50 mg de solide dans 50 ml d'une solution des colorants jaune thiazole et jaune brillant de concentration 150 mg/l. les suspensions sont agitées, une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et les concentrations à l'équilibre en colorants dans les surnageant, sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 406nm pour jaune thiazole et 397nm pour jaune brillant. les taux d'élimination des colorants sont déduits par la formule:

$$R\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100$$

Où :  $C_i$  : concentration initiale du soluté (mg/l).

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

### II-4-3- L'étude cinétique:

Les expériences ont été effectuées dans un domaine très restreint de conditions opératoires. Leur objectif est de vérifier le pouvoir d'élimination des produits préparés. La cinétique d'élimination nous a permis de déterminer le temps de contact (temps optimum)

Pour que l'équilibre soit quasiment atteint et au duquel le taux d'élimination n'évolue plus, et éventuellement de déterminer l'ordre apparent de la vitesse d'élimination.

L'étude cinétique a été réalisée sur une série de suspension de 50 mg de solide dans 50 ml d'une solution des colorants jaune thiazole et jaune brillant de concentration 150 mg/l, les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 2 à 1560 minutes pour jaune thiazole et de 60 à 1440 minutes pour jaune brillant a la température ambiante. A la fin du temps imparti a' chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation.

La concentration résiduelle en colorants est déterminée par spectrophotomètre a' la longueur d'onde 406 nm et 397 nm.

### **II-4-4- Les isothermes d'adsorption:**

Les isothermes d'adsorption on été établies en utilisant des suspensions de 50 mg de solide dans 50 ml de solution à teneurs croissant de 100 à 2000 mg/l pour jaune thiazole et de 100 à 1000 mg/l pour jaune brillant .les suspensions sont agitées pendant de temps optimum de 1200 et 1080 minutes pour jaune thiazole et jaune brillant respectivement à la température ambiante, puis centrifugées est analyses à 406 nm et 397 nm respectivement pour jaune thiazole et jaune brillant.

### **II-4-5- L'étude de l'effet de la température :**

L'effet de la température sur l'élimination de la jaune thiazole et jaune brillant à été étudié sur des suspensions de 50 mg de solide dans 50 ml d'une solution des colorants de concentration de 500 et 1000 mg/l à trois températures constantes (293,308 et 318 k).Ces suspension sont placées dans un bain marie réglé à la température désirée. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant le temps optimum, Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation.

Les concentrations à l'équilibre sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 406 nm et 397 nm pour jaune thiazole et jaune brillant respectivement.

### II-4-6- Régénération et réutilisation de matériau :

Les cycles de régénération ont été étudiés sur la désorption des colorants retenue sur le solide qui à été fait comme suivent:

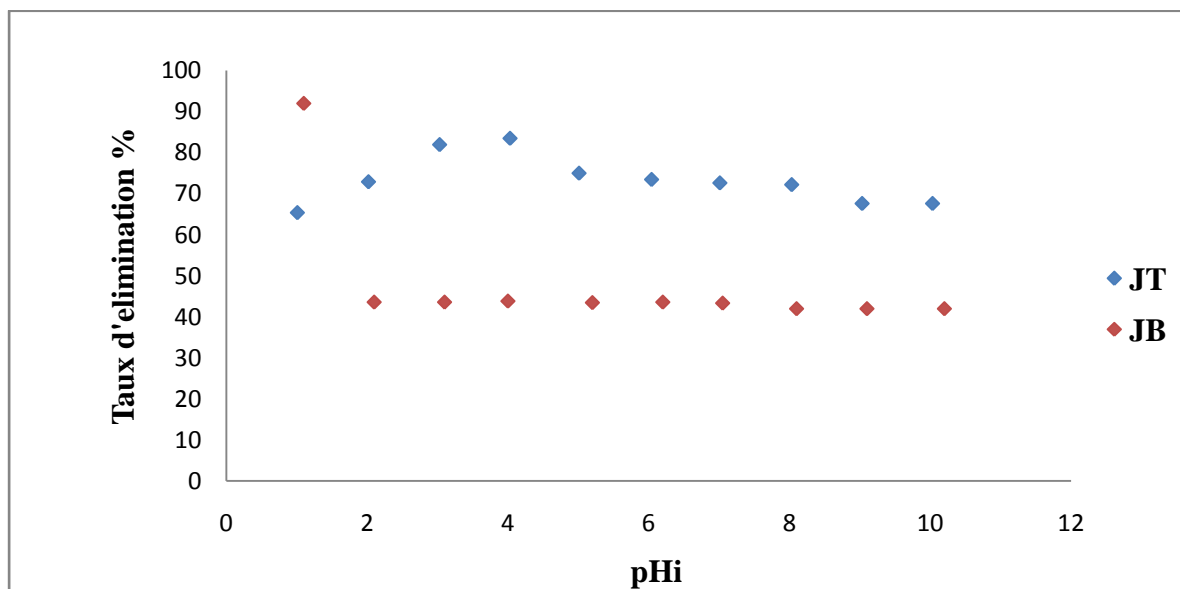
Le matériau saturé en colorants a été préparés en utilisant de suspension de 100 mg de solide dans 100 ml de solution à 50 mg/l du colorant jaune thiazole et jaune brillant.

La suspension est agitée pendant le temps optimum. Après séparation par centrifugation les surnageant sont analysés par spectrophotométrie dans le visible à 406 nm et 397 nm. Le solide récupéré sont lavés par l'eau distillée.

Le matériau est séché à 80 °C, puis introduire dans 100 ml de solution de NaCl (1M). La suspension est agitée pendant le temps optimum à la température ambiante. Après séparation par centrifugation. Le surnageant sont analyse. Le solide récupère est lavé avec l'eau distillée jusqu'à neutralité (test négatif  $\text{AgNO}_3$ ), en suit séché à 80 °C, puis réutilisé pour la sorption des colorants pour les 3 cycles de régénérations.

### III-1- L'effet du pH:

Les résultats du taux d'élimination des colorants jaune thiazole et jaune brillant par le matériau en fonction du pH initial ( $pH_i$ ) sont présentés sur la figure III-1.



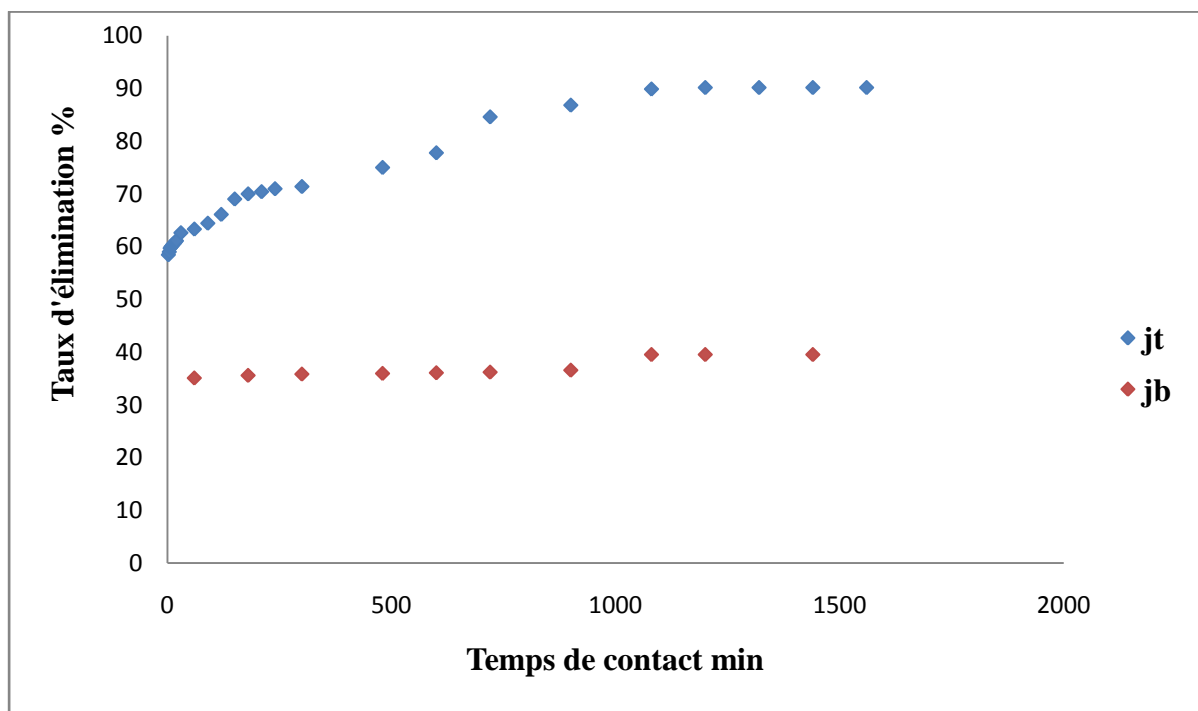
**Figure III-1:** Effet du pH initial sur l'élimination des colorants par le matériau.

L'examen de la figure III-1 permet de constater que dans le domaine de  $pH = 1.01$  à  $10.2$  l'allure des deux courbes n'est pas identique et le taux d'élimination de jaune brillant sont constants dans le domaine de  $pH = 2.1$  à  $10.2$ , ce qui prouve que le pH de la solution n'influe pas sur l'élimination de ce colorant par le solide. A  $pH = 1.1$ , le taux d'élimination atteint la valeur maximale 91.97% cela peut être expliqué par la dégradation du colorant.

Cependant pour le jaune thiazole, le taux d'élimination augmente sensiblement dans le domaine de  $pH = 1.01$  à  $4.03$  jusqu'à la valeur optimum de 83.47% à  $pH = 4.03$ . Au delà de  $pH = 5$ , le taux d'élimination du jaune thiazole par le support adsorbant tend à se stabiliser pour atteindre un taux de 67,63% à  $pH = 10,03$ . D'après la figure III-1, on peut remarquer que pour le jaune thiazole et à des  $pH \geq 5$ , le pH n'a que peu d'influence sur l'élimination du colorant.

### III-2- L'étude cinétique:

Les résultats du taux d'élimination des colorants jaune thiazole et jaune brillant par le matériau en fonction du temps de contact sont présentés sur la figure III-2.



**Figure III-2:** Effet du temps de contact sur l'élimination des colorants par le matériau

D'après la figure III-2, pour une concentration initiale égale à 150 mg/l, de jaune brillant l'allure de la cinétique d'élimination est caractérisée par une montée très lente à partir de 60 minutes dans le taux d'élimination de colorant avec le temps jusqu'à un palier d'équilibre qui est atteint au bout d'une 18 heures d'agitation avec un taux maximal d'élimination de 39.50%.

Cependant pour le jaune thiazole, à concentration initiale égale 150 mg/l, l'allure de la cinétique d'élimination est caractérisée par une montée rapide dans le taux d'élimination et ce dans un intervalle de temps, situé entre 2min a 4 heures, atteint un taux de 70.97%, et dans l'intervalle de 5 heures à 18 heures de temps de contact, nous observons un ralentissement, qui est probablement lié à un processus de diffusion intraparticulaire. Le palier d'équilibre est atteint à partir de 20 heures, avec un taux d'élimination maximal de 90.13%. Pour la suite de

notre travail, nous avons néanmoins choisi de mener nos expériences en prolongeant le temps de contact à 18 heures pour le jaune brillant et à 20 heures pour le jaune thiazole.

Ceci nous permet de conclure que le matériau peut être un bon adsorbant pour éliminer efficacement le colorant anionique jaune thiazole par rapport au jaune brillant,

### III-3- Modélisation de la cinétique:

La cinétique d'adsorption est un aspect important dans le contrôle du processus d'élimination du polluant.

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme qui décrit le phénomène de sorption sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du pseudo-second ordre de Ho et McKay.

#### III-3-1- Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren, est souvent décrit par l'équation suivante :

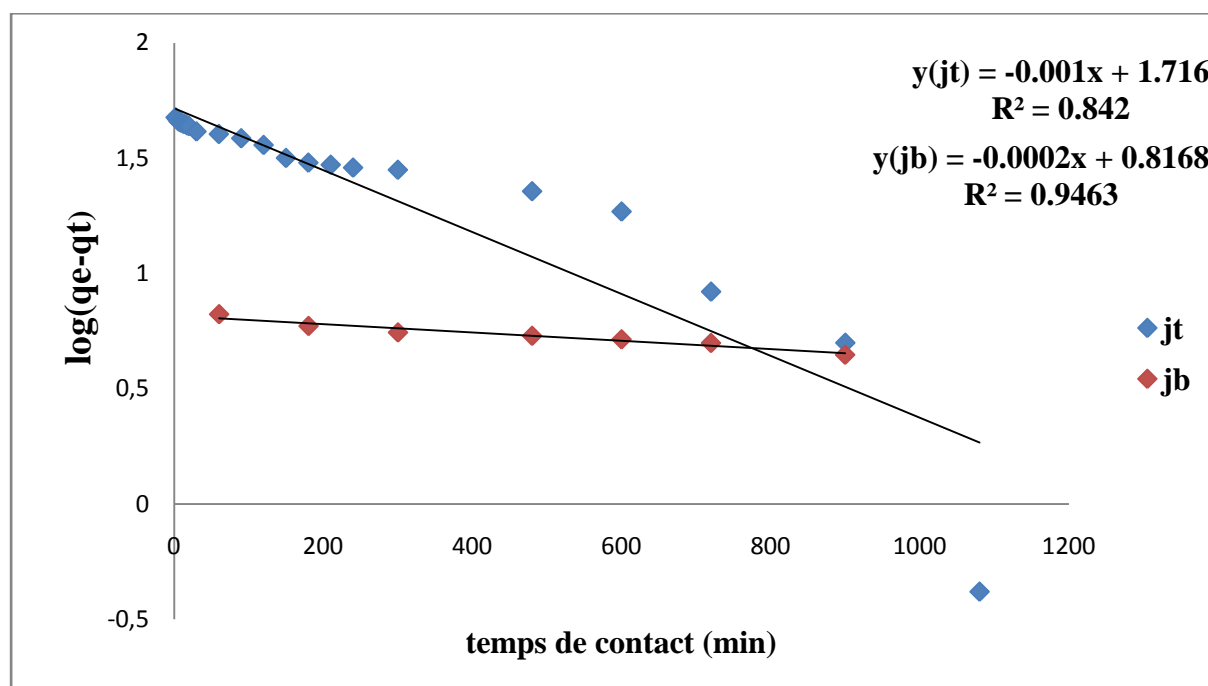
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

La variation de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps (t) donne une droite linéaire de pente  $(-k_1/2.303)$  et l'ordonnée à l'origine  $\log q_e$ , nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse  $k_1$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$ .

L'exploitation des résultats de la figure III-3 nous permet de conclure si la cinétique de l'élimination est du premier ordre.

Les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre (voir tableau III-1) ayant de larges variations de valeurs, ce qui suggère que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Pour cela nous avons testé le modèle cinétique du deuxième ordre.

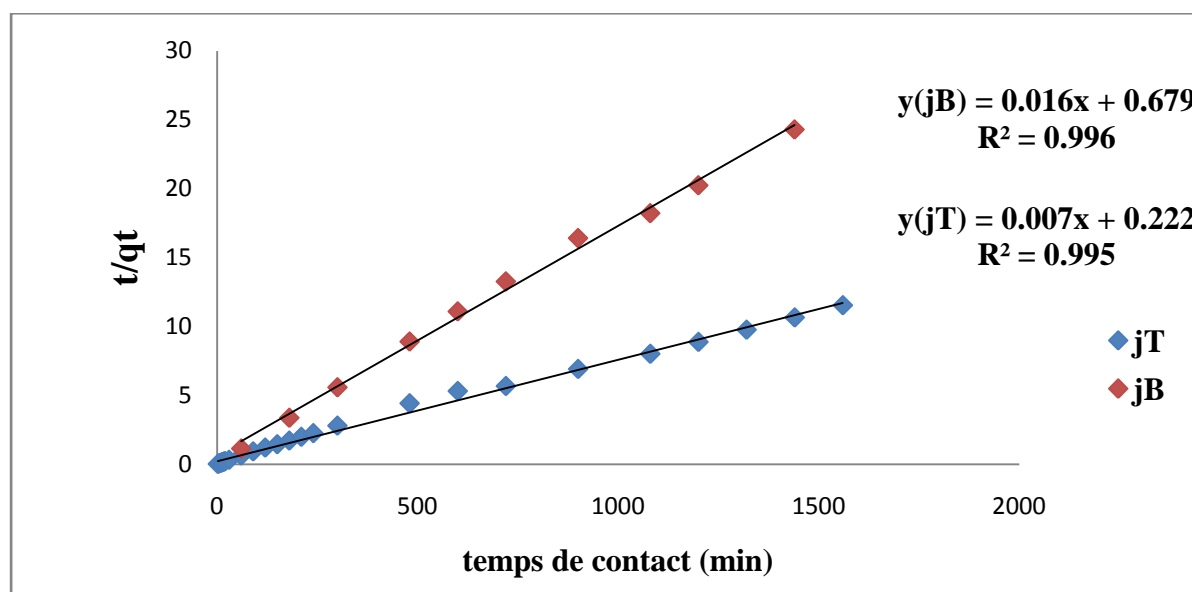




**Figure III-3** : Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination des colorants par le matériau à concentration initiale de 150mg/l.

## III-3-2- Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :

L'exploitation des résultats de la figure III-4 ont permis de tracer les graphes  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps  $t$ . Le tracé donne une droite linéaire de pente  $\frac{1}{q_e}$  et l'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ . Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente  $k_2$  et la capacité de sorption à l'équilibre  $q_e$ . Les valeurs calculées de  $k_2$  et de  $q_e$  ainsi que les valeurs linéaires correspondantes aux coefficients de détermination  $R^2$  sont reportées dans le tableau III-1. Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentales et le modèle cinétique du deuxième ordre dont les valeurs des coefficients de détermination sont supérieures à 0,99. Les valeurs expérimentales de la capacité de sorption à l'équilibre s'approche les valeurs calculées.



**Figure III-4:** Cinétique du pseudo second ordre d'élimination des colorants par le matériau à concentration initiale de 150mg/l.

**Tableau III-1 :** Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 de l'élimination des colorants jaune brillant (JB) et jaune thiazole (JT).

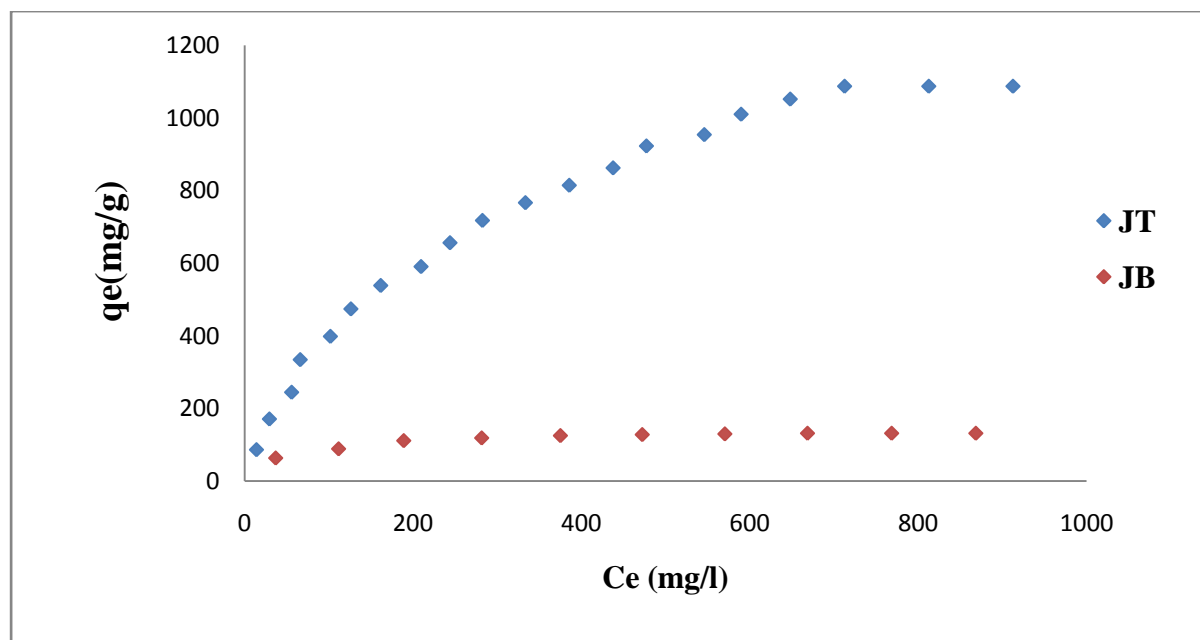
Colorants	Qe (exp) mg/g	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2		
		Qe (cal) (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Qe (cal) (mg/g)	K <sub>2</sub> g/(mg.min)	R <sup>2</sup>
Jaune thiazole	135.208333	51.999	0.002303	0.842	142.857	0.00022072	0.995
Jaune brillant	59.2592593	6.558	0.0004606	0.9463	62.5	0.00037703	0.996

## ●Résultats :

En comparant les capacités maximales de sorption des deux modèles cinétiques (premier et deuxième ordre), il apparaît après analyse de ces résultats (Tableau III-1 ) que l'élimination de ces deux colorants le jaune brillant et le jaune thiazole est mieux décrite par le modèle du deuxième ordre avec un temps de contact optimum de 20 heures et 18 heures pour jaune thiazole et jaune brillant respectivement, pour une concentration initiale des colorants  $C_i$  de 150 mg/l et un rapport solide/solution de 1 g/l . Les capacités maximales des colorants JT et JB éliminées par unité de masse de matériau sont respectivement 135.208et 59.259mg/g.

### III-4- Les isothermes d'adsorption:

La figure III-5 représente la variation de la quantité des colorants adsorbés par gramme de matériau en fonction de concentration à l'équilibre ( $C_e$ ).



**Figure III-5 :** Isothermes de sorption des colorants par le matériau.

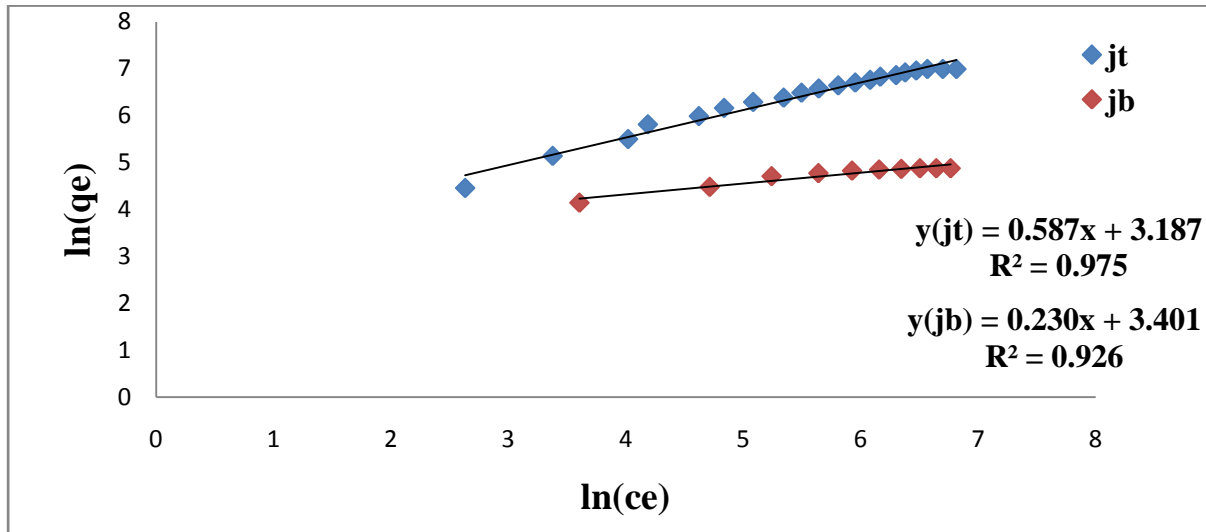
D'après la figure III-5 :

L'allure des courbes indique que la quantité adsorbée augmente suite à l'existence des sites vacants sur la surface de l'adsorbant en fonction de la concentration initiale, jusqu'à l'occupation des sites par les colorants qui montre la stabilité de quantité adsorbée.

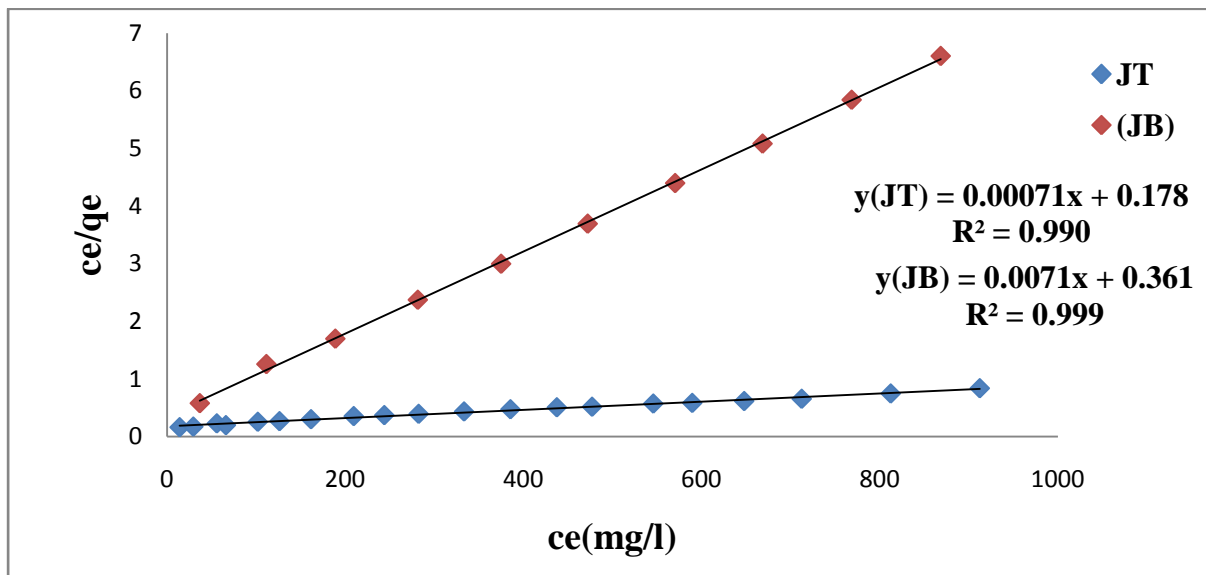
Nous observons une grande différence de la quantité adsorbée des deux colorants par le matériau qui est représenté graphiquement par une pente très faible de la courbe du jaune brillant que celle du jaune thiazole. La constatation montre que le matériau retient plus le colorant jaune thiazole que le jaune brillant.

L'allure des courbes d'isotherme d'adsorption des colorants (JT, JB) du type I. Lorsque la concentration des colorants à l'équilibre augmente, la quantité fixée augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation maximal.

• Les tracés des transformées linéaires de Freundlich et de Langmuir sont représentés dans les figures III-6 et III-7 respectivement. Il en ressort à partir des coefficients de détermination qui sont supérieurs à 0,99 que les résultats expérimentaux suivent plutôt le modèle de Langmuir que celui de Freundlich. Les pentes et les ordonnées à l'origine de ces droites permettent de calculer les paramètres respectifs de Freundlich et de Langmuir. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-2.



**Figure III-6 :** Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich.



**Figure III-7 :** Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir

**Tableau III-2 :** Paramètres des isothermes de sorption des colorants (JB) et (JT) selon Les modèles de Freundlich et Langmuir :

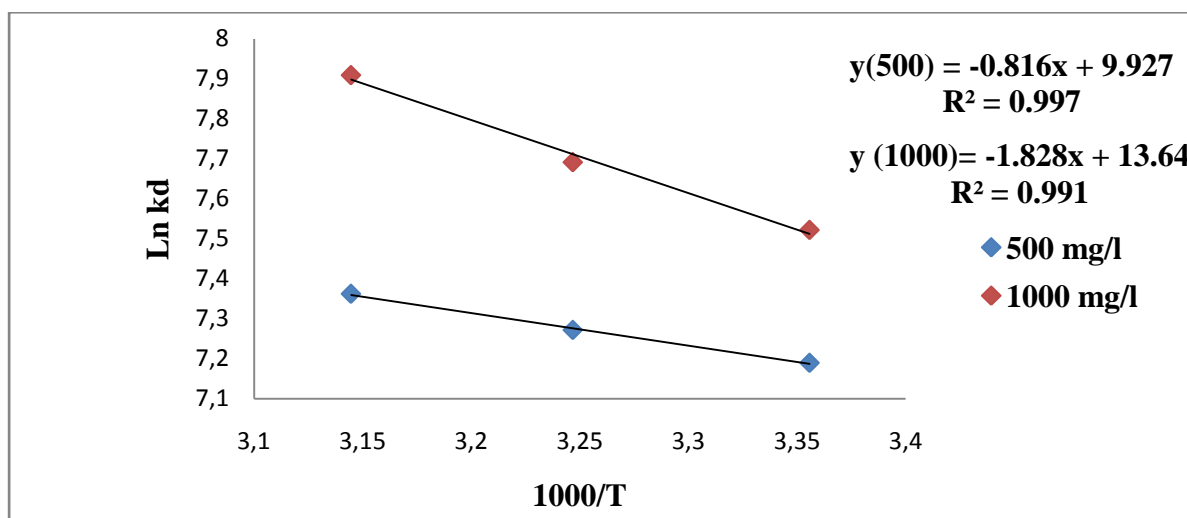
Colorants	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	n	$K_F$	$R^2$	$Q_e$ (max) (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$
Jaune thiazole	1.7035	24.215	0.975	1408.4507	0.00398876	0.990
Jaune brillant	4.347	29.994	0.926	140.845	0.0196	0.999

L'examen de ces résultats fait ressortir que la quantité maximale du colorant jaune thiazole (JT) retenue par le matériau est de l'ordre de 1408.4507mg/g tandis que celle de jaune brillant (JB) est de l'ordre de 140.845mg/g.

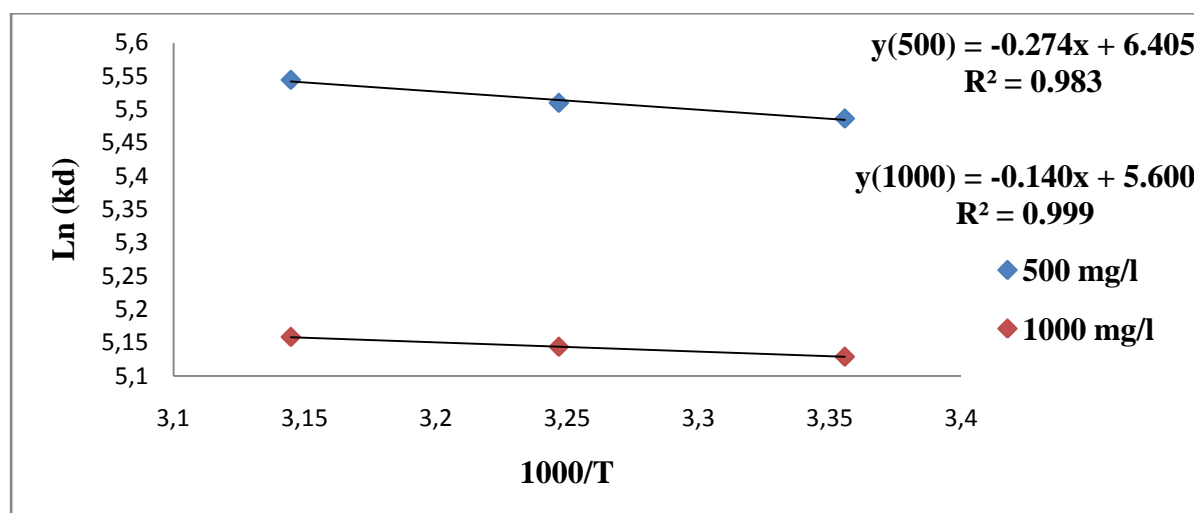
## III-5- L'étude de l'effet de la température :

L'influence de la température sur l'élimination des colorants représentée par les tracés des droites  $\ln K_d = f(1000/T)$  [voir les figures (III-8, III-9)], permettent de calculer le coefficient de distribution  $K_d$  et les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta S^0$  et  $\Delta H^0$  à partir de l'ordonnée ( $\Delta S/R$ ) et de la pente ( $-\Delta H^0/R$ ) respectivement et  $\Delta G^0$ . Les valeurs sont présentées dans les tableaux (III-3, III-4).

Les graphes  $\ln K_d$  en fonction de  $1000/T$  présentent des droites linéaires avec des pentes négatives.



**Figure III-8:** Effet de la température sur la sorption de jaune thiazole.



**Figure III-9:**Effet de la température sur la sorption de jaune brillant.

**Tableau III-3:**valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de jaune thiazole :

Ci (mg/l)	$\Delta S^0$ (J/mol,k)	$\Delta H^0$ (KJ/mol)	qe (mg/g)			$\Delta G^0$ (KJ/mol)		
			298 K	308K	318K	298K	308K	318K
1000	113,3484	15,19068	648,95	686,45	731,25	-18,58714	-19,72063	-20,85411
500	82,49337	6,78096	285	295	305,83	-17,80206	-18,627	-19,45193

**Tableau III-4:**valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de jaune brillant :

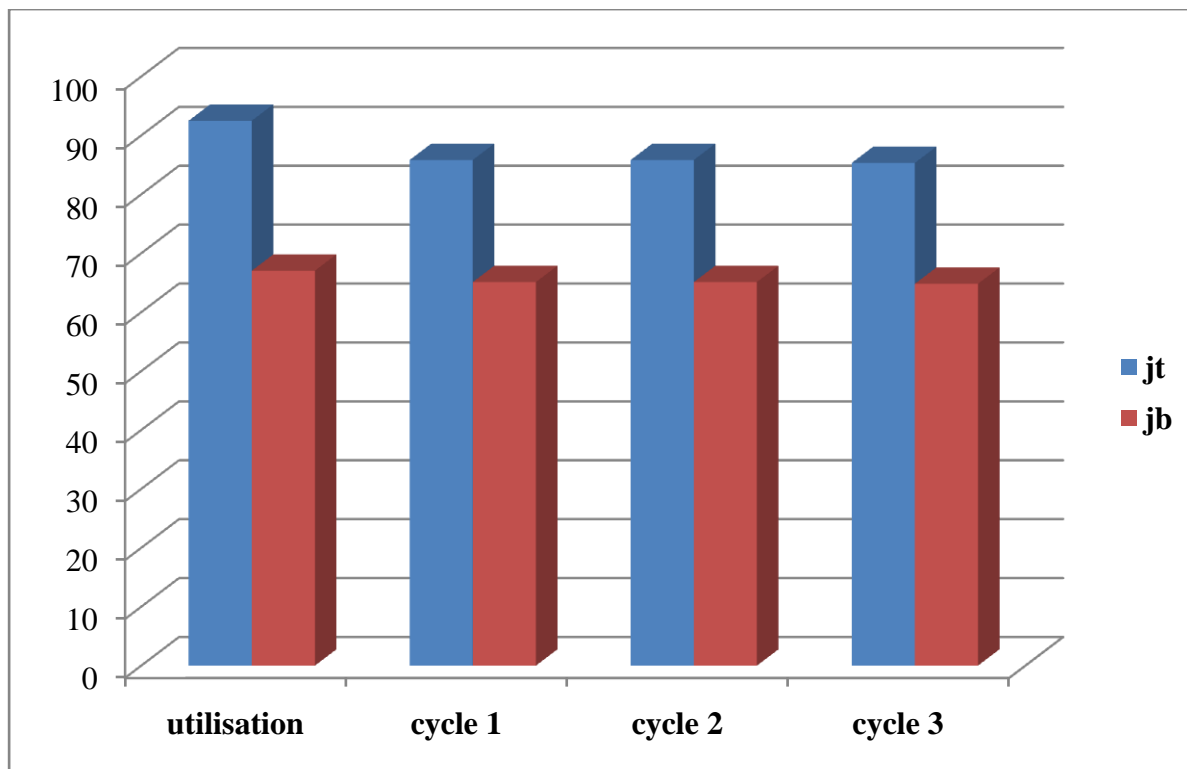
Ci (mg/l)	$\Delta S^0$ (J/mol,k)	$\Delta H^0$ (KJ/mol)	qe (mg/g)			$\Delta G^0$ (KJ/mol)		
			298 K	308K	318K	298K	308K	318K
1000	46,536	1,1634	144,44444	146,2963	148,14815	-12,70433	-13,16969	-13,63505
500	53,22555	2,27694	97,222222	99,074074	101,85185	-13,58427	-14,11653	-14,64878

D'après les tableaux pour les deux colorants les paramètres thermodynamiques calculés à partir des résultats obtenus lors de l'étude ont montrés que la variation de l'enthalpie  $\Delta H^0$  du système est positive. On peut dire d'abord que ce processus de sorption est endothermique. Les valeurs de  $\Delta H^0 > -20$  KJ/mol indiquent que le processus d'élimination est de type chimique (chimisorption). La valeur négative de  $\Delta G^0$  indique que le processus de sorption est spontané.

$\Delta S^0$  peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène d'adsorption. La quantité adsorbée (qe) augmente avec l'augmentation de la température.

### III-6- Régénération et réutilisation de matériau :

L'efficacité d'adsorption des colorants jaune thiazole et jaune brillant par le matériau a été examinée pour trois cycles de régénération (voir la figure III-10).



**Figure III-10:** Comparaison du pourcentage d'élimination des colorants après première utilisation et 3 cycles de régénération de matériau.

L'élimination des ces colorants dans la première utilisation du support donne un taux maximal égal à 92.5% pour jaune thiazole et de 67.03% pour jaune brillant, et après la régénération de ce matériau avec le chlorure de sodium (1M), la réutilisation de ce matériau pour les trois cycles nous ont donné des taux d'éliminations stables et appréciables de l'ordre de 85.83% et 65.11% pour le jaune thiazole et le jaune brillant respectivement.

Ce résultat est très important pour des raisons économiques car il permet de déduire que cet adsorbant peut être réutilisé avec la même efficacité.

### Conclusion :

Au cours de notre travail, nous avons établi une étude comparative de l'élimination de deux colorants anionique (jaune thiazole, jaune brillant) de l'industrie textile en solution aqueuse, par un adsorbant synthétisé à partir d'un déchet lignocellulosique .

Les résultats de cette étude indiquent que :

La variation du pH des solutions n'a quasiment aucun effet sur la capacité d'adsorption des colorants par le matériau.

L'étude cinétique obéit au modèle cinétique du pseudo second ordre avec un temps de contact optimum de 20 heures et 18 heures pour le jaune thiazole et le jaune brillant respectivement. Les taux d'élimination atteignent des valeurs maximales de 90.13% et 39.50% de colorant jaune thiazole et jaune brillant respectivement.

Les isothermes d'adsorption de ces colorants sur le matériau étudié montrent que l'élimination des colorants jaune brillant et jaune thiazole sont en parfait accord avec le modèle de Langmuir que celui de Freundlich avec des valeurs des coefficients de détermination supérieurs à 0.99 pour le modèle de Langmuir. Les quantités maximales éliminées des colorants jaune brillant et jaune thiazole par le matériau synthétisé sont de l'ordre de 140.845mg/g et 1408.4507mg/g respectivement. Ceci nous permet de conclure que ce matériau peut être un bon candidat dans les processus de l'élimination des colorants acides à des fins environnementales.

L'élimination de jaune thiazole a donné de meilleurs résultats car la quantité maximale éliminée est 10 fois supérieure à celle de jaune brillant. Ce résultat peut être interprété par la différence dans les structures moléculaires de deux colorants. En effet le jaune brillant est une molécule conjuguée linéaire et plane, elle est d'une taille importante, ce qui défavorisé son adsorption par le support adsorbant. En revanche le jaune thiazole possède en son centre des atomes d'azote qui imposent à la molécule une défaut de planéité. Le colorant jaune thiazole est de ce fait une molécule non linéaire de forme tétraédrale avec au centre l'un des atomes d'azote ce qui faciliterait la pénétration de cette molécule à travers le support adsorbant.

L'effet de la température sur l'élimination des deux colorants a montré que le phénomène d'élimination est endothermique ( $\Delta H^0 > 0$ ). Le phénomène observé est de nature chimique (chimisorption  $\Delta H^0 > -20$  KJ/mol).



Les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs ( $\Delta G^0 < 0$ ), indiquent que le processus d'élimination de ces colorants industriels est spontané.

La quantité adsorbée ( $q_e$ ) augmente avec l'augmentation de la température.

La régénération du matériau qui a été soumis aux expériences de la sorption des colorants a été suivie d'un troisième cycle de régénération.

Les résultats obtenus nous ont menés à déduire que les cycles multiples de régénération sont possibles sans aucune diminution de l'efficacité de la sorption, et avec une récupération de colorant adsorbé.

La régénération du matériau saturé par les deux colorants nous a donné des taux d'éliminations très satisfaisants de l'ordre de 85.83% et 65.11% pour le jaune thiazole et le jaune brillant respectivement.

En conclusion le matériau préparé s'est avéré un excellent support adsorbant.

Il présente plusieurs avantages tels que l'abondance de la matière première le faible coût de la mise en œuvre du matériau et enfin la régénération rapide avec des taux d'élimination stables, avec récupération des colorants.

### Références bibliographiques

- [1] **A. Aziz** : « Elimination de pollutions minérale et organique par divers supports adsorbants » thèse de doctorat, Université de Mostaganem.
- [2] **A. Djourdem** : « Elimination du phénol et vert de malachite par la sciure de bois activée » mémoire de magister Université de Mostaganem 2009.
- [3] **Terzyk. 2003.**
- [4] **Osmond, N.M. (2000)** « Activated carbon fibre adsorbent materials » Adsorption Sciences Technology, 18 (6): 529-539.
- [5] **Wigmans, T. (1989)** « Industrial aspects of production and use of activated carbons » Carbon, 27 (1): 13-22.
- [6] **Rodriguez-Reinoso, F. (1998)** « The role of carbon materials in heterogeneous catalysis » Carbon, 36 (3): 159-175.
- [7] **Cheret, D. (1996)** « Elaboration et caractérisation d'un tissu de carbone activé » Thèse de Doctorat de Sciences Appliquées, Mulhouse (1996MULH0433).
- [8] **Nimali, T. (1996)** « Rôles des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène » Thèse de Doctorat de Chimie, Paris VI (1996PA066827).
- [9] **Bansal, R. C., Bonnet, J. B. and Stoeckli, F. (1988)** «Active Carbon » Marcel Bekker, Inc., New York.
- [10] **Park K and Kim J.-H. (2001)** « Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites » Carbon, 39: 1741-1746.

- [11] **J.V,Smith. Min, Soc, am; Special paper.1963.**
- [12] **Mattson, J.S.and H.B/Mark, Jr.1971.**Activated Carbon. New York;Dekker.
- [13] **Stevenson, F. J. (1994)** « Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions » (seconded.), John Wiley & Sons Eds, pp. 521, New York.
- [14] **MarchessaultR. H. and Sundararajan P. R. (1983)** «Cellulose,the Polysaccharides,Molecular Biology Series» Aspinall, Academic Press, XNC. London, 2, 11 – 95.
- [15]**Lynch, J. M. (1992)** « Substrate availability in the production of composts. In Science and Engineering of Composting » Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects, the Ohio State University Press Eds. pp. 24-35, Columbus.
- [16]**Kogel-Knabner I. (2002)** « The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter » Soil Biology and Biochemistry, 34,139-162.
- [17] **Banoub, J. H. & Delmas, M. (2003)** « Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry andmatrixassisted Laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry » Journal of Mass Spectrometry 38, 900-903.
- [18] **Soltes E. and Elder.T (1981)** « Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass.CRC »
- [19] **Williams P. T. and Besler S. (1994)** « Thermo gravimetric analysis of the component of biomass » Advance in thermochemical biomass conversion, A. Bridgewater. London, Academic & Professional, pp. 151-159.
- [20] **Varhegy G. E. Jakab and al. (1994)** « It's the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis is true? »Energy & Fuel, 8, pp.1335-1352.
- [21] **Diblasi, C. and Lanzetta M. (1997)** «Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere » Journal of Analytical and Applied Pyroysis, 40-41, pp.287-303.

[22] **H. Belayachi** « Preparation et caracterisation d'un support a partir des pépins des raisins pour l'adsorption des substances organique dans les solutions simples et binaires »Mémoire de magister université de mostaganem 2009.

[23] **R.PERRIN, J.PSCHARFF**, « Chimie industrielle », 2<sup>ème</sup> Edition Dunod, Paris, **1999**, pp : 661-679.

[24] **M. HEDAYTULLAH**, « Les colorants synthétiques », Presses Universitaires de France, Paris, pp : 166.

[25] **K. WINNACKER, L.KUCGLER**, « chimie organique » 3<sup>ème</sup> partie, Edition Eyrolles, Paris, **1968**, pp: 5-17.

[26] **J.BANDARO** « Abatement of azo-dyes and bichlorophenoles mediated by iron-oxides: Mechanisme and flow reator studies », these de doctorat, University of Peradeniya , Sir Lanka de nationalité ceylanaise, **1999**.

[27] **M. R. GHEZZAR**, « Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2007**.

[28] **M. CAPON, V.COURILLEAU, C.VALTE**, « Chimie des couleurs et des odeurs », Edition FOF, Berlin Springer, ISBN 2-9502444-2-4, **1999**, pp : 14-16.

[29] **E.Z. GUIVARCH** « Traitement des polluant organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, **2004**.

[30] **M. MIOCQUE, C. COMBET FARNOUX, H. MOSKOWITZ**, « Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique », Tome 2, 2<sup>ème</sup> édition Masson, Paris, **1982**, p : 211-222.

- [31] **J.D. ROBERTS, M.C. CHSERIO**, « Chimie organique moderne », Interdiction, Paris, 1977.
- [32] **F. ABDELMALK**, « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2003.
- [33] **A.TALIDI**. « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée ». Thèse dedoctorat.Universite Mohammed V-AGDAL,Rabat- Maroc.(2006).
- [34] **MaE.F.Ibanez**, « Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous », Thèse doctorat, l'université de Granada, (2002).
- [35] **S.T.Gregg et K.X.Sing**. « Adsorption, surface area and porosity ».2nd Ed. Academic press, London, (1777).
- [36] **H.Kayser. Wield Ann**, 451, (1881).
- [37] **J.W.McBain.Z.Physik Chem**; 38, 471, (1909).
- [38] **R.M.Barrer**.Specificity in physical sorption. J.Colloid Interface Sci., 21, 415, (1966)
- [39] **A.V.Kiselev**. « Non-specific and specific interaction of molecules of different electronic Structures with solid surfaces ». Disc.Far.Soc. Intermoleculaire Forces,40, 205, (1965).
- [40] **El Azzouzi M**. « Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau ». Thèse de doctorat d'état . Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat.Maroc. (1999).
- [41] **Mechrafi E**. « Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux ». Thèse de doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc. (2002).
- [42] **Mekaoui M**. « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Methyle (TBM) dans le sol et l'eau ». These de Doctorat d'etat.Univ. Mohammed V,Faculte des Sciences-Rabat.(2001).

[43] **Montacer H. (1999)** « Contribution à l'étude du devenir de la terbuthylazine dans le sol et l'eau ». Doctorat d'Etat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat

[44] **D.G.Krishna,G.Bhattacharyya**, « Adsorption,of,methylene,blue,on,kaolinite »,Appl.Clay .Sci 20(2002)295-303.

[45] **T.Vengris,R.Binkiene,A.**« Sveikauskaite, Nickel, Copper, and Zinc removal from waste water by a modified clay sorbent ».,Applied Clay Science 18(3-4) (2001) 183-190.

[46]**S.Lagergren,About** The theory of so-called adsorption of soluble substance,Handlingar,Vol.16(1998) 1-39.

[47] **Y.S.Ho,G.Mckay**,Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem.34(1999) 451-465.