



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
UNIVERSITE FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
Abdelhamid Ibn Badis **DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**
MOSTAGANEM

N° D'ORDRE : D..../2015

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN-SCIENCES
SPECIALITE: MATERIAUX APPLIQUES A L'ENVIRONNEMENT

Par

M^{me} ZIANE Samira

**ETUDE DES EQUILIBRES DE COADSORPTION DE
POLLUANTS PAR DES SOLIDES DOLOMITIQUES**

Soutenue le 03 juin 2015 devant la commission d'examen :

Présidente :	K. MAROUF	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	M. HADJEL	Professeur	U. S. T. d'Oran
Examineur :	L. KACIMI	Professeur	U. S. T. d'Oran
Rapporteur :	A. KHELIFA	Professeur	Université de Mostaganem

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE		4
CHAPITRE I	CONSIDERATIONS GENERALES	7
I.1. DOLOMIES		7
I.2. COLORANT		12
I.3. ADSORPTION -COADSORPTION		22
I.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS		28
I.5. CONCLUSION		40
BIBLIOGRAPHIE		42
CHAPITRE II	CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE	45
	DES SOLIDES DOLOMITIQUES	
II.1. INTRODUCTION		45
II.2. TRAITEMENT THERMIQUE DE LA DOLOMIE.....		45
II.3. COMPOSITION CHIMIQUES		46
II.4. DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE		46
II.5. ANALYSE PAR DIFFRACON DES RAYONS X		50
II.6. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE		53
II.7. CARACTERISATION PAR FTIR		58
II.8. CARACTERISATION TEXTURALE.....		60
II.9. CONCLUSION		71
BIBLIOGRAPHIE		73
CHAPITRE III	RECUPERATION DU REACTIVE BLACK 5 (RB5) PAR	
	LES SOLIDES DOLOMITIQUES (ADSORPTION SIMPLE)	75
III.1. INTRODUCTION		75
III.2. CONDITIONS OPERATOIRES (ADSORPTION DERB5).....		76
III.3. BALAYAGE ET COURBE D'ETALONNAGE		77
77III.4.	ETUDE	CINETIQUE
.....		79
III.4.1. MODELE DE PSEUDO PREMIER ORDRE		80
III.4.2. MODELE DE PSEUDO SECOND ORDRE		82
III.4.3. MODELE DE DIFFUSION INTRA-PARTICULAIRE		83
III.4.4. MODELE D'ELOVICH		86
III.5. EQUILIBRES D'ADSORPTION		88
III.6. AFFINITE D'ADSORPTION.....		91
III.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES		92
III.7.1. GENERALITES		92
III.7.2. ISOTHERME DE LANGMUIR		92
III.7.3. ISOTHERME DE FREUNDLICH		94
III.7.4. ISOTHERME DE LANGMUIR-FREUNDLICH		96
III.7.5. MODELE DE REDLICH-PETERSON		98
III.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRE ADSORPBANTS		102
III.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES		102

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux est devenue une réalité incontournable. Dans certains secteurs, elle est devenue suffisamment aigüe pour que les autorités prennent des mesures contraignantes. Cette situation est une conséquence directe de l'industrialisation du monde moderne, du développement des cultures intensives dans le domaine agricole et du boom démographique du vingtième siècle. Les effluents rejetés par les usines et l'utilisation à grande échelle de pesticides, d'engrais et de carburants, constituent des sources multiples de la pollution de l'eau [1]. Par ailleurs, l'eau est de plus en plus rare, à cause des sécheresses répétées, liées directement au réchauffement de l'atmosphère.

L'un des facteurs pouvant atténuer ces problèmes est le développement de la recherche dans le domaine du traitement des eaux, car le monde scientifique, industriel et politique s'est rendu compte de l'urgence de la situation. C'est pourquoi durant ces trente dernières années, cette recherche a reçu une importance capitale. Les chercheurs se sont alors orientés vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels, tels que les argiles, les dolomies, les matières agricoles (sciure de bois, déchet agricole, charbon actif), en raison de leurs disponibilités et de leurs faibles coûts [2, 3].

De nombreux travaux se sont portés sur l'adsorption de métaux lourds [4-6], arsenic [7], fluorure [8], pentachlorophenol [9], phosphate [10]..., par des dolomies. En revanche, très peu de recherches se sont intéressées à l'adsorption de colorants sur des dolomies. Autre constatation: les rares publications dédiées à ce genre de polluants se sont focalisées sur la récupération d'un seul colorant, à la fois. Plusieurs questions se posent, alors:

- Divers colorants, en mélange, peuvent-ils s'adsorber sur la dolomie et sont ils adsorbés efficacement ?
- Des colorants de même type, et de composition proche, peuvent ils être adsorbés avec la même efficacité ?
- une dolomie naturelle, peut-elle être aussi efficace qu'une dolomie traitée thermiquement ?

C'est pour tenter de répondre à ces questions que ce travail a été entrepris. Le choix des polluants s'est porté sur le réactive black 5 (RB5) et le rouge Congo (RC).

L'étude présentée dans ce manuscrit, réalisée au laboratoire de **Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M)**, en collaboration avec le Laboratoire **Géosciences Environnement Toulouse (GET, Université Paul Sabatier, Toulouse)** et l'**Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP – UMR 7285 CNRS-Université de Poitiers)**, est consacrée à la caractérisation des produits de la décomposition thermique de la dolomie de Ouled Mimoun (Tlemcen) et à leurs applications en adsorption mono-soluté et en coadsorption. Différentes techniques ont été mises en œuvre, telles que la microsonde électronique, DRX, diffraction laser, MEB, FTIR et BET.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres: le premier est consacré aux propriétés physicochimiques des dolomies, aux différents types de colorants, adsorption, coadsorption et aux techniques expérimentales utilisées. Les caractéristiques physicochimiques de la dolomie de Ouled Mimoun (Tlemcen) traitée à 600, 800, 900 et 1000 °C, ont été examinées dans le second chapitre, à travers la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse granulométrique par diffraction laser et l'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'étude texturale par adsorption d'azote à 77 K a parachevé ce chapitre. Nous avons examiné, dans le troisième chapitre, la possibilité d'utiliser les solides dolomitiques (D600, D800, D900 et D1000), en vue de récupérer un colorant diazoïque, le réactive black 5, à partir de phase aqueuse. Il s'agit d'un colorant textile, destiné à teindre la laine et la soie. Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH de la solution, le temps, la concentration et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes 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.

Lorsque plusieurs polluants sont présents, des interférences et des phénomènes de compétition sur les sites d'adsorption se produisent, rendant l'interprétation des résultats ardue et conduisant à des formulations mathématiques complexes des équilibres et des isothermes. Le but de cette dernière partie consiste à étudier ces phénomènes de coadsorption, entre deux colorants anioniques, de la même famille, soit le RB5 et le rouge Congo. Une comparaison entre les systèmes à un et à deux polluants sera également établie. Une attention particulière a été portée sur la modélisation des isothermes en mode binaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Bekkouche, S. Baup, M. Bouhelassa, S. Molina-Boisseau, C. Petrier, Desalin. Water Treat. 37 (2012) 364-372.
- [2] S. Tahir, A. Messaoudi, A. Alibizane, M. Aziz, M. Bouhria, S. Alami Younsi, J. Mabrou, Water Qual. Res. 38 (2003) 393-411
- [3] S. Albaraji, M. Alamine, H. kabli, A. Lacherai, A. Elbourine, C. R. Chimie, 9 (2006) 1314-1321
- [4] E. Pehlivan, A.M. Özkan, S. Dinç, Ş. Parlayici, J. Hazard. Mater., 167 (2009) 1044-1049
- [5] A. Ghaemi, M. Torab-Mostaedi, M. Ghannadi-Maragheh, J. Hazard. Mater., 190 (2011) 916-921.
- [6] A.I. Ivanets, N.V. Kitikova, I.L. Shashkova, O.V. Oleksienko, I. Levchuk, M. Sillanpää, J. Env. Chem. Eng. 2, (2014) 981-987.
- [7] Y. Salameh, A.B. Albadarin, S. Allen, G. Walker, M.N.M. Ahmad, Chem. Eng. J. 259 (2015) 663-671.
- [8] K. Sasaki, M. Yoshida, B. Ahmad, N. Fukumoto, T. Hirajima, Colloids Surf., A, 435 (2013) 56-62.
- [9] R. Marouf, N. Khelifa, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, J. Colloid Interface Sci. 297 (2006) 45-53.
- [10] S. Karaca, A. Gürses, M. Ejder, M. Açıkyıldız, J. Hazardous Materials, 128 (2006) 273-279.

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS GENERALES

I.1. DOLOMIES

I.1.1. Généralités

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945, sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles ; en 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. Actuellement les dolomies sont aussi utilisées comme des adsorbants dans le domaine adsorption.

La dolomie est une roche sédimentaire carbonatée d'au moins 50% de **dolomite**, très abondante dans la nature. On la retrouve dans de nombreux pays du monde, notamment en Espagne, Italie, France, les Etats-Unis,... ainsi qu'en Algérie. Notre pays possède deux grands gisements, dont un est situé à l'ouest algérien, à Ouled Mimoun (Tlemcen). L'élément essentiel de la dolomie est la dolomite, ce dernier consiste en un double carbonate de calcium et de magnésium. Sa formule, $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$, correspond à un rapport molaire $\text{Ca/Mg} = 1$, soit un rapport pondéral $\text{Ca/Mg} = 1,648$. La dolomite contient 47,8% de CO_2 , 30,4% de CaO et 21,8% de MgO.

La dolomie est connue sous le nom de pierre à chaux dolomitique ou magnésienne. Elle contient aussi souvent d'autres substances, telles que la calcite, les oxydes, le quartz, l'argile,... Elle est pulvérulente et se présente sous l'aspect d'un sable dolomitique très fin. Souvent elle se trouve mélangé au calcaire. Il y'a ainsi un passage continu des dolomies aux calcaires selon la classification suivante :

- Dolomies	90 à 100 % de dolomite
- Dolomies calcaires	50 à 90 % de dolomite
- Calcaires dolomitiques	10 à 50 % de dolomite
- Calcaires magnésiens	5 à 10 % de dolomite

La dolomie est extraite dans des carrières à ciel ouvert, selon les techniques usuelles d'extraction. Après broyage et tamisage, elle est cuite dans des fours rotatifs ou verticaux. La température de cuisson dépasse les 1700 °C. Au cours du frittage, le premier stade se termine environ à 1000 °C, température à laquelle la totalité du CO₂ est éliminée [1].

I.1.2. Propriétés structurales

I.1.2.1. Formes cristallines de la calcite

Les couches de calcium alternent avec les groupes carbonates, selon l'axe c. Si les groupes carbonates présentent la même orientation dans chaque couche, ils sont opposés dans deux couches successives. Le groupe carbonate constitue la brique élémentaire de construction de la calcite, il peut être considéré comme un triangle équilatéral dont le centre est occupé par le carbone et les sommets par les oxygènes. Les atomes d'oxygène sont distants les uns des autres de 0,23 nm et de 0,124 nm, de l'atome de carbone. Les liaisons C-O sont à considérer comme covalentes, donc très rigides (4 fois plus fortes que la liaison O-Ca). De cette différence résulte l'excellent **clivage** de la calcite qui rompt le minimum de liaisons Ca-O et aucune liaison C-O. (Figure I.1.B).

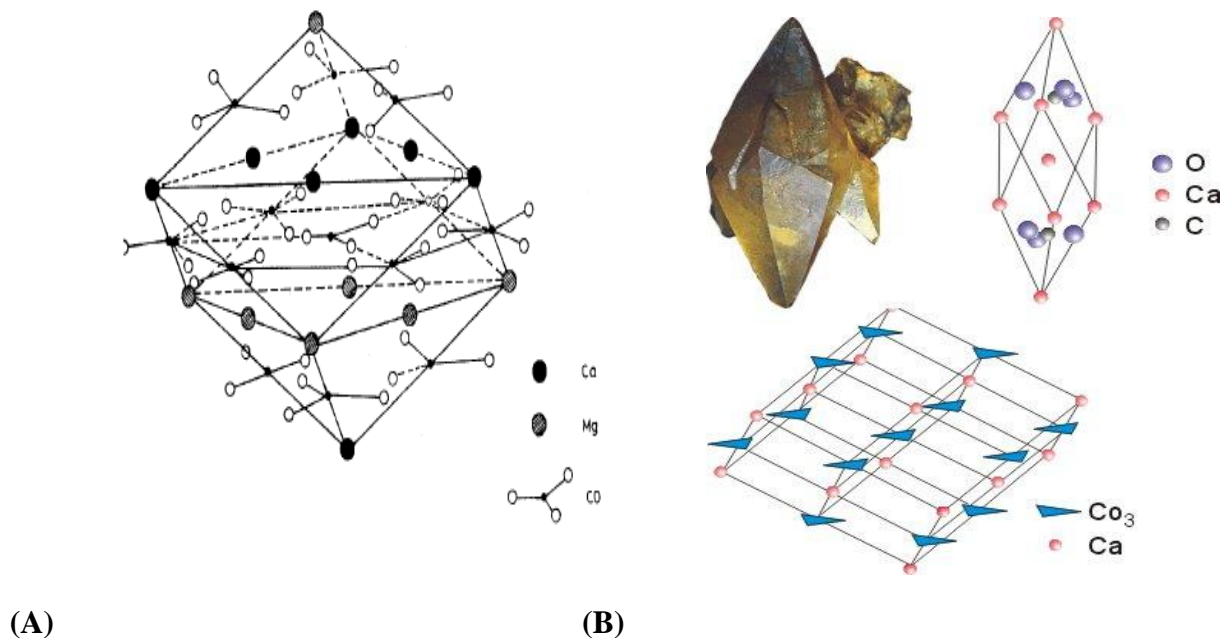


Figure I.1: Représentation de la structure cristalline de la dolomite (A) et la calcite (B)

La calcite est un minéral de formule CaCO₃, sa maille cristalline élémentaire, appartient au système trigonal et son groupe d'espace $R\bar{3}c$. Les paramètres cristallographiques de la calcite sont :

$$a = b = 4,95 \text{ \AA}, c = 17,35 \text{ \AA} \quad . \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ.$$

I.1.2.2. Formes cristallines de la dolomite

La structure de la dolomite est celle de la **calcite**, mais avec la moitié des calciums (Ca) remplacés de façon ordonnée par des magnésiums (Mg). Cet ordonnément cationique réduit le groupe d'espace de R-3c à R-3. Ainsi, les diamètres des atomes de calcium et de magnésium sont différents de 33 %, environ, ce qui oblige le cristal à être très ordonné (Figure I.1.A). On peut considérer la dolomite comme un cristal ionique formé du cation Ca^{2+} , du cation Mg^{2+} et de l'anion CO_3^{2-} , étant donné que la distance Ca-O (2,36 Å) est supérieure à la distance Mg-O et proche de la somme des rayons ioniques. Le lien O-O (2,22 Å) par contre est nettement plus petit que 2 rayons ioniques de l'oxygène: ceci implique évidemment une liaison partiellement covalente. Ceci étant, on peut se représenter la dolomite comme une interstratification de couches de Ca^{2+} , Mg^{2+} et de CO_3^{2-} perpendiculairement à l'axe ternaire. Cet axe de symétrie impose au groupement CO_3^{2-} une disposition en triangle équilatéral. Le centre de symétrie impose quant à lui un changement d'orientation de ces triangles de part et d'autre des couches de Ca^{2+} et Mg^{2+} . Si l'on représente la dolomite par un empilement de sphères, on constate que chaque Ca^{2+} et Mg^{2+} sont en coordination octaédrique avec six oxygènes. Chaque Ca^{2+} et Mg^{2+} sont ainsi liés à six groupements CO_3^{2-} différents. Autrement dit, un cation Ca^{2+} et un cation Mg^{2+} ne sont jamais liés à deux oxygènes du même groupement anionique (Figure I.2) [2]. La dolomite est un minéral de formule $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sa maille cristalline élémentaire appartient au système trigonal à réseau rhomboédrique et son groupe d'espace $\bar{R}3$.

Les paramètres cristallographiques de la dolomite sont :

$$a = b = 4,8016 \text{ \AA}; \quad c = 16,015 \text{ \AA}; \quad \alpha = \beta = 90^\circ; \quad \gamma = 120^\circ$$

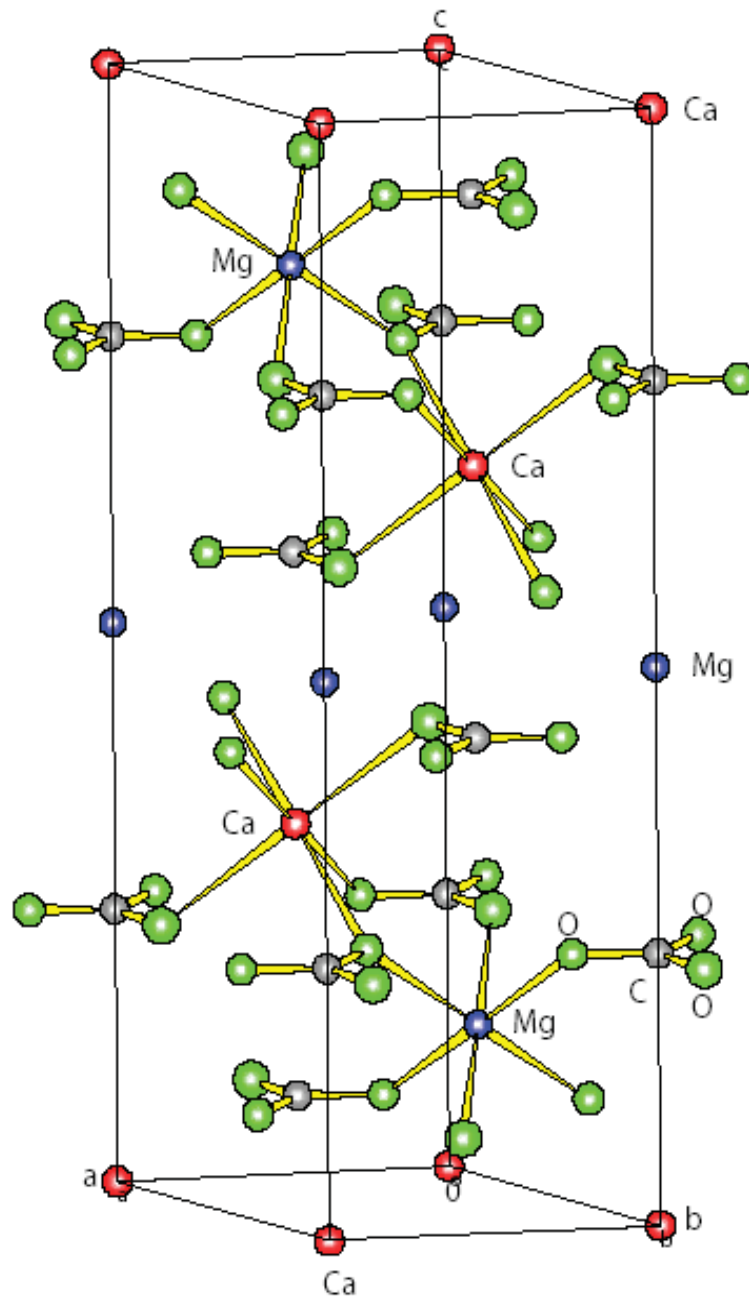


Figure I.2: Projection de la structure de la dolomite contenant des couches alternant des octaèdres Mg^{2+} et Ca^{2+} entre les couches de CO_3^{2-} presque planaire, quelques octaèdres de cation sont représentés sur la figure.

I.1.3. Propriétés physicochimiques

I.1.3.1. Propriétés physique

État physique	: poudre blanche
Odeur	: sans
Point de fusion	: décomposition à 750 °C
Dureté	: 3,5 à 4,0 à l'échelle Mohs
Masse volumique	: de 2,7 à 2,8 g/cm ³
Inflammabilité	: non inflammable
Explosivité	: non explosive
Oxydation	: non oxydable
Densité	: 2,85 à 2,95
Solubilité	: soluble dans les acides, insoluble dans l'eau
Mobilité	: solide non volatile
Dégradabilité	: fortement non biodégradable et persistant
Accumulation	: ni bioaccumulation, ni bioamplification
Écotoxicité	: toxicité aquatique négligeable, aucune toxicité pour la terre, les plantes et les animaux
Stabilité et réactivité	: la dolomie dégage du dioxyde de carbone à haute température (750 °C) et au contact d'acide.
Classification toxicologique	: la dolomie n'est pas classée comme produit dangereux selon les lois européennes.
Exposition professionnelle	: à la poussière inhalable de carbonate de calcium 10 mg/m ³ par 8 heures, à la poussière respirable de carbonate de calcium 5 mg/m ³ par 8 heures.
Composition	: principalement de la dolomite, peut contenir de la calcite, du quartz et de l'argile, présence possible de débris fossiles.
Classification	: la dolomite est de classe A ⁺⁺ B ⁺⁺ (CO ₃) ₂
Porosité	: le remplacement de carbonate de calcium par le magnésium conduit à une certaine porosité, en raison de son faible volume molaire [3].

I.1.4. Domaines d'application

A l'échelle industrielle, la dolomie est utilisée dans différents secteurs :

Les secteurs industriels dont le procédé de fabrication utilise de la dolomie sont :

La verrerie, peinture, fibre de verre, plasturgie, électrométallurgie, traitements des eaux et des boues.

L'utilisation de la dolomie dans le domaine agricole permet de corriger l'acidité du sol (relèvement du pH), d'améliorer sa structure, de restituer la fertilité biologique et de favoriser l'assimilation des éléments extérieurs apportés à la plante. Le pouvoir neutralisant de MgO est 1,4 fois plus grand que celui de CaO.

Le secteur de l'alimentation animale qui utilise le carbonate, dans la fabrication des aliments pour la volaille, les poules pondeuses, les veaux, permet aussi un apport naturel en calcium.

Le génie-civil et la construction sont des utilisateurs de ce matériau pour la construction des assises de chaussées, pour la fabrication des bétons et des agrégats de maçonnerie, pour les enrochements et les ouvrages d'art...

La dolomie est aussi utilisée comme fondant sidérurgique, environ 1,5 % de MgO dans les agglomérés pour haut fourneaux, soit 20 à 25 Kg de dolomie par tonne d'acier. Elle est également employée comme abrasif doux pour polissage des métaux, dans les biscuits de faïences, et émaux pour l'industrie céramique.

Le calcium et le magnésium ont une action combinée de régulation, dans la transmission de l'influx nerveux. Les besoins de l'organisme en minéraux augmentent sous l'effet de stress, la dolomie permet de compenser les carences de l'alimentation moderne, dues à l'appauvrissement des sols et au traitement des aliments. Elle constitue ainsi un complément nutritionnel anti- stress.

Une des plus riches sources naturelles, de magnésium et de calcium, est le gluconate de zinc : chaque comprimé contient: 100 mg de Ca, 60 mg de Mg et 3 mg de Zn [4].

Les réfractaires de dolomie liée avec du goudron sont chauffés séparément, mélangés et pressés à des températures supérieures à 150 °C, sous de hautes pressions. Les traitements successifs comprennent un processus éventuel de trempe (300-400 °C), pour éliminer les composants volatils du goudron et augmenter la résistance mécanique ou, parfois, une imprégnation du réfractaire sous vide avec du goudron chaud pour en augmenter la résistance à l'hydratation [2].

I.2. COLORANTS

I.2.1. Généralités

Les origines de la teinture remontent à l'antiquité égyptienne. A cette époque, les Egyptiens teignaient leurs tissus en rouge ou en bleu en utilisant les matières naturelles. Cela indique l'importance de la couleur dans toutes les époques de l'histoire.

La découverte du premier colorant artificiel a vu la lumière grâce à M. William Henry Perkin de nationalité Britannique en 1856, les essais de production de la quinine à partir de l'aniline ont donné par hasard "la mauvéine", un colorant violet, ce qui a marqué la naissance d'une nouvelle branche dite: "la chimie organique", en suite cette branche a évolué dans des divers domaines tel que l'industrie pharmaceutique, agrochimique et d'autres [5].

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés, indépendantes l'une de l'autre, qui sont la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.

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

Les première 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 [6].

De tout temps, l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art de la décoration et de l'artisanat. Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans le quel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant [7]. Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique [8].

I.2.2. Nature des colorants

Il existe deux grandes familles de colorants, les colorants naturels extraits de matières minérales ou organiques et ceux de la synthèse chimique.

I.2.2.1. Colorants naturels

Les égyptiens réalisent des teintures avec les sources naturelles que le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge). Dès lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origines végétales, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origines animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme le pourpre [7,9].

I.2.2.2. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques ont progressivement supplantés les colorants naturels. La Mauvéine, le premier colorant de synthèse a été découverte, par hasard, par le chimiste Britannique W. H. Perkin en 1856 [7], obtenue à partir de l'aniline tirée du goudron de houille par action de l'acide sulfurique en présence de bichromate de potassium, elle teint la soie en violet.

I.2.3. Couleur et structure chimique des colorants

La couleur est essentiellement fonction de la structure des colorants, elle est liée au phénomène d'absorption du rayonnement de la lumière. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée, par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes non saturés appelés « chromophores ». D'autres groupes d'atomes du chromogène intensifient ou changent la couleur due au chromophore dit « auxochromes » [10,11].

I.2.3.1. Groupes chromophores

La coloration d'une molécule due à la présence de groupements fonctionnels insaturés dits groupements chromophores qui absorbent la lumière [11]. Un seul chromophore est insuffisant pour faire apparaître la coloration, il absorbe dans l'UV, mais doit être conjugué avec d'autres groupements chromophores pour que la molécule soit colorée. Cette accumulation de chromophores conjugués facilite les transitions et déplace le maximum d'absorption des faibles longueurs d'ondes vers les longueurs d'ondes plus fortes, c'est-à-dire vers le domaine du spectre visible. Les principaux groupes de chromophores sont donnés dans le tableau. I.1.

Tableau I.1: Principaux groupes de chromophore

Azo	-N=N-
Azométhine	-CH=NH
Azométhine N substitué	-CH=N-
Carbonyle	>C=O
Ethylénique	>C=C<
Methine	-CH=
Nitro	-NO ₂
Nitroso	-N=O
Thiocarbonyle	>C=S

I.2.3.2. Groupes auxochromes

Pour fixer les atomes chromophores sur le substrat les auxochromes peuvent par exemple utiliser leur forme polaire, c'est-à-dire d'ion. En effet, ils utilisent leur électronégativité pour créer des liaisons ioniques qui fixent le colorant sur le substrat. Souvent les groupes auxochromes sont composés d'un noyau quinoïde, un cycle de 6 atomes de carbone reliés entre eux par 4 liaisons simples et 2 liaisons doubles [12].

La deuxième propriété importante des groupes auxochromes est d'amplifier, de développer et d'intensifier la couleur du composé envisagé, c'est-à-dire d'élargir les bandes d'absorption. Ils renforcent les effets de groupements chromophores dans le sens de la coloration, on parle d'un approfondissement de la nuance « effet bathochromes » et dans le sens inverse ; on parle d'un éclaircissement de la nuance « effet hypsochromes ». Ce sont en général des groupements donneurs d'électrons qui interfèrent avec un système conjugué [13]. Dans le cas par exemple d'un noyau aromatique porteur du chromophore C attracteur, la délocalisation peut souvent ne pas être suffisante pour entraîner la coloration, il faut alors la présence d'un auxochrome A dont l'apport électronique au noyau aromatique favorisera l'apparition de la couleur. La molécule colorée peut schématiquement se présenter comme comportant :

- Un groupement attracteur (-M) : chromophore ;
- Un système aromatique : noyau benzénique ;
- Un groupement donneur (+M) : auxochrome (en général -OH et -N=).

Les principaux groupements auxochromes sont regroupés dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Principaux groupes d'auxochromes

Amine Tertiaire	-NR ₂
Amine secondaire	-NRH
Amine primaire	-NH ₂
Hydroxyl	-OH
Méthoxy	-OCH ₃
Bromo	-Br
Chloro	-Cl
Iodo	-I

Une molécule colorée n'est colorante que si elle est soluble, ce qui requiert la présence d'un groupement salifiable acide ou basique. Celui-ci peut être soit le groupement auxochrome (-OH ou -N= par exemple), soit un groupement sans caractère auxochrome, fixé sur la molécule colorée (-COOH ou -SO₃H). Il n'intervient pas dans la coloration du composé mais le solubilise.

I.2.4. Solubilité des colorants

La solubilité des colorants intervient directement sur le mécanisme fonctionnel, chaque colorant à sa propre solubilité qui est liée à sa structure chimique et à son type.

- ✓ Les colorants acides ont des groupements hydrophiles : -SO₃⁻ -OH ;
- ✓ Les colorants réactifs ont des groupements : -COO⁻, -SO₃⁻, -OH ;
- ✓ Les colorants neutres ont des groupements : -SO₂NH₂, -OH.

Ces colorants ont une solubilité élevée, leur liaisons azoïques sont réduites et forment des composés aromatiques à faible poids moléculaire sensibles à une oxydation biologique aérobie [13] : leurs groupements triarylméthane peuvent être réduits ou oxydés. Les colorants directs ont des groupements -COOH, -SO₃⁻, -OH et une excellente solubilité. Leurs molécules diffusent en solution et ont tendance à s'agréger par liaison hydrogène de -COO⁻, -SO₃H, -OH.

I.2.5. Classification des colorants

Les colorants cationiques sont une famille complexe faite généralement de structures azoïques, hétérocyclique et anthraquinonique et sont dissociés en anions et cations en solutions. Généralement, les colorants sont classés selon leur structure chimique, leurs méthodes et domaine d'usage et selon leur chromogène comme le montre le tableau I.3.

Tableau I.3: Classification des colorants

	Subclasse	Caractéristiques
En rapport avec la structure chimique	Ex : azo, anthraquinone, triphenylméthane, indigo	La classification du colorant par sa structure chimique dans un groupe spécifique est déterminée par le groupement chromophore
En rapport avec la méthode et domaine d'usage	Ex : directe, acide, basique, réactifs, réductifs, sulfuriques, chromique, complexe-métal, dispersifs, pigments.....	Les colorants utilisés dans le même procédé technologique de teinture et avec la même solidité sont classés dans le même groupe
En rapport avec le chromogène	Ex : absorption, fluorescente et les colorants avec transfert d'énergie....	Cette classification est basée sur le type d'excitations électroniques, qui prend place au cours de l'absorption de la lumière.
Donneur-accepteur	Ex : 1-aminoanthraquinone, p-nitroaniline.....	Ces chromogènes contiennent des donneurs d'électrons (doublet libre), qui directement se lie au système conjugué p électrons

I.2.6. Constitution chimique des colorants

I.2.6.1. Colorants azoïques

Ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse. Ils sont caractérisés par la présence du groupe $-N=N-$ [7-9], et leur couleur est liée aux chromophores associés à cette liaison. Suivant le nombre de chromophores azo rencontré dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et les polyazoïques.

Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques et réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comportent plus de 1000 produits commercialisés et représentent 50 environ de la production mondiale des colorants.

I.2.7. 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 :

- Textiles : 60% ;
- Papiers : 10% ;
- Matières plastiques et élastomères : 10% ;
- Cuirs et fourrures : 3%.

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

I.2.8. Les colorants en rapport avec l'industrie et l'environnement

De nos jours, l'industrie textile utilise 10000 colorants et pigments différents. La production annuelle mondiale dépasse $7 \cdot 10^5$ tonnes [7]. La plupart des colorants (50%) sont azoïques et certains d'entre eux sont reconnus dangereux pour la santé publique [8].

Un problème crucial lié à l'environnement est l'élimination de la couleur à partir des bains de colorants textiles [10]. La présence des colorants dans l'eau, même à basse concentration est très visible et indésirable [14,15]. La couleur est le premier paramètre contaminant que l'on observe, ce qui pousse certains pays à établir une réglementation environnementale accordant la priorité à la décoloration [16]. Certains colorants sont difficiles à dégrader à cause de leur structure complexe et leurs propriétés xéno biotiques.

La présence de colorants dans l'eau réduit la pénétration de la lumière, ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse. Les colorants peuvent être problématiques s'ils sont dégradés anaérobiquement dans le sédiment, engendrant la formation d'amines toxiques. Les niveaux létaux peuvent être atteints, affectant ainsi les systèmes aquatiques et la faune et flore qui y sont associées [17]. Les eaux résiduaires textiles sont caractérisées par une demande biologique en oxygène (DBO) et une demande chimique en oxygène (DCO) élevées, des matières en suspension (MES), une intense couleur due souvent à l'utilisation importante des colorants synthétiques [11]. Un rejet direct de ces effluents dans l'environnement peut causer la formation des produits toxiques cancérogène [18]. La structure complexe aromatique des colorants les rend résistants à l'élimination par les populations microbiennes typiques et toxiques aux microorganismes prévus pour le traitement au niveau de l'usine [19].

I.2.9. Réactive Black 5 (RB5)

Le réactive RB5 est de type diazoïque ; c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène sa formule est représentée ci-dessous.

Synonymes : Remazol Black 5, Remazol Black B ; Diumir Black B, Cavalite Black B.

Tableau I.4: Propriétés chimiques du RB5

Formule brute	Masse molaire	Type	Classe
$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_6S_6$	M= 991,82 g/mol	diazoïque	acide

Ce colorant est destiné à teindre la laine et la soie ; il est utilisé comme indicateur de pH dans la gamme 7,6 - 8,9.

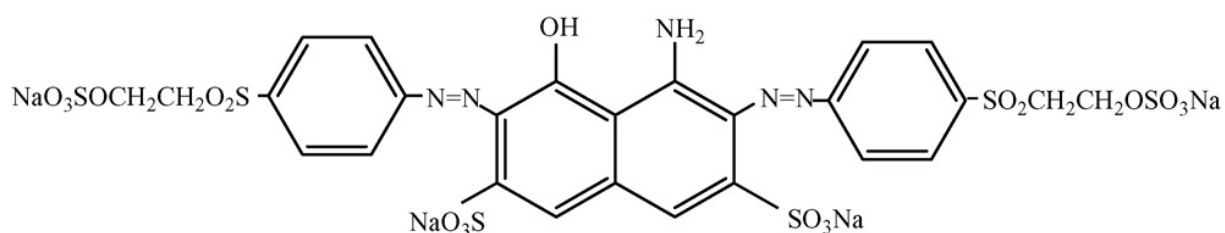


Figure I.3 : Structure chimique de RB5.

I.2.10. Rouge Congo (RC)

Le rouge Congo est une molécule diazoïque, C'est un acide benzidiazobis-1-naphtalamine-4-sulfonique, On appelle parfois Direct Red 28

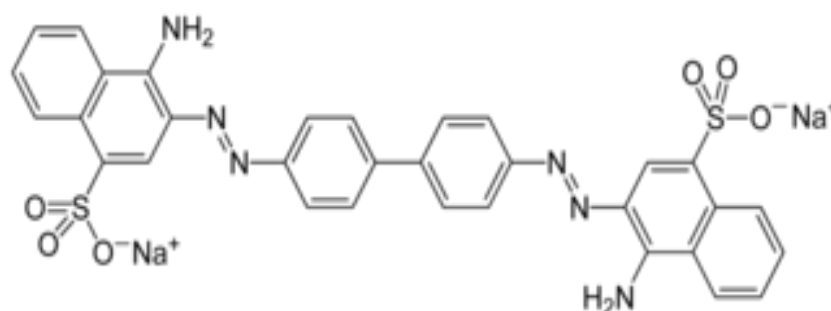


Figure I.4: Structure chimique du rouge Congo

Le rouge Congo est à la fois un colorant organique, plus trop utilisé du fait de sa toxicité, et un indicateur de pH. Les propriétés chimiques et physiques sont présentés sur les tableaux : I.5.1 et I.5.2.

Couleurs du rouge congo	<i>forme acide</i> bleu	<i>zone de virage</i> pH 3.0 à pH 5.2 violet	<i>forme basique</i> rouge
-------------------------	----------------------------	--	-------------------------------

Tableau I.5.1: Propriétés chimiques du Rouge Congo

Formule brute	Masse molaire	Type	Classe	pKa
C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	M= 696,663 g/mol	diazoïque	Acide	environ 4

Tableau I.5.2: Propriétés physiques du Rouge Congo

Apparence	Température de fusion	solubilité	Pression d'ébullition
Solide poudreux, rouge foncé à odeur caractéristique	Superieur à 360 °C	Solubilité à 25 g·l ⁻¹ dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool	760 mmHg

I.2.11. Actions curatives: Traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau 2). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau I.6: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [20].

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 – 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
Soufré	60 – 70	Cellulose
De cuve	80 – 95	Cellulose
Direct	70 – 95	Cellulose
Dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles, d'après des auteurs [21,22], se divisent en trois types :

a. Méthodes Biologique:

Traitement aérobie,
Traitement anaérobie

b. Méthodes Physique:

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

c. Méthodes chimiques

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

I.2.12. Toxicité

Durant ces dernières années, la pollution des eaux a pris un saut considérable et devenue une vraie menace pour la vie humaine. Parmi les différents types de pollution, les eaux résiduaires contenant des colorants sont la source principale de pollution de l'eau. Environ 40.000 à 50.000 tonnes de colorants sont déversées, annuellement, sans interruption dans les systèmes aquatiques [23].

Il y a environ 3000 types de colorants dans le marché mondial. Des études ont montré que les colorants cationiques, généralement connus sous le nom de colorants basiques, sont largement employés et sont plus toxiques que les colorants anioniques [24]. Les valeurs tinctoriales sont très élevés (moins de 1,0 mg/l) [25]. Ce type de colorant est très toxique vis-à-vis des cellules des mammifères [26,27]. Ils peuvent facilement agir l'un sur l'autre avec les surfaces négativement chargées des membranes cellulaires, et peuvent se concentrer dans le cytoplasme [28]. Ce groupe de colorants inclue un large éventail de différentes structures chimiques, principalement basé sur les groupes aromatiques substitués. En raison de leur structure chimique complexe, ces derniers persistent dans l'environnement à cause de leur

non-biodégradabilité [29-30], ils résistent fortement aux traitements chimiques et physiques [31]. Les effluents fortement colorés peuvent déranger la vie aquatique en diminuant la pénétration de lumière du soleil [32,33]. et en empoisonnant la vie des organismes [34-36]. La plupart de ces colorants contiennent des anneaux aromatiques qui les rendent muta-géniques et cancérogènes [37].

Par ailleurs, l'exposition à ce groupe de colorants peut causer la dermatite, l'irritation de la peau et des yeux et les mutations allergiques [26, 27,38].

Dose létale chez l'homme : concentration létale 40.

Souris	(Orale)	:	96	mg/kg.
Lapin	(Orale)	:	150	mg/kg.
Rat (Orale): 420 mg/kg.				

I.3. ADSORPTION-COADSORPTION

I.3.1. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [39]. C'est donc un phénomène de surface. Ce phénomène est dû à des forces de van der Waals et des liaisons hydrogène entre les atomes ou les groupements d'atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant en contact du solide.

L'adsorption physique est rapide et ne met en jeu aucune activation. En revanche, la chimisorption est, en général, lente et nécessite une énergie d'activation dans plusieurs cas. La physisorption se manifeste à des températures n'excédant pas trop le point d'ébullition de l'adsorbat, tandis que la chimisorption peut s'exercer à des températures plus élevées [40].

I.3. 2. Coadsorption (adsorption compétitive)

Lorsque plusieurs composés chimiques (polluants) sont présents lors du processus d'adsorption, des interférences et des phénomènes de compétition sur les sites d'adsorption se produisent et conduisent à des formulations mathématiques complexes des équilibres.

Dans l'application de l'adsorption pour la purification des eaux usagées, la solution sera normalement un mélange de beaucoup de composés plutôt que simple. Les interactions de ces composés peuvent mutuellement augmenter ou diminuer la capacité d'adsorption.

Plusieurs isothermes ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption et l'adsorption compétitive de tels systèmes.

Les modèles existants sont basés pour la plupart sur les paramètres des équations des isothermes relatives aux solutés adsorbés à l'état pur avec des ajustements adéquats qui tiennent compte de la compétition.

Généralement un mélange de différents adsorbats peut exhiber trois types de comportement possibles :

- Synergisme : Action coordonnée de plusieurs organes dans l'accomplissement d'une fonction.
- Antagonisme: Lutte, opposition.
- Non-interaction

Quand plusieurs composants sont présents, des phénomènes de concurrence pour les sites d'adsorption se produisent et mènent à une formulation mathématique plus complexe de l'équilibre. Les différentes constantes d'adsorption peuvent ne pas définir exactement le comportement à plusieurs éléments d'adsorption des mélanges de colorants.

Les facteurs qui influencent sur l'adsorption, et la préférence d'un adsorbant pour différent adsorbat sont liés aux caractéristiques des sites d'adsorption par exemple les groupements fonctionnels, la structure et les propriétés de la surface, ainsi que les caractéristiques des adsorbats comme la concentration, la taille ionique, la structure moléculaire, le poids moléculaire, la nature ionique ou le potentiel standards de réduction..., ainsi que la chimie des solutions par exemple le pH, concentration [41].

I.3.3. Facteurs Influençant l'équilibre d'adsorption

L'adsorption d'un soluté sur un solide est fortement liée à la nature du soluté (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation, solubilité). La solubilité joue un rôle important, puisque plus elle est forte plus l'adsorption est faible. La taille de la molécule (ou la masse molaire) est également à prendre en compte, puisque l'encombrement de la molécule peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les plus petits pores. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile [42,43].

I.3.4. Caractéristiques physico-chimiques de la solution

De très nombreux auteurs ont noté la diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmente [44-45]. L'augmentation de la température conduit, en effet, d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les

étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption. Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable.

I.3.5. Présence de co-adsorbats

Deux solutés en présence peuvent s'adsorber avec une cinétique propre à chacun soit sur des sites communs aux deux solutés (sites non spécifiques) ou encore sur des sites spécifiques à chacun d'eux, voire selon un mode mixte avec une pondération variable.

Généralement, l'adsorption du composé le plus adsorbable est favorisée, toutefois la présence de coadsorbats organiques peut modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes [46]:

- la compétition directe au niveau des sites de l'adsorbant,
- le blocage physique qui empêche le composé cible de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure.

I.3.6. Isothermes d'adsorption

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption » dont l'allure est illustrée sur la figure I.5.

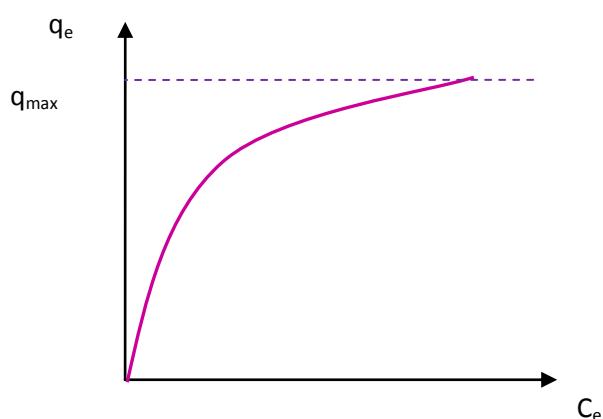


Figure I.5: Allure générale d'une isotherme d'adsorption.

La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre.

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

I.3.6.1. Adsorption en milieu aqueux

Le phénomène d'adsorption en milieu aqueux peut être étudié en différents régimes ; les plus importants sont :

- Régime statique (batch équilibration): qui repose sur l'agitation de l'adsorbant dans la solution contenant le polluant jusqu'à atteindre l'équilibre, ensuite une centrifugation de cette suspension.
- Régime dynamique (flow équilibration): dans ce cas, on mesure après passage de liquide à travers une colonne contenant l'adsorbant, la quantité adsorbée ou bien la quantité éluée avec le solvant.

Dans tous les cas, la quantité du produit adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre, ou autrement dit, la capacité d'adsorption peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (I.1)$$

m : masse du solide (g)

C_i : concentration initiale du soluté (mg/L)

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

V : volume de la solution (L).

Généralement, on observe l'un des quatre grands types d'isothermes C, L, H et S (figure I.6.a) suivant la classification de Giles.

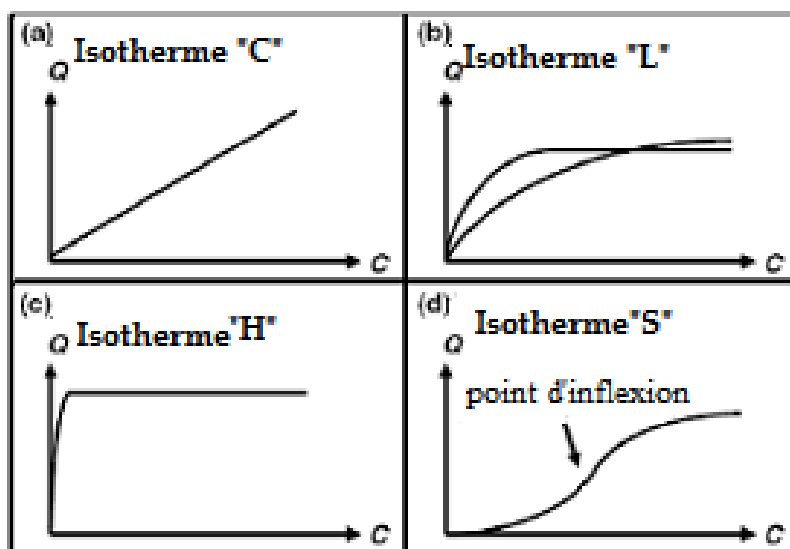


Figure I.6.a : Les quatre types d'isothermes (d'après Giles et al)

Plusieurs auteurs, dont Giles et al, ont proposé une classification, des isothermes de sorption, basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Figure I.6.a) :

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption décomposés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

- La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.
- La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau.

L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

I.3.6.2. Adsorption en phase gazeuse

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée par unité de masse du solide q_e (mg/g) en fonction de la pression relative à l'équilibre.

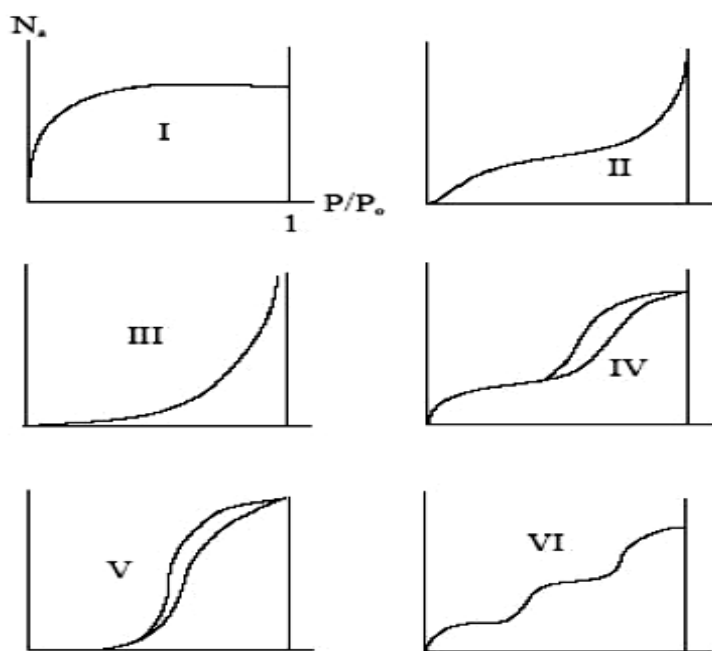


Figure I.6.b: Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.

Elle peut avoir différentes allures selon la classification de l'UPAC (figure I.6.b).

- Isotherme de type I: correspond aux matériaux microporeux (pore < 2 nm). Elle caractérise une adsorption élevée à basse pression.
- Isotherme de type II: elle est caractéristique d'une adsorption très progressive sur des solides non poreux ou macroporeux. L'isotherme est généralement réversible. Elle a une forme concave par rapport à l'axe des abscisses, suivie d'une droite à faible pente et change de courbure pour les grandes valeurs de P/P0. Cette forme indique une adsorption monocouche puis multicouche sur une surface ouverte.
- Isotherme de type III: Elle est réversible et convexe par rapport à l'axe des abscisses sur tout le domaine de pressions relatives. Cette isotherme est caractéristique d'interactions adsorbant-adsorbat très faibles.
- Isotherme de type IV: Elle est caractéristique d'une adsorption dans les matériaux mésoporeux. Elle a la même allure que l'isotherme de type II mais, pour des pressions plus élevées, une augmentation rapide de la quantité adsorbée liée à la condensation capillaire dans les mésopores est observée.
- Isotherme de type V: Elle possède au début la même forme que les isothermes de type III (très faibles interactions adsorbant-adsorbat). Elle possède en une branche d'hystérésis à la désorption liée à la présence de mésopores.
- Isotherme de type VI: Elle est caractérisée par la présence de marches qui traduisent un processus d'adsorption par couche.

I.3.7. Détermination expérimentale de la chaleur d'adsorption

La constante de Langmuir peut être exprimée d'après Do [47] par l'expression suivante :

$$K = K_{\infty} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.2)$$

Où Q représente la chaleur d'adsorption, k_{∞} la constante de Langmuir à la température absolue, la chaleur d'adsorption Q peut être déterminée à partir de la pente de la courbe $\ln K$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$. C'est une indication du degré d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Si le système étudié suit bien l'isotherme de Langmuir, l'étude de l'adsorption à différentes températures permet d'accéder à Q en multipliant la pente obtenue par R.

I.3.8. 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.

Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution (mg) par volume de solution (cm^3)

$$K_d = \left(\frac{X}{m} \right) / \left(\frac{Y}{V} \right) \quad (\text{I.3})$$

Soit :

x et y sont respectivement les quantités (mg) adsorbée par le solide et restante dans la solution.

m: la masse de l'adsorbant utilisé (g).

v: le volume de la solution de colorant (cm^3).

Si on appelle C_i (mg/l) la concentration initiale de colorant et C_e (mg/l) la concentration à l'équilibre, K_d peut s'écrire sous la forme :

$$K_d = \left[\frac{(C_i - C_e)}{C_e} \right] * \left(\frac{V}{m} \right) \quad (\text{I.4})$$

La relation thermodynamique $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$: associée à la relation de Vant'Hoff : $\Delta G^0 = -RT \ln K_d$, nous permet d'aboutir à l'équation :

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{RT} \right) \quad (\text{I.5})$$

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS^0 et ΔH^0 . La détermination de la pente des droites conduit à la valeur de ΔG^0 . L'évolution des paramètres cités ci-dessus nous renseigne sur la nature du processus d'adsorption exothermique ou endothermique.

I.3.9. Cinétique d'adsorption [49]

L'ensemble de la littérature sur le sujet ne considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs,...), comprend cinétiquement trois étapes importantes, si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment que le système est agité :

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore « diffusion externe ».
- La diffusion dans les pores de l'adsorbat, dite « diffusion intraparticulaire ».
- La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ».

Une ou plusieurs de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

I.3.10. Applications de L'adsorption

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. On cite à titre d'exemple, le traitement des eaux potables, la décoloration des liquides et des huiles, purification de divers produits pétroliers, traitement des eaux contaminées [49,50], élimination des métaux lourds [51] , ions métalliques [52,53], et plus récemment dans les études des procédés de séparation de gaz en employant des minerais d'argile [54] . Les applications industrielles utilisent, en général, uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi régénérer l'adsorbant.

I.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

I.4.1. Diffractomètre à poudre

Actuellement, l'appareil le plus utilisé est le diffractomètre à poudre à focalisation Bragg-Brentano. Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante. Il est constitué d'un générateur, un tube à rayons X, un goniomètre, un détecteur, et d'un ordinateur. Le schéma descriptif de l'appareil utilisé est représenté sur la figure I.7.



Figure I.7 : schéma représentatif d'un Diffractomètre de poudre (PW 3710)

La figure I.7 décrit un montage simple relatif aux phénomènes de réflexion ; montage appelé également de Bragg-Brentano [55].

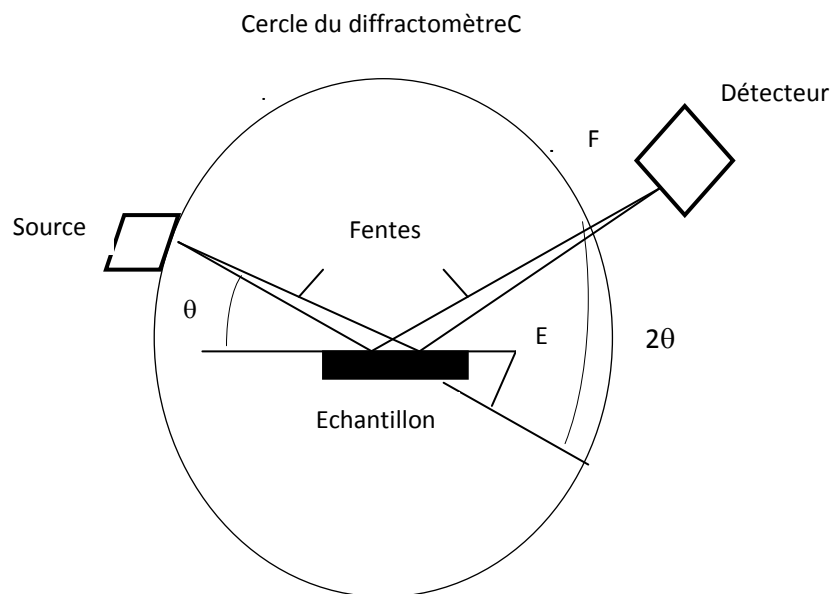


Figure I.8 : Principe du diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano.

Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre (C) et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre (F) du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double, 2ω . Pour un angle d'incidence nulle, S, F et C sont alignés. On réalise alors un balayage (θ , 2θ).

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ, I) et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle θ en distance interréticulaire:

$$d = n \lambda / 2 \sin \theta \quad (\text{loi de Bragg}) \quad (\text{I.6})$$

Cependant, on registre dans le plan du spectromètre toutes les réflexions sélectives correspondant à des nœuds du réseau réciproque contenus dans la sphère centrée à l'origine O du réseau et de rayon $2/\lambda$, c'est-à-dire correspondant à des équidistances entre plans de l'espace direct supérieures à $2/\lambda$. La sphère de centre O et de rayon $2/\lambda$ est appelée sphère de résolution.

I.4.2. Spectroscopie Infrarouge [56-59]

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. On distingue trois domaines infrarouge:

- Le proche infrarouge : $15000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
- Le moyen infrarouge : $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$
- L'infrarouge lointain : $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types. Ces vibrations impliquent une variation du moment dipolaire de la molécule et créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire. Les fréquences d'absorption correspondent aux fréquences des vibrations moléculaires.

Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Pour un groupement chimique donné, les vibrations sont classées en vibrations d'élongation, notées « γ », et de déformation notées « δ ». Elles correspondent, respectivement, à des vibrations de longueur et des angles de liaisons.

Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectroscopie infrarouge peut être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. Elle est applicable aux solides, cristallisés comme amorphes, aux liquides et aux gaz.

- Dispositif utilisé

L'appareil utilisé est constitué principalement d'une source émettant un faisceau infrarouge, un interféromètre de Michelson (permettant de moduler les longueurs d'onde du faisceau) et d'un détecteur (Figure I.9.).

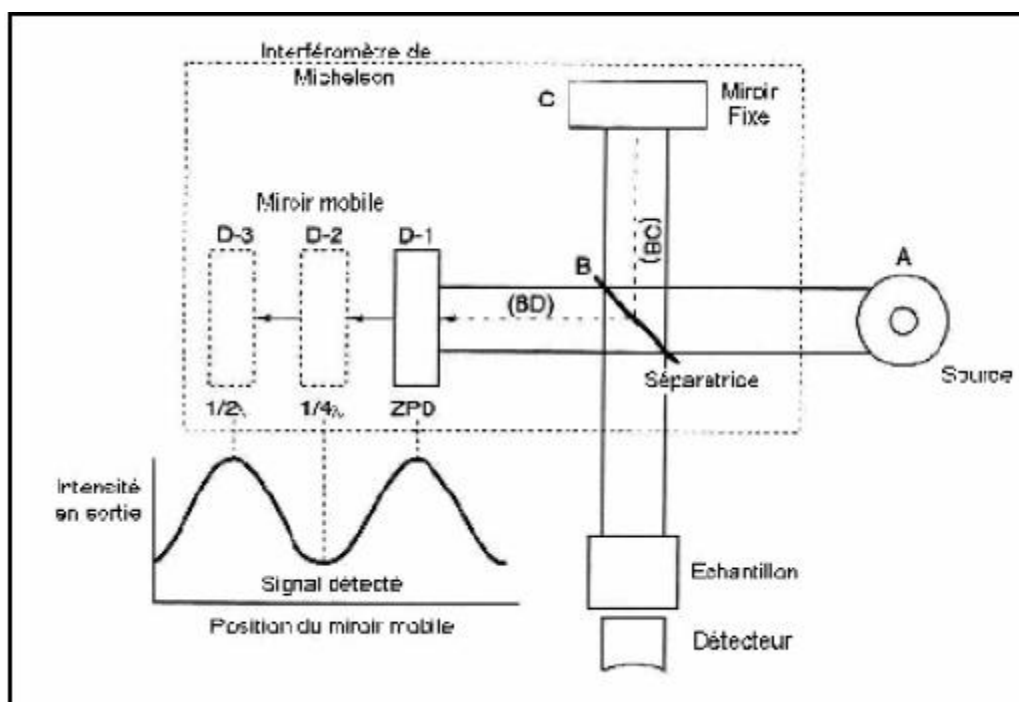


Figure I.9: Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le principe consiste à envoyer un rayonnement infrarouge sur l'échantillon, qui va en absorber une partie. Ceci va entraîner une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi pour les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe. Les résultats sont présents sous forme d'un spectre infrarouge. Le domaine infrarouge étudié situé en nombre d'onde entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , est le domaine de vibration des molécules. Les bandes du spectre obtenu correspondent aux différents modes vibrationnels des groupements chimiques (élongations et déformations). Le spectre permet de déduire le type de groupement chimique (longueur d'onde) et leur concentration qui est liée à l'intensité de l'absorption. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en oeuvre, tout se fait sous pression atmosphérique. L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un Nexus NICOLET, de type ATR multi-réflexions, associé au logiciel EZ OMNIC.

I.4.3. Diffraction laser

La granulométrie a pour objet la détermination de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses, ainsi que la fréquence statistique des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié. La technique de la granulométrie laser utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Cette technique date des années 70; elle permet de déterminer le diamètre de particules en suspension comprises entre 40 nm et 2 mm en une seule analyse, grâce à la technique du PIDS. Il est également possible de réaliser des mesures en voie sèche (dispersion des particules sous air comprimé). Cette méthode donne accès au diamètre de la sphère ayant le même volume que la particule.

Une granulométrie laser est typiquement constituée de cinq sous-ensembles (Fig. I.10.) :

- un système de dispersion de la poudre
- un système de mise en circulation de la poudre
- un ensemble électronique d'amplification des signaux de mesure
- un banc optique
- un micro-ordinateur

L'unité optique de la granulométrie enregistre l'image de la diffusion (diffraction, réflexion, réfraction) d'un rayonnement monochromatique, par une suspension de particules. Des images de diffusion sont calculées à partir d'un modèle de diffusion, en fonction de distributions granulométriques théoriques. Les images calculées et celles mesurées sont ajustées par la méthode des moindres carrés. Les logiciels commerciaux pour granulométrie intègrent généralement deux modèles mathématiques:

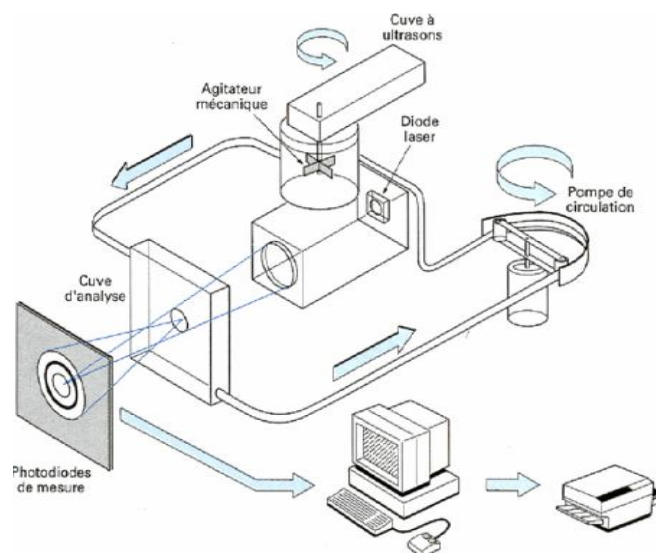


Figure I.10: Schéma de montage des équipements pour la mesure

- Le premier modèle repose sur la théorie de Fraunhofer qui intervient quand :
 - Les particules sont sphériques, non poreuses et opaques;
 - Le diamètre des particules est supérieur à la longueur d'onde du faisceau incident;
 - Toutes les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille.

- Le deuxième modèle prend en considération l'ensemble des phénomènes optiques liés à la diffusion des particules (diffraction, réfraction, réflexion). Basé sur la théorie de la diffusion de Mie, il est valable dès lors que le diamètre des particules est très inférieur à la longueur d'onde.

La distribution granulométrique des solides dolomitiques a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser de type Beckman Coulter LS 230, muni d'une cellule « PIDS » (Fig. I.11.). Ce système permet d'accéder à des granulométries comprises entre 0,04 μm et 0,4 μm . Ce dispositif permet ainsi d'observer une gamme de particules de taille allant de 0,04 μm à 2000 μm , avec une précision de 1%.



Figure I.11: Photo du granulomètre Laser Beckman Coulter LS 230.

I.4.4. Microscope Electronique à Balayage [60-64]

La détermination de la morphologie des solides dolomitiques a été réalisée en utilisant un microscope électronique à balayage de type JSM-6360.

I.4.4.1. Principe

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Ce type de microscope utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

I.4.4.2. Préparation des échantillons

L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image, dus à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone, transparente aux électrons. On distingue deux types d'échantillons :

- ◆ Un objet massif de petite taille peut être introduit dans la chambre du microscope, à condition qu'il soit conducteur.
- ◆ Un prélèvement effectué sans pollution, poli et nettoyé.

I.4.4.3. Equipement

Le microscope électronique à balayage comporte :

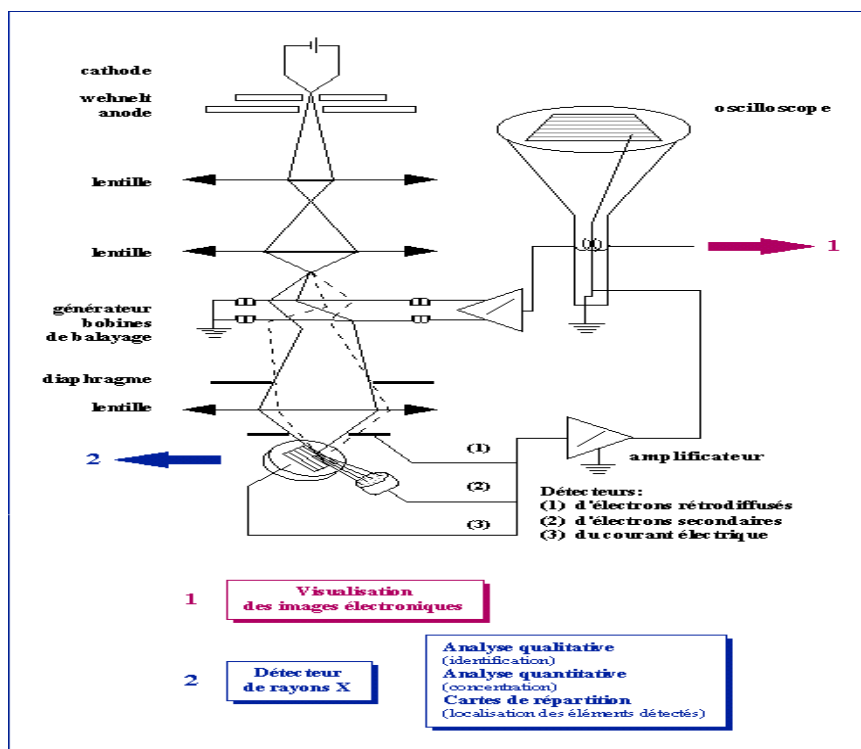


Figure I.12. Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.

a) Colonne

Une source de rayonnement : Canon à filament de tungstène ou d'hexaborure de lanthane (LaB_6); ce filament, parcouru par un courant électrique, émet spontanément des électrons qui sont accélérés par un champ électrique leur conférant une certaine énergie.

Une optique : Diaphragme et lentilles électrostatiques ou magnétiques corrigées des aberrations d'ouverture et chromatique (réduction du diamètre du faisceau et focalisation sur l'objet).

Un système de balayage : Bobines défectrices qui commandent le point d'impact des électrons sur l'échantillon.

Une platine porte-objet : permet le déplacement selon trois directions, la rotation dans son plan et l'inclinaison (variation de l'angle d'incidence).

Des détecteurs d'électrons : reliés à un écran de visualisation et à un système de prise de vues photographiques.

b) Ensemble électronique

Des dispositifs d'observation et d'enregistrement : tubes cathodiques à écran rémanent ou non, des sources de tensions continues ou variables.

Des dispositifs de commande: agrandissement, contraste, correction d'astigmatisme, vitesse et type de balayage, focalisation, ...

c) Système d'analyse et de traitement des données

- ◆ Un programme d'analyse qualitative : Identification des éléments chimiques détectés.
- ◆ Un programme d'analyse quantitative avec ou sans étalon: calcul de concentration
- ◆ Des cartes de répartition des éléments : représentation de la localisation d'éléments par des niveaux de gris ou des couleurs différentes (à chaque couleur un niveau de concentration).

d) Paramètres influant sur la résolution des images

- ◆ Tension d'accélération des électrons
- ◆ Courant de sonde : plus il est élevé, plus le diamètre du faisceau est grand

♦ Distance de travail : c'est la distance entre l'échantillon et la lentille objective. Plus la distance est courte, meilleure est la résolution. La plus grande profondeur de champ est obtenue à grande distance de travail.

I.4.5. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière.

I.4.5.1. Principe de la méthode

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme:

$$A = \log_{10} (I_0/I) \quad (I.7)$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = I / I_0 \text{ c'est-à-dire que } A = - \log T \quad (I.8)$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

Alors, pour une solution limpide contenant une seule espèce absorbante :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda l c \quad (I.9)$$

- A_λ est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ ;
- c (en mol.L⁻¹) est la concentration de l'espèce absorbante ;
- l (en cm) est la longueur du trajet optique ;
- ϵ_λ (en mol⁻¹.L.cm-1) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est additive (mais non la transmittance). Ainsi, pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances. Pour n espèces absorbantes :

$$A = \sum_{i=1}^n A_i(\varepsilon_{\lambda,i}, l = 1\text{cm}, c_i) = \varepsilon_{\lambda,1} c_1 + \varepsilon_{\lambda,2} c_2 + \dots + \varepsilon_{\lambda,n} c_n \quad (\text{I.10})$$

I.4.5.2. Domaine UV-visible de la spectrophotométrie

Une soluté coloré ou **chromophore** absorbe la lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm). On parle de spectrophoto colorimétrie ou plus simplement de **colorimétrie**. Certaines solutions absorbent dans l'**ultraviolet** (longueurs d'onde inférieures à 380 nm), on parle alors de spectrophotométrie **UV**. Les **infrarouges** ne sont pas utilisés en spectrophotométrie car ils dépendent surtout de la **température** de la solution et non de sa **concentration**, ils sont plutôt couverts par la spectroscopie en infrarouge. La spectrophotométrie est plus spécifique que la **spectroscopie** qui couvre d'autres longueurs d'ondes du **spectre électromagnétique**.

I.4.5.3. Spectrophotomètre

Un **spectrophotomètre** mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif **monochromateur** permet de générer, à partir d'une source de **lumière visible** ou **ultraviolette**, une lumière **monochromatique**, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.

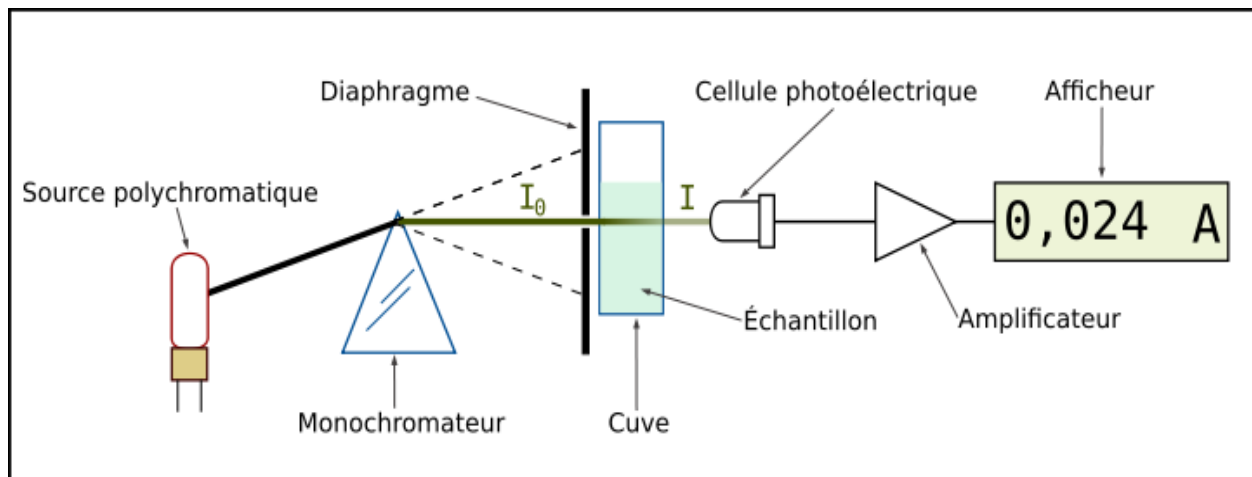


Figure I.10: Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau.

I.4.6. Analyse texturale par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)

L'adsorption d'azote a été effectuée en utilisant l'appareil de mesure volumétrique ASAP 2010 de la société Micromeritics, Norcross, GA, USA. Cet appareil est schématisé sur la figure I.11.

I.4.6.1. Définition et Principe

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser. Elles se manifestent toujours à des températures basses, quelque soit la nature chimique des corps en présence.

I.4.6.2. Réalisation d'une mesure

a) Préparation de l'échantillon

Le but est d'évacuer les molécules d'eau ou de CO₂ qui se sont déposées sur la structure poreuse de l'échantillon. Pour cela, on procède à un dégazage de l'échantillon sous

vide et à température appropriée (en prenant soin de respecter les propriétés physiques de l'échantillon), puis la masse de l'échantillon dégazé est notée afin de l'introduire dans le calcul final de la surface spécifique.

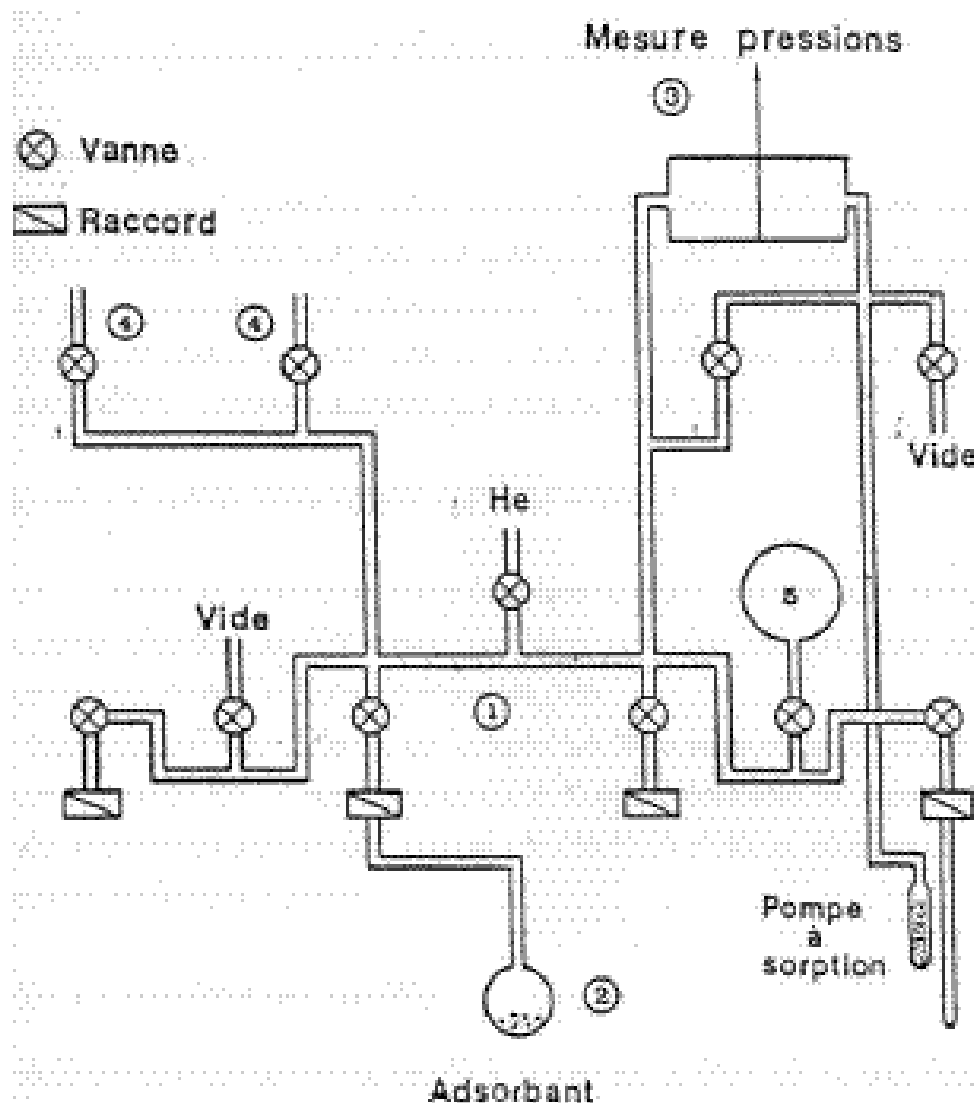


Figure I.11: Schéma de l'appareil d'adsorption 2010.

- 1) Volume d'introduction
 - 2) Cellule d'adsorption
 - 3) Manomètre différentiel
 - 4) Réserve d'adsorbat
 - 5) Volume d'adsorption supplémentaire
- b) Réfrigération

Lorsque l'échantillon est préparé, le porte-échantillon est mis en place sur le poste d'analyse et est immergé dans un bain réfrigérant, le plus souvent d'azote liquide. On détermine le *volume mort* à l'aide de l'hélium, c'est-à-dire le volume du porte-échantillon non

occupé par l'échantillon lui-même. En effet, l'adsorption de l'hélium à la surface de l'échantillon, à basse température, est considérée comme négligeable.

c) Injection de l'adsorbat

La méthode classique utilise l'azote comme adsorbat, à la température d'ébullition de l'azote liquide, sous pression atmosphérique. Elle emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre.

Concrètement, l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz dans le porte-échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre.

L'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restante à l'équilibre.

Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET correspondante; ce qui donne accès à la valeur de la surface spécifique de l'échantillon.

I.5. CONCLUSION

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations générales, nous avons présenté un certain nombre de définitions et de propriétés physicochimiques de dolomies naturelle et traitée thermiquement, afin d'approfondir nos connaissances sur la dolomie utilisée. Des considérations générales sur les colorants ont été également introduites, afin d'appliquer les solides dolomitiques à la récupération des colorants diazoïques : Réactive Black 5 (RB5) et le rouge Congo.

L'adsorption est un phénomène par lequel des molécules présentes dans un fluide (adsorbat) viennent se fixer à la surface d'un matériau (adsorbant) par l'intermédiaire d'interactions physiques ou chimiques, est connu comme une technique efficace pour l'élimination des colorants toxiques.

Quand plusieurs composants sont présents, des phénomènes de concurrence pour les sites d'adsorption se produisent et mènent à une formulation mathématique plus complexe de l'équilibre. Les différentes constantes d'adsorption peuvent ne pas définir exactement le comportement à plusieurs éléments d'adsorption des mélanges de colorants.

Une bonne partie des techniques seront mises en œuvre de caractérisation ont été passées en revue. Parmi celles-ci, figurent la diffraction des rayons X, l'infrarouge, la diffraction laser, l'analyse par microscopie électronique à balayage, et l'analyse textural par la méthode BET.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Septima, Paris, (1984).
- [2] M. Ferrario, R.M. Lyndenbell, Mc. Donald, I.R. Stru. Journal of Physics. Condensed Matter, 6 (1994)1345.
- [3] P.K. Weyl, J. Sediment.Petrol., 30 (1960) 85.
- [4] F. Lippmann, sedimentary carbonates Minerals. Springer, New York. 1973.
- [5]F. Abdelmalek, plasmas chimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation des composés toxiques, (2003).
- [6] R. Perrin, J. Pscharff, « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, (1999) 661-679.
- [7] A. F .Strickland, W.S. Perkins, Textile Chemist and Coloris, 27 (1995) 11-15.
- [8] J.T. Sapadary, L. Isebel, V. Renganathan, Environ. Sci. Technol. 28(1994) 1389-1393.
- [9] R. Perrin, J.P. Sharff, “Chimie Industrielle”, Masson Sciences, 2 ieme Edition, Dunod, Paris (1999) 661-678.
- [10] T. Robinson, b. Chandran, P. Nigam, Water. Res, (2001).
- [11] V.M. Correia, T. Sephenson, S. J. Judd, a review, Environ. Technol, 15 (1994) 917-919.
- [12] M. Miocque, C. Combet Farnoux, H. Moskowitz, “ Abrégé de Chimie Organique: Fonctions complexes Molécules d’inérêt Biologique”, ISBN:Masson, 2 ieme Edition, Paris, (1982) 2-225.
- [13] Z. Shen, W. Wang, J. Jia, J. Ye, X. Feng, A. Peng, J. Hazard. Mat. B84 (2001) 107-116.
- [14] K.R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, water Sci. Technol. 36 (1997) 189-196.
- [15] P. Nigam, G. Armour, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant, Bioresour. Technol, 72 (2000) 219-226.
- [16] C. O’Neill, F.R. Hawkes, N.D. Lourencou, H. M. Pinheiro, w. Delee, a review, J. Chem. Technol. Biotechnol 74 (1999) 1009-1018.
- [17] J.S. Nyamhongo, J. Gomes, G.M. Gûbitz, R. Zvauya, J. Read, W. Steiner, Water Res. 36 (2002) 1449-1456.
- [18] K.T. Chung, C.E. Cerniglia, Mutat Res, 77 (1992) 201-220.
- [19] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, “The Study of the effects of the Variables On H₂O₂/UV decoloration of Vinylsulphone Dye: Part II”, Dyes and Pigments, (2002).
- [20] M.M. Higarashi, W.F. Jardim, J. Catal. Today, 76 (2002) 201-207.

- [21] K. Macounova, H. Krysova, J. Ludvik, J. Jirkovsky, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 156 (2003) 273-282.
- [22] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, Appl. Catal. B: Environ. 946 (2001) 1-11.
- [23] U. Filipkowska, E. Klimiuk, S. Grabowski, E. Siedlecka, Polish J. Environ. Stud. 11 (2002) 315-323.
- [24] O.J. Hao, H. Kim, P.C. Chiang, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 30 (2000) 449-505.
- [25] G.S. Heiss, B. Gowan, E.R. Dabbs, Cloning of DNA from a Rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. 99 (1992) 221-226.
- [26] S.M. Thomas, D.G. MacPhee, Mutat. Res. 140 (1984) 165-167.
- [27] J.J. Jone, J.O. Falkinham III, Antimicrob. Agents Chemother. 47 (2003) 2323-2326.
- [28] A.R. Oseroff, D. Ohuoha, G. Ara, D. McAuliffe, J. Foley, L. Cincotta, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 88 (1986) 9729-9733.
- [29] S.T. Ong, C.K. Lee, Z. Zainal, Bioresour. Technol. 98 (2007) 2792.
- [30] G. McKay, A.G. Sweeney, Water Air Soil Pollut. 14 (1980) 3.
- [31] USEPA, 1996. Best management practices for pollution prevention in the textile industries. EPA/625/R-96/004. Cincinnati, OH: US Environmental protection Agency.
- [32] J.H. Weisburger, Mutat. Res. 506-507 (2002) 9-20.
- [33] S. Jain, V. Radha, Jayaram, Desalination 250 (2010) 921-927.
- [34] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy, Aquat. Toxicol. 66 (2004) 319.
- [35] S.J. Culp, F.A. Beland, a toxicological review, J. Am. Coll. Toxicol. 15 (1996) 219.
- [36] A.A. Attia, B.S. Girgis, N.A. Fathy, Dyes Pigm. 76 (2008) 282.
- [37] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Bioresour. Technol. 77 (2001) 247-255.
- [38] K. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Appl. Clay Sci. 20 (2002) 295-300.
- [39] R. Papin, Technique de l'ingénieur, « l'adsorption J2730, J273133 ».
- [40] M. Termoul, Préparation d'un Charbon Actif à Partir de Noyaux d'Olive Pour l'adsorption du Bleu de Méthylène, Phénol et 4-Chlorophénol. Mémoire de magistère, Université de Mostaganem (2005).
- [41] L. M. Sun, F. Meunier, Adsorption, aspect théorique. Technique de l'ingénieur, J2730, 16, Mars 2003.
- [42] W.B. Arbuckle, Environ. Sci. Technol. 15 (1981) 812- 819.
- [43] A. Yaacoubi, M. Mazet, O. Dusart, Water Res., 25 (1991) 929-937.
- [44] J.C. Crittenden, P. Luft, D.W. Hand, J.L. Oravitz, S.W. Loper, Environ. Sci. Technol, 29 (1985) 1037-1043.

- [45] A.H. Mollah, C.W. ROBINSON, *Water Res.* 30 (1996) 2901-2906.
- [46] V.P. Delhumeau, "Elimination de pesticides sur charbon actif en grain (CAG) : adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG" - Thèse de l'université de Poitiers (2000).
- [47] B. Acemioğlu, *J. Colloid Interface Sci.* 274 (2004) 371-379.
- [48] B. Oualid, Contribution de méthodes destructives (photolyse et P. A. A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants 'bleu de méthylène et rouge Congo' en solution aqueuse, mémoire de magistère, 2005, Université de Constantine.
- [49] M. Balasubramanian, A.J. Ahamed, *Indian J. Environ. Pollut.* 17(1997) 601.
- [50] J. Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithe et oxydation par l'ozone, application au traitement d'effluents aqueux industriels, thèse de doctorat, (2000), Université Toulouse.
- [51] V.K. Gupta, C.K. Jain, I. Ali, M. Sharma, V.K. Saini, *Water Res.* 37(2003) 4038.
- [52] H.H. Tran, F.A. Roddick, J.A. O'Donnell, *Water Res.* 33 (1999) 2992.
- [53] A.V. Dimitrova, *Water Res.* 36 (2002) 4001.
- [54] R.T. Yang, M.S.A. Baksh, *AIChE Journal* 37(1991) 679-686.
- [55] R. Ouahas, *Eléments de radiocristallographie*, OPU, Alger (1984).
- [56] W.S. Lau, *Infrared characterization for microelectronics*, World Scientific, 1999.
- [57] P. Hamm, M.H. Lim, R.M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 6123.
- [58] S. Mukamel, *Annual Review of Physics and Chemistry* 51(2000) 691.
- [59] N. Demirdöven, C.M. Cheatum, H.S. Chung, M. Khalil, J. Knoester, A. Tokmakoff, *J. American Chem. Soc.*, 126 (2004) 7981.
- [60] C. Solisio, A. Lodi, A. Converti, M. Del Borghi, *Water Res.* 36 (2002) 899.
- [61] G.M. Walker, J.A. Hanna, S.J. Allen, *Water Res.* 36 (2005) 2422.
- [62] A. Altin, M. Degirmenci, *Science Total, Environnement* 337 (2005) 1.
- [63] K. Johnsen, H.J. Ryn, J.R. Grace, C.J. Lim, *Chem. Engin. Sci.* 61 (2006) 1195.
- [64] T.J. Wang, J. Chang, C.Z. Wu, Y. Fu, Y. Chen, *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 508.

CHAPITRE II

CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES SOLIDES DOLOMITIQUES

II.1. INTRODUCTION

La dolomie naturelle a fait l'objet de nombreuses recherches dans différentes applications. Elle a été utilisée pour l'adsorption des composés de méthyle carboxylique cellulose (CMC) [1] et de dioxyde de soufre [2, 3]. La dolomie a servi également à la récupération des huiles industrielles [4], à l'élimination des polluants des eaux usées [5] ainsi que du plomb à partir de sols naturels [6]. Elle a mis en évidence un pouvoir catalytique très important, lors de l'obtention du méthanol à partir de dioxyde de carbone et de l'hydrogène gazeux [7]. Elle a servi également au cracking catalytique de naphthalène [8]. La dolomie contribue aussi à la formation de réfractaires à base d'alumine en obtenant une phase ternaire composée de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ [9].

Avant de développer davantage ses applications, il est indispensable de suivre l'évolution de ses propriétés. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation physicochimique de la dolomie de Ouled Mimoun (Wilaya de Tlemcen) et au suivi de ses différentes formes traitées à 600, 800, 900 et 1000 °C. Les solides obtenus, nommés D600, D800, D900 et D1000, ont été analysés par différentes techniques, telles que l'analyse de la distribution granulométrique par granulomètre laser, la diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et adsorption d'azote à 77 K.

II.2. TRAITEMENT THERMIQUE DE LA DOLOMIE

La dolomie traitée thermiquement a été utilisée comme adsorbant pour différentes substances, notamment les oxydes de soufre [10], les phosphates [11], le chrome [12], ... Bien que les propriétés adsorptives des matières premières brutes ne soient pas significatives, elles peuvent être facilement améliorées au moyen d'un traitement thermique. La décomposition thermique des carbonates, qui mène à un changement considérable des propriétés physico-chimiques, a été discutée dans la littérature depuis le 18^{ème} siècle [13].

La dolomie a été calcinée, à l'air libre, à des températures de 600, 800, 900 et 1000 °C, pendant une durée de 2 heures [11, 12, 14, 15], avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Le choix des températures n'est pas arbitraire mais obéit à des considérations développées tout au long de ce chapitre.

II.3. COMPOSITION CHIMIQUE DE LA DOLOMIE

La composition chimique de la dolomie a été déterminée par une microsonde de type Cameca SX- 50. L'analyse a révélé les résultats suivants (tableau II.1.):

Tableau II.1. Composition chimique de la dolomie brute

Constituants	SiO ₂	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P.F
Pourcentage (%)	0,01	31,18	21,05	0,01	0,02	0,002	46,50

D'après le tableau II.1, la dolomie est constituée principalement de la chaux et de la magnésie. La perte au feu, symbolisée par P.F., représente essentiellement le dioxyde de carbone associé à CaO et MgO. La valeur trouvée est de 46,5%, soit environ la moitié de la composition chimique globale. Le pourcentage d'impuretés est insignifiant car il est inférieur à 1%.

II.4. DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

La distribution granulométrique a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser de type Beckman Coulter LS 230. Les résultats sont représentés sur les figures II.1-5.

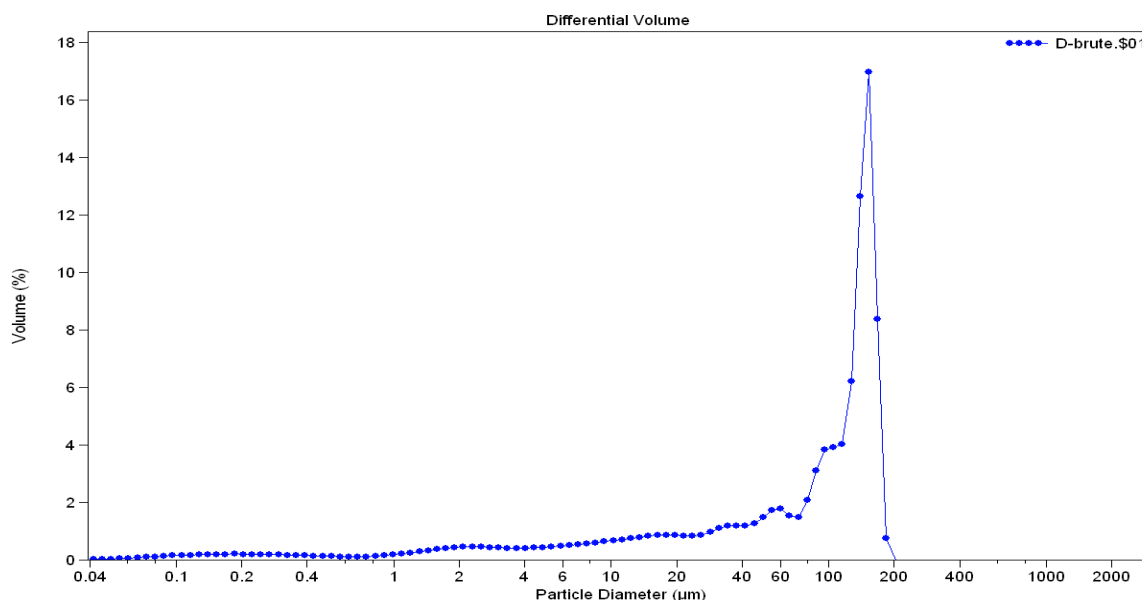


Figure II.1: Evolution de la distribution granulométrique de la dolomie brute

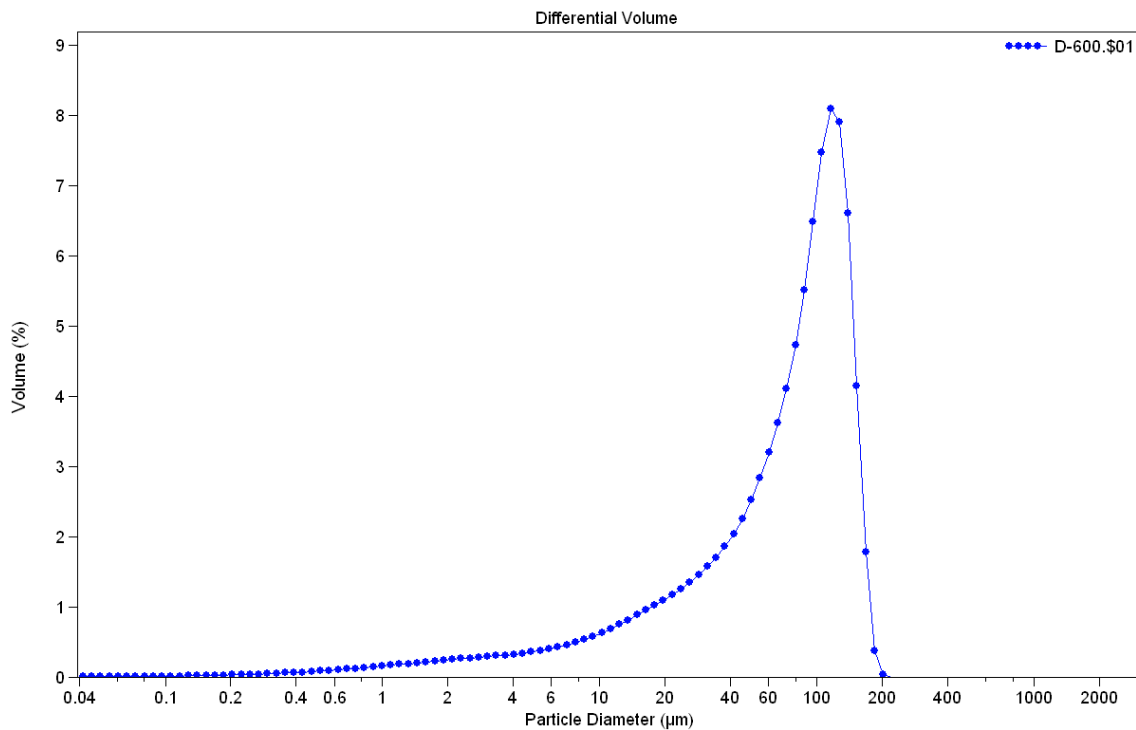


Figure II.2 : Evolution de la distribution granulométrique de la dolomie traitée à 600 °C

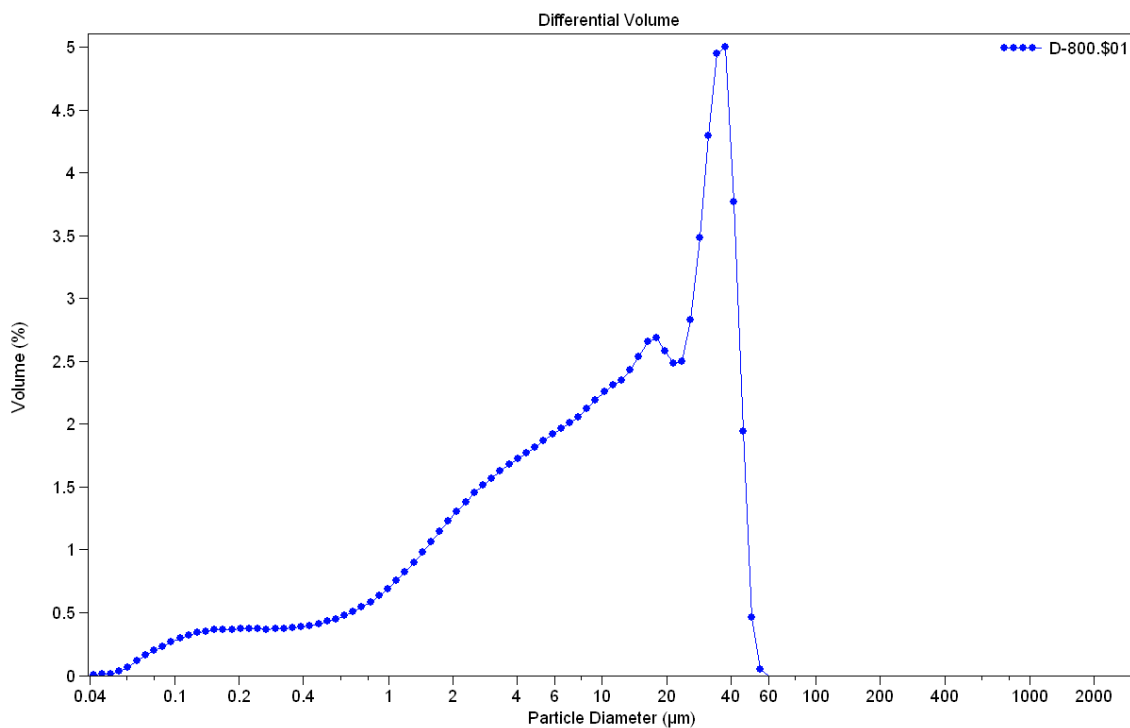


Figure II.3: Evolution de la distribution granulométrique de la dolomie traitée à 800 °C

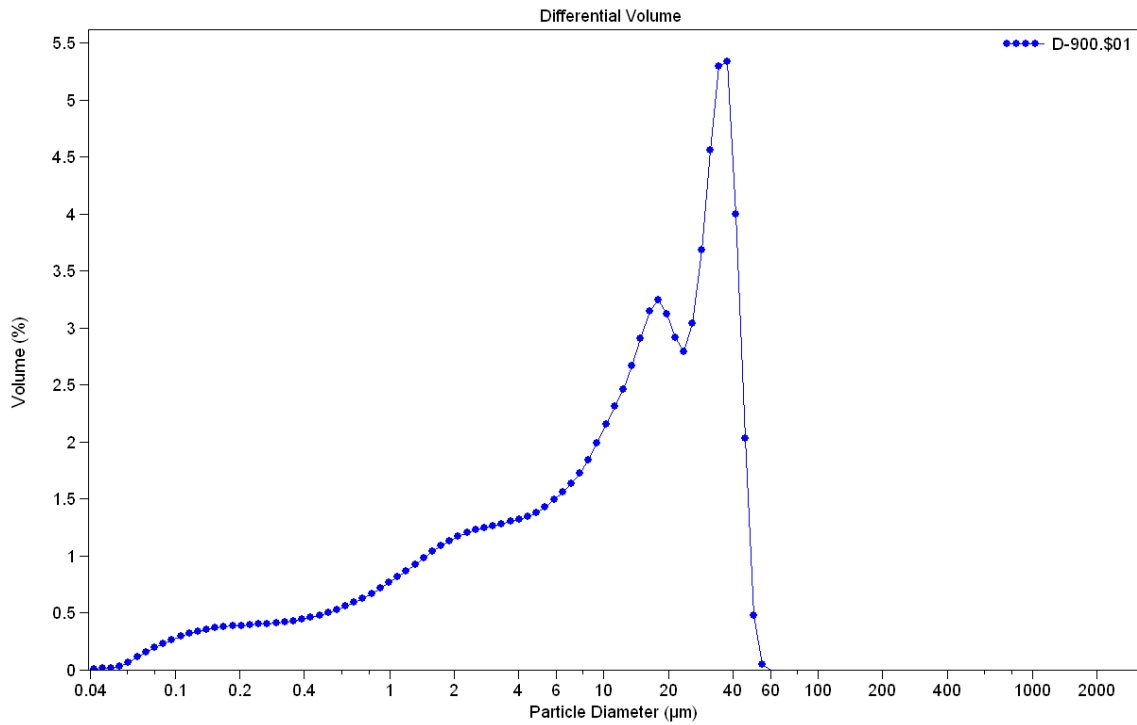


Figure II.4 : Evolution de la distribution granulométrique de la dolomie traitée à 900 °C

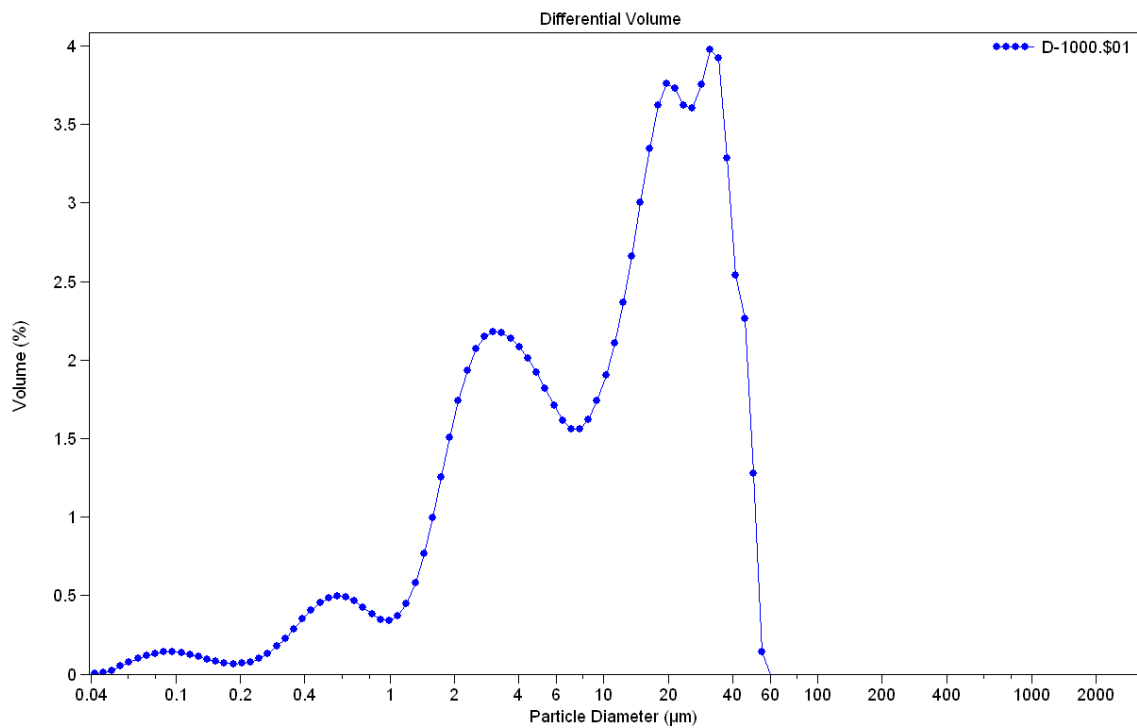


Figure II.5: Evolution de la distribution granulométrique de la dolomie traitée à 1000 °C

Nous remarquons que la distribution granulométrique de la dolomie brute (Fig. II.1) ressemble à celle de D600 (Fig. II.2). Pour cette dernière, l'évolution est toutefois beaucoup plus régulière avec déplacement du maximum de la courbe de fréquence vers les faibles

diamètres des particules. Pour la dolomie brute, le maximum se situe à environ 150 μm , il est autour de 120 μm pour D600.

A l'instar de la dolomie brute et D600, les distributions de D800 (Fig. II.3) et D900 (Fig. II.4) sont également similaires. A un pic maximum est associé un pic d'intensité plus réduite qui est dirigé vers les faibles valeurs de diamètre des particules. Dans tous les cas de figure, le diamètre des particules est nettement inférieur à 50 μm .

Le solide D1000 présente une distribution complètement différente (Fig. II.5) des quatre premières. Elle met en évidence une succession de pics, cinq au total, d'intensité inégale, correspondant à autant de distributions de taille des particules. Le diamètre des granules est inférieur à 40 μm . Ceci montre que le traitement thermique conduit à une fragmentation des particules de dolomie avec présence de différentes fractions granulométriques, conduisant ainsi à une répartition hétérogène.

Les différents résultats sont regroupés dans le tableau II.2.

Tableau II.2. : Mode et moyenne des solides dolomitiques

Echantillon	Mode (μm)	Moyenne (μm)
Dbrute	153,8	93,56
D600	116,3	78,24
D800	37,97	15,20
D900	37,97	16,04
D1000	31,50	15,48

Nous avons représenté dans le tableau II.2. L'évolution du mode et de la moyenne des solides dolomitiques, traités entre 600 et 1000 °C. Le mode est le diamètre le plus fréquent dans une distribution; il correspond au maximum de la courbe de fréquence. La moyenne détermine une répartition granulométrique moyenne. Pour une distribution normale, le mode et la moyenne coïncident.

Nous remarquons que ce soit le mode ou la moyenne, la dolomie brute présente les plus grandes valeurs. Le traitement thermique à 600 °C conduit à une diminution substantielle de ces deux paramètres, soit 116,3 et 78,24 μm , respectivement. A partir de 800, et ce jusqu'à 1000 °C, les valeurs chutent de façon drastique, atteignant 31,50 et 15,48 μm , respectivement,

pour le matériau traité à 1000 °C. Entre 800 et 1000 °C, les résultats demeurent tout de même comparables, soit entre 32 et 38 µm, pour le mode, et 16 µm, pour la moyenne. Ceci prouve que le traitement thermique de la dolomie conduit, à partir de 800 °C, à un changement considérable de la taille des grains, suite à leur éclatement en granules.

II.5. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

L'échantillon à analyser est exposé aux rayons X provenant de l'anticathode de cobalt qui émet à une longueur d'onde de 1,7889 Å. Chaque échantillon nécessite une durée d'analyse de 25 minutes, le domaine de balayage se situe entre 3 et 120 degrés. Cet intervalle a été choisi afin d'identifier les pics principaux et secondaires.

Les conditions du traitement thermique ainsi qu'une caractérisation par DRX, relatives à la dolomie brute ainsi que celles traitées, sont reportées dans le tableau II.3. Les diffractogrammes sont également représentés sur les figures II.6 et II.7.

Tableau II.3. Conditions du traitement thermique et caractérisation par DRX

Echantillon	Mode de préparation	Espèces minéralogiques	Perte de poids %
Dolomite brute	-	Dolomite (D), calcite (C), quartz (Q)	-
D600	Cuite 2 h à 600 °C	Dolomite (D), calcite (C), quartz (Q)	6
D800	Cuite 2 h à 800 °C	Calcite (C), MgO, CaO	30
D900	Cuite 2 h à 900 °C	MgO, CaO, calcite (C)	47
D1000	Cuite 2 h à 1000 °C	MgO, CaO	48

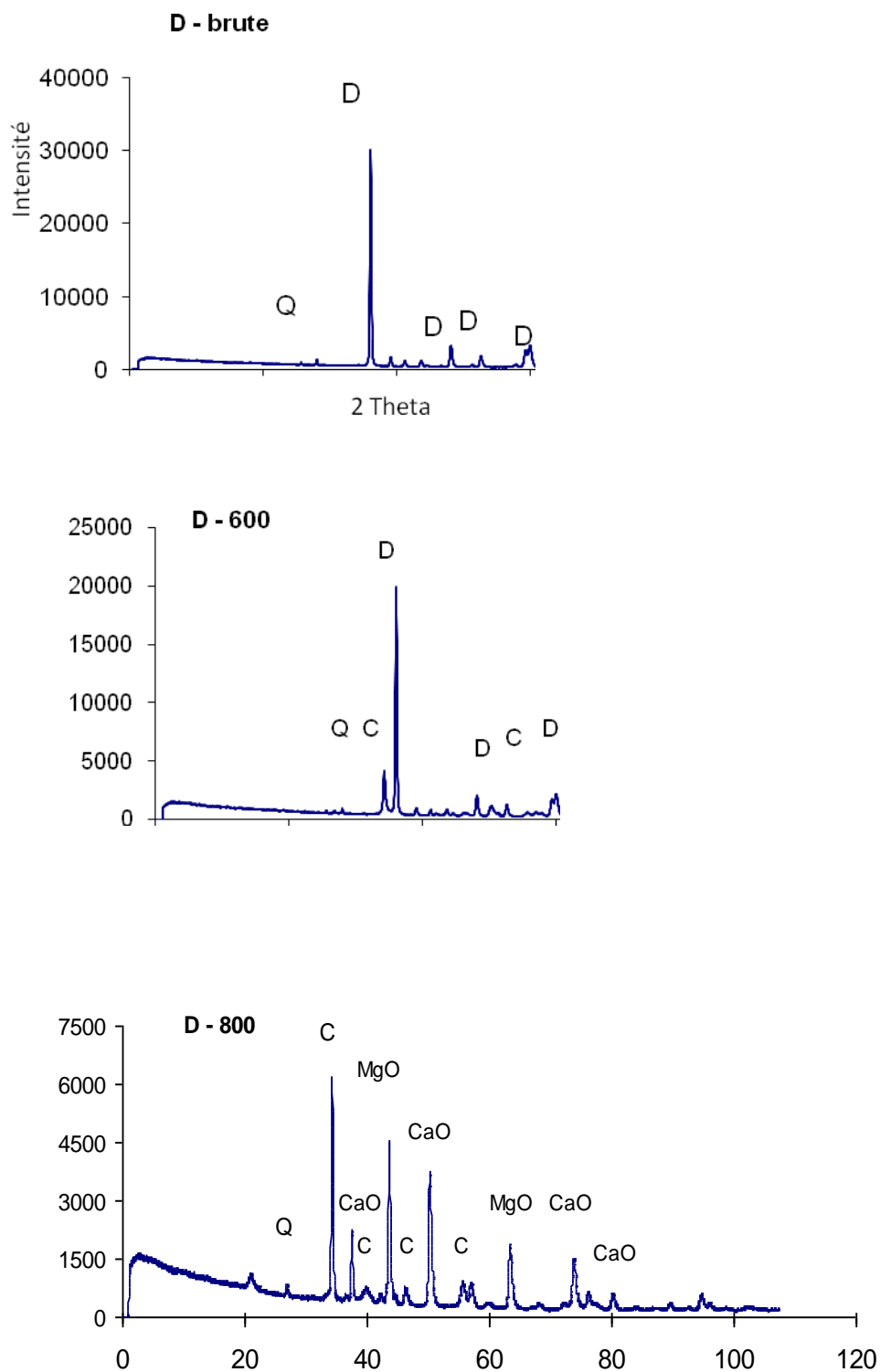


Figure II.6. Diffractogrammes de la dolomie brute, D600 et D800.

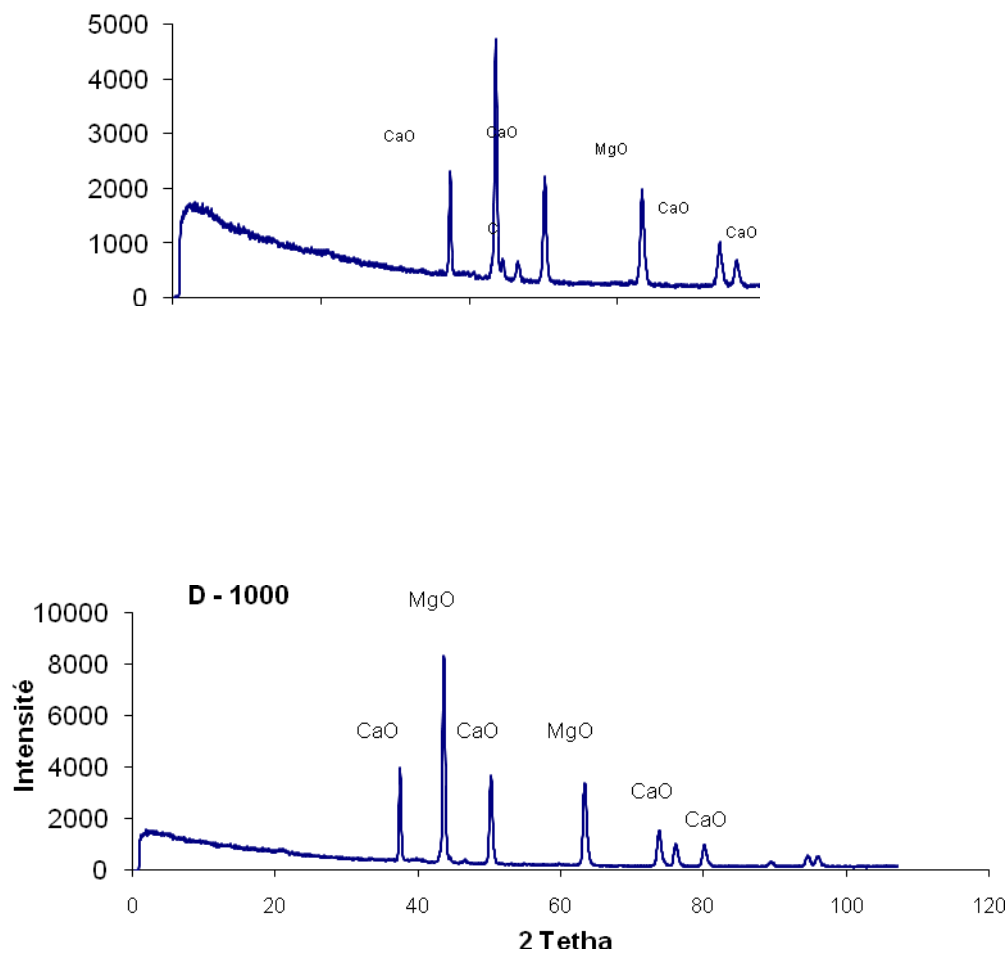


Figure II.7. Diffractogrammes de D900 et D1000.

L'échantillon traité à 600°C (figure II.6) ne montre aucune modification structurale notable, comparativement à la dolomie brute (Dol-N), à l'exception de l'apparition d'un pic de faible intensité relatif à la calcite. A 800 °C, la dolomite se transforme en oxyde de magnésium et en calcite, l'intensité des pics de cette dernière devenant de plus en plus importante. L'échantillon D900 (figure II.7) contient principalement de la chaux, du périclase ainsi qu'une petite quantité de calcite. A 1000 °C, la décomposition de la dolomite est totale, l'échantillon ne renferme que les oxydes de magnésium et de calcium dont les pics caractéristiques présentent une intensité maximale. Une recherche bibliographique a montré que le traitement à 1000 °C, d'une dolomie provenant de Pologne, a également abouti aux pics caractéristiques de CaO et MgO [21].

La décomposition de la dolomite, que ce soit à 800 ou à 900 °C, entraîne non seulement un changement dans la composition minéralogique mais également la création de la porosité au sein du minéral. Cette dernière devient de plus en plus importante au fur et à mesure que la température de calcination augmente [14].

II.6. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE

La caractérisation de la morphologie de la dolomie brute et celles traitées thermiquement, a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JSM-6360. Les clichés relatifs à la dolomie brute sont représentés sur les figures II.8a, b, c. La figure II.8a montre la présence de grains discrets dont quelques uns présentent des contours pointus. Une morphologie identique a été reportée par Samtani et al. [18]. La figure II.8b indique la présence de clivages ainsi qu'une orientation préférentielle des cristaux de dolomite. La dolomite appartient au système cristallin rhomboédrique qui se caractérise par un axe d'inversion d'ordre 3 et est donc anisotrope. La figure II.8c se caractérise par des points lumineux vraisemblablement dus à l'existence d'inclusion de calcite ou de quartz [12].

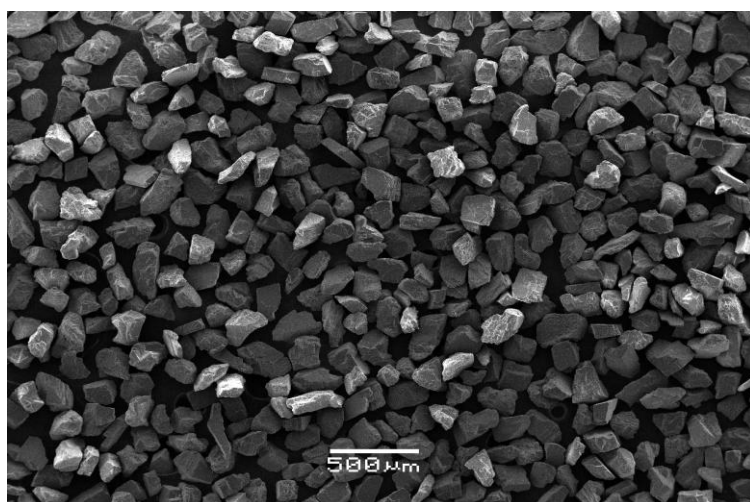


Figure II. 8a : Cliché de la dolomie brute × 30

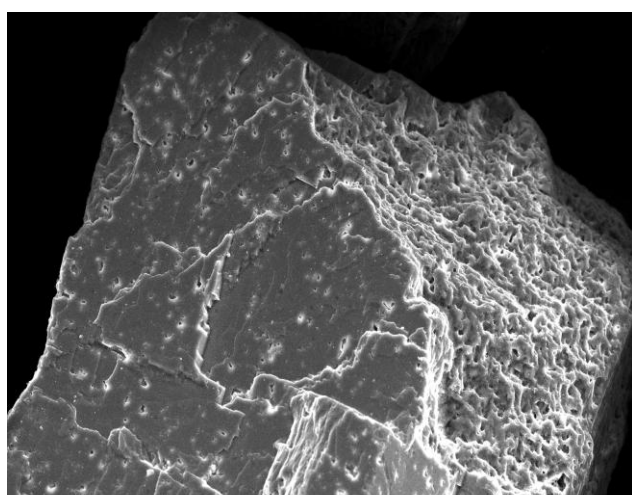


Figure II.8b : Cliché de dolomie brute × 650

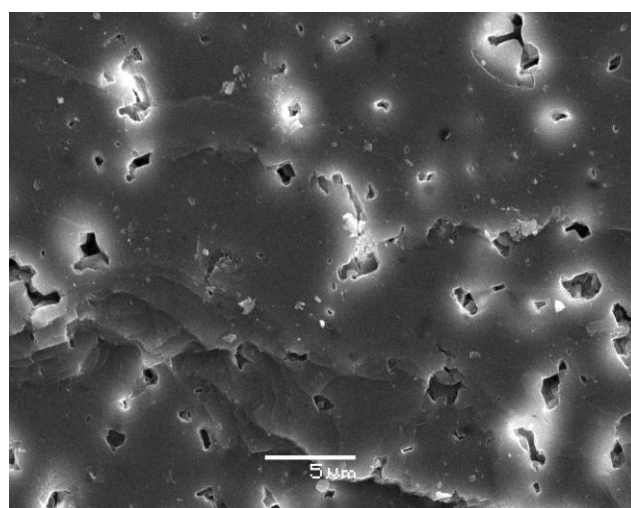
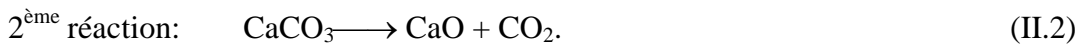
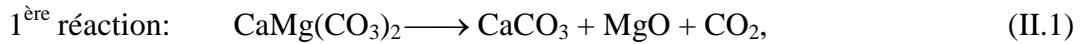


Figure II.8c : Cliché de dolomie brute × 37

Après modification thermique, les propriétés morphologiques sont profondément affectées, entraînant un changement significatif de la topographie des échantillons. Les figures II.9a, b, c représentent des clichés de l'échantillon traité à 800 °C, sous différents agrandissements. Dans la figure II.9a, les grains de D800 se présentent sous une forme réduite, pointue et coupante. Les figures II.9b, c révèlent un état de surface plus friable, création d'une porosité et présence de fentes. La structure apparaît moins compacte, comparativement au matériau de départ. D'après la bibliographie [19], la décomposition thermique de la dolomie à l'air libre, se produit en deux étapes, comme suit :



La décomposition de la dolomie au-dessus de 700 °C correspond à la réaction II.1. Le produit de la décomposition partielle de la dolomie se compose d'une calcite poreuse rigide et de l'oxyde de magnésium finement divisé [20].

Les figures II.9a, b, c s'expliqueraient de ce fait par la décarbonatation de MgCO_3 associé à la dolomie ; le CO_2 libéré conduisant à une structure plus poreuse.

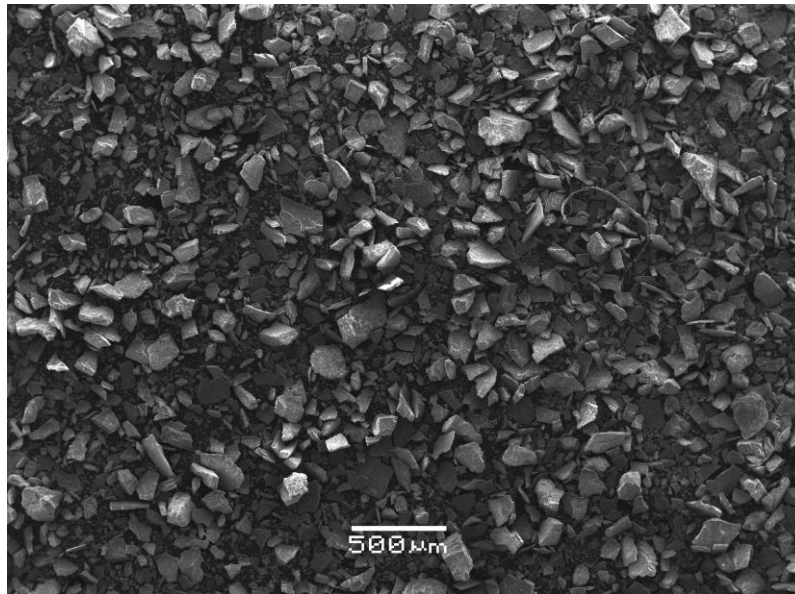


Figure II.9a : Cliché de D800 × 30

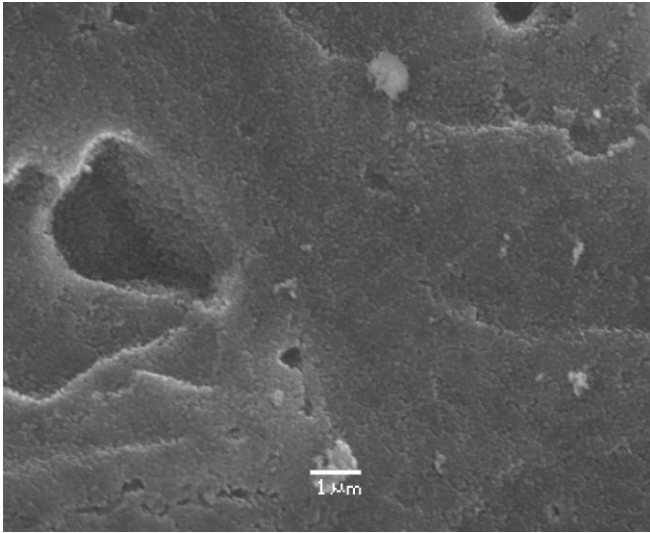


Figure II.9b : Cliché de D800 × 10000

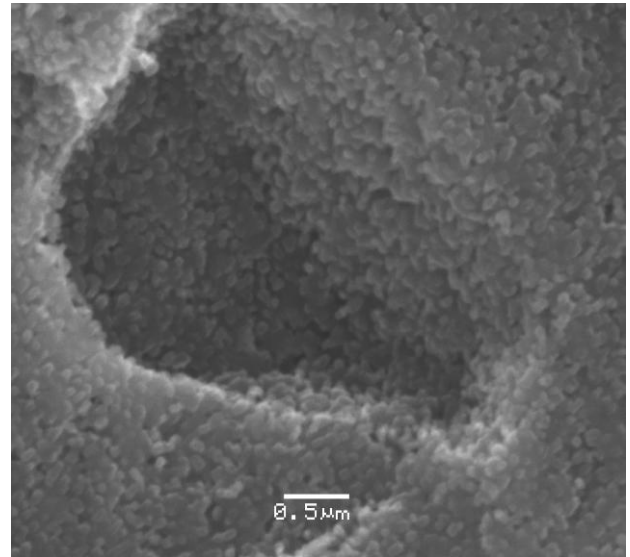
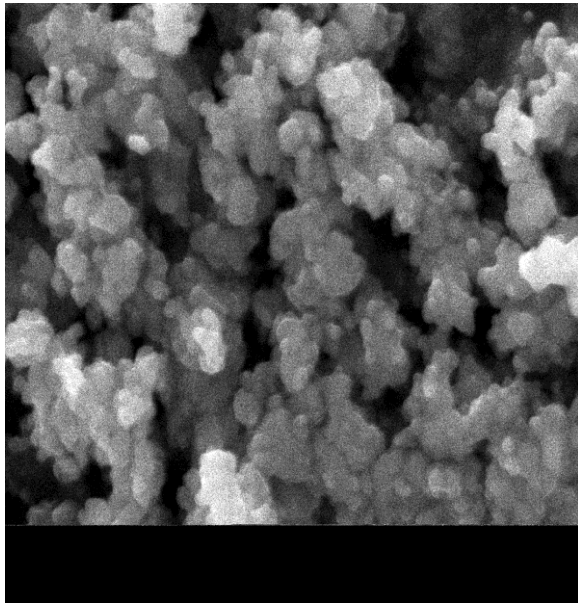


Figure II.9c : Cliché de D800 × 7000

La micrographie de D900 (figures II.10a, b, c) aboutit à une texture plus aérée, à l'instar de D800. Les grains subissent une désintégration avec obtention d'une multitude de cristallites, de forme sphérique. Cela correspond à la réaction II.2, laquelle se produit à partir de 900 °C. Cette réaction est associée à la décarbonatation de CO_2 de la



calcite.

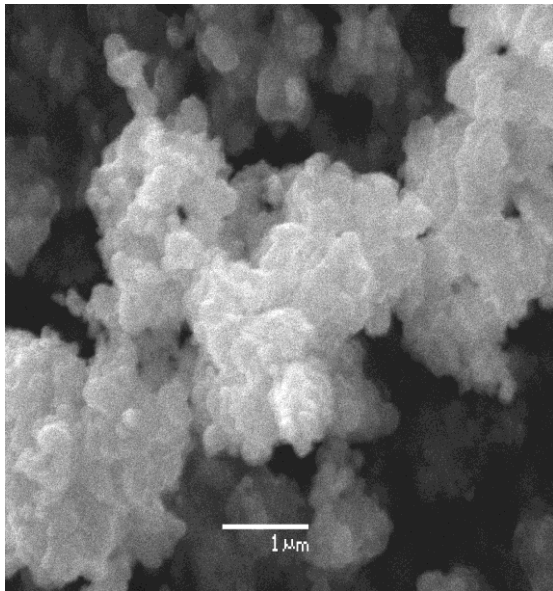


Figure II.10a : Cliché de D900 × 20000

Figure II.10b : Cliché de D900 × 22000

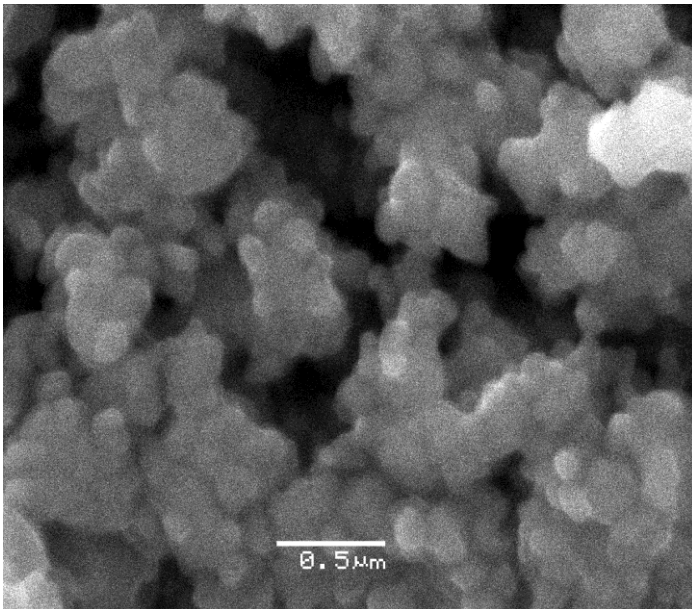


Figure II.10c : Cliché de D900 × 40000

L'analyse MEB de l'échantillon traité à 1000 °C est représentée sur les figures II.11a, b, c, d. Les figures II.11a, b mettent en évidence une texture *spongieuse* avec existence de cassures, suite à l'éclatement des grains.

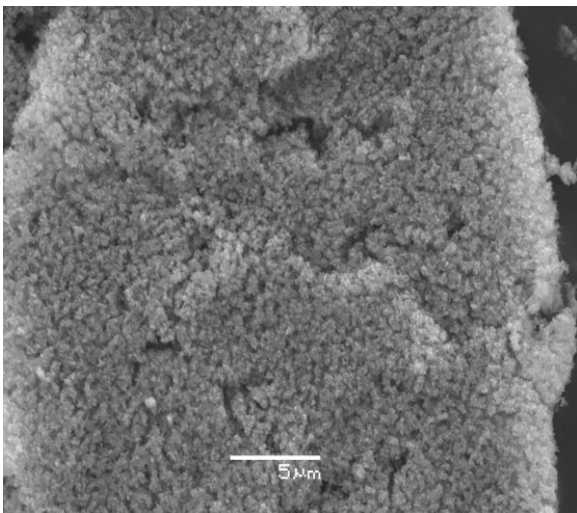


Figure II.11a : Cliché de D1000 × 4000

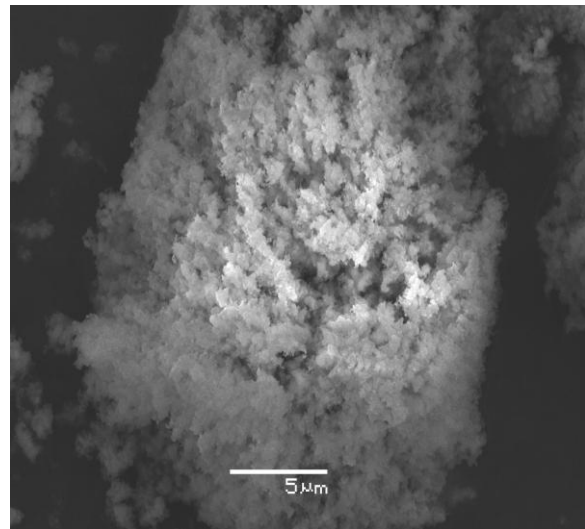


Figure II.11b : Cliché de D1000 × 4300

Les granules obtenus (figures II.11c, d) ont des formes arrondies, à leurs extrémités une lumière beaucoup plus intense, ce qui prouve qu'ils sont plus denses. La fragmentation des grains et la formation de formes sphériques ont été également mises en évidence par microscopie électronique à balayage, dans le cas d'une dolomie activée mécaniquement [21].

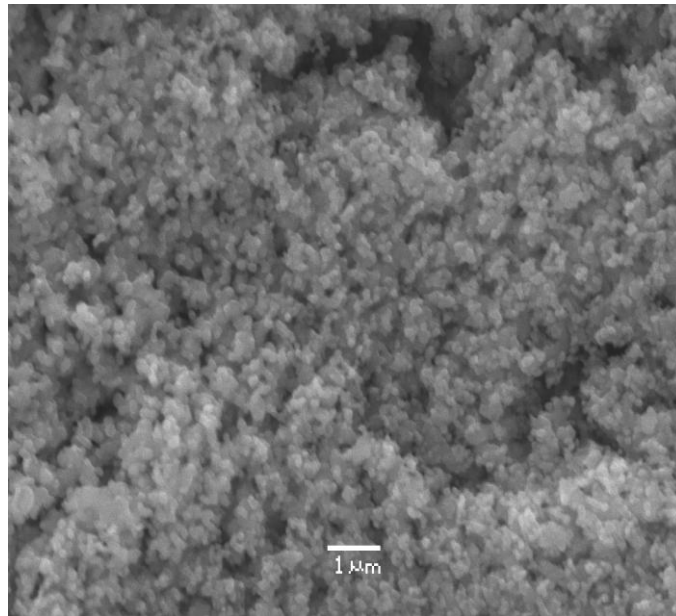


Figure II.11c : Cliché de D1000 × 10000

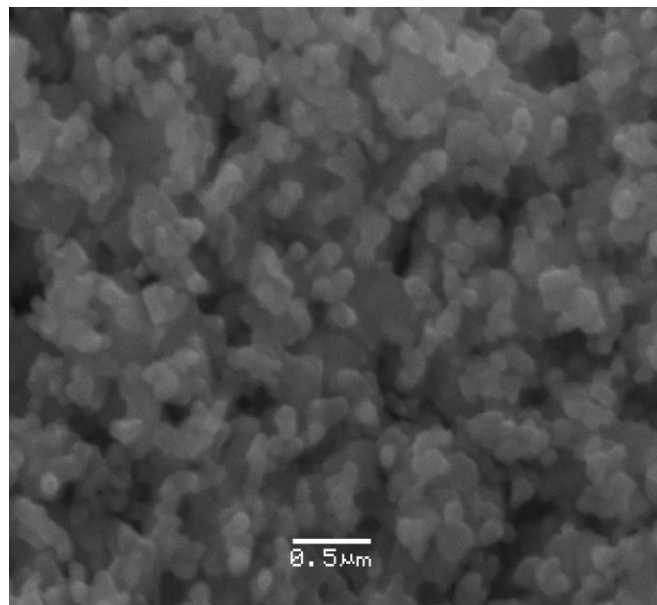


Figure II.11d : Cliché de D1000 × 30000

II.7. CARACTERISATION PAR FTIR

Les spectres IR sont enregistrés en utilisant un spectromètre à transformée de fourier. L'appareil utilisé est un Nexus NICOLET, de type ATR (Attenuated Total Reflection) multi-réflexions, associé au logiciel EZ OMNIC. L'échantillon dispersé sur un cristal à haut indice de réfraction, de type sélénure de zinc, est placé dans un compartiment où est purgé de l'air sec. Pour chaque spectre, un total de 256 scans est obtenu. Les données sont collectées tous les 2 cm^{-1} . Nous avons représenté, sur les figures II.12 et II.13, les spectres relatifs aux dolomies brute et traitées thermiquement, respectivement.

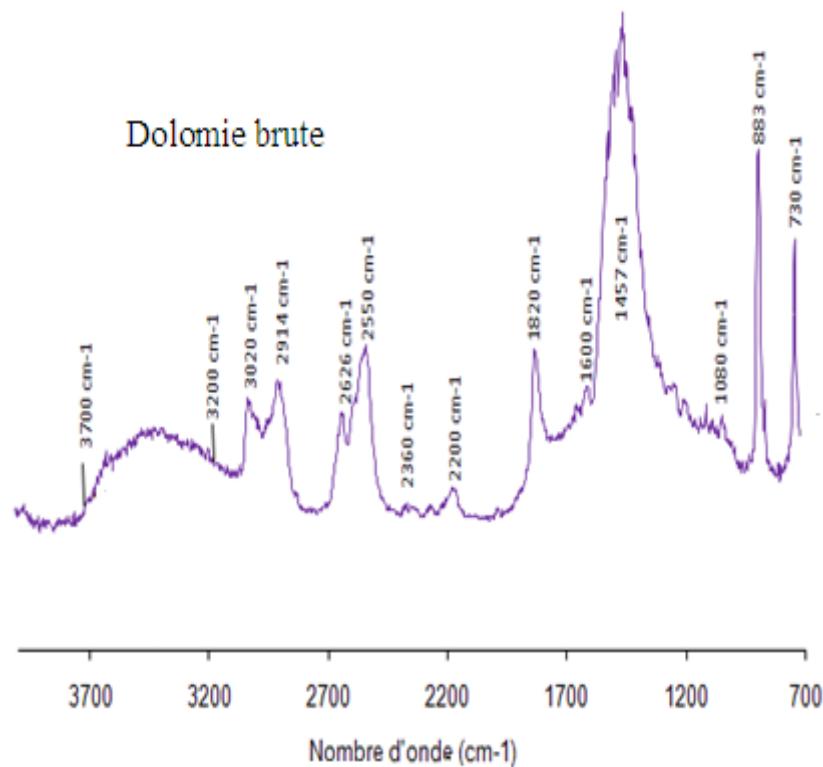


Figure II.12. Spectre FTIR de la dolomie brute.

Les bandes d'absorption des carbonates (CO_3^{2-}) apparaissent entre 3050 et 2850 cm^{-1} , 2650 et 2500 cm^{-1} , 1820 et 1790 cm^{-1} , 1500 et 1400 cm^{-1} , à 883 cm^{-1} et à 730 cm^{-1} [22]. La présence des bandes d'absorption à 3020 cm^{-1} , 2626 cm^{-1} et 730 cm^{-1} , ainsi que celle, large, située entre 3700 - 3200 cm^{-1} , laquelle correspond également aux vibrations d'élongation (stretching) des liaisons OH, indique qu'on a affaire à un matériau dolomitique.

La bande à 730 cm^{-1} est assignée à la vibration de déformation (bending) de mode σ_4 de CO_3^{2-} dans la structure de la dolomie [23]. L'apparition des deux bandes d'absorption, à 2626 cm^{-1} et 730 cm^{-1} dans l'échantillon confirme la présence du minéral dolomite [22]. Les bandes d'absorption d'intensité élevée, situées à 883 cm^{-1} et 1457 cm^{-1} révèlent la présence de calcite dans la dolomie brute.

Nous avons reporté sur la figure II.13, les spectres des différents solides, afin d'établir une comparaison.

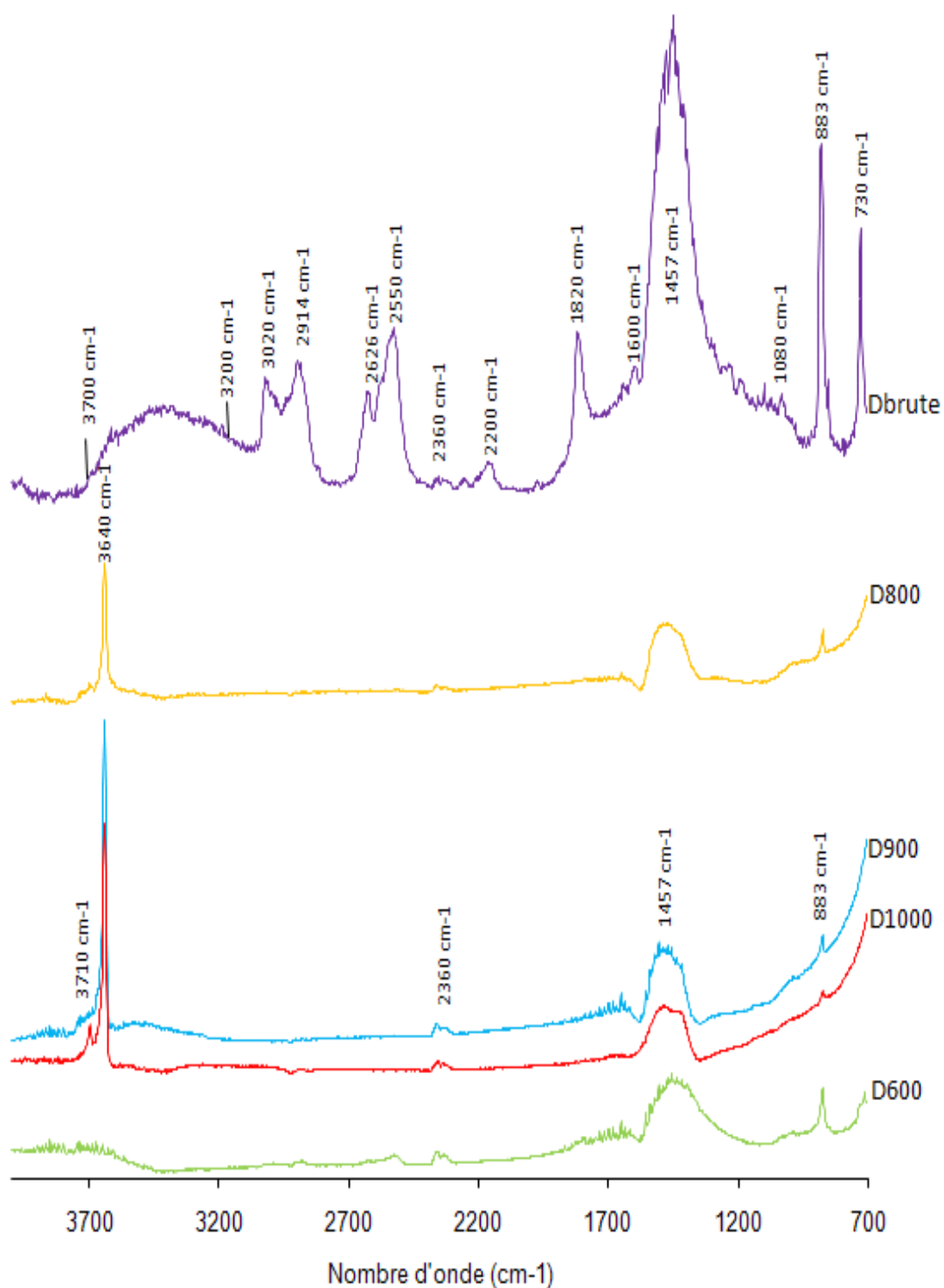


Figure II.13. Spectre FTIR des dolomies brute et traitées thermiquement.

Nous remarquons que les spectres des solides dolomitiques (de D600 à D1000) sont complètement différents de celui de la dolomie brute. C'est ainsi qu'à partir de 600 °C (D600), les bandes caractéristiques de la dolomie et de la calcite disparaissent complètement.

Lorsqu' un solide dolomitique, totalement décomposé, est exposé de nouveau à l'air, c'est-à-dire à une petite quantité de CO₂ et H₂O vapeur, plusieurs caractéristiques spectrales qui ont été éliminées par décarbonatation, suite au traitement thermique, sont restaurées [24]. Sur cette base, les bandes à 1457 cm⁻¹ et 883 cm⁻¹ sont dues au CO₂ récupéré. Il en est de même pour les bandes dues aux molécules d'eau, lesquelles se situent dans la gamme 1700-1500 cm⁻¹. Elles correspondent aux vibrations de déformation (bending) des molécules d'eau adsorbées.

La bande à 3710 cm⁻¹ apparu dans le cas de D800, D900 et D1000, soit à partir d'une température de traitement de 800 °C, pourrait être causée par un hydroxyle (OH) associé à une structure d'oxyde de magnésium hydroxylé, métastable [24]. La formation de l'oxyde de magnésium est la conséquence de la décarbonatation de MgCO₃ associé à la dolomie, laquelle se produit à partir de 700 °C et qui correspond à la réaction II.1. La bande qui apparaît à 2360 cm⁻¹ est vraisemblablement due à un artefact. Elle est présente quelque soit l'échantillon, avec la même intensité.

II.8. CARACTERISATION TEXTURALE

II.8.1. Isothermes d'adsorption d'azote

L'adsorption d'azote a été effectuée à 77 K, à travers l'utilisation de l'appareil de mesure volumétrique, ASAP 2010, de la société Micromeritics, Norcross, GA, USA. Les isothermes d'adsorption d'azote par la dolomie brute et traitée à différentes températures, soit 600, 800, 900 et 1000 °C, sont représentées en coordonnées volume adsorbé (cm³/g STP) = f (pressions d'équilibre), sur les figures II.14 à II.18.

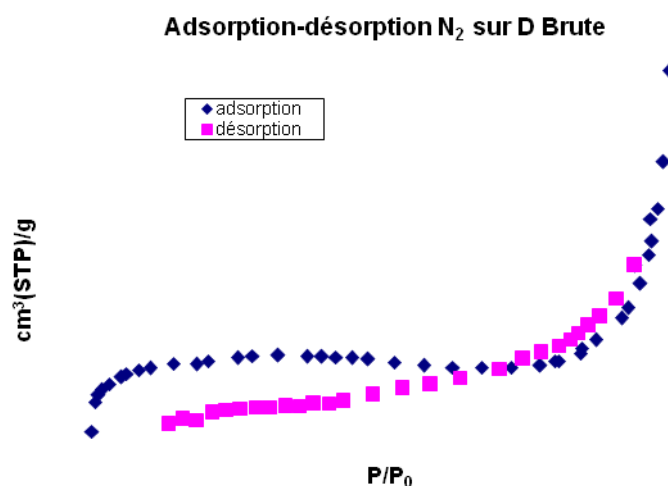


Figure II.14: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par la dolomie brute.

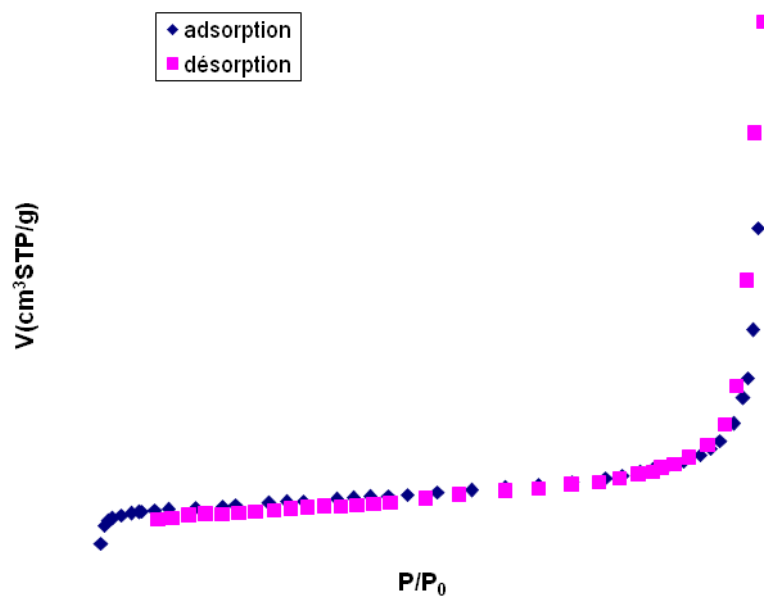


Figure II.15: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par D600.

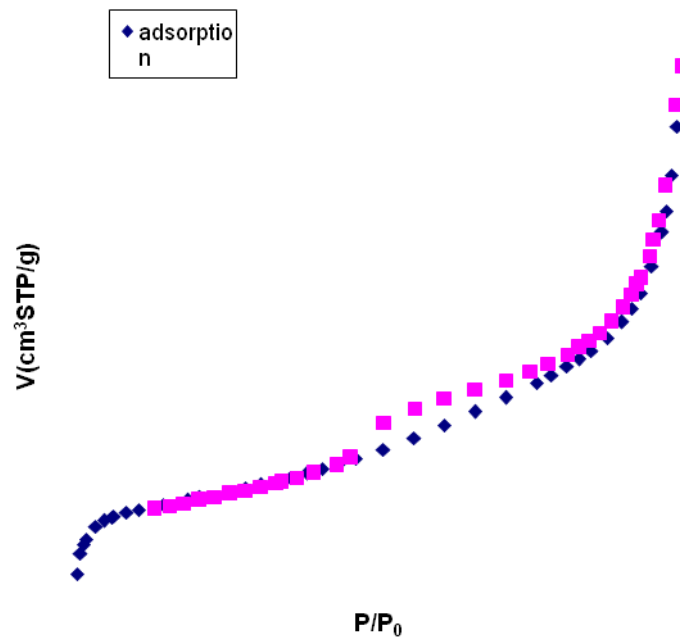


Figure II.16: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par D800.

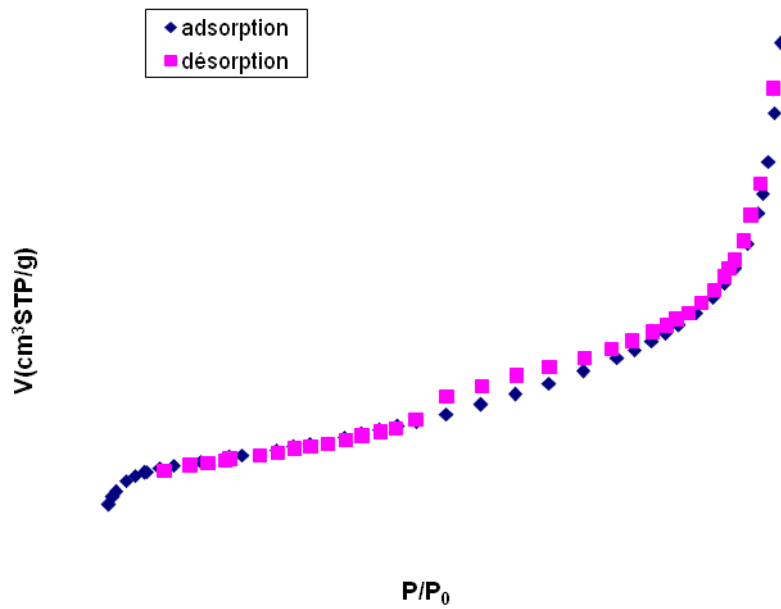


Figure II.17: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par D900.

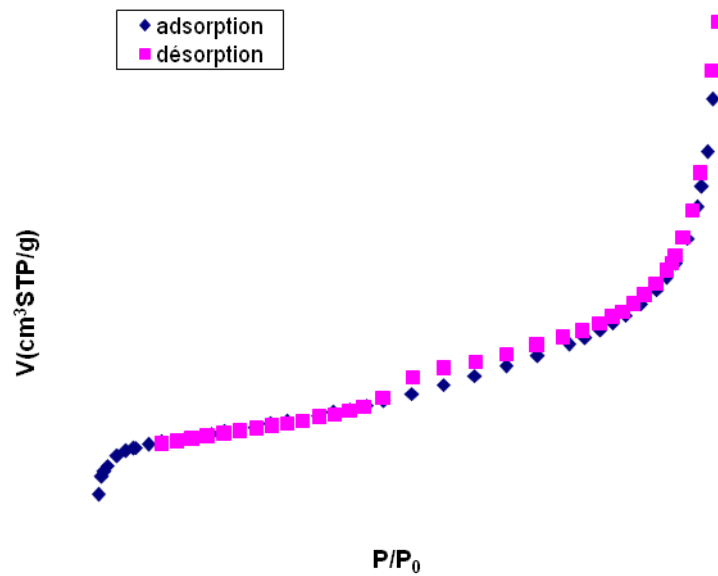


Figure II.18: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par D1000.

Pour les cinq isothermes d'adsorption-désorption, nous remarquons que la branche de désorption ne coïncide pas avec celle d'adsorption. Les isothermes obtenues sont ainsi de type IV d'après la classification IUPAC. De ce fait les solides dolomitiques présentent une structure mésoporeuse.

En vue d'établir une comparaison entre les différents échantillons, nous avons regroupé les isothermes d'adsorption sur la figure II.19.

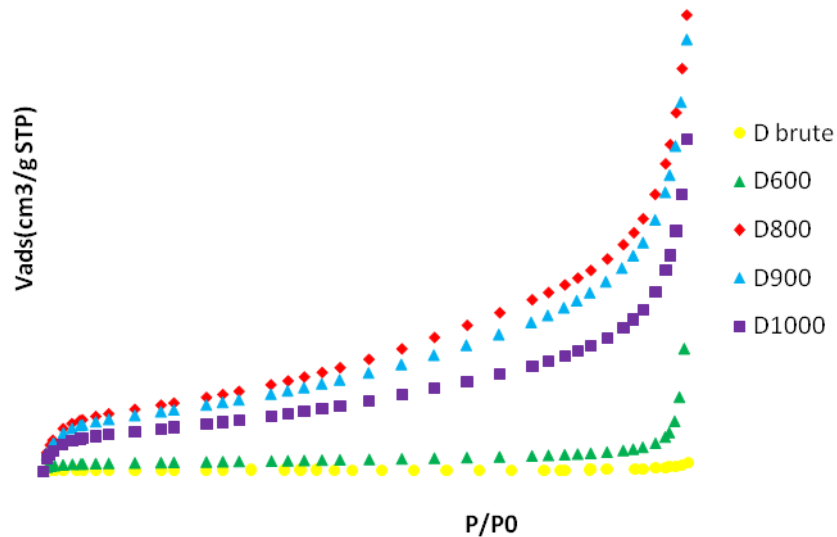


Figure II.19 : Affinité d'adsorption d'azote par les solides dolomitiques.

Nous remarquons que l'affinité évolue selon la séquence :

$$D800 > D900 > D1000 \gg D600 > Dbrute.$$

La figure II.19 montre que la quantité d'azote adsorbée par la dolomie brute et celle traitée à 600 °C est très faible par rapport aux autres échantillons. D800 et D900, en revanche, mettent en évidence une capacité d'adsorption nettement plus grande. Ceci pourrait être attribué à la décomposition de la dolomie en calcite (CaCO_3) et MgO, suite au départ du dioxyde de carbone associé à la magnésite (MgCO_3), entre 700 et 900 °C. Pour D1000, la capacité a légèrement chuté, vraisemblablement à cause d'un début de densification de la structure, comme suggéré à partir des résultats de la microscopie électronique.

II.8.2. Aire spécifique

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbat-adsorbant). Cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète. L'aire spécifique est déterminée par la formule suivante :

$$SU = 0,269Vm.S \quad (\text{II.3})$$

avec :

SU: aire spécifique (m^2/g)

V_m : volume de la monocouche (cm^3 TPN/g)

S : la surface occupée par une molécule (\AA^2)

La molécule d'azote occupe, à 77 K, une surface de $16,2 \text{\AA}^2$.

➤ **Selon le modèle de Brunauer Emmet et Teller (B.E.T.)**

Brunauer, Emmet et Teller développèrent l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1).P}{V_m C.P_s} \quad (\text{II.4})$$

où :

V : quantité d'adsorbat fixée à la pression P exprimée en cm^3 TPN par gramme

P_s : pression de vapeur saturée du gaz

V_m : capacité de la monocouche

C : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche E_1 et de liquéfaction

E_L :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

L'équation (II.4) représente l'isotherme d'adsorption qui présente le plus souvent une partie linéaire, pour des pressions relatives, P/P_s , comprises entre 0,05 et 0,30. L'aire spécifique des différents échantillons est calculée à l'aide de l'équation proposée par Brunauer Emmet et Teller (B.E.T). On applique cette formule en traçant $P/V(P_s - P)$ en fonction de P/P_s . On obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées, par B .

L'aire spécifique est obtenue par la formule ci dessous:

$$SU = \frac{0,2687.S}{(A + B)} \quad (\text{II.5})$$

Les résultats de ces calculs figurent dans le tableau II.4.

Tableau II.4.Aire spécifique selon la méthode de B.E.T.

Echantillon	SU (B.E.T) (m ² /g)	Coefficient de détermination	Equation des isothermes
Dolomie brute	0,79	R ² = 0,998	y=5,526x+0,001
D600	3,99	R ² = 0,999	y=1,088x+0,000
D800	31,89	R ² = 1	y=0,134x+0,001
D900	28,69	R ² = 1	y=0,149x+0,001
D1000	20,50	R ² = 1	y=0,209x+0,002

La dolomie de Ouled Mimoun possède une surface spécifique de 0,79 m²/g. A titre d'exemple, nous avons relevé les valeurs de 0,14 m²/g, pour une dolomie originaire d'Erzurum (Turquie) [10], 0,693 m²/g pour celle provenant de Kosice Bankov (Slovaquie) [25] et 2,8 m²/g pour un gisement situé en Aude (France) [26]. Les valeurs susmentionnées sont relatives à la méthode B.E.T. Les valeurs relativement faibles des dolomies brute et traitée à 600 °C (3,99 m²/g), s'expliquent par l'existence d'une seule phase, la dolomite, sans modification de la composition entre la température ambiante et 600 °C.

A 800 °C, il y a une forte augmentation de la surface spécifique, jusqu'à 31,89 m²/g, soit un rapport d'environ 40 par rapport à la dolomie non traitée. Une recherche bibliographique montre qu'une dolomie, ayant une dimension des particules moyenne de 100 µm, traitée à 800 °C, présente une surface de 19,5 m²/g [27]. Une valeur de 7,1 m²/g a été trouvée à 850 °C, pour une distribution s'étendant entre 1000 et 1200 µm [28]. Ceci montre que la distribution granulométrique a un effet significatif sur le processus d'activation. Le mécanisme proposé pour les particules de grande taille est qu'il existe un noyau non réactif, composé de la dolomie entourée par une couche extérieure constituée par les produits des réactions (II.1) ou (II.2), selon la température de traitement. Des études sur le mécanisme réactionnel ont montré que la dissociation thermique de la dolomie commence sur la surface externe et se prolonge, avec le temps, jusqu'à ce que l'intérieur de la particule soit atteint [29].

II.8.3. Caractérisation par la méthode BJH

La distribution de la taille des pores a été déterminée par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H.) qui est appliquée dans le cas des solides mésoporeux, à l'instar des solides dolomitiques. Les résultats sont illustrés sur les figures II.20 et II.21.

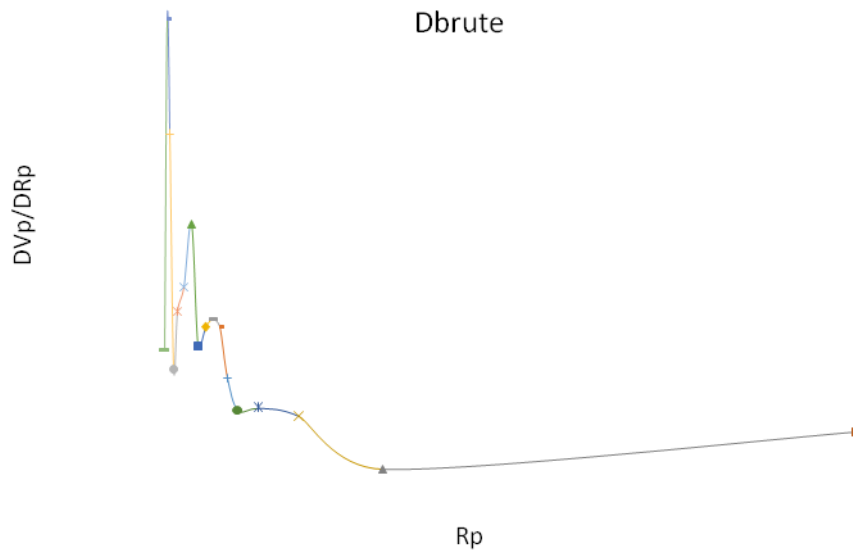


Figure II.20: Distribution de pores de la dolomie brute selon la méthode BJH

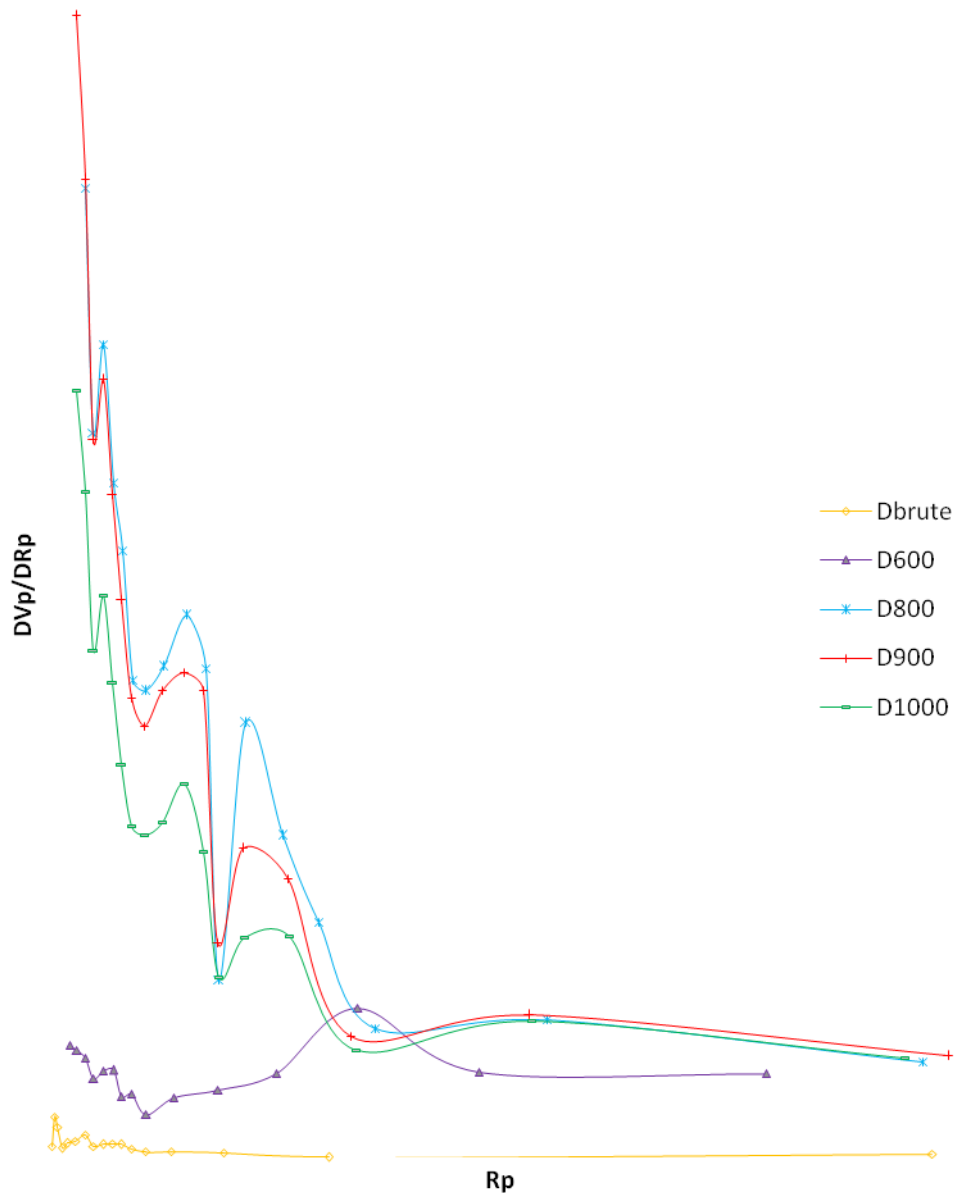


Figure II.21: Distribution de pores des dolomies traitées, d'après BJH

La distribution de la taille des pores est assez homogène pour la dolomie brute et D600. Pour cette dernière, un maximum est à noter à environ 21 nm. Cette homogénéité s'explique par l'existence d'une seule phase minéralogique, la dolomite, pour ces deux échantillons. A partir de 800 °C, la distribution des pores est hétérogène, avec présence de trois modes, pour D800, D900 et D1000. Chaque mode correspond à un maximum de la courbe. Ces maximums se produisent aux mêmes abscisses, lesquelles correspondent aux rayons des pores. Ceci montre que D800, D900 et D1000 ont une distribution assez hétérogène, quoiqu'ils présentent une certaine similitude entre eux. Cette constatation s'expliquerait par les considérations développées tout au long de ce chapitre. Nous avons regroupé dans le tableau II.5 les résultats dus à la surface spécifique, au volume total ainsi qu'aux rayons des pores.

Tableau II.5. Air spécifique, volume total et rayon moyen des pores

Echantillon	Surface spécifique (m ² /g)	Volume total des pores (cm ³ /g)	Rayon moyen des pores (nm)
Dbrute	0,79	0,001	9,27
D600	3,99	0,024	17,22
D800	31,89	0,090	9,84
D900	28,69	0,086	10,01
D1000	20,50	0,066	10,83

Nous remarquons que la surface spécifique et le volume total des pores évoluent de la même manière, soit la séquence suivante :

$$D800 > D900 > D1000 > D600 > Dbrute.$$

En ce qui concerne le rayon moyen des pores, la valeur de 9,27 nm, trouvée pour la dolomie brute, n'est pas significative car le volume d'azote adsorbé est insignifiant ; ce qui fait que la méthode B.J.H. donne des résultats erronés, pour cette échantillon. Le rayon des pores de D600 étant de 17,22 nm, le traitement thermique, entre 800-900 °C, conduit à un rayon moyen d'environ 10 nm. Ces résultats sont à corrélérer avec l'évolution de la surface spécifique. Plus cette dernière augmente plus le rayon des pores est fin. Pour D1000, l'augmentation du rayon des pores, associée à la diminution de la surface spécifique, comparativement à D900, s'expliquerait par un début de densification.

II.8.4 Enthalpie libre de la phase adsorbée

La mesure quantitative de l'affinité peut être représentée par la décroissance du potentiel chimique, au fur et à mesure qu'un gaz est transféré, de façon réversible et isotherme, de la phase gazeuse, sous une pression standard P_0 , vers une quantité infinie du mélange adsorbat – adsorbant, sous une pression d'équilibre P . En supposant que la phase gazeuse se comporte comme un gaz idéal, la variation du potentiel chimique est calculée par la formule suivante:

$$\Delta G = \Delta \mu = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.6})$$

Les courbes représentant la variation de $-\Delta G$ en fonction de la quantité de N_2 adsorbée, permettent de suivre l'évolution de l'affinité en fonction du traitement thermique (figure II.22).

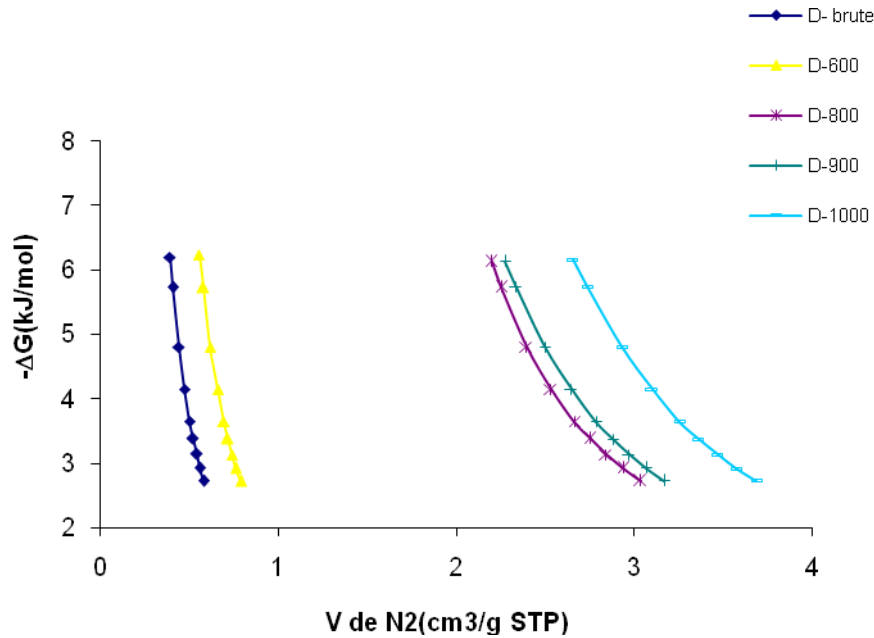


Figure II.22: Evolution de l'enthalpie libre des adsorbants dolomitiques.

La dolomie traitée à 600 °C a une plus grande affinité d'adsorption de N₂ que celle brute. Pour l'ensemble de la gamme de températures explorées, l'affinité évolue selon la séquence suivante:

$$D1000 > D900 > D800 \gg D600 > Dbrute.$$

Un grand écart est à signaler entre les solides traités à partir de 800 °C et le reste des échantillons. Ceci est dû, comme mentionné auparavant, à la profonde modification structurale subie par le matériau, à partir de 800 °C.

II.8.5 Chaleur isostérique

La chaleur isostérique d'adsorption, Q_{st} , est la quantité de chaleur développée lors de l'adsorption d'une mole d'azote par gramme de matériau. Elle est calculée par la relation de Clausius-Clapeyron, où $\Delta H_{ads} = -Q_{st}$:

$$\left(\frac{\partial \ln Ce}{\partial T} \right)_{Q_e} = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (II.7)$$

Expérimentalement et d'après l'équation de Dubinin-Radushkevich [30]:

$$\ln V = - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{P_s}{P} \right) + \ln V_0 \quad (II.8)$$

On trace la courbe $\ln V$ en fonction de $\ln^2(P_s/P)$. La courbe présente une partie linéaire.

On détermine la valeur de βE_o à partir de la pente $a = -\left(\frac{RT}{\beta E_o}\right)^2$, puis on déduit la quantité de

chaleur, Q_{st} , de telle façon que :

$$Q_{st} = \beta E_o + \Delta H_L \quad (\text{II.9})$$

avec :

ΔH_L : Enthalpie de liquéfaction de l'azote ($\Delta H_L = 5,58 \text{ kJ/mol}$ à 77 K)

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau II.6 suivant :

Tableau II.6. Chaleur isostérique d'adsorption de N_2 d'après l'équation de D.R.

Echantillon	Equation linéaire	Q_{st} (kJ/mol)	Coefficient de détermination (R^2)
Dbrute	$Y = -0,037 X - 7,873$	17,4	0,9996
D600	$Y = -0,029X - 6,286$	18,9	0,998
D800	$Y = -0,050 X - 4,202$	15,7	0,998
D900	$Y = -0,049X - 4,307$	15,8	0,998
D1000	$Y = -0,050 X - 4,649$	15,7	0,998

La chaleur isostérique reste relativement constante, quelque soit le solide dolomitique considéré. L'interaction site d'adsorption-adsorbat n'est vraisemblablement pas affectée par le traitement thermique. D'autres causes pourraient être à l'origine de la plus grande capacité d'adsorption, manifestée par les échantillons traités à partir de 800 °C. Ceux sont la profonde modification des propriétés structurale, morphologique et texturale subie par les solides dolomitiques, tout au long de l'activation thermique.

II.9. CONCLUSION

La dolomie est constituée essentiellement de MgO et CaO, avec présence d'une quantité négligeable d'impuretés ne dépassant pas 1%.

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que la dolomie brute ainsi que celle traitée à 600 °C sont constituées essentiellement du minéral dolomite. A 800 °C, la dolomite se décompose en oxyde de magnésium et en carbonate de calcium sous forme de calcite. La décomposition partielle de la calcite (CaCO_3) en CaO se manifeste à 900 °C. Au-delà, soit à 1000 °C, seuls les pics de CaO et de MgO sont observés.

Les images obtenues à partir de la microscopie électronique à balayage montrent que la dolomie brute a une surface plane, peu poreuse et lisse. Cette surface devient moins compacte et beaucoup plus *aérée* avec développement d'une porosité au fur et à mesure que la température de traitement augmente. Pour D800 et D900, les clichés mettent en évidence une texture moins compacte, plus aérée, due au départ de CO_2 associé à CaO et/ou MgO. Les grains subissent une désintégration avec obtention d'une multitude de cristallites, de forme sphérique. C'est ainsi que D1000 présente une morphologie complètement différente du matériau de départ, suite à l'obtention d'une texture composée d'une multitude de cristallites. La distribution granulométrique, déterminée par diffraction laser, montre que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la température, ce qui conforte les résultats obtenus par MEB.

La caractérisation par FTIR montre qu'à partir de 600 °C, les bandes caractéristiques de la dolomie et de la calcite disparaissent complètement. La bande à 3710 cm^{-1} apparue à partir d'une température de 800 °C, pourrait être causée par un hydroxyle (OH) associé à une structure d'oxyde de magnésium hydroxylé, métastable. La formation de l'oxyde de magnésium est la conséquence de la décarbonatation de MgCO_3 associé à la dolomie, laquelle se produit à partir de 700 °C.

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 , à 77 K, sont de type IV d'après la classification IUPAC. De ce fait les solides dolomitiques présentent une structure mésoporeuse. La distribution de la taille des pores est assez homogène pour la dolomie brute et D600. Cette homogénéité s'explique par l'existence d'une seule phase minéralogique, la dolomite, pour ces deux échantillons. A partir de 800 °C, la distribution des pores est hétérogène, avec présence de trois modes, pour D800, D900 et D1000. La surface spécifique et le volume total des pores évoluent selon la séquence suivante :

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

Le rayon des pores de D600 étant de 17,22 nm, le traitement thermique, entre 800-900 °C, conduit à un rayon moyen d'environ 10 nm. Ces résultats sont à corrélérer avec l'évolution de la surface spécifique. Plus cette dernière augmente plus le rayon des pores est fin. Pour D1000, l'augmentation du rayon des pores, associée à la diminution de la surface spécifique, comparativement à D900, s'expliquerait par un début de densification. Le départ consécutif de CO₂ associé à MgCO₃ et CaCO₃, libère de l'espace, de sorte à promouvoir une certaine porosité et, de ce fait, entraîner une augmentation de la capacité de rétention. Les solides dolomitiques présentent une mésoporosité appréciable, par rapport à la microporosité. L'adsorption d'azote s'effectue en bonne partie sur la surface interne des mésopores.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Pawlik, J.S. Laskwski, A. Ansari, *J. Colloid Interface Sci.*, 260 (2003) 251.
- [2] P.M. Lmkovie, F.E. Milioli, J.D. Paglinso, *Thermochem. Acta*, 447 (2006) 161.
- [3] K. Malaga-Starzec, I. Panas, O. Lindqvist, *Applied surface Science*, 222 (2004) 82.
- [4] C. Solisio, A. Lodi, A. Converti, M. Del Borghi, *Water Res.*, 36 (2002) 899.
- [5] G.M. Walker, J.A. Hanna, S.J. Allen, *Water Res.*, 36 (2005) 2422.
- [6] A. Altin, M. Degirmenci, *Science Total, Environoment*, 337 (2005) 1.
- [7] K. Johnsen, H.J. Ryn, J.R. Grace, C. J. Lim, *Chem. Engin. Sci.*, 61 (2006) 1195.
- [8] T. J. Wang, J. Chang, C.Z. Wu, Y. Fu, Y. Chen, *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 508.
- [9] L. A. Diaz, R. Torrecillas, A. H. Dehasa, P. Pena, S. Deaza, *J. Eur. Ceramic. Soci.*, 25 (2005) 1499
- [10] E. Stefaniak, B. Bilinski, P. Staszczuk, *Adsorp. Sci. Technol.*, 17 (1999) 85-95.
- [11] S. Karaca, A. Gurses, E. Ejder, M. Açikyildiz, *J. Colloid Interface Sci.*, 277 (2004) 257.
- [12] E. Stefaniak, R. Dobrowolski, P. Staszczuk, *Adsorp. Sci. Technol.*, 18 (2000) 107.
- [13] C.J. Keatch, D. Dollimore, *An Inroduction to Thermogravimetry*, Ieyden et Son LTD, London/New York, (1975).
- [14] P. Staszczuk, E. Stefaniak, B. Bilinski, E. Szymanski, R. Dobrowolski, S.A.A. Jayaweera, *Powder Technology*, 92 (1997) 253.
- [15] R. Otsuka, *Thermochim. Acta*, 100 (1986) 69.
- [16] W.R Bandi, G. Krapf, *Thermochim. Acta* 14 (1976) 221.
- [17] F.W. Wilburn, J.H. Sharp, *J. Thermal Anal.* 40 (1993) 133.
- [18] M. Samtani, E. Skrzypczak-Janktun, D. Dollimore, K. Alexander, *Thermochim. Acta* 367 (2001) 297–309.
- [19] H.G. Wiedemann, G. Bayer, *Thermochim. Acta* 121 (1987) 479–485.
- [20] S. Karaca, A. Gürses, M. Ejder, M. Açikyildiz, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite, *J. Hazard. Mater.* 128 (2006) 273–279.
- [21] É. Makó, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 535–540.
- [22] H. Jacobs, M.J.D. Low, *Colloid Interface. Sci.*, 46 (1974) 165–176.
- [23] V.C. Farmer, *Mineralogical Society Monograph*, London., (1974) 399.
- [24] J. Ji, Y. Ge, W. Balsam, J.E. Damuth, J. Chen, *Marine Geology* 258 (2009) 60–68.
- [25] J. Skvarla, S. Kemet, *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects.*, 111 (1996) 153.
- [26] O. Pokrovsky, J. Schott, F. Thomas, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 63 (1999) 3133.

- [27] G.M. Walker, G. Connor, S.J. Allen, Chem. Eng. Res. Des. 82 (2004) 961–966.
- [28] A. Duffy, G.M. Walker, S.J. Allen, Chem. Eng. J. 117 (2006) 239–244.
- [29] M. Hartman, O. Trnka, V. Vesely, K. Svoboda, Chem. Eng. Sci. 51 (1996) 5229–5232.
- [30] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London., (1982).

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.

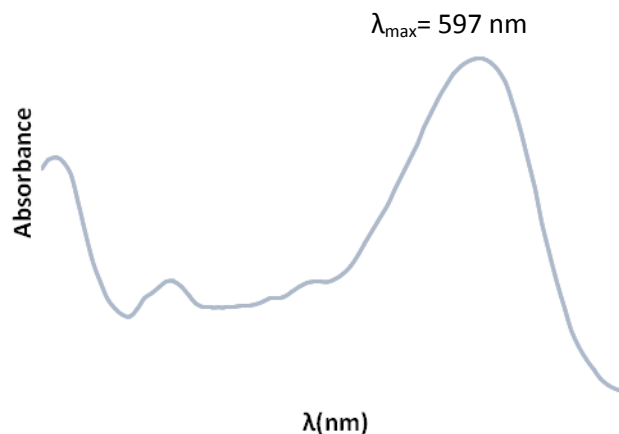


Figure III.1: Evolution du spectre d'absorption de RB5 en fonction de la longueur d'onde.

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.

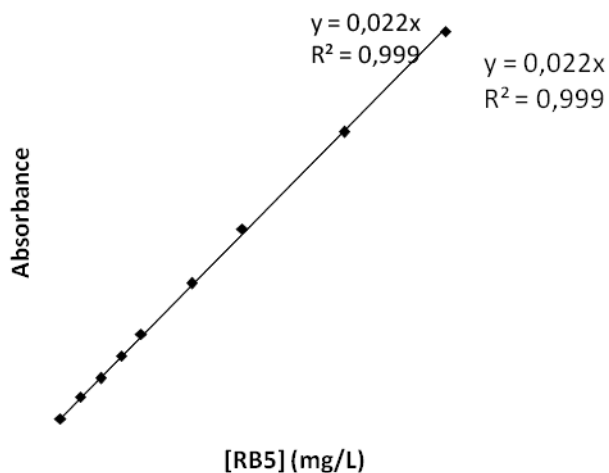


Figure III.2: Obtention de la courbe d'étalonnage de RB5, à 597 nm.

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.

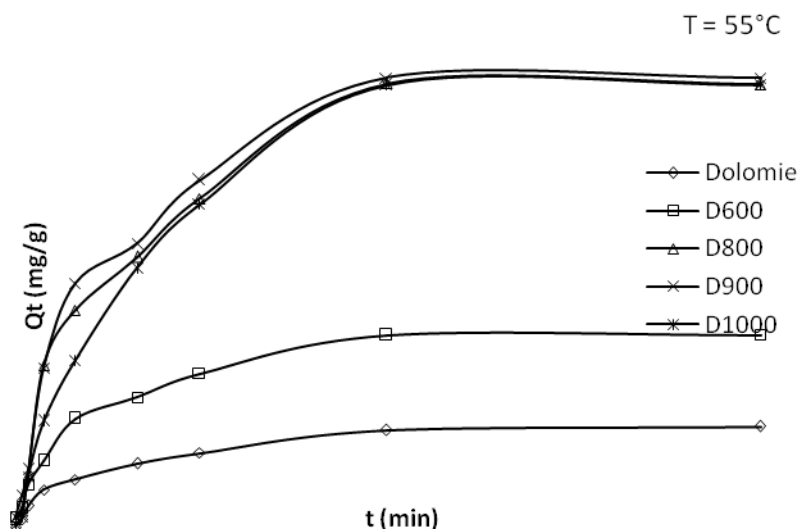


Figure III.3: Cinétique d'élimination de RB5 par les différents solides. Conditions expérimentales : T= 55 °C; pH = 6,9; [RB5]₀ = 80 mg/L; volume de solution = 20 mL; masse d'adsorbant = 20 mg.

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.

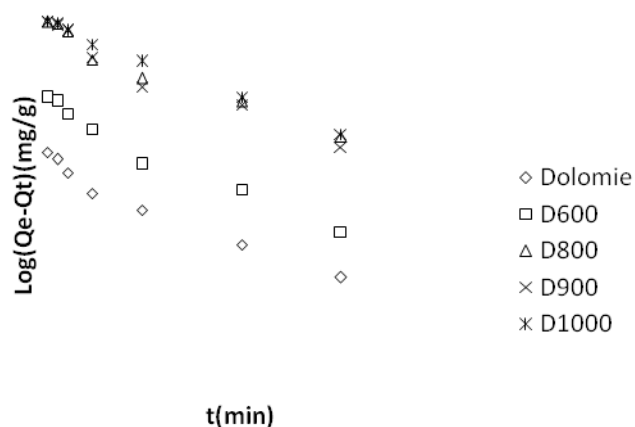


Figure III.4: Application du modèle de pseudo-ordre 1 à l'adsorption de RB5; T= 55 °C; pH= 6,9; C_o = 80 mg/L; volume de solution= 20 mL; masse d'adsorbant= 20 mg.

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:

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

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

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

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:

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

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

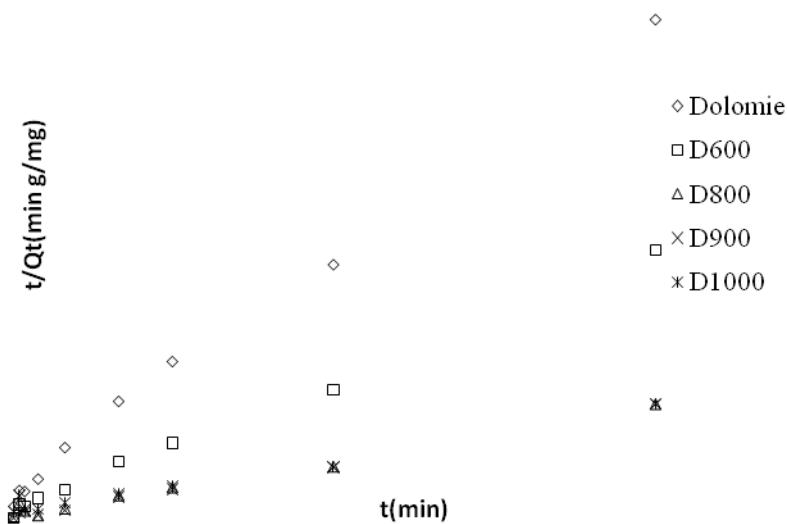


Figure III.5: Application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption de RB5; $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,9$; $C_0 = 80\text{ mg/L}$; volume de solution = 20 mL; masse d'adsorbant = 20 mg.

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 adsorbant-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.

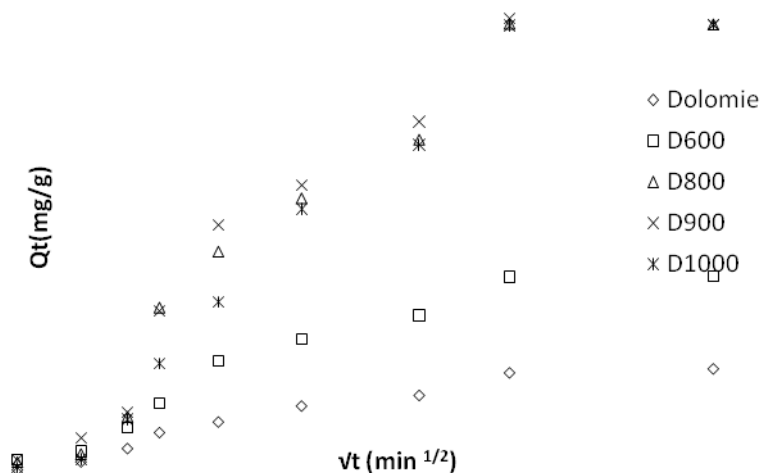


Figure III.6: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de RB5; $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,9$; $C_0 = 80 \text{ mg/L}$, volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg.

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 $\text{mg/g min}^{1/2}$). 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 $\text{min}^{1/2}$)	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:

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.

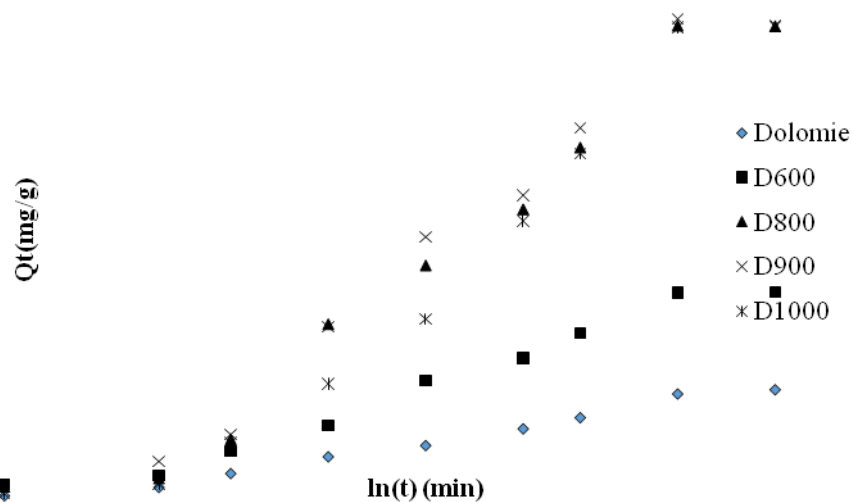


Figure III.7: Application du modèle d'Elovich à l'adsorption de RB5; T = 55 °C; pH = 6,9; C_o = 80 mg/L, volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg.

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'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre.

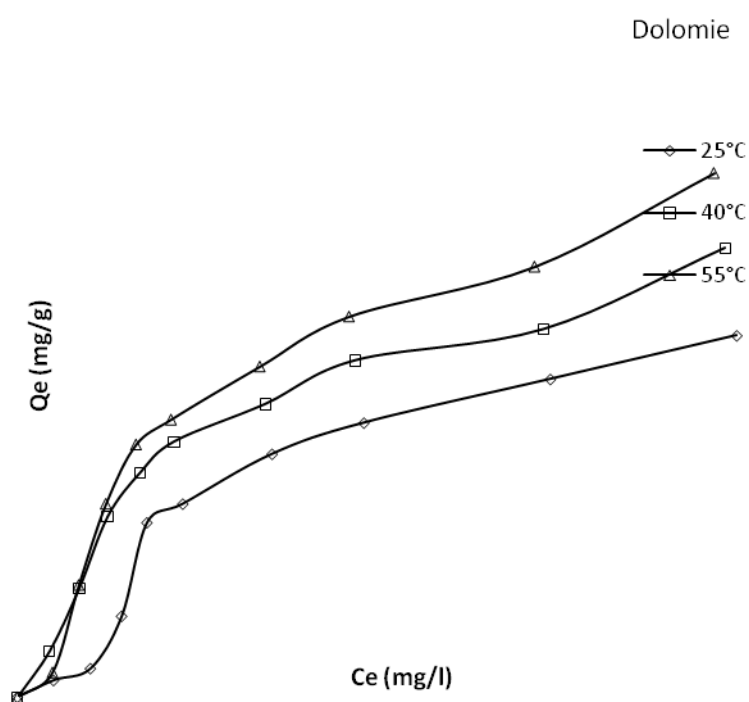
Les isothermes d'adsorption de RB5, à 25, 40 et 55 °C, par dolomie, D600, D800, D900 et D1000, sont représentées sur les figures III.8a-b, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la quantité de colorant restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L). Suite 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].



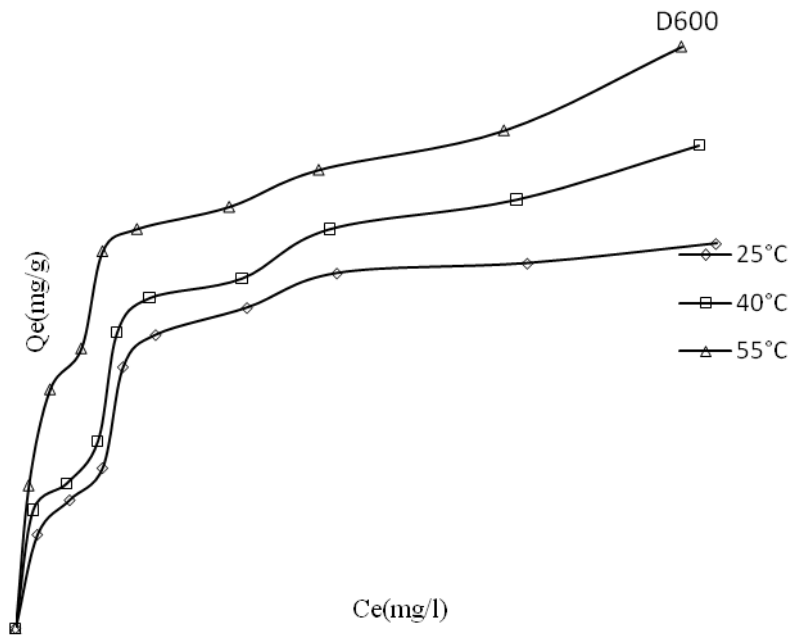
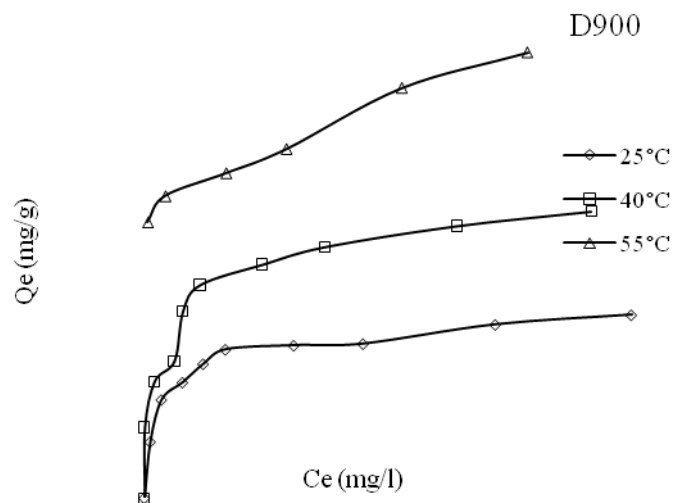
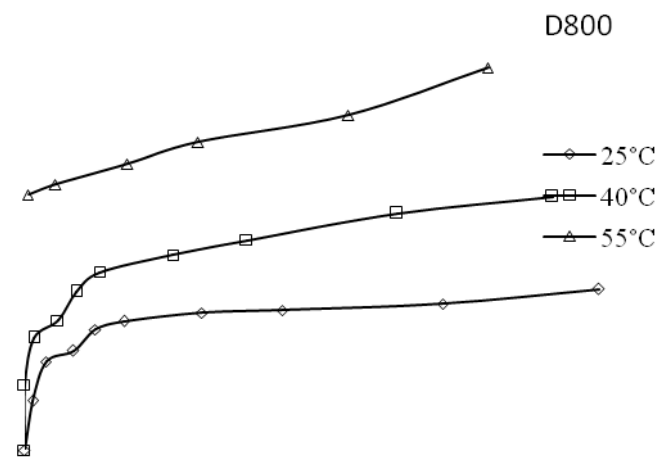
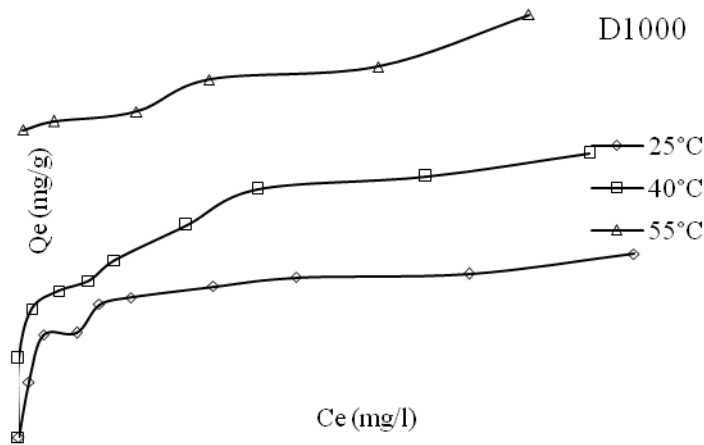


Figure III.8a: Isothermes d'adsorption de RB5 par la dolomie et D600





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:

$$D900 > D800 > D1000 > D600 > Dolomie$$

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].

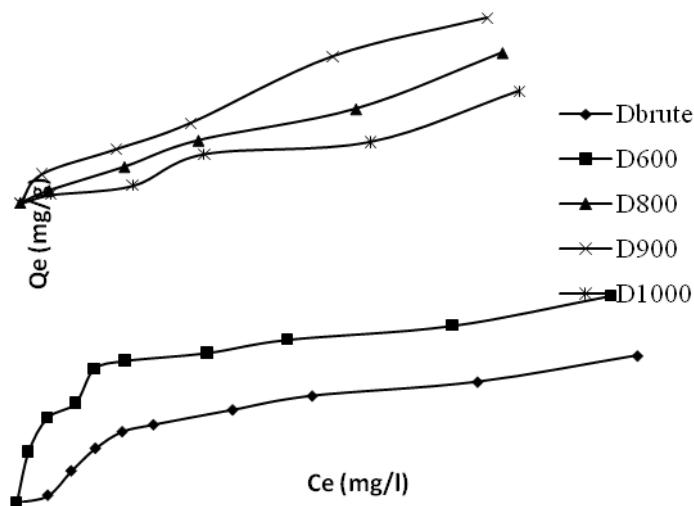


Figure III.9: Affinité d'adsorption de RB5 par les différents solides dolomitiques; T = 55 °C; Temps = 2 h; volume de solution = 20 mL; quantité d'adsorbant = 20 mg.

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, Erm .

Erm est déterminée par la relation suivante:

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

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	Erm (%)
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 R² 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 E_m 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} ($L\ mg^{-1}$) $^{\beta}$	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.

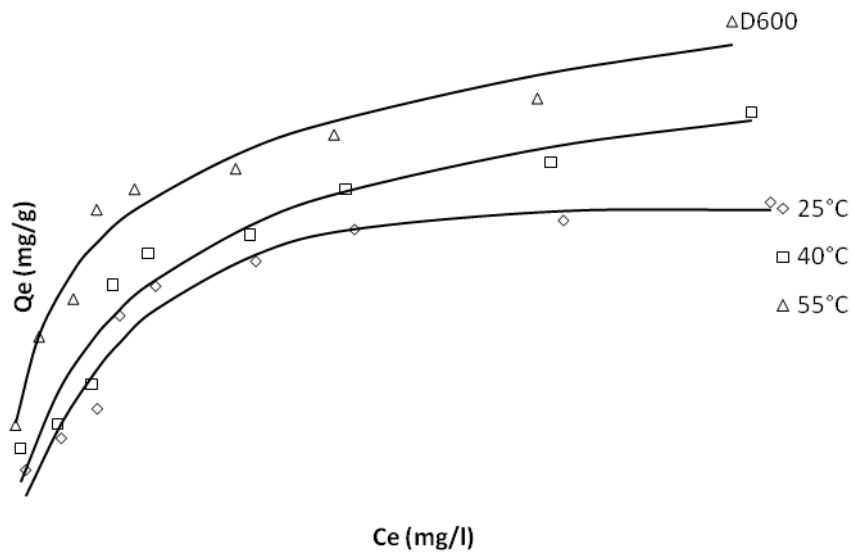
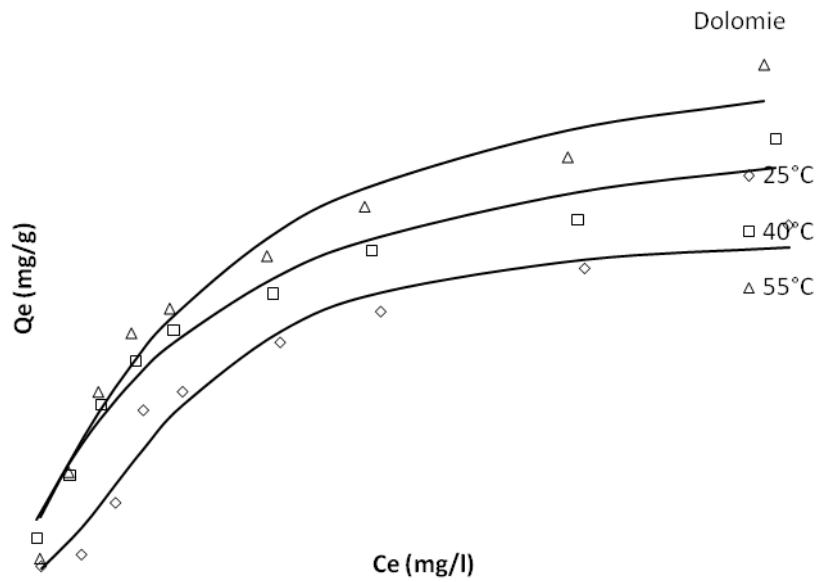


Figure III.10a: Isothermes expérimentales (. . .) et théoriques d’après le modèle de Redlich-Peterson (—) pour dolomie et D600. pH= 6,9; temps= 2 h;
 volume de solution = 20 mL, masse d’adsorbant = 20 mg.

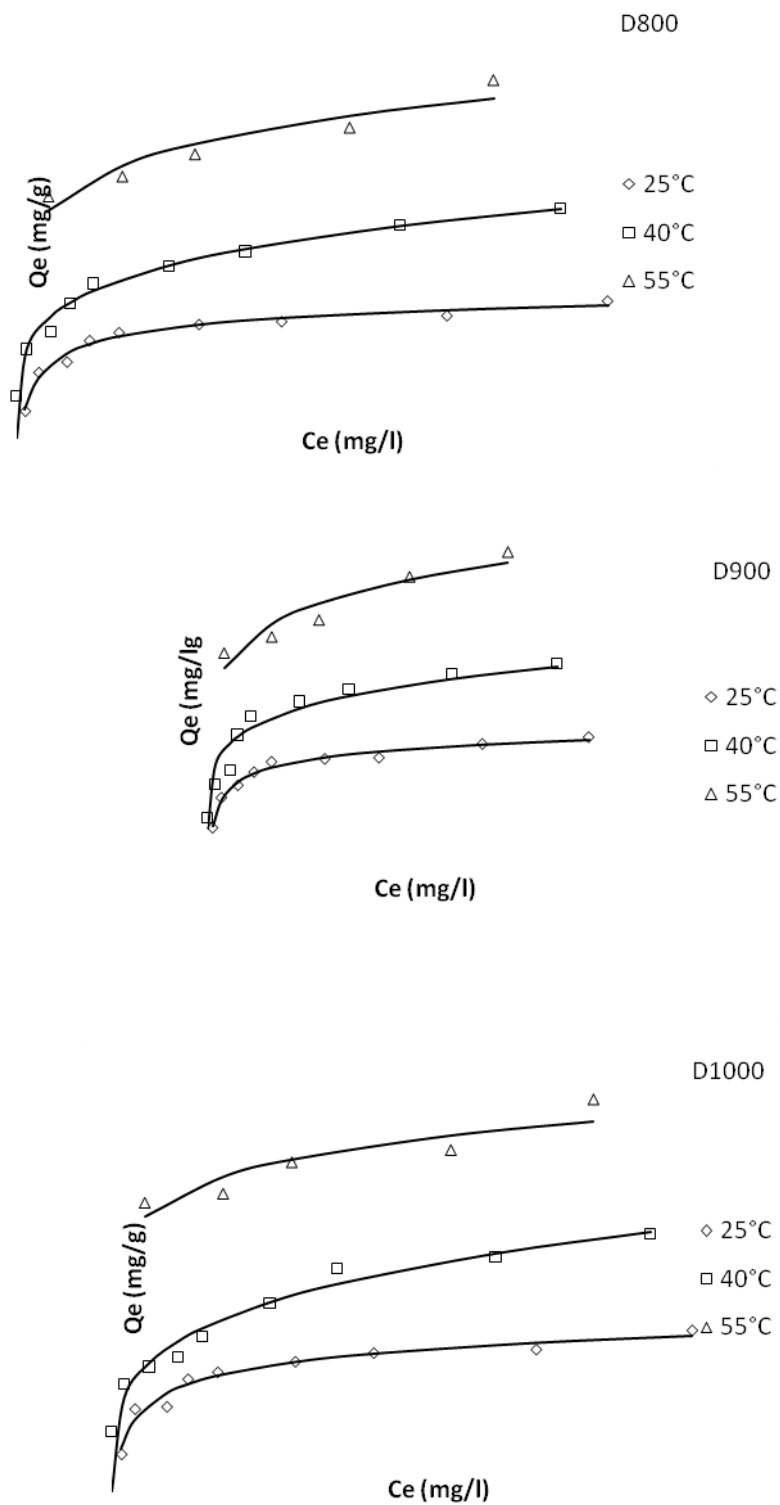


Figure III.10b: Isothermes expérimentales (. . .) et théoriques d’après le modèle de Redlich-Peterson (—) pour D800, D900 et D1000. pH= 6,9; temps= 2 h; volume de solution = 20 mL, masse d’adsorbant = 20 mg.

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*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 R² > 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.

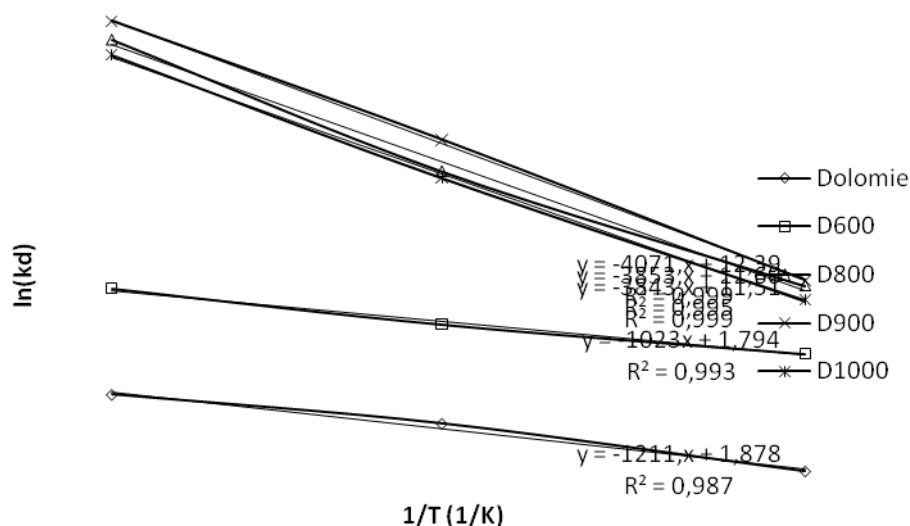


Figure III.11: Evolution du coefficient de distribution $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température; pH= 6,9; volume de solution = 20 mL; masse d'adsorbant = 20 mg.

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 produisent 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 $C_{\text{initial}} = 80 \text{ mg/L}$. 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.

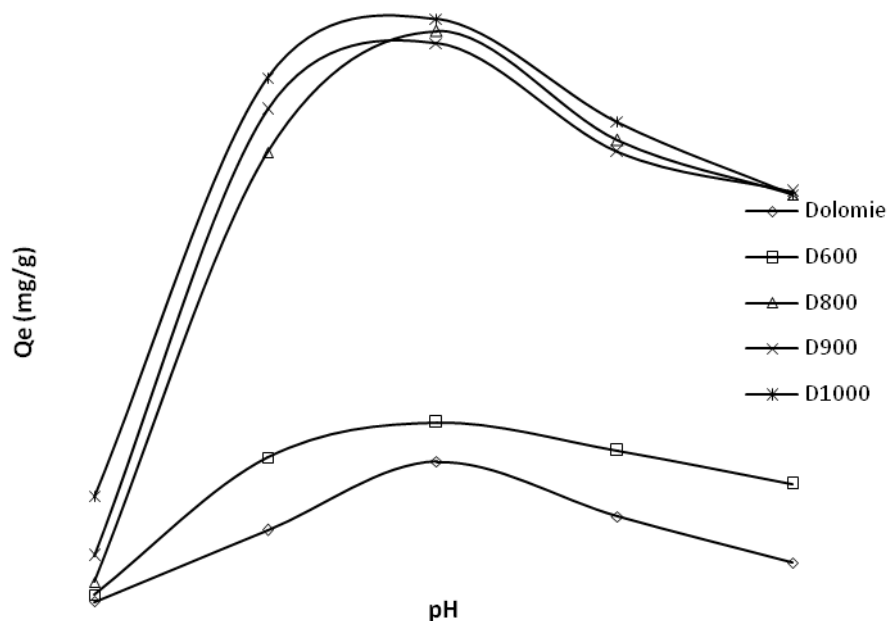


Figure III.12: Effet du pH sur la quantité du RB5 adsorbée par les solides dolomitiques; temps: 2 h; $C_{\text{initial}} = 80 \text{ mg/L}$; volume de solution = 20 mL; masse d'adsorbant = 20 mg.

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 $-NH_2$, $-S=O$, $-O-H$, 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 attribuée 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 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].

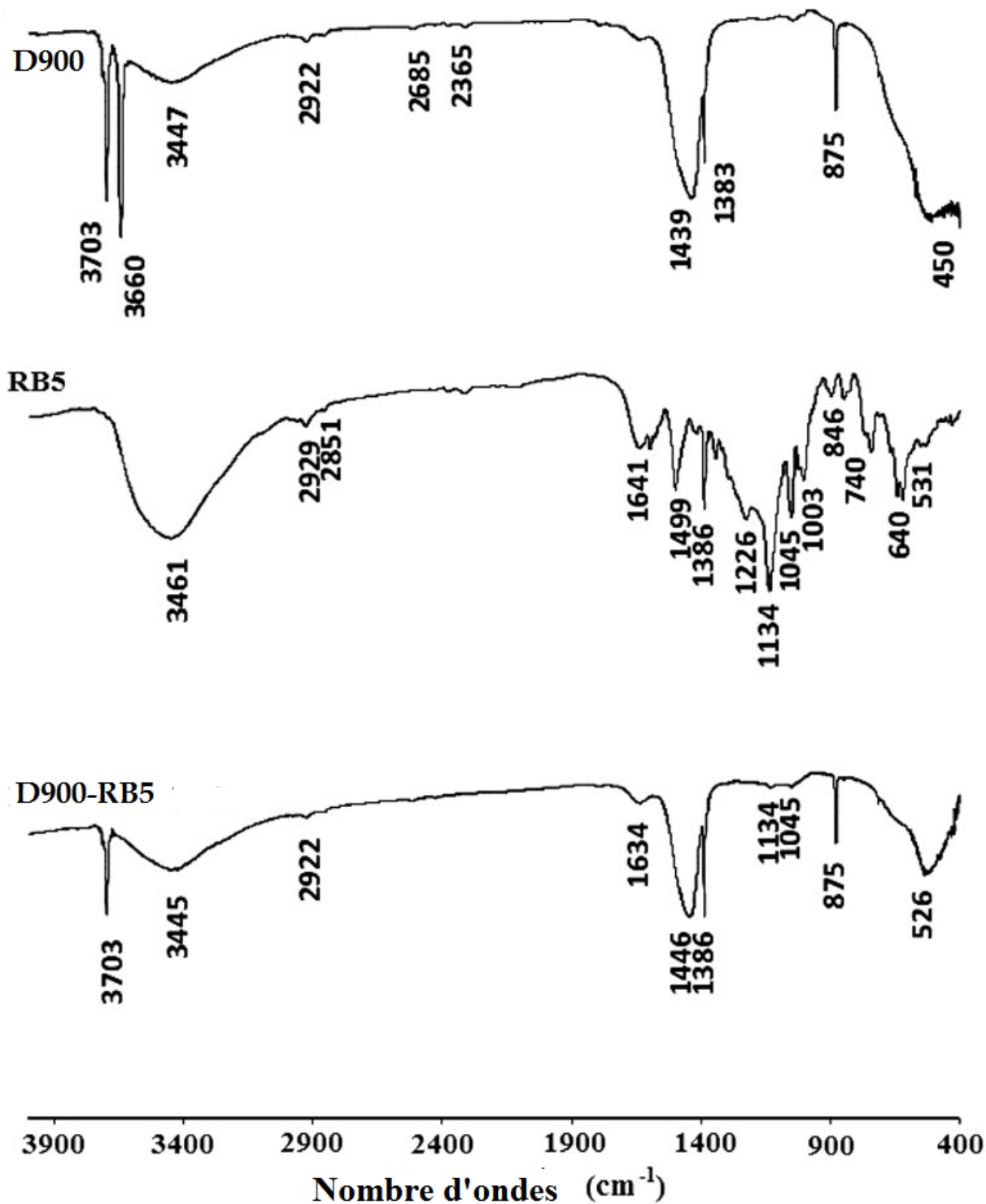


Figure III.13: Spectres FTIR de D900, RB5 et D900-RB5 après adsorption.

La figure III.13–D900-RB5 montre les résultats de D900, après exposition à une solution de 400 mg L⁻¹ de RB5, à 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 ($\text{S}=\text{O}$) 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:

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

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 ($\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$) 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_m 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).

CHAPITRE IV

RECUPERATION DE REACTIVE BLACK 5 ET ROUGE CONGO

PAR DES SOLIDES DOLOMITIQUES

(COADSORPTION)

IV.1. INTRODUCTION

De nombreux travaux se sont intéressés à l'élimination d'un composant à partir de solution artificielle. Ce cas de figure est inenvisageable dans la nature. La plupart des systèmes sont générés par des polluants multicomposants [1,2]. L'étude des systèmes à plusieurs composants suscite, de ce fait, un intérêt grandissant.

Pour s'approcher quelque peu de la réalité, nous avons mélangé le Réactive Black 5 (RB5) et le rouge Congo, pour obtenir une solution de rejet artificiel complexe. Ce chapitre s'inscrit dans la continuité du précédent, dans lequel nous avons étudié les différents paramètres influençant l'adsorption du RB5. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'adsorption compétitive du RB5 et du rouge Congo par les dolomies traitées à 800, 900 et 1000 °C. Le temps de contact, les données à l'équilibre, les paramètres thermodynamiques et les isothermes théoriques ont été déterminés.

Lorsque plusieurs polluants sont présents, des interférences et des phénomènes de compétition sur les sites d'adsorption se produisent, rendant l'interprétation des résultats ardue et conduisant à des formulations mathématiques complexes des équilibres et des isothermes d'adsorption. Le but de cette dernière partie consiste à étudier ces phénomènes de coadsorption. Une comparaison entre les systèmes à un et à deux polluants sera également établie.

IV.2. CONDITIONS OPERATOIRES

IV.2.1. Choix des longueurs d'ondes

Une solution du mélange binaire de concentration 33 mg/L (20 mg/L de RB5 + 13 mg/L de rouge Congo) a été analysée par spectrophotométrie UV/Visible, dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 300 et 700 nm, pour observer si la composition du mélange n'influe pas sur la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant. Le résultat est présenté sur la figure IV.1.

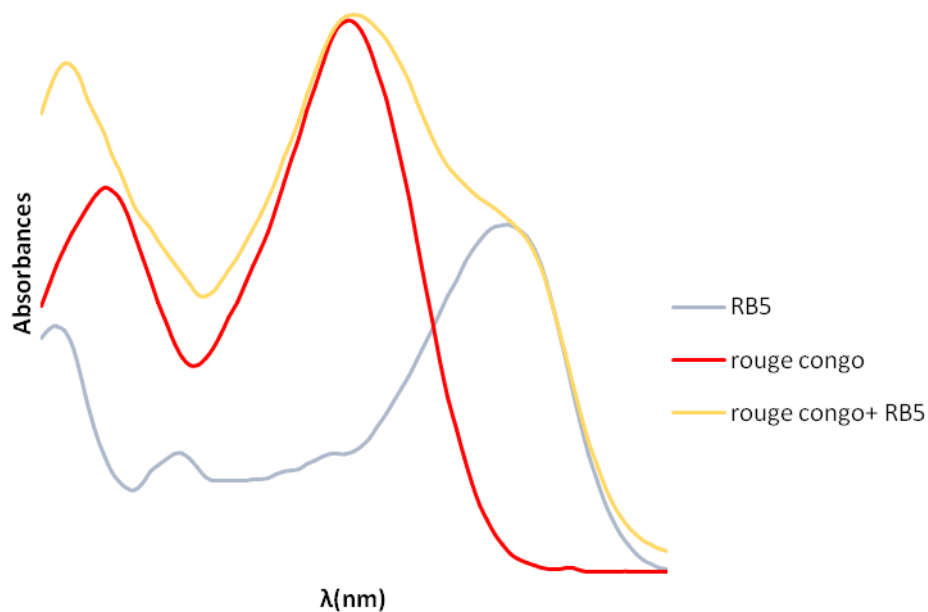


Figure IV.1: Evolution des spectres d'absorption de RB5 et/ou de rouge Congo.

Les spectres de rouge Congo et de RB5 montrent des λ_{\max} à 497 et 597 nm, respectivement. Dans le cas du mélange binaire, le spectre met aussi en évidence deux fortes bandes correspondant à ces λ_{\max} . Cela veut dire que, mis en compétition, chaque colorant absorbe à sa longueur d'onde, maximale, caractéristique. Toutefois, nous devons aussi tenir compte de l'absorption résiduelle du colorant 2 à $\lambda_{\max 1}$ et vice versa.

IV.2.2. Etablissement des courbes d'étalonnage

Chaque colorant a été dosé à 497 et 597 nm. Ce qui fait que le rouge Congo et RB5 disposent de deux courbes d'étalonnage, chacun. Le tracé de ces quatre courbes est représenté sur la figure IV.2. L'évolution de la densité optique est linéaire avec un coefficient de détermination, $R^2, \geq 0,995$.

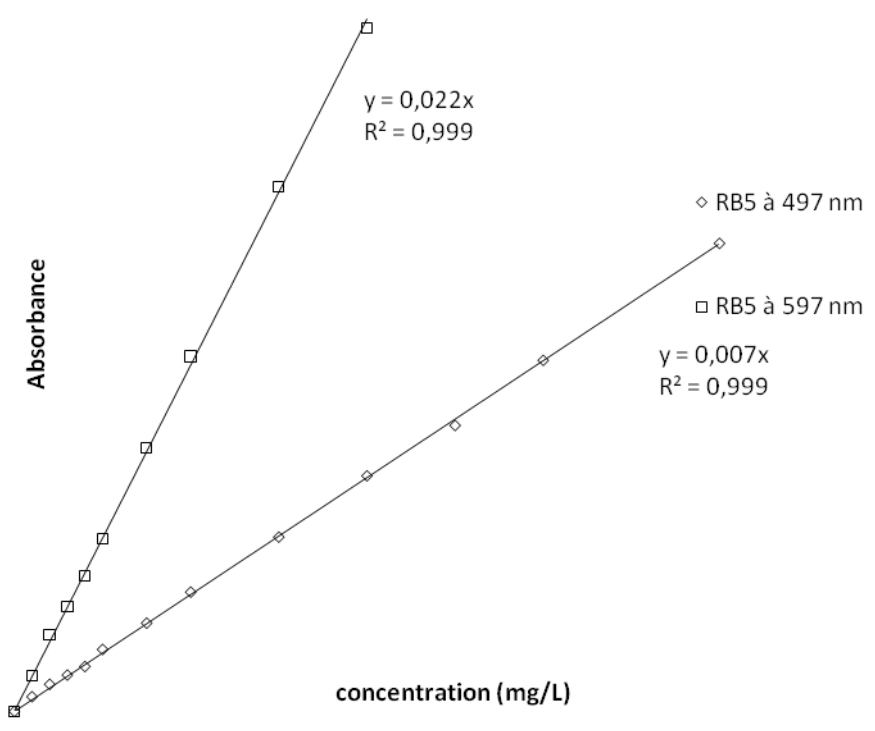
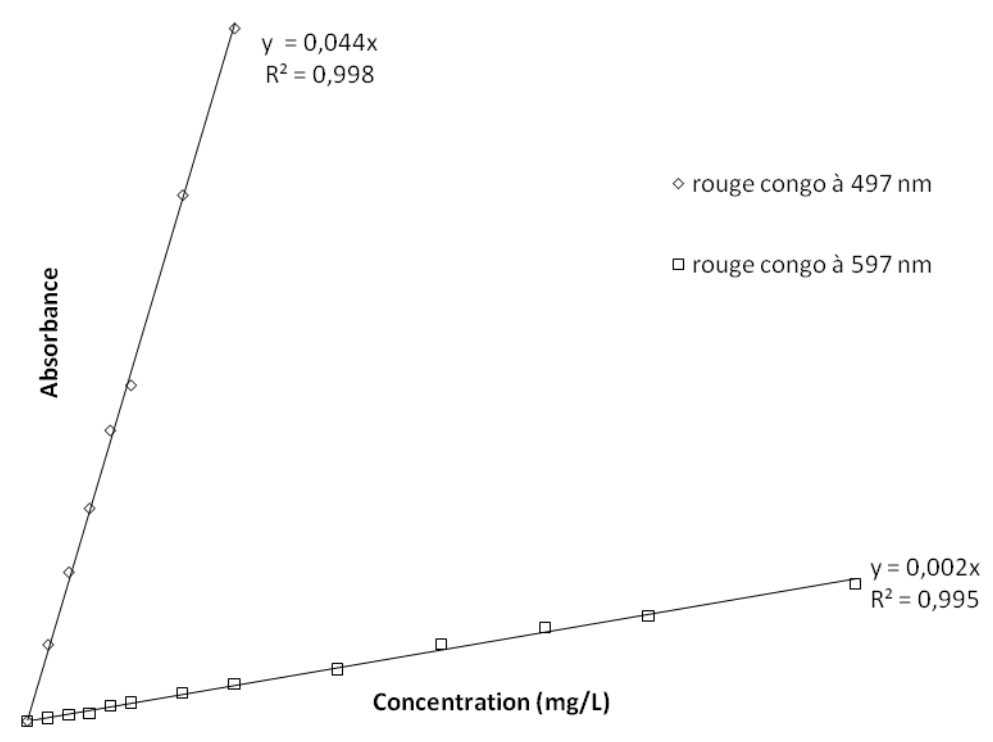


Figure IV.2: Obtention des courbes d'étalonnage à 497 et 597 nm, pour chacun des colorants.

IV.2.3. Paramètres considérés

Pour chaque expérience réalisée via un procédé de bain thermostaté, 0,02 g de matériau ont été mélangés avec 20 mL de solution du mélange binaire, équimolaire, de RB5 et rouge Congo, à pH= 6,9 et à la concentration désirée. Le tableau IV.1 regroupe les quantités utilisées pour chaque concentration du mélange.

Tableau IV.1: Quantités de RB5 et rouge Congo nécessaires pour chaque mélange équimolaire.

Concentration du mélange (mg/L)	Quantité de RB5 (mg)	Quantité de rouge Congo (mg)
40	23,50	16,50
60	35,24	24,75
80	47,00	33,00
100	58,74	41,26
150	88,11	61,88
200	117,48	82,52
300	176,22	123,78
400	234,96	165,04
500	293,70	206,90
600	352,44	247,56
800	496,92	330,00
1000	587,40	412,00

Lors de ce chapitre, nous avons étudié le temps de contact, les données à l'équilibre et les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption compétitive de ces deux colorants sur D800, D900 et D1000. Les conditions opératoires concernant ces paramètres sont présentées sur le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de RB5 et rouge congo.

1 / Cinétique					
Temps de Contact (min)	Concentration du mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)	
1	200	1	6,9	25	
3					
5					
10					
20				40	
40					
60					
120					
240					
2 / Isothermes d'adsorption					
Temps de contact (h)	Concentration du mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)	
2	40	1	6,9	25	
	60				
	80				
	100				
	150			33	
	200				
	300				
	400				
	500				40
	600				
	800				
	1000				
Les adsorbants sont : D800, D900 et D1000 (dolomies traitées thermiquement à 800, 900 et 1000 °C, respectivement)					

IV.3. ETUDE CINETIQUE

IV.3.1. Cinétique d'adsorption

Pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, nous avons fait varier le temps de contact dans l'intervalle 1-240 min à pH = 6,9; la concentration initiale du mélange RB5–rouge Congo étant 200 mg/L. Les courbes sont représentées sur les figures IV.3.4.

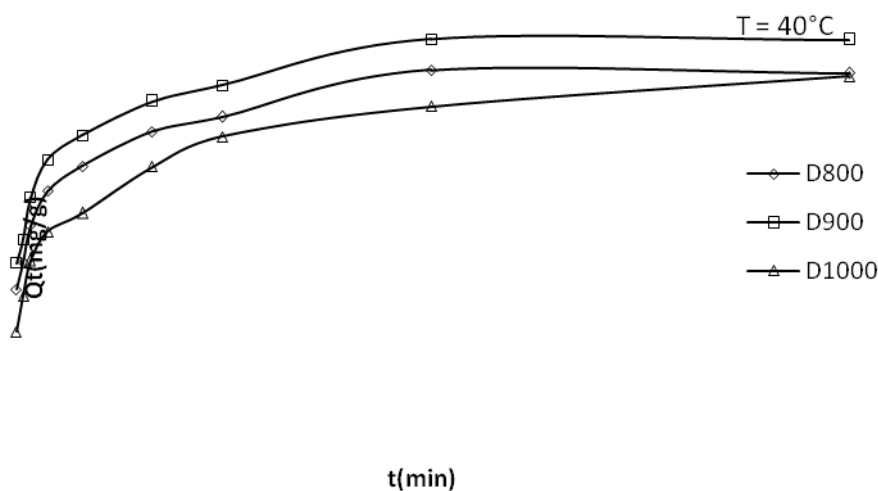


Figure IV.3: Cinétiques d'élimination de RB5 dans le mélange binaire. Conditions expérimentales: $T = 40\text{ °C}$; $\text{pH} = 6,9$; $[\text{RB5}]_o + [\text{RC}]_o = 200\text{ mg/L}$; Volume solution $V = 20\text{ mL}$; masse d'adsorbant = 20 mg.

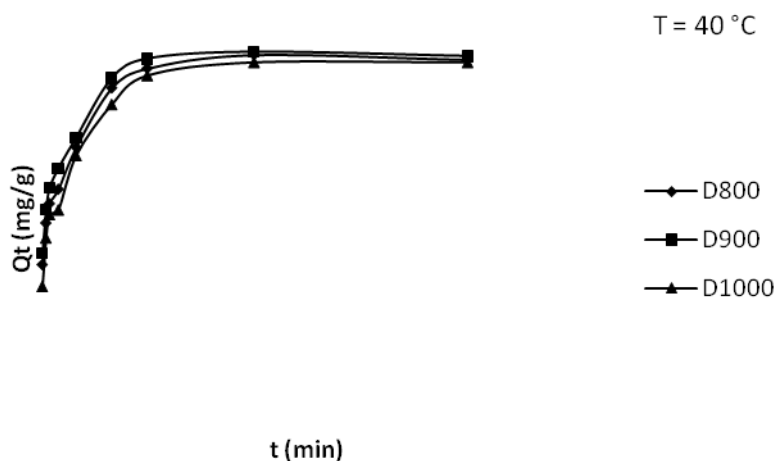


Figure IV.4: Cinétiques d'élimination de rouge congo dans le mélange binaire. Conditions expérimentales: $T = 40\text{ °C}$; $\text{pH} = 6,9$; $[\text{RB5}]_o + [\text{RC}]_o = 200\text{ mg/L}$; Volume solution $V = 20\text{ mL}$; masse d'adsorbant = 20 mg.

L'adsorption dans le système binaire est très rapide au cours des dix premières minutes, quelque soit le colorant et matériau. 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.

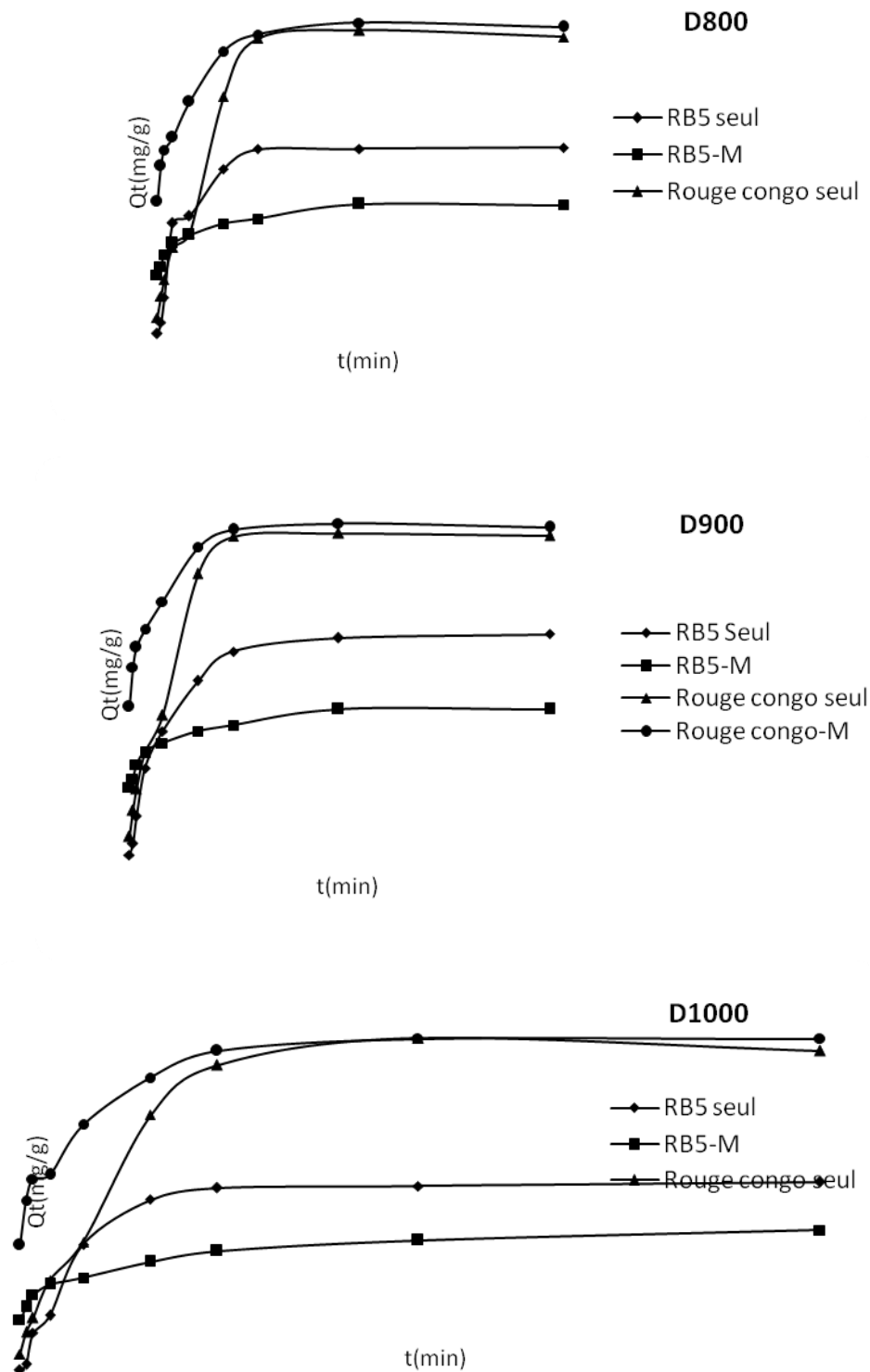


Figure IV.5: Cinétiques de RB5 et rouge congo mono-soluté et dans le mélange binaire.

Nous constatons (Figure IV.5) une nette augmentation de la quantité de RB5 adsorbée dans le mélange binaire, par comparaison à celle fixée lorsque le RB5 était seul en solution, quelque soit le solide dolomitique. Cette augmentation n'est pas aussi importante pour le rouge Congo dans la mesure où il s'adsorbe légèrement plus en présence de RB5. Cette différence de comportement s'expliquerait par la structure et la taille de chaque polluant.

IV.3.2. Adsorptions relative et sélective

L'adsorption relative dans un système binaire est obtenue en utilisant l'équation suivante [3]:

$$A_r = \frac{[Q_t]_B}{[Q_t]_S} \quad (IV.1)$$

Avec :

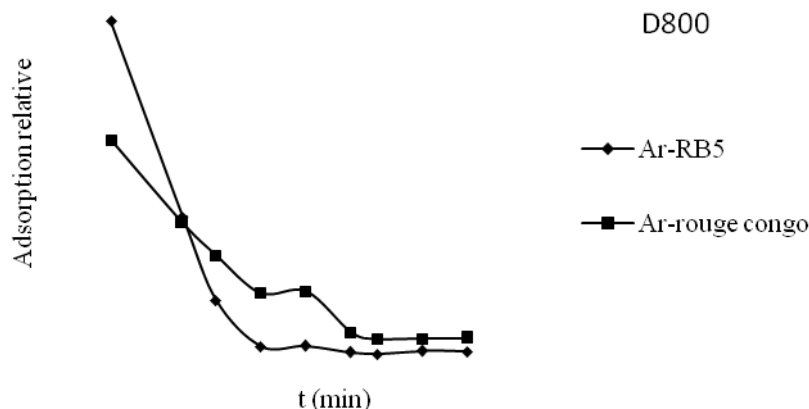
$[Q_t]_B$: quantité adsorbée dans le système binaire à l'instant t

$[Q_t]_S$: quantité adsorbée dans le système mono-soluté au même instant t

Les évolutions de l'adsorption relative de rouge Congo (Ar-RC) et de RB5 (Ar-RB5), en fonction du temps, sont présentées sur la figure IV.6.

L'adsorption relative de RB5, Ar-RB5 diminue fortement au début du processus, pour l'ensemble de nos matériaux, tandis que celle de rouge Congo, Ar-RC, diminue légèrement. Ces résultats indiquent que la présence de ce dernier influence considérablement le processus de rétention de RB5, contrairement au phénomène inverse. Au fur et à mesure que l'expérience se déroule, les deux courbes se rejoignent.

A l'équilibre, les valeurs de Ar-RB5 sont inférieures à 1, tendant vers 0,7, tandis que celles de Ar-RC tendent vers 1,03. Ceci prouve que la mise en compétition de ces deux colorants n'affecte pas tellement l'adsorption de rouge Congo mais inhibe quelque peu celle de RB5, comparativement à leur présence, seule, en solution.



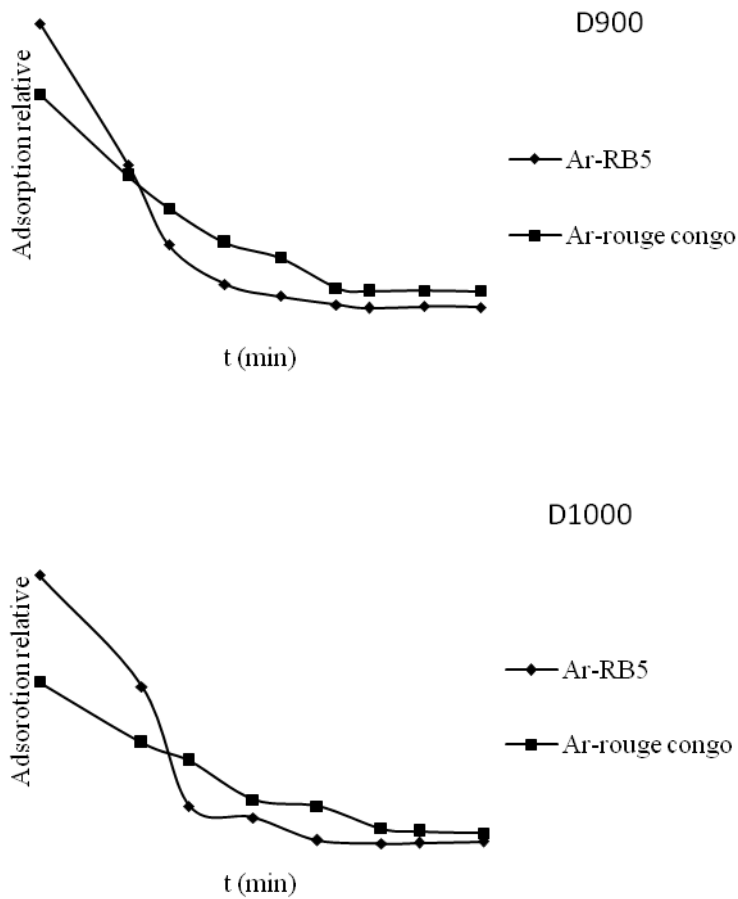


Figure IV.6: Evolution de l'adsorption relative, en fonction du temps, pour les dolomies traitées à 800, 900 et 1000 °C à T = 40 °C.

L'adsorption sélective, ou sélectivité, de RB5 par rapport au rouge Congo, dans le système binaire, est obtenue en utilisant l'équation suivante [3]:

$$S = \frac{(A_r)_{RC}}{(A_r)_{RB5}} \quad (IV.2)$$

Avec :

$(A_r)_{RC}$: Adsorption relative de rouge Congo

$(A_r)_{RB5}$: Adsorption relative de RB5

L'évolution de la sélectivité $_{RC/RB5}$ en fonction du temps est présentée sur la figure IV.7.

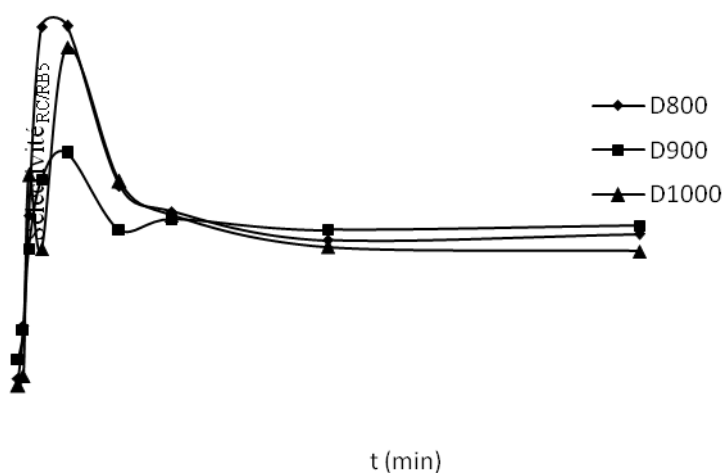


Figure IV.7: Evolution de la sélectivité, en fonction du temps, pour D800, D900 et D1000 à $T = 40\text{ °C}$.

Au cours des premières minutes, la sélectivité en faveur de RB5 est plus grande au détriment de rouge congo. Cette sélectivité est indistinctement le cas pour D800, D900 et D1000. Au fur et à mesure que le temps avance, elle augmente et tend vers 1,5, lorsqu'on s'approche du temps d'équilibre. Le fait que la sélectivité soit supérieure à 1, à l'équilibre, montre qu'un avantage certain existe en faveur de rouge Congo. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène de rétention de ces polluants, plusieurs modèles cinétiques ont été mis à contribution.

IV.3.3. Modèle de pseudo-premier ordre

Afin de déterminer le modèle qui convient le mieux, nous avons utilisé celui de pseudo-premier ordre (§. III.4.1.). Ses paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.3 et IV.4.

Tableau IV.3: Paramètres de pseudo-premier ordre pour le RB5 dans le mélange binaire.

Adsorbant	T (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q _{exp} (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
D800	25	17,22	07,57	0,027	0,893
	40	34,39	14,99	0,023	0,932
D900	25	20,33	09,52	0,032	0,957
	40	36,94	15,34	0,025	0,929
D1000	25	15,90	38,46	0,034	0,971
	40	31,44	16,21	0,030	0,978

Tableau IV.4: Paramètres de pseudo-premier ordre pour le rouge Congo dans le mélange binaire.

Adsorbant	T (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q _{exp} (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
D800	25	73,33	40,45	0,039	0,967
	40	79,92	43,95	0,043	0,995
D900	25	75,88	38,45	0,035	0,971
	40	80,46	43,55	0,053	0,987
D1000	25	70,79	47,53	0,041	0,968
	40	78,20	48,98	0,043	0,988

Bien que les valeurs de coefficient de détermination, R², sont relativement correctes (R² ≥ 0,9), les valeurs de quantité adsorbée, calculée (Q_{cal}), sont très inférieures à celles obtenues expérimentalement (Q_{exp}), ce qui confirme que le modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats.

IV.3.4. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre a été également utilisé (§. III.4.2.). Les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.5 et IV.6, les figures sur IV.8 et IV.9.

Tableau IV.5: Paramètres de pseudo-second ordre pour le RB5 dans le mélange binaire.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q _{exp} (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
D800	25	17,22	18,18	31,80	0,107	0,998
	40	34,39	35,71	95,59	0,080	0,999
D900	25	20,39	20,40	49,70	0,119	0,999
	40	36,94	38,46	108,97	0,079	0,999
D1000	25	15,90	16,66	27,97	0,110	0,998
	40	31,44	34,48	63,94	0,064	0,997

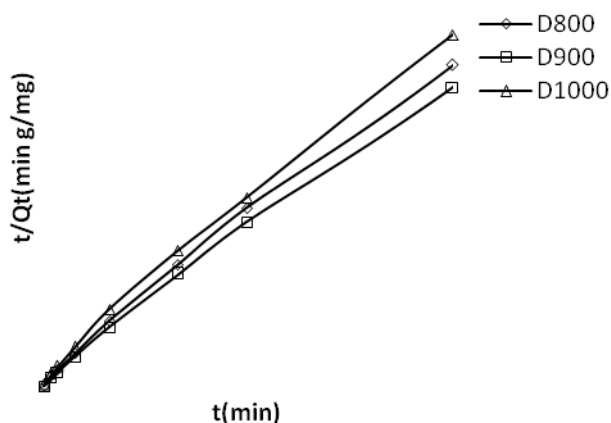


Figure IV.8: Application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption de RB5 dans le système binaire par les dolomies traitées thermiquement. Conditions expérimentales: $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 6,9$; $[\text{RB5}]_0 + [\text{RC}]_0 = 200\text{ mg/L}$; volume de solution = 20mL; masse d'adsorbant = 20mg.

Tableau IV.6: Paramètres de pseudo-second ordre pour le rouge Congodans le mélange binaire.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q_{eexp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
D800	25	73,33	76,92	290,30	0,0540	0,999
	40	79,92	83,33	365,42	0,0572	0,999
D900	25	75,88	76,92	334,82	0,0581	0,999
	40	80,46	83,33	415,31	0,0641	0,999
D1000	25	70,79	70,92	257,58	0,0514	0,999
	40	78,20	80,33	312,96	0,0511	0,999

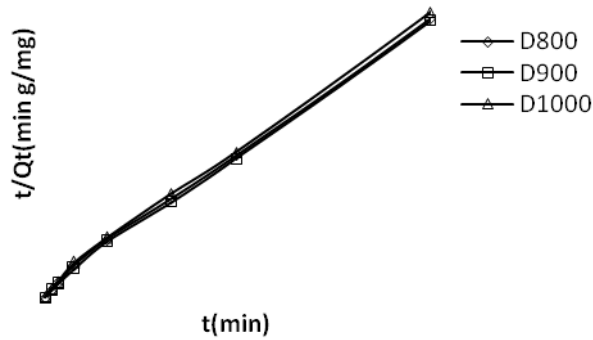


Figure IV.9: Application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption de rouge Congo dans le système binaire par les dolomies traitées thermiquement. Conditions expérimentales: $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 6,9$; $[\text{RB5}] + [\text{RC}]_0 = 200\text{ mg/L}$; volume de solution = 20 mL; masse d'adsorbant = 20 mg.

Les résultats montrent que l'adsorption de RB5 et de rouge Congo dans le système binaire suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les valeurs de R^2 tendent vers 1 ($0,998 \pm 0,001$). Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbant-adsorbant. L'étude cinétique montre que l'adsorption de RB5 et rouge Congo suit le modèle de pseudo-second ordre en modes mono-soluté et binaire.

En considérant la vitesse initiale, h , les solides dolomitiques adsorbent plus rapidement le rouge Congo que le RB5 dans le système binaire. Cette vitesse est plus grande pour D900 ($415,31\text{ mg/g}\cdot\text{min}$ à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$), comparativement à D800 et D1000. D900 pourrait, de ce fait, se révéler très efficace dans le cas où une fixation préférentielle de rouge Congo est recherchée, dans un laps de temps court.

IV.3.5. Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire (§. III.4.3.) sont illustrés sur les tableaux IV.7 et IV.8, les figures sur IV.10 et IV.11.

Tableau IV.7: Cinétique de diffusion intra-particulaire pour RB5 dans le système binaire.

Adsorbant	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Diffusion intra-particulaire				
		Q_{exp} (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	k_{id} ($\text{mg/g min}^{1/2}$)	l (mg/g)	R^2
D800	25	17,22	17,63	0,611	10,94	0,951
	40	34,39	35,20	1,346	20,46	0,986
D900	25	20,39	21,79	0,88	12,17	0,999

	40	36,94	37,70	1,34	22,99	0,990
D1000	25	15,90	16,35	0,61	09,62	0,918
	40	31,44	34,46	1,74	15,41	0,991

Tableau IV.8: Cinétique de diffusion intra-particulaire pour rouge Congo dans le système binaire.

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire				
		Q _{eexp} (mg/g)	Q _{ecal} (mg/g)	k _{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R ²
D800	25	73,33	84,01	4,46	35,08	0,983
	40	79,92	97,35	5,80	33,74	0,977
D900	25	75,88	85,28	4,29	38,30	0,964
	40	80,46	97,45	5,34	38,95	0,980
D1000	25	70,79	49,65	4,78	30,55	0,986
	40	78,20	59,67	6,20	28,80	0,980

Les coefficients de détermination sont élevés, confirmant la validité de ce modèle. Les valeurs de la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id}, sont plus élevées pour le rouge Congo (RC) en comparaison avec le RB5, le rapport k_{id RC}/ k_{id RB5} > 3,6. Sachant que la molécule de RB5 est plus volumineuse (M_{RB5} = 991,82 contre 696,67 g/mol pour le rouge Congo), sa diffusion à travers le réseau dolomitique est ralentie au profit de celle de rouge Congo. k_{id} augmente avec la température, ce qui prouve que le processus de diffusion est accéléré, lorsqu'on passe de 25 à 40 °C.

L'épaisseur de la couche limite, l, augmente avec la température, pour RB5. Elle est insensible à la température pour le rouge Congo, l'erreur relative étant < 9%. Le fait que l ≠ 0 révèle l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. D'autres mécanismes, à l'instar de la diffusion externe, pourraient intervenir.

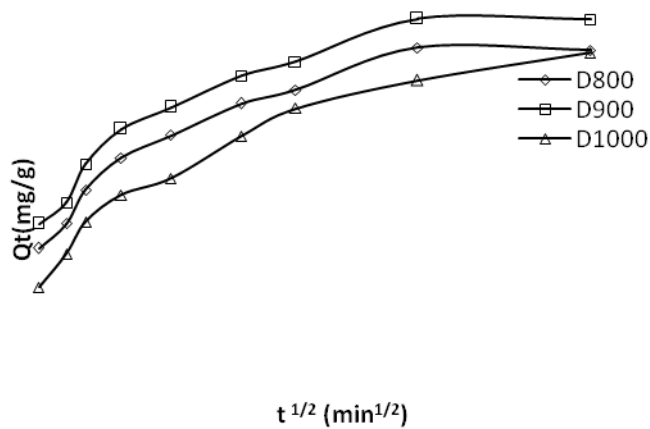


Figure IV.10: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de RB5 par les dolomies traitées thermiquement, dans le système binaire. Conditions expérimentales: $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 6,9$; $[\text{RB5}]_0 + [\text{RC}]_0 = 200\text{mg/L}$; volume de solution = 20mL; masse d'adsorbant = 20mg.

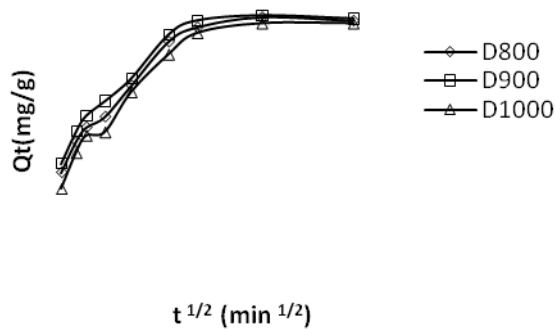


Figure IV.11: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de rouge Congo par les dolomies traitées thermiquement, dans le système binaire. Conditions expérimentales: $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 6,9$; $[\text{RB5}]_0 + [\text{RC}]_0 = 200\text{mg/L}$; volume de solution = 20mL; masse d'adsorbant = 20mg.

IV.3.6. Modèle d'Elovich

Les résultats du modèle d'Elovich (§. III.4.4.) sont représentés dans les tableaux IV.9 et IV.10, pour le RB5 et rouge Congo, respectivement.

Tableau IV.9: Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich pour le RB5.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle d'Elovich		
		α (mg/g min)	β (g/mg)	R^2
D800	25	95,06	0,510	0,976
	40	320,28	0,281	0,983
D900	25	123,06	0,441	0,969
	40	502,46	0,272	0,981
D1000	25	66,014	0,535	0,967
	40	88,56	0,254	0,991

Tableau IV.10: Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich pour le rouge Congo.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle d'Elovich		
		α (mg/g min)	β (g/mg)	R^2
D800	25	242,26	0,112	0,974
	40	373,045	0,108	0,953
D900	25	419,39	0,117	0,967
	40	659,14	0,114	0,951
D1000	25	184,64	0,113	0,970
	40	204,97	0,102	0,959

Nos résultats montrent que ce modèle convient également car R^2 est $> 0,950$, ceci prouve également qu'on a affaire à une chimisorption, car ce modèle s'applique pour ce type d'adsorption. Les valeurs du paramètre α augmentent avec la température, pour un adsorbant donné, indiquant une augmentation de la vitesse d'adsorption initiale. Le fait que les valeurs de β relatives à RB5 sont plus élevées montre qu'il est plus facile de le désorber, comparativement au rouge Congo, β étant la constante de désorption.

IV.4. CONDITIONS EQUIMOLAIRES

IV.4.1. Isothermes

Les isothermes d'adsorption de RB5 et rouge Congo, à 25 et 40 °C, sont représentées sur les figures IV.12-13. Nous avons représenté, pour un matériau et un colorant donnés, les isothermes en modes mono-soluté et binaire à 25 et 40 °C. Pour le rouge Congo, nous avons obtenu la séquence suivante: mono-soluté-40 > mono-soluté-25 > binaire-40 > binaire-25, quelque soit le matériau, tandis que pour le RB5, la séquence devient: mono-soluté-40 > binaire-40 > mono-soluté-25 > binaire-25. Nous remarquons que la quantité adsorbée augmente avec la température. Ceci indique que le processus mis en jeu est fondamentalement endothermique. Les isothermes sont de type L excepté pour le rouge Congo, mono-soluté, à 40 °C. Les isothermes associées (D800, D900 et D1000) à ce dernier cas présentent une branche verticale, pour des concentrations initiales faibles. L'allure de ces courbes est, ainsi, de type H (haute affinité), selon Giles et al. [12]. Cette évolution se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. Le rouge Congo et le RB5, mis en compétition, s'adsorbent moins qu'en mono-soluté.

A titre d'illustration, la quantité de rouge Congo adsorbée diminue de 288,2 (mono-soluté) à 230,9 mg/g (mode binaire), celle de RB5 passe de 80,9 (mono-soluté) à 74,1 mg/g (mode binaire), pour D900 à 40 °C. Nous remarquons que les deux colorants s'adsorbent moins en mode binaire. Il existe, ainsi, un effet inhibiteur qui entrave la fixation de rouge Congo et RB5, lorsqu'ils sont mis en compétition. Cette diminution s'expliquerait par la rivalité existante entre ces deux polluants pour l'occupation des mêmes sites d'adsorption.

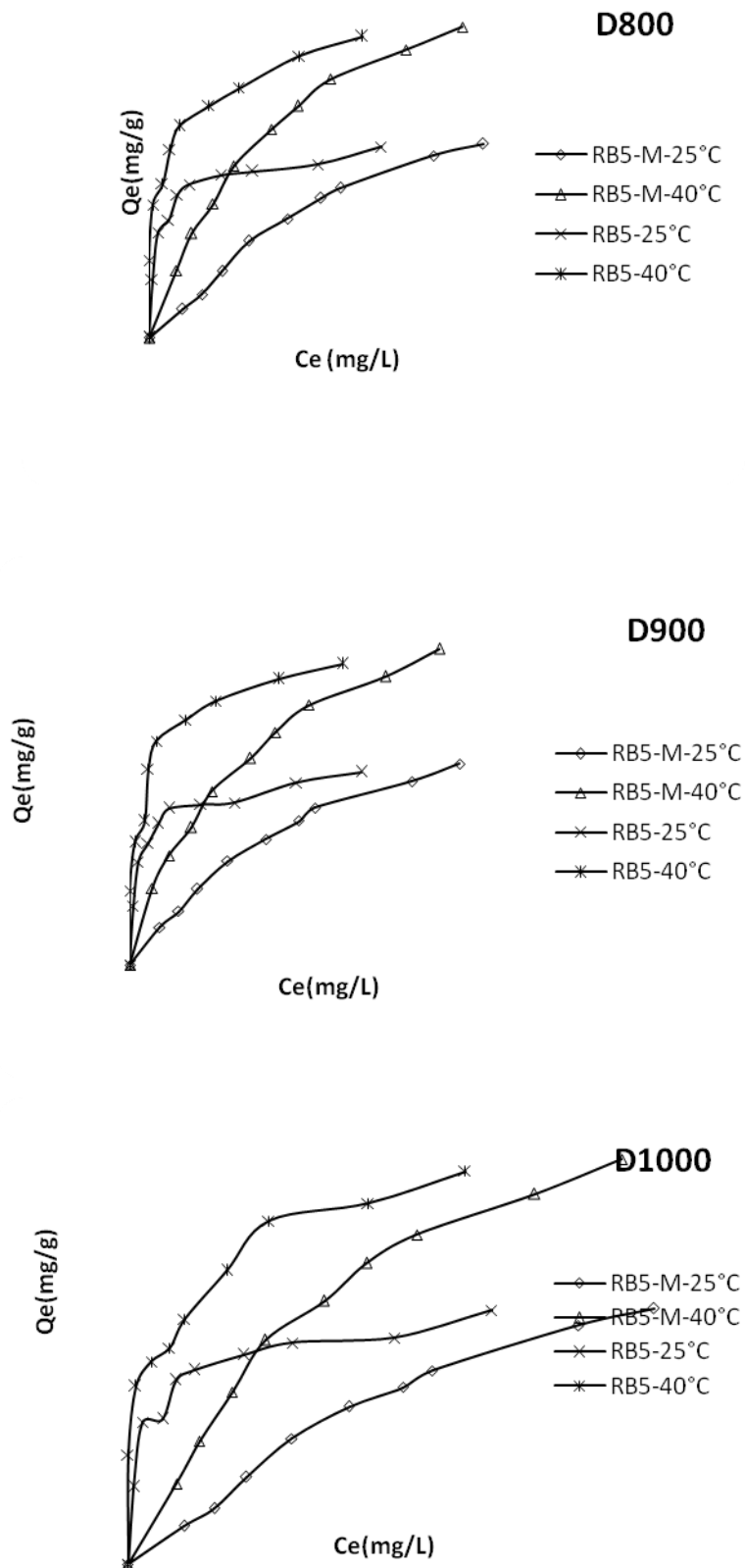


Figure IV.12: Isothermes d'adsorption de RB5 mono-soluté et en présence du rouge Congo par les dolomies traitées thermiquement à 800, 900 et 1000 °C.

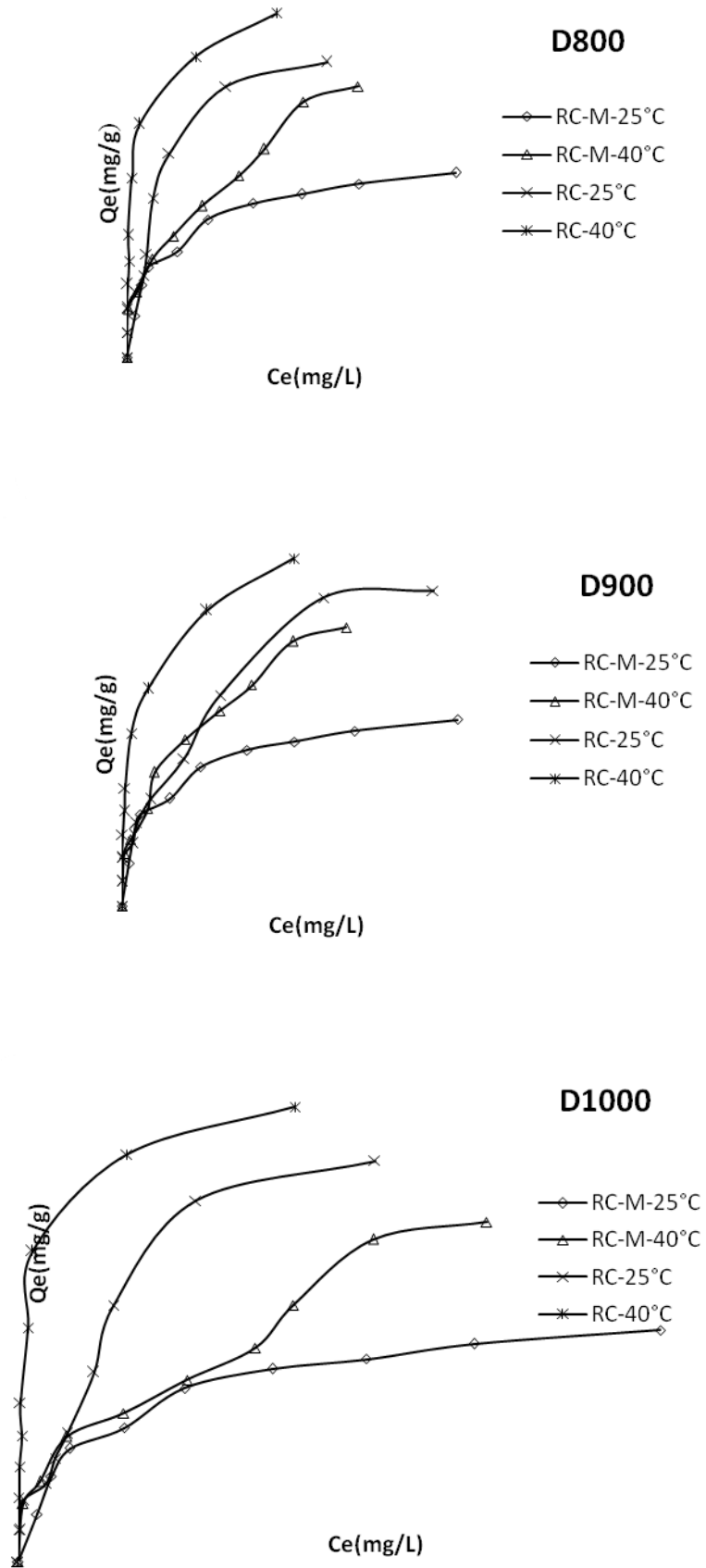


Figure IV.13: Isothermes d'adsorption de rouge Congo (RC) mono-soluté et en présence de RB5 par les dolomites traitées thermiquement à 800, 900 et 1000 °C.

IV.4.2. Affinité

L'affinité d'adsorption est la quantité adsorbée par les échantillons dans le système binaire, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différents solides, mesurée à 40 °C, est représentée sur les figures IV.14,15, pour le RB5 et le rouge Congo, respectivement.

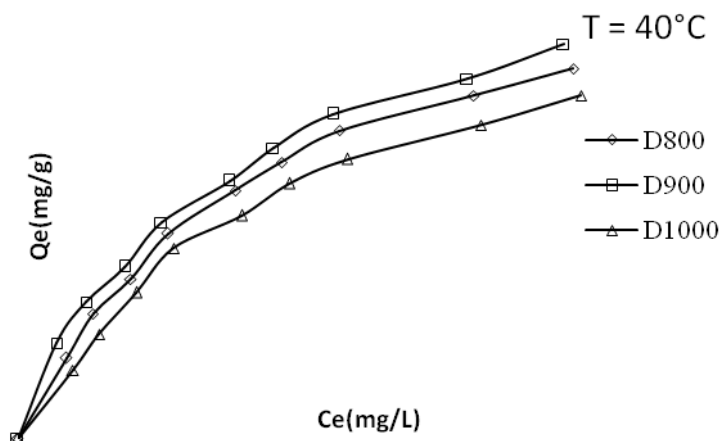


Figure IV.14: Affinité d'adsorption de RB5 par des dolomies traitées thermiquement dans le mélange binaire. Conditions expérimentales: T = 40 °C, t = 120 min, pH = 6,90, volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg.

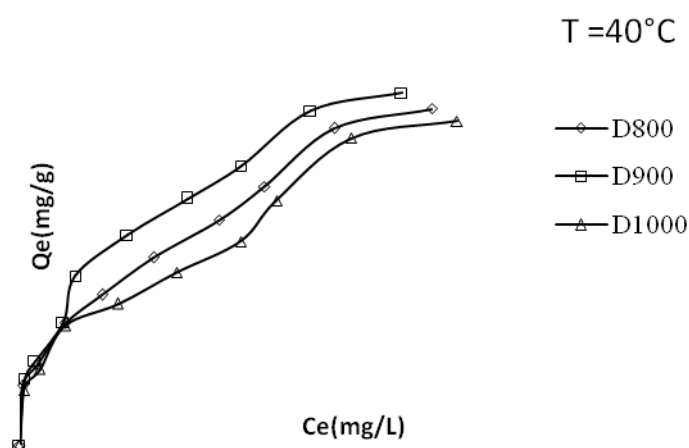


Figure IV.15: Affinité d'adsorption de rouge Congo par des dolomies traitées thermiquement dans le mélange binaire. Conditions expérimentales: T = 40 °C, t = 120 min, pH = 6,90, volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg.

Nous remarquons que D900 (dolomite traitée à 900 °C) présente la plus grande affinité, quelque soit le colorant, tandis que D1000 (dolomite traitée à 1000 °C) manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence suivie est la suivante:

$$D900 > D800 > D1000$$

Cette séquence pourrait être corrélée avec les espèces minéralogiques présentes à chaque température de traitement et le pourcentage de perte de poids (Tableau II.3, §. II.5), comme expliqué dans le chapitre III.

IV.4.3. Adsorption en modes binaire et mono-soluté, à l'équilibre

Les quantités de RB5, de rouge Congo et totale, adsorbées en modes binaire et mono-soluté, et le ratio $\frac{(Q_{tot}^{mél} - Q_{tot}^{mono})}{Q_{tot}^{mél}}$ sont représentés dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11: Quantités de RB5 et de RC adsorbées en modes binaire et mono-soluté, à 25 et 40 °C.

Echantillon	T (°C)	RB5 ^{mono} (mg/g)	RB5 ^{mélange} (mg/g)	RC ^{mono} (mg/g)	RC ^{mélange} (mg/g)	Q_{tot}^{mono} (mg/g)	$Q_{tot}^{mél}$ (mg/g)	$\frac{(Q_{tot}^{mél} - Q_{tot}^{mono})}{Q_{tot}^{mél}}$ (%)
D800	25	49,09	49,77	240,00	150,11	289,09	199,88	- 44,63
	40	77,27	79,68	280,00	220,50	357,27	300,19	- 19,01
D900	25	51,81	54,05	261,36	154,45	313,18	208,50	- 50,25
	40	80,90	84,91	288,18	230,88	369,09	315,80	- 16,87
D1000	25	46,36	46,68	250,45	144,46	296,81	191,14	- 40,63
	40	71,81	73,98	284,09	212,19	355,90	286,17	- 24,36

Nous remarquons que la quantité totale adsorbée en mode mono-soluté, Q_{tot}^{mono} , est toujours plus grande que celle adsorbée en coadsorption, $Q_{tot}^{mél}$. A titre d'illustration, elle est de 369,09 et 315,80 mg/g, respectivement, pour D900 à 40 °C. Ceci montre qu'il y a un effet inhibiteur tendant à minimiser la fixation des deux colorants, lorsqu'ils sont mis en

compétition. La diminution de $\frac{Q_{tot}^{mél} - Q_{tot}^{mono}}{Q_{tot}^{mél}}$ est beaucoup plus accentuée à 25 qu'à 40 °C. Elle est de $-45,2 \pm 5$ et $-20,1 \pm 4\%$, respectivement.

L'effet de l'adsorption du colorant 1 (mélange binaire) à partir d'une solution, en présence du colorant 2, peut être représenté par le rapport Q_{mix}/Q_0 .

Avec :

Q_{mix} : quantité du colorant 1 adsorbée dans le mélange binaire.

Q_0 : quantité du colorant 1 adsorbée en mode mono-soluté.

Selon ce rapport, nous distinguons:

- $Q_{mix}/Q_0 > 1$: adsorption du polluant 1 est favorisée par la présence du polluant 2.
- $Q_{mix}/Q_0 = 1$: absence d'interaction entre les deux polluants.
- $Q_{mix}/Q_0 < 1$: adsorption du polluant 1 est inhibée par la présence du polluant 2.

L'évolution de ce rapport est présentée dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12: Evolution du rapport Q_{mix}/Q_0 pour les différents solides dolomitiques.

Echantillon	Température (°C)	RB5 ^{mélange} (mg/g)	RC ^{mélange} (mg/g)	Q_{mix}/Q_0	
				RB5	rouge Congo
D800	25	49,77	150,11	1,014	0,625
	40	79,68	220,50	1,031	0,788
D900	25	54,05	154,45	1,043	0,591
	40	84,91	230,88	1,050	0,801
D1000	25	46,68	144,46	1,007	0,577
	40	73,98	212,19	1,030	0,747

Le rapport est inférieur à 1 pour le rouge Congo (RC), quelque soit l'échantillon considéré. Ceci prouve que la présence de RB5 entrave la fixation de RC. Le ratio Q_{mix}/Q_0 est $\cong 1$ pour RB5, ce qui montre que la rétention de ce dernier n'est pas influencée en présence du 2^{ème} colorant. Par ailleurs, nous observons que RC s'adsorbe beaucoup plus. A titre d'exemple, la quantité adsorbée est de 230,9 contre 84,9 mg/g pour le RB5, par D900 à 40 °C. Pour les systèmes où le mécanisme prédominant est une chimisorption, les dimensions d'une molécule ne jouent pas un rôle majeur, contrairement à la présence de groupements fonctionnels. Nous avons vu dans §. III.11. que les molécules de RB5 subissent une complexation sur la surface des dolomies traitées dans l'intervalle 800–1000 °C. Les groupes amine jouent un rôle primordial 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. Autrement dit, le groupement amine joue un rôle clé dans la complexation. Or la molécule de RB5 contient un NH₂ (Figure I.3., §. I.2.9.) tandis que celle de rouge Congo en contient deux (Figure I.4., §. I.2.10.). Ceci expliquerait pourquoi le rouge Congo s'adsorbe mieux à la surface des solides dolomitiques.

IV.4.4. Description des isothermes

IV.4.4.1. Généralités

Les isothermes peuvent être utilisées pour décrire et mettre en corrélation les résultats de mesures de coadsorption. Ces modèles sont utilisés pour optimiser la conception et prédire la performance d'un système de sorption, afin d'éliminer les polluants des eaux usées, dans une gamme de conditions. Toutefois, aucun modèle d'adsorption compétitive n'a pu être généralisé à tous les systèmes. Parmi ceux disponibles, celui de Langmuir est cependant largement utilisé. Nous allons aussi recourir à l'équation de Redlich-Peterson.

IV.4.4.2. Modèle de Langmuir généralisé

L'isotherme de Langmuir peut être étendue pour prédire un système multi-composant. Le modèle utilise les formules suivantes pour le mélange binaire:

$$Q_{e1} = \frac{K_{L1} Q_{\text{max}1} C_{e1}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad (\text{IV.3})$$

$$Q_{e2} = \frac{K_{L2} Q_{\text{max}2} C_{e2}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

Q_{e1} : Quantité de RB5 adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

Q_{e2} : Quantité de rouge Congo adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

$Q_{\max 1}$: Quantité de RB5 adsorbée à saturation (mg/g)

$Q_{\max 2}$: Quantité de rouge Congo adsorbée à saturation (mg/g)

C_{e1} : Concentration de RB5 à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

C_{e2} : Concentration de rouge Congo à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

K_{L1} : Constante d'équilibre d'adsorption de RB5, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

K_{L2} : Constante d'équilibre d'adsorption de rouge Congo, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Les résultats figurent dans les tableaux IV.13 et IV14.

Tableau IV.13: Paramètres du modèle de Langmuir généralisé pour le RB5.

Echantillon	Température (°C)	$Q_{\max 1}$ (mg/g)	K_{L1} (L/mg)	R^2
D800	25	50,00	0,059	0,945
	40	83,33	0,056	0,662
D900	25	52,63	0,060	0,880
	40	83,33	0,066	0,688
D1000	25	47,61	0,048	0,936
	40	76,92	0,042	0,670

Tableau IV.14: Paramètres du modèle de Langmuir généralisé pour le rouge Congo.

Echantillon	T (°C)	$Q_{\max 2}$ (mg/g)	K_{L2} (L/mg)	R^2
D800	25	133,33	0,038	0,518
	40	233,33	0,250	0,640
D900	25	166,66	0,076	0,532
	40	333,33	0,180	0,631
D1000	25	123,32	0,023	0,540
	40	208,24	0,270	0,650

Nous remarquons que le modèle de Langmuir généralisé ne décrit pas les isothermes expérimentales relatives à l'adsorption compétitive de RB5 et rouge Congo, car le coefficient de détermination, R^2 , est très bas, excepté quelque cas particuliers pour RB5.

IV.4.4.3. Modèle de Redlich-Peterson étendu

L'équation de Redlich-Peterson peut également être étendue pour prédire un système multi-composant. Le modèle utilise les formules suivantes pour le mélange binaire:

$$Q_{e1} = \frac{K_{RP1} C_{e1}}{1 + a_{RP1} C_{e1}^{\beta_1} + a_{RP2} C_{e2}^{\beta_2}} \quad (IV.5)$$

$$Q_{e2} = \frac{K_{RP2} C_{e2}}{1 + a_{RP1} C_{e1}^{\beta_1} + a_{RP2} C_{e2}^{\beta_2}} \quad (IV.6)$$

Avec :

Q_{e1} et Q_{e2} : Quantités de RB5 et RC adsorbées à l'équilibre (mg/g) dans le mélange binaire, respectivement.

C_{e1} et C_{e2} : Concentrations de RB5 et RC à l'équilibre (mg/L) dans le mélange binaire, respectivement.

K_{RP1} et K_{RP2} : Constantes d'équilibre relatives au RB5 et RC (L/mg), respectivement.

β_1 et β_2 : Facteurs d'hétérogénéité pour RB5 et RC, dépendants des propriétés de surface du matériau, respectivement.

a_{RP1} et a_{RP2} : Quantités maximales de RB5 et RC adsorbées à l'équilibre (mg/g), respectivement.

Les résultats figurent dans les tableaux IV.15 et IV.16.

Tableau IV.15: Paramètres du modèle de Redlich-Peterson étendu pour le RB5.

Echantillon	Température (°C)	a_{RP} (mg L ⁻¹) ^{-β}	β_I	K_{RP1} (L g ⁻¹)	R^2
D800	25	0,180	0,927	0,156	0,838
	40	13,440	0,801	25,650	0,685
D900	25	0,261	0,906	0,227	0,835
	40	106,01	0,825	285,10	0,662
D1000	25	0,224	0,892	0,187	0,850
	40	10,980	0,761	23,320	0,733

Tableau IV.16: Paramètres du modèle de Redlich-Peterson étendu pour le rouge Congo.

Echantillon	Température (°C)	a_{RP} (mg L ⁻¹) ^{-β}	β_I	K_{RP1} (L g ⁻¹)	R^2
D800	25	0,004	1,333	6,855	0,535
	40	1,016	0,868	153,032	0,378
D900	25	0,137	0,726	9,520	0,506
	40	5,588	0,746	474,255	0,350
D1000	25	$6,35 \cdot 10^{-3}$	2,010	4,176	0,531
	40	0,756	0,908	141,193	0,403

A partir des valeurs du coefficient de détermination, nous pouvons affirmer que l'équation de Redlich-Peterson ne décrit pas les isothermes d'adsorption de RB5 et RC, en système binaire. En effet, R^2 ne dépasse pas 0,850 et 0,535, respectivement, contrairement au mode mono-soluté où ce modèle correspondait parfaitement.

IV.4.5. Grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff (§. III.9). A partir des figures IV.16a,b, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation. Les tableaux IV.17-18 regroupent les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation.

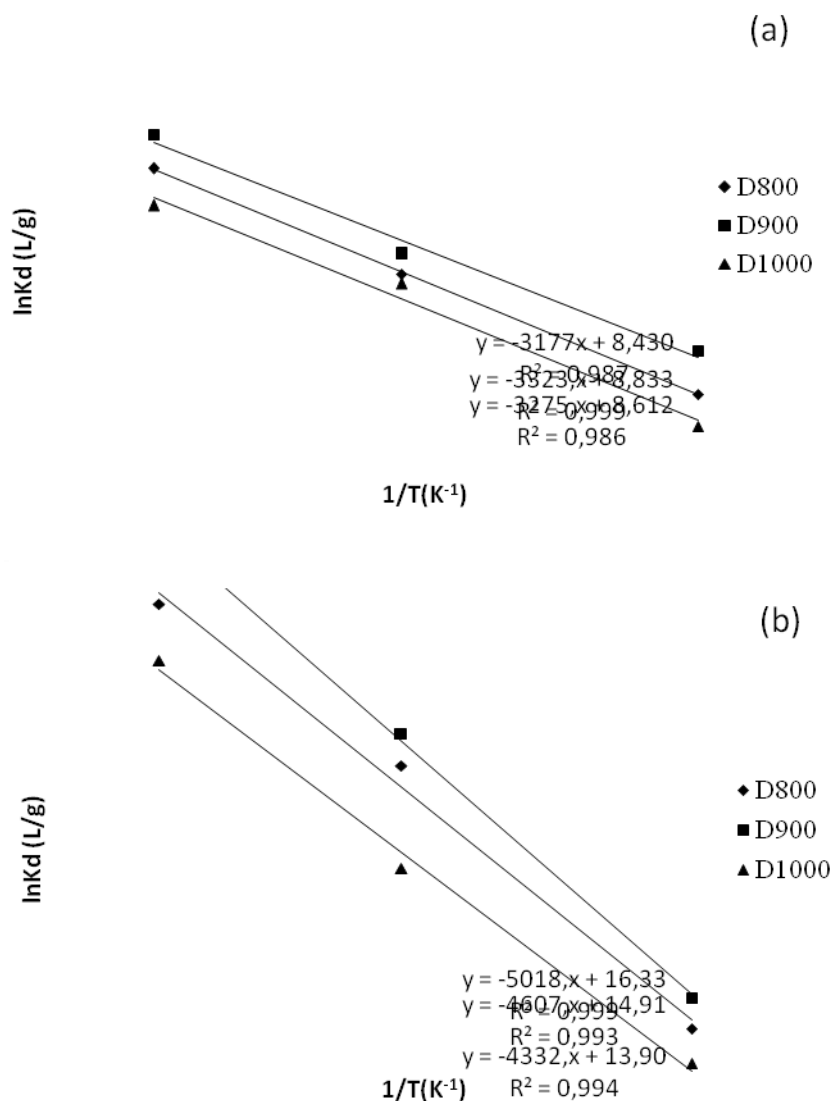


Figure IV.16: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption: (a) RB5; (b) rouge Congo dans le mélange binaire. Conditions expérimentales: $t = 120$ min, $\text{pH} = 6,90$, $[\text{RB5}]_0 + [\text{RC}]_0 = 1000$ mg/L, volume de solution = 20 mL, quantité d'adsorbant = 20 mg.

Tableau IV.17: Grandeurs thermodynamiques pour le RB5 dans le mélange binaire.

Echantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25 °C	33 °C	40 °C
D800	27,647	0,073	5,747	5,159	4,645
D900	26,432	0,070	5,532	4,971	4,480
D1000	27,250	0,072	5,896	5,323	4,821

Tableau IV.18: Grandeurs thermodynamiques pour le rouge Congo dans le mélange binaire.

Echantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25 °C	33 °C	40 °C
D800	38,330	0,124	1,363	0,371	-0,498
D900	41,750	0,136	1,262	0,175	-2,814
D1000	36,042	0,116	1,579	0,654	-0,156

L'adsorption compétitive des deux colorants conduit à des valeurs positives de ΔH , c'est-à-dire à un caractère endothermique. Celles relatives au rouge Congo sont plus élevées. Pour D900, elles sont de 41,8 et 26,4 kJ/mole pour RC et RB5, respectivement. Les solides dolomitiques ont, ainsi, besoin d'absorber plus de chaleur pour fixer le rouge Congo. Une explication possible de l'endothermicité vient du fait que les carbohydrates et les colorants sont solvatés dans l'eau. Pour que ces derniers soient adsorbés, il faut qu'ils perdent leur degré de déshydratation. Leur déshydratation ainsi que celle de la surface des solides dolomitiques nécessitent de l'énergie, de sorte qu'une forte probabilité, pour que ce processus soit une chimisorption, existe [5]. Les valeurs de ΔH plus élevées pour RC s'expliquent aussi par le fait que cette molécule, contenant 2 NH_2 , a besoin d'absorber plus de chaleur pour établir une complexation à la surface des dolomies traitées dans l'intervalle 800–1000 °C.

Les valeurs positives de ΔS indiquent qu'on a affaire à des systèmes RC et RB5–solides dolomitiques désordonnés. Les valeurs positives de ΔG pour le RB5 et à 25 et 33 °C, pour le rouge Congo, impliquent la non spontanéité du processus de fixation de ces

colorants. Les évolutions de $\Delta H (> 0)$, $\Delta S (> 0)$ et $\Delta G (> 0)$ montrent que le réactive black 5 et le rouge Congo s'adsorbent chimiquement à la surface de D800, D900 et D1000.

IV.5. CONDITIONS NON EQUIMOLAIRES

IV.5.1. Etude des mélanges binaires dans des conditions non-équimolaires

Dans cette partie, l'effet de la concentration initiale de RB5 et de rouge Congo, dans le mélange binaire, a été étudié, pour différentes concentrations, et comparé aux résultats trouvés dans les solutions mono-solutés.

Dans la première partie, nous avons fait varier la concentration initiale de RB5 de 100 à 400 mg/L, tandis que la concentration de rouge Congo est maintenue, chaque fois, constante à 100, 150, 200, 300 et 400 mg/L. Dans la deuxième partie, nous avons procédé exactement de la même manière, sauf que nous avons interverti entre RB5 et rouge Congo, c'est-à-dire le RB5 maintenu constant (100, 150, 200, 300 et 400 mg/L) pour différentes concentrations de rouge Congo (de 100 à 400 mg/L). Les paramètres temps (2 h), dose (20 mL de solution et 20 mg de matériau) et pH (6,9) ont été fixés à partir des résultats de travaux sur les solutions mono-solutées (chapitre III). Ces conditions non équimolaires ont été étudiées à 25 °C. Les résultats obtenus figurent dans les tableaux IV.19-20.

Tableau IV.19 : Résultats de l'adsorption de RB5 et de rouge Congo, en fixant RB5.

Co (RB5) (mg/L)	Co (RC) (mg/L)	D800		D900		D1000	
		Qe (RB5) (mg/g)	Qe (RC) (mg/g)	Qe (RB5) (mg/g)	Qe (RC) (mg/g)	Qe (RB5) (mg/g)	Qe (RC) (mg/g)
100	100	25,36	74,66	28,36	78,36	23,51	75,21
100	150	24,95	119,25	25,96	125,85	21,41	118,23
100	200	22,26	160,32	23,26	163,84	19,45	154,53
100	300	20,33	195,56	21,36	260,04	18,05	200,66
100	400	15,22	208,21	16,32	321,32	15,06	212,67
150	100	50,02	70,23	51,023	76,97	49,42	74,26
150	150	36,21	10,25	38,21	114,26	33,54	105,26
150	200	24,61	148,23	27,36	156,77	23,16	131,27
150	300	18,22	185,56	18,82	250,37	15,92	184,23
150	400	13,30	201,26	15,38	314,52	12,48	198,21
200	100	67,28	65,23	69,69	60,68	65,70	71,23
200	150	48,45	107,26	52,32	112,04	45,32	103,57
200	200	28,41	143,25	30,12	148,215	29,42	141,95
200	300	26,25	180,32	29,36	225,12	24,31	178,23
200	400	13,75	194,25	22,36	308,21	17,39	185,65
300	100	69,91	55,51	71,55	58,28	66,54	66,12
300	150	59,51	100,21	63,21	106,12	57,91	98,21
300	200	35,35	119,25	37,03	124,23	34,33	116,25
300	300	30,21	173,89	32,62	213,25	22,92	175,32
300	400	26,32	154,58	29,32	289,23	24,30	181,00
400	100	76,92	50,25	91,21	55,92	74,73	48,93
400	150	68,12	85,26	71,26	95,12	66,42	83,33
400	200	45,55	102,32	47,56	125,25	43,25	114,32
400	300	31,75	159,02	34,26	166,66	28,76	156,66
400	400	42,54	121,34	32,74	240,55	34,42	170,48

Tableau IV.20 : Résultats de l'adsorption de rouge Congo (RC) et de RB5, en fixant RC.

Co (RC) (mg/L)	Co (RB5) (mg/L)	D800		D900		D1000	
		Qe (RB5) (mg/g)	Qe (RC) (mg/g)	Qe (RB5) (mg/g)	Qe (RC) (mg/g)	Qe (RB5) (mg/g)	Qe (RC) (mg/g)
100	100	36,15	73,21	40,00	77,84	30,12	73,21
100	150	45,12	71,45	50,02	76,84	41,21	71,45
100	200	62,15	55,25	69,08	60,87	58,21	55,25
100	300	67,14	53,21	71,42	58,26	62,31	53,21
100	400	94,15	51,36	90,90	56,66	80,51	51,36
150	100	23,51	122,12	28,57	125,84	25,12	122,12
150	150	31,21	113,12	35,71	114,23	32,15	113,12
150	200	46,25	108,36	50,00	112,03	41,26	108,36
150	300	58,52	99,25	62,50	103,25	52,69	99,25
150	400	67,15	73,26	71,42	76,25	61,25	73,25
200	100	16,39	159,23	21,22	162,87	17,16	159,23
200	150	23,15	152,36	27,37	156,76	21,15	152,36
200	200	26,62	143,25	31,25	147,27	25,32	143,25
200	300	32,85	121,25	37,03	124,25	28,51	121,25
200	400	42,21	101,23	47,62	105,12	38,21	101,23
300	100	11,45	160,23	16,66	164,26	13,96	160,23
300	150	15,33	153,23	20,86	157,12	16,23	153,23
300	200	20,15	145,57	24,57	148,12	20,23	145,56
300	300	27,95	120,32	32,25	124,13	23,21	120,32
300	400	28,86	102,35	33,33	105,11	24,31	102,35
400	100	08,33	316,32	12,96	321,32	12,45	316,32
400	150	10,15	311,25	17,38	314,56	15,38	311,26
400	200	12,36	302,16	22,22	306,21	16,40	302,16
400	300	17,54	282,32	28,57	286,23	20,15	282,32
400	400	24,75	200,15	30,85	201,12	22,64	210,89

D'après les tableaux IV.19-20, nous pouvons faire un certain nombre de remarques générales. Lorsqu'on fixe la concentration du colorant 1 (RB5 ou rouge Congo), la quantité adsorbée du colorant 2 (rouge Congo ou RB5, respectivement) augmente avec la concentration initiale, c'est-à-dire de 100 à 400 mg/L (2^{ème} colonne

des tableaux). Par contre, la quantité adsorbée du colorant 1, dont la concentration initiale a été maintenue constante, diminue. A titre d'illustration, en fixant RB5 à 400 mg/L (tableau IV.4.19), D1000 adsorbe 48,9, 83,3, 114,3, 156,7 et 170,5 mg/g de rouge Congo, pour des concentrations initiales de RC de 100, 150, 200, 300 et 400 mg/L, respectivement, tandis que la quantité de RB5 adsorbée, en parallèle, diminue progressivement de 74,7 à 34,4 mg/g. Cette évolution est logique et s'explique par le fait que la force motrice qui régit la capacité d'adsorption est la concentration initialement présente dans la solution. Plus cette dernière augmente et plus le matériau adsorbe. Cette adsorption croissante se fait au détriment du colorant dont on a fixé sa concentration initiale.

IV.5.2. Description des isothermes non équimolaires

IV.5.2.1. Généralités

Il est bien connu que l'adsorption est sujette à des compétitions dont celles inhérentes à la présence de matières organiques naturelles, présentes dans les eaux à traiter. La bibliographie dans son ensemble considère deux groupes de modèles multi-solutés: le groupe de ceux dérivant des modèles mono-solutés classiques (principalement à partir de Langmuir et Freundlich) et celui des modèles établis spécifiquement pour prédire les effets de la compétition de plusieurs composés adsorbables sur les mêmes sites (notamment le modèle de « IAST »). Cette partie présente les principaux modèles connus qui ont été utilisés dans la suite de notre travail. Nous avons ainsi testé le modèle de Langmuir étendu, ceux de Freundlich étendu 1 (Fritz et Schluender) et 2 (Sheindorf-Rebhun-Sheintuch, SRS), pour décrire les isothermes expérimentales de la coadsorption de RB5 et rouge Congo.

IV.5.2.2. Modèle de Langmuir étendu

Baraka et al [6] ont publié récemment une revue bibliographique sur les modèles d'isothermes de sorption que nous avons utilisé comme base pour cette partie. Bien que l'isotherme mono-soluté de Langmuir soit largement utilisé, sa linéarisation donne souvent des résultats médiocres que certains auteurs expliquent par l'existence de plusieurs types d'adsorption. D'autres auteurs [7, 8] proposent une compétition entre plusieurs espèces pour expliquer la faiblesse de l'application du modèle de Langmuir mono-soluté.

Le modèle de Langmuir étendu suppose que la compétition entre différents composés dépend seulement de la proportion des concentrations des solutés, et peut être appliqué pour prévoir le comportement de l'adsorption du composé dans un

système multi-composant, en exploitant les paramètres des composés caractérisant l'adsorption en corps purs

Dans ce cas, la forme étendue du modèle de Langmuir pour la compétition entre N espèces est la suivante:

$$Q_{e1} = \frac{K_{ads}(1)Q_{max1}C_{e1}}{1 + K_{ads}(1)C_{e1} + K_{ads}(2)C_{e2}} \quad (IV.7)$$

$$Q_{e2} = \frac{K_{ads}(2)Q_{max2}C_{e2}}{1 + K_{ads}(1)C_{e1} + K_{ads}(2)C_{e2}} \quad (IV.8)$$

Q_{e1} : quantité adsorbée de RB5 à l'équilibre.

Q_{e2} : quantité adsorbée de rouge Congo à l'équilibre.

$K_{ads}(1)$: constante d'adsorption de RB5.

$K_{ads}(2)$: constante d'adsorption de rouge Congo.

C_{e1} : concentration à l'équilibre de RB5.

C_{e2} : concentration à l'équilibre de rouge Congo.

Q_{max1} : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche de RB5.

Q_{max2} : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche de rouge Congo.

La forme linéaire de l'équation IV.7 est :

$$\frac{1}{Q_{ads(1)}} = \frac{1}{Q_{max(1)}} + \frac{1 + K_{ads}(2)C_{e2}}{K_{ads}(1)Q_{max(1)}} * \frac{1}{C_{e1}} \quad (IV.9)$$

La réciproque de l'ordonnée à l'origine est égale à : $Q_{ads}(1)$, la pente de cette droite (P) est fonction de la concentration de l'autre colorant (rouge Congo). A partir des pentes obtenues à différentes concentrations de ce colorant, on peut obtenir les autres constantes d'adsorption à l'aide de l'équation suivante:

$$P = \frac{1 + K_{ads}(2)C_{e2}}{K_{ads}(1)Q_{max(1)}} \quad (IV.10)$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$P = \left(\frac{1}{K_{ads}(1)Q_{max}(1)} \right) + \frac{K_{ads}(2)}{K_{ads}(1)Q_{max}(1)} * C_{e2} \quad (IV.11)$$

Les constantes de Langmuir étendu déterminées dans le cas de la coadsorption de RB5 et RC sont présentées dans le tableau IV.21.

Tableau IV.21: Constantes de Langmuir dans le cas du mélange RB5 et RC, à 25 °C.

Echantillon	Q _{max} RB5 (mg/g)	Q _{max} RC (mg/g)	K _{ads} (RB5) (L/g)	K _{ads} (RC) (L/g)	R ² moy RB5 fixe	R ² moy RC fixe
D800	119,51	181,89	0,01020	0,02805	0,950	0,977
D900	264,93	269,60	0,0098	0,03636	0,974	0,962
D1000	103,67	160,75	0,0080	0,0050	0,943	0,964

Le tableau IV.21 montre que les constantes de Langmuir relatives à la coadsorption sont différentes de celles déterminées dans le cas de l'adsorption mono-soluté (exemple $K_{RB5}^{mono} = 0,060$ L/mg, $K_{RC}^{mono} = 0,076$ L/mg pour D900). Ce dernier matériau adsorbe plus dans le mélange que D800 et D1000.

Les figures IV.17 et IV.18 illustrent les tracés de cette linéarisation.

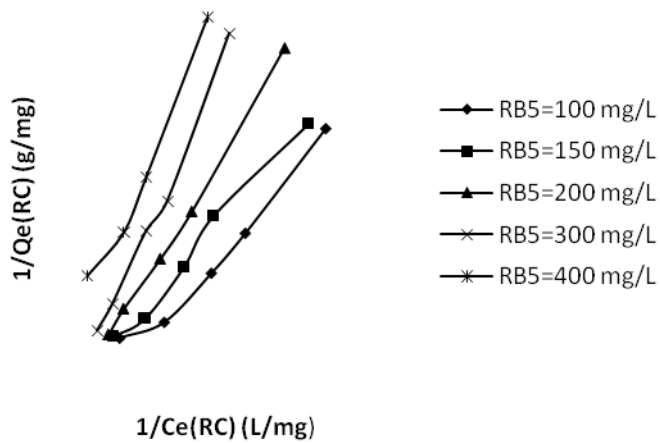


Figure IV.17: Tracé $1/Q_e(RC)$ en fonction de $1/C_e(RC)$ à RB5 fixe pour D900, à $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

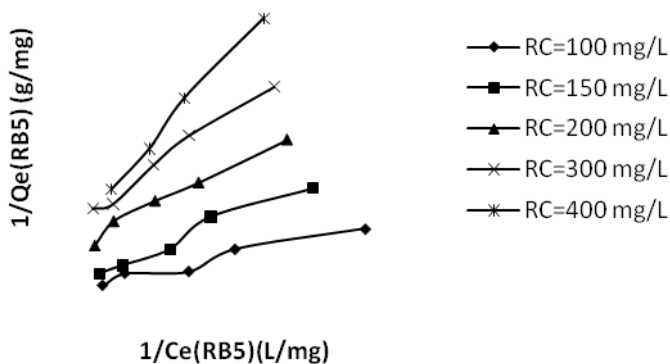


Figure IV.18: Tracé $1/Q_e(RB5)$ en fonction de $1/C_e(RB5)$ à RC fixe pour D900, à $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Les courbes de ces figures donnent des droites, les valeurs de coefficient de détermination étant supérieures à 0,943. Ceci montre que le modèle de Langmuir étendu, appliqué aux conditions non équimolaires, s'applique convenablement pour les isothermes d'adsorption compétitive.

IV.5.2.3. Modèle de Freundlich étendu (Sheindorf-Rebhun-Sheintuch, SRS)

Le modèle de Freundlich étendu (SRS) dérive de l'équation de Freundlich. Il est applicable à l'adsorption compétitive (en bi-solutés) et se base sur les hypothèses suivantes [9-10]:

1- L'adsorption des composés considérés individuellement (corps purs) obéit à l'isotherme de Freundlich.

2- Le système d'adsorption multicomposant se fait avec une distribution exponentielle des sites d'adsorption énergétiques.

Le modèle de Sheindorf-Rebhun-Sheintuch est donné par l'équation suivante:

$$q_{e,i} = K_i C_{e,i} \left(\sum_{j=1}^k a_{ij} C_{e,j} \right)^{n_i - 1} \quad (\text{IV. 12})$$

K_i, n_i : coefficient de Freundlich en mode mono-soluté

a_{ij} : coefficient d'interaction.

$$q_{e,1} = K_1 C_{e,1} (C_{e,1} + a_{12} C_{e,2})^{n_1 - 1} \quad (\text{IV.13})$$

$$q_{e,2} = K_2 C_{e,2} (C_{e,2} + a_{21} C_{e,1})^{n_2 - 1} \quad (\text{IV.14})$$

L'équation IV.14 peut être écrite sous forme :

$$C_{e,1}/C_{e,2} = 1/C_{e,2} \beta_1 - a_{12} \quad (\text{IV.15})$$

$$C_{e,2}/C_{e,1} = 1/C_{e,1} \beta_2 - a_{21} \quad (\text{IV.16})$$

$$\text{Avec } \beta_i = (K_i C_{e,i}/Q_{e,i})^{(1/1-n_i)}. \quad (\text{IV.17})$$

Il suffit de tracer $C_e(\text{RB5})$ en fonction de $\beta(\text{RB5})$, pour une gamme de concentrations de rouge Congo fixe, de 100 à 400 mg/L, et de tracer $C_e(\text{RC})$ en fonction de $\beta(\text{RC})$, pour une gamme de concentrations de RB5 fixe, de 100 à 400 mg/L.

Les tracés sont représentés sur les figures IV.19 et IV.20.

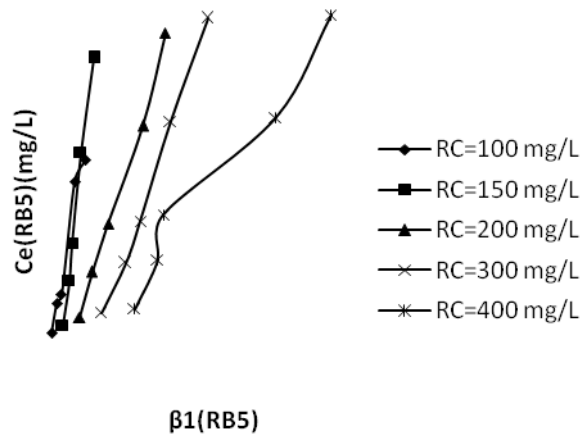


Figure IV.19: Tracé $C_e(\text{RB5})$ en fonction de $\beta_1(\text{RB5})$ à concentration de rouge Congo (RC) fixe, pour D900 à 25 °C.

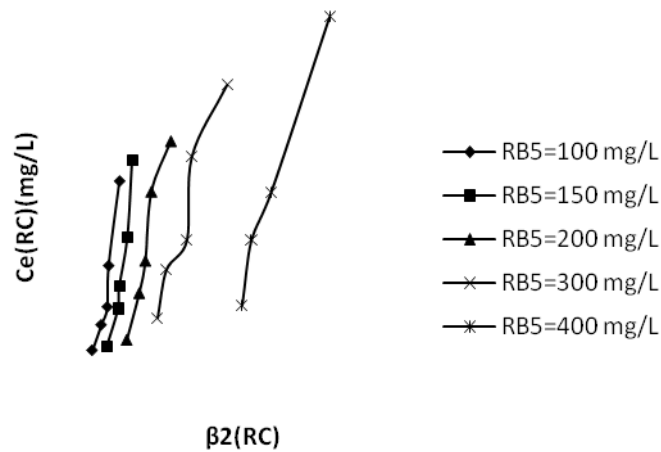


Figure IV.20: Tracé $C_e(\text{RC})$ en fonction de $\beta_2(\text{RC})$ à concentration de RB5 fixe, pour D900 à 25 °C.

Les coefficients d'interaction, a_{ij} , calculés par optimisation, en minimisant l'erreur entre les valeurs des quantités adsorbées expérimentales et calculées, sont représentés dans le tableau IV.22.

Tableau IV.22: Coefficients d'interaction a_{12} et a_{21} relatifs au modèle SRS.

Echantillon	Conc. de rouge Congo constante		Conc. de RB5 constante	
	C_i rouge Congo (mg/L)	a_{12}	C_i RB5 (mg/L)	a_{21}
D800	100	0,81	100	0,31
	150	1,18	150	0,31
	200	0,95	200	0,26
	300	1,58	300	0,30
	400	0,84	400	0,60
D900	100	0,19	100	0,84
	150	0,64	150	0,87
	200	0,16	200	0,54
	300	0,29	300	0,30
	400	0,63	400	0,41
D1000	100	1,15	100	0,12
	150	0,73	150	0,21
	200	0,65	200	0,17
	300	0,46	300	0,22
	400	0,39	400	0,11

D'après les résultats obtenus, a_{12} traduit la compétition du polluant 1 (RB5) par rapport au polluant 2 (rouge Congo), tandis que a_{21} traduit la compétition du rouge Congo par rapport à RB5. Les coefficients de compétition, a_{ij} , élevés traduisent une compétition importante. Par contre, une valeur nulle indique une absence de compétition [9]. Le fait que les valeurs de a_{ij} , $\neq 0$ indique qu'il existe une certaine compétition entre les molécules de rouge Congo et de RB5 pour l'occupation des sites à l'intérieur des solides dolomitiques. A partir de ces coefficients, les isothermes calculées ont été tracées, pour D900, et comparées avec celles expérimentales (Figures IV.21-22).

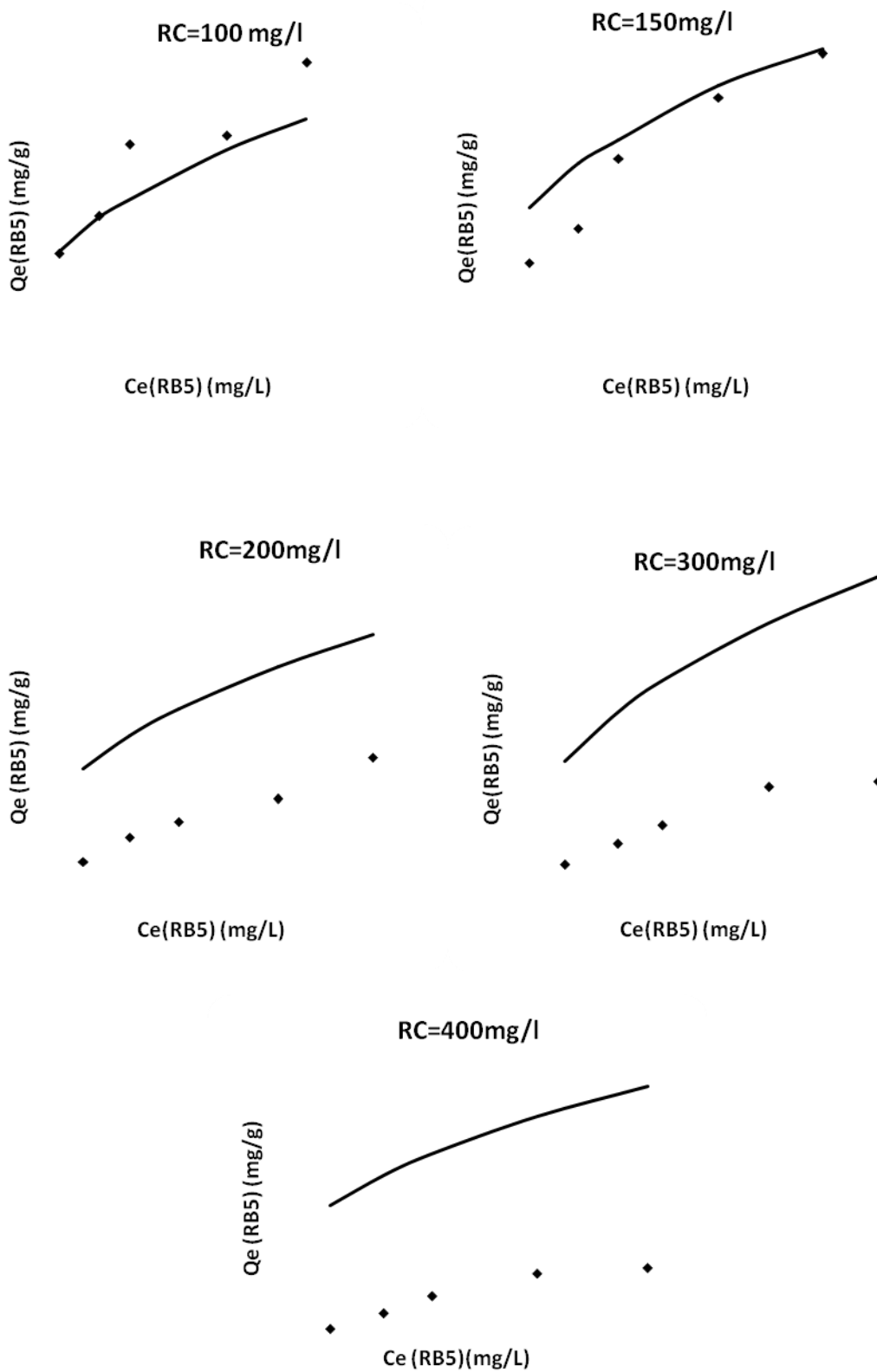
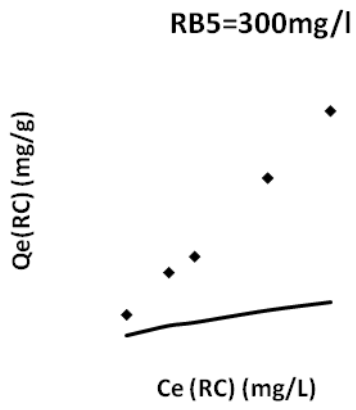
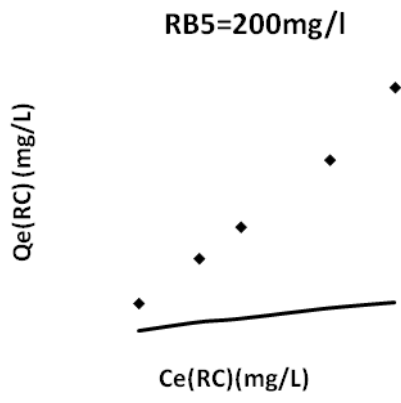
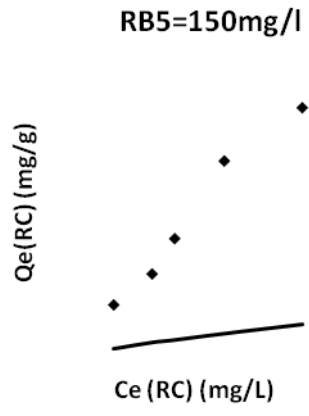
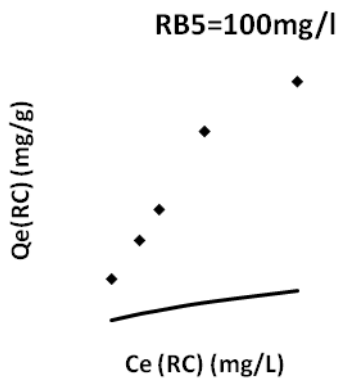


Figure IV.21: Isothermes d'adsorption de RB5 par D900 à 25 °C, en présence de RC à différentes concentrations; (.....) résultats expérimentaux, (—) résultats calculés.



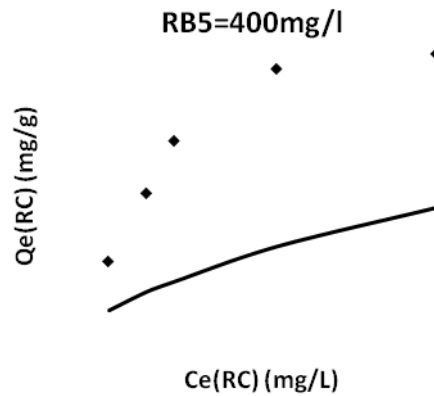


Figure IV.22: Isothermes d'adsorption de rouge Congo par D900 à 25 °C, en présence de RB5 à différentes concentrations; (.....) résultats expérimentaux, (—) résultats calculés.

D'après les figures IV.21-22, nous remarquons que le modèle de Sheindorf-Rebhun-Sheintuch ne convient pas à nos isothermes établies sous les conditions non équimolaires. Il existe, en effet, un écart important entre les points expérimentaux et les points déduits du modèle SRS.

IV.5.2.4. Modèle de Freundlich étendu (Fritz et Schluender)

Fritz et Schluender [11] et Mc Kay et Duri [12] ont proposé une approche empirique prolongée de l'isotherme de Freundlich, limitée aux mélanges binaires. Elle contient six paramètres (a_{12} , a_{21} , b_{11} , b_{22} , b_{12} et b_{21}) qui sont les constantes prolongées du modèle de Freundlich des deux composantes du mélange binaire. Ce modèle est donné par les équations suivantes:

$$q_{e,1} = \frac{a_1 \cdot C_{e1}^{(b_1 + b_{11})}}{C_{e1}^{b_{11}} + a_{12} \cdot C_{e2}^{b_{12}}} \quad (\text{IV.18})$$

$$q_{e,2} = \frac{a_2 \cdot C_{e2}^{(b_2 + b_{22})}}{C_{e2}^{b_{22}} + a_{21} \cdot C_{e1}^{b_{21}}} \quad (\text{IV.19})$$

Où :

a_1 , a_2 , b_1 et b_2 : coefficient de l'isotherme (mono-soluté) de Freundlich
($a_i = k_{Fi}$), ($b_i = n_i$) de chaque composant, à condition que $b_{ii} = 1 - b_i$

a_{12} , a_{21} , b_{11} , b_{22} , b_{12} et b_{21} : constantes de Freundlich étendues de chaque composant.

Il suffit de tracer $Ce(RB5)/Qe(RB5)$ en fonction de $Ce(RB5)^{b_{11}}$, pour une concentration de rouge Congo fixée, et de tracer $Ce(RC)/Qe(RC)$ en fonction de $Ce(RC)^{b_{22}}$, lorsque le RB5 est maintenu constant. Les résultats sont présentés sur les figures IV.23 et IV.24.

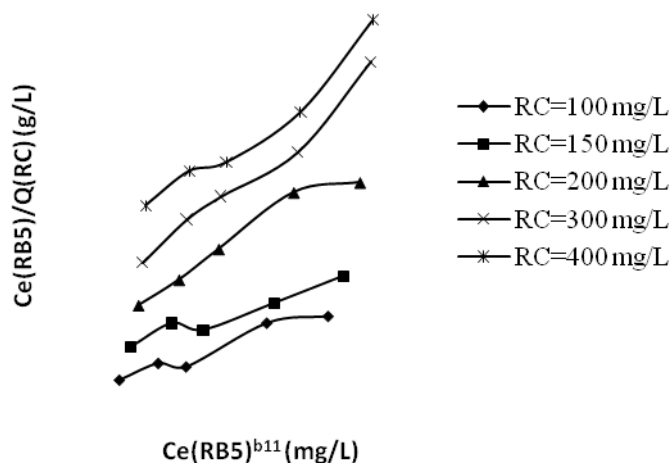


Figure IV.23 : Tracé $Ce(RB5)/Qe(RB5)$ en fonction de $Ce(RB5)^{b_{11}}$ à concentration de rouge Congo (RC) fixe, pour D900 à 25 °C.

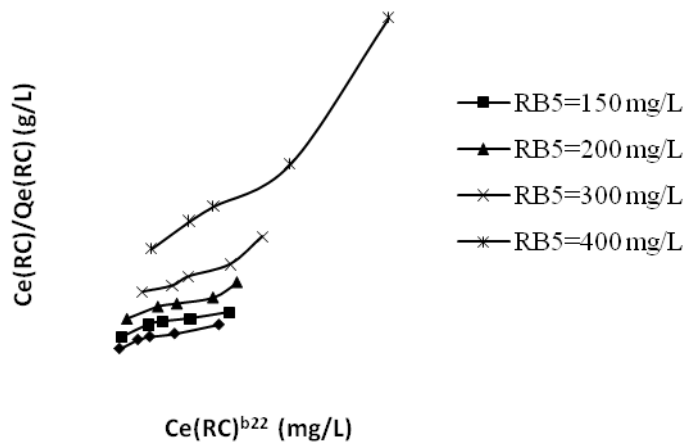


Figure IV.24. : Tracé $C_e(RC)/Q_e(RC)$ en fonction de $C_e(RC)^{b_{22}}$ à concentration de RB5 fixe, pour D900 à 25 °C.

A partir de ces graphes, nous avons déterminé les constantes de Freundlich étendues (Tableaux IV.22 et IV.23).

Tableau IV.23 : Constantes de Freundlich étendues de RB5, à rouge Congo fixe.

Echantillon	a_1	b_1	b_{11}	a_{12}	b_{12}	R^2 moy
D800	12,67	0,25	0,75	1,38	0,026	0,921
D900	9,57	0,20	0,80	1,26	0,024	0,955
D1000	11,14	0,29	0,71	0,45	0,82	0,948

Tableau IV.24 : Constantes de Freundlich étendues de rouge Congo, à RB5 fixe.

Echantillon	a_2	b_2	b_{22}	a_{21}	b_{21}	R^2 moy
D800	44,05	0,31	0,69	1,02	0,047	0,938
D900	43,85	0,36	0,64	0,30	0,66	0,947
D1000	22,75	0,36	0,64	1,15	0,01	0,966

Nous remarquons que l'application du modèle de Freundlich étendu (Fritz et Schluender) présente un accord avec nos données expérimentales, car, dans

beaucoup de cas, les constantes de Freundlich de chaque composant sont minimales dans le système binaire, indiquant que l'adsorption de RB5 et de rouge Congo est favorable. Par ailleurs, l'emploi de ce modèle implique des matériaux ayant une surface de nature hétérogène [12].

IV.6. CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés, dans ce chapitre, à la coadsorption de RB5 et de rouge Congo par D800, D900 et D1000. Nous avons considéré des mélanges équimolaire et non équimolaire à pH= 6,9.

L'adsorption dans le système binaire est très rapide au cours des dix premières minutes, quelque soit le colorant et le matériau. Les courbes tendent par la suite vers un palier. La cinétique suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les valeurs de R^2 tendent vers 1 ($0,998 \pm 0,001$). Les coefficients de détermination de la diffusion intraparticulaire sont aussi élevés, confirmant la validité de ce modèle. Les valeurs de la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire, k_{id} , sont plus élevées pour le rouge Congo (RC) en comparaison avec le RB5, le rapport $k_{id\ RC} / k_{id\ RB5} > 3,6$. Sachant que la molécule de RB5 est plus volumineuse ($M_{RB5} = 991,82$ contre $696,67$ g/mol pour le rouge Congo), sa diffusion à travers le réseau dolomitique est ralentie. Le fait que les valeurs de β de RB5, relatives au modèle d'Elovich, sont plus élevées montre qu'il est plus facile de le désorber, comparativement au rouge Congo.

Les isothermes d'adsorption de RC obéissent à la séquence suivante: mono-soluté-40 > mono-soluté-25 > binaire-40 > binaire-25, quelque soit le matériau, tandis que pour le RB5, la séquence devient: mono-soluté-40 > binaire-40 > mono-soluté-25 > binaire-25. Nous remarquons que les deux colorants s'adsorbent moins en mode binaire. Il existe, ainsi, un effet inhibiteur qui entrave la fixation de ces deux molécules, lorsqu'elles sont mises en compétition. La diminution de la quantité totale, coadsorbée, comparativement à celle adsorbée en mode mono-soluté, est beaucoup plus accentuée à 25 qu'à 40 °C. Elle est de $-45,2 \pm 5$ et $-20,1 \pm 4\%$, respectivement. En parallèle, l'adsorption de RC est beaucoup plus importante. A titre d'exemple, elle est de 230,9 contre 84,9 mg/g pour le RB5, par D900 à 40 °C. Cette chimisorption préférentielle, au profit de RC, s'explique par la complexation de la surface des dolomies traitées dans l'intervalle 800–1000 °C, qui se produit par l'intermédiaire de groupements amine. Or la molécule de RB5 contient un NH_2 , tandis que celle de rouge Congo en contient deux. Ceci expliquerait pourquoi le rouge Congo s'adsorbe mieux à la surface des solides dolomitiques.

L'adsorption compétitive des deux colorants conduit à des valeurs positives de ΔH , c'est-à-dire à un caractère endothermique. Celles relatives au rouge Congo sont plus élevées.

Pour D900, elles sont de 41,8 et 26,4 kJ/mole pour RC et RB5, respectivement. Les solides dolomitiques ont, ainsi, besoin d'absorber plus de chaleur pour fixer le rouge Congo, vraisemblablement à cause des deux groupements amine. Les valeurs positives de ΔS indiquent qu'on a affaire à des systèmes RC et RB5–solides dolomitiques désordonnés. Les valeurs positives de ΔG pour le RB5 et à 25 et 33 °C, pour le rouge Congo, impliquent la non spontanéité du processus de fixation de ces colorants.

Les isothermes de coadsorption obtenues dans des conditions non-équimolaires ont été ajustées par les modèles de Langmuir étendu, de Fritz et Schluender et Sheindorf-Rebhun-Sheintuch (SRS). Les valeurs de coefficient de détermination étant supérieures à 0,937, le modèle de Langmuir étendu s'applique convenablement. Le modèle de Fritz et Schluender présente, aussi, un accord avec nos données expérimentales. Son emploi implique, par ailleurs, des matériaux ayant une surface hétérogène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y.S. Ho, J.F. Porter, G. Mckay, *Water. Air. Soil. Pollut.* 141 (2002) 1-33.
- [2] Y.S. Ho, G. Mckay, *Water. Air. Soil. Pollut.* 158 (2004) 77-97.
- [3] S. Wang, E. Ariyanto, *J. Colloid Interface Sci.* 314 (2007) 25-31.
- [4] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.
- [5] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, A.G.P. dos Santos, J.A. Mota, V.P. de Almeida, *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 380-386.
- [6] N. Baraka, A. Assabbane, A. Nounah, A. Albourine, Y. Ait-Ichou, *J. Tech. Sci.* 09 (2008) 16.
- [7] M.I. Franch, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Domènech, R.F. Howe, J.A. Ayllón, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 105-113.
- [8] E.H. Park, J. Jung, H.H. Chung, *Chemosphere* 64 (2006) 432–436.

[9] CH. Sheindorf, M. Rebhun. M. Sheintuch, J. Colloid Interface Sci. 79 (1981) 136-142.

[10]C.H. Wu, C.Y. Kuo, C.F.Lin, S.L. Lo, Chemosphere 47 (2002) 283-292.

[11] W. Fritz, E.-U. Schluender, Chem. Eng. Sci. 29 (1974) 1279

[12] G. Mckay, B. A. Duri, Chem. Eng. Proc. 29 (1990) 133.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse consistait à étudier l'adsorption du réactive black 5 (RB5) en corps pur (mono-soluté) et en compétition avec le rouge Congo, par des solides dolomitiques. Il s'agit d'une dolomie, provenant du gisement de Ouled Mimoun (Wilaya de Tlemcen), de formule $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, traitée à 600, 800, 900 et 1000 °C. Les solides obtenus, nommés D600, D800, D900 et D1000, ont été analysés, au préalable, par différentes techniques. Le choix de températures n'est pas arbitraire mais obéit à des considérations développées tout au long du chapitre II.

La dolomie de Ouled Mimoun est constituée de MgO et de CaO. La perte au feu représente le dioxyde de carbone associé à ces deux oxydes. La valeur trouvée est de 46,5%, soit environ la moitié de la composition chimique globale. Le pourcentage d'impuretés est insignifiant, ne dépassant pas 1%.

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que la dolomie brute ainsi que celle traitée à 600 °C sont constituées essentiellement du minéral dolomite. A 800 °C, la dolomite se décompose en oxyde de magnésium et en carbonate de calcium sous forme de calcite. La

décomposition partielle de la calcite (CaCO_3) en CaO se manifeste à $900\text{ }^\circ\text{C}$. Au-delà, soit à $1000\text{ }^\circ\text{C}$, seuls les pics de CaO et de MgO sont observés.

L'analyse MEB de la dolomie indique la présence de clivages ainsi qu'une orientation préférentielle des cristaux. Pour D800 et D900, les clichés mettent en évidence une texture moins compacte, plus aérée, due au départ de CO_2 associé à CaO et/ou MgO . Les grains subissent une désintégration avec obtention d'une multitude de cristallites, de forme sphérique. Pour D100, la texture est spongieuse. Les granules obtenus présentent à leurs extrémités une lumière beaucoup plus intense, synonyme d'un début de densification.

La distribution granulométrique, déterminée par diffraction laser, montre que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la température, ce qui conforte les résultats obtenus par MEB. La caractérisation par FTIR montre qu'à partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$, les bandes caractéristiques de la dolomie disparaissent.

L'adsorption d'azote à 77 K aboutit à des isothermes de type IV, d'après la classification IUPAC. Les solides dolomitiques présentent, de ce fait, une structure mésoporeuse. La distribution des pores est hétérogène, avec présence de trois modes, pour D800, D900 et D1000. Le rayon des pores de D600 étant de $17,55\text{ nm}$, le traitement thermique, à 800 et $900\text{ }^\circ\text{C}$, conduit à un rayon moyen d'environ 10 nm . Ces résultats sont à corréler avec l'évolution de la surface spécifique et le volume total des pores.

Nous avons examiné, par la suite, la possibilité d'utiliser nos dolomies traitées thermiquement dans la récupération d'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 dosage a été effectué par spectrophotométrie visible, à la longueur d'onde caractéristique de 597 nm .

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. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. L'application de l'équation d'Elovich prouve qu'on a affaire à une chimisorption.

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 $55\text{ }^\circ\text{C}$, 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:



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; sa capacité étant de 125,9 mg/g.

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 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.

L'élimination d'un polluant est quelque peu inenvisageable dans la nature. La plupart des systèmes sont générés par une pollution multiple. L'étude des systèmes à plusieurs composants suscite de ce fait un intérêt certain. Pour s'approcher quelque peu de la réalité, nous avons mélangé le réactif black 5 (RB5) et le rouge Congo, pour obtenir une solution de rejet artificiel complexe. Nous avons considéré des mélanges équimolaire et non équimolaire à $\text{pH} = 6,9$.

L'adsorption dans le système binaire est très rapide au cours des dix premières minutes, quelque soit le colorant et le matériau. Les courbes tendent par la suite vers un palier. La cinétique suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les valeurs de R^2 tendent vers 1 ($0,998 \pm 0,001$). Les coefficients de détermination de la diffusion intraparticulaire sont aussi élevés, confirmant la validité de ce modèle. Les valeurs de la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire, k_{id} , sont plus élevées pour le rouge Congo (RC) en comparaison avec le RB5, le rapport $k_{id \text{ RC}} / k_{id \text{ RB5}} > 3,6$. Sachant que la molécule de RB5 est plus volumineuse ($M_{\text{RB5}} = 991,82$ contre $696,67$ g/mol pour le rouge Congo), sa diffusion à travers le réseau dolomitique est ralentie. Le fait que les valeurs de β de RB5, relatives au modèle d'Elovich, sont plus élevées montre qu'il est plus facile de le désorber, comparativement au rouge Congo.

Les isothermes d'adsorption de RC obéissent à la séquence suivante: mono-soluté-40 > mono-soluté-25 > binaire-40 > binaire-25, quelque soit le matériau, tandis que pour le

RB5, la séquence devient: mono-soluté-40 > binaire-40 > mono-soluté-25 > binaire-25. Nous remarquons que les deux colorants s'adsorbent moins en mode binaire. Il existe, ainsi, un effet inhibiteur qui entrave la fixation de ces deux molécules, lorsqu'elles sont mises en compétition. La diminution de la quantité totale, coadsorbée, comparativement à celle adsorbée en mode mono-soluté, est beaucoup plus accentuée à 25 qu'à 40 °C. Elle est de $-45,2 \pm 5$ et $-20,1 \pm 4\%$, respectivement. En parallèle, l'adsorption de RC est beaucoup plus importante. A titre d'exemple, elle est de 230,9 contre 84,9 mg/g pour le RB5, par D900 à 40 °C. Cette chimisorption préférentielle, au profit de RC, s'explique par la complexation de la surface des dolomies traitées dans l'intervalle 800–1000 °C, qui se produit par l'intermédiaire de groupements amine (NH_2) qui forment des complexes de surface de la sphère interne via l'oxyde de magnésium. 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. Le fait que RB5 contient un NH_2 et que rouge Congo en contient deux, expliquerait pourquoi ce dernier s'adsorbe mieux à la surface des solides dolomitiques.

L'adsorption compétitive des deux colorants conduit à des valeurs positives de ΔH , c'est-à-dire à un caractère endothermique. Celles relatives au rouge Congo sont plus élevées. Pour D900, elles sont de 41,8 et 26,4 kJ/mole pour RC et RB5, respectivement. Les solides dolomitiques ont, ainsi, besoin d'absorber plus de chaleur pour fixer le rouge Congo, vraisemblablement à cause des deux groupements amine. Les valeurs positives de ΔS indiquent qu'on a affaire à des systèmes RC et RB5–solides dolomitiques désordonnés. Les valeurs positives de ΔG pour le RB5 et à 25 et 33 °C, pour le rouge Congo, impliquent la non spontanéité du processus de fixation de ces colorants.

Les isothermes de coadsorption obtenues dans des conditions non-équimolaires ont été ajustées par les modèles de Langmuir étendu, de Fritz et Schluender et Sheindorf-Rebhun-Sheintuch (SRS). Les valeurs de coefficient de détermination étant supérieures à 0,937, le modèle de Langmuir étendu s'applique convenablement. Le modèle de Fritz et Schluender présente, aussi, un accord avec nos données expérimentales. Son emploi implique, par ailleurs, des matériaux ayant une surface hétérogène.

Au final, ce travail a permis d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme qui régit l'interaction entre des colorants anioniques, diazoïques, et des solides dolomitiques, en modes mono-soluté et binaire. Rappelons qu'il n'existe pas de travaux relatifs à l'élimination compétitive de colorants par des dolomies modifiées. Grâce à ces connaissances approfondies acquises, il est maintenant possible de développer davantage les applications de la dolomie de Ouled Mimoun, en allant, par exemple, au-delà de deux solutés. Il sera également question de développer l'application de ces matériaux dans le domaine de la catalyse.

