



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق



Department of Process Engineering

N° d'ordre : M2...../GC/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème

Modélisation de l'isotherme d'adsorption de trois colorants sur un biosorbant

Présenté par

GRIBI Zahra

Soutenu le/...../ 2021 devant le jury composé de :

Président :	KHELIFA.A	Pr	Université de Mostaganem
Examinatrice :	DRIOUCH.A	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	HADDOU.N	MCB	Université de Mostaganem
Examineur :	TERKHI.M.C	MCA	Université de Mostaganem
Encadrante :	DOUARA.N	MCB	Université de Mostaganem

Année universitaire 2020 – 2021

Remerciements

Au nom d'Allah le Tout Miséricordieux, Bénédiction et salut soient sur notre prophète Mohamed

Tout d'abord, je remercie Allah, notre créateur de m'avoir accordé vie, santé et paix de l'esprit sans quoi je n'aurais pu achever ce modeste travail .ce dernier a été réalisé au sein du laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires, (S.E.A.2M.).

Je tiens à exprimer mon vif remerciement à mon encadreur Madame N.DOUARA Maitre de conférences à l'université de Mostaganem, pour avoir assuré la direction de ce travail, pour son bon déroulement et sa grande disponibilité, ses conseils et sa présence précieuse durant l'élaboration de ce travail. Elle a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Je remercie vont aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail et de manière particulière je suis honorée par la présence de Monsieur A. KHELIFA, Professeur à l'université de Mostaganem, en tant que président de jury

Je remercie ma famille qui m'a toujours soutenue et m'a toujours montré amour et respect, plus particulièrement mon Père, ma Mère

Je remercie l'ensemble des enseignants de la faculté des sciences et de la technologie, trouvent en ces termes l'expression d'une gratitude et d'une reconnaissance pour avoir fait de notre niveau ce qu'il est aujourd'hui.

En fin, je remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail ;

A ma chère mère "Fellahi Fatima" ; « Tu m'as donnée la vie, la tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte .EN témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'a toujours entourée ».

A mon cher père "Gribi Abdelkader", « L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect. Aucun dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie ».

*A mes très chers grands parents "haj Ahmed et haja Fatiha"
A mes cher frères "Moussa et Ayman " et ma chère sœur "Imane"; «Merci pour tous ce que vous avais fait pour moi .Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé, et de réussite ».*

Je n'oublierais pas mes oncles et mes tantes ainsi que toutes personnes m'ayant encouragé de près ou de loin durant mon cursus universitaire

A tous ceux qui sont chères, proches de mon cœur, et à tous ceux qui m'aiment et qui voulut partager ma joie

Résumé

L'objectif de ce travail est de valoriser un déchet végétal en vue de l'élimination des polluants organiques par adsorption. Afin de comparer l'adsorption des colorants (le Rouge erionyl, le Rouge bened et le Rhodamine B) dans un système simple et d'avoir une bonne compréhension du processus d'adsorption, quatre modèles d'isothermes linéaires de Langmuir ; un modèle d'isotherme linéaire de Freundlich ; un modèle d'isotherme non-linéaire de Langmuir ; un modèle d'isotherme non-linéaire de Freundlich ; un modèle linéaire de Temkin et un modèle non linéaire de Temkin ont été utilisés pour comparer les données expérimentales. Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbé.

Mots clés : adsorption, valorisation, colorants, traitements.

Abstract

The objective of this work is to recover a plant waste for the elimination of organic pollutants by adsorption. In order to compare the adsorption of dyes (erionyl Red, Bened Red and Rhodamine B) in a simple system and to have a good understanding of the adsorption process, four models of Langmuir linear isotherms; a Freundlich linear isotherm model; a Langmuir non-linear isotherm model; a Freundlich non-linear isotherm model; a linear Temkin model and a non-linear Temkin model were used to compare experimental data. The parameters obtained from the modelling of isotherms provide important information on the adsorption mechanism, surface properties and adsorbent-adsorbate affinities.

Keywords: adsorption, valorization, dyes, treatments.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو ترميم النفايات النباتية للقضاء على الملوثات العضوية عن طريق الامتزاز. من اجل مقارنة الامتزاز من الأصباغ (احمر اريونيل, بينيد الاحمر و رودامين ب) في نظام بسيط وان يكون الفهم جيد لعملية الامتزاز الخطي و غير الخطي و نموذج Freundlich الخطية, نموذج Langmuir لدينا أربعة نماذج من متساوي الحرارة الخطي و الغير خطي لمقارنة البيانات التجريبية و توفر الإعدادات Temkin الغير خطي تم استخدام نموذج Langmuir التي تم الحصول عليها من نمذجة الأجهزة المعلوماتية الهامة عن آلية الامتزاز و الخصائص السطحية و التقاربات الممتازة- الامتزاز

الكلمات المفتاحية : الامتصاص، والتثمين، والأصباغ، والعلاجات

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1.Généralités sur l'adsorption.....	03
I.2.Définition.....	03
I.3.Différent types d'adsorption.....	03
I.3.1.Adsorption chimique(ou chimisorption)	03
I.3.2.Adsorption physique(ou physisorption)	03
I.4.Paramètres d'adsorption physique et chimique.....	04
I.5.Facteurs influençant l'adsorption.....	04
I.5.1.Concentration.....	04
I.5.2.Vitesse d'adsorption.....	05
I.5.3.Nature de l'adsorbant.....	05
I.5.4.La température.....	05
I.6.Modèles d'isothermes.....	05
I.6.1.Modèle de Langmuir.....	05
I.6.2.Modèle de Freundlich.....	06
I.6.3.Modèle de Temkin.....	07
II.7. Les adsorbants.....	08
I.7.1. Charbon actif.....	08
I.7.2. Les zéolithes.....	08
I.7.3. Gel de silice.....	09
I.7.4. Alumines activées.....	09
I.7.7. Les Argiles.....	10
I.7.8. Les biosorbants.....	11

Chapitre II :Partie expérimentale

II. Introduction	13
II.1. Généralité sur les colorants.....	13
II. 1.1. Impacts environnementaux	13
II.1.2. Toxicité des colorants	14
II.2. Rhodamine B	14
II.2.1. Caractéristiques physico-chimique du colorant étudié « Rhodamine B».....	14
II.2.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Rhodamine B	15
II.3. Rouge Erionyl RS.....	20
II.3.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Rouge Erionyl.....	20
II. 4. Le Rouge Bénéde.....	26
II. 4.1. Modélisation de l'adsorption de Rouge Bénéde.....	26
Conclusion générale.....	31
Références bibliographiques.....	32

Liste des figures

Figure I.1: Formes du charbon actif

Figure I.2: Forme de zéolithe

Figure I.3 : Forme de gel de silice.

Figure I.4: Forme d'alumines activées

Figure I.5: Forme de l'argile.

Figure II.1. Structure moléculaire de la Rhodamine B.

Figure II.2 .Isotherme d'adsorption du Rhodamine B.

Figure II.3.Application du modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du Rhodamine B

Figure II. 4. Application du modèle linéaire de Langmuir-I pour l'adsorption de Rhodamine B

Figure II. 5.Application du modèle de Langmuir-II pour l'adsorption de Rhodamine B

Figure II. 6.Application du modèle de Langmuir-III pour l'adsorption de Rhodamine B.

Figure II. 7. Application du modèle de Langmuir-IV pour l'adsorption de Rhodamine B

Figure II.8.Application du modèle de Temkin pour l'adsorption de Rhodamin B

Figure II.09.Structure chimique de la molécule de Rouge Erionyl.

Figure II.10. Isotherme d'adsorption du Rouge Erionyl

Figure II.11.Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Rouge Erionyl

Figure II.12.Application du modèle de Langmuir-I pour l'adsorption de Rouge Erionyl

Figure II. 13. Application du modèle de Langmuir-II pour l'adsorption de Rouge Erionyl

Figure II. 14. Application du modèle de Langmuir-III pour l'adsorption de Rouge Erionyl

Figure II. 15. Application du modèle de Langmuir-IV pour l'adsorption de Rouge Erionyl

Figure II. 16.Application du modèle de Temkin pour l'adsorption de Rouge Erionyl

Figure II.17.Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Rouge Erionyl

Figure II.18. Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Rouge Bénéol

Figure II.19. Application du modèle de Langmuir I pour l'adsorption de Rouge Bénéol

Figure II.20. Application du modèle de Langmuir II pour l'adsorption de Rouge Bénéol

Figure II.21. Application du modèle de Langmuir-III pour l'adsorption de Rouge Bénéol

Figure II.22. Application du modèle de Langmuir-IV pour l'adsorption de Rouge Bénéol

Figure II. 23. Application du modèle de Temkin pour l'adsorption de Rouge Bénéol

Liste des tableaux

Tableau I.1. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique

Tableau II.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Tableau II.3. Résultats des modèles d'isothermes linéaire et non linéaire pour l'adsorption de Rhodamine B

Tableau II.4. Propriété physique et chimique du Rouge Erionyl

Tableau II.5. Résultats des modèles d'isothermes linéaire et non linéaire pour l'adsorption de Rouge Erionyl

Tableau II.6. Résultats des modèles d'isothermes linéaire et non linéaire pour l'adsorption de Rouge Bened

Introduction générale

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

L'eau est un élément vital pour l'être humain. Il est important de l'avoir en quantité suffisante et en qualité garantissant une vie saine, durable et sans danger à long terme [1].

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la coagulation-floculation, l'électrocoagulation entre autres, ces méthodes de traitement se sont révélées efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide liquide. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...), l'alumine activée, certaines résines macromoléculaires mais surtout les argiles en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts.

L'objectif de cette étude est de valoriser un déchet végétal existant sur le territoire national en vue de l'élimination des polluants organiques tel que le Rouge Bened, le Rhodamine B et le Rouge erionyle RS.

Ce mémoire comprend deux parties :

Une recherche bibliographique contenant des rappels sur l'adsorption et les adsorbants.

Une partie expérimentale, dans laquelle on étudie les isothermes d'adsorption de différents mono-constituants et aussi l'étude comparative des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires pour l'adsorption des polluants choisis.

Chapitre I :

Etude

Bibliographique

I.1.Généralités sur l'adsorption

L'adsorption à interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent Respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [2,3].

I.2.Définition

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures [4].

I.3.Différent types d'adsorption

I.3.1.Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche [5]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200Kcal/mol [6].

I.3.1. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physiques produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20kcal/mol [5]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôle ,liaison hydrogène ou Vander Waals (La liaison physique est plus faible) [7].La physisorption est rapide et réversible.

I.4.Paramètres d'adsorption physique et chimique

Tableau I.1.Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [8].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mol	Quelque dizaine de kcal/mol
Nature de liaison	Vander Waals	Covalente
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

I.5.Facteurs influençant l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est dû sans doute à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficile à interpréter. Ces facteurs sont: [9]

- La concentration du soluté.
- La vitesse d'adsorption.
- La nature de l'adsorbant ,et de l'adsorbat.
- La température.

I.5.1.Concentration

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général quel et aux d'adsorption en fonction de la concentration de substances dissoutes suit la loi de Freundlich.

I.5.2.Vitesse d'adsorption

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vrai semblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour les quelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides [9].

I.5.3.Nature de l'adsorbant

Etant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse [9].

I.5.4.La température

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température.

I.6.Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une Température donnée.

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

I.6.1.Modèle de Langmuir

A une température constante, la quantité adsorbée q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption b et à la concentration à l'équilibre C_{eq} du soluté par l'équation [10,12]:

$$q_e = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{eq1})$$

Avec:

K_L : constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$).

b : capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime ($mg \cdot g^{-1}$).

q_e : quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ($mg \cdot g^{-1}$).

C_{eq} : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$).

L'équation de Langmuir peut être représentée par plusieurs expressions linéaires qui diffèrent dans la façon de calculer les constantes K_L et b [13].

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{C_{eq}}{b} + \frac{1}{k_L b} \quad \text{Langmuir-I}$$

$$1/q_e = (1/b * K_L) * (1/C_{eq}) + (1/b) \quad \text{Langmuir-II}$$

$$q_e = b - (1/k_L) * (q_e / C_{eq}) \quad \text{Langmuir-III}$$

$$q_e / C_{eq} = k_L * b - k_L * q_e \quad \text{Langmuir-IV}$$

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres b et K_L qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K_L est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide. La valeur de b exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire.

L'intensité d'adsorption peut être évaluée aussi par un facteur sans dimensions (R_L) dont l'expression est la suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (\text{eq.4})$$

- ✓ $R_L = 0$ Adsorption irréversible
- ✓ $0 < R_L < 1$ Adsorption favorable
- ✓ $R_L = 1$ Adsorption linéaire
- ✓ $R_L > 1$ Adsorption défavorable

Ce modèle est simple en raison des hypothèses restrictives qui ont permis de l'établir à savoir: l'équivalence de tous les sites d'adsorption, la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface, l'absence des interactions entre les espèces adsorbées et adjacents sur la surface, la réversibilité de l'adsorption qui est donc essentiellement physique et l'uniformité de la surface du solide.

I.6.2. Modèle de Freundlich

Freundlich propose une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme [10,12]:

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{eq.5})$$

Avec:

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

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

K_F et n : constantes de Freundlich expérimentales positives, fonction de la température et de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant,

K_F : capacité d'adsorption,

n : intensité d'adsorption (n supérieur à 1 implique que l'adsorption est favorable).

La transformée linéaire de cette équation est obtenue par passage à l'échelle logarithmique:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log k_F \quad (\text{eq.6})$$

La validité de ce modèle est confirmée quand l'équation $\ln q_e = f(\ln C_{eq})$ est représentée par une droite de pente $(1/n_F)$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

Ce modèle est proposé pour rendre compte de la variation de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement. Freundlich postule une diminution exponentielle de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement de la surface. Cette variation est généralement observée en raison de l'hétérogénéité de la surface, des interactions entre les espèces adsorbées et de l'hétérogénéité induite par l'adsorption.

I.6.3. Modèle de Temkin

En dehors du paramètre Q qui peut être relié à la variation de l'énergie d'adsorption, une seule équation permet d'accéder à cette variation d'énergie (ΔQ); c'est l'équation de Temkin formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposé à la phase liquide, et exprimé par l'équation suivantes [10,12]:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \dots \dots \dots (\text{eq7})$$

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \dots \dots \dots (\text{eq8})$$

Avec $B = (RT/b)(\text{J/mol})$, la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et $K_T(\text{Lg}^{-1})$, la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale, $q_e (\text{mg g}^{-1})$ et $C_e (\text{mg L}^{-1})$ sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre. En outre, T est la température absolue en K et R la constante des gaz parfaits : $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

II.7. Les adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbant sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter leur porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants :

I.7.1. Charbon actif

Disponible en poudre CAP ou en grains CAG, le charbon actif est obtenu par traitement spécial (pyrolyse) de charbons naturels (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de coco carbonisé). Les charbons actifs sont composés de micro cristallites élémentaires de graphite. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores (< 2 nm) aux mésopores (2 à 50 nm) et aux macro pores (> 50 nm).

Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures [14]



Figure I.1: Formes du charbon actif.

I.7.2. Les zéolithes

Ces matériaux existent à l'état naturel mais la plupart des applications industrielles utilisent des zéolithes synthétiques. Ces dernières sont en nombre de 176 structures comparativement aux zéolithes naturelles dont le nombre reste faible. Les zéolithes sont des alumino silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des motifs réguliers grâce à des atomes d'oxygène mis en commun. Cela forme des super-réseaux cristallins contenant des pores de tailles moléculaires, formés entre des fenêtres, dans lesquels les molécules étrangères peuvent pénétrer [14]. Les zéolithes

synthétiques constituent une classe importante de matériaux solides largement utilisés comme catalyseurs ou adsorbants dans diverses réactions chimiques.



Figure I.2: Forme de zéolithe

I.7.3. Gel de silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools.

Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel, etc...[14].



Figure I.3 : Forme de gel de silice.

I.7.4. Alumines activées

Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage. Elles peuvent également être utilisées pour éliminer certaines substances indésirables de l'eau (arsenic, cuivre...) [14].



Figure I.4: Forme d'alumines activées.

I.7.7. Les Argiles

Le terme " Argile" dérive selon les grecs des "Argos" qui signifient matière blanche. L'argile est un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose. Le terme "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$). Ces minéraux argileux sont responsables des propriétés de l'argile telle que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption .L'argile brute est un mélange de minéraux argileux (kaolinite, montmorillonite...) et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse (quartz, cristobalite, dolomite, calcite, ...) [15]. Les argiles sont utilisées comme adsorbants en phase aqueuse pour l'élimination des matières organiques et des métaux lourds dans les eaux résiduaires des industries [16]



Figure I.5: Forme de l'argile.

I.7.8. Les biosorbants

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco, de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz, la coque de *La thyrussativus* ; ou des déchets d'animaux, comme la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures, les champignons, les mousses.

Chapitre II :

Partie
expérimentale

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich. Il existe d'autres modèles qui seront applicables ou pas suivant que le coefficient de corrélation R^2 sera élevé ou pas. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de ce coefficient R^2 ($0 < R^2 < 1$) et la valeur de La quantité maximum obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

II.1. Généralité sur les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur les quels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [17].

Tableau II.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-NO$ ou $-N-OH$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl ($=C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($-C=C-$)	Hydroxyl ($-HO$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Sulfure ($>C=S$)	Groupes donneurs

II. 1.1. Impacts environnementaux

Les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces résiduaire dans l'écosystème est une source dramatique de pollution d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [18].

II.1.2. Toxicité des colorants

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) [19]. L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL50). Ils 'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse.

II.2. Rhodamine B

La Rhodamine B, le composé modèle de cette étude, est un colorant basique de la classe des Xanthène. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre. Elle est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines [20].

II.2.1. Caractéristiques physico-chimique du colorant étudié « Rhodamine B »

La Rhodamine B appartient à la classe des colorants Xanthène (Figure II.1), c'est un Colorant cationique qui est très soluble dans l'eau, méthanol, éthanol. Dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume sa solubilité est de $\sim 400 \text{ g.L}^{-1}$. Il faut utiliser des verreries en verre car le RhB est sujette à adsorption sur tous les plastiques [21].

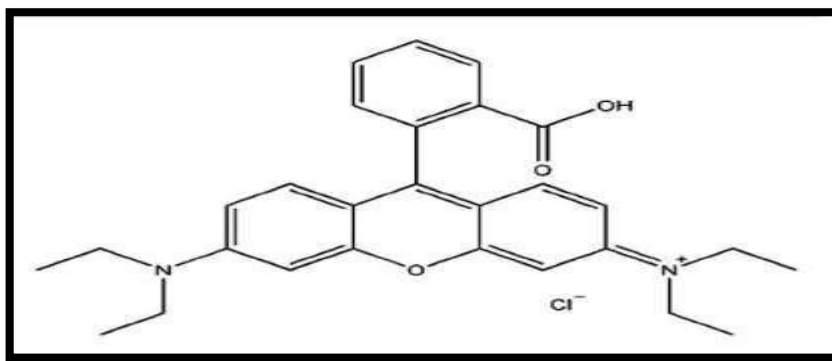


Figure II.1. Structure moléculaire de la Rhodamine B.

II.2.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Rhodamine B

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre adsorbant, adsorbat. Il caractérise le processus d'adsorption, et exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant q_e (exprimée mg/g) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimée en mg/L).

Mode opératoire

Dans une série des béchers contenant 25 mL de solution de concentrations qui varient entre 15 mg/L à 350 mg/L, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé, puis centrifuger et analyser par spectrophotométrie.

La quantité q_e (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) est déterminée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m \times 1000} \quad (12)$$

Où : C_0 : Concentration initial de l'adsorbat (mg/L),

C_{eq} : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L),

m : Masse d'adsorbant (g) V : Volume d'adsorbat (mL),

1000 : Coefficient de conversion.

Les valeurs de cette étude sont représentées dans les figures suivantes.

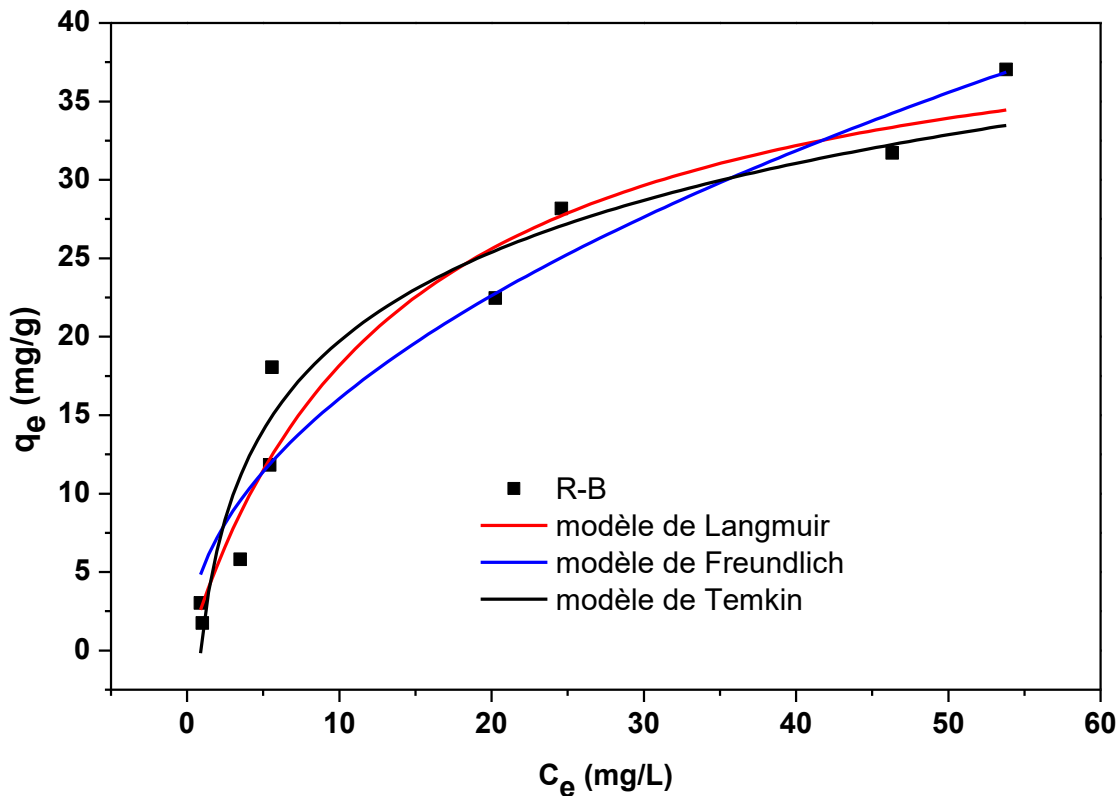


Figure II.2 .Isotherme d'adsorption non linéaire de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du Rhodamine B.

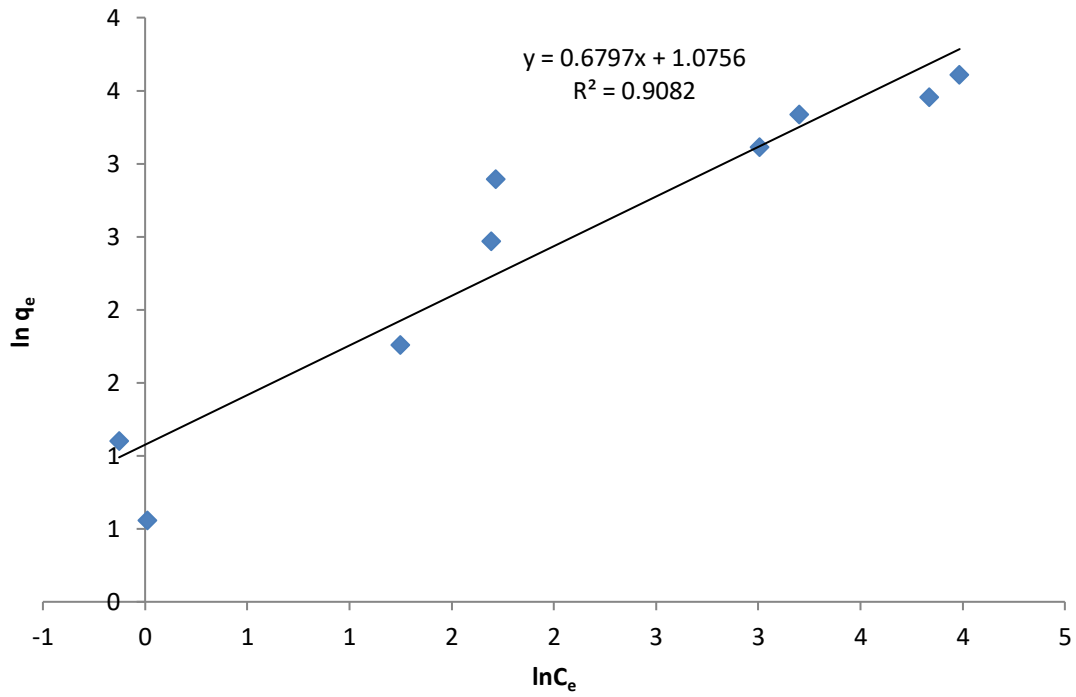


Figure II.3. Application du modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du Rhodamine B

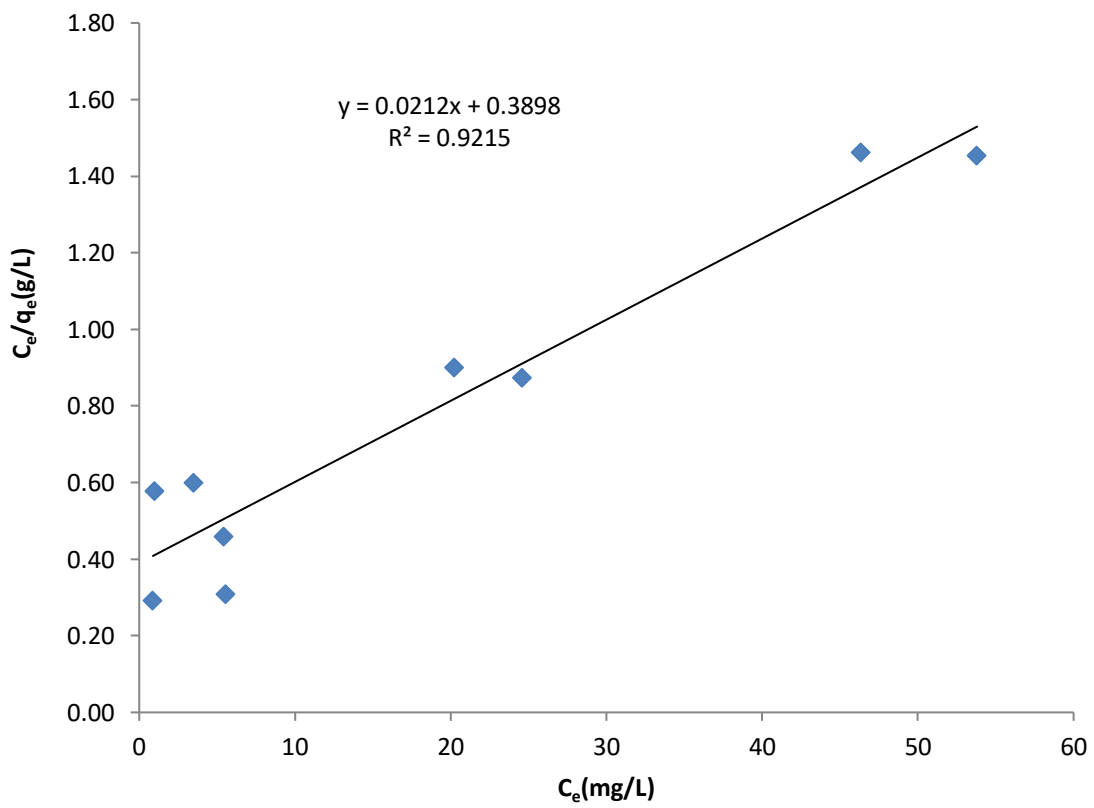


Figure II. 4. Application du modèle linéaire de Langmuir-I pour l'adsorption de Rhodamine B

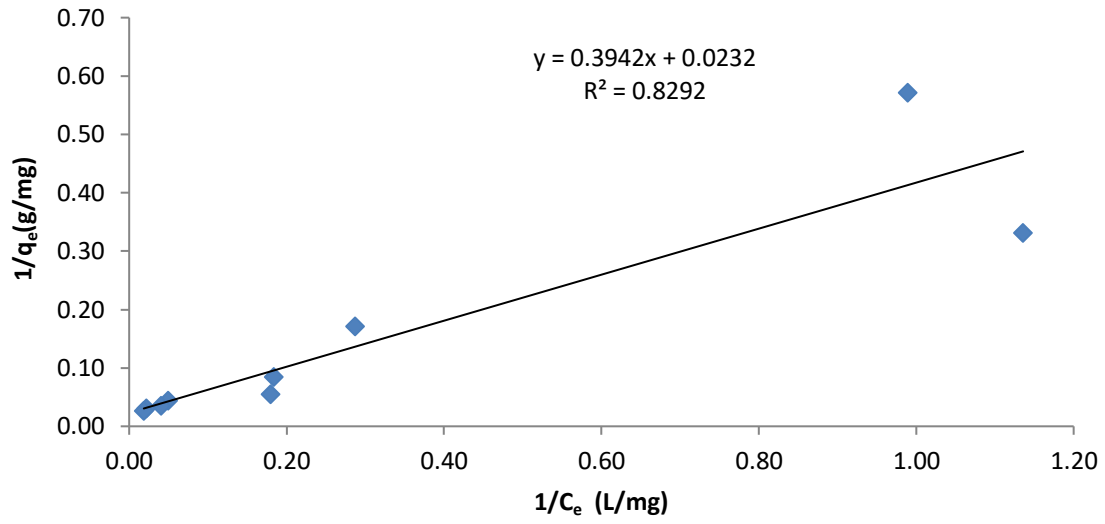


Figure II. 5. Application du modèle de Langmuir-II pour l'adsorption de Rhodamine B

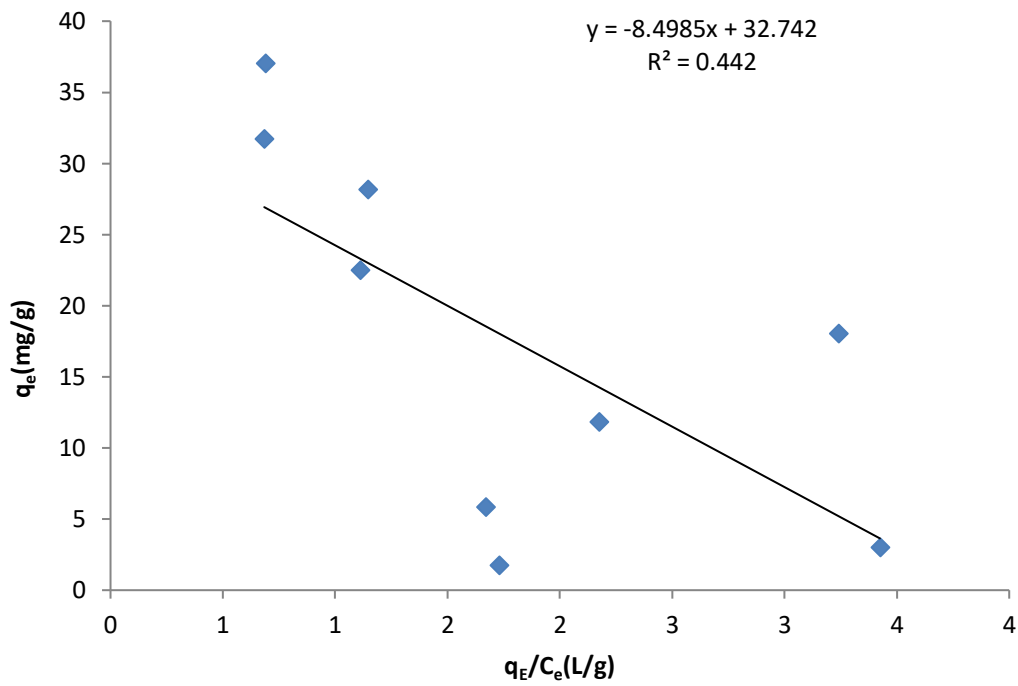


Figure II. 6. Application du modèle de Langmuir-III pour l'adsorption de Rhodamine B.

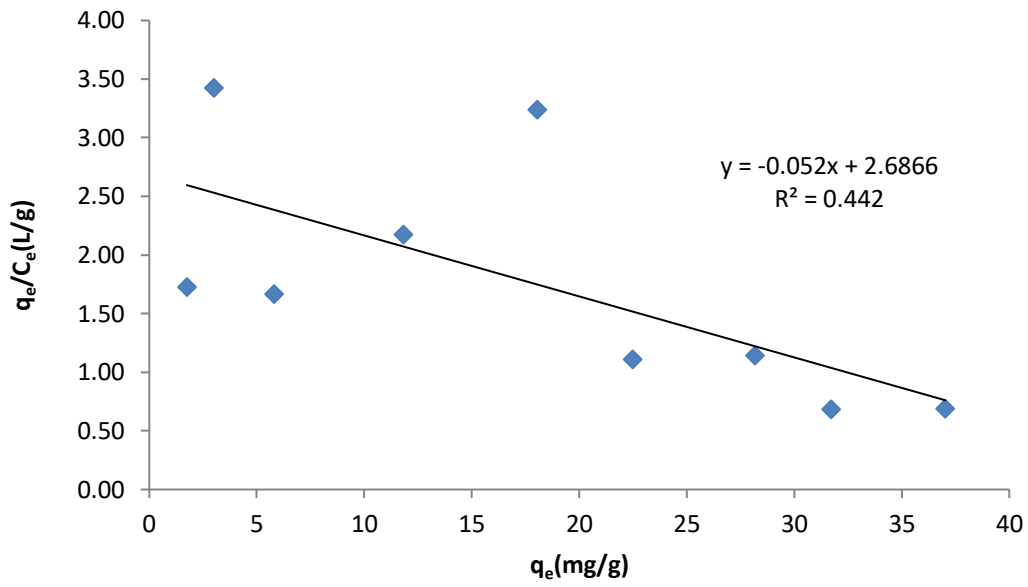


Figure II. 7. Application du modèle de Langmuir-IV pour l'adsorption de Rhodamine B

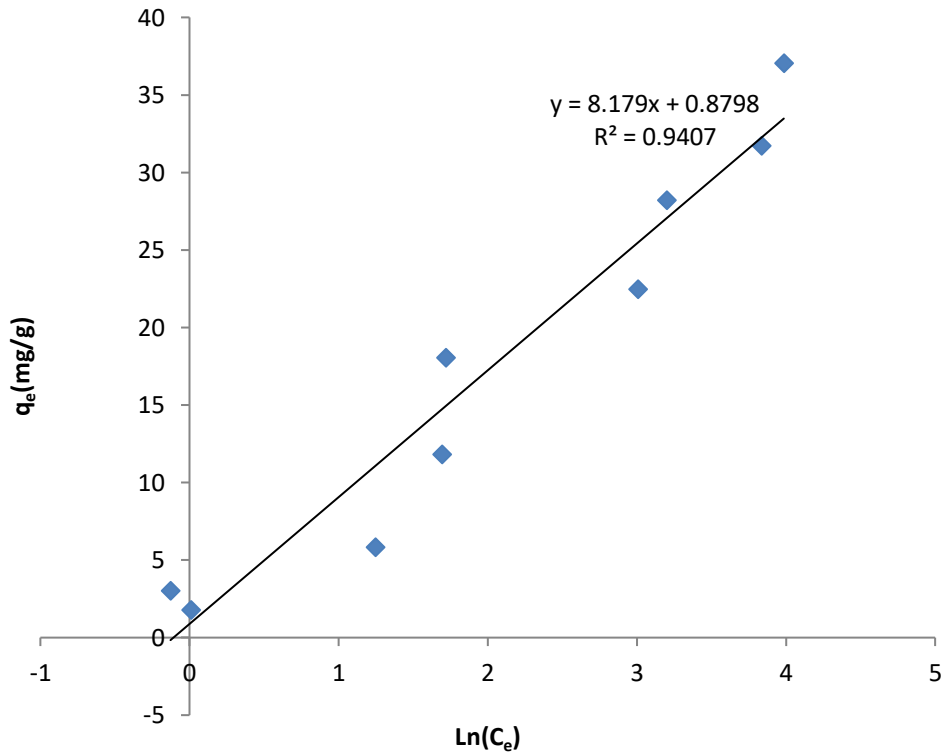


Figure II.8. Application du modèle de Temkin pour l'adsorption de Rhodamine B

Tableau II.3. Résultats des modèles d'isothermes linéaire et non linéaire pour l'adsorption de Rhodamine B

Modèle	Langmuir			
	Type	b (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
linéaire	I	47,619	0,054	0,92
	II	43,478	0,058	0,82
	III	32,74	0,118	0,442
	IV	51,654	0,052	0,442
Non linéaire		43,315	0,072	0,947
Freundlich				
Type	n	K _F (L/g)	R ²	
Linéaire	1,473	2,930	0,908	
Non linéaire	2,024	5,151	0,93	
Temkin				
Type	B _T	K _T	R ²	
Linéaire	8,17	1,114	0,941	
Non linéaire	8,18	1,15	0,93	

Le modèle d'isotherme linéaire de Langmuir type-I avec un coefficient de détermination égal à 0,90, une capacité maximale d'adsorption de 47 mg/g, est valide et décrit les données d'équilibres dont la constante de Langmuir est de 0,054 L/mg. Les modèles type-III et IV possèdent le même coefficient de détermination égal à 0,44 avec une capacité maximale d'adsorption obtenue à partir du modèle type-IV qui est légèrement supérieure à celle obtenue du modèle type-II.

La capacité maximale d'adsorption obtenue à partir du modèle d'isotherme non-linéaire de Langmuir est de 43 mg/g avec une erreur standard $\pm 4,59$ et une énergie d'adsorption limitée à 0,0213 L/mg. Les paramètres du modèle d'isotherme non-linéaire de Freundlich ont été

significatives avec $R^2 = 0,93$, les erreurs sont faibles, d'où l'intensité d'adsorption est bonne égale à 2.024 ; ce qui signifie que le modèle d'isotherme est favorable.

Le modèle de Temkin s'applique sur le biosorbant qui suit bien ce modèle avec un coefficient de détermination égale 0,94. Cette linéarité peut être due à la répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme et l'hétérogénéité de la surface.

II.3. Rouge Erionyl RS

Le colorant qu'on a choisi est un colorant textile, il s'agit de Rouge Erionyl RS dont sa structure chimique est donnée à la figure ci-dessous, il est sous forme de poudre fine de couleur rouge, c'est un colorant bis-azoïque est utilisé pour teindre la laine, la soie, le jute et le cuir...etc.

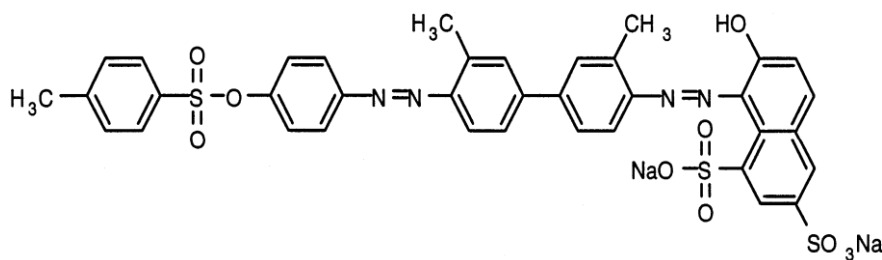


Figure II.09. Structure chimique de la molécule de Rouge Erionyl.

Tableau II.4. Propriété physique et chimique du Rouge Erionyl

Propriétés chimiques	Propriétés physiques
Formule brute : $C_{37}H_{28}N_4Na_2O_{10}S_3$	Solubilité : 0,1 g.L ⁻¹ à 22,5 °C dans l'eau et très soluble dans l'éthanol
Masse molaire: 830,8 g/mol	

II.3.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Rouge Erionyl RS

A partir de la solution mère $C=1000\text{mg/L}$, on prélève des volumes différents associé a des concentrations différentes.

L'ensemble est agité pendant un temps de contact d'une heure, puis centrifuger et analyser par spectrophotométrie.

Les valeurs de cette étude sont représentées graphiquement sur les figures suivantes.

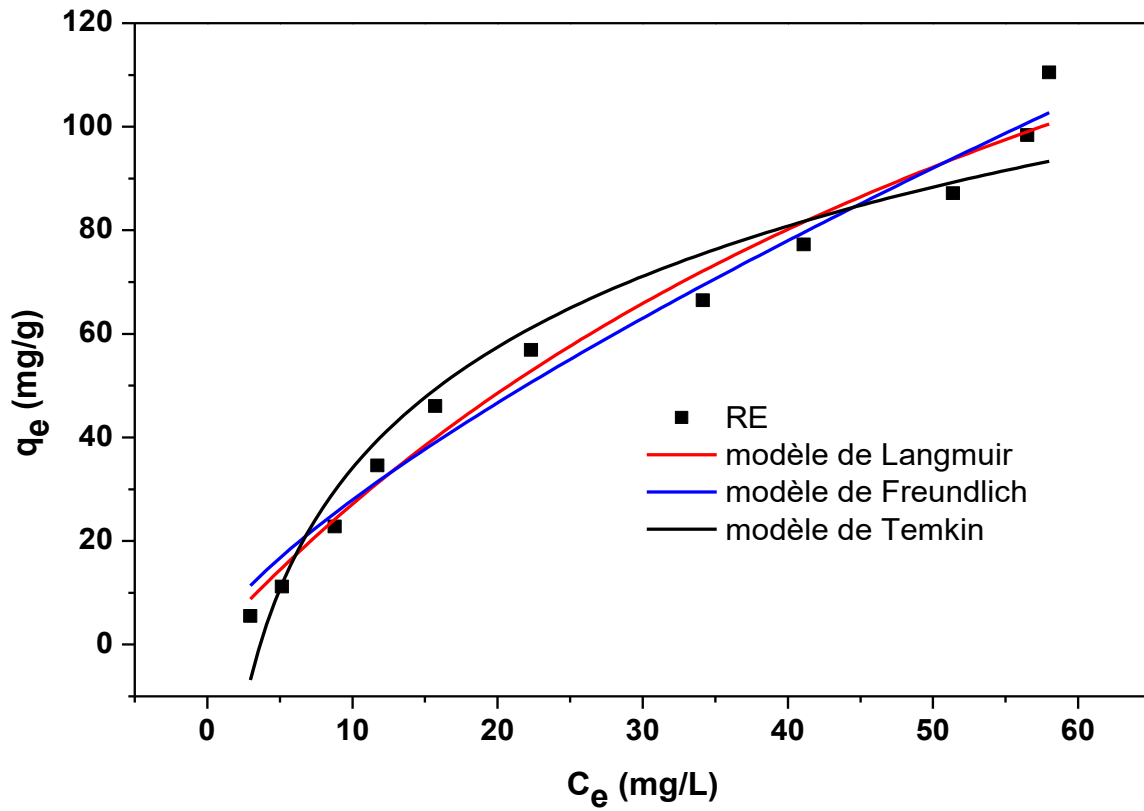


Figure II.10. Isotherme d'adsorption non linéaire de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du Rouge Erionyl.

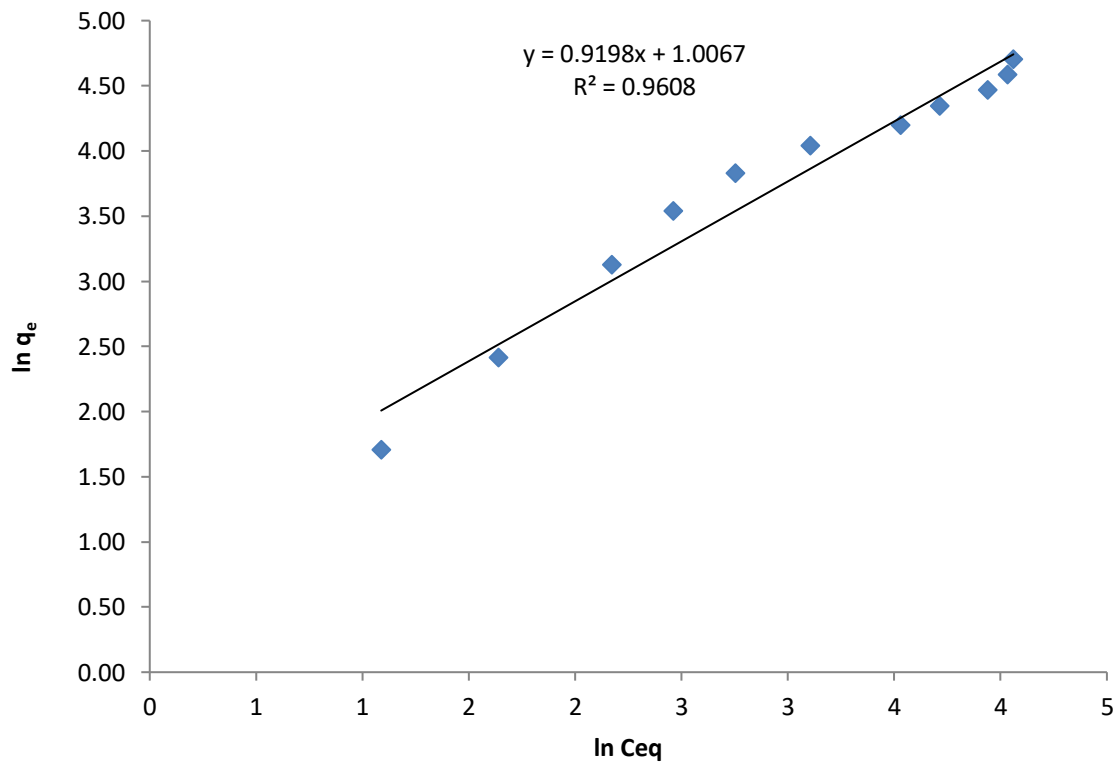


Figure II.11. Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Rouge Erionyl

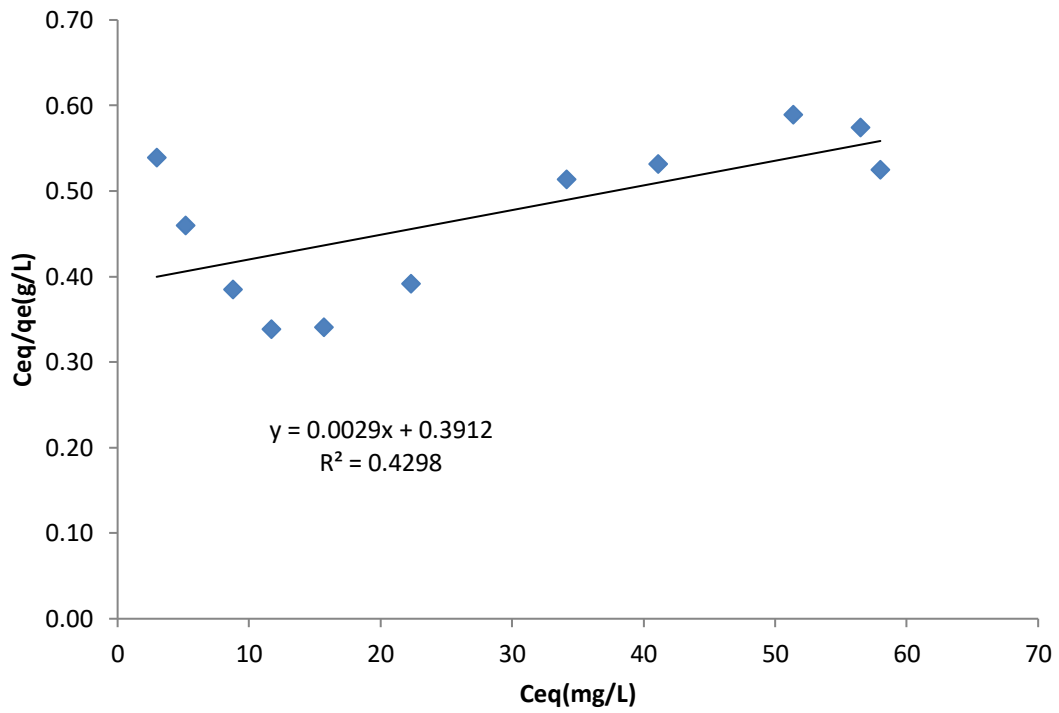


Figure II.12. Application du modèle de Langmuir-I pour l'adsorption de Rouge Erionyl

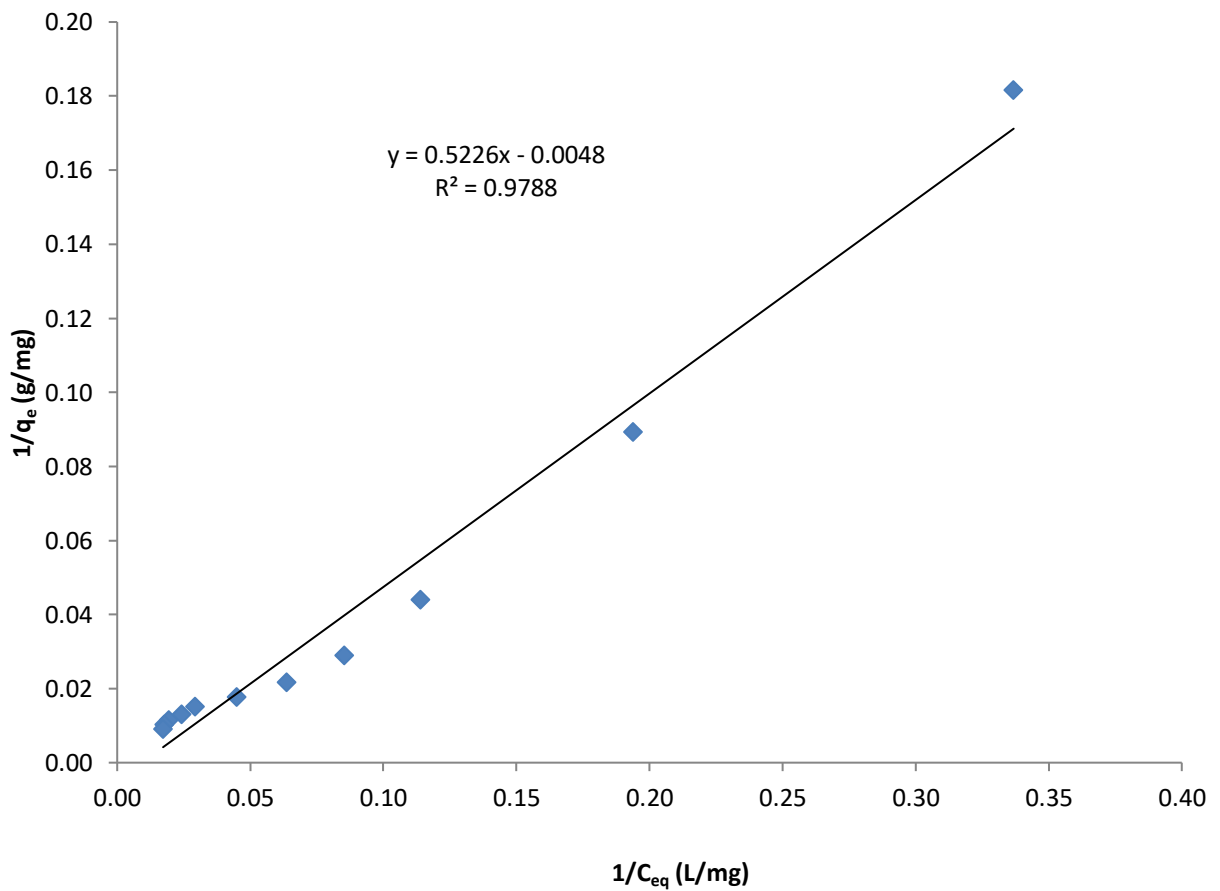


Figure II. 13. Application du modèle de Langmuir-II pour l'adsorption de Rouge Erionyl

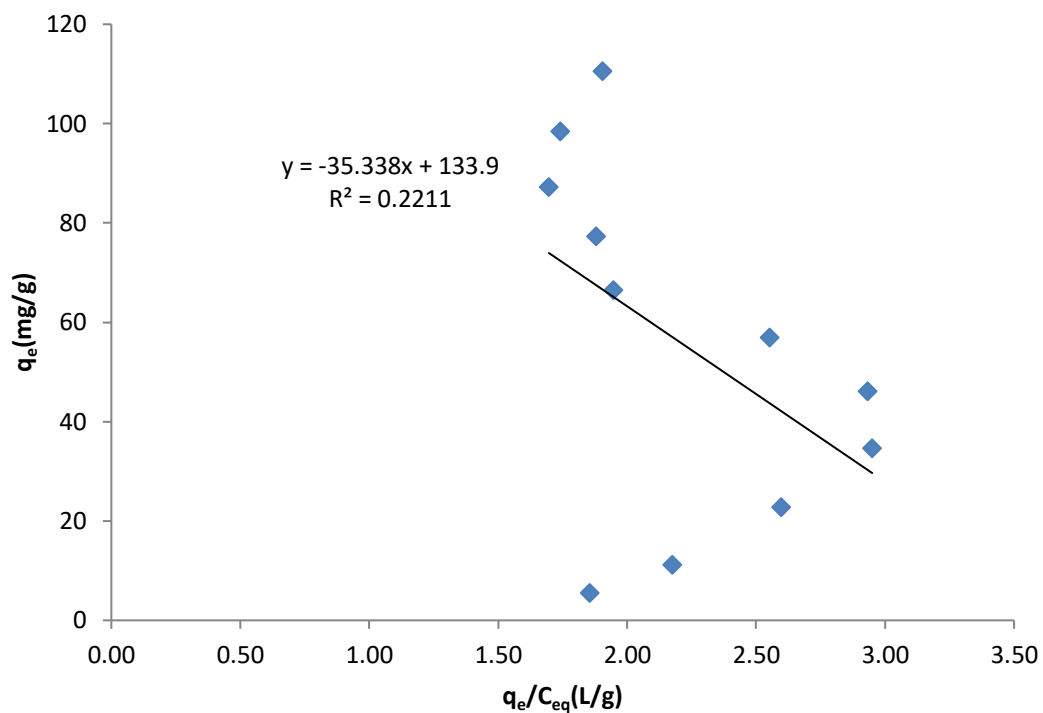


Figure II. 14. Application du modèle de Langmuir-III pour l'adsorption de Rouge Erionyl

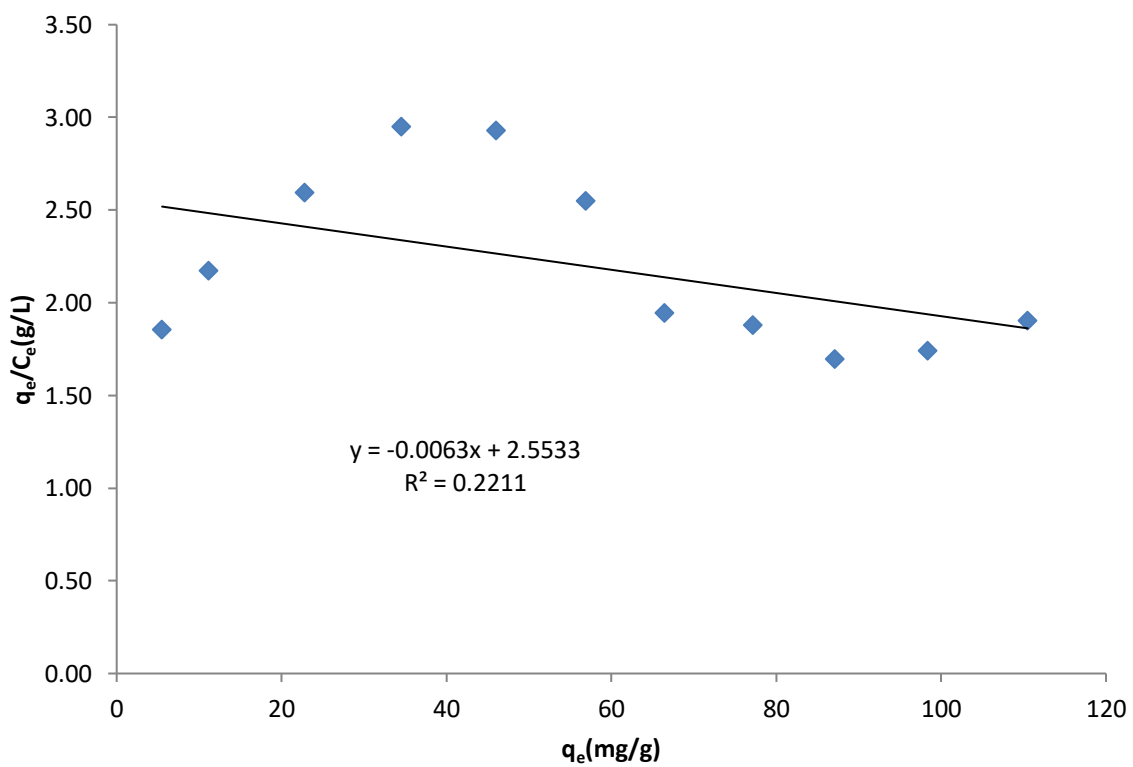


Figure II. 15. Application du modèle de Langmuir-IV pour l'adsorption de Rouge Erionyl

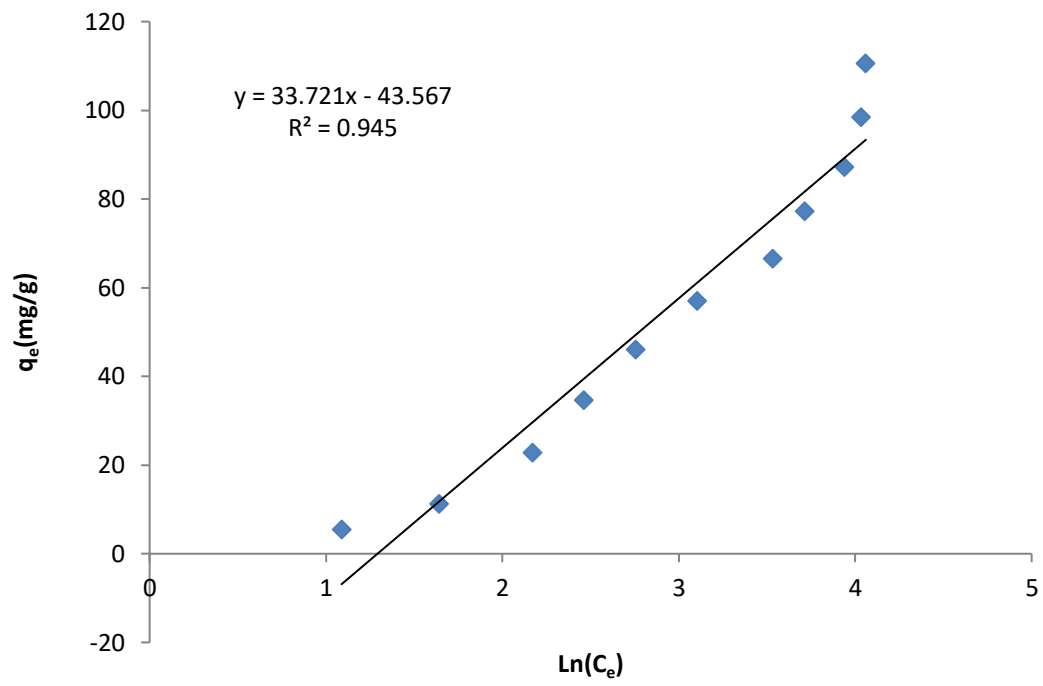


Figure II. 16. Application du modèle de Temkin pour l'adsorption de Rouge Erionyl

Tableau II.5. Résultats des modèles d'isothermes linéaire et non linéaire pour l'adsorption de Rouge Erionyl

Modèle	Langmuir			
	Type	b (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
linéaire	I	344,828	0,007	0,430
	II	250	0,007	0,97
	III	133,900	0,028	0,221
	IV	405,286	0,006	0,22
Non linéaire		230,584	0,0133	0,974
Freundlich				
Type	n	K_F (L/g)	R^2	
Linéaire	1,087	2,737	0,961	
Non linéaire	1,35	5,076	0,97	
Temkin				
Type	B_T	K_T	R^2	
Linéaire	33,72	0,275	0,945	
Non linéaire	33,72	0,274	0,938	

Les modèles linéaire type-II et non linéaire de Langmuir sont les plus favorables pour cette étude avec un coefficient de détermination égale 0,97 et une capacité d'adsorption de 250 et 230 mg/g respectivement.

Les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Freundlich sont favorables, car ils ont donné de bons résultats.

II. 4. Le Rouge Bénéed

Le Rouge Bénéed nous a été fourni par les industriels de la SOITEX de Tlemcen (Soie et Textile), il est synthétisé et commercialisé par l'entreprise CIBA sous une appellation codée et commercialisée : Rouge Bénéed, mais comme tout produit rentrant dans le cadre d'un procédé de fabrication, aucune indication n'a été donnée au sujet de sa structure chimique.

II. 4.1. Modélisation de l'adsorption de Rouge Bénéed

Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant pour chaque type et 25 mL des solutions filles connues de différente concentration. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement dans les figures suivantes.

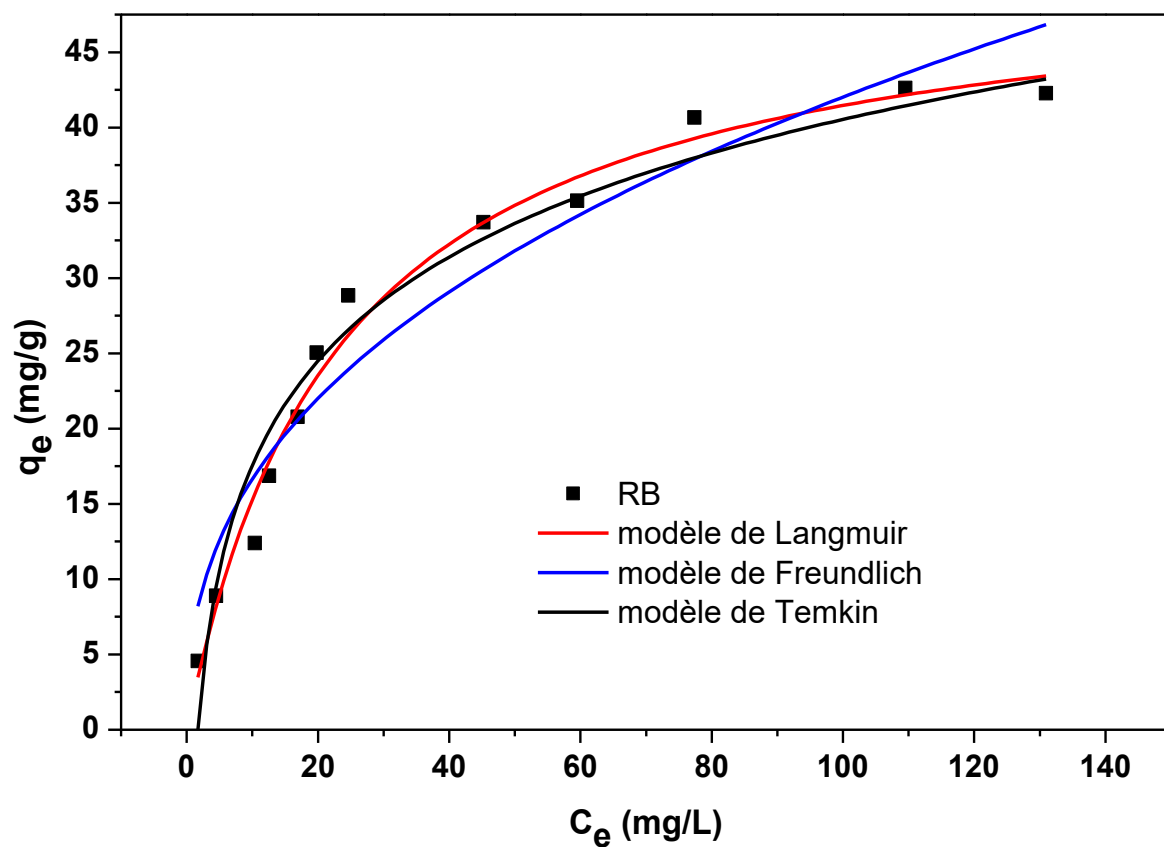


Figure II.17. Isotherme d'adsorption non linéaire de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du Rouge Bénéed.

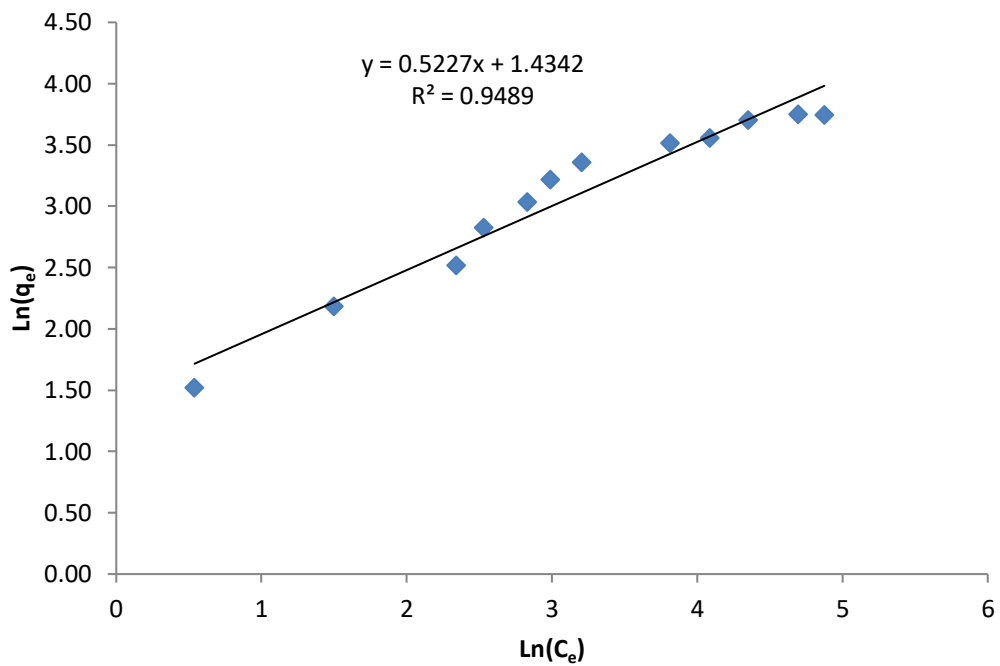


Figure II.18. Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Rouge Bened

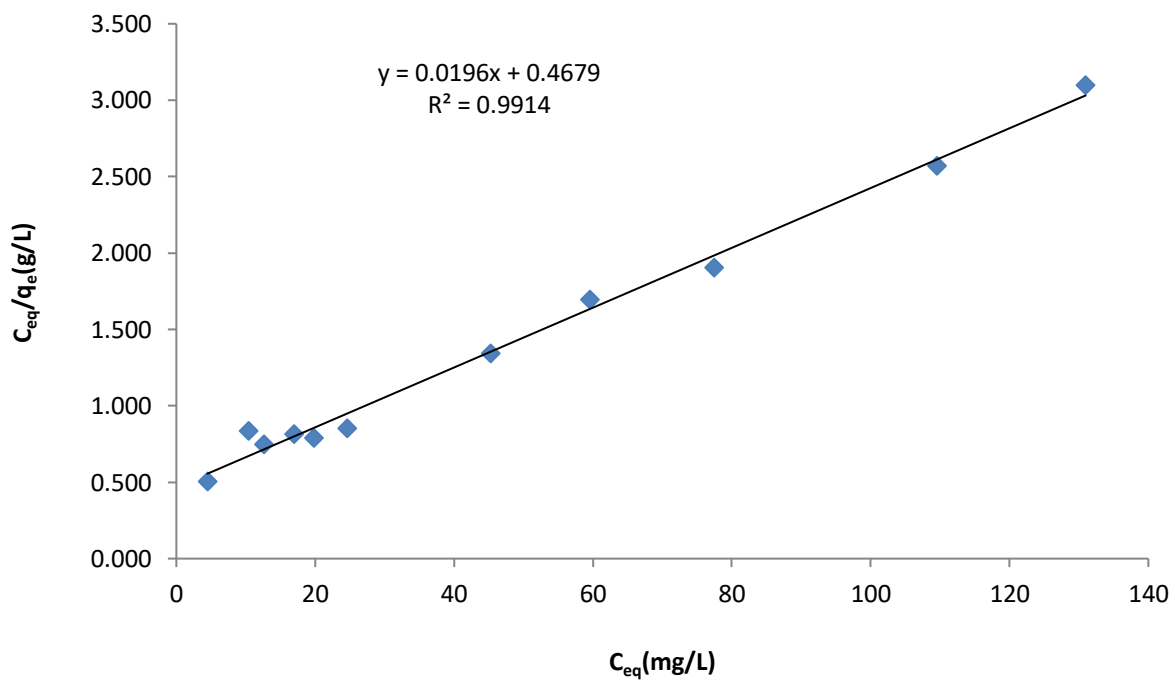


Figure II.19. Application du modèle de Langmuir I pour l'adsorption de Rouge Bened

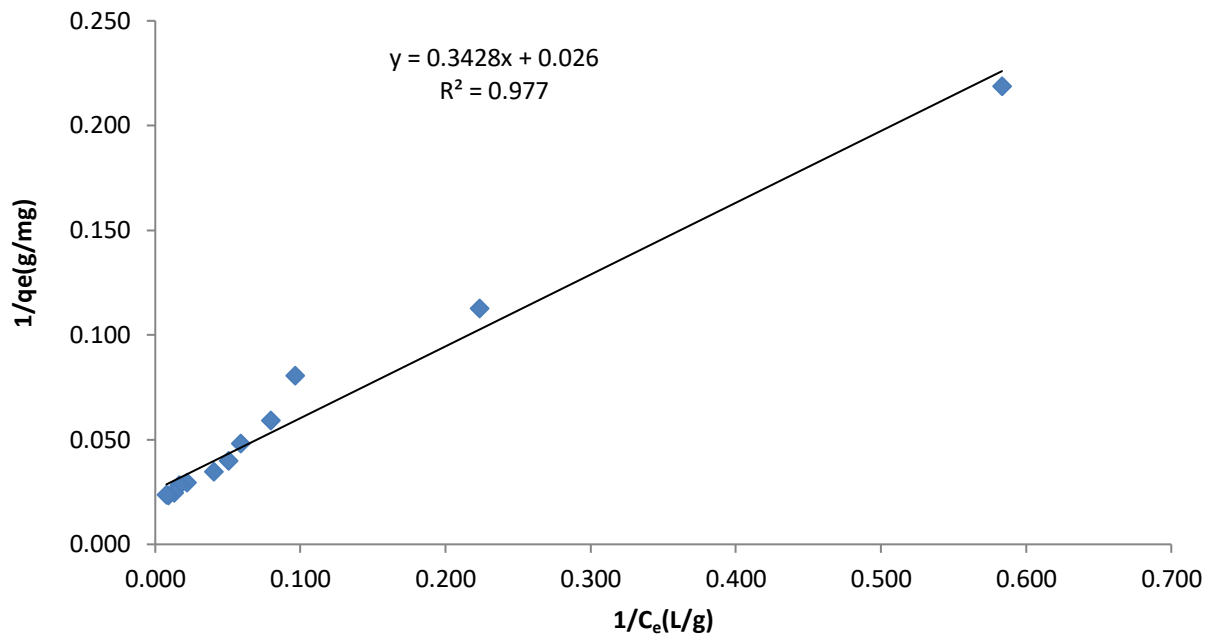


Figure II.20. Application du modèle de Langmuir II pour l'adsorption de Rouge Bened

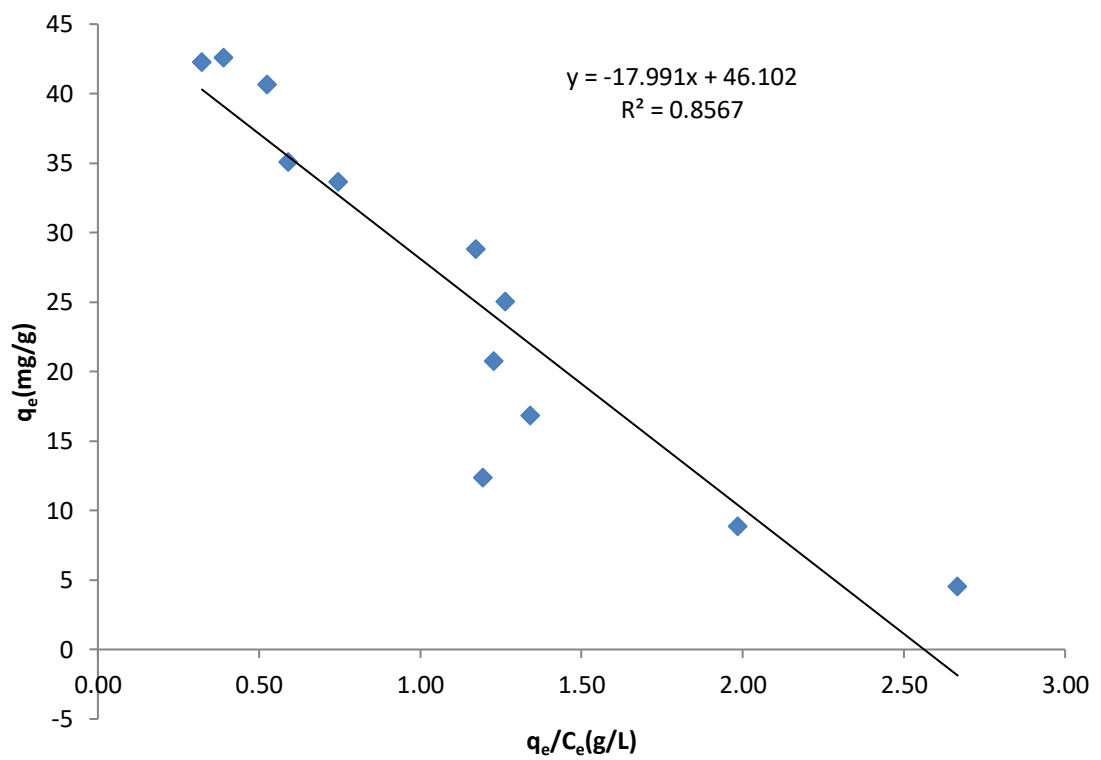


Figure II.21. Application du modèle de Langmuir-III pour l'adsorption de Rouge Bened

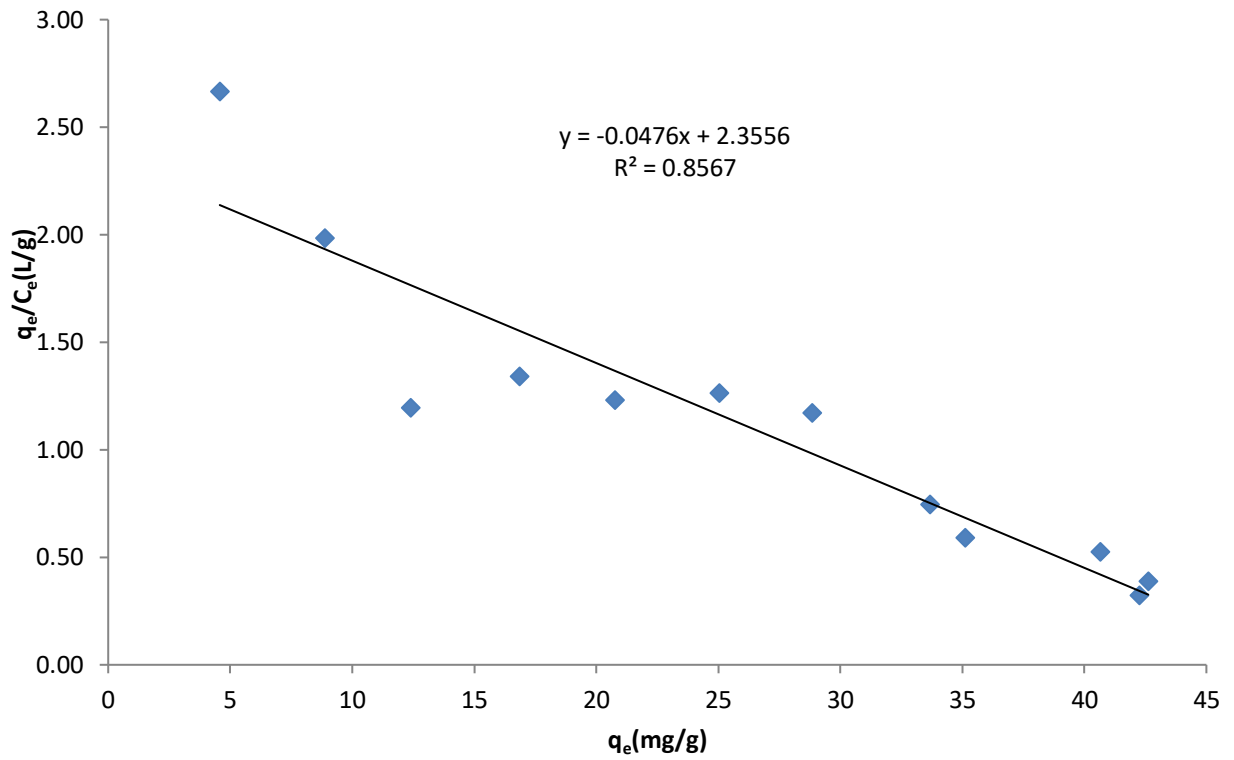


Figure II.22. Application du modèle de Langmuir-IV pour l'adsorption de Rouge Benced

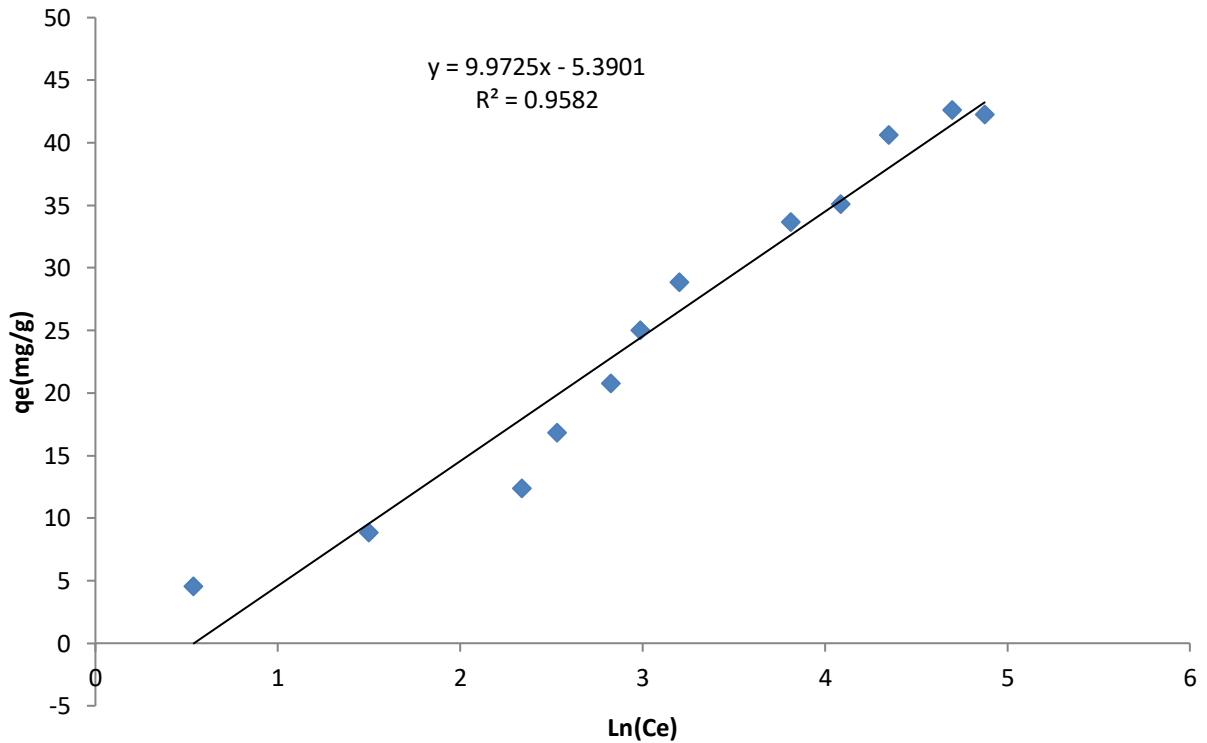


Figure II. 23. Application du modèle de Temkin pour l'adsorption de Rouge Benced

Tableau II.6. Résultats des modèles d'isothermes linéaire et non linéaire pour l'adsorption de Rouge Bénéed

Modèle	Langmuir			
	Type	b (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
linéaire	I	50,505	0,044	0,991
	II	38,462	0,076	0,98
	III	46,102	0,056	0,857
	IV	49,487	0,048	0,857
Non linéaire		51,214	0,042	0,983
Freundlich				
Type	n	K _F (L/g)	R ²	
Linéaire	1,913	4,196	0,9489	
Non linéaire	2,488	6,600	0,932	
Temkin				
Type	B _T	K _T	R ²	
Linéaire	9,972	0,582	0,958	
Non linéaire	9,972	0,582	0,954	

Les modèles linéaire type-I, type-II et non linéaire de Langmuir sont les plus favorables pour cette étude avec un coefficient de détermination supérieur à 0,98 et une capacité d'adsorption de 50 mg/g. Ce système obéit aussi au modèle de Freundlich, avec des coefficients de corrélation de 0,94 et intensité d'adsorption égale à 1,91.

L'adsorption du Rouge Bénéed suit le modèle de Temkin avec un coefficient de corrélation de 0,95.

Conclusion générale

A l'heure où les pays du monde sont conscients de la nécessité de protection de la qualité de l'environnement, de plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement, socialement et environne mentalement rentables.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte, d'une part parce qu'elle prétend dépolluer des eaux contaminées et d'autre part parce qu'elle permet de valoriser des matières et des déchets abondamment disponibles dans notre pays.

On peut conclure de l'étude des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir et de Freundlich dans le système simple pour l'isotherme d'adsorption du Rhodamine B, Rouge Beneed et le Rouge erionyl RS que :

Le modèle d'isotherme non-linéaire de Langmuir et le modèle non linéaire de Freundlich appliqué pour l'adsorption du Rhodamine B par le biosorbant sont favorables comparativement aux modèles linéaires. Donc, ils sont plus valides.

La capacité maximale d'adsorption de Rhodamine B obtenue à partir du modèle d'isotherme non-linéaire de Langmuir est de 43 mg/g.

Les modèles les plus favorables pour l'adsorption de Rouge erionyle RS sont les modèles linéaire type-II et non linéaire de Langmuir avec un coefficient de détermination égale 0,97 et une capacité d'adsorption de 250 et 230 mg/g respectivement. Les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Freundlich sont favorables, car ils ont donné de bons coefficients de détermination ($R^2 = 0,97$).

L'adsorption du Rouge Beneed suit Les modèles linéaire type-I, type-II et non linéaire de Langmuir sont les plus favorables pour cette étude avec un coefficient de détermination supérieur à 0,98 et une capacité d'adsorption de 50 mg/g.

Les valeurs de n de modèle de Freundlich sont supérieures de 1 dans tous les systèmes étudiés montrent que l'adsorption est favorable.

Le modèle de Temkin s'applique sur le biosorbant qui suit bien ce modèle avec un coefficient de détermination supérieur à 0,93.

Cette étude permet de montrer qu'un matériau peu coûteux, peut être valorisé en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux polluées pour préserver un environnement sain et vivable.

Références bibliographique

- [1] E.Forgacs, T.Cserhati,G.Oros. Removal of synthetic dyes from waste waters: a review. Environ. Int. 30 (2004)953–971.
- [2] Jankowska,H.;Swiatkowski,A. and Choma,J."Active carbon "Ellis Harwood (1991).
- [3] Devong, G. J., U. S. Patent 3, 886, 088, May27, (1975).
- [4] C.HGiles, T.H. Macewan,D.Smith, J.Chem.Soc., 3973-3993,1960.
- [5] R.Calvet,M.Terce,J.C. Arvieu,Ann. Agron 31(1980)385-427.
- [6]M.A.Ferro-Garcia,J.Rivera-Utrilla,I.Bantista-Teled,A.C.MorenoCastilla, Langmuir14(1998) 1880-1886.
- [7] N. Senesi, Y. Chen, Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B.Yaron, Editors, springer Verlag, Berlin, (1989) p. 37-90.
- [8] C.E.Chitour, Physico-chimique des surface, vol 2, édition OPU 1992.
- [9] C. Chitour, « physico-chimie des surfaces volume 2 les interfaces gaz - solide et liquide–liquide». OPU2004.
- [10] Crini G, BadotP. M, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bio-adsorption et oxydation chimique. Université de Franche-Comté,(2007).
- [11] Chitour C. E, Physico – chimie des surfaces: l’adsorption gaz – solide et liquide –solide, Tome 2,2^{ème} édition, OPU, Alger,(2004).
- [12] Chitour C. E, Physico – chimie des surfaces: l’adsorption gaz – solide et liquide – solide,Tome1 ,2^{ème} édition, OPU, Alger,(1981).
- [13] Crini G, Badot P, Guibal E, Chitine et chitosane: Du biopolymère à l'application, université de Franche-Comté, (2009).
- [14] L.M.Sun, F.Meunier, N.Brodu, M. H. Manero, Adsorption, Aspet théorique, Technique de l’ingénieur, J2730 v2,(2016).
- [15] N. Bougdah, Etude d’adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister en chimie. Université de Skikda. Algérie, (2007).
- [16] S. Mellouk, A. Belhakem, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cu(II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate, Journal of Colloid and Interface Science, 360 (2011) 716–724.
- [17] Zollinger H. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments.3rd revised edition, 2004
- [18] Chavan, R.B., 16 environmentally friendly dyes A2 - Clark, M, in Handbook of Textile and IndustrialDyeing.2011, Wood head Publishing: p. 515-561.

[19] Bousnoubra, I .Etude comparative de la photo dégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux, mémoire magistère, université mentouri-constantine (2010)

[20] shi, j. and l. chen, Determination of Rhodamine B in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles. Analytical Methods, 2014. 6: p. 8627.

[21] Helttunen, K., et al., Interaction of amino methylated resorcinarenes with rhodamineB. New Journal of Chemistry, 2009.33(5): p. 1148.