



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



N° d'ordre : /M2/GC/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**Valorisation d'un déchet industriel comme adsorbant pour
l'élimination des polluants organique et inorganique**

Présenté par :

BELKHEIR Fayrouz

Soutenu le 04/ 07/ 2019 devant le jury composé de :

Président :	Dr. BENALIOUA Bahia	MCB	Université de Mostaganem
Examineur :	Dr. BESSAHA Fatiha	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Dr. AGUEDAL Hakim	MAB	Université de Mostaganem
Invité	Pr. AZIZ Abdallah	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

Remerciements

Au terme de la rédaction de ce mémoire, c'est un devoir agréable d'exprimer en quelques lignes la reconnaissance que je dois à tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à l'élaboration de ce travail, qu'ils trouvent ici mes vifs respects et ma profonde gratitude.

En premier lieu je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon encadreur Monsieur **AGUEDAL Hakim** Docteur en Génie des Procédés à l'Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem d'avoir accepté de m'encadrer sur ce thème si passionnant et pertinent, de m'avoir orienté, encouragé et de m'apporter son attention tout au long de ce travail et à la présentation de ce mémoire dans sa forme final. Il a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral. Ses précieux conseils m'ont permis de mener à bien ce travail.

Une attention toute particulière va à Monsieur le Professeur **IDDOU Abdelkader** à l'Université Ahmed Draïa – Adrar, je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance et remerciements pour la qualité de son enseignement, ses conseils et son intérêt incontestable qu'il porte à tous les étudiants.

Merci à Monsieur le Professeur **BENTOUAMI Abdelhadi** directeur de laboratoire de recherche de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem 'Valorisation des matériaux' de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et permis d'y développer les travaux présentés dans ce mémoire.

Je tiens à remercier **M^{elle} BENALIOUA Bahia** Docteur en Génie des Procédés à l'Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem de m'avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury, qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect. Un grand merci également à **M^{elle} BESSAHA Fatiha** Docteur en Génie des Procédés à l'Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de participer au membre de jury, et en apportant ses vives contributions à l'enrichissement de ce travail par ses commentaires constructifs et son bon sens et son expérience et un grand merci à notre invité Monsieur le Professeur **AZZIZ Abdallah** d'être présent parmi nous.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel du laboratoire de recherche, particulièrement **Mme DAOUD Meriem** Ingénieur au laboratoire de valorisation des matériaux pour les moyens matériels qui mon été accordés et mis à ma disposition lors de ma recherche.

C'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer mes plus profonds remerciements à mes très chers parents. Tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude.

Enfin, C'est avec une certaine émotion et beaucoup de sincérité que je voudrais remercier toute ma famille surtout ma chère sœur **Mina, Khadîdja, Leila, Samia, Sarah, Amina, Wassila, Amel** et **Nanou** pour leur encouragement et leur soutien inconditionnel.



Merci

Dédicace

*Ma reconnaissance va à tous ceux qui m'ont encouragé à effectuer ce travail, je
dédie ce mémoire à :*

*Mes très chers parents qui m'ont soutenu durant tout mon cursus scolaire et
universitaire,*

*Ma chère grand-mère **Soltana** qui me prodigue ses sages conseils,
Je rends hommage à feu mes grands-parents paternels et mon grand-père
maternel,*

*Ma chère sœur **Yamina**, son mari **Embarek** et sa petite fille **Maryam**,
Mon cher frère **Said**,*

*Et sans oublier mes chers oncles **Khaled**, **Mejdoub** et **Mohamed**,
Tous les membres de ma famille sans exception,
Et à tous ceux à qui ma réussite tient à cœur.*

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique	
--	--

I.1. Pollution des eaux	3
I.1.1. La pollution de l'eau.....	3
I.1.2. Sources de pollution	3
I.1.2.1. Pollution anthropique :.....	3
I.1.2.2. Pollution naturelle.....	4
I.1.3 Types de polluants.....	4
I.1.3.1. Pollution chimique.....	4
I.1.3.2. Pollution biologique.....	5
I.1.3.3. Pollution physique	5
I.2. Traitements des eaux usées	6
I.2.1. Prétraitement ou traitements primaires.....	6
I.2.3. Traitement secondaire.....	7
I.2.3.1. Traitement physico-chimique	7
La coagulation-floculation.....	7
I.2.3.2. Traitement biologique.....	8
Procédés biologiques intensifs	8
Procédés biologiques extensifs.....	9
I.2.4. Traitement tertiaire	10
I.3. Les colorants industriels.....	11
I.3.1. Classification des colorants	11
I.3.1.1. Classification chimique.....	12
I.3.1.2. Classification tinctoriale	12
I.3.2. Toxicité des colorants	13
I.3.2.1. Impact Sur l'environnement	13
I.3.2.2. Impact sur la santé des êtres vivants.....	13
I.4. Le Chrome.....	14
I.4.1. Propriétés du Chrome (VI).....	15
I.4.2. Impact du chrome sur la santé des êtres vivants et sur l'environnement	15

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption	
--	--

II. Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	16
II.1. Adsorption.....	16

II.2. Types d'adsorption.....	17
II.2.1. L'adsorption physique.....	17
II.2.2. L'adsorption chimique.....	17
II.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	18
II.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	18
II.5. Isotherme d'adsorption.....	19
II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	19
Selon Gilles.....	19
II.5.2. Modélisation des isothermes.....	20
II.5.3. Capacité d'adsorption.....	23
II.5.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	23
<hr/> Chapitre III : Résultats et Discussions <hr/>	
III.1. Choix des polluants et préparation des solutions.....	26
III.1.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique du colorant.....	26
III.2. Etude de l'adsorption des polluants.....	28
III.2.1. Effet du pH.....	28
III.2.2. Effet du temps de contact.....	30
III.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	32
III.2.4. Effet du rapport solide/solution.....	34
III.2.5. Effet des isothermes d'adsorption.....	36
III.2.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	38
III.2.7. Paramètres thermodynamiques.....	39
III.2.7.1. Etude de l'enthalpie libre.....	39
III.2.7.2. Etude de l'enthalpie.....	41
III.2.7.3. Etude de l'entropie.....	43
Conclusion générale.....	45
Références bibliographiques.....	46

Liste Figures et Tableaux

Figures

Figure 1 : Les principes de base de l'épuration des eaux usées.	7
Figure 2 : Procédé intensif d'épuration des eaux usées par une boue activée.....	8
Figure 3 : Lagunage naturel.....	9
Figure 4 : Les étapes du processus d'adsorption.	18
Figure 5 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure (Gilles et Smith, 1974).....	20
Figure 6 : Détermination du point isobestique du colorant Noir Comsol Bezaktiv.	27
Figure 7 : Influence du pH sur la capacité d'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv.	29
Figure 8 : Influence du pH sur la capacité d'adsorption de Cr (VI).....	29
Figure 9 : Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv.....	31
Figure 10 : Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Chrome (VI).....	31
Figure 11 : Modélisation de l'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv par le modèle de diffusion intra-particulaire.	33
Figure 12 : Modélisation de l'adsorption du Chrome (VI) par le modèle de diffusion intra- particulaire.	33
Figure 13 : Etude l'effet du rapport S/L la capacité d'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv.	35
Figure 14 : Etude l'effet du rapport S/L sur la capacité d'adsorption de Cr (VI).	35
Figure 15 : Influence de la température sur la capacité d'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv.	37
Figure 16 : Influence de la température sur la capacité d'adsorption du Chrome (VI).....	37
Figure 17 : Etude de la variation de l'enthalpie libre du colorant Noir Comsol Bezaktiv.	40
Figure 18 : Etude de la variation de l'enthalpie libre du Chrome (VI).	41
Figure 19 : Etude de la variation de l'enthalpie du colorant Noir Comsol Bezaktiv.	42
Figure 20 : Etude de la variation de l'enthalpie pour le Cr (VI).	42
Figure 21 : Etude de la variation de l'entropie du colorant Noir Comsol Bezaktiv.....	44
Figure 22 : Etude de la variation de l'entropie du Chrome (VI).	44

Tableaux

Tableau 1 : Les modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption à l'interface liquide-solide (Foo & Hameed 2010).	22
Tableau 2 : Les paramètres cinétiques des différents modèles appliqués.....	34
Tableau 3 : Calcul des paramètres d'adsorption pour chaque modèle isotherme.....	38

Résumé :

Les industries textiles et de la métallurgie rejettent de grandes quantités d'eaux usées présentant un risque de toxicité. La dépollution de ces eaux contaminées s'avère nécessaire pour la protection de l'environnement et la santé humaine. Dans le cadre de cette présente étude nous avons essayé de valoriser un déchet industriel « la Boue » en quantifiant son pouvoir adsorbant vis-à-vis d'un colorant industriel nommé le Noir Comsol Bezaktiv et le Chrome (VI) qui sont largement utilisés dans le tannage du cuir. L'étude de l'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption révèle que le pH affecte significativement les quantités adsorbées des polluants étudiés. Les cinétiques d'adsorption sur la boue sont bien décrites par le modèle de pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont en bon accord avec le modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique indique que la concentration affecte la spontanéité des réactions d'adsorption, tandis que la nature endothermique et le désordre du système n'ont pas été changés avec les variations des concentrations initiales.

Mots clés : Eaux usées, Cr (VI), Colorant textile, Adsorption, Isothermes, Cinétique.

Abstract:

The textile and metallurgical industries release large quantities of wastewater with a risk of toxicity. The remediation of these contaminated waters is necessary for the protection of the environment and human health. In frame of this study, we have tried to valorize an industrial waste "Sludge" by quantifying its adsorbent capacity toward an industrial dye named Black Comsol Bezaktiv and Chrome (VI), which are widely used in leather tanning. The effect study of different parameters on the adsorption capacity reveals that the pH affects significantly the adsorbed quantities of studied pollutants. The adsorption kinetics on the sludge are well described by the pseudo second order model. The adsorption isotherms of the adsorbent/adsorbate systems studied are in good agreement with the Langmuir model. The thermodynamic study indicates that the concentration affects the spontaneity of the adsorption reactions, while the endothermic nature and randomness system were not changed with the variations of the initial concentrations.

Key words: Wastewater, Cr (VI), Textile dye, Adsorption, Isotherms, Kinetics.

ملخص

:

تطلق الصناعات النسيجية والمعدنية كميات كبيرة من مياه الصرف الصحي مع خطر التسمم. تعد معالجة هذه المياه الملوثة ضرورية لحماية البيئة وصحة الإنسان. في إطار من هذه الدراسة، حاولنا تبيين نفايات صناعية "الحمأة" عن طريق تحديد قدرات ادمصاص هذه المادة لملون صناعي يدعى أسود كومصول بيزكتيف والكروم (+6) والتي تستخدم على نطاق واسع في الدباغة الجلد. كشفت دراسة تأثير العوامل المختلفة على قدرة ادمصاص أن درجة الحموضة تؤثر بشكل كبير على كميات ادمصاص للملوثات التي تمت دراستها. يتم وصف حركية الامتزاز على الحمأة بشكل جيد من خلال نموذج من الدرجة الثانية. متساوي درجة الحرارة التي تمت دراستها في اتفاق جيد مع نموذج Langmuir. تشير الدراسة الديناميكية الحرارية إلى أن التركيز يؤثر على عفوية تفاعلات الامتزاز، في حين أن طبيعة ادمصاص الحرارة واضطراب النظام لم تتغير مع تغيرات التراكيز الأولية.

الكلمات المفتاحية: المياه العادمة، الكروم (+6)، صبغة النسيج، الامتزاز، متساوي الحرارة، الحركية.

Introduction générale

L'eau est l'une des ressources naturelles les plus renouvelables indispensable à la vie. Cette ressource couvre environ 70% de la surface globale de la planète. Ses sources sont diverses et de qualité variable. Les besoins en eau engendrés par l'activité humaine sont considérables et en augmentation. Malgré cela l'homme n'a pas fait preuve d'assez de sagesse pour la préserver. Il est donc aujourd'hui urgent d'agir. Les problèmes liés à leurs pollutions sont devenus ces dernières années le premier sujet de préoccupation majeure pour les scientifiques et les spécialistes dans le domaine de l'environnement (ERRAIS 2011).

Les ressources en eau sont confrontées à des problèmes de qualité, causés par les différents rejets de polluants, tels que les eaux usées domestiques et industrielles. Ces effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont souvent chargés en polluants organiques et inorganiques parfois peu ou non dégradables et qui ne devraient pas être directement rejetés dans le milieu naturel car cela rend le traitement biologique difficilement applicable et cause de graves problèmes environnementaux et donc de santé publique.

Parmi ces polluants, les colorants industriels, largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, mais en particulier dans les industries textiles qui utilisent environ 10.000 types de colorants, leur production mondiale est estimée à plus de 800 000 t.an⁻¹ (H. Aguedal_Thèse de doctorat : étude des propriétés sorptives d'un matériau naturel. Evaluation de son comportement comme barrière réactive dans un sol .2018). Leur impact sur la faune et la flore est très nocif. En effet, des études réalisées sur des colorants textiles ont montré qu'ils sont parmi les éléments les plus toxiques et cancérigènes pour les êtres vivants (Benguella & Yacouta-nour 2009).

Plusieurs méthodes et techniques d'épuration de ces eaux sont utilisées pour se débarrasser des contaminants, on cite à titre d'exemple : les procédés physico-chimiques comme : la coagulation-floculation, la précipitation chimique, la photo-dégradation et l'adsorption, les procédés biologiques comme : boues activées, épuration par culture fixée (lits bactériens, lits mobiles immergés : disques biologiques) et le lagunage (Mahjoub et al. 2008).

La technique sur laquelle repose cette étude, est l'adsorption qui semble être bien adaptée à cause de son efficacité prouvée dans l'élimination de polluants organiques.

En Algérie, le procédé d'épuration biologique par boue activée, est le procédé le plus utilisé dans le traitement des eaux usées urbaines et industrielles. Les performances épuratrices et la fiabilité de ce procédé sont prouvées mais, plusieurs dysfonctionnements peuvent apparaître. Le plus fréquent est la non biodégradation de certains polluants organiques récalcitrants comme les colorants (Mahmoodi et al. 2011).

C'est pourquoi, dans cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux colorées. L'objectif principale est de valoriser les boues des stations d'épurations comme adsorbant et d'étudier les possibilités d'élimination des polluants largement utilisés dans le tannage du cuir.

Ce travail est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux ; le traitement des eaux usées et des généralités sur les polluants en occurrences,
- Le deuxième chapitre est consacré à la description du procédé d'adsorption, ainsi que son utilisation dans le domaine de traitement des eaux,
- Le troisième chapitre rassemble le matériel et méthodes exploités, les protocoles expérimentaux ainsi que les résultats obtenus et leurs discussions.

Enfin une conclusion générale.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I.1. Pollution des eaux

I.1.1. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau désigne tout changement chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nuisible sur tous les êtres vivants, elle peut toucher aussi bien les eaux superficielles que souterraines (Dali-youcef et al. 2006). Autrement dit, c'est une modification funeste du milieu naturel qui se révèle en totalité ou en partie, de manière à créer des méfaits ou à rendre cette eau dangereuse à utiliser. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème aquatique dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter à la rénovation (BARKA 2008).

I.1.2. Sources de pollution

Selon l'origine de la pollution on distingue :

I.1.2.1. Pollution anthropique :

Le développement accéléré des techniques industrielles révolutionnaires a entraîné une pollution très considérable. En effet, celle-ci est devenue plus impressionnante, et plus diversifiée, ce qui entraîne une pollution par plusieurs types de polluants. Les activités anthropiques englobent : l'industrie chimique (fabrication des détergents...), industries agroalimentaires (laiteries), industries textiles, industries pétrochimiques...etc.

Toutes ces industries rejettent une grande quantité d'effluents qui peuvent être de nature gazeuse, liquide ou solide. Par exemple, les industries manufacturières et minières sont des sources essentielles de la pollution de l'eau par les métaux lourds, les produits chimiques et les détergents. Les produits chimiques mis au rebut, tels que le plomb, le soufre, le mercure, etc., peuvent modifier divers paramètres de l'eau, tels que la couleur, la teneur en minéraux et la température.

1.1.2.2. Pollution naturelle

Grâce aux développements technologiques et analytiques qui ont permis des mesures de plus en plus fines pour de nombreux éléments polluants, il a été montré que certains polluants dans les eaux et les sols peuvent avoir une origine naturelle, qui rend celle-ci inconvenable à la consommation par l'homme. Certains phénomènes naturels à titre d'exemple : le contact de l'eau avec les gisements minéraux, peut produire par érosion ou dissolution, des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic...etc. Des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions (Mazet et al. 1990).

I.1.3 Types de polluants

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer usuellement la pollution en trois catégories : pollution chimique, pollution biologique et pollution physique :

1.1.3.1. Pollution chimique

Est l'un des problèmes les plus inquiétants auxquels le monde est confronté à l'heure actuelle, elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle, domestique et agricole. La pollution chimique peut être :

Minérale : englobant de nombreux éléments métalliques toxiques (mercure, cadmium, arsenic, plomb, chrome, cobalt, cuivre...etc) et les éléments minéraux nutritifs (azote et phosphore) (Mayet 1994). Ces éléments peuvent provoquer le dérèglement de la croissance végétale ou trouble physiologique chez les animaux, et l'eutrophisation quand ils se retrouvent en excès dans le milieu naturel.

Organique : qui sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où la nécessité de les éliminer. On peut citer : phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides...etc, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux (Mansour et al. 2015).

I.1.3.2. Pollution biologique

La pollution biologique par définition est le surdéveloppement de micro-organismes ou de végétaux micro ou macroscopiques qu'un déséquilibre du milieu environnant peut entraîner une mortalité élevée chez les autres organismes présents. Ce surdéveloppement est généralement la conséquence d'une action humaine : enrichissement en nitrates d'un milieu (rejets organiques), développement de virus, de bactéries et champignons, modification de la température d'un milieu (rejet d'eau chaude), introduction d'espèces invasives, exogènes ou d'organismes génétiquement modifiés dans un milieu, ...etc (Karim et al. 2016).

I.1.3.3. Pollution physique

Elle indique un autre type de pollution qui peut être de nature mécanique, thermique ou radioactive :

- Une pollution mécanique est due à une charge importante des eaux de matière en suspension (particules de charbon, de silice, de sable, de limon, etc....) provenant d'effluents industriels ou d'eaux usées de carrières, ou de divers chantiers.
- Une pollution thermique quant à elle est causée par le rejet d'eaux chaudes provenant des centrales électriques ou nucléaires, des sources thermales. A côté de leur influence directe sur les biocénoses, elles ont pour effets indirects :
 - Une diminution de la teneur en oxygène dissous surtout si le milieu aquatique est chargé de matières organiques (Tuffery, 1980),
 - Une augmentation de la toxicité de certaines substances. Ainsi, la toxicité du cyanure de potassium est multipliée par deux pour un accroissement thermique de 10°C (Tuffery, 1980) ;
 - Une réduction de la résistance des animaux et une multiplication des agents pathogènes (Arrignon, 1998).
- La pollution par les agents radioactifs est pour sa part limitée par le contrôle strict effectué dans les installations nucléaires ; toutefois, les risques demeurent dans certains hôpitaux face aux déchets d'utilisation des radioéléments.

I.2. Traitements des eaux usées

Les eaux usées sont toutes les eaux dont les propriétés naturelles sont transformées. D'après THOMAS (1955), les eaux usées indiquent une fraction de volume des ressources en eaux utilisables mais leurs qualités très insuffisantes imposent une épuration avant leurs rejets dans le milieu naturel. Selon Eckenfelder, (1982), les eaux usées proviennent de quatre sources principales : les eaux usées domestiques ; les eaux usées industrielles ; les eaux de ruissellement et les eaux agricoles.

Pour les rendre exploitables, les eaux usées doivent être épurées en utilisant divers types de procédés.

Le traitement des eaux usées est un défi majeur pour l'environnement et le futur. La ressource en eau devient de plus en plus rare et de qualité médiocre, l'objectif de l'épuration des eaux usées est d'avoir une eau qui satisfait aux normes de rejets promulgués par la législation, et pouvant par la suite être utilisée sans danger du point de vue du risque pour la santé humaine et l'environnement. (Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. Janvier 2002).

Par définition, le traitement des eaux usées d'origine urbaine ou industrielle, est le processus d'élimination des contaminants, qu'ils soient organiques ou inorganiques. Selon la façon dont cette eau est exploitée, elle subira un ou plusieurs traitements.

Il existe plusieurs procédés de traitement des eaux usées, qui peuvent être classés en trois catégories : prétraitement ou traitements primaires, traitements secondaires et traitements tertiaires. On peut également tenter une classification physique et biologique qui revient grossièrement à distinguer d'un côté les traitements primaires et de l'autre côté les traitements secondaires et tertiaires (Mansour et al. 2015).

I.2.1. Prétraitement ou traitements primaires

Au sens strict c'est un traitement mécanique, les prétraitements sont une phase d'épuration grossière. On élimine tous les déchets solides et volumineux tels que : bouteilles d'eau, déchets plastiques, tronçons d'arbre, sables, huiles...etc). Qui pourraient par la suite endommager les installations. Il renferme quatre filières principales :

I.2.1.1. Dégrillage : on fait passer l'eau à travers des grilles plus ou moins grossières pour retirer les gros déchets flottants.

I.2.1.2. Tamisage : Il consiste en une filtration sur toile mettant en œuvre des mailles de différentes dimensions.

I.2.1.3. Dessablage : L'eau issue de ce premier traitement subira par la suite un dessablage qui consiste à retirer de l'effluent les sables et les particules minérales plus ou moins fines, afin de protéger les conduites et les pompes contre le colmatage et la corrosion.

I.2.1.4. Déshuilage-dégraissage : qui est un procédé destiné à éliminer les graisses et les huiles dans les eaux résiduaires.

I.2.1.5. Décantation primaire : Le traitement consiste en une simple décantation. Elle permet d'alléger les traitements biologiques et physico chimiques en éliminant une partie des solides en suspension.

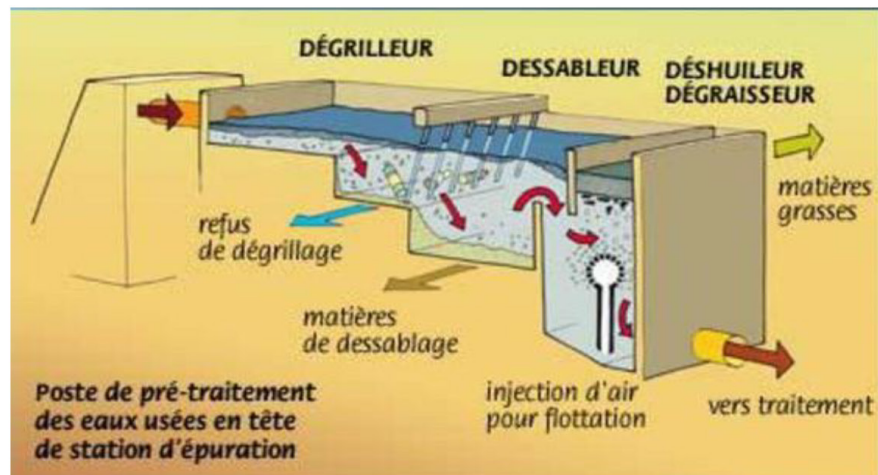


Figure 1 : Les principes de base de l'épuration des eaux usées.

Source : Google Images : Les principes de base de l'épuration des eaux usées

I.2.3. Traitement secondaire

Est divisé en deux catégories selon le type de l'effluent :

I.2.3.1. Traitement physico-chimique

La coagulation-floculation

C'est un procédé qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à l'ajout des agents chimiques.

- **La coagulation :** a pour but principal de destabiliser les particules en suspension, c'est à-dire de faciliter leur agglomération.

- **La Flocculation** : a pour but de favoriser, à l'aide d'un brassage et d'une injection de polymère, le contact entre les particules. Elles s'agglutinent pour former un floc que l'on pourra facilement éliminer par décantation.

1.2.3.2. Traitement biologique

Le cœur du traitement consiste à faire dégrader les matières organiques dissoutes par des bactéries naturellement présentes dans les eaux. Des dispositifs d'aération permettent d'insuffler de l'oxygène aux bactéries qui se développent en se nourrissant de matières organiques. Parmi les techniques de traitement biologique on distingue des procédés intensifs et d'autres extensifs :

Procédés biologiques intensifs

Les plus développés au niveau des stations d'épuration urbaines. Le principe de ces procédés est de localiser sur des surfaces réduites et d'intensifier les phénomènes de transformation et de destruction des matières organiques que l'on peut observer dans le milieu naturel.

- **Procédés à boues activées** : C'est un mode par cultures libres qui consiste à mélanger et à agiter des eaux usées brutes avec des boues activées liquides bactériologiquement très actives. La dégradation aérobie de la pollution s'effectue par mélange intime des microorganismes épurateurs et de l'effluent à traiter. Ensuite, les phases "eaux épurées" et "boues épuratrices" sont séparées (Agences de l'Eau - 1999).

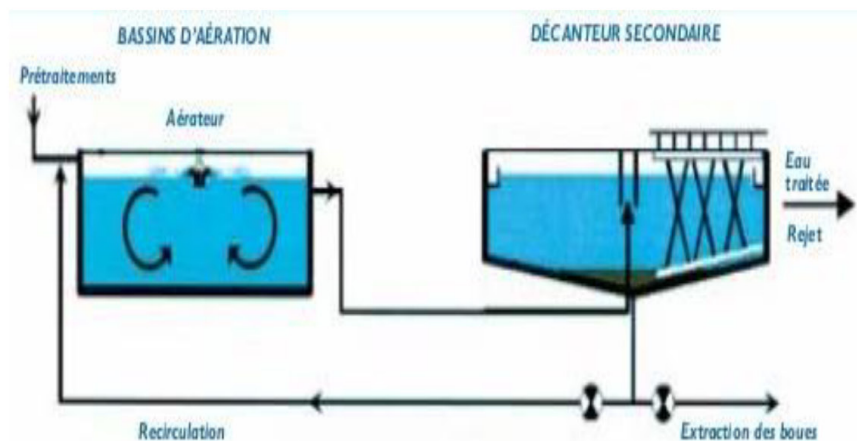


Figure 2 : Procédé intensif d'épuration des eaux usées par une boue activée.

Source : Google Images Procédé intensif d'épuration des eaux usées par une boue activée.

- Procédés à lits bactériens : Ce sont des installations à cultures fixées, le principe de fonctionnement d'un lit bactérien consiste à faire ruisseler les eaux usées, préalablement décantées sur une masse de matériaux poreux ou caverneux qui sert de support aux micro-organismes (bactéries épurateurs). Une aération est pratiquée soit par tirage naturel soit par ventilation forcée. Il s'agit d'apporter l'oxygène nécessaire au maintien des bactéries aérobies en bon état de fonctionnement.
- Procédés à disques biologiques : Une autre technique faisant appel aux cultures fixées est constituée par les disques biologiques tournants. Les micro-organismes se développent et forment un film biologique épurateur à la surface des disques. Les disques étant semi-immergés, leur rotation permet l'oxygénation de la biomasse fixée.

Procédés biologiques extensifs

Ils dépendent sur les phénomènes de l'autoépuration naturelle et qui demandent une faible énergie mais nécessitent, en revanche, de grandes superficies. Parmi les divers procédés d'épuration des eaux usées, dont l'application dépend des caractéristiques des eaux à traiter et du degré de dépollution souhaité, figure le lagunage naturel qui repose sur une culture bactérienne principalement de type aérobie. L'épuration est assurée par un long temps de séjour dans plusieurs bassins en série. Le mécanisme de base est la photosynthèse. La tranche d'eau supérieure est exposée à la lumière et cela permet l'apparition d'algues qui produisent l'oxygène nécessaire au développement des bactéries aérobies. La biomasse est ensuite entraînée vers une lagune de décantation où s'effectue la clarification.



Figure 3 : Lagunage naturel.

Source : Google Images Lagunage naturel

I.2.4. Traitement tertiaire

A l'issue des procédés décrits précédemment, les eaux sont normalement rejetées dans le milieu naturel. Dans le cadre d'une réutilisation des eaux usées épurées, les eaux usées nécessitent des traitements de finition supplémentaires selon la destination de l'eau traitée, essentiellement pour éliminer les microorganismes qui pourraient poser des problèmes. Ce ne sont pas des traitements d'épuration « classiques » (mis à part le lagunage) ; par contre ils sont fréquemment utilisés dans les usines de production d'eau potable. Parmi les processus de traitement on peut citer :

- La désinfection de l'eau par des procédés chimiques en utilisant des produits chimiques dotés de propriétés bactéricides (Chlore, Ozone...).
- Traitement bactériologique par rayonnement UV : simple à mettre en œuvre. Utilise des lampes à mercure disposées parallèlement ou perpendiculairement au flux d'eau.
- Traitement par adsorption sur charbon actif : l'adsorption est l'un des moyens de traitement mis à la disposition du traiteur d'eau pour éliminer les matières organiques non dégradables dissoutes biologiquement, parmi les matériaux employés dans le cadre du traitement des eaux, le charbon actif occupe une place de choix, en raison d'une grande capacité d'adsorption pour de nombreux composés chimiques.

I.3. Les colorants industriels

Dans la vie quotidienne les colorants sont omniprésents, nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques...etc. Ce sont des composés chimiques colorés, d'origine naturelles ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ces colorants sont de plus en plus des produits de synthèse les plus employés dans de nombreux secteurs tels que le domaine chimique ; la papeterie et plus particulièrement le secteur du textile, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements dans le spectre visible (de 380 à 780 nm). Par ailleurs, toute substance colorée n'est pas un colorant, en effet en plus de sa coloration, un colorant doit être capable de se fixer à un substrat. Les deux propriétés exigées à ce stade, aux produits appelés colorants, sont inhérentes à leurs constitutions chimiques. Celles-ci se résument à des groupements chromophores et à des groupements auxochromes :

- **Les groupements chromophores** : sont essentiellement des liaisons multiples conjuguées, dont les électrons absorbent dans le visible. Ils sont responsables de la coloration des molécules.
- **Les groupements auxochromes** : sont plusieurs groupements chimiques polaires qui peuvent augmenter la conjugaison des chromophores et permettent et/ou améliorent la fixation du colorant.

Aujourd'hui, les colorants synthétiques constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. L'élimination de la couleur est considérée aussi importante que l'enlèvement des contaminants chimiques solubles incolores. La législation sur l'élimination des colorants des effluents industriels est devenue, pendant ces dernières années, de plus en plus sévère (Sakr et al. 2015).

I.3.1. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou tinctoriale. La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore. Par ailleurs la classification tinctoriale est basée sur le

mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome (Gherbi 2008).

1.3.1.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

- **Les colorants azoïques** : sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux Benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan d'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. (k.Selvam et al 2012).
- **Les colorants anthraquinoniques** : sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Avec leurs nuances bleues et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carboxyle C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène (ERRAIS 2011).
- **Les colorants indigoïdes** : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo. Les colorants indigoïdes de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales.

1.3.1.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

- **Les colorants acides ou anioniques** : Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide (DJEJBAR 2014).

- **Les colorants basiques ou cationiques** : Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible.
- **Les colorants à mordants** : contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (BARKA 2008).

I.3.2. Toxicité des colorants

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

I.3.2.1. Impact Sur l'environnement

Les industries textiles consomment deux tiers de la production totale des colorants. En effet ces industries rejettent des bains de teinture épuisés avec des masses résiduelles variables en colorants, en raison des performances discutables dans la fixation de ces produits, la présence de colorants dans les étendues d'eau diminue la pénétration de la lumière du jour, ce qui provoque une diminution de la photosynthèse des algues et autres plantes aquatiques. Les quantités plus faibles d'oxygène dissous, altèrent la qualité de l'eau, d'où des effets toxiques sur les écosystèmes (Balarak et al. 2016).

Des études ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L, l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit à l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales.

I.3.2.2. Impact sur la santé des êtres vivants

Depuis la moitié du dix-neuvième siècle les chercheurs ont synthétisé des milliers de colorants correspondants à la teinte des différentes fibres, mais parallèlement à cette recherche, les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et surtout toxiques de ces colorants synthétiques. En effet, des chercheurs, ont montré que les colorants aminés sont cancérigènes et jouent un rôle important dans l'apparition de maladies professionnelles tel que le cancer. Des effets similaires ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane (El-Zahhar et al. 2014; Zhang et al. 2013).

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

- Action du vent (poussière en été),
- Infiltration des colorants dans les nappes phréatiques,
- S'introduire dans les différentes chaînes alimentaires (végétaux, animaux).

I.4. Le Chrome

Il est bien connu que les métaux lourds tels que le Cr (VI), Pb (II), Hg (II), As (II) et le Cd (II) sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants même l'état de trace. Notre attention a été orienté vers le Chrome VI qui est le 21ème élément le plus abondant dans la nature, il ne se trouve pas à l'état libre dans la nature, il est plutôt combiné avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite ferrique (FeCr_2O_4) et la crocoïte (PbCrO_4) (Yusan et al. 2012).

Le chrome VI est considéré comme l'un des métaux toxiques qui a été découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin. Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (Chroma signifie Couleur). Par exemple les couleurs du rubis et l'émeraude sont dues à la présence du Cr (III).

Le chrome (VI) utilisé dans différentes applications industrielles est présent dans de nombreux composés tels que chromate de calcium (CaCrO_4), le trioxyde de chrome (CrO_3), chromate de plomb (PbCrO_4) et le chromate de potassium (K_2CrO_4).

Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion.

Par ailleurs, la pollution par le chrome est une source de préoccupation considérable pour les effluents de divers procédés industriels tels que le tannage du cuir, la fabrication de colorants, de peintures, de papiers et les processus de raffinage du pétrole contenant à la fois du Cr (VI) et du Cr (III). En effet, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes. Cependant de nombreuses méthodes physico-chimiques ont été utilisées pour éliminer les ions Cr (VI) dans les eaux, telles que la précipitation chimique, l'osmose inverse, l'électrolyse, l'échange d'ion et l'adsorption (AGUEDAL 2013).

I.4.1. Propriétés du Chrome (VI)

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion, sa température de fusion est située à 1875 °C (TRIFI 2012).

I.4.2. Impact du chrome sur la santé des êtres vivants et sur l'environnement

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline. Cependant une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Par ailleurs le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences, en effet, un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées.

Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies (affaiblissement du système immunitaire), des défauts à la naissance et une infertilité ou la formation de tumeur (TRIFI 2012).

Chapitre II :

Généralité sur l'adsorption

II. Généralités sur le phénomène d'adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui l'une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et l'élimination des colorants et des métaux dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques (Sun et al. 2016). En 1711 Fantana et Scheele ont découvert le phénomène d'adsorption, ce phénomène rend compte de la "fixation" de molécules gazeuses (espèce adsorbable) à la surface d'un solide (adsorbant) sous l'effet de forces d'interaction entre les deux composés. Postérieurement en 1881, Kayser introduit la notion d'adsorption pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces "libres" (externe et interne) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur volume. Mcbain propose en 1909 d'utiliser le terme "sorption" pour englober les deux phénomènes (Worch 2012).

II.1. Adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces mais on cherche à l'exploiter en employant des solides à porosité élevée. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Cette étude est limitée à l'adsorption solide/liquide, car elle concerne notre travail. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique (Reungoat 2007). Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

II.2. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant ainsi que la quantité d'énergie libérée lors du processus d'adsorption, l'adsorption est parfois différenciée en deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

II.2.1. L'adsorption physique

Dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires d'origine électrostatique de type "VAN DER WAALS" entre les solides et la substance adsorbée (Joseph 2009).

Dans ce type d'adsorption les molécules peuvent s'adsorber sur plusieurs couches (adsorption en multicouche). Par ailleurs, l'énergie mise en jeu dans ce cas est faible est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/mol. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide. Par conséquent, il est favorisé par un abaissement de la température. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation, (Puri, B.R 1980) l'a bien montré lors de l'adsorption du phénol et du paranitrophénol sur charbon actif (ERRAIS 2011).

II.2.2. L'adsorption chimique

Dans le cas de la chimisorption ou adsorption chimique, le processus résulte d'une création de véritables liaisons chimiques par un transfert électronique entre les molécules de l'interface des deux phases. Ces liaisons sont de type ionique ou covalent, mais elles peuvent être légèrement polarisées, le processus est irréversible et lent. De plus, l'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique (P. Wuithier, adsorption Tome1) approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol. Comme une seule couche au plus d'adsorbat peut se lier chimiquement à la surface de l'adsorbant, la chimisorption est restreinte à une monocouche.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

II.3. Description du mécanisme d'adsorption

Le transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la phase solide se déroule généralement en quatre étapes (Yang et al. 2011) :

- **1^{ère} étape (Très rapide) :** le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection)
- **2^{ème} étape (Rapide) :** le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- **3^{ème} étape (Lente) :** la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- **4^{ème} étape (Très lente) :** interaction avec les sites actifs « l'adsorption ».

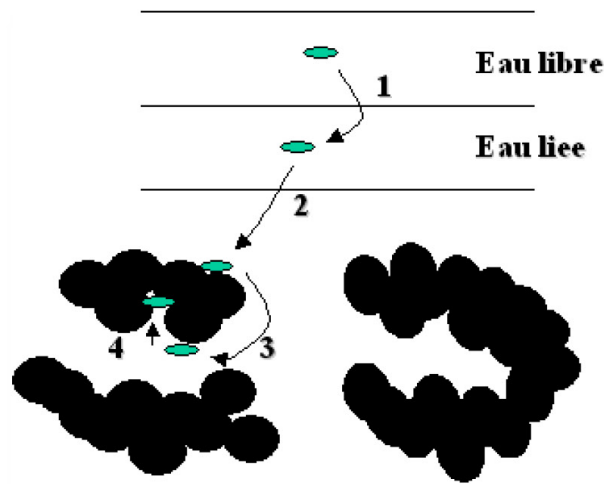


Figure 4 : Les étapes du processus d'adsorption.

Source : Google Images Les étapes du processus d'adsorption.

II.4. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont (REFFAS 2010) :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles.
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire.
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température, pH et force ionique.

II.5. Isotherme d'adsorption

Dans le cas d'une suspension aqueuse, les équilibres solide/liquide sont étudiés grâce à la détermination de l'isotherme d'adsorption. Elle représente la variation de la quantité adsorbée (q_e) sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) du composé adsorbable, à une température donnée. La courbe $q_e = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption. La quantité de molécules (adsorbat) adsorbée à l'équilibre s'exprime en nombre de mole ou en masse d'adsorbat par masse de solide.

II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs classements ont été réalisés selon Gilles et selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Tous les systèmes adsorbant / adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante (Giles et al. 1960).

Selon Gilles

Classe L

Les isothermes de classe L, à faible concentration en solution, traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale.

Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative).

Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

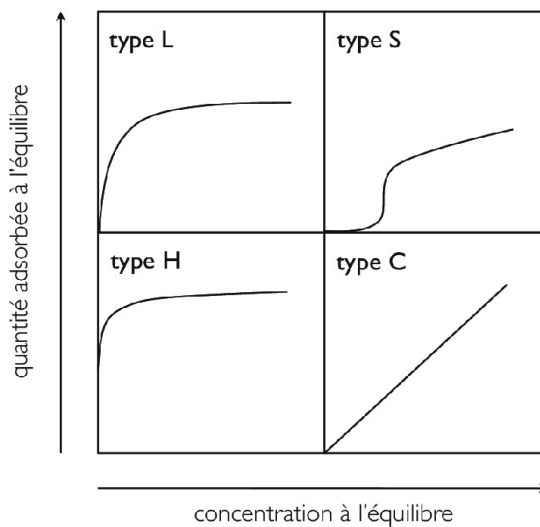


Figure 5 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure (Gilles et Smith, 1974).

II.5.2. Modélisation des isothermes

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un transfert de molécules de solutés présentes dans la solution, suivi de leur accumulation à la surface du solide, en considérant que la concentration du soluté dans la solution est en équilibre dynamique avec celle accumulée dans le solide. L'étude expérimentale des variations de concentration permet de déterminer des isothermes d'adsorption. En effet, la modélisation mathématique fournit une relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Parmi eux sont les isothermes de Langmuir, de Freundlich qui sont couramment utilisées pour la détermination de la capacité d'adsorption maximale des matériaux et la constante d'adsorption K_{ads} qui caractérise les interactions adsorbant-adsorbat.

Les principaux modèles d'adsorption qui ont été utilisés dans notre étude sont décrits dans le tableau ci-dessous (Foo & Hameed 2010).

a. Modèle de Langmuir : La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement dirigées vers la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se mettent en place. Le modèle de Langmuir est un modèle théorique pour l'utiliser il faut remplir les hypothèses suivantes (Langmuir 1917) :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène ».
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former.
- Chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

b. Modèle de Freundlich : Les isothermes concaves sont les plus fréquentes. Le premier modèle utilisé dit de Freundlich était empirique (Freundlich 1960), basé sur la relation entre la quantité du composé adsorbée sur la phase solide q_e et la concentration du composé restante en solution C_e .

Les hypothèses du modèle de Freundlich sont :

- Adsorption en multicouche.
- Sites d'adsorption énergétiquement hétérogènes.
- N'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations (car pas de limite supérieure pour les fortes concentrations).

c. Modèle de Temkin : se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement (q_e/q_m) ; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre les molécules adsorbées.

d. Modèle de Dubinin et Radushkevich : Dubinin et Radushkevich ont proposé une relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques sur les charbons actifs (Dubinin & Radushkevich 1947). Ce modèle est basé sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel d'adsorption.

Tableau 1 : Les modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption à l'interface liquide-solide (Foo & Hameed 2010).

Modèle	Equation	Equation linéaire	Paramètres
Freundlich	$Q_e = K_F \times (C_e)^{1/n}$	$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + (\ln(C_e)/n)$	K_F (mg/g) : Constante de Freundlich $1/n$: exposant de Freundlich, mesure l'intensité de l'adsorption ou l'hétérogénéité de surface.
Langmuir	$Q_e = \frac{K_L \times Q_m \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$	$C_e/Q_e = (1/K_L \times Q_m) + (C_e/Q_m)$	Q_m (mg/g) : capacité maximale d'adsorption. K_L (L/mol) : constante de Langmuir.
Temkin	$Q_e = Q_m \times \ln(K_T \times C_e)$	$Q_e = Q_m \times \ln(K_T) + Q_m \times \ln(C_e)$	Q_m (mg/g) : capacité maximale adsorbée. K_T (L/mg) : constante de Temkin.
Dubinin-Radushkevich	$Q_e = Q_m \times \exp(-D \times [R \times T \times \ln(1 + 1/C_e)]^2)$ $Q_e = Q_m \times \exp(-D \times \mathcal{E}^2)$	$\ln(Q_e) = \ln(Q_m) - D \times [R \times T \times \ln(1 + 1/C_e)]^2$ $\ln(Q_e) = \ln(Q_m) - D \times \mathcal{E}^2$	Q_m (mg/g) : capacité maximale adsorbée. D (mol².KJ⁻²) : Constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption

II.5.3. Capacité d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec un adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide. Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration résiduelle dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante (Fayoud et al. 2015) :

$$\frac{x}{m} = q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{Eq. II.1})$$

Où :

- C_0 : concentration initiale du soluté en (mg/L) à $t = 0$;
- C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la solution en (mg/L) ;
- x : masse de l'adsorbat fixée en (mg/L) ;
- m : masse de l'adsorbant en (g) ;
- (x/m) ou (q_e) : quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g) ;
- V : volume de la solution (L).

II.5.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps (Fayoud et al. 2015).

Par conséquent la cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide vers la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre), le

modèle Ho et McKay (modèle de pseudo-second ordre) et le modèle Weber et Morris de diffusion intra particulaire.

➤ **Le modèle de pseudo premier ordre :**

Connu sous le nom de modèle cinétique de pseudo premier ordre, l'équation de (Lagergren 1898) s'écrit :

$$Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_{1p} \times t)] \quad (\text{Eq. II.2})$$

Où :

- Q_t (mg/g) représente la quantité de polluant adsorbée à un instant t .
- Q_e (mg/g) représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

L'équation linéaire de ce modèle s'écrit sous la forme suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_{1p} \times t \quad (\text{Eq. II.3})$$

L'applicabilité de ce modèle est contrôlée en traçant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps qui devrait donner une droite, dont k_{1p} et Q_e sont obtenus par la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement.

➤ **Le modèle de pseudo second ordre :**

Le modèle de (Ho & McKay 1999), un modèle cinétique de pseudo second ordre, est défini par la relation :

$$Q_t = k_{2p} \times q_e^2 \times t / (1 + k_{2p} \times Q_e \times t) \quad (\text{Eq. II.4})$$

- k_{2p} : est la constante de vitesse.

La linéarisation de l'équation (II.4) donne :

$$t/Q_t = (1/k_{2p} \times Q_e^2) + (t/Q_e) \quad (\text{Eq. II.5})$$

Le modèle de pseudo second ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Si le modèle est applicable aux données expérimentales, une courbe de t/q_t en fonction du temps devrait donner une droite. k_{2p} et Q_e théoriques peuvent être obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement.

➤ **Le modèle de Weber et Morris 1963 :**

Le modèle de diffusion intra particulaire est originaire de la deuxième loi de Fick. Weber et Morris ont confirmé que si la quantité varie en fonction de la racine carré du temps, ceci veut dire que la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante dans l'adsorption (Weber & Morris 1963) ont démontré que la courbe q_t en fonction de la racine carrée du temps doit passer par l'origine, si la diffusion intra particulaire est la seule étape limitante. Quand la courbe ne passe pas par l'origine, ceci indique que la diffusion n'est pas le seul facteur limitant.

La possibilité de diffusion particulaire comme étant étape limitante peut être déterminée par le modèle de Weber et Morris exprimé par :

$$Q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (\text{Eq. II.6})$$

Où :

- k_p : est la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire ou de diffusion dans les pores ($\text{mg g}^{-1}\text{s}^{-1/2}$).
- C : une constante représentative de l'épaisseur de la couche limite de diffusion.
- C et k_p représentent respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite.

Plus C est élevée, plus l'effet dû à la couche limite est important. Si la diffusion intraparticulaire se produit, alors Q_t en fonction de $t^{1/2}$ est linéaire donc le processus est limité seulement par la diffusion.

Chapitre III :

Résultats et Discussions

III.1. Choix des polluants et préparation des solutions

Nous nous sommes intéressés dans cette étude à l'élimination de deux polluants, un colorant nommé Noir Comsol Bezaktiv comme un modèle de pollution organique et le Chrome (VI) comme un modèle de pollution inorganique. Ces deux polluants sont largement employés dans le tannage du cuir.

Pour ce faire, des solutions mères de 1 g/L ont été préparées, les autres solutions ont été préparées par dilution selon les expériences à réaliser.

III.1.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique du colorant

Un balayage de 400 jusqu'à 800 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, d'une solution à 50 mg/L du colorant Noir Comsol Bezaktiv à différent pH (acide, naturel et basique) a été effectué. Cela permettra de déterminer le point isobestique du colorant.

Les résultats obtenus montrent que le point isobestique du colorant Noir Comsol Bezaktiv est situé aux environ de 598 nm et cette longueur d'onde n'a pas été affectée par les variations de pH de la solution et le colorant reste stable.

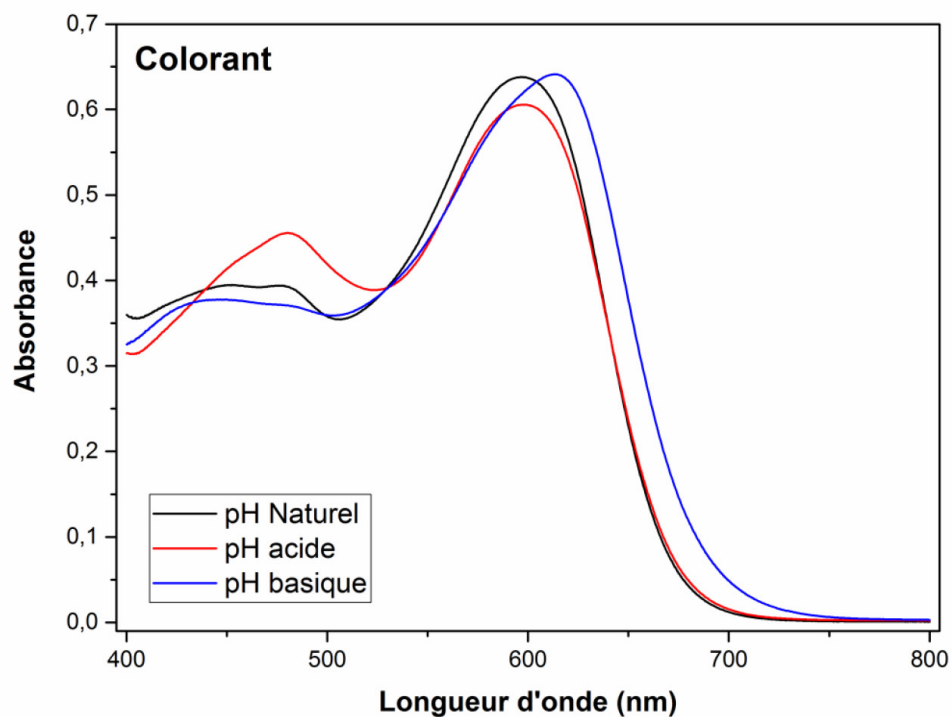


Figure 6 : Détermination du point isobestique du colorant Noir Comsol Bezaktiv.

III.2. Etude de l'adsorption des polluants

III.2.1. Effet du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération dans une étude d'adsorption (Caner et al. 2009). L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv et du Chrome (VI) a été étudié sur une gamme de pH allant de 2 à 10. Des solutions diluées de HNO₃ et NaOH ont été utilisées pour l'acidification et l'alcalinisation des solutions des deux polluants aux valeurs de pH désirées. Les expériences ont été réalisées en ajoutant une quantité de 50 mg de boue à 50 ml de la solution des polluants de concentration initiale de 30 mg/L et de 10 mg/L respectivement pour le colorant Noir Comsol Bezaktiv et le Chrome (VI). Les paramètres maintenus constant sont le temps de contact (2 h), la vitesse (300 tr/min) et la température ambiante T= 25 C°.

L'étude de l'influence du pH sur les quantités adsorbées du colorant et du chrome (VI) est représentée sur les Figures 7 et 8. En effet, le pH de la solution affecte d'une façon significative l'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv et du Chrome (VI). Une diminution de la capacité d'adsorption avec une augmentation du pH a été observée. Les quantités adsorbées maximales enregistrées sont de l'ordre de 28,9 mg/g pour le colorant Noir Comsol Bezaktiv et de 5,8mg/g pour le Chrome (VI), ont été obtenues à pH 2. Alors que les quantités les plus faibles ont été observées à pH basique avec des quantités de 4,23 et 0,85 mg/g respectivement pour le colorant Noir Comsol Bezaktiv et le Chrome (VI).

Les capacités d'adsorption les plus élevées obtenues aux valeurs de pH acide pourraient être dues à l'effet de protonation des groupes fonctionnels superficiels de l'adsorbant, fournissant de ce fait des forces attractives électrostatiques entre la surface de l'adsorbant et les polluants étudiés qui semble du caractère anionique. Les plus faibles capacités d'adsorption sont probablement dues à la compétition entre les ions hydroxyle en excès et les polluants pour occuper les mêmes sites actifs existant à la surface de l'adsorbant (Ho et al. 2005).

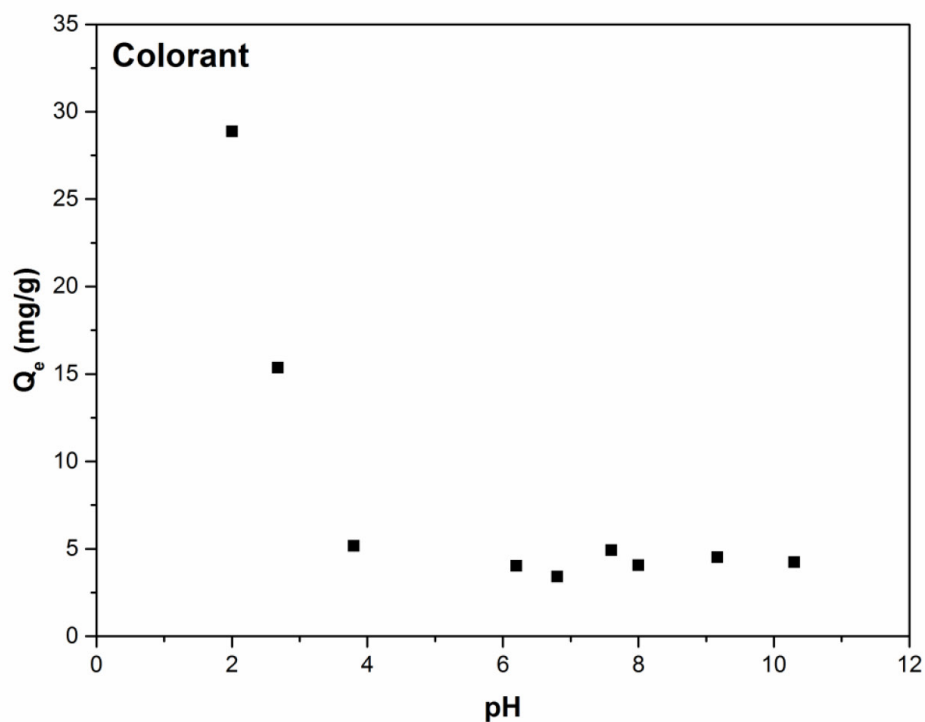


Figure 7 : Influence du pH sur la capacité d'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv.

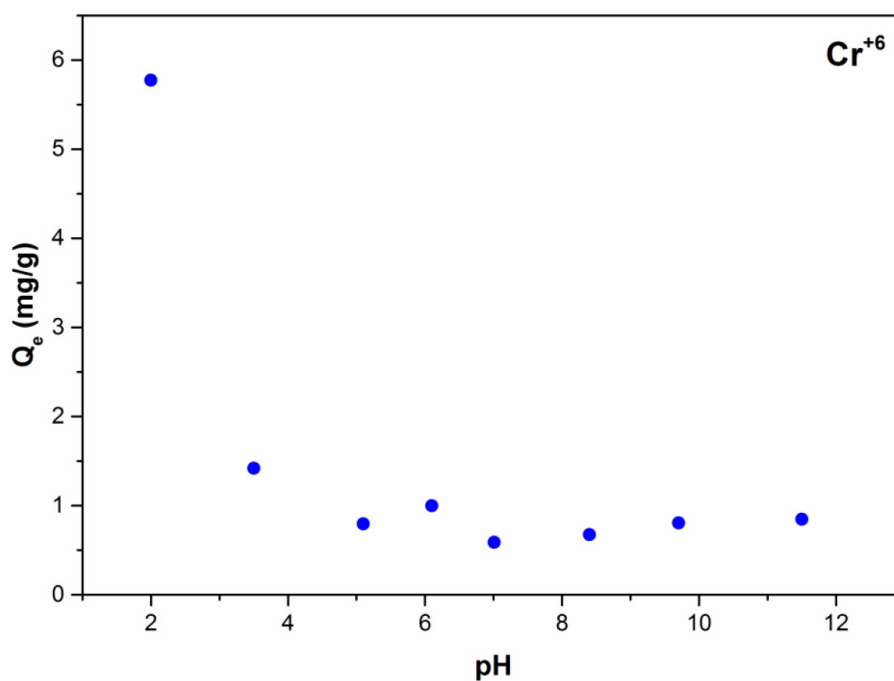


Figure 8 : Influence du pH sur la capacité d'adsorption de Cr (VI).

III.2.2. Effet du temps de contact

L'étude de l'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv et du Chrome (IV) sur la boue, implique de toute évidence la détermination du temps contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du l'adsorbant.

La procédure expérimentale consiste à mettre en contact dans une série de flacons une quantité de 50 mg de Boue avec un volume de 50 ml de solution des polluants (colorant Noir Comsol Bezaktiv et Chrome (VI) de concentration initiale 30 mg/L et 10 mg/L respectivement avec la valeur du pH optimisée (pH=2). Le suivie de la cinétique d'élimination a été effectué à des intervalles de temps allant de 5 à 180 min.

Les résultats obtenus lors de cette expérience sont présentés sur les Figures 9 et 10. On remarque que le processus d'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv admet deux phases bien distinctes. Au cours des 60 premières une augmentation rapide de la capacité d'adsorption, où une quantité d'adsorption de 27,67 mg/g a été enregistrée. Au-delà des 90 min la cinétique d'adsorption demeure constate jusqu'à 300min. Quant à la cinétique d'élimination du Chrome (VI) les quantités adsorbées ne cessent d'augmenter avec le temps sans atteindre l'équilibre ni l'état de saturation de l'adsorbant.

En effet, l'augmentation rapide de la quantité adsorbée à l'étape initiale est probablement due à l'abondance de sites actifs facilement accessibles par les molécules du colorant Noir Comsol Bezaktiv. Le ralentissement de la quantité adsorbée durant la seconde étape est dû à la réduction du nombre de sites actifs disponibles à la surface indiquant le commencement de l'état de saturation de l'adsorbant (Borhane Mahjoub et al, 2008). Le temps requis pour atteindre l'équilibre entre la phase solide (Boue) et la phase liquide (la solution du colorant Noir Comsol Bezaktiv) est de 90 min.

Dans le cas de l'adsorption du Chrome (VI) un autre phénomène en plus de l'adsorption peut intervenir dans le mécanisme d'élimination, il s'agit de la bio-réduction du Chrome (VI). Les bactéries formant la boue peuvent réduire dans les conditions biotiques le Chrome (VI) en Chrome (III).

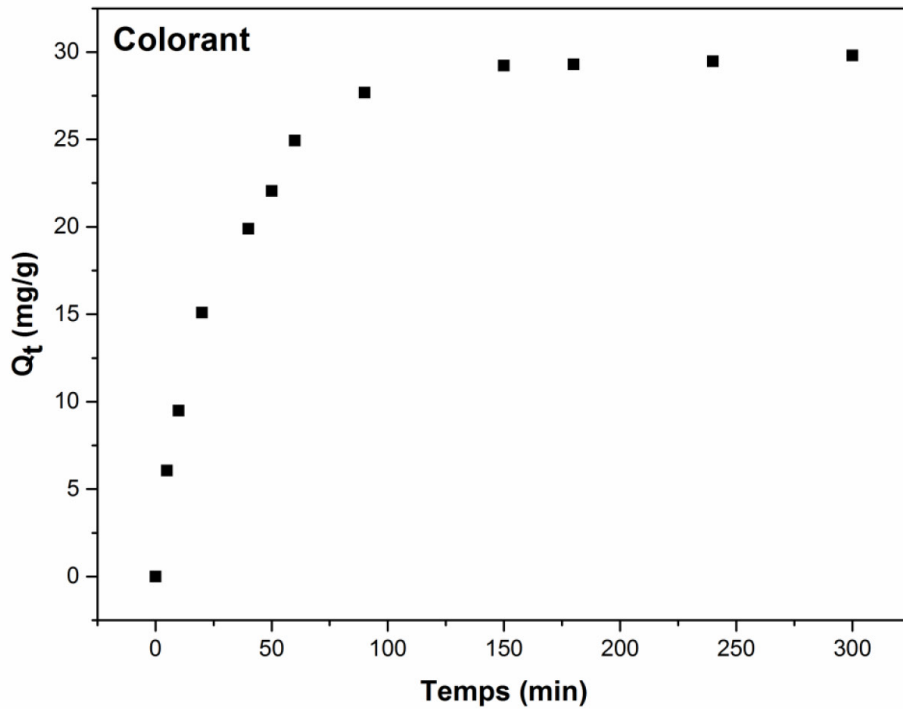


Figure 9 : Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant Noir Consol Bezaktiv.

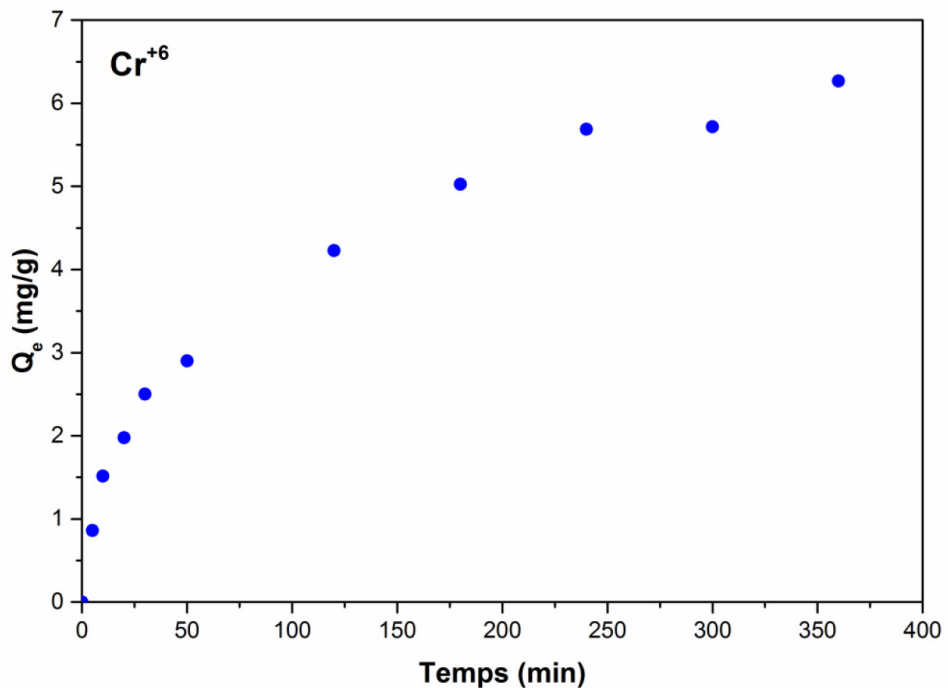


Figure 10 : Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Chrome (VI).

III.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

La modélisation des études cinétique permet de décrire les mécanismes et les phénomènes contrôlant le processus d'adsorption à l'aide de modèles théoriques. La cinétique d'adsorption du colorant Noir-Comsol-Bezaktiv et du Chrome (VI) sur une boue a été testée sur trois modèles cinétiques : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le coefficient de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

Nous constatons, d'après les résultats regroupés dans le Tableau 2, que le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre présente des coefficients de détermination proches de l'unité (01) par rapport aux autres modèles, d'une part et d'autre les quantités adsorbées calculées théoriquement sont proches aux celles obtenues expérimentalement, cela permet de dire que le modèle de pseudo deuxième ordre est le mieux adapté à décrire les résultats des cinétiques d'adsorption des deux polluants étudiés sur la boue.

Par ailleurs le modèle de diffusion intra particulaire a été testé dans ce travail afin d'obtenir une image plus détaillée sur le mécanisme d'adsorption de ces deux polluants, (Sheshdeh et al. 2014).

En général, le mécanisme d'adsorption peut impliquer trois étapes : (a) migration de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la phase liquide liée, (b) diffusion du colorant à travers la couche limite jusqu'à la surface de l'adsorbant, (c) diffusion intra-particulaire (diffusion de l'adsorbat de la surface de l'adsorbant vers les pores) (El Haddad et al. 2014).

L'examen des Figures 11 et 12 montre que la multi-linéarité a été obtenue seulement dans la cinétique d'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv et que le mécanisme d'adsorption s'est déroulé en deux étapes. La première étape est liée à la diffusion vers la couche limite, tandis que la deuxième étape est liée à la diffusion intra-particulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption ou la constante de vitesse de diffusion et plus faible que celle dans la première étape. Par contre, la cinétique du Chrome (VI) est limitée à une seule étape.

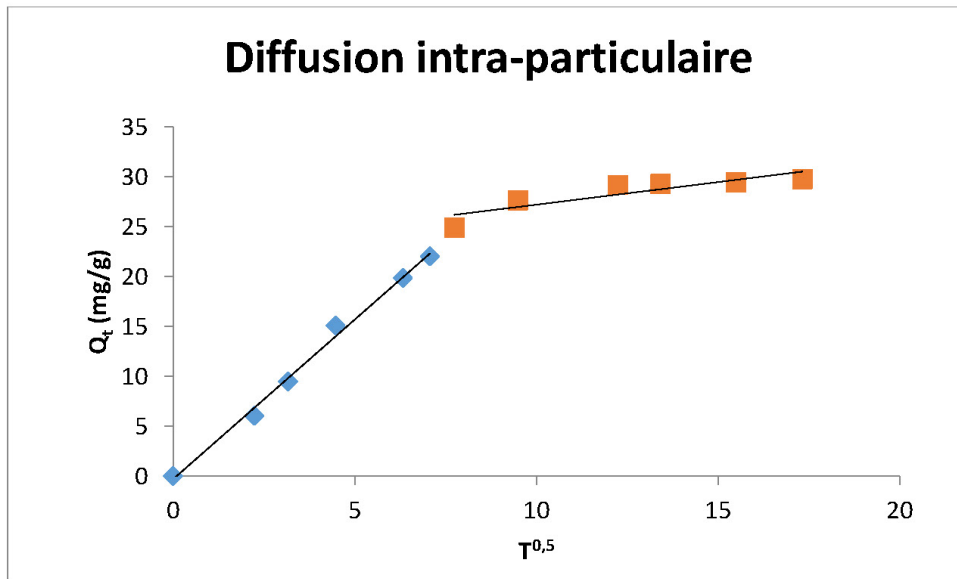


Figure 11 : Modélisation de l'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv par le modèle de diffusion intra-particulaire.

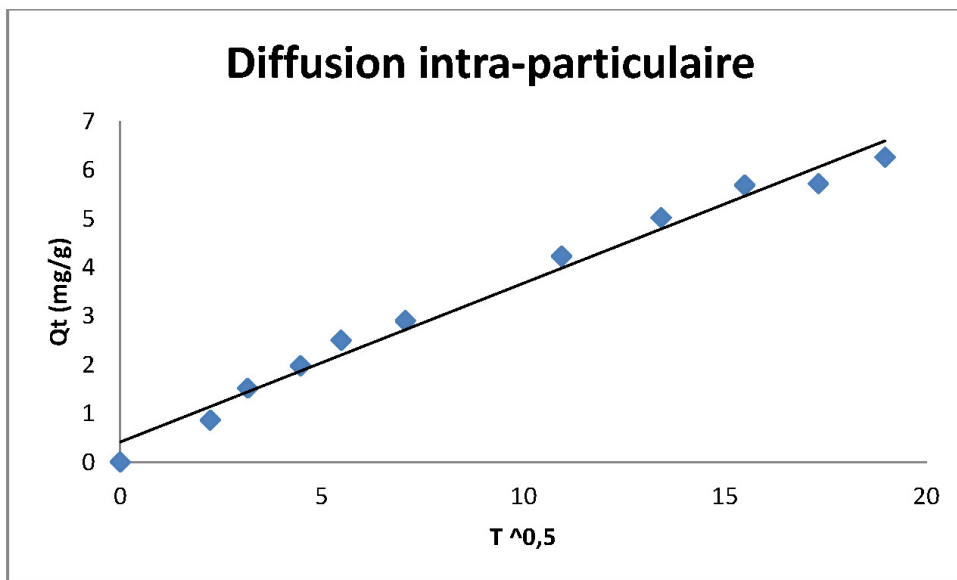


Figure 12 : Modélisation de l'adsorption du Chrome (VI) par le modèle de diffusion intra-particulaire.

Tableau 2 : Les paramètres cinétiques des différents modèles appliqués.

Modèles	Paramètres	Noir Cansol Bezaktiv	Chrome (VI)
Pseudo 1er ordre	K_{1p}	0,0202	0,0082
	Q_{e_cal}	21,34	5,31
	Q_{e_exp}	29,79	6,26
	R²	0,95	0,98
Pseudo 2ème ordre	K_{2p}	0,00147	0,0028
	Q_{e_cal}	32,26	6,84
	Q_{e_exp}	29,79	6,26
	R²	1,00	0,99
Diffusion intra-particulaire	K_{p1}	3,20	0,33
	R²	0,99	0,98
	K_{p2}	0,45	/
	R²	0,77	

III.2.4. Effet du rapport solide/solution

L'étude de l'effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du colorant Noir Cansol Bezaktiv et du Chrome (VI) a été étudiée sur différents rapport allant de 0.2 jusqu'à 2 g/L, et aux valeurs de pH et de temps de contact optimisé dans les expériences précédentes.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les Figures 13 et 14. Nous constatons que la capacité d'adsorption des deux polluants augmente avec l'augmentation du rapport. En effet, quand le rapport passe de 0.2 à 0.5 g/L, les capacités d'adsorption passent de 3,8 à 13,72 mg/g pour le colorant Noir Cansol Bezaktiv, et de 1.65 à 3.05 mg/g pour le Chrome (VI). Ceci est principalement dû à l'augmentation du nombre des sites actifs par accroissement de la masse de l'adsorbant. L'augmentation du rapport de 0,5 jusqu'à 2 g/L ne conduit pas à une amélioration apparente et les quantités adsorbées restent constantes. Ceci provient par l'établissement d'un équilibre dû au gradient de concentration à l'interface solide-liquide entre les molécules/ions adsorbés et ceux qui restent en solution. Un rapport optimal de 1 g/L est opté pour l'établissement des isothermes d'adsorption (Lakshmipathy et al. 2015).

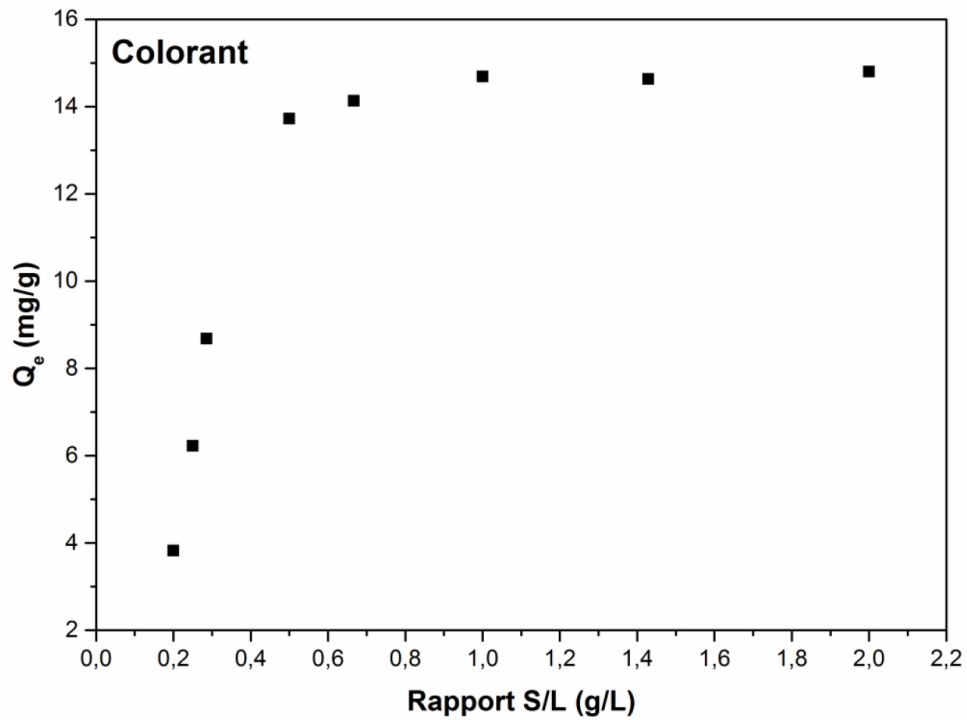


Figure 13 : Etude l'effet du rapport S/L la capacité d'adsorption du colorant Noir Consol Bezaktiv.

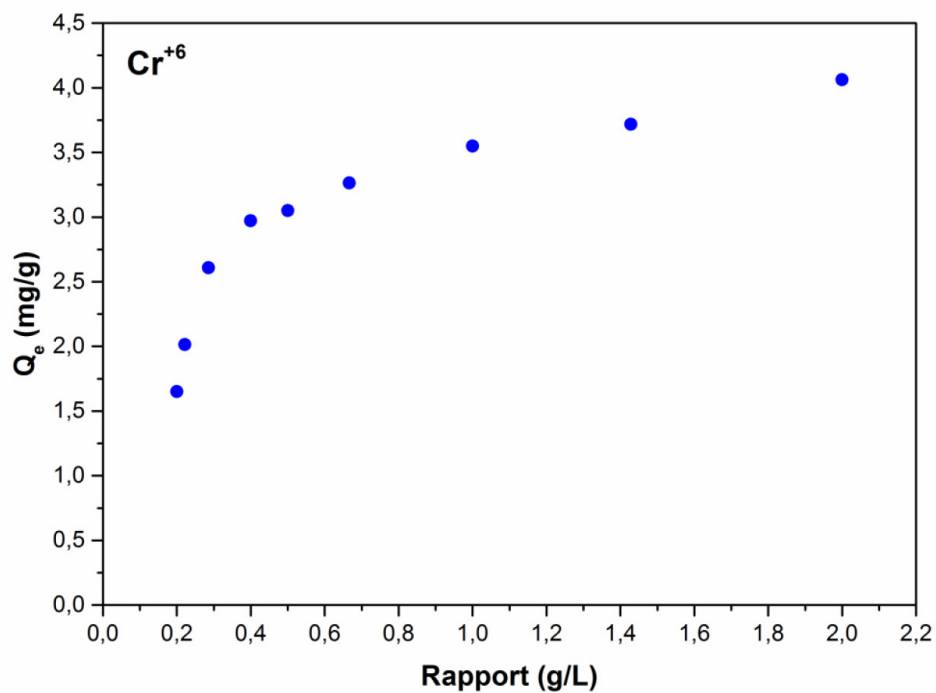


Figure 14 : Etude l'effet du rapport S/L sur la capacité d'adsorption de Cr (VI).

III.2.5. Effet des isothermes d'adsorption

Pour l'étude de l'effet des isothermes sur la capacité d'adsorption des polluants étudiés, des essais en mode batch ont été réalisés dans une série de flacons en mélangeant 50 mg de l'adsorbant avec de 50 ml de solution contenant les polluants, dont les concentrations varient de 10 à 500 mg/L pour le colorant Noir Comsol Bezaktiv et de 5 à 300 mg/L pour le Chrome (VI). Un bain-marie thermostaté a été utilisé pour maintenir les différentes températures (25°C, 35°C et de 45°C) constantes. Les mêmes conditions opératoires précédentes ont été utilisées (pH=2, temps de contact=2h, rapport = 1g/L et une vitesse d'agitation de 300 tr/ min).

Il est clair d'après l'examen des Figures 15 et 16, que les isothermes présentent des comportements variés en fonction des caractéristiques de l'adsorbant et du mécanisme d'adsorption. Dans le présent travail l'allure de toutes les isothermes est de type I à l'exception de celui du Chrome (VI) à 35 °C est de type II. L'isotherme de type I en général décrit une augmentation rapide qui s'approche asymptotiquement de la quantité d'adsorption maximale à mesure que la concentration initiale augmente, indiquant de ce fait l'achèvement d'une adsorption en monocouche. Alors que, l'isotherme de type II fait référence à une adsorption en multicouche et sans restriction sur des solides non poreux ou macroporeux. Le point d'inflexion est attribué à la formation d'une monocouche. Après l'adsorption en monocouche, une augmentation supplémentaire de la concentration initiale entraîne une adsorption extensive suivie d'une couverture en multicouche (Naderi 2014).

Quant à l'effet de la température plus elle augmente plus les quantités adsorbées des deux polluants augmentent. L'effet de la température sur le processus d'élimination du colorant est légèrement moins prononcé que celui de l'élimination du Chrome (VI) par rapport aux autres paramètres étudiés. L'influence de la température sur la capacité d'adsorption prouve que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique. Ce comportement indique que le processus d'adsorption est de nature endothermique (Khani et al. 2008).

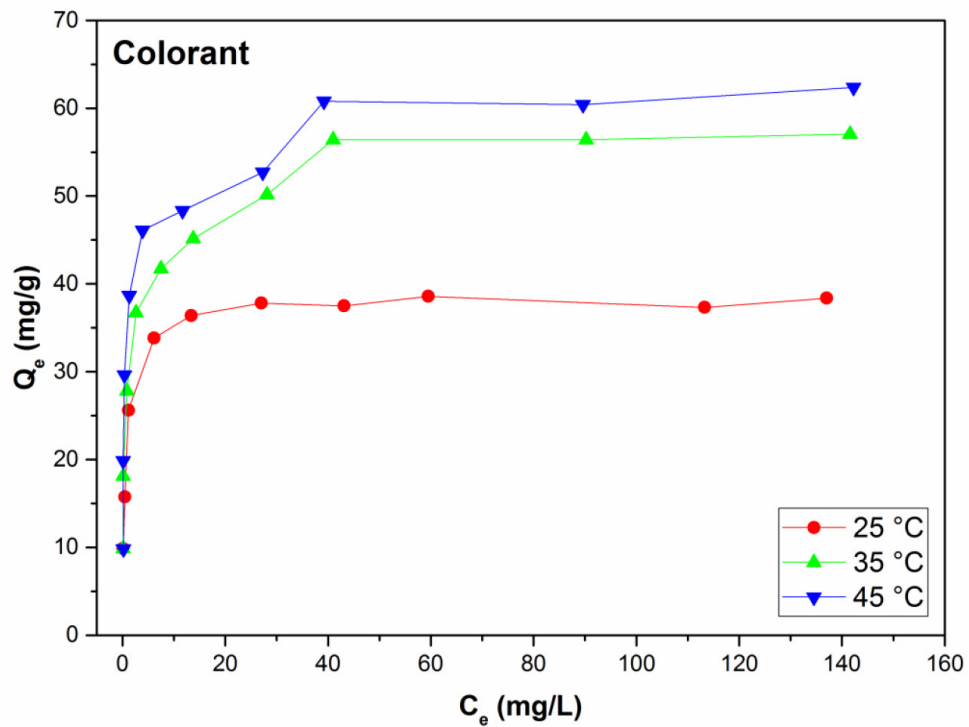


Figure 15 : Influence de la température sur la capacité d'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv.

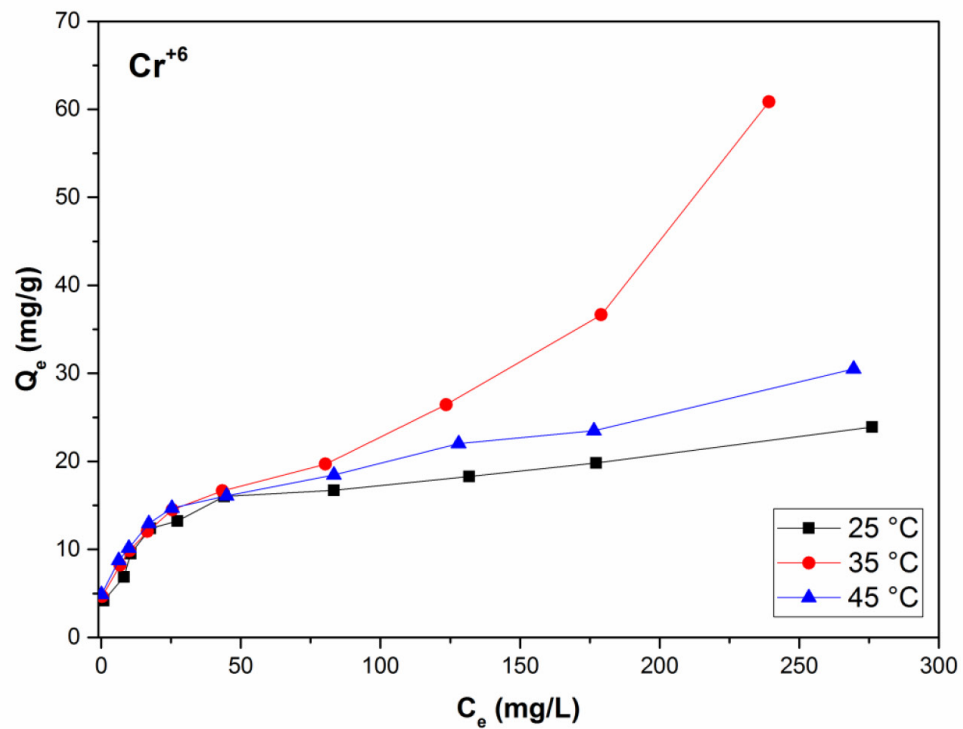


Figure 16 : Influence de la température sur la capacité d'adsorption du Chrome (VI).

III.2.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption du colorant Noir Cansol Bezaktiv et le Chrome (VI) sur la Boue, il est important d'établir une relation plus appropriée entre la capacité d'adsorption (Q_e) et la concentration à l'équilibre (C_e). Différents modèles d'isothermes d'adsorption tels que : Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin – Radushkevich ont été utilisés dans notre travail.

On se basant sur les coefficients de détermination présentés dans le tableau III.3, le tracé de l'équation linéarisée de chaque modèle à différentes températures, indique que l'adsorption du colorant Noir Cansol Bezaktiv et le Chrome (VI) sur la boue est bien décrite par le modèle de Langmuir comparativement à ceux de Freundlich, Temkin et Dubinin- Redushkevich. Une adsorption en monocouche sur des sites énergétiquement homogènes est l'une des hypothèses probables de ce présent phénomène d'adsorption selon Langmuir (Vimonses et al. 2009).

Les résultats des paramètres caractérisant chaque modèle pour les deux polluants sont résumés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Calcul des paramètres d'adsorption pour chaque modèle isotherme.

Modèle	Paramètres	Noir Cansol Bezaktiv			Chrome (VI)		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir	Q_m	38,17	57,47	62,50	23,75	56,50	29,76
	K_L	1,87	0,54	0,61	0,049	0,013	0,039
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,98	0,97	0,95
Freundlich	N	5,62	4,65	4,93	3,36	2,75	4,25
	K_F	19,26	24,01	27,48	4,55	4,92	6,80
	R^2	0,84	0,86	0,78	0,96	0,89	0,96
Temkin	Q_m	4,10	6,58	6,77	3,35	6,62	3,05
	K_T	205,63	71,07	116,53	2,17	0,89	8,28
	R^2	0,90	0,97	0,93	0,94	0,58	0,79
Dubinin – Radushkevich	Q_m	34,67	46,59	52,42	14,40	18,74	16,27
	D	5,00E-08	5,00E-08	5,00E-08	3,00E-07	1,00E-07	4,00E-08
	R^2	0,86	0,82	0,83	0,55	0,35	0,50

III.2.7. Paramètres thermodynamiques

Dans le but de caractériser davantage le processus d'adsorption, les paramètres thermodynamiques incluant la variation d'enthalpie libre d'adsorption, ΔG° (kJ/mol), la variation de l'enthalpie d'adsorption, ΔH° (kJ/mol) et la variation de l'entropie d'adsorption, ΔS° (J/mol/K) sont déterminés, à l'aide des équations suivantes (Mahjoub et al. 2008) :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{Eq.III.1})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R.T} \quad (\text{Eq.III.2})$$

Avec :

- K_d : Coefficient de distribution,
- Q_e : la quantité adsorbée par masse d'adsorbant (mg/g),
- C_e : la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L),
- T : la température en Kelvin.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été calculées respectivement à partir de la pente et de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine de la droite $\ln(K_d) = f(1/T)$ et les valeurs de ΔG° ont été déduites ensuite par l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ \quad (\text{Eq.III.3})$$

III.2.7.1. Etude de l'enthalpie libre

L'enthalpie libre est un paramètre essentiel du deuxième principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet de qualifier la spontanéité de la réaction d'adsorption étudiée. En effet, il indique une adsorption spontanée et favorable lorsqu'il est négatif ($\Delta G^\circ < 0$), et non spontanée lorsqu'il est positif ($\Delta G^\circ > 0$).

La variation de l'enthalpie libre ΔG° (KJ/mol) en fonction de la concentration initiale (mg/l) relative à l'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv et le Chrome (VI) sur la boue est représentée dans les Figures 17 et 18.

La représentation graphique des résultats obtenus indique que le colorant et le métal adsorbés sur la boue présentent des plus faibles valeurs d'enthalpie libre, ceci peut être expliqué par les interactions spécifiques entre les adsorbats et l'adsorbant. En effet, la réaction est beaucoup plus spontanée et surtout aux faibles concentrations initiales. De plus, l'enthalpie

libre ΔG° (K.J/mol) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Cette proportionnalité est nettement démontrée dans les Figures 17 et 18.

D'après les résultats de ΔG° obtenus, la réaction d'adsorption sur la boue est :

- Spontanée dans le cas du colorant Noir Comsol Bezaktiv dans toutes les conditions expérimentales étudiées de température et de concentration.
- Spontanée dans le cas du Chrome (VI) pour toutes les températures étudiées jusqu'à 15 mg/L, mais non spontanée à partir de 30 mg/L.

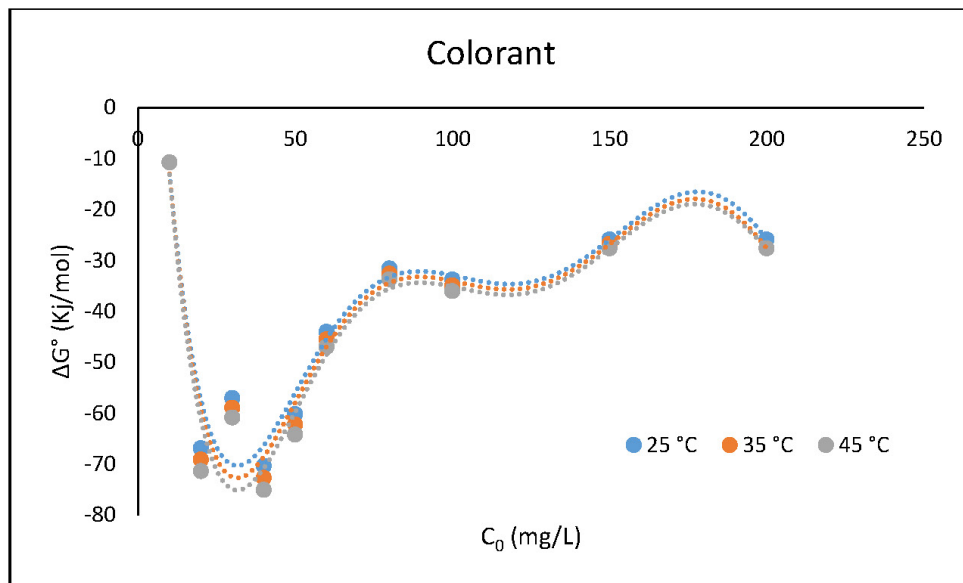


Figure 17 : Etude de la variation de l'enthalpie libre du colorant Noir Comsol Bezaktiv.

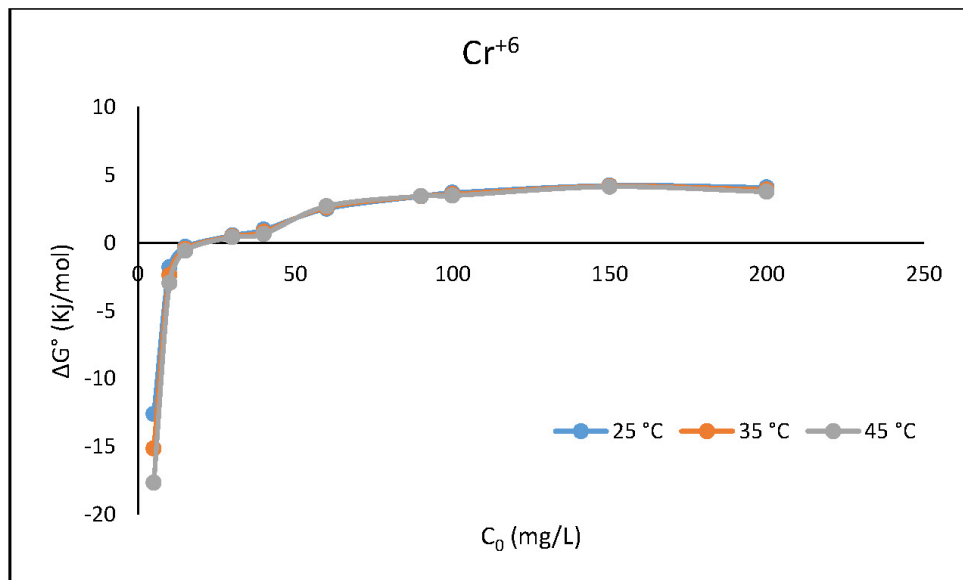


Figure 18 : Etude de la variation de l'enthalpie libre du Chrome (VI).

III.2.7.2. Etude de l'enthalpie

L'enthalpie est un paramètre essentiel du premier principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet de qualifier la nature de la réaction d'adsorption étudiée. En effet, selon son signe il indique la nature de la réaction : si les valeurs sont positives ($\Delta H^\circ > 0$), c'est une réaction exothermique, sinon endothermique si les valeurs sont négatives.

D'après les résultats obtenus (voir Figures 19 et 20) on remarque que lorsque les concentrations de Cr (VI) sont faibles C_0 (entre 5 et 15 mg/l), l'enthalpie diminue brusquement, puis marque un palier aux concentrations initiales élevées (entre 30 et 200 mg/l). Par ailleurs, une augmentation de l'enthalpie a été observé dans le cas du colorant lorsque les concentrations sont faibles (entre 10 et 50 mg/l) puis une diminution de l'enthalpie aux valeurs de concentrations initiales élevées (entre 50 et 200 mg/l).

Ceci est expliqué par le fait qu'aux faibles concentrations, les sites actifs les plus énergétiques vont interagir brutalement avec les molécules, impliquant des énergies d'interaction élevées donc une absorption de chaleur relativement importante suite à la formation de liaisons. Aux concentrations initiales élevées, ces sites actifs sont immédiatement saturés et la chaleur absorbée lors des nombreuses réactions d'adsorption spontanées devient globalement uniforme et constante au niveau des différents sites d'adsorption.

Les valeurs de ΔH° calculées sont :

- Toutes positives ce qui prouve la nature endothermique du phénomène d'adsorption étudié.
- Toutes < 80 KJ/mol, cette faible énergie mise en jeu prouve d'une adsorption est de type physique.

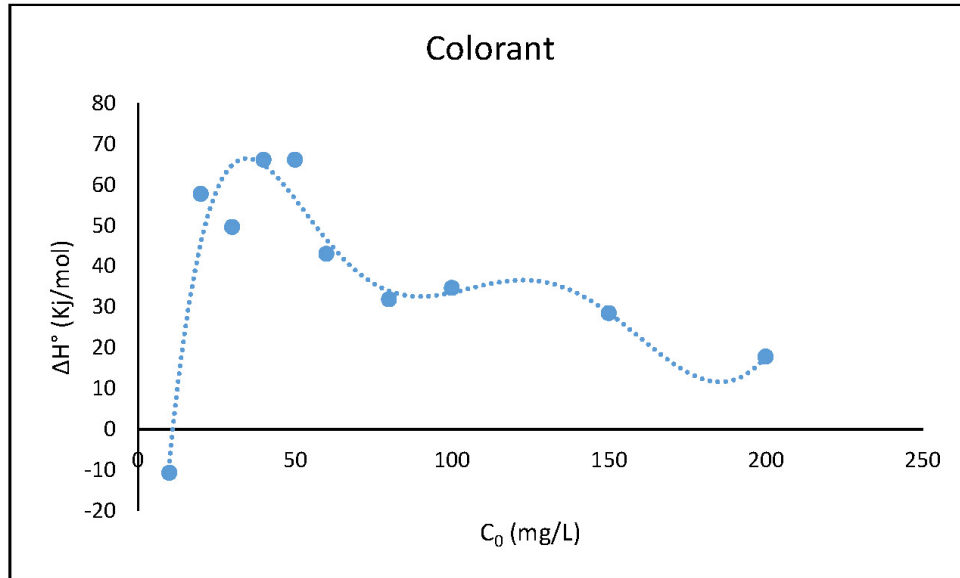


Figure 19 : Etude de la variation de l'enthalpie du colorant Noir Comsol Bezaktiv.

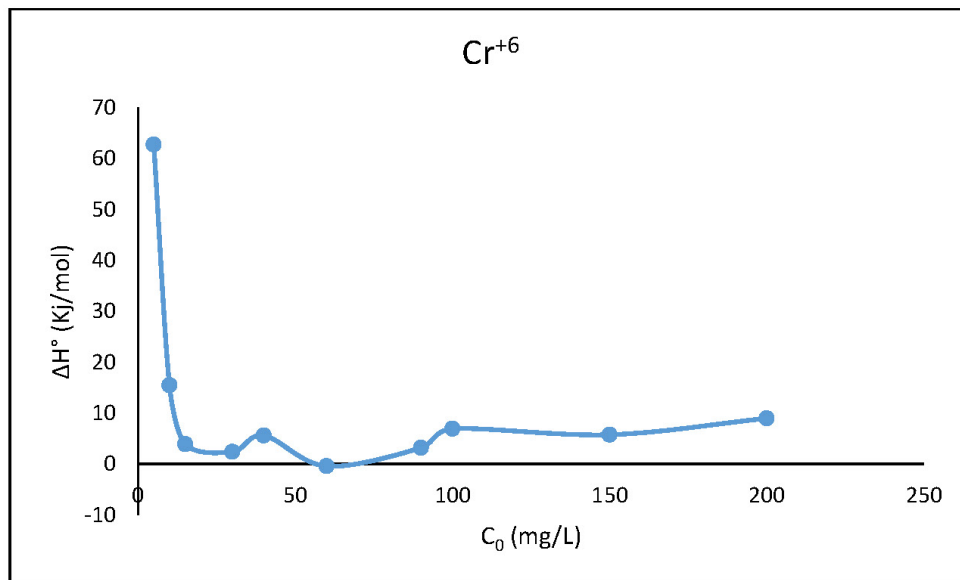


Figure 20 : Etude de la variation de l'enthalpie pour le Cr (VI).

III.2.7.3. Etude de l'entropie

L'entropie est un paramètre essentiel du deuxième principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet de décrire le désordre dans un système étudié. En effet, plus sa valeur est grande et positive, plus le désordre est important, et plus c'est défavorable pour la réaction d'adsorption. Inversement, plus sa valeur est petite et négative, moins le désordre est conséquent, et plus c'est favorable pour la réaction d'adsorption.

Les variations de l'entropie ΔS° (J/mol.K) en fonction de la concentration initiale (mg/l) sont représentées sur les Figures 21 et 22 respectivement pour le colorant Noir Comsol Bezaktiv et le Chrome (VI).

D'après les résultats obtenus, à l'instar de l'enthalpie ΔH° , l'entropie ΔS° diminue brusquement aux faibles concentrations initiales de Cr (VI) (entre 5 et 15mg/l), puis marque un palier aux concentrations initiales élevées (entre 30 et 200 mg/l). Par ailleurs une augmentation de l'enthalpie a été observé dans le cas du colorant Noir Comsol Bezaktiv lorsque les concentrations initiales sont faibles (entre 10 et 50 mg/l) puis une diminution de l'enthalpie aux valeurs de concentrations initiales élevées (entre 50 et 200 mg/l).

Ceci peut être expliqué par le fait qu'aux faibles concentrations, une forte compétition s'installe entre les ions Cr^{+6} qui cherchent à occuper les sites actifs disponibles de l'adsorbant, ce qui entraîne une perturbation du système qui se manifeste par une augmentation du désordre. Aux concentrations élevées, le désordre tend à s'atténuer suite à la fixation des molécules métalliques sur les sites actifs disponibles.

Les valeurs de ΔS° calculées sont toutes élevées et positives ce qui indique un important désordre au niveau du système.

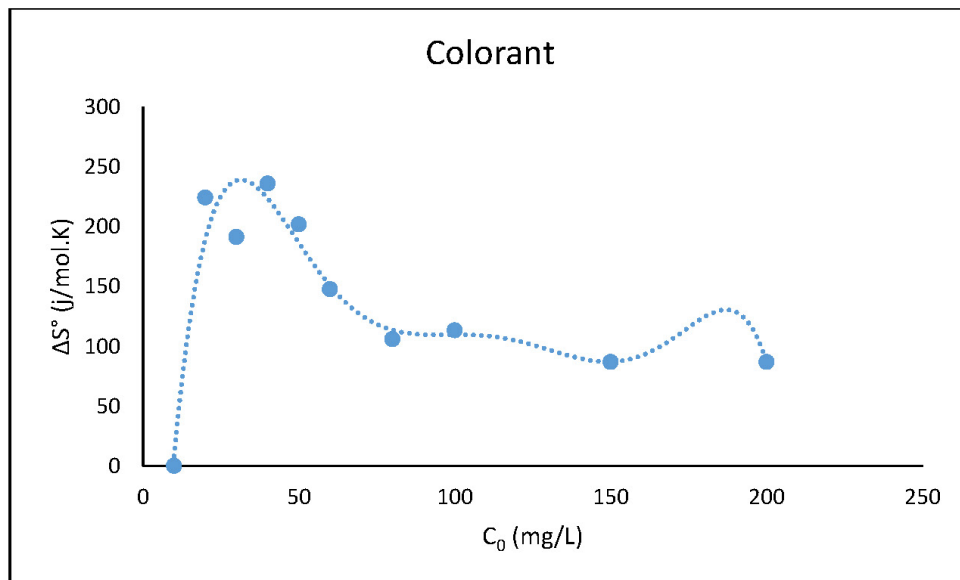


Figure 21 : Etude de la variation de l'entropie du colorant Noir Comsol Bezaktiv.

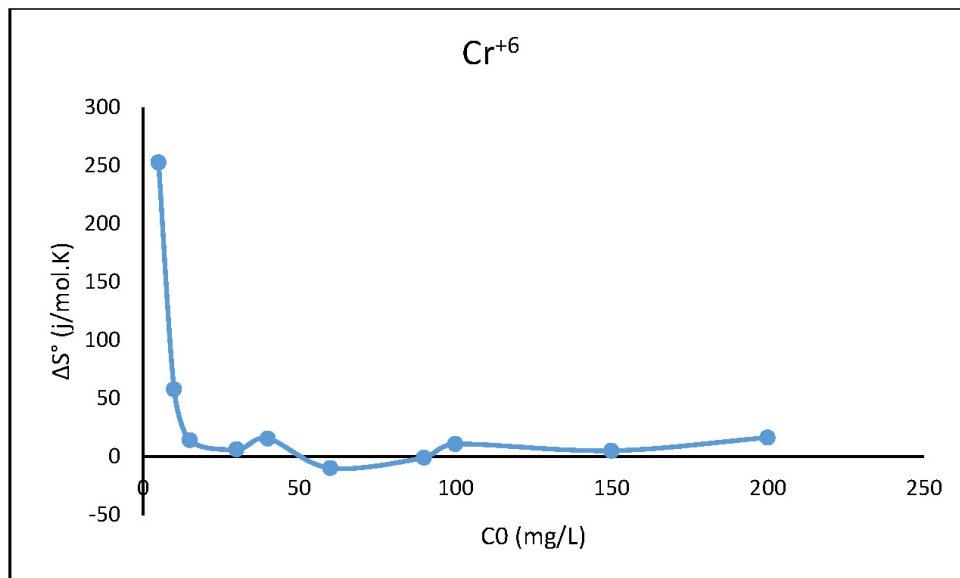


Figure 22 : Etude de la variation de l'entropie du Chrome (VI).

Conclusion générale

Dans le domaine du traitement des effluents industriels, la technique d'adsorption reste une méthode efficace pour la rétention des métaux lourds et des colorants. Ce travail a pour objectif l'étude de la rétention d'un colorant textile et d'un métal Cr (VI) en mode batch sur une boue. L'étude en particulier de l'influence de certains paramètres comme le : pH de la solution, le temps de contact, le rapport et l'effet de la concentration initiale sur la rétention de ces adsorbats a retenu notre attention.

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption est positivement corrélée avec la diminution du pH (les capacités maximales sont enregistrées à $\text{pH} = 2$).

L'effet du temps de contact, montre que le processus d'adsorption du colorant Noir Comsol Bezaktiv admet deux phases bien distinctes avec un temps d'équilibre de 90 min, où une quantité d'adsorption de 27,67 mg/g a été enregistrée. Contrairement à la cinétique d'élimination du Chrome (VI) les quantités adsorbées ne cessent d'augmenter avec le temps sans atteindre le palier de saturation du matériau. La modélisation des résultats cinétiques a montré que le modèle de pseudo-second ordre, est plus adéquat pour décrire au-mieux le présent phénomène d'adsorption.

L'établissement des isothermes d'adsorption a révélé que les résultats expérimentaux s'adaptent parfaitement au modèle de Langmuir.

L'effet de la température sur l'élimination du colorant Noir Comsol Bezaktiv et du Chrome (VI) nous a permis de calculer les paramètres thermodynamiques standards, permettant la qualification de la nature des réactions qui s'opèrent au sein du système étudié.

Pour conclure, ce travail offre, dans son contexte la possibilité de pousser les recherches de manière à comprendre mieux les mécanismes d'adsorption et d'étudier ses différents aspects.

Références bibliographiques

- AGUEDAL, H., 2013. Bio-élimination du Chrome (VI) : Optimisation des paramètres physico-chimiques. *Mémoire de Master en Génie des Procédés*, p.48.
- Balarak, D., Mostafapour, F.K. & Azarpira, H., 2016. Biosorption of reactive blue 19 dye using Lemna minor: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Environmental Communication Biosci. Biotech. Res. Comm. Thomson Reuters ISI ESC and Crossref Indexed Journal NAAS Journal Score*, 9(3), pp.558–566.
- BARKA, N., 2008. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat en sciences en Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués. Université Ibn Zohr Agadir. *Thèse de Doctorat en Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués, Université Ibn Zohr*, p.177.
- Benguella, B. & Yacouta-nour, A., 2009. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes rendus - Chimie*, 12(6–7), pp.762–771. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2008.11.008>.
- Caner, N. et al., 2009. Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1–3), pp.279–284.
- Dali-youcef, Z., Bouabdasselem, H. & Bettahar, N., 2006. Élimination des composés organiques par des argiles locales. *Comptes rendus - Chimie*, 9, pp.1295–1300.
- DJEBBAR, M., 2014. Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants. *Thèse de Doctorat en Chimie des Matériaux, Université d'Oran*, p.203.
- Dubinin, M.M. & Radushkevich, L.V., 1947. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect*, 55, pp.331–337.
- El-Zahhar, A.A., Awwad, N.S. & El-Katori, E.E., 2014. Removal of bromophenol blue dye from industrial waste water by synthesizing polymer-clay composite. *Journal of Molecular Liquids*, 199, pp.454–461. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2014.07.034>.
- ERRAIS, E., 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. *Thèse de Doctorat en Géochimie de l'Environnement, Université de Strasbourg*, p.210.
- Fayoud, N. et al., 2015. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(11), pp.3295–3306.

- Foo, K.Y. & Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), pp.2–10. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709006147>.
- Freundlich, H.M.F., 1960. Über die adsorption in losungen,” *Zeitschrift fur Physikalische Chemie-Leipzig. Zeitschrift fur Physikalische Chemie-Leipzig*, 56, pp.385–470.
- Gherbi, N., 2008. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de Doctorat en science en Génie des Procédés. Université de Constantine. , p.pages : 163.
- Giles, C.H. et al., 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 846, pp.3973–3993. Available at: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1960/jr/jr9600003973%5Cnhttp://xlink.rsc.org/?DOI=jr9600003973>.
- El Haddad, M. et al., 2014. Assessment of the biosorption kinetic and thermodynamic for the removal of safranin dye from aqueous solutions using calcined mussel shells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), pp.717–724.
- Ho, Y.S., Chiang, T.H. & Hsueh, Y.M., 2005. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemistry*, 40(1), pp.119–124.
- Ho, Y.S. & McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), pp.451–465.
- Joseph, O., 2009. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de Doctorat en Sciences de l'Environnement Industriels et Urbains. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Environnement Industriels et Urbains, Ecole de Chimie de Lyon*, p.206.
- Karim, A.B., Mounir, B. & Hachkar, M., 2016. Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l' argile de Safi. *Journal of Water Science*, 23(November), pp.375–388.
- Khani, M.H. et al., 2008. Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of the biosorption of uranium onto *Cystoseria indica* algae. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), pp.612–618.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, pp.1–39.
- Lakshmi pathy, R., Reddy, N.A. & Sarada, N.C., 2015. Optimization of brilliant green biosorption by native and acid-activated watermelon rind as low-cost adsorbent.

- Desalination and Water Treatment*, 54(1), pp.235–244.
- Langmuir, I., 1917. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 39, pp.1848–1906.
- Mahjoub, B., Ncibi, M.C. & Seffen, M., 2008. Adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant non-conventionnel : les fibres de *Posidonia oceanica* (L.) Delile. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 86(February), pp.23–29.
- Mahmoodi, N.M. et al., 2011. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, 268(1–3), pp.117–125. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.007>.
- Mansour, H. Ben et al., 2015. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24, pp.209–238.
- Mayet, J., 1994. La pratique de l'eau: traitements de l'eau aux points d'utilisation, comportement de l'eau dans les installations, origine des désordres et solutions. 2ème édition, *Le Moniteur, Paris*, p.382 pages.
- Mazet, M., Dusart, O. & Dussoubs-Marmier, D., 1990. Elimination de colorants de l'industrie textile par la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau*, 3, pp.129–149.
- Naderi, M., 2014. Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET). *Progress in Filtration and Separation*, pp.585–608.
- REFFAS, A., 2010. Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. *Thèse de doctorat en Chimie, Université de Constantine*, p.177.
- Reungoat, J., 2007. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement. Université de Toulouse. , p.pages : 241.
- Sakr, F. et al., 2015. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). *J. Mater. Environ. Sci*, 6(2), pp.397–406.
- Sheshdeh, R.K. et al., 2014. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nanoparticles-modified diatomite in aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), pp.1792–1802. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.02.020>.
- Sun, L.-M. et al., 2016. Adsorption - Aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur génie des procédés*, Réf : J273.
- TRIFI, I.M., 2012. Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée

par dialyse ionique croisée. *Thèse de Doctorat en Chimie, Université de Paris-Est*, p.170.

Vimonses, V. et al., 2009. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, 148(2–3), pp.354–364.

Weber, W.J. & Morris, J.C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, pp.31–60.

Worch, E., 2012. *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*,

Yang, Y. et al., 2011. Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium YW 01*: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling. *Bioresource Technology*, 102(2), pp.828–834. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.125>.

Yusan, S. et al., 2012. Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey: Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data. *Applied Clay Science*, 67–68, pp.106–116. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.012>.

Zhang, J. et al., 2013. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide. *Applied Clay Science*, 83–84, pp.12–16.