



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE 20 AOUT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

# Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

## Etude d'adsorption d'un colorant sur la sciure de bois

Soutenu le 08/07/2023

Réalisé par :

- BELABED Kenza
- HARANE Khadidja Maroua

Encadré par :

Dr. BOUGDAH Nabil

Année Universitaire 2022- 2023

## *Dédicace*

Je dédie ce travail à :

La source d'amour, la flamme de mon cœur, ma vie et  
mon bonheur, ma mère.

Mon support dans ma vie, celui qui s'est sacrifiée pour me  
voir réussir et ma dirigé vers la gloire, mon père.

Mes dédicaces s'adressent également à ma chère sœur  
Chaima et mes frères Sadjed, Anes et Ayoub.

Mon cher oncle Rida, qui m'a aidé et ma supporté.

Mes chères amis Asma, Douaa, Haitem, Wail, marwa et  
Wissal.

A mon binôme Kenza, d'avoir eu le courage d'achevé ce  
travail malgré tous qu'elle à enduré.

Aux personnes qui m'ont aidé, m'ont encouragé et m'ont  
accompagné durant mes études.

*Khadija Marwa*

# *Dédicace*

*Du profond de mon cœur je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chère*

## *A ma chère mère*

*Qui a souffert sans me laisser souffrir, Quoi que je fasse ou que je dise , je ne saurai point te remercier comme il se doit.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance, ta présence à mes cotés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

*Je souhaite à dieu tout-puissant de vous accorder longue vie et santé et de faire de toutes vos journées confort et bonheur.*

## *A mon cher père*

*Tu as toujours été à mes cotés pour soutenir et m'encourager que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.*

*A mes belles sœurs : **Meriem, Sara, Yasmine, Doua** et mon chère frère : **Mehdi***

*Puisse dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite*

*A ma meilleure ami et ma sœur **Ahlem**, tous les mots ne peuvent exprimer ton amour, tu es un cadeau de dieu pour moi, merci d'être à mes cotés et de toujours m'encourager, je t'aime*

*A tous mes amis, et à tous ceux que j'aime et à toutes les personnes qui m'ont prodigué des encouragements et se donnés ma peine de me soutenir*

*Sans oublier mon binôme **Khadidja** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet*

***Kenza***



## ***Remerciement***

Avant tout, nous tenons à remercier Allah le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Un remerciement exceptionnel à notre encadreur ***Pr. Bougdah Nabil*** pour sa gentillesse, ses conseils et de nous avoir guidé pas à pas dans notre travail.

Aussi nous tenons également à exprimer notre gratitude aux membres de jury pour avoir accepté de jugé et évaluer ce travail.

Nos remerciements également à les ingénieurs du laboratoire de la raffinerie de la zone industrielle sonatrach de nous avoir si bien accueillis.

Enfin, grand merci à nos familles respectives et nos amis qui nous ont aidés. Nous profitons de l'occasion pour remercier tous ceux qu'ont collaborés de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

## Résumé

Les déchets liquides des usines alimentaires et autres sont généralement chargés de particules colorées, qui sont les plus toxiques.

Le but de notre étude est d'évaluer la capacité de la sciure de bois en tant qu'adsorbant à éliminer le colorant cationique bleu de méthylène. La méthode de traitement proposée dans ce travail est basée sur le procédé d'adsorption à l'aide de sciure de bois, qui est disponible localement.

Nous avons étudié la capacité d'adsorption de la sciure de bois sous l'influence de divers facteurs tels que la masse du matériau absorbant, la vitesse de mélange et la concentration initiale. Les résultats ont montré que l'équilibre était atteint après les 20 premières minutes.

Les modèles d'équilibre ont été déterminés selon les modèles de Langmuir et Freundlich, où des résultats satisfaisants sont montrés avec des taux d'absorption élevés avec une moyenne de 86% et 97%, respectivement.

**Mots clés :** adsorption, modèle de Langmuir, modèle de Freundlich, bleu de méthylène

## Summary

Liquid waste from food and other factories is usually loaded with colored particles, which are the most toxic.

The purpose of our study is to evaluate the ability of sawdust as an adsorbent to remove the cationic dye methylene blue. The treatment method proposed in this work is based on the adsorption process using of sawdust, which is available locally. We studied the adsorption capacity of sawdust under the influence of various factors such as the mass of the absorbent material, the mixing speed and the initial concentration. The results showed that equilibrium was reached after the first 20 minutes.

The equilibrium models were determined according to the Langmuir and Freundlich models, where satisfactory results are shown with high absorption rates with an average of 86% and 97%, respectively.

**Key words:** adsorption, Langmuir model, Freundlich model, methylene blue

## ملخص

تكون النفايات السائلة من مصانع المواد الغذائية وغيرها عادة محملة بجزيئات ملونة والتي أكثرها سمية. الهدف من دراستنا هو تقييم قدرة نشارة الخشب كمادة ماصة من أجل القضاء على الصبغة الكاثيونية أزرق الميثيلين، تعتمد طريقة المعالجة المقترحة في هذا العمل على عملية الامتزاز باستخدام نشارة الخشب والتي تتميز بكونها متوفرة محليا. قمنا بدراسة قدرة الامتصاص لنشارة الخشب تحت تأثير عوامل مختلفة كتلة المادة الماصة، سرعة الخلط، التركيز البدائي. بينت النتائج أنه تم الوصول إلى التوازن بعد 20 دقيقة الأولى.

حددت نماذج التوازن حسب نموذجي Langmuir و Freundlich حيث تظهر نتائج مرضية مع معدلات كبيرة من

الامتصاص مع معدل 86% و 97% على التوالي

**الكلمات الرئيسية:** الامتزاز، نموذج Freundlich، نموذج Langmuir، أزرق الميثيلين

# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre I : Généralité sur les colorants**

I.1.Introduction.....	2
I.2.Définition.....	2
I.3.Historique.....	3
I.4Classification des colorants.....	3
I.4.1.Classification chimique des colorants.....	3
I.4.2.Classification tinctorial.....	5
I.4.3Classification technologiques.....	5
I.5.L'utilisation des colorants.....	6
I.6.Rôle des colorants.....	7
I.7.Traitement des colorants.....	7
I.8.La toxicité des colorants.....	9
I.9.Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	9
I.9.1.Sur l'environnement.....	9
I.9.2.Sur la santé.....	10

## **Chapitre II : Généralité sur l'adsorption**

II.1.Introduction.....	11
II.2.Définition.....	11
II.3.Différentes étapes d'adsorption.....	12
II.4.Les types d'adsorption.....	12
II.4.1.Adsorption physique.....	12
II.4.2.Adsorption chimique.....	13
II.5.Mécanisme d'adsorption.....	14
II.5.1.Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions.....	15
II.5.2.Adsorption par liaison hydrogène.....	15

## *Sommaire*

II.5.3.Adsorption par les forces de Van Der Waals.....	15
II.5.4.Rétention hydrophobe.....	15
II.6.Modélisation de l'adsorption.....	15
II.6.1.Modèle de Langmuir.....	16
II.6.2.Modèle de Freundlich.....	17
II.6.3.Modèle de Temkin.....	19
II.7.Classification des isothermes d'adsorption.....	19
II.8.Facteurs influençant l'adsorption.....	21
II.9.Les principaux adsorbants.....	22
II.9.1.Les charbon actifs.....	22
II.9.2.Gels de silice.....	23
II.9.3.Zéolithes.....	23
II.9.4.Les argiles activées.....	23
II.9.5.Les tamis moléculaires.....	23
II.10.Application industrielle de l'adsorption.....	23
II.11.Cinétique d'adsorption.....	24
II.11.1.Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	24
II.11.1.1.Modèle cinétique pseudo-premier-ordre (modèle Lagergren).....	25
II.11.1.2.Modèle cinétique pseudo-deuxième-ordre.....	25
II.11.1.3.Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	26

### ***Chapitre III: La sciure de bois***

III.1.Introduction.....	26
III.2.Définition d'adsorbant.....	26
III.3.Choix de l'adsorbant.....	26
III.4.Sciure de bois.....	26
III.5.Composition chimique du bois.....	27
III.5.1.Cellulose.....	28

## *Sommaire*

III.5.2.Hémicellulose.....	29
III.5.3.Lignine.....	30
III.6.Les farines de bois.....	32
III.7.Les copeaux de bois.....	32
III.8.Adsorption sur la sciure de bois.....	33

### *Chapitre IV : partie expérimentale*

#### *Partie 01 : matériels et méthodes*

IV.1.Introduction.....	34
IV.2.Matériels et appareillage.....	34
IV.2.1.Matériels utilisé.....	34
IV.2.2.Appareillage.....	34
IV.2.3.Les produits utilisés.....	34
IV.3.L'adsorbat (bleu de méthylène).....	34
IV.4.Les effets de certains paramètres sur l'adsorption du BM.....	35
IV.4.1.Le temps d'équilibre.....	35
IV.4.2.L'effet de la masse de l'adsorbant.....	36
IV.4.3.L'effet de la concentration de l'adsorbat (BM).....	37
IV.5.Modélisation des résultats de l'adsorption.....	38
IV.5.1.Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	38
IV.5.1.1.Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre.....	38
IV.5.1.2.Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre.....	39
IV.5.1.3.Diffusion intra-particulaire.....	40
IV.5.2.Modélisation des isothermes d'adsorption.....	42
IV.5.2.1.Modèle de Langmuir.....	43
IV.5.2.2.Modèle de Freundlich.....	44
<i>Conclusion générale.....</i>	<i>47</i>
<i>Les Références bibliographiques.....</i>	<i>48</i>

## *Sommaire*

## *Liste des figures*

Figure I-1 : Formule chimique de l'azoïques.....	4
Figure I-2 : Formule chimique de l'anthraquinoniques.....	4
Figure I-3 : Formule chimique d'indigoïdes.....	5
Figure II-1 : Principe du phénomène de l'adsorption.....	11
Figure II-2 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption (cas de l'eau).....	12
Figure II-3 : schéma de l'adsorption physique.....	13
Figure II-4 : modèle de l'adsorption de Langmuir.....	16
Figure II-5 : modèle d'adsorption de Freundlich en multicouche.....	17
Figure II-6 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....	19
Figure III-1 : Représentation schématiques d'une fibre de bois.....	28
Figure III-2 : La cellulose.....	29
Figure III-3 : Les hémicellulose.....	30
Figure III-4 : Structures représentatives de la lignine.....	31
Figure III-5 : La lignine.....	32
Figure IV-1 : Structure chimiques bleu de méthylène.....	35
Figure IV-2 : Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée du BM sur la sciure de bois.....	36
Figure IV-3 : Influence de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption.....	37
Figure IV-4 : Influence de la concentration initiale sur la quantité d'adsorption de bleu méthylène.....	38
Figure IV-5 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la sciure de bois pour le modèle pseudo-premier-ordre.....	39
Figure IV-6 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la sciure de bois pour le modèle pseudo-deuxième-ordre.....	40
Figure IV-7 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la sciure de bois pour le modèle diffusion intra-particulaire.....	41
Figure IV-8 : L'isotherme d'adsorption de bleu méthylène sur la sciure de bois selon le modèle de Langmuir.....	44

## *Liste des figures*

Figure IV-9 : L'isotherme d'adsorption de bleu méthylène sur la sciure de bois selon le modèle de Freundlich.....	45
---	----

## *Liste des tableaux*

Tableau I-1 : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.....	2
Tableau I-2: Les principaux groupements chromophores et autochromes des colorants organiques.....	3
Tableau I-3 : Classification chimique et tinctorial.....	5
Tableau I-4 : Classification technologique des colorants.....	6
Tableau I-5 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.....	7
Tableau II-1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	14
Tableau II-2 : Applications de certains adsorbants.....	23
Tableau II-3 : principaux modèles cinétiques.....	25
Tableau III-1 : Répartition moyenne des composés chimiques dans les bois feuillus et résineux.....	27
Tableau IV-1 : Caractéristiques physico-chimique du bleu de méthylène.....	35
Tableau IV-2 : Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra-particulaire pour bleu méthylène.....	42
Tableau IV-3 : Résultats des valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich.....	45

## Introduction générale

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreuses industries tel que : cosmétique et alimentaire, textiles, papier et cuir. Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production. Les colorants synthétiques sont les plus courants et les plus utilisés. Car ils sont également comme pour être toxiques et persistants dans l'environnement. [41]

Le bleu de méthylène est le colorant le plus utilisé pour teindre le coton, le bois et la soie. Il peut provoquer des brûlures aux yeux, entraînant des lésions permanentes. Son inhalation peut entraîner des difficultés respiratoires. [42]

Déférentes techniques physiques, chimiques et biologiques ont été développées et testées pour traiter les effluents chargés de colorants, telles que l'adsorption, échange d'ions, et l'oxydation. Parmi ces procédés de traitement, l'adsorption reste l'une des techniques les plus prometteuses en raison de sa facilité d'utilisation. [43]

Le charbon actif est l'une des adsorbants les plus utilisés en raison de sa grande capacité d'adsorption des polluants organique, mais ces procédés sont coûteux. La recherche d'adsorbants alternatifs et efficaces à faible cout a été étudiée. [44]

Dans le présent travail nous nous intéressons à l'étude de la technique de décontamination par adsorption sur sciure de bois. Déférent paramètres expérimentaux ont été analysés : la masse d'adsorption, concentration initiale en colorant. La capacité d'adsorption de sciure de bois a été déterminée en utilisant l'isotherme de Langmuir et Freundlich, la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée en utilisant les équations du pseudo-première-ordre et du pseudo-second- ordre.

### I.1. Introduction

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne.

La production mondiale des colorants est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection. Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxique pour la plupart des organismes vivantes.

L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieure ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles. [1]

### I.2. Définition

Un colorant est un composé chimique coloré, naturel d'origine animale, végétale ou synthétique (chimique, ou biochimique), en général organique. Il est utilisé pour colorer les produits alimentaires, pharmaceutiques, cosmétique, le textile etc. [8]

**Tableau I.1** :Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise. [2]

Longueur d'onde absorbée (Å°)	Couleur observe (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu

Un colorants doit posséder, entre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est

particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation. [2]

**Tableau I.2:** Les principaux groupements chromophores et autochromes des colorants organiques. [3]

Groupement Chromophores		Groupement Autochromes	
(-N=N-)	Azo	(-NH <sub>2</sub> )	Amino
(-NO ou -N-OH)	Nitroso	(-NHCH <sub>3</sub> )	Méthylamino
=CO=	vCarbonyl	(-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	Diméthylamino
-C=C-	Vinyl	(-HO)	Hydroxyl
-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH	Nitro	(-OR)	Alkoxy
(C=S)	Sulphure	Groupements donneurs d'électrons	

### I.3. Historique

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire où ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite), jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base des minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandra ou le bleu égyptien. Ensuite, à partir du 17<sup>ème</sup> siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu, pour le textile jusqu'aujourd'hui, en citant quelques colorants et leur date de création : mauvéine 1856, magenta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 18876 (colorant azoïque), phénothaizine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954 ...etc. [4]

### I.4. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc). [9]

#### I.4.1. Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. [9]

- **Colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont des composés aromatiques, contenant un ou plusieurs groupements azoïques (-N=N-). Ce type de colorants est appliqué dans plusieurs domaines. Ils

sont des composés organiques toxiques, en raison de la présence d'amines toxiques, réfractaires et très résistants à la biodégradation naturelle.

Les colorants azoïques sont appliqués en combinant deux composants solubles imprégnés dans la fibre pour former une molécule de couleur insoluble. Ces composants de colorant, vendus sous forme de dispersions et de poudres pâteuses, sont utilisés principalement pour les celluloses, en particulier le coton. [6]

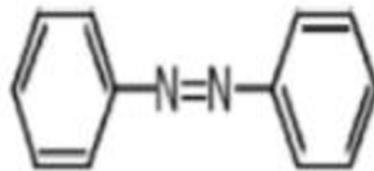


Figure I.1: Formule chimique de l'azoïques. [7]

- **Colorants anthraquinoniques**

Sont d'un point de vue commercial les plus importants après les colorants azoïques. Leurs formules générales dérivées de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. [7]

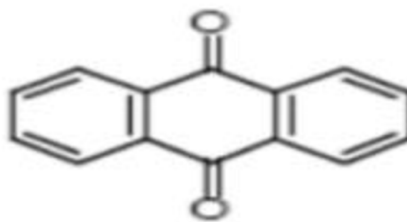
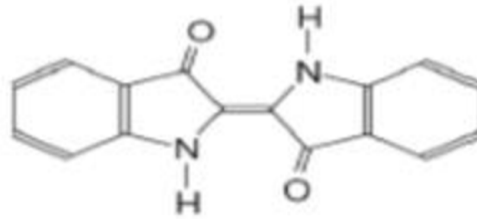


Figure I.2: Formule chimique de l'anthraquinoniques. [7]

- **Colorants indigoïdes**

Leur appellation de l'indigoïdes dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. [5]



**Figure I.3:** Formule chimique d'indigoïdes. [7]

#### I.4.2. Classification tinctorial

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 la force variable selon que la liaison colorant /substrat est du type ionique, hydrogène, de van der waals ou covalante.[2]

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxo-chromes.

**Tableau I.3:** Classification chimique et tinctoriale. [10]

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants azoïques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants indigoïdes	Les colorants de cuve
	Les colorants directs
	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants ou azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

#### I.4.3. Classification technologique

La classification technologique permet au consommateur de connaître les domaines d'utilisation des colorants et leurs propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation...). Les classes d'application des colorants les plus importantes [3], leurs caractéristiques et leurs utilisations sont répertoriés dans le tableau suivant :

**Tableau I.4:** Classification technologique des colorants. [3]

<b>Classe de colorants</b>	<b>Caractéristiques</b>	<b>Utilisation</b>
Colorants acides métallifères ou non	/	Soie, laine, poils (mohair, cachemire...)
Colorants à base de Composants Azoïques	Fabrication d'un colorant solide avec fixation dans la fibre solide	Cellulosiques
Colorants basiques	/	Acryliques
Colorants développeurs	/	Coloration capillaire
Colorants dispersés	Très peu solubles dans l'eau	Polyester Acétate, tri acétate de cellulose polyamide Acryliques PVC Jamais sur fibres naturelles
Agents fluorescents	Colorants blancs avec pouvoir fluorescents qui donnent un aspect plus blanc	Toutes fibres
Colorants alimentaires	/	Coloration des aliments
Mordant (au chrome)	Nécessité d'un traitement associé avec un sel métallique pour former une combinaison solide	Laine Polyamides

### **I.5. L'utilisation des colorants**

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Pigments (industrie des matières plastique) ;
- Encre, papier (imprimerie) ;
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;

- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- Carburants et huiles (industrie automobile...) ;
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc.[11]

### **I.6. Rôle des colorants**

La couleur d'un aliment possède généralement un effet sur notre perception de celui-ci, elle peut augmenter, par exemple, l'appétence du consommateur. Les colorants sont des additifs qui permettent d'améliorer et/ou de modifier l'aspect d'un aliment. Ils n'ont aucune valeur nutritive mais permettent, en améliorant l'aspect, de donner envie de consommer cet aliment. Car, ce sont la forme et la couleur qui permettent au premier abord de reconnaître un aliment : la couleur ayant une très grande influence sur notre perception subjective de l'aliment. En effet, des crêpes bleues, par exemple, ne sont pas appétissantes bien qu'elles aient exactement le même goût que des crêpes de couleur normale. Les colorants sont donc des additifs essentiels pour la consommation et sont ainsi utilisés à différents niveaux par l'industrie alimentaire :

- ✓ Pour redonner l'apparence originale à un aliment ;
- ✓ Pour assurer l'uniformité de la couleur ;
- ✓ Pour intensifier la couleur naturelle de l'aliment qui a une influence sur le consommateur. [9]

### **I.7. Traitement des colorants**

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (tableau). ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. [9]

**Tableau I.5:** Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.  
[14]

Classe de colorant	Fixation(%)	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-82	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduire a toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successive. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physique ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après, se divisent en trois types :

**a) Physique**

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

**b) Chimique**

- + Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que  $\text{NaO Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ;
- + Réduction ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ;
- + Méthodes compleximétrique ;
- + Résine échangeuse d'ions.

**c) Biologique**

- + Traitement aérobie ;
- + Traitement anaérobie.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

- **Filtration sur membrane**

Elle est pilotée par pression hydraulique et se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et de petites molécules organiques mais l'osmose inverse reste la plus répandue. La nano filtration s'applique surtout au traitement des baines de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran ». L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation /floculation. Ces procédés limités dans leur applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent original. [14]

- **Adsorption des colorants**

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (argile, sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuse pour l'extraction des colorants par adsorption. [9]

### **I.8. La toxicité des colorants**

La toxicité résulte d'un ensemble de phénomènes complexes mettant en jeu des substances néfastes pour le développement normal des organismes vivants. Des effets pourront être directement perceptibles (mort, apparition de malformation ou de tumeurs...). On plus sournois, telles des difficultés de reproduction, de disparition de certaines espèces animales ou végétales peu visibles. Les substances colorées peuvent engendrer des effets toxiques indirects à savoir la réduction de la lumière sur le milieu aquatique entraînant des perturbations au sein des organismes aquatiques.

A l'heure actuel, presque la totalité de matières colorantes employées sont de type synthétique. Une étude réalisée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants a montré que les colorants synthétiques organiques les plus toxique

sont les colorants diazo et cationiques. Le colorant présente des teneurs en groupement cancérigènes tel que les groupements aromatiques et la rupture des liaisons azoïques (colorants azoïques) entraîne la formation d'amines primaires toxiques. Cette toxicité est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes en particulier le chlore. Par ailleurs l'azote ammoniacal provenant de cette dégradation peut exercer un effet toxique sur les organismes en quelques heures. L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/l par litre en colorant azoïque dans l'eau potable. [3]

## **I.9. Impact des colorants sur l'environnement et la santé**

### **I.9.1. Sur l'environnement**

- **Eutrophisation** : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes. [7]
- **Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manhan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau. [7]
- **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goût, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmot et al ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/l. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. [7]

### **I.9.2. Sur la santé**

Les colorants sont dangereux pour la santé humaine, ils peuvent être :

- Mutagènes ;
- Génotoxiques ;

- Entraîner des cancers de la thyroïde ;
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales ;
- Contenir des substances cancérigènes ;
- Avoir des actions sur le système nerveux central ;
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes ;
- Augmentation de la perméabilité intestinale. **[10]**

## II.1 Introduction [15]

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant d'adsorption.

## II.2. Définition [16]

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les atomes d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance généralement solide.

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou une augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat. L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles.

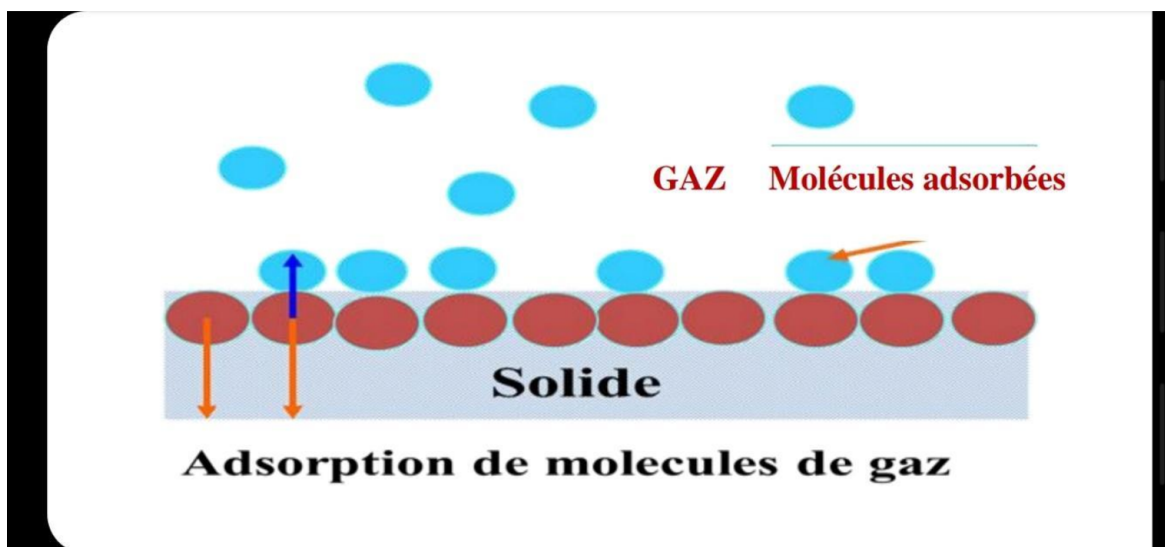


Figure II.1. Principe du phénomène de l'adsorption.

### II.3. Différentes étapes d'adsorption

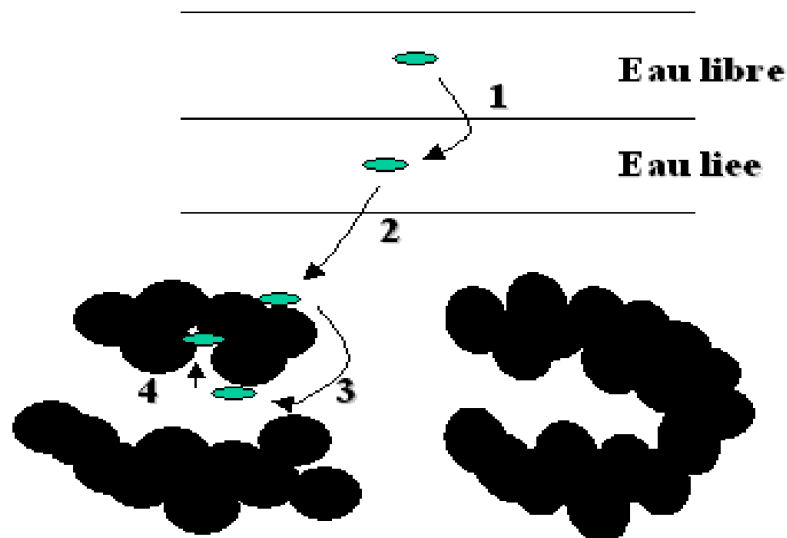
Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide, le phénomène peut être décomposé en quatre étapes (figureII.2): [17]

*Étape 1* : Transfert de la particule.

*Étape 2* : Déplacement de l'adsorbat liée jusqu'à être en contact du solide.

*Étape 3*: Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration.

*Étape 4* : Adsorption dans un micropore.



**Figure II.2:** Etapes décrivant le phénomène d'adsorption (cas de l'eau).[17]

### II.4. Les types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

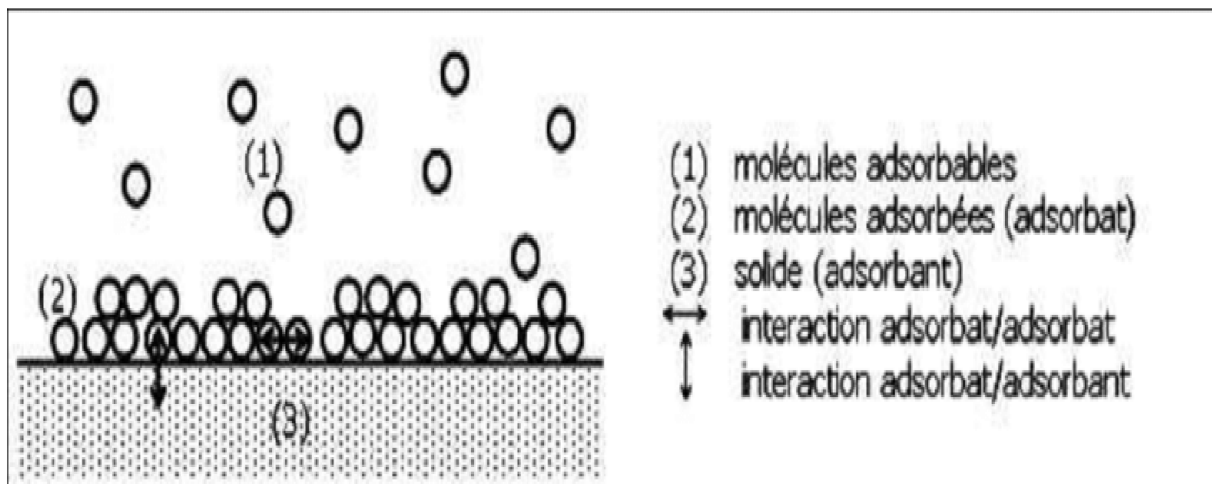
- Adsorption physique (physisorption).
- Adsorption chimique (chimisorption).

#### II.4.1. Adsorption Physique

Est un phénomène L'adsorption physique ou physisorption physique met en jeu de Faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals

De des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique est Un phénomène réversible, peu spécifique, rapide et généralement limitée par les Phénomènes de diffusion.

La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption Physique qui est comprise entre 5 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et considérée comme faibles. L'adsorption Physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche Ou multicouches. [18]



FigureII.3: Schémade l'adsorption physique. [19]

#### II.4.2. Adsorption Chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est une adsorption qui met en jeu des Énergies de liaison importantes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules D'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Les molécules Adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques.

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un Transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé Chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température Et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. [20]

**Tableau II.1:** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [21]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption Chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparée à T d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la T d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de T	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

## II.5. Mécanismes d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains de l'adsorbant).
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée la molécule est considérée comme immobile.[22]
  - ✓ liaisons de fortes énergies ( $> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : liaisons ioniques et échanges de ligands.
  - ✓ liaisons de faibles énergies ( $< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués : [23]

### **II.5.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions**

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.[23]

### **II.5.2. Adsorption par liaison hydrogène**

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbées, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption [23]

### **II.5.3. Adsorption par les forces de Van der Waals**

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance.

Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.[23]

### **II.5.4. Rétention hydrophobe**

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non ioniques et apolaires. Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau. [24]

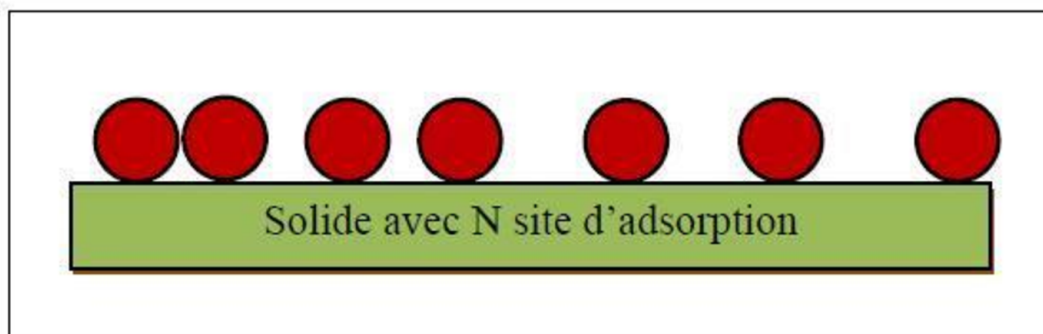
## **II.6. Modélisation de l'adsorption :**

Le Phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations.

**II.6.1. Modèle de Langmuir [25]**

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le modèle proposé par Langmuir est le plus simple, il repose sur un certain type d'hypothèses et de critères :

Une seule couche mono moléculaire se forme sur le solide et est adsorbée (figureII.4).



**Figure II.4:** Modèle d'adsorption de Langmuir.[25]

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergétiquement équivalents
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = x/m = (q_m \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \dots\dots\dots \text{II.1}$$

Où :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant (mg /g).

$C_e$  : concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/L).

$K_L$  : constante de Langmuir.

- Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbée, Le terme  $K_L \cdot C_e$  tend vers zéro.

L'équation de Langmuir devient :

$$C_e \backslash q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e) \dots\dots\dots \text{II.2}$$

- Dans le cas d'une K forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $K_L C_e$  devient largement supérieur à 1, l'équation est réduite à :

$$q_e = q_m \dots\dots\dots \text{II.3}$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne

$$1/q_e = (1/q_m * K_L) (1/C_e) + (1/q_m) \dots\dots\dots \text{II.4}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $(1/q_m * K_L)$  et d'ordonnée à l'origine  $(1/q_m)$ , ce qui permet de déterminer les deux paramètres d'équilibre de la relation et qui sont  $q_m$  et  $K_L$ .

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimension ( $R_L$ ), appelé aussi l'intensité d'adsorption. Pour l'isotherme de Langmuir, cette constante est calculée selon de l'équation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \dots\dots\dots \text{II.5}$$

Où :

- ✓  $0 < R_L < 1$  indique que l'adsorption est favorable ;
- ✓  $R_L > 1$  l'adsorption défavorable ;
- ✓  $R_L = 1$  adsorption linéaire ;
- ✓  $R_L = 0$  adsorption irréversible ;

**II.6.2. Modèle de Freundlich [26]**

Ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles. L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de site

d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (Figure II.5).



**Figure II.5:** Modèle d'adsorption de Freundlich en multicouches.

L'équation du modèle est empirique et largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme comme suit :

$$q_e = x/m = K_f + (1/n_f) \ln C_e \dots \dots \dots \text{II.6}$$

Où :

$q_e$ : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)  $K_f$  et  $1/n_f$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté.

$C_e$  : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

- La transformation linéaire permettant de vérifier GENERALI la validité de cette équation est obtenue par passage à l'échelle logarithmique :

$$\ln q_e = \ln k_f + (1/n_f) \ln C_e \dots \dots \dots \text{II.6}$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité de l'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants :

- $1/n=1$  l'isotherme est linéaire de type C
- $1/n > 1$  l'isotherme est convexe de type S
- $1/n < 1$  l'isotherme est concave de type L
- $1/n \ll 1$  l'isotherme est de type H.

### II.6.3. Modèle de Temkin [27]

Temkin et al, (1940) ont considéré les effets de quelques interactions indirectes adsorbat/adsorbant sur isothermes d'adsorption et ont proposé qu'en raison de ces interactions la chaleur de l'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminue linéairement avec le taux de recouvrement. L'isotherme de Temkin a été utilisée sous la forme suivante

Où :

$$q_e = (RT/bt) \ln (A t C_e) \dots \dots \dots \text{II.7}$$

$bt$  ( $J \text{ mol}^{-1}$ ) et  $A t$  ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) sont des constantes d'isotherme de Temkin. En outre,  $T$  est la température absolue en K et  $R$  la constante des gaz parfaits :  $8.314 \text{ J/mol.K}$ .

### II.7. Classification des isothermes d'adsorption.

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structurale des solides, si bien qu'en 1974, Giles et al ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en solution aqueuse.

Tous les systèmes d'adsorbant-adsorbat ne se comportent pas de la même manière expérimentalement. On désigne quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante).

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al.[28]

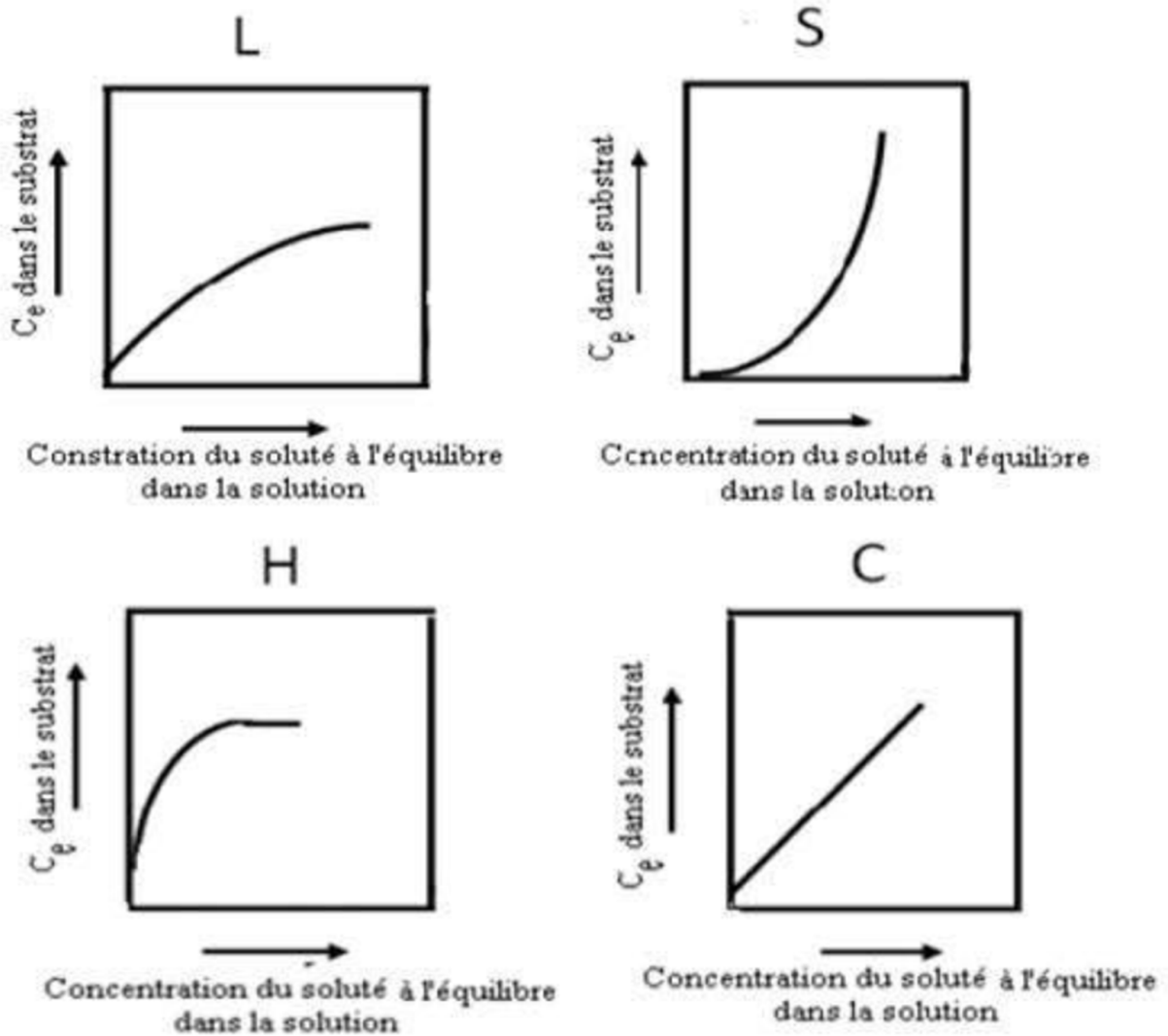


Figure II.6. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.

**a- Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui 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 à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [29]

### **b- 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), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.[29]

### **c- 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. [29]

### **d- Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. 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. [29]

## **II.8. Facteurs influençant l'adsorption [30]**

### **➤ La concentration**

Pour de faibles concentrations de produit dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de la substance dissoute suit la loi de Freundlich.

Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

➤ **La température**

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

➤ **La vitesse d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse.

➤ **La nature de l'adsorbant**

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont «hydrophiles», d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau.

➤ **La nature de l'adsorbat**

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

## **II.9. Les principaux adsorbants**

### **II.9.1. Les charbons actifs**

Le charbon actif, en grains ou en poudre ce sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne ; Ces matériaux issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances, c'est-à-dire qu'ils sont

capables de fixer des molécules sur une surface interne ; Ils sont en conséquence appelés adsorbants » [31]

### **II.9.2. Gels de silice**

Les gels de silice ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) peuvent être obtenus par précipitation de la silice, en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles. Ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatique, le traitement du gaz naturel, ...etc. [32]

### **II.9.3. Zéolithes**

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale ( $\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2$ ) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n \geq 1$ . Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. [33]

### **II.9.4. Les argiles activées**

Les argiles activées sont des aluminosilicates de formule brute proche de celles des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. [33]

### **II.9.5. Les tamis moléculaires**

Ce sont des solides carbonés possédant une distribution très fine de taille des pores. [33]

## **II.10. Applications industrielle de l'adsorption [34]**

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont nombreuses.

Les traitements les plus importants concernant :

- ❖ la décoloration des jus sucrés,
- ❖ la purification des divers produits pétroliers et des matières grasses animales et végétales,

- ❖ le traitement des eaux ;
- ❖ la dessiccation de produits organiques industriels.

Le tableau II.2 montre certains adsorbants et leurs applications.

**Tableau II.2 Applications de certains adsorbants**

<b>Adsorbant</b>	<b>Application</b>
Charbon	Traitement des eaux
Noir animal	Purification des sucrés
Terre décolorantes	Traitement des huiles

### **II.11. Cinétique d'adsorption**

La cinétique de l'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. [35]

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. [36]

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à l'intérieur des particules de l'adsorbant. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu. [37]

#### **II.11.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption**

Pour évaluer le processus ou le mécanisme d'adsorption, différents modèles cinétiques ont été utilisés dans la littérature : le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-deuxième ordre et modèle de la diffusion intra-particulaire ces deux modèles sont les plus étudiés à fin de modéliser la cinétique l'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. [38,39,40]

**II.11.1.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle Lagergren)**

Pour l'adsorption en phase liquide, le modèle pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren a été exprimé par la relation suivante [38] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots \text{II.8}$$

Avec

$K_1$  : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  en ( $\text{mg/g}$ ) ;

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre par gramme d'adsorbant en ( $\text{mg/g}$ ) ;

$t$  : le temps de contact en ( $\text{min}$ ).

L'intégration de l'équation pour III.11 pour les conditions aux limites  $q_t=0$  à  $t=0$  et  $q_t= q_e$  à  $t = t$ , devient :

$$\ln ( q_e - q_t ) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t \dots\dots\dots \text{II.9}$$

**II.11.1.2. Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre**

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle décrit avec succès la cinétique de la réaction de fixation du soluté sur le solide. Il est obéit à la relation suivante [39] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t )^2 \dots\dots\dots \text{II.10}$$

Avec

$K_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre en ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

En intégrant l'équation II.10 pour les conditions aux limites  $q_t=0$  à  $t=0$  et  $q_t= q_e$  à  $t = t$  on trouve :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots \text{II.11}$$

**II.11.1.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire**

Webber et Morris ont montrés expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carré du temps  $t^{1/2}$  durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale . [38]

L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par [38] :

$$q_t = k_{int} t^{0.5} + x_i \dots\dots\dots \text{II.12}$$

Avec

$K_{int}$  : la constante de la diffusion intra-particulaire en (mg/g min<sup>1/2</sup>) ;

$X_i$  : c'est l'ordonné à l'origine qui représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

Le tableau II.3 montre les expressions mathématiques pour chaque modèle.

**Tableau II.3:** Principaux modèles cinétiques. [40]

Modèle	Expression mathématique	Tracé
Pseudo-premier ordre	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2,303} t$	$\ln(q_e - q_t)$ vs t
Pseudo-deuxième ordre	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t}$ vs t
Diffusion intra-particulaire	$q_t = K_{int} t^{0,5} + X_i$	$q_t$ vs $t^{0,5}$

### III.1. Introduction

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou Liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. La capacité d'adsorption du solide à une température donnée dépend de plusieurs paramètres ; tel que la surface spécifique du matériau, la nature de la liaison adsorbat-adsorbant et « le temps de contact entre le solide et les solutés. Exemple : les solides non polaire donc hydrophobe tel que les charbons adsorbent bien les composés dissout dans l'eau, tandis que les solides polaire (donc Hydrophile) tel que l'alumine, ils adsorbent bien les composés dissout dans les solvants organiques. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent Avoir des intérêts pratiques. [11]

### III.2. Définition d'adsorbant

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m<sup>2</sup>/g et jusqu'à ou plus de 1000 m<sup>2</sup>/g) donc ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur porosité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne d'adsorbant, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière.[3]

### III.3. Choix de l'adsorbant

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes :

- ❖ Une haute capacité d'adsorption ;
- ❖ Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations ;
- ❖ Une sélectivité élevée ;
- ❖ Une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- ❖ Une grande inertie chimique ;
- ❖ Un prix peu élevé. [11]

### III.4. Sciure de bois

La sciure de bois désigne l'ensemble des résidus et des copeaux produits par le Sciage de bois. Sa structure est cellulaire et poreuse, il existe une grande biodiversité dans les

différentes espèces d'arbre, mais la principale distinction se fait entre résineux ou conifères à bois tendre (gymnospermes) et feuillus à bois dur (angiospermes).

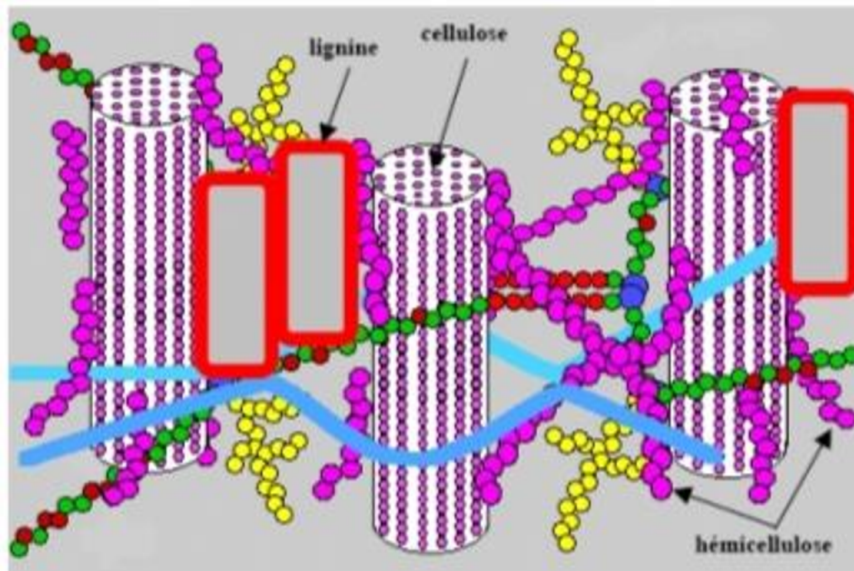
La constitution chimique du bois est complexe présentant une grande hétérogénéité. Trois types de polymères (cellulose, hémicelluloses et lignine) forment les principaux composés du bois et y sont présents à environ 95% en masse. En plus, on trouve une petite quantité de composés de faible masse moléculaire représentant environ 5% en masse. Ils sont désignés en tant qu'extractibles du bois grâce à des solvants plus ou moins neutres. Les quantités relatives de ces composés varient fortement en fonction de l'essence de bois (espèce d'arbre) étudiée, de son âge, de la saison de récolte, des conditions de récolte. [12]

**Tableau III.1:** Répartition moyenne des composés chimiques dans les bois feuillus et résineux. [12]

<b>Composition massique (%)</b>		
	Résineux	Feuillus
<b>Cellulose</b>	40 à 45	38 à 50
<b>Hémicellulose</b>	7 à 15	19 à 26
<b>Lignine</b>	26 à 34	23 à 30
<b>Extractibles</b>	3 à 5	4 à 6
<b>Cendres</b>	< 1	< 1

### III.5. Composition chimique du bois

Le bois, matière organique, est composé de trois polymères principaux, la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. Ces constituants se trouvent étroitement emmêlés dans les parois cellulaires. La figure III.1, représente les interactions entre les différents constituants Chimiques dans une fibre du bois.



**Figure III.1:** Représentation schématique d'une fibre de bois. [11]

La cellulose est concentrée à l'intérieur de la fibre tandis que la lignine et les hémicelluloses constituent les parois extérieures. La jonction inter-fibre est assurée principalement par la lignine.

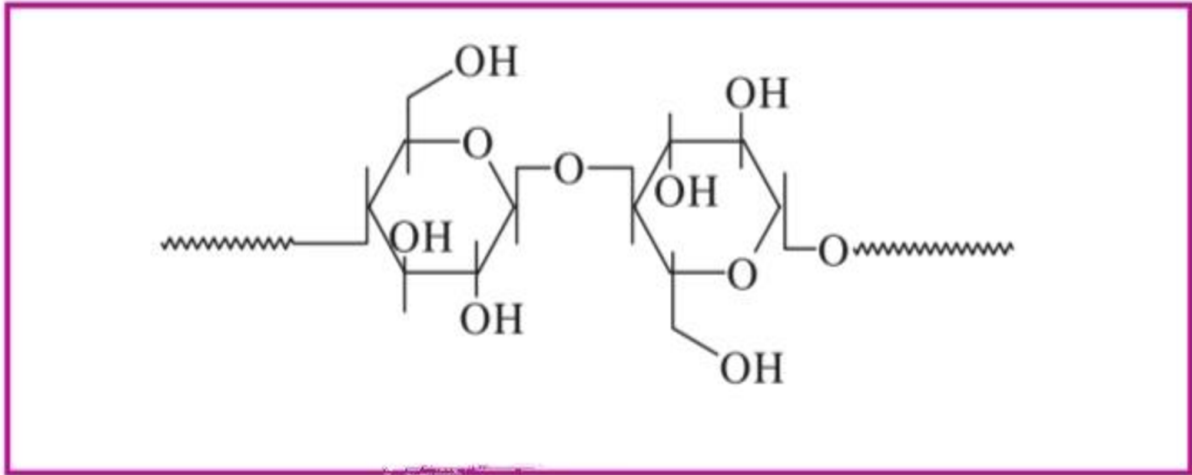
L'analyse chimique permet de différencier le bois de résineux, qui est plus riche en lignine, du bois de feuillus, possédant plus de carbohydrates et de composés extractibles. En moyenne, la proportion des macromolécules contenues dans la paroi cellulaire représente 95 % du matériau bois ; 40 à 50% pour la cellulose, 15 à 30 % pour la lignine et 10 à 30 % pour les hémicelluloses. [11]

### III.5.1. Cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur terre puisque elle est présente en proportions majoritaires quasiment dans toutes les espèces végétales. Elle a toujours été largement exploitée surtout dans la fabrication du papier et du coton. La Cellulose est un homopolysaccharide (ou polymère glucidique).

La molécule de cellulose est complètement linéaire (contrairement à l'amylose qui a une structure en double hélice et forme des liaisons hydrogène intra et inter moléculaires. Les «paquets» de molécules de cellulose sont agrégés entre eux pour former des microfibrilles dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées (zones Cristallines) et d'autres

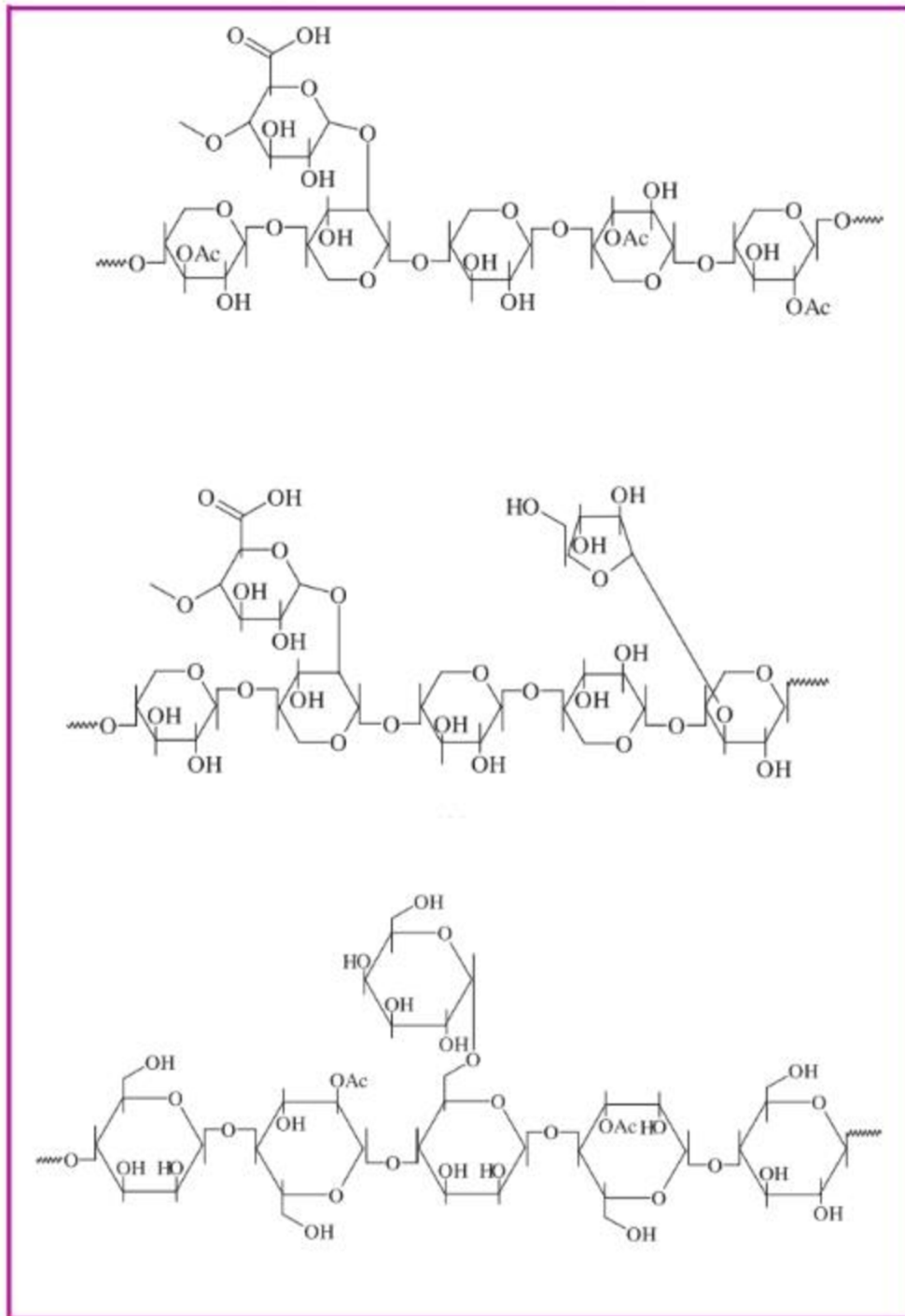
moins (zones amorphes). La conséquence immédiate de ces deux dernières caractéristiques structurales est que la cellulose est insoluble à la fois dans les solvants organiques classiques et dans l'eau. [13]



**Figure III.2:** La cellulose. [12]

### III.5.2. Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont intimement liées à la cellulose. Les hémicelluloses sont des polyoses (polysaccharidiques), dont les unités sont des pentoses, hexoses, acides Hexauroniques et désoxyoses. Ils sont caractérisés par des masses moléculaires plus faibles que celle de la cellulose et par des structures moins régulières à la fois par la présence de différentes unités dans leurs chaînes. Elles diffèrent de la cellulose par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes et par des ramifications sur la chaîne principale (figure III.3). En général, les hémicelluloses ont une structure amorphe, leur teneur et leur Composition varient en fonction des essences. On distingue différents types D'hémicelluloses : les xylanes, les mannanes, les glucanes, les galactanes et les pectines. [13]

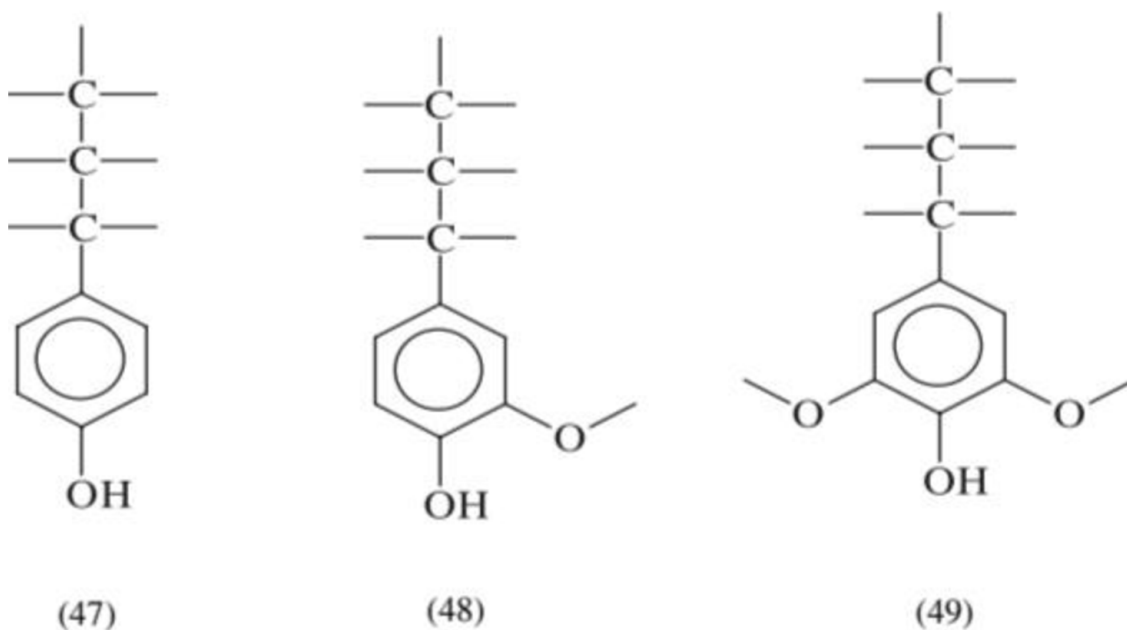


**Figure III.3 : Les hémicelluloses [12]**

### III.5.3. Lignine

Après la cellulose, la lignine est la deuxième structure macromoléculaire présente dans les végétaux. Il s'agit d'un polymère réticulé in situ ayant une structure très complexe qui varie en plus en fonction de l'espèce végétale, de l'âge du végétal, des conditions climatiques environnantes, etc. Néanmoins, on peut dégager trois structures représentatives : des plantes

annuelles (47), des bois résineux (48) et des bois feuillus (49) (figure III.4). Dans ces motifs « monomères », on trouve une structure de base commune, connue sous le terme de phénolpropane ou C9 et une partie variable associée à la présence de substituant méthoxy en position 3, 4 et/ou 5 du noyau aromatique. L'autre caractéristique commune à toute lignine est la présence de fonctions OH aliphatiques, mais là-aussi, leur fréquence varie considérablement selon l'origine du polymère.



**Figure III.4 :** Structures représentatives de la lignine. [11]

La structure 50 représente un exemple générique de macromolécule de lignine illustrant les différents modes d'enchaînement des motifs monomères (figure III.5).

Il est important de souligner que dans le végétal, la lignine est liée aux polysaccharides par des connexions covalentes qui, bien que sporadiques, améliorent le caractère adhésif de l'interface entre cette matrice et les fibres cellulosiques. Cette comptabilisation est assurée par les hémicelluloses. L'utilisation des lignines comme charges ou comme macromonomères est traitée dans le chapitre sur les Produits lignocellulosiques. [12]

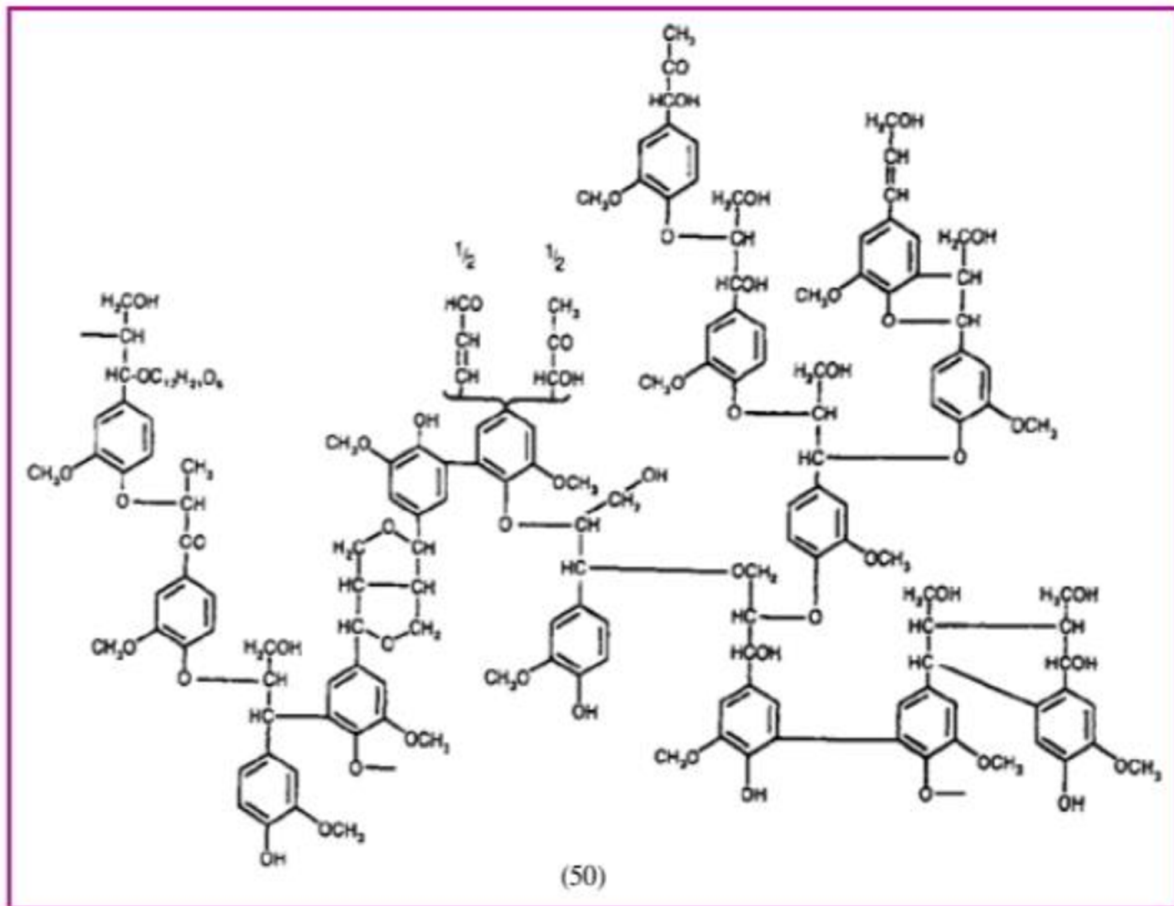


Figure III.5 : La lignine. [12]

### III.6. Les farines de bois

Il s'agit d'une forme particulière de bois obtenue par séchage et broyage de sciure. Toute une gamme de tailles de particules est disponible. Les farines de bois disponibles sur le marché sont classées par gammes de grain, i.e. 50-150  $\mu$ , 100-200  $\mu$ , 250-450  $\mu$ , 450-700  $\mu$ . La teneur en humidité n'excède pas 8 %.[11]

### III.7. Les copeaux de bois

Issus des scieries et des menuiseries, ce type de matériau possède des formes et Facteurs de formes très divers. Les copeaux et les particules consistent en des fragments de Fibres et des fibres de bois liés ensemble par la lignine. D'une manière générale, les Copeaux ont entre 25 et 40 mm de longueur, 10 à 100 mm de largeur et 5 à 15 mm d'épaisseur. Il s'agit donc d'un matériau très hétérogène mélangé avec de la poussière, ce Matériau nécessite une préparation par des broyages successifs à sec et un tamisage. [11]

### **III.8. Adsorption sur la sciure de bois**

La sciure de bois a fait l'objet de nombreux travaux dont le but a été de l'utiliser comme solide adsorbant pour la fixation de divers espèces chimiques (ou polluants) soit sous sa forme naturelle séchée à l'air ambiant, soit lavée à l'eau et étuvée (100-105°C) Puis tamisée. Il y a aussi le traitement chimique ou l'activation chimique de la Sciure de bois qui permet l'augmentation de sa capacité d'adsorption, à titre d'exemple : la Phosphorylation qui consiste à traiter la sciure de bois par une solution d'acide phosphorique et d'urée. [11]

## **IV.1. Introduction**

Ce chapitre est réalisé au laboratoire de traitement des eaux dans la zone industrielle sonatrach (Raffinerie de Skikda). Nous exposons les produits et les matériels, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, pour étudier la capacité d'adsorption de colorant bleu de méthylène sur la sciure de bois. L'étude est portée sur la caractérisation de la sciure de bois et sur l'influence de quelques paramètres à savoir (temps d'équilibre, la masse de l'adsorbant, concentration initial) sur l'adsorption de BM sur la sciure de bois.

Les résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption sont modélisés par trois modèles cinétiques : le modèle de pseudo-premier-ordre, modèle de pseudo-deuxième-ordre et modèle de la diffusion intra-particulaire.

Les équilibres des isothermes d'adsorption sont modélisés par ceux de Langmuir et de Freundlich.

## **IV.2. Matériels et appareillage**

### **IV.2.1. Matériels utilisés**

- Fiole jaugée ;
- Bécher ;
- Eprouvette graduée ;
- Agitateur ;
- Balance analytique ;
- Spatule ;
- Pissette ;
- Verre de montre ;
- Entonnoir.

### **IV.2.2. Appareillage**

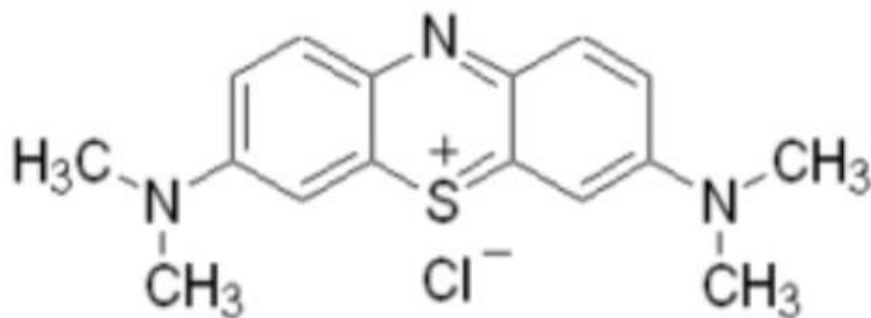
- Spectrophotomètre UV-visible
- Agitateur magnétique chauffant

### **IV.2.3. Les produits utilisés**

- L'eau distillée
- Bleu de méthylène
- Sciure de bois

## **IV.3. L'adsorbat (bleu méthylène)**

L'adsorbats étudiés est le bleu de méthylène (BM) qui est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications, ça structure chimique et ses caractéristiques sont représentée sur la figure IV.1 et dans le tableau IV.1 respectivement :



**Figure IV.1:** Structure chimiques bleu de méthylène. [2]

**Tableau IV.1:** Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène. [2]

Nom usuel	Bleu de méthylène
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Cl N <sub>3</sub> S
Masse moléculaire	319 ,86 g/mol
Solubilité dans l'eau	Elevée
$\lambda_{\max}$ (nm)	664
Pka	3,8

### IV.3. Les effets de certain paramètre sur l'adsorption du BM

#### IV.3.1. Le temps d'équilibre

Pour définir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur sciure de bois nous mettons 9 béchers de 100 ml, chaque bécher contient une masse de sciure de bois et solution du bleu de méthylène de concentration 10 mg /l, sous une agitation magnétique avec différentes temps (10 min, 20 min,30 min,40 min,50 min,60 min,70 min, 80 min et 90 min), ont mesuré l'absorbance de la solution par spectrophotomètre uv visible à  $\lambda_{\max}$ = 665nm.

La quantité du BM est calculée par la relation suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (IV.1)$$

Où:

$q_e$ : la quantité adsorbée de colorants (mg/l) au temps t

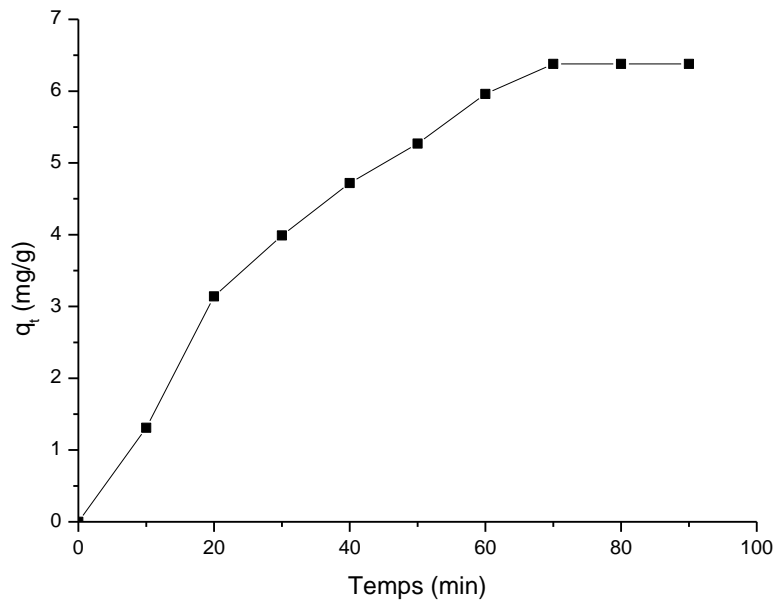
$C_0$  : la concentration initiale en colorant (mg/l).

$C_t$  : la concentration en colorant au cours du temps (mg/l).

$V$  : volume de la solution utilisée (l).

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

L'évolution de quantité adsorbée du bleu méthylène sur la sciure de bois est représentée sur la figure ci-dessous:



**Figure IV.2:** Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée du BM sur la sciure de bois.

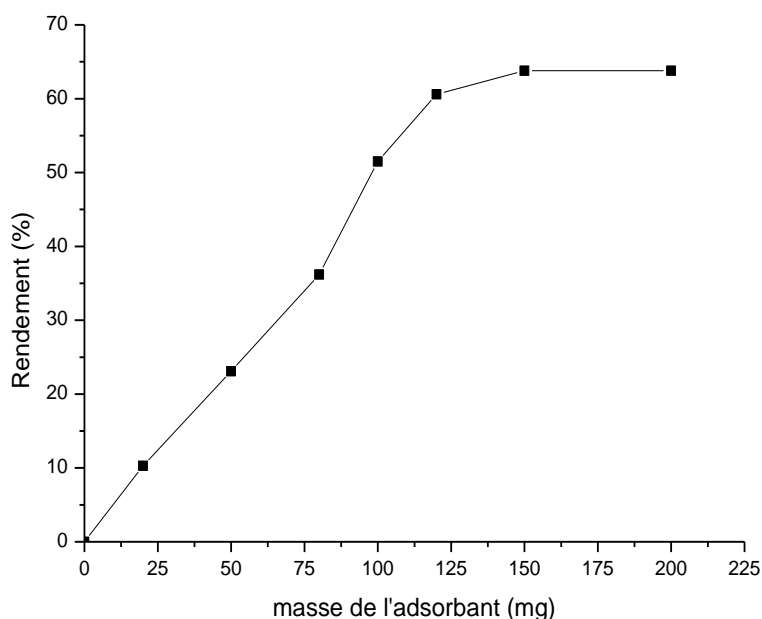
Les résultats obtenus représentent la courbe d'évolution de la quantité d'adsorption du BM sur la sciure de bois en fonction du temps d'agitation.

A travers les résultats obtenus, nous remarquons que la quantité adsorbée du BM augmente avec le temps de contact jusqu'à l'obtention d'un palier; celui-ci indique que l'équilibre est atteint. L'équilibre est atteint pour le bleu méthylène sur la sciure de bois au bout de 70 min.

#### IV.3.2. L'effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de masse de l'adsorbant a été étudié à une concentration initiale (10 mg/l) de solution de bleu méthylène dans béccher 100 ml. Nous avons introduit des masses croissantes de la sciure de bois (20 mg ; 50 mg ; 80 mg ; 100 mg ; 120 mg ; 150 mg et 200 mg). Le mélange ainsi obtenu a été ensuite agité pendant 70 min.

Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous:



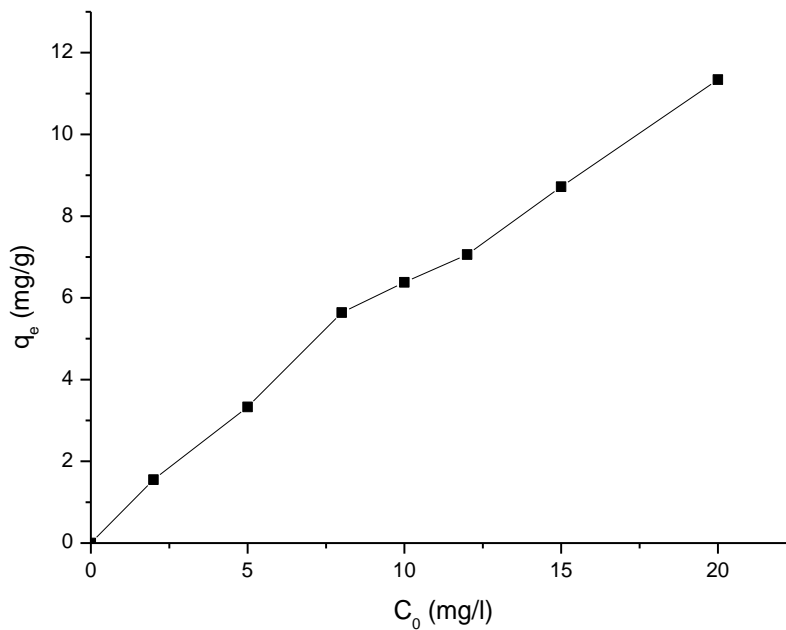
**Figure IV.3:** Influence de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption de BM.

La figure IV.3 représente l'évolution du rendement d'adsorption de bleu méthylène en fonction de différentes quantités de l'adsorbant. Cette figure montre que le pourcentage d'élimination du bleu méthylène augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à un maximum d'efficacité à partir de 150 mg pour la sciure de bois.

#### **IV.3.3. L'effet de la concentration de l'adsorbant (BM)**

Nous étudions l'effet de la concentration de l'adsorbant sur l'adsorption.

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption nous avons suivi les étapes suivantes: nous préparons une série de béchers contenant 100 ml de la solution de concentration connue respectivement de 2 mg/l, 5 mg/l, 8 mg/l, 10 mg/l, 12 mg/l, 15 mg/l et 20 mg/l, ont été mélangés et agités avec une masse de la sciure de bois. L'ensemble est agité pendant le temps d'équilibre déterminé précédemment. Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous:



**Figure IV.4:** Influence de la concentration initiale sur la quantité d'adsorption de bleu méthylène.

La figure IV.4 représente l'évolution de la quantité adsorbée de bleu méthylène en fonction de concentration initiale; on remarque que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de bleu méthylène. Donc on peut conclure que la performance d'adsorption dépend des sites vacants sur la surface de la sciure de bois.

#### IV.4. Modélisation des résultats de l'adsorption

##### IV.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les résultats ont été analysés utilisant les modèles du pseudo-premier, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. Les constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo-premier, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire sont déterminées graphiquement.

Nous avons calculé les constantes de vitesses pour les trois modèles à partir des droites obtenues.

##### IV.4.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Le modèle pseudo-premier-ordre est donné par l'expression:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (\text{IV.2})$$

Où :

$k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

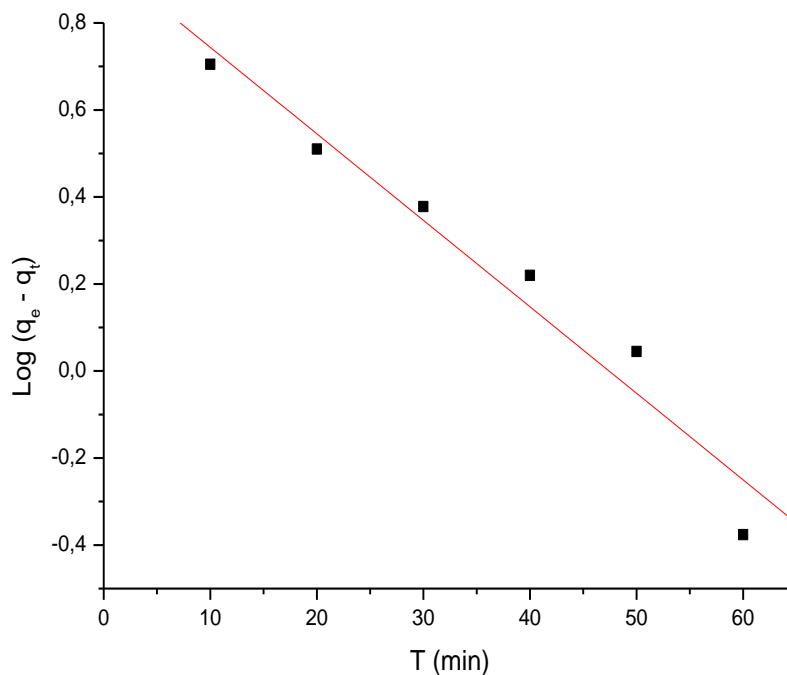
$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$ ;

$q_e$ : la capacité d'adsorption à l'équilibre;

L'intégration de l'équation IV.3 donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad (\text{IV.3})$$

Nous avons donnés sur la figure suivante la modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu méthylène par le modèle de pseudo-premier-ordre:



**Figure IV.5:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la sciure de bois pour le modèle pseudo-premier-ordre.

#### IV.4.1.2 Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre

Le modèle de pseudo-deuxième-ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté solide du matériau.

Ce modèle est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV.4})$$

Où :

$k_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

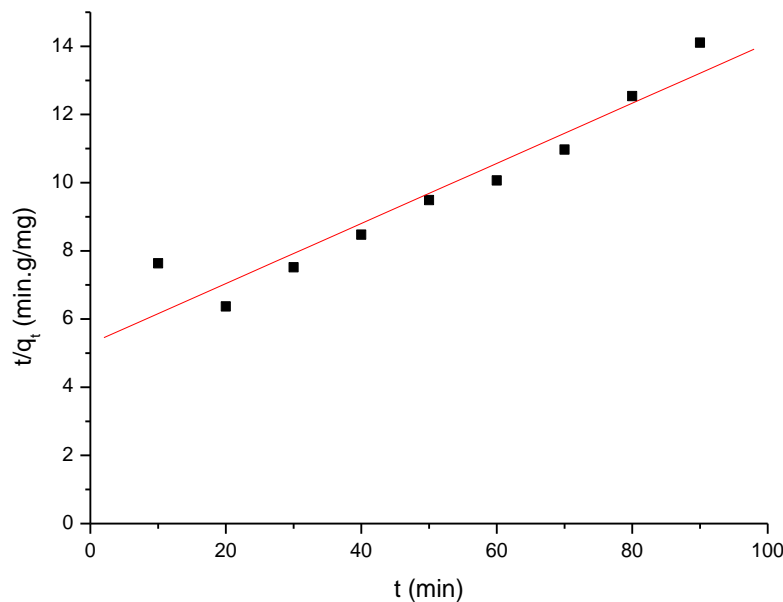
$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation IV.4 donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (\text{IV.5})$$

Nous avons donné sur la figure suivante la modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu méthylène par le modèle de pseudo-deuxième-ordre:



**Figure IV.6:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la sciure de bois pour le modèle pseudo-deuxième-ordre.

#### IV.4.1.3. Diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est proposé par Weber et Morris. Les molécules de bleu méthylène sont probablement transportées dans les particules des adsorbants par un processus de diffusion intra-particulaire à cause de la porosité des adsorbats. Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux :

- Transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe),
- Pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intra-particule, dans les pores).
- Adsorption de la molécule sur la surface interne de port.

Il est représenté par l'équation suivant:

$$q_e = K_{int} \times t^{1/2} + C \quad (IV.6)$$

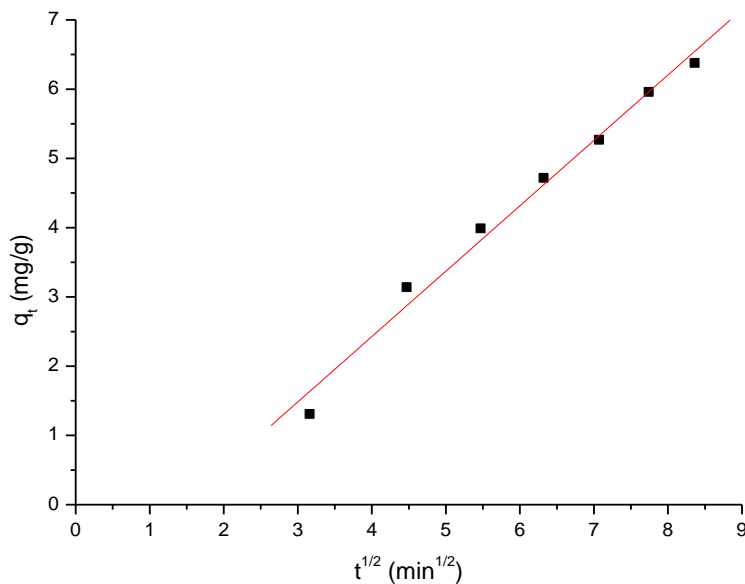
Où:

$q_t$  : La quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g),

$C$  : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de  $c$  donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important.

$K_{int}$  : la constante de diffusion intra-particule ( $mg/gmin^{1/2}$ )

Nous avons donné sur la figure suivante la modélisation de la cinétique d'adsorption de bleu méthylène par le modèle de diffusion intra-particulaire:



**Figure IV.7:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la sciure de bois pour le modèle diffusion intra-particulaire.

Les paramètres de l'équation de pseudo-premier-ordre, de deuxième ordre et diffusion intra-particulaire obtenus pour l'adsorption du bleu méthylène sur la sciure de bois sont regroupés dans le tableau suivante:

**Tableau IV.2:** Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra-particulaire pour bleu méthylène.

q <sub>e</sub> (mg/g) exp	Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre			Pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre			diffusion intra-particulaire			
	q <sub>e</sub> cal(mg/g)	R	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> cal(mg/g)	R	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	K <sub>int</sub>	C	R	
Sciure de bois	<b>6.38</b>	8.76	0.976	4.57 .10 <sup>-2</sup>	11.34	0.957	1.47 . 10 <sup>-3</sup>	0.944	-1.35	0.993

D'après les résultats illustrés dans le tableau IV.2 nous remarquons la valeur de q<sub>e</sub> calculé par le modèle pseudo premier ordre plus proche par rapport q<sub>e</sub> expérimentale. D'après les valeurs de coefficient de corrélation il s'avère que le modèle du premier ordre est le plus fiable pour l'adsorption du bleu méthylène sur la sciure de bois.

Donc, on peut dire que la cinétique d'adsorption du bleu méthylène par la sciure de bois est du premier ordre.

Pour la diffusion intra-particulaire nous remarquons que le coefficient de corrélation relativement élevés, en général supérieur de 0.99, ce qui indique l'existence d'une diffusion dans les pores. Et nous remarquons aussi la droite obtenue ne passe pas par l'origine, ceci signifie que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus d'adsorption mais n'est pas le seul mécanisme qui contrôle la cinétique d'adsorption. Il paraît que d'autres mécanismes sont impliqués.

#### IV.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans une partie de ce chapitre, nous nous intéresserons aux modèles de Langmuir et Freundlich.

#### IV.4.2.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies:

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini,
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée,
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante:

$$q_e = q_{\max} \times \frac{b \times C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{IV.7})$$

La linéarisation de l'équation (IV.7) donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (\text{IV.8})$$

Avec :

$q_e$ : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$C_e$ : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );

$q_{\max}$ : Capacité d'adsorption à la saturation ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

$K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ );

L'équation de Langmuir est caractérisée par un paramètre d'équilibre appelé, RL défini par :

$$RL = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{IV.9})$$

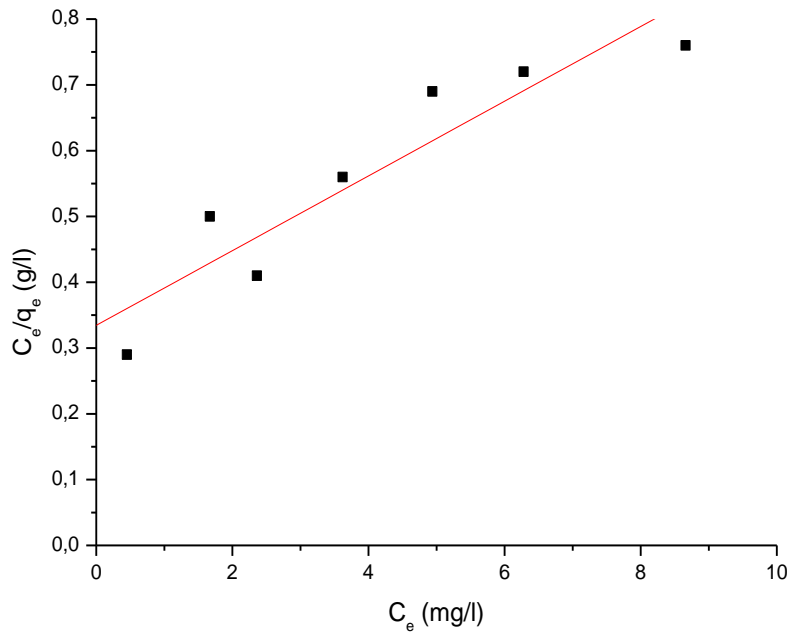
Où:

$C_0$  est la concentration initiale ( $\text{mg/g}$ ) ;

$K_L$  la constante de Langmuir ( $\text{L/mg}$ ) ;

- $RL > 1$  indique que l'adsorption est défavorable.
- $RL = 0$  indique que l'adsorption est irréversible.
- $1 > RL > 0$  indique que l'adsorption est favorable.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :



**Figure IV.8:** L'isotherme d'adsorption de bleu méthylène sur la sciure de bois selon le modèle de Langmuir.

#### IV.4.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Sa formule empirique est:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{IV.10})$$

Avec

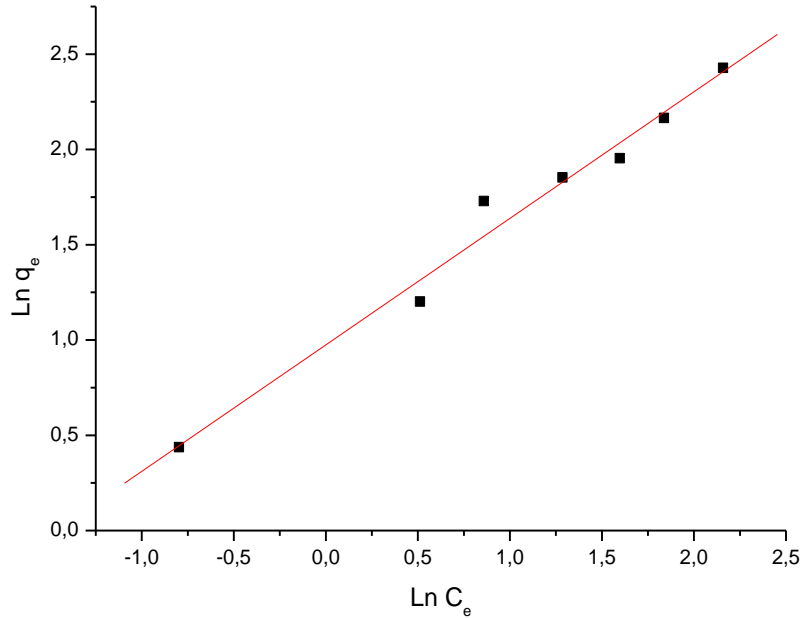
$K_F$  et  $n$  des constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire:

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } k_F + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (\text{IV.11})$$

- Si  $n=1$  adsorption linéaire.
- Si  $n < 1$  adsorption chimique (elle est plus faible).
- Si  $n > 1$  adsorption physique est favorable (l'adsorption est quantitativement plus importante).

La détermination des isothermes d'adsorption de bleu méthylène par le modèle de Freundlich est présentée sur la figure suivante:



**Figure IV.9:** L'isotherme d'adsorption de bleu méthylène sur la sciure de bois selon le modèle de Freundlich.

Les paramètres de l'équation de Langmuir et Freundlich obtenus pour l'adsorption du bleu méthylène sur la sciure de bois sont regroupés dans le tableau suivant:

**Tableau IV.3:** Résultats des valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich.

	Langmuir				Freundlich		
	$q_m(\text{mg/g})$	$R_L$	$K_L$	R	$n_f$	$K_F$	R
Sciure de bois	17.60	0.22 - 0.74	0.169	0.929	1.50	2.65	0.989

D'après ces résultats, nous remarquons que:

- Les données ont été bien ajustées par le modèle de Freundlich avec  $R=0.989$  pour l'adsorption de bleu méthylène sur la sciure de bois. Donc, on

dire que le modèle de Freundlich présente un coefficient de corrélation R meilleur que celui du modèle de Langmuir.

- Les valeurs des facteurs  $R_L$  ont été inférieures à 1 ( $0 < R_L < 1$ ), donc l'adsorption du bleu méthylène sur la sciure de bois est favorable selon le modèle de Langmuir.
- La valeur de  $n$  est supérieure à 1 ( $n > 1$ ), donc l'adsorption est favorable selon le modèle de Freundlich.

## Conclusion générale

L'objectif de cette étude consiste à l'utilisation la sciure de bois dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile (élimination des colorants azoïque comme bleu de méthylène).

L'étude a inclus plusieurs effets variables sur la sciure de bois et la substance adsorbée qui est le bleu de méthylène, afin de déterminer les meilleurs résultats et les plus idéaux pour l'adsorption complète et pour la purification de l'eau contaminée en colorants.

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

- Les résultats de l'étude du temps de contact pour l'élimination bleu de méthylène sur la sciure de bois ont montré que l'équilibre est atteint au bout de 70 min.
- La masse idéale de la sciure de bois pour une meilleure adsorption est 150 mg.
- On remarque que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de bleu de méthylène.
- La cinétique d'adsorption du bleu méthylène par la sciure de bois est du premier ordre.
- Nous remarquons aussi que le coefficient de corrélation relativement élevés, en général supérieur de 0.99, ce qui indique l'existence d'une diffusion dans les pores.
- Les données ont été bien ajustées par le modèle de Freundlich avec  $R= 0.989$  pour l'adsorption de bleu méthylène sur la sciure de bois. Donc, on dire que le modèle de Freundlich présente un coefficient de corrélation R meilleur que celui du modèle de langmuir.
- Les valeurs des facteurs  $R_L$  ont été inférieurs à 1 ( $0 < R_L < 1$ ), donc l'adsorption du bleu méthylène sur la sciure de bois est favorable selon le modèle de Langmuir.
- La valeur de n est supérieur à 1 ( $n > 1$ ), donc l'adsorption est favorable selon le modèle de Freundlich.

## Références Bibliographiques

- [1] : **Mr H. BELHADJI et O. MOUMNI**, Etude des performances épuratoires d'une station d'épuration des eaux usées de l'industrie textile : cas de STEP de sebdou, Mémoire de master, université Abou Baker Belkaid Tlemcen, 2016.
- [2] : **A. MEDEKHEL**, Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif, Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar –El Oued-, 2018.
- [3] : **I. BENYOUCEF et L.TLIDJANE**, Adsorption d'un colorant textile sur un charbon actif issu des noyaux de datte, Mémoire de master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, 2021.
- [4] : **C. LAOUBI**, Etude de la dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO<sub>2</sub>/ultraviolet), Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi –Oum El Bouaghi-, 2017.
- [5] : **M<sup>elle</sup>. S. CHERFOUF**, Adsorption des colorants textiles sur un charbon actif et zéolithe cas du bleu cibacette, du brun solophenyle et du rouge citylon, Mémoire de master, Université Saad Dahleb de blida, 2012.
- [6] : **A. TALHI**, Elimination d'un colorant industriel par des méthodes physico-chimiques cas du noire acide 210, Université des Frère Mentouri –constantine-, 2021.
- [7] : **N. BOUANIMBA**, Etude comparative de la dégradation photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>, These de doctorat, Université constantine 1, 2014.
- [8] : **R. HOURI, M. KEBAILI, S. MOUDAD**, Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants, Mémoire de master, Université Kasdi-Merbah Ouargla, 2020.
- [9] : **S.GUESMIA**, L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Mémoire de master, Université Mohamed Khider- Biskra, 2015.
- [10] : **D. GHEDABNA**, Elimination des colorants bleu de méthylène et jaune d'alizarine des eaux par adsorption sur un biomatériau, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum El Bouaghi), 2016.
- [11] : **S. ARAR**, Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum El Bouaghi), 2016.
- [12] : **GANDINI.A et MN. BELGACEM**, La chimie des substances renouvelables, L'Acuité chimique, 2002.
- [13] : **A. SEMARI, TOURECH Amina**, Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur différents matériaux en milieu aqueux, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum El Bouaghi), 2015.

## *Références Bibliographiques*

- [14]: **S. HEMSAS**, Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisent. Etude dynamique, Mémoire de magister, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2009.
- [15]**Marie-Danielle, Jeanne, Thérèse** : Le chien, Bioindicateur d'exposition à des contaminants minéraux et organiques d'origine environnementale. ALFORAT, 2009
- [16]- **R.Papin**, technique de l'ingénieur, « l'adsorption J2730, J2731 ».
- [17] **C.E. Chitour**. Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide vol 2, édition O.P.U, Alger, (1992).
- [18] **N.Gherbi (2008)**, 'Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels', Mémoire de doctorat, Université de Constantine.
- [19] **N. Sedira**. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister (2013), p. 30.
- [20]**A. MEKARZIA**. (2000) "Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux ". Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique.
- [21] **M.H. Rachidi**, (1994). Etude de l'adsorption de l'Octa éthyle porphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA.
- [22] **OUSLIMANI N** (2012). Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites. Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, option chimie de la matière et de l'environnement, université de BOUMERDES, pp : 24-25.
- [23]**N. Sedira**. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister (2013), p. 30.
- [24] **H. Montacer**. Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau. These de doctorat d'état (1999).
- [25] **N. J. Senesi**. The science of the total environnement, (1992), pp 63-76,123-124.

## *Références Bibliographiques*

- [26] **T. BENMAKHOULF ; M. BOUCHE**, « Elimination d'un colorant textile basique (Rouge azucryl) par des rejets de Phosphates de Djebel-Onk (Tébessa, Algérie) », Mémoire de Master, Université A. MIRA – Bejaia, Algérie, 2015.
- [27] **H. SAADI, R. NASRI**, « Etude Physicochimique de l'adsorption du plomb et du chrome sur la sciure de bois activée », Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, Algérie, 2006.
- [28] **S. ZEGGAI ; L. KHERCHOUCHE**, « Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif », Mémoire de Master, Université Djilali Bounaama Khemis Miliana, Algérie, 2018.
- [29] **C.H. GILES, T.H. MACEWAN, S.N. NAKHWA, et al.** 786. 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), 1960, p. 3973-3993.
- [30] **R. Desjardins**. Le traitement des eaux. 2<sup>ème</sup> édition revue et améliorée, édition de l'Ecole polytechnique de Montréal (1990).
- [31]- **F. Rodriguez-Reinoso**. Carbon, 36, (1998), pp 159.
- [32] : **M.L. SEKRIFA**, Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2012/2013, page 3, 4, 6, 23, 30
- [33] : **I. BOUAZIZ KARIME**, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2014, Page 35
- [34] : **C.H. Giles, D. Smith, J.** Colloid Interf. Sci . 47 (1974) 755\_765
- [35] **M. Djebbar**. Argile de Maghnia, purification et adsorption de polluants, Thèse de doctorat, Université d'Oran, Algérie, (2014).
- [36] **E. Koller**. Aide-mémoire de génie chimique, 4<sup>ème</sup> édition, Dunod, (2013).
- [37] **D. Guignard**. L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique: à travers les problèmes de concours, Ellipses, (1992).

## *Références Bibliographiques*

- [38] **H. Aksas**. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, (2013).
- [39] **Ho YS, G. McKay**. Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *Ads Sci Technol*, 16, (1998), pp 943-55.
- [40] **A. Djemah, L. Ouadi Merabet**. Valorisation des déchets des épluchures de pomme de terre pour l'élimination de bleu de méthylène, Université Bouira, (2016).
- [41] **F. SAKER, A. SENNAOUI, M. ELOUARDI**, et al. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). *Journal of materials and Environmental Science*, 2015, vol. 6, no 2, p. 397-406.
- [42] **S. NAIDJI**, Traitement d'une eau polluée par adsorption. Thèse de doctorat. 2020. Université de M'sila.
- [43] **NOUR, Aicha**. Utilisation des résidus végétaux secs (noyaux de Rhamnus d'une zone de Hodna. M'sila. (Algérie) dans le domaine préservation environnemental. Thèse de doctorat. 2017. Université Mohamed Boudiaf, M'sila.
- [44] **Y. MIYAH, M. IDRISSE, et F. ZERROUQ**, Etude et Modélisation de la Cinétique d'Adsorption du Bleu de Méthylène sur les Adsorbants Argileux (Pyrophyllite, Calcite) [Study and Modeling of the Kinetics Methylene blue Adsorption on the Clay Adsorbents (Pyrophyllite, Calcite)]. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2015, vol. 6, p. 699-712.