

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 20 Août 1955- SKIKDA



Faculté de sciences
Département de chimie
Mémoire de fin d'étude
En vue de l'obtention du diplôme

Master

Filière : chimie /Spécialité : chimie des matériaux

Présenté par :

HAMDOUCHE Amina

LATIOUI Hassiba

Thème

Étude comparative de l'élimination de colorant textile par des adsorbants : naturel et activé

Soutenu le : 07/07/2022

Devant le jury :

Pr. Chahrazed BENHAMIDECHÉ Université 2 août 1955, Skikda

Pr. Chahrazed DJILANI Université 2 août 1955, Skikda

Dr. Hosna BOUHALI Université 2 août 1955, Skikda

Présidente

Rapportrice

Examinatrice

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

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

*Mon support dans ma vie, celui qui s'est sacrifié pour me voir réussir et
m'a dirigé vers la gloire, mon père Zidene.*

*Mes dédicaces s'adressent également à mes chères sœurs, Hania ;
Soumia, Hanane, Nassima et leurs enfants, Soudjoud, Tesnime, Takwa,
Djamel Elddin, Alaa Elrahmen, Tamime, Aridj, Meziane, et Haytem.*

Mes chers frères Fares et sa femme Asma, et Nasr Eddine.

A Mes amis Hassiba, Randa, sahar.

A toute ma famille Hamdouche & Bourças.

A toute mes collègues de promotion M2 chimie des matériaux

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



Amina

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*À mes très chères parent **Rachida** et **Tabbouche***

Pour tout l'amour dont vous m'avez entouré, pour tout ce que avez fait pour moi, je ferai de mon mieux pour rester un sujet de fierté à vos yeux avec l'espoir de ne jamais vous décevoir. Que ce modeste travail, soit l'exaucement de vos vœux tant formulés et de vos prières quotidiennes

*À mes sœurs **Fatiha** et **Naima** et leurs enfants **salsabil**, **zakaria**, **younes**, **Amine** et **eyade**.*

*À Mes frères **Mohamed lamine**, **Hocine** et **Kair alddin***

*A mes amis **Amina** et **Randa***

A toute mes collègues

*A toute ma famille **Latioui** et **Abdlli***

A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse



Hassiba

Remerciements

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

*Un remerciement exceptionnel à notre encadreur **Pr. DJILANI Chahrazed** 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 **Pr. BENHAMIDECHE** et **Dr. BOUHALI** pour avoir accepté de juger et évaluer ce travail.*

*Nous tenons également à remercier **M^{elle} ABDNOURI Noura** Ingénieur de laboratoire -Hall de technologie Université de 20 Août 1955 Skikda pour leur aide et leur disponibilité*

Enfin Nous adressons nos sincères remerciements à tous nos enseignants du département de Chimie

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude Bibliographique

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.7

Tableau I.2 : Les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.....12

Tableau I.3 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....17

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du cristal violet.....38

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo premier ordre et celle déterminées expérimentalement pour les la biomasse brute et les biocomposites.....51

Tableau III.2 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo second ordre et celle déterminées expérimentalement pour les la biomasse brute et les biocomposites.....52

Tableau III.3 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Cristal Violet.....54

Liste des figures

Chapitre I : Etude Bibliographique

Figure I.1b : formule chimique de Fuchsine	6
Figure I.1a : formule chimique de mauvéine.....	6
Figure I.2 : Les sources des colorants naturelles.....	8
Figure I.3 : Structure de colorant azoïque.....	9
Figure I.4 : Formule chimique de l'antraquinone.....	9
Figure I.5 : Formule chimique d'indigoïde.....	10
Figure I.6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.....	10
Figure I.7 : Exemple de colorant phtalocyanines.....	11
Figure I.8 : Exemple de colorant nitré.....	11
Figure I.9 : Les types d'adsorption.....	19
Figure I.10 : Schéma général de fabrication des charbons actifs.....	26
Figure I.11 : a/ Une feuille de graphène, b/ Représentation schématique des microstructures du charbon actif.....	27
Figure I.12 : Structure cristalline : (a) graphite ; (b) charbon actif.....	28

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II.1 : Les différentes procédures de traitement appliquées au biomatériau.....	36
Figure II.2 : Structure du cristal violet.....	37
Figure II.3 : Les paramètres influençant l'élimination du cristal violet sur le biomatériau et les biocomposites préparés.....	39

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1 : Image 3D par microscope optique avant et après adsorption (a-b) biomatériau, (c-d) biocomposite 1, (e-f) biocomposite 2 et (g-h) biocomposite3.....	44
Figure III.2 : Les Spectres de Diffraction de Rayon X.....	45
Figure III.3 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du cristal violet sur le biomatériau et les biocomposites (5 mg/L, 10 mg/L et 20 mg/L).....	46
Figure III.4 : Effet de pH de la solution (m= 0.050 g, CCV =10 mg/L, T=25°C, Vagitation= 250 tr/min, V = 50 ml).....	48
Figure III.5 : Effet de la masse des matériaux préparés sur le rendement d'élimination du cristal violet (CCV =10 mg/L, T=25°C, pH naturel, Vagitation = 250 tr/min, V = 50 ml).....	49
Figure III.6 : Variation de la température du colorant sur les matériaux préparés.....	49

Figure III.7 : Effet de la concentration initiale de la solution sur le rendement d'élimination.....50

Figure III.8 : Cinétique d'adsorption du CV sur les adsorbants préparés (pH naturel, T=25 °C, CCV=10 mg/L, madsorbant=0.050 g, Vagitation=250 tr/min).....53

Table des matières

Table des matières

<i>Liste des tableaux</i>	<i>i</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>ii</i>
<i>Introduction générale</i>	1
Références bibliographiques.....	3
<i>Chapitre I : Etude Bibliographique</i>	
I.1.La pollution des eaux.....	4
I.2.Les trois sources de pollution.....	4
I.2.1. Sources industrielles.....	4
I.2.2. Sources agricoles.....	4
I.2.3. Les eaux usées urbaines (domestique)	4
I.3.Principaux polluants de l'eau.....	4
I.3.1. Les polluants chimiques.....	4
I.3.2. Les polluants physiques.....	5
I.3.3. Les polluants biologique.....	5
II.1. Généralités sur les colorants.....	5
II.2. Historique.....	5
II.3. Définition d'un colorant	6
II.4. Classification des colorants.....	7
II.4.1. Les colorants naturels.....	8
II.4.2. Les colorants synthétiques.....	8
II.4.2.1. Classification chimique.....	8
a. Les colorants azoïques	9
b. Les colorants anthraquinoniques	9
c. Les colorants indigoides.....	9
d. Les colorants xanthènes.....	10
e. Les phtalocyanines.....	10
f. Les colorants nitrés et nitrosés.....	11
II.4.2.2.Classification tinctoriale.....	11
II.5. Application des Colorants.....	12
II.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	13
II.6.1. Les dangers sur l'environnement	13
II.6.2. Les dangers sur la santé.....	13
III.1. Les techniques de dépollution.....	13

III.1.1. Méthodes physique	14
III.1.1.1. La floculation.....	14
III.1.1.2. Les techniques membranaires.....	14
III.1.1.3. L'adsorption.....	15
III.1.2. Méthodes chimiques.....	15
III.1.3. Traitement biologique.....	15
IV.1. Généralité sur l'adsorption.....	16
IV.2. Les types d'adsorption.....	16
IV.2.1. Adsorption physique.....	16
IV.2.2. Adsorption chimique.....	16
IV.3. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption.....	17
IV.3.1. Les caractéristiques de d'adsorbant.....	17
IV.3.2. Les paramètres physico-chimiques du milieu.....	17
IV.4. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant.....	18
IV.5. Application industrielle de l'adsorption.....	18
IV.6. Classification des isothermes.....	19
IV.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	20
IV.7.1 Le modèle de Langmuir.....	21
IV.7.2. Isotherme de Freundlich.....	22
IV.8. Les modèles cinétiques d'adsorption.....	22
IV.8.1. Modèle cinétique du premier ordre.....	22
IV.8.2. Modèle cinétique du deuxième ordre.....	23
V.1. Généralité e sur le charbon actif.....	23
V.2. Préparation du charbon actif.....	24
V.2.1. La Pyrolyse.....	24
V.2.2. L'activation	24
V.2.2.1. Activation physique.....	24
V.2.2.2. Activation chimique.....	24
V.3. Microstructures du charbon actif.....	26
V.4. Structure du charbon actif	27
V.5. Application des charbons actifs.....	28
V.5.1. Traitements des eaux.....	28
V.5.2. Adsorbant	29
V.5.3. Support catalytique	29
V.5.4. Catalyseur	29

Références bibliographiques	30
Chapitre II : Partie expérimentale	
I. Préparation et caractérisation des matériaux étudiés.....	35
I.1. Préparation de l'adsorbant brut.....	35
I.2. Préparation des adsorbants traités.....	35
I.3. Caractérisation des matériaux préparés.....	36
I.3.1. Le microscope optique.....	36
I.3.2. La diffraction des rayons X (DRX).....	37
II. L'adsorption du colorant cristal violet.....	37
II.1. Les propriétés physico-chimiques du colorant étudié.....	37
II.2. Etalonnage de la solution du cristal violet (CV).....	38
II.3. Cinétique d'adsorption.....	38
II.4. Les paramètres influençant l'élimination du cristal violet.....	40
II.4.1. Effet du pH.....	40
II.4.2. Effet de la masse de l'adsorbant.....	40
II.4.3. Effet de la température.....	40
II.4.4. Effet de la concentration de l'adsorbat.....	41
II.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	41
II.6. Etude thermodynamique.....	41
Chapitre III : Résultats et discussion	
I. Caractérisation et application des matériaux préparés dans l'élimination du colorant.....	43
I.1. Caractérisation par microscopie optique.....	43
I.2. Caractérisation des matériaux préparés par DRX.....	45
II. Etude de l'élimination de colorant cristal violet.....	46
II.1. Cinétique en fonction de la concentration initiale.....	46
II.2. Effet des paramètres opératoires sur l'adsorption du Cristal violet sur les adsorbants.....	47
II.2.1. Effet du pH initial.....	47
II.2.2. Influence de la masse des adsorbants.....	48
II.2.3. Effet de la température.....	49
II.2.4. Effet de la concentration.....	50
III. Validation des modèles cinétiques.....	51
III.1. Modèle de pseudo-premier et deuxième ordre.....	51
IV. Paramètres thermodynamique d'adsorption du cristal violet.....	54
Conclusion générale	55

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est l'une des ressources naturelles les plus précieuses de notre planète, qui représente plus de deux tiers de la surface de la terre, c'est pourquoi sa pollution par les produits chimiques organiques et inorganiques est une grave préoccupation environnementale [1].

L'activité humaine, qu'elle soit industrielle, urbaine ou agricole, produit une quantité de substances polluantes de toute nature qui sont à l'origine de différents types de pollution qui peuvent être permanentes, périodiques ou encore accidentelles ou aiguës. L'eau est dite polluée lorsque son équilibre est modifié de façon durable par l'apport en quantité très importante des substances plus ou moins toxiques d'origine naturelle ou issues d'activités humaines [2].

L'un des importants polluants, ce sont les colorants une fois qu'ils sont dissouts dans l'eau, ils seront parfois ardues à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficilement biodégradables [3,4], donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisance pour notre environnement. Alors il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adapté comme une unité de décoloration [5].

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [4]. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [6]. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles. La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse [7].

Dans ce contexte, notre étude a porté sur l'élimination du colorant : cristal violet par adsorption sur une biomasse brute et modifiée par des sels.

Les objectifs de notre travail s'articulent autour des points suivants :

Introduction générale

- La préparation et la caractérisation des matériaux adsorbants à partir d'un biomatériau d'origine végétale.
- L'étude de l'adsorption du cristal violet sur le biomatériau brut et modifié par des sels.
- Etude comparative entre l'efficacité du biomatériau brut et les biocomposites.

Ce travail est constitué de trois parties principales, une partie théorique, une partie expérimentale et une partie regroupant les résultats et les discussions.

La partie théorique est constituée de toutes les définitions et les notions générales sur la pollution, les colorants, les différentes techniques de dépollution et la méthodologie d'adsorption en citant ainsi les différents types de modèles cinétiques et les modèles d'isothermes d'adsorption.

La partie expérimentale décrit le biomatériau utilisé et la méthodologie expérimentale suivie pour sa préparation, ainsi que la présentation des différents traitements appliqués et les techniques de caractérisation les plus utiles et répandues pour identifier notre biomatériau. La deuxième étape sera consacrée à la mise en place de la méthodologie d'adsorption de colorant choisi sur les adsorbants. Plusieurs facteurs seront examinés pour optimiser les procédés testés.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant cristal violet par le biomatériau et les biocomposites préparés dans le chapitre II. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le pH, la masse de l'adsorbant, la température, et la concentration du milieu par l'adsorption et nous terminons par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] Aluyor, E.O. and Badmus, O.A.M., “COD Removal from Industrial Waste using Activated Carbon prepared from Animal horns”, African J of Biotech, 7, 2008, p 3887-3891.
- [2] Rodier J. L’analyse de l’eau : Eaux naturelles, Eaux résiduaires, Eau de mer. 8^{ème} édition : Dunod, Paris, 2005.
- [3] Capon M., Courilleu, C. V, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et techniques, 1999.
- [4] Rangab hashiyam S., Anu N., Selvaraj N., Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, 2013, p 629–641.
- [5] A. Demirbas A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 16, 2009, pages 1–9.
- [6] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. Flui. Phas. Equil, 317, 2012, p 9-14.
- [7] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. Carbon, 39, 2001, p 1103-1116.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Chapitre I: Etude Bibliographique

I.1.La pollution des eaux

La pollution c'est des changements dans l'environnement et la balance des revenus, ce qui conduit à la dégradation et affecte négativement ses composants et la cause principale est due à l'activité de l'homme mais pas toujours. L'eau est une substance unique, parce qu'elle peut renouveler et nettoyer elle-même naturellement, en permettant à des polluants de se précipiter ou décomposer, ou par la dilution des polluants au point où ils ne sont pas présents dans les concentrations dangereuses. Mais, ce processus naturel prend du temps, et c'est difficile quand des quantités excessives de contaminants dangereux sont ajoutées à l'eau.

La plupart des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la composition varie suivant leur provenance industrielle, agricole ou urbaine [1,2].

I.2.Les trois sources de pollution

I.2.1. Sources industrielles

Elles constituent les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Ces rejets industriels peuvent causer des pollutions organiques (industrie agroalimentaire, papeteries), chimiques (tannerie, usine textiles) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques) [3].

I.2.2. Sources agricoles

Ce type de pollution provient des engrais des pesticides répandus dans les sols. Cette source s'est intensifiée depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé [3].

I.2.3. Les eaux usées urbaines (domestique)

Comprennent les eaux ménagères (eaux de toilette, de lessive, de cuisine) et les eaux vannes (urines et matières fécales). Ces eaux contiennent des matières minérales (chlorures, phosphates, sulfates, etc.), et des matières organiques constituées de composés ternaires, tels que les sucres et les graisses [4].

I.3.Principaux polluants de l'eau

I.3.1. Les polluants chimiques

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eaux, par exemple : les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autre sels, ainsi que des ions métalliques. Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses [5]. Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq

Chapitre I: Etude Bibliographique

catégories : Les substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les produits apparentés, les détergents et les colorants et autre éléments toxiques [6].

I.3.2. Les polluants physiques

Il s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variées dans l'eau ; qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées (plus lourds que l'eau elle-même), les matières flottables (plus légères que l'eau elle-même) et les matières non séparables (de même densité que l'eau) [6].

I.3.3. Les polluants biologiques

Les humains sont les plus importants pollueurs biologiques de la planète : les contaminants fécaux sont parmi les polluants biologiques des sources d'eau potable ; par conséquence l'homme et les animaux domestiques sont souvent contaminés par des microbes pathogènes [7].

II.1. Généralités sur les colorants

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur très important de la chimie moderne. L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de ces colorants qu'ils soient naturels et surtout artificiels [8]. L'industrie de fibres textiles naturelles ou synthétiques ; consomme la grande partie des colorants fabriqués dans le monde ; les colorants synthétiques représentant aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est largement supérieure 700.000 tonnes/an dont le cinquième de cette quantité est rejetée dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection. Ces rejets sont souvent toxiques pour la plupart des organismes vivants [8]. D'autres domaines les utilisent aussi comme dans la coloration du papier, de cuir, des matières plastiques, des vernis, des peintures, des cosmétiques, des fourrures, des produits pharmaceutiques ainsi qu'en photographie (sensibilisateurs) et en biologie (coloration des préparations microscopiques) ainsi que dans les indicateurs colorés [8].

II.2. Historique

La longue histoire des matières colorantes se distingue en deux périodes. Pendant la première, on ne connaît que des colorants naturels. Le premier écrit faisant référence à l'utilisation

Chapitre I: Etude Bibliographique

de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Les colorants furent, pendant très longtemps d'origine végétale, animale et minérale. Ils étaient peu nombreux, une trentaine environ dont les plus importants : l'indigo pour les bleus, la garance, l'orseille, la cochenille, sans oublier la vénérable pourpre antique pour les rouges, violets, bruns, la gaude, le safran, les grains de Perse ou d'Avignon pour les jaunes, le campêche pour les noirs. C'est l'année 1856 qui sépare les deux grandes périodes de l'histoire des colorants, et celle qui vit naître en Grande-Bretagne, le premier colorant de synthèse : la Mauvéine (Figure I.1a). Peu après, ce fut en France, la découverte de la Fuchsine (Figure I.1b). D'autres suivirent dans ces deux pays et en Allemagne, et se multiplièrent au point qu'on les compte aujourd'hui non plus par deux ou trois dizaines comme leurs ancêtres naturels, mais par milliers [9-12].

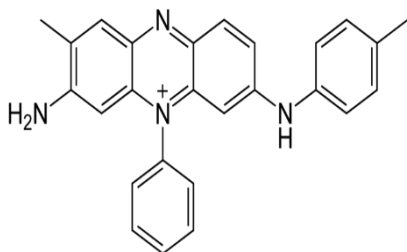


Figure I.1a : formule chimique de mauvéine

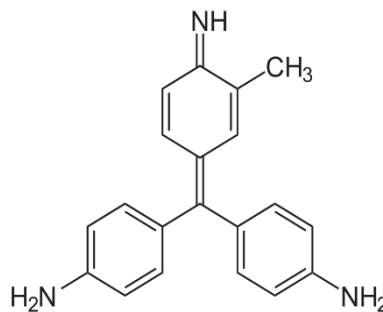


Figure I.1b : formule chimique de Fuchsine

II.3. Définition d'un colorant

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [13].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante

Chapitre I: Etude Bibliographique

étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le Tableau I.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [14].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [15].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

II.4. Classification des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques.

Chapitre I: Etude Bibliographique

II.4.1. Les colorants naturels

La majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes [16].

- Le bleu est obtenu à partir de l'indigo, qui est une plante légumineuse.
- Le rouge est obtenu à partir de la racine de garance.
- Le jaune est obtenu à partir du safran.



L'indigo



la racine de garance



le safran



la cochenille



le kermès

Figure I.2 : Les sources des colorants naturels.

II.4.2. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

II.4.2.1. Classification chimique

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

Chapitre I: Etude Bibliographique

a. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [17].

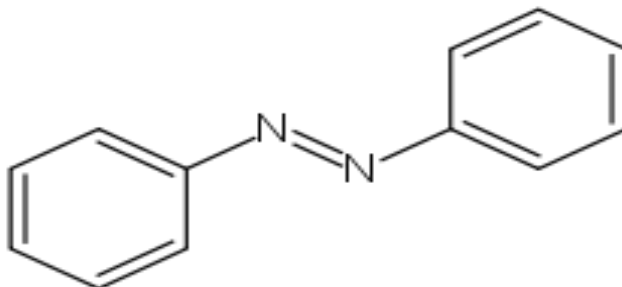


Figure I.3 : Structure de colorant azoïque.

b. Les colorants anthraquinoniques

Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂ [18].

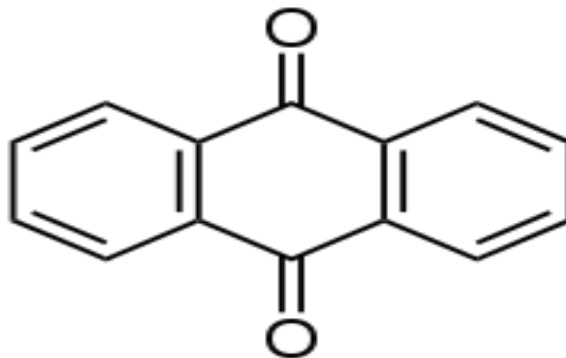


Figure I.4 : Formule chimique de l'antraquinone.

c. Les colorants indigoides

Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo. Les colorants indigoides tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [19].

Chapitre I: Etude Bibliographique

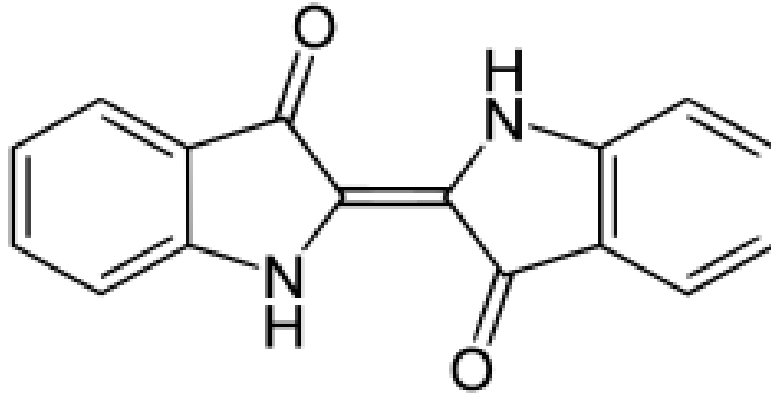


Figure I.5 : Formule chimique d'indigoïde.

d. Les colorants xanthènes

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [20,21].

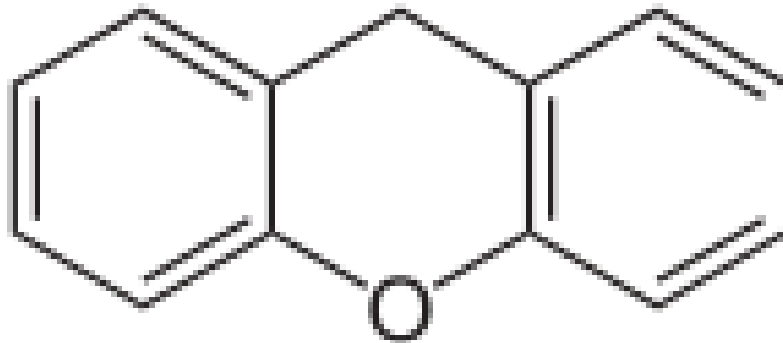


Figure I.6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

e. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). La Figure 7 donne un exemple de colorant phtalocyanine.

Chapitre I: Etude Bibliographique

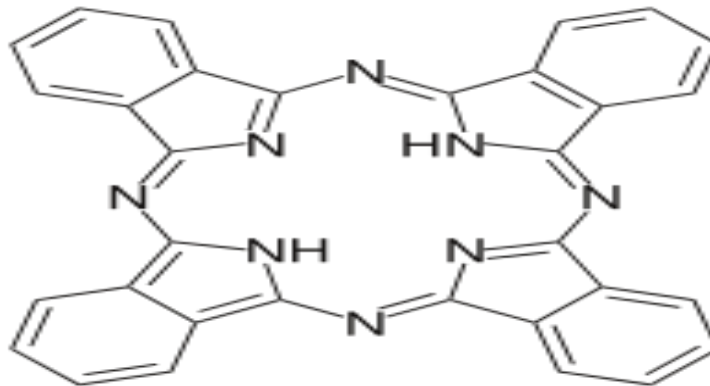


Figure I.7 : Exemple de colorant phtalocyanines.

f. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). La Figure 8 donne un exemple de colorant nitré [22].

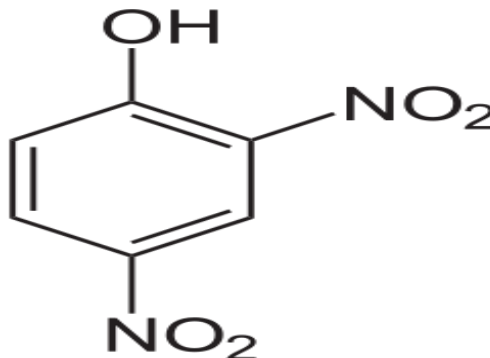


Figure I.8 : Exemple de colorant nitré.

II.4.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Dans le Tableau I.2 on représente les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Chapitre I: Etude Bibliographique

Tableau I.2 : Les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [23].

<i>Classe de colorant</i>	<i>Description</i>
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	Non hydrosoluble
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de Colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
Du Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

II.5. Application des Colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [24] :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

Chapitre I: Etude Bibliographique

II.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

II.6.1. Les dangers sur l'environnement

a/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.

b/Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott 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 [25].

II.6.2. Les dangers sur la santé

Les colorants sont dangereux pour la santé humaine [26], ils peuvent être :

- Mutagènes.
- Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérogènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

III.1. Les techniques de dépollution

La réduction voire l'élimination de ces colorants est nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements des quantités plus ou moins

Chapitre I: Etude Bibliographique

importantes de colorants sont rejetées dans existants et opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, membranaire, de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) [27].

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

III.1.1. Méthodes physique

III.1.1.1. La floculation

La floculation permet de s'attaquer au problème du faible diamètre des colloïdes. Le véritable souci est en fait la masse, qui ne permet pas une sédimentation naturelle et exploitable dans le cadre d'un traitement. La floculation provoque, grâce à l'ajout de flocculant, une agglomération des particules colloïdales et par la suite, cet agglomérat de colloïdes appelé « floc » dispose d'une masse suffisante pour pouvoir se décanter. Le flocculant ajouté est généralement un polymère, qu'il soit organique ou naturel, qui joue le rôle de « colle » entre les colloïdes. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent des résultats plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés [28], de cuve et de soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [29].

Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé et leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais cela demande des investissements supplémentaires

III.1.1.2. Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par permutation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc..... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano-filtration et l'osmose inverse [30, 31].

Chapitre I: Etude Bibliographique

III.1.1.3. L'adsorption

Est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [32,33].

III.1.2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [34]. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [35].

Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. Ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [36,37].

III.1.3. Traitement biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels air, eau, sol. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [38].

Chapitre I: Etude bibliographique

IV.1. Généralité sur l'adsorption

L'adsorption est une méthode simple qui permet de séparer des polluants solubles des effluents. Cette technique de séparation constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés comme par exemple, le domaine environnemental et pharmaceutique.

La séparation par adsorption sur des supports solides est possible grâce à des interactions qui peuvent être parfois spécifiques entre la surface des adsorbants et les molécules adsorbées. De nombreux types de matériaux actifs peuvent être envisagés dans des applications industrielles variées [39].

IV.2. Les types d'adsorption :

Les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant permettent de définir deux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) qui se distinguent par la chaleur d'adsorption, la vitesse, la réversibilité et la spécificité du processus [40,41].

IV.2.1. Adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waal. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [42,43].

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ/mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption physique est complètement réversible.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

IV.2.2. Adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées.

Chapitre I: Etude bibliographique

Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [44]. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [45].

Tableau I.3 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [46].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

IV.3. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux [47] sont :

IV.3.1. Les caractéristiques de d'adsorbant

- Volume poreux et fonctions superficielles ;
- La surface spécifique
- La polarité
- La solubilité Masse moléculaire de l'adsorbat

IV.3.2. Les paramètres physico-chimiques du milieu

- La température
- L'agitation
- Le pH

Chapitre I: Etude bibliographique

IV.4. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un processus, largement répondu pour l'élimination d'un colorant a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes [48].

- ***Diffusion externe*** : Correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.
- ***Diffusion interne*** : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté.
- ***Diffusion de la surface au contact des sites actifs*** : Elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

IV.5. Application industrielle de l'adsorption

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation [49], à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme les colloïdes.
- La rétention des composants à très faible concentrations, comme les impuretés ou les molécules des ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréable, voir une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications industrielles diverses, on cite :

- La décoloration des jus sucrés, des liquides, des gaz et la chromatographie.
- La purification de divers produits pétroliers et de matière grasses animales et végétales.
- Le traitement et la purification des eaux.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.

Chapitre I: Etude bibliographique

- Les récupérations des solvants volatiles et de l'alcool dans le processus de fermentation [50].

IV.6. Classification des isothermes

On distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La Figure 10 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [51] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

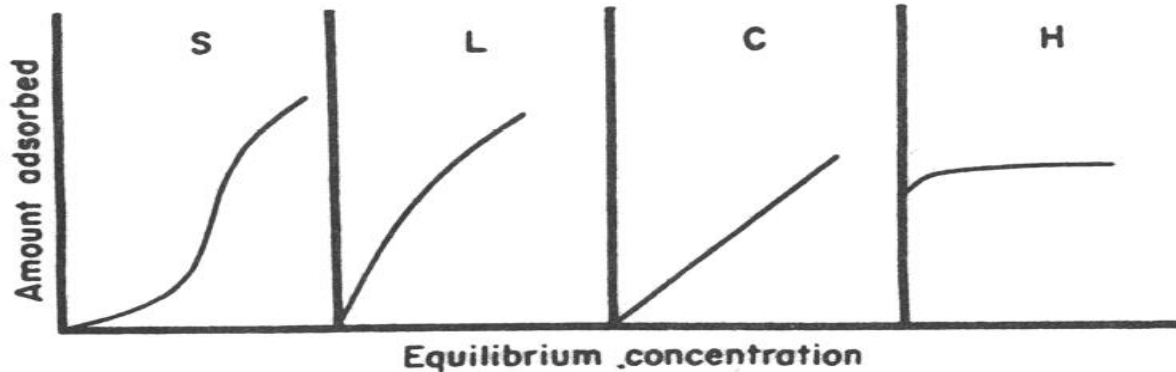


Figure 1.9 : Les types d'adsorption.

Classe L : Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en 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 horizontalement, 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

Chapitre I: Etude bibliographique

soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [52].

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.

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

Classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat 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 [53].

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

IV.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange, constitue le facteur le plus déterminant pour la performance de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent, essentiel de bien connaître les propriétés de l'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption [54]. Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{c_0 - c_t}{m} \times V \quad (1)$$

Chapitre I: Etude bibliographique

Sachant que :

q_e : Capacité d'adsorption du support (mg/g),

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/L) à l'instant $t = 0$,

C_t : Concentration du substrat (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption,

V : Volume de la solution (L),

m : Masse du support (g).

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations du substrat adsorbé par poids d'adsorbant en fonction de la concentration. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [54]. Elles permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [54]. L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène. Plusieurs isothermes, citées par [55] sont établies de façon théorique ou empirique par Freundlich en 1906, Langmuir en 1915, Temkin en 1941, Hill en 1946, De Boer en 1953, Kiselev en 1958. Les plus utilisés sont les deux modèles de Langmuir et de Freundlich.

IV.7.1 Le modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir reste de nos jours, l'un des modèles formellement le plus simple pour décrire la physisorption et la chimisorption. Il s'agit d'une vision dynamique du processus d'adsorption local [56, 57].

A l'équilibre, on retrouve une équation telle que :

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

q_e : La quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g).

q_{max} : La quantité maximale d'adsorption (mg/g).

C_e : La concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

K_L : La constante d'équilibre de l'adsorption.

Chapitre I: Etude bibliographique

IV.7.2. Isotherme de Freundlich

Ce modèle [58] s'adapte généralement à une adsorption de type physique, il se manifeste lorsque les différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption selon la formule suivante :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (3)$$

Avec :

K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich (l'affinité du soluté vers l'adsorbant)

- Lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, les sites deviennent homogènes sans interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque $n > 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente avec de nouveaux sites d'adsorption.
- Et enfin lorsque $n < 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles avec la diminution de la capacité d'adsorption.

La linéarisation est obtenue par la représentation logarithmiques de la formule selon :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

IV.8. Les modèles cinétiques d'adsorption

L'examen des mécanismes d'adsorption des solutés comme la vitesse d'adsorption et la diffusion inter-particulaire, des modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux [59,60].

IV.8.1. Modèle cinétique du premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre (PPO) peut être exprimé par l'équation de Lagergren:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \times t \quad (5)$$

Avec :

K_1 : constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}).

t : temps de contact (min)

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse du adsorbant à l'instant t .

Chapitre I: Etude bibliographique

IV.8.2. Modèle cinétique du deuxième ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme :

$$\frac{dq}{dt} = (K_2 \cdot q_e) + q_t \quad (6)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (7)$$

Avec :

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

K_2 : constante de vitesse apparente du deuxième ordre (g/(mg.min)).

t : temps de contact.

V.1. Généralité e sur le charbon actif

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, les charbons ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme. Parmi ceux-ci, les charbons actifs « carbonés » à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération de solvants volatiles, la fixation de colorants et le traitement des gaz [61,62].

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois, la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de noix de coco, noyaux de fruits, etc.).

Le charbon actif est une forme brute de graphite. Pour le grand public, ce composé est utilisé généralement pour les mines de crayons. Il reste néanmoins différent dans la mesure où la disposition des plaques de graphite est entièrement aléatoire contrairement aux mines de crayons où les plaques de graphite sont parfaitement disposées de manière parallèle. Cette structure imparfaite est de fait très poreuse. Le charbon actif est donc composé de pores de tailles différentes : d'imperfections du domaine du visible jusqu'aux pores aux dimensions moléculaires. Le charbon actif possède la plus grande force d'adsorption physique et le plus important volume d'adsorption de tous les matériaux naturels ou synthétiques connus. La surface du charbon actif peut être supérieure à 1000 m²/g. Cela signifie que la surface développée par 3 g de charbon actif couvre la surface d'un terrain de football [63].

Chapitre I: Etude bibliographique

V.2. Préparation du charbon actif

Le procédé de préparation de charbon actif nécessite en premier lieu une étape de carbonisation de matériau précurseur à des températures élevées en absence d'oxygène suivi par une étape d'activation ; cette étape permet de développer le pouvoir adsorbant du charbon [64].

V.2.1. La Pyrolyse

La pyrolyse ou la carbonisation est un craquage thermique sans produits oxydants. Sous l'action de la chaleur, elle décompose la biomasse en trois principales phases dont l'importance relative varie suivant les conditions opératoires.

- Une fraction de gaz non condensable (CO , CO_2 , CH_4 , C_nH_m).
- Une fraction de gaz condensable, elle-même séparée deux phases : une phase aqueuse et organique, les goudrons ;
- Une fraction de résidu solide : le char composé majoritairement carboné.

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffèrent en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage. D'après les études d'Elena Fernandez [65].

V.2.2. L'activation

Il existe deux procédés d'activation pour la fabrication des charbons actifs :

V.2.2.1. Activation physique

Ce procédé consiste l'activation de matériau précurseur qui a été précédemment carbonisé en utilisant des températures élevées, différents précurseurs peuvent être utilisés pour le procédé d'activation physique : charbons, bois, et matériaux lignocellulosiques et matériaux d'origine polymérique. Les échantillons sont activés entre 800-1100°C sous atmosphère oxydante, principalement dioxyde de carbone et /ou vapeur d'eau.

V.2.2.2. Activation chimique

L'activation chimique s'effectue sous atmosphère inerte, la température est comprise entre 400 °C et 600 °C. Cette étape a lieu après l'imprégnation de précurseur par un agent activant qui peut être l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de zinc (ZnCl_2), les carbonates alcalins, l'hydroxyde de potassium (KOH) et l'hydroxyde de sodium (NaOH). Ce procédé donne un charbon actif avec une structure plus large, idéale pour l'adsorption de grosses molécules. L'activation chimique est suivie par une étape de neutralisation et lavage pour éliminer les agents

Chapitre I: Etude bibliographique

chimiques et les produits des réactions inorganiques [66]. Le procédé d'activation chimique offre plusieurs avantages que l'activation physique [67] :

- Des températures faibles de pyrolyse.
- Il est généralement composé d'une seule étape.
- Permet d'obtenir des charbons actifs avec une grande surface spécifique.
- Le rendement est élevé.

L'inconvénient de ce processus est dans l'étape de lavage et le comportement corrosif des agents activant utilisés.

Plusieurs variables peuvent influencer le processus d'activation chimique [66] :

- Le précurseur.
- L'agent activant.
- Le rapport agent activant/précurseur.
- Le traitement thermique.
- Le gaz inerte.

Chapitre I: Etude bibliographique

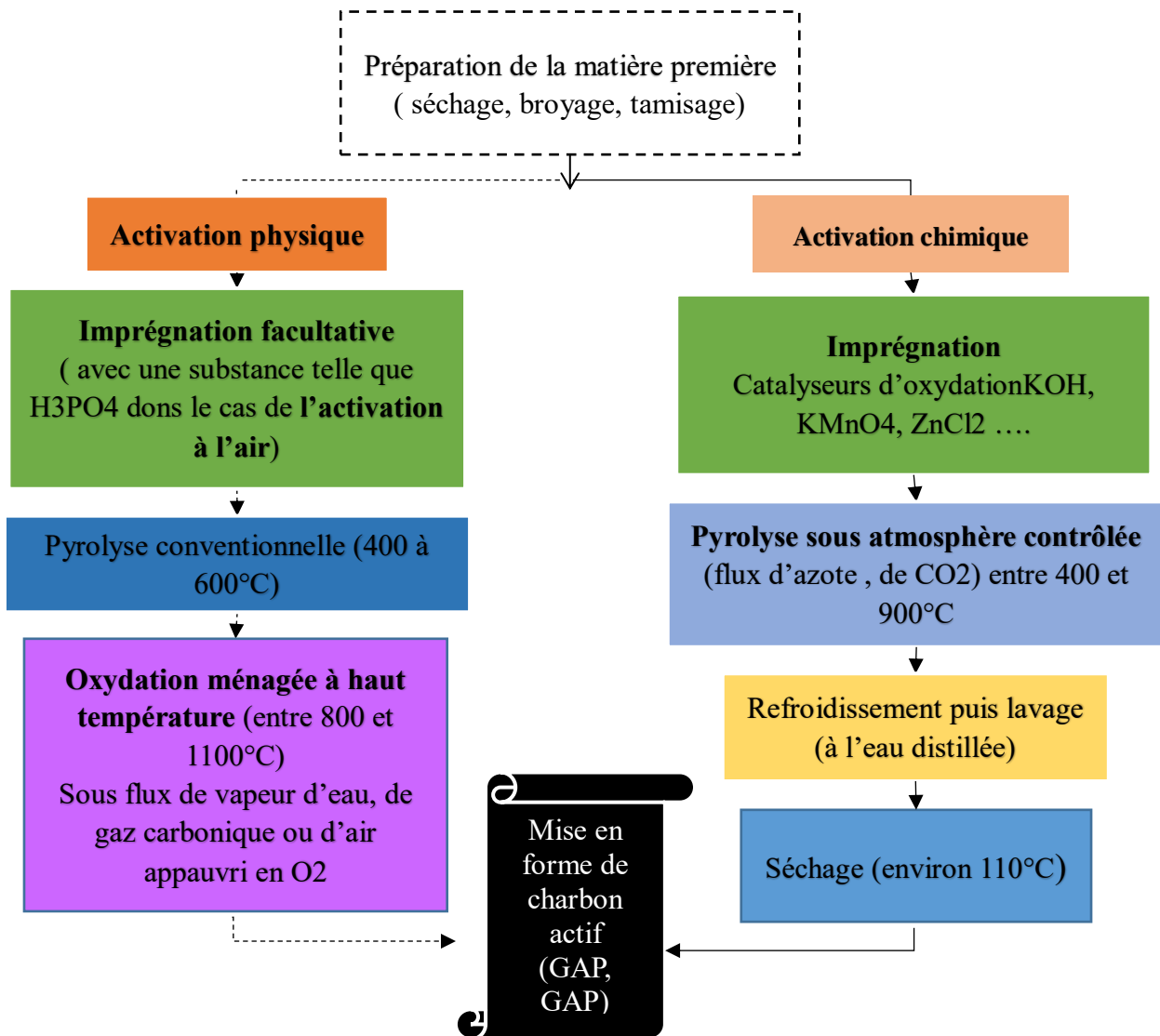


Figure I.10 : schéma général de fabrication des charbons actifs.

V.3. Microstructures du charbon actif

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure V-2 a). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (Figure I.12).

Chapitre I: Etude bibliographique

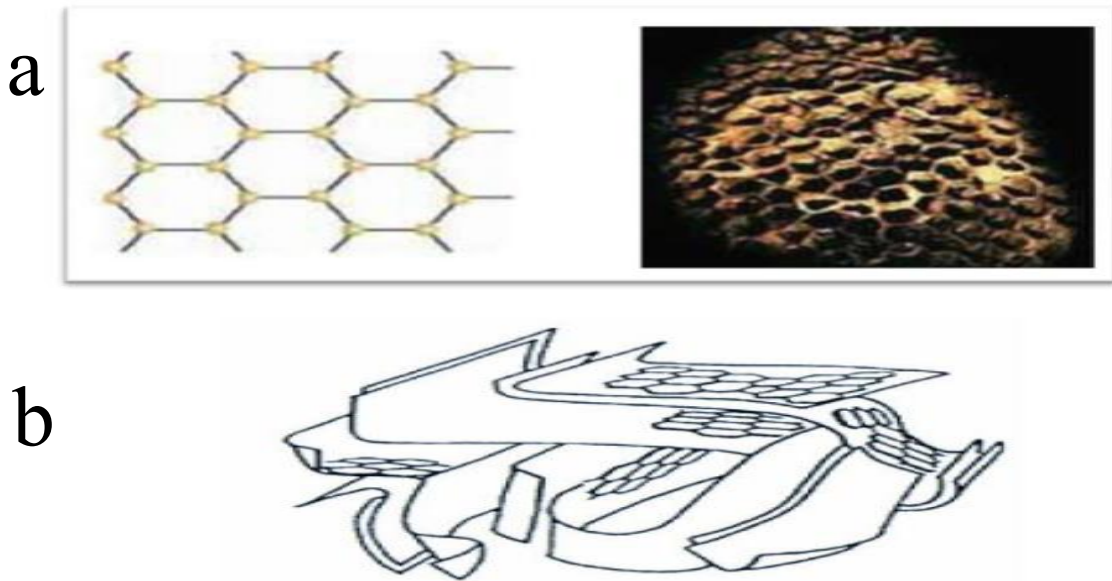


Figure I.11 : a/ Une feuille de graphène , b/ Représentation schématique des microstructures du charbon actif [68].

V.4. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (Figure 13).

L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition de ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [72]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [73,74].

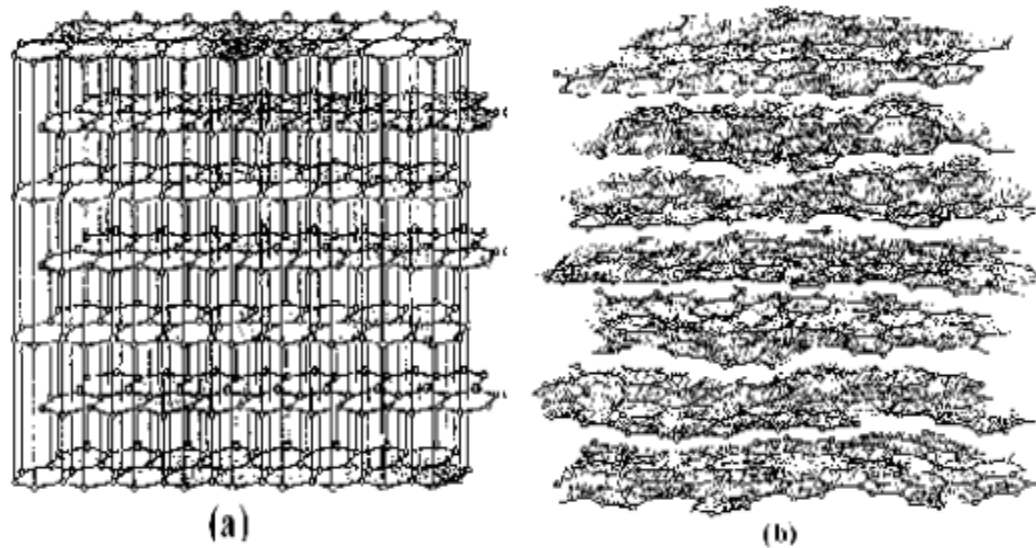


Figure I.12 : Structure cristalline : (a) graphite ; (b) charbon actif [75].

V.5. Application des charbons actifs

Les différentes caractéristiques du charbon actif peuvent expliquer son large spectre d'application incluant les traitements d'eau et d'air. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, isomérisation et polymérisation.

V.5.1. Traitements des eaux

Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle).

Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.

Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables [69].

Chapitre I: Etude bibliographique

V.5.2. Adsorbant

Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actifs est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganique. Cependant, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupe fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat) [70].

V.5.3. Support catalytique

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibres...). De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [71].

V.5.4. Catalyseur

Le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant [69].

Références bibliographiques

- [1] T.Mabrouka et K.samah , «Elimination du colorant méthyle orange par les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) » Mémoire de master académique, Université ECHAHID HAMMA LAKHDAR EH-OUED, 2018.
- [2] R. Xu et Al, « Chitin/clay microspheres with hierarchical architecture for highly efficient removal of organic dyes », Carbohydrate Polymers, vol (188), 2018, p 143–150.
- [3] A. Khalfaoui, « Etude Expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane ». Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [4] Vaillant J.R, Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires : eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles. Ed. Eyrolles. Paris, 1974, p 413.
- [5] Boudjelal Djoudi H, « pollution de l'oued boussellem par les eaux usées urbaines et industrielle et impact de leur utilisation dans l'irrigation ». Thèses ing, des écosystèmes universitaires, Sétif, 2008.
- [6] Bouzaini M, « L'eau de la pénurie maladie. Ed. I BN-KHALDOUN, Oran: 59-64. Bureau d'étude et de réalisation des ouvrages U.R.T.O, PADV de Hassi ben abdellah Phase 1 : rapport d'orientation », 2000.
- [7] Trevors J. T et Saier Jr M. H, « Regulation of Pollution. Water Air Soil Pollution », 2007.
- [8] F.Ararem , Mémoire de Magistère, Université d'Oran Es-Senia, 2011.
- [9] Guillard C, Disdier J, Monnet C, Dussaud J, Malato S, Blanco J, Maldonado M.I, Herrmann M, “Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications”, Applied Catalysis B: Environmental, 10 novembre 2003, vol (46), p 19.
- [10] Welham A, J. Soc, « Dyers Colour », vol (116), 2000, p 140–143.
- [11] Guillermo C, « L'évolution des colorants à travers les âges », Laboratoires Pfizer vol (14) ,1998, p 9-38.
- [12] Perrin R, pierre S.J, « Chimie industrielle » 2eme édition, 1999.
- [13] J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes ». Editions Eyrolles, vol (161).
- [14] Capon M, Courilleu V, Valette C, « Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique », 1999.
- [15] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L, “15th World Conference on Non-Destructive Testing”, r, Rome, Octobre. 2000, p 15-21.
- [16] Khaoula Sehaïlia & Fatma Talbi « Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier », Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019.

- [17] HALIMA. CHENINI, « Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « ORANGE G » en milieu aqueux homogène et hétérogène », Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine.
- [18] Fatima Zahra Saidi, « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée », Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen, 2013.
- [19] Zawlotzki Guivarch E. « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 2004.
- [20] A. Colin, « Chimie organique ». Tome 2 éditions paris, 1970.
- [21] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res, vol (39), 1979, p 4412-4417.
- [22] BARKA N, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, 2008.
- [23] Oubagha Noura, decontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants, memoir de mag, U.M.M TIZI OUZOU, 2011.
- [24] BENAÏSSA A, Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen Algérie, 2012.
- [25] Nour BOUANIMBA, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, Thèse de doctorat, Université - Constantine 1, 2014.
- [26] GHEDABNA DJIHED, Elimination des colorants bleus 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.
- [27] POKHEL D., T VIRARAGHAVAN., Treatment of pulp and paper mill wastewater, a review, Science of the Total Environment, Vol (333), 2004, p 37-58.
- [28] V. Golob and A. Ojstresk, Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors, Dyes Pigments, Vol (64), 2005, p 57 – 61.
- [29] P.C Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Techn. Biotechn, Vol (72), 1998, p 289 –302.
- [30] Cheremisinoff N.P, Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.

- [31] Avlonitis S.A., Poulis I, Sotiriou D, Pappas M, Moutesidis K. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination*, vol (221), 2008, p 259–267.
- [32] Desjardins R, *Le traitement des eaux 2ème édition revue*, Édition de l'école polytechnique de Montréal, 1990.
- [33] Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C, *J, Chemosphere*, vol (48), 2002, p 1081–1088.
- [34] W.W. Eckenfelder, *Chemical oxidation*, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company Inc, 1992, p 1-10.
- [35] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, *J. Hazard. Mat.*, ggt vol (98), 2003 p 91-106.
- [36] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, *Dyes Pigments* vol(36) ,1998, p 313-322.
- [37] Santé Canada, *Chloration de l'eau, votre santé et vous*, mars, 1999.
- [38] ZHENHU H., HUI C., FENG J, SHOUJUN Y. “Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, *Journal of Hazardous Materials*”, Vol (173), 2010, p 292–297.
- [39] L.M.Sun, et F.Meunier.« Adsorption aspect théorique ». *Téchnique de l'ingénieur, traité Génie des procédés*, J2730-1, 2003, pages :1-16.
- [40] C.Chittour : « *Physico chimie des surfaces. 2eme édition, Tome2* », 2004, p 461.
- [41] T.Bouziane : « *Etude de la capacité adsorbante de charbon actif commercial application au traitement des eaux* ». Thes, Ing, CI, U. Ouargla, 2001.
- [42] TERMOUL, M; BESTANI, B; BENDERDOUCHE, N; BELHAKEM, M; NAFFRECHOUX, E. “Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon. *Adsorb. Scion. Techno*”, vol (24) 2006, p 5.
- [43] AL-DEGS, Y.S; EL-BARGHOUTI, M.I; EL-SHEIKH, A.H; GAVIN, M; WALKER, G.M, “Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Deys and Pigments*”, vol (77) (1), 2008, p 16-23.
- [44] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* vol (31), 1980 p 385-427.
- [45] E. Benaissa”*Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle*”, Mémoire de Master, l'Université de Tlemcen, 2012.
- [46] N.Bougdah,« *Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite* », Mémoire Magister, Université de Skikda ,2007.
- [47] P. Arnauld, *Cours de chimie organique. 15ème edition. Dunod éditeur* 1990. 1985, p 513-16.
- [48] Benamraoui Faouzia, « *Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs Synthétisés à partir des résidus de l'agriculture* », Diplôme de magister, Université Ferhat Abbas Setif-1, 2014.

- [49] M. CHARLFSWORTH JOHN, «Interactions of Clay menerals with organic nitrogen compounds realised by Kerogen pyrolysis Geochim. cosmochimi, arta», Vol (50), 1968, p 1431-1435.
- [50] Bengana, Chanane, « élimination des colorants cationiques et anioniques par adsorption sur des CA issue de GLEDITSIA TRIACANTHOS », Mémoire Master en génie des procédés Spécialité : Génie de l'Environnement, 2017/2018.
- [51] GUVEN. N, " Smectites", Rev. Mineral, vol (19), 1988, p 497-559.
- [52] Mouaziz soumia, "Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium –application à l'adsorption du bleu télon", Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2012.
- [53] M. Belmouden, "Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques (cas des acides benzenepolycarboxyliques et des herbicides phenoxyalcanoiques) sur plusieurs supports : charbons actifs et sols ", Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [54] Meunier N, fastephotospherique flow and magnetic fieled in a flaring active region, 2003.
- [55] Masel; Slejko et Dekker, 1985.1996.
- [56] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan, «Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies», Journal of the Taiwan Institute of Chiminal Engineers,2013, p 646-653.
- [57] Krishna G. Bhattacharyya, A. Sharma, «Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (Azadirachta indica) leaf powder », Dyes and Pigments, 2013, p 51-59.
- [58] HMF. Freundlich, «Over the adsorption in solution», J. Physical. Chem, vol (57),1906 p 385,47-.
- [59] R. Dubrisay, "Phénomènes colloïdaux", 1949.
- [60] H. Li, S. Wang, X. Zhang, Mater. Res. Bull,vol (38),2003, p 469.
- [61] Industrial alumina chemicals, ACS Monograph, vol (184), 1986.
- [62] C. Moreno-castile,Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, 2004, p 42, 83, 94.
- [63] De Laat J. Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation, Université de Poitiers, Thèse de doctorat de 3ème cycle, 1988.
- [64] S.M.Manocha, Sadhana, , Porous carbons; vol (28), partd 1&2, Feb/ April 2003 p 335-348.

- [65] FERNANDEZ, E, Etude de la Carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous thèse université NEUCHATEL, 2002.
- [66] Ljubisa R. Radovic, Chemistry and Physics of carbon; vol (30), 2008, p 1-36.
- [67] M. A. Lillo-Rodénas, D.Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano. Understanding
- [68] Carmen. M.C, Procédé Ad-Ox D'élimination De Polluants Organiques Non Biodégradables (Par Adsorption Puis Oxydation Catalytique),These De Doctorat, L'institut National Polytechnique De Toulouse Ecole Doctorale : Transferts,Dynamique Des Fluides, Energétique Et Procédés, 2007.
- [69] A.Chergui, Modélisation de l'adsorption. Mémoire de master. Université-Blida1, 2014.
- [70] F.Rodriguez-Reinoso, M.Molina-Sabio, Advances in Colloid and Interface Science, 1998.
- [71] A.Dabrowski, P.Podkoscienly, Z.Hubicki, M.Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon, 2005, p 43-92.
- [72] J.T.Cookson, Adsorption Mechanismes: the chemitry of organic adsorption on activated carbon, Edited by chrimisinoff P. N. and Ellerbush.F; Ann Arbor science, USA, 1978, p 210-238.
- [73] J. S Matson and H. B. Mark, Activated carbon, Surface chemistry and adsorption from solution, Marcel Dekker, New York, 1971, p 123-140.
- [74] V. L. Snoyink and Weber W. J., J, Environ Sci.Tech., vol (1), 1967, p 228-234.
- [75] J.De Laat, Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation, Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université de Poitiers, 1988.

Chapitre II
Partie expérimentale

Chapitre II : Partie expérimentale

I. Préparation et caractérisation des matériaux étudiés

I.1. Préparation de l'adsorbant brut

La préparation de notre adsorbant comporte trois étapes physiques qui sont : le séchage, le lavage, et finalement le broyage.

- Le séchage des déchets a été réalisé au moyen de l'énergie solaire c-à-d laissés à l'air libre pendant quelques jours.
- Le lavage a été effectué par la mise en contact d'une masse de biomatériau d'origine végétale obtenu après collette et avec un volume d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 h à une vitesse de 250 tr/min, puis nous avons laissé le mélange en repos jusqu'à l'apparition de 2 phases (solide-liquide), la phase solide a été récupérée puis nous avons commencé l'opération de lavage à nouveau jusqu'à ce que la phase liquide devenu plus ou moins transparente et sans aucun trouble. Cette opération a permis l'élimination des résidus en plus la coloration indésirable entraînée.
- Séchage dans une étuve à 110°C durant 24 heures en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physico-chimiques des matériaux.
- Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des poudres, pour ces raisons nous avons entamé le broyage à l'aide d'un moulin à café.

I.2. Préparation des adsorbants traités

Les adsorbants traités ont été préparés selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire. Le biomatériau d'origine végétale a été activé chimiquement par des sels. La mise en contact des sels avec le biomatériau s'effectue sous agitation durant trois heures, puis un séchage convenable de ces adsorbants dans l'étuve à 105 °C durant 24 heures a été réalisé. Après séchage, les biocomposites préparés sont lavés plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à neutralisation. Finalement, notre adsorbants ont été séchés à 105 °C pendant 24 heures et broyés à l'aide d'un mortier afin d'obtenir une granulométrie de 0,2 mm. La Figure II.1 schématise les différentes procédures de traitement appliquées au biomatériau.

Chapitre II : Partie expérimentale

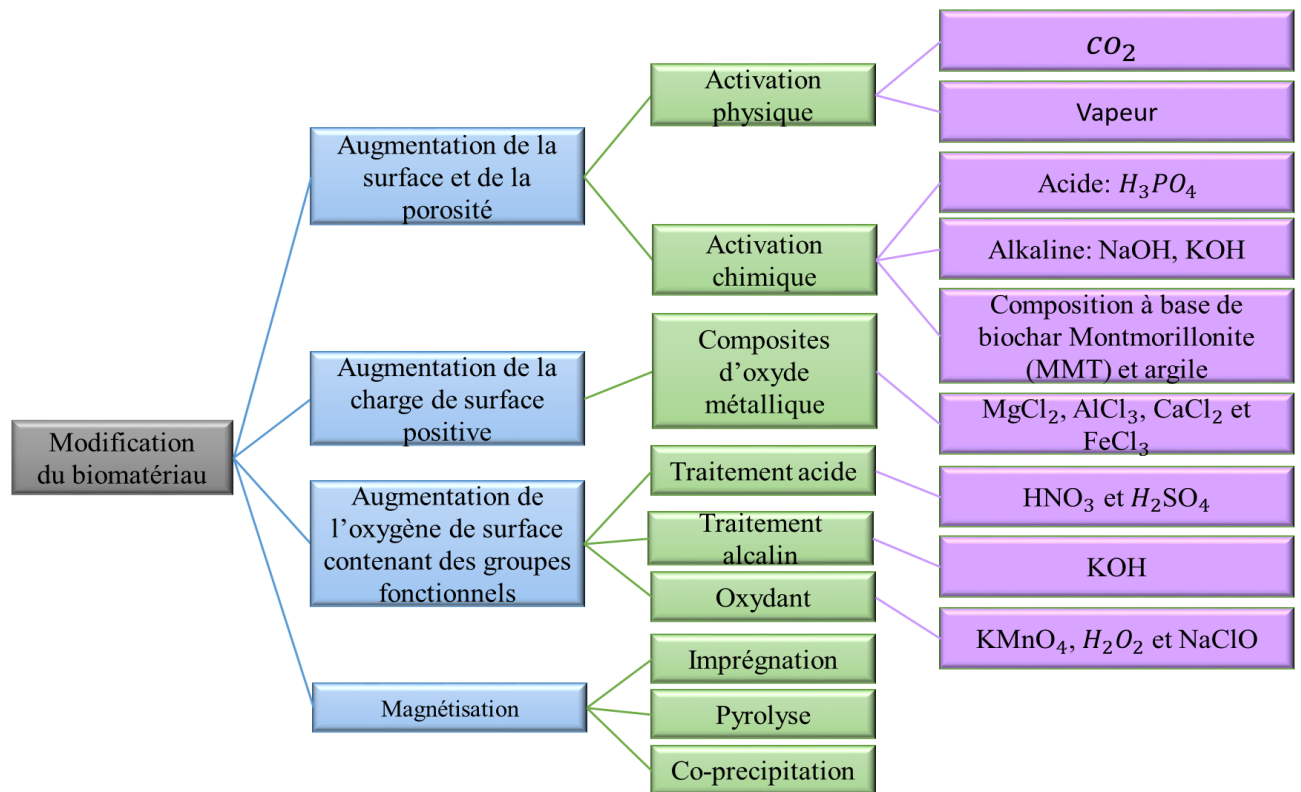


Figure II.1 : Les différentes procédures de traitement appliquées au biomatériau.

1.3. Caractérisation des matériaux préparés

La connaissance de la microstructure des matériaux est un paramètre crucial. En effet, il existe un lien étroit entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent.

Différentes techniques permettent de déterminer et d'étudier cette microstructure. Notons par exemple l'analyse métallographique pour les matériaux métalliques, l'analyse par microscopie électronique à balayage ou encore la diffraction de rayons X.

Les matériaux préparés ont été caractérisés par microscope optique et par diffraction de rayons X.

1.3.1. Le microscope optique

Le microscope optique est un système optique à lentilles dont le but est d'obtenir une image agrandie de l'échantillon à observer. Le premier groupe de lentilles, dirigé vers l'objet à examiner, constitue l'objectif. Il donne une image réelle, inversée et agrandie de l'objet. Cette image n'est pas formée sur un verre dépoli, mais se trouve quelque part dans le tube optique, c'est l'image intermédiaire. Le deuxième groupe de lentilles, dirigé vers l'œil de l'observateur, est appelé l'oculaire ; il fonctionne comme une simple loupe et grossit l'image précédente. On

Chapitre II : Partie expérimentale

obtient alors l'image définitive virtuelle, plus ou moins fortement grossie et renversée de l'objet initial.

I.3.2. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de connaître l'organisation de la matière. Elle permet par exemple de distinguer les différentes alumines (oxydes d'aluminium) bien qu'elles aient tous exactement la même composition élémentaire. Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

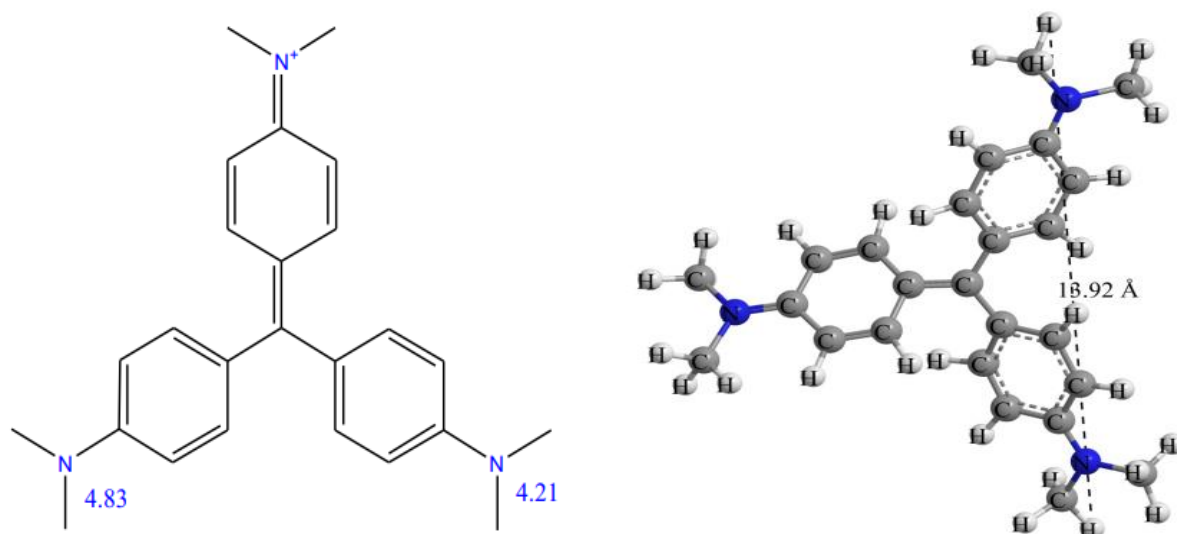
Cependant, cette technique ne peut s'utiliser que sur la matière cristalline, c.-à-d. principalement les roches, les métaux, les céramiques, et certains produits organiques.

II. L'adsorption du colorant cristal violet

Dans ce chapitre nous avons examiné l'adsorption par nos adsorbants, le biomatériau à l'état brut et traité, d'un colorant organique qui est le cristal violet.

II.1. Les propriétés physico-chimiques du colorant étudié

Le Crystal violet est un colorant synthétique cationique (basique) très soluble dans l'eau (Figure II.2). Il est du domaine du visible avec une longueur d'onde d'absorption maximale de 590 nm et une masse molaire de 407.99 g/mol. Il est de la famille des triphénylméthanés et a pour formule chimique $C_{25}H_{30}ClN_3$ (Tableau II.1). Il est utilisé comme colorant biologique agent dermatologique, additif alimentaire...etc. Le choix du colorant étudié repose sur sa solubilité élevée dans l'eau et sur sa capacité à être analysé par spectrophotomètre UV /visible [1].



Chapitre II : Partie expérimentale

II.2. Etalonnage de la solution du cristal violet (CV)

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert. Ces solutions sont analysées à l'aide d'un spectrophotomètre. Nous établissons alors la droite d'étalonnage représentant l'absorbance (A) à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 590$ nm donnée par l'appareil en fonction de la concentration (C).

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du cristal violet.

<i>Propriétés</i>	<i>Cristal violet</i>
Nom chimique	chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium
Numéro de CAS	548-62-9
Formule chimique	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
Masse moléculaire	407 g/mol
λ_{\max}	590 nm
Caractérisation chimique	Colorant basique
Couleur	Brillant violet
Odeur	Inodore
Famille	Triphénylméthanés
Solubilité dans l'eau (g/L) à 25°C	4 g/L

II.3. Cinétique d'adsorption

Les essais de cinétique ont été réalisés en mélangeant des volumes de 50 ml de solutions de colorant à des concentrations de 5 à 20 mg/L, avec des masses de 0,05 g de biomasse brute et traitée dans des béchers de 250 ml à 25 °C au pH initial. L'homogénéisation des mélanges est assurée par un agitateur à barreau magnétique avec une agitation constante de 250 tr/min. Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps et après séparation adsorbant-adsorbat, la concentration du CV a été déterminée par spectrophotométrie.

La quantité adsorbée q_t (mg/g) s'exprime sous la forme suivante :

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

Chapitre II : Partie expérimentale

Où

C_0 : Concentration initiale à l'instant $t=0$ (mg/L)

C_e : Concentration à l'équilibre à l'instant t (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de l'échantillon (g)

Le rendement d'élimination (%) s'exprime sous la forme suivante :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Où

C_0 : Concentration initiale (mg/L)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de l'échantillon (g)

Les expériences, menées en réacteur fermé et parfaitement agité, pour la détermination de la cinétique, ont été réalisées après réglage des paramètres influençant le système, tels le pH, la masse d'adsorbant, la température et la concentration initiale en colorant (Figure II.3).

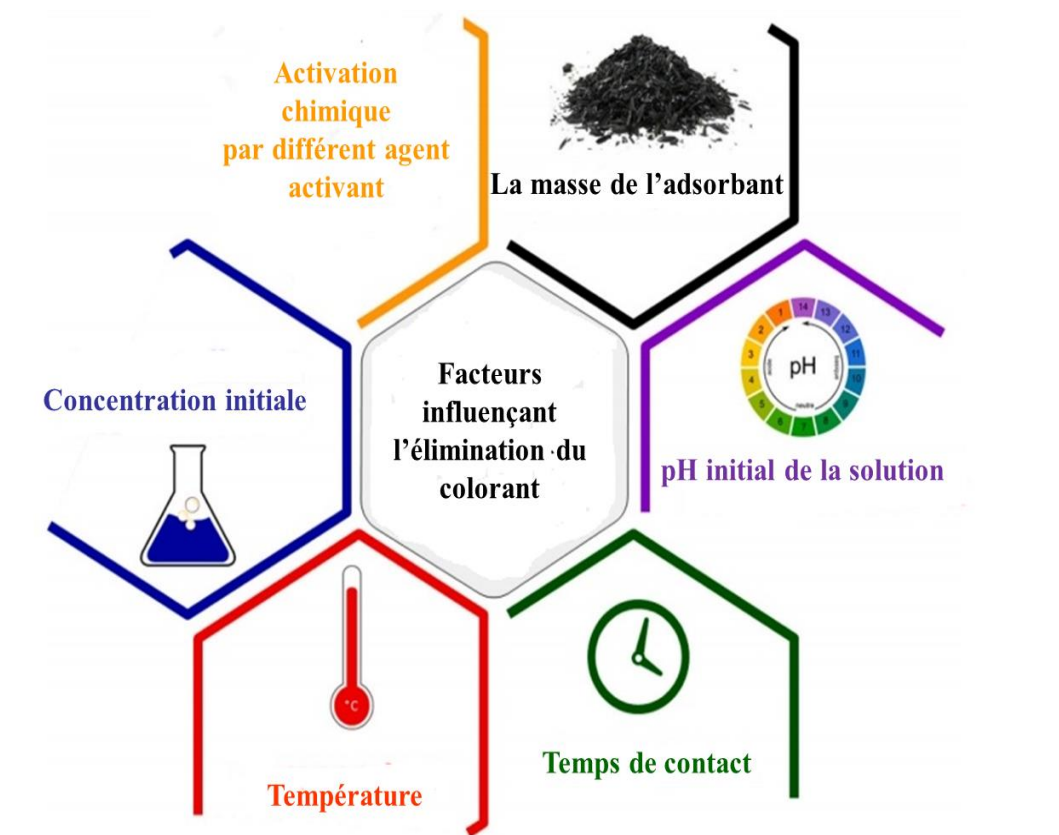


Figure II. 3 : Les paramètres influençant l'élimination du cristal violet sur le biomatériau et les biocomposites préparés.

Chapitre II : Partie expérimentale

II.4. Les paramètres influençant l'élimination du cristal violet

II.4.1. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Dans ce travail nous avons étudié l'efficacité d'adsorption du cristal violet en variant le pH de 2 à 10 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1N) ou de la soude NaOH (0.1N) selon le pH voulu. Sous ces conditions de pH, une masse de 0.050 g de l'adsorbant a été agitée dans 50 ml de solutions de cristal violet à 10 mg/L, dans des béchers de 250 ml. Les mélanges ont été ensuite agités pendant 240 min pour le biomatériau brut et 90 min pour les trois matériaux modifiés, à 250 tr/min, à 25 °C. Les concentrations résiduelles du colorant ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 590$ nm.

II.4.2. Effet de la masse de l'adsorbant

Les essais ont été réalisés par agitation de 50 ml de solutions de colorant à 10 mg/L, avec différentes masses (0.025-0.050-0.100-0.150-0.200g) de biomatériau et les biocomposites, dans des béchers de 250 ml, sous une agitation constante de 250 tr/min, pendant 240 min pour le biomatériau brut et 180 min pour les trois matériaux modifiés, à 25 °C, au pH initial. Des volumes de 2 ml de chaque échantillon ont été soutirés, centrifugés et la concentration résiduelle du colorant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde appropriée ($\lambda_{\max} = 590$ nm).

II.4.3. Effet de la température

Dans beaucoup de cas, la température provoque des effets importants sur le phénomène de l'adsorption. Son augmentation favorise non seulement la mobilité des ions en solution, mais permet aussi aux molécules de l'adsorbat de pénétrer le plus loin possible dans les pores internes des particules de l'adsorbant. Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption.

L'influence de la température a été étudiée dans l'intervalle 30-50 °C. Les essais ont été réalisés sur des mélanges de 50 ml de solutions de colorant à la concentration de 10 mg/L, avec des masses 0,050 g de biomatériau et les biocomposites dans des béchers de 250 ml au pH initial. Ces mélanges sont maintenus à des agitations constantes de 250 tr/min, pendant une durée de 240 min pour le biomatériau et 90 min pour les biocomposites. La concentration résiduelle du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

Chapitre II : Partie expérimentale

II.4.4. Effet de la concentration de l'adsorbat

L'étude de l'effet de concentration du colorant est réalisée en prenant trois concentrations du cristal violet (5 mg/L, 10 mg/L et 20 mg/L) au contact avec 0.050 g de masse des adsorbants dans des béchers de 250 ml, sous une agitation constante de 250 tr/min, pendant 240 min pour le biomatériau brut et 180 min pour les trois matériaux modifiés, à 25 °C, au pH initial.

II.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été testés pour analyser les données expérimentales d'adsorption du cristal violet obtenues dans cette étude. Ces modèles permettent de comprendre les phénomènes à l'interface de l'adsorbant – adsorbat en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'efficacité de ces modèles est testée par les formes non-linéaires pour chacun d'eux. Pour chaque adsorbant, la concentration initiale en CV a varié de 5 à 20 mg/L.

II.6. Etude thermodynamique

Cette étude est effectuée dans le but d'approfondir notre étude d'un point de vue thermodynamique. Elle permet de calculer les paramètres thermodynamiques tels que : l'entropie (ΔS°), l'enthalpie (ΔH°) et l'enthalpie libre (ΔG°). Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS°), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (ΔH°) et elles permettent de préciser la spontanéité du processus (ΔG°). Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restante (mg) par litre de solution.

Il est donné par la relation suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3)$$

Avec :

C_e : Concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg/L).

q_e : Quantité de l'adsorbat par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g).

La variation de l'enthalpie libre (ΔG°) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est définie, comme suit, en fonction des variations d'enthalpie (ΔH°) et d'entropie (ΔS°) :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

Chapitre II : Partie expérimentale

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_d \quad (5)$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (6)$$

L'enthalpie libre standard est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard par la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (7)$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

Qui n'est autre que la loi de Van't Hoff.

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie standard (ΔS°) qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté-groupements de surface du solide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard (ΔH°) du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption. La valeur de ΔG° nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption.

Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

I. Caractérisation et application des matériaux préparés dans l'élimination du colorant

Comme mentionné auparavant, l'élimination des colorants présents dans les effluents industriels peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, floculation-coagulation, l'échange d'ions et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail pour la dépollution des eaux usées. Notre objectif dans cette partie consiste à :

- déterminer les caractéristiques du système adsorbant/adsorbat (biomatériau brut/colorant et biomatériau modifié par des sels/colorant).
- fournir un aperçu détaillé des protocoles expérimentaux suivis pour la préparation des adsorbants, la caractérisation et la comparaison entre le biomatériau brut et les matériaux modifiés par activation chimique.

1.1. Caractérisation par microscopie optique

L'homogénéité de biomatériau et biocomposites ont été étudiées par microscopie optique. Elle a été déterminée par comparaison des faces externes.

Dans un premier temps, les biocomposites préparés ont été comparés au biomatériau de référence (biomatériau non imprégné) pour observer le dépôt des différents sels. Selon les conditions de synthèse, l'homogénéité ou l'hétérogénéité du dépôt a été évaluée par la différence de couleur.

Les biocomposites préparés et le biomatériau ont été comparés avec ces matériaux après adsorption du cristal violet.

Les images de biomatériau brut et celles des biocomposites préparés par activation chimique sont représentées sur la Figure III.1. Il est clair que la texture de biomatériau et des biocomposites a complètement changée après activation et adsorption du cristal violet.

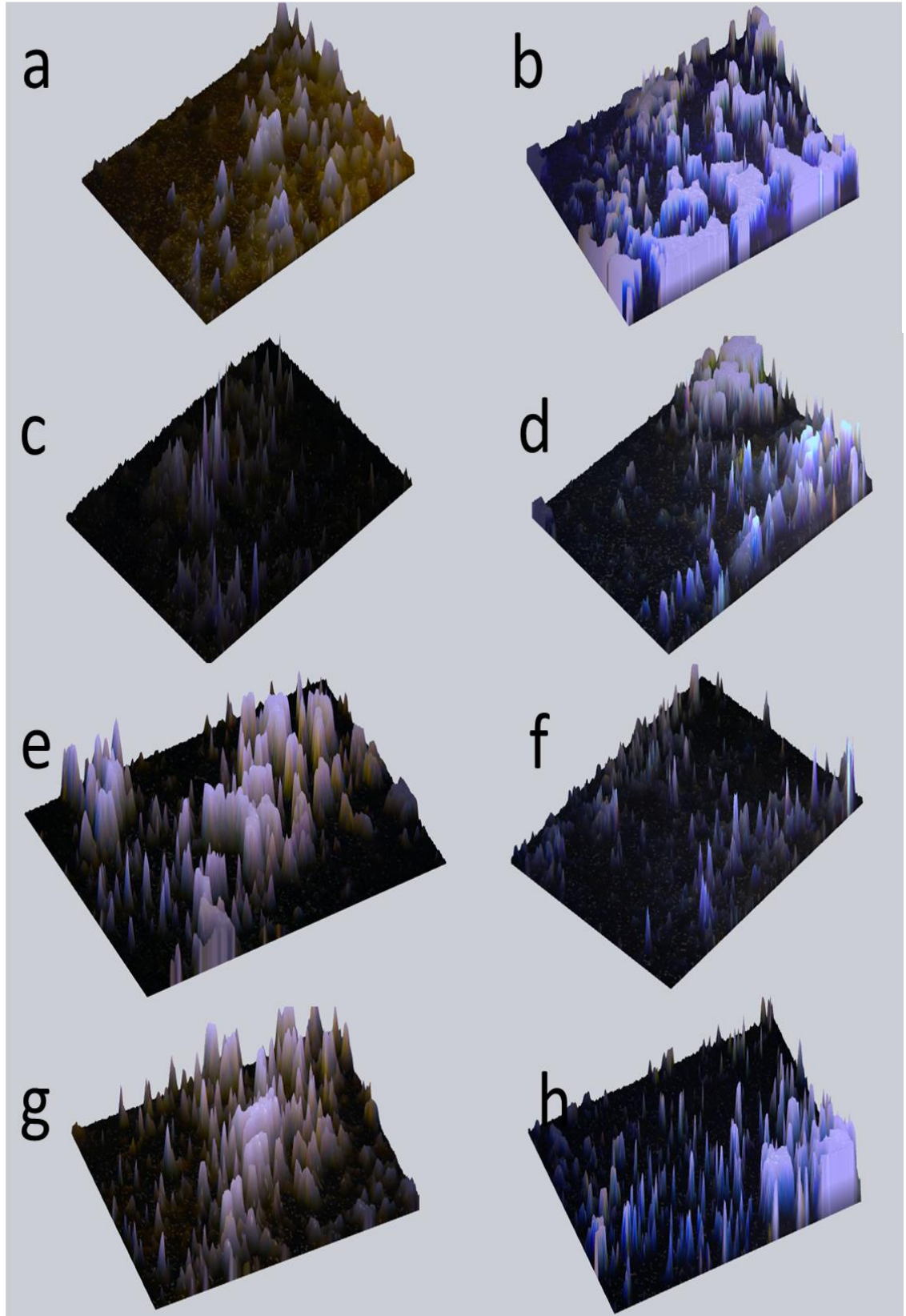


Figure III.1 : Image 3D par microscope optique avant et après adsorption (a-b) biomatériau, (c-d) biocomposite 1, (e-f) biocomposite 2 et (g-h) biocomposite3.

Chapitre III : Résultats et discussion

I.2. Caractérisation des matériaux préparés par DRX

Pour la caractérisation de biomatériau et des biocomposites on utilise l'un des techniques de caractérisation pour identifier la structure des matériaux préparés. Les résultats de notre analyse par DRX sont présentés dans la Figure III.2.

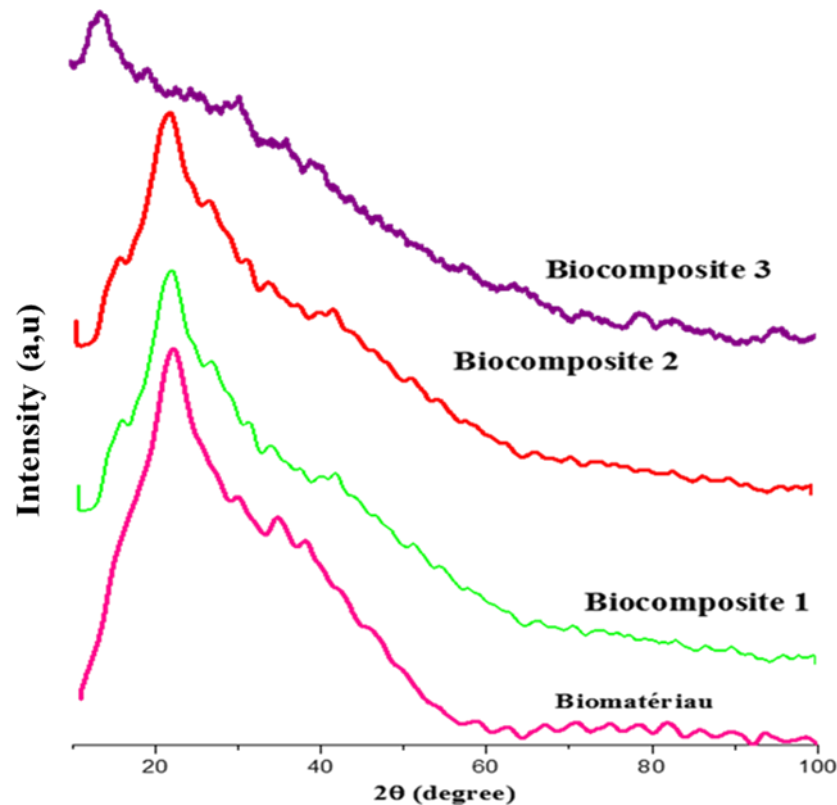


Figure III.2 : Les Spectres de Diffraction de Rayon X.

La Figure III.2 présente le diffractogramme de biomatériau non activé et des biocomposites activés par des sels. D'après la structure du diffractogramme on peut envisager que la structure de biomatériau prend la structure amorphe à $2\theta = 20^\circ$. Le biomatériau est composé de phases cristallines et amorphes. Ceci est important pour l'adsorption des colorants, car la phase cristalline peut maintenir une structure organisée, tandis que la phase amorphe favorise plus d'espaces vides pour accueillir les molécules de colorant. La Figure III.2 présente les diffractogrammes des biocomposites activés. D'après la structure des diffractogrammes de biocomposite 1, biocomposite 2 et biocomposite 3 on peut conclure que la structure de biocomposite 1 et biocomposite 2 prend la même structure amorphe du biomatériau brut non activé avec la présence de quelques pics qui peuvent être provoqués par l'utilisation des sels lors de l'activation chimique. Donc, tous les biocomposites présentent des phases amorphes mais avec la présence de la phase cristalline provenant de l'activation chimique.

Chapitre III : Résultats et discussion

La surface de biocomposite 3 après l'activation chimique par des sels est plus petite que la surface avant l'activation, le pic dans l'intervalle de $[10^{\circ}-30^{\circ}]$ représente la structure amorphe non complète du biomatériau brut.

II. Etude de l'élimination de colorant cristal violet

II.1. Influence du temps de contact sur le rendement d'élimination, cinétique en fonction de la concentration initiale

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués.

Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité de cristal violet depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. La masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, le pH et la température sont tous fixés, sauf les concentrations initiales de colorant (5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L) sont changées pour chaque expérience. Pour comparer entre les différents adsorbants, nous avons représenté sur la Figure III.3 les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du CV sur les biocomposites préparés et le biomatériau brut.

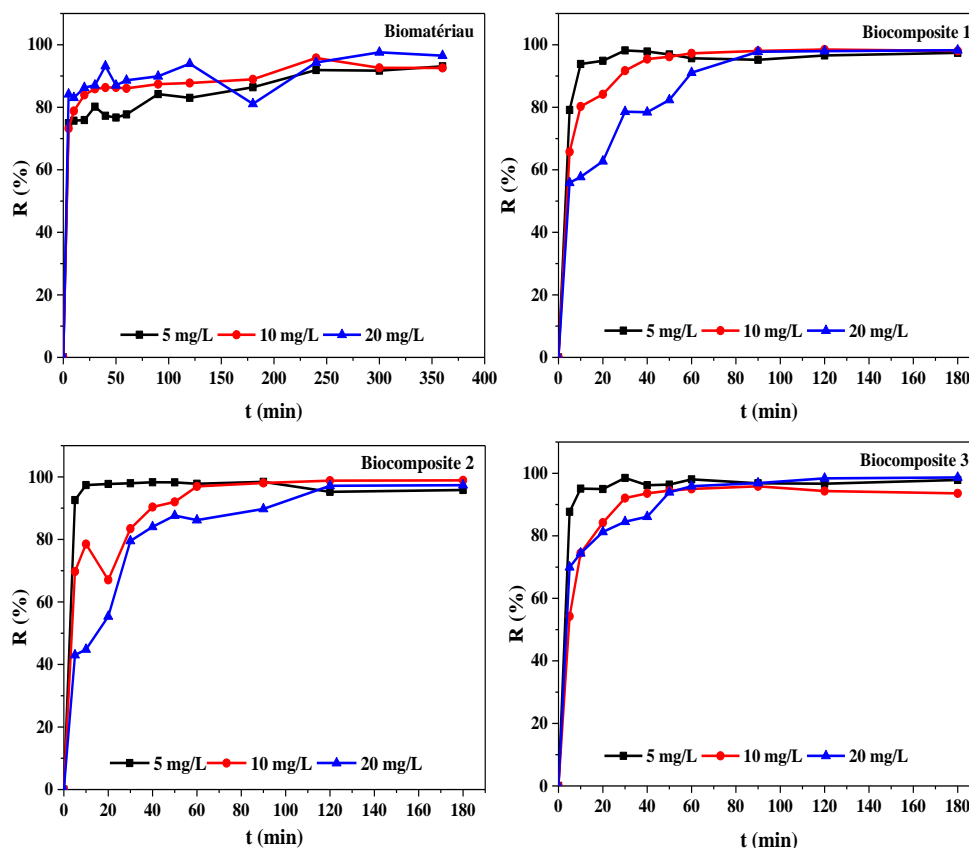


Figure III.3 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du cristal violet sur le biomatériau et les biocomposites (5 mg/L, 10 mg/L et 20 mg/L).

Chapitre III : Résultats et discussion

Nous remarquons d'après ces expériences que les matériaux qui ont été traités par des sels présentent des cinétiques d'adsorption beaucoup plus rapide que le biomatériau brut. Les temps d'équilibre sont rapidement atteints pour les matériaux modifiés.

La courbe d'élimination du CV sur les bioadsorbants peut être divisée en deux phases : réaction plus ou moins rapide et réaction lente. L'évolution du rendement d'adsorption, constaté, peut être expliquée par le fait qu'en début d'adsorption le nombre des sites actifs disponibles est plus important que celui des sites restant après un certain temps. En d'autres termes, au fur et à mesure que le mécanisme d'adsorption progresse, les sites actifs d'adsorption deviennent de plus en plus occupés jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique (phénomène de saturation).

Pour le biomatériau brut, les cinétiques d'adsorption sont lentes, les équilibres d'adsorption sont difficilement obtenus et les rendements d'élimination du CV sont 93 % à 360 min (5 mg/L), 95.78 % à 240 min (10 mg/L) et 97.56 à 300 min (20 mg/L). Pour les mêmes échantillons activés par des sels, les rendements d'élimination obtenus sont proches respectivement de 98.26 % à 30 min (5 mg/L), 98.38 % à 120 min (10 mg/L) et 100 % à 180 min (20 mg/L) pour le biocomposite 1, 98.42 % à 90 min (5 mg/L), 98.9 % à 180 min (10 mg/L) et 97.34 % à 180 min (20 mg/L) pour le biocomposite 2 et 98.5 % à 30 min (5 mg/L), 95.83 % à 60 min (10 mg/L) et 98.67 % à 180 min (20 mg/L) pour le biocomposite 3. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

II.2. Effet des paramètres opératoires sur l'adsorption du Cristal violet sur les adsorbants

II.2.1. Effet du pH initial

Le pH est un facteur important, du fait qu'il peut influencer à la fois la charge de la charge de l'adsorbat et de l'adsorbant. Dans ce travail, nous avons étudié l'influence du pH de cristal violet sur l'adsorption dans une gamme de pH allant de 2 jusqu'à 10. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.4.

Chapitre III : Résultats et discussion

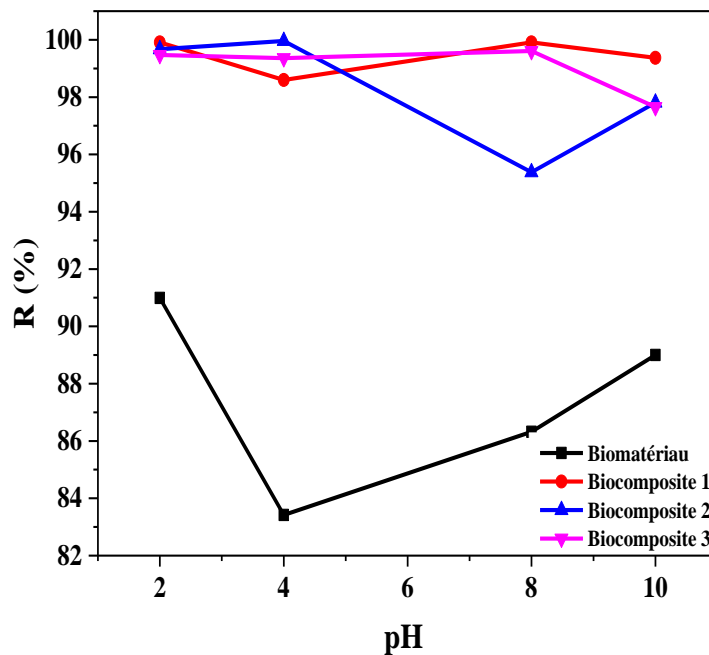


Figure III.4 : Effet de pH de la solution ($m = 0.050$ g, $C_{CV} = 10$ mg/L, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $V_{agitation} = 250$ tr/min, $V = 50$ ml).

Les résultats obtenus montrent que la décoloration est influencée par la variation du pH, à la lumière de ces résultats, tous les essais de décoloration ont été effectués à pH naturel de la solution colorée (entre 6 et 7).

A travers cette figure, on constate que l'augmentation du pH de 2 jusqu'à 10 implique une diminution significative du taux d'élimination de CV sur le biomatériau brut, le biocomposite 2 et le biocomposite 3, ils passent de 90.99 % jusqu'à 83.42 %, de 99.67 % jusqu'à 95.38 % et de 99.47 % jusqu'à 97.65 %, pour le biomatériau brut, le biocomposite 2 et le biocomposite 3, respectivement.

Les meilleurs rendements d'élimination du CV en fonction du pH sont 90.99 %, 99.67 % et 99.47 % à pH 2, pour le biomatériau brut, le biocomposite 2 et le biocomposite 3, respectivement.

Les rendements d'élimination en fonction du pH pour le biocomposite 1 sont proches (~100 % pour pH 2, pH 8 et pH 10 et 98.6 % pour pH 4), le pH n'a pratiquement pas d'effet sur l'adsorption du CV sur le biocomposite 1.

II.2.2. Influence de la masse des adsorbants

Les courbes exprimant de l'effet de la masse des adsorbants sont représentées sur la Figure III.5.

Chapitre III : Résultats et discussion

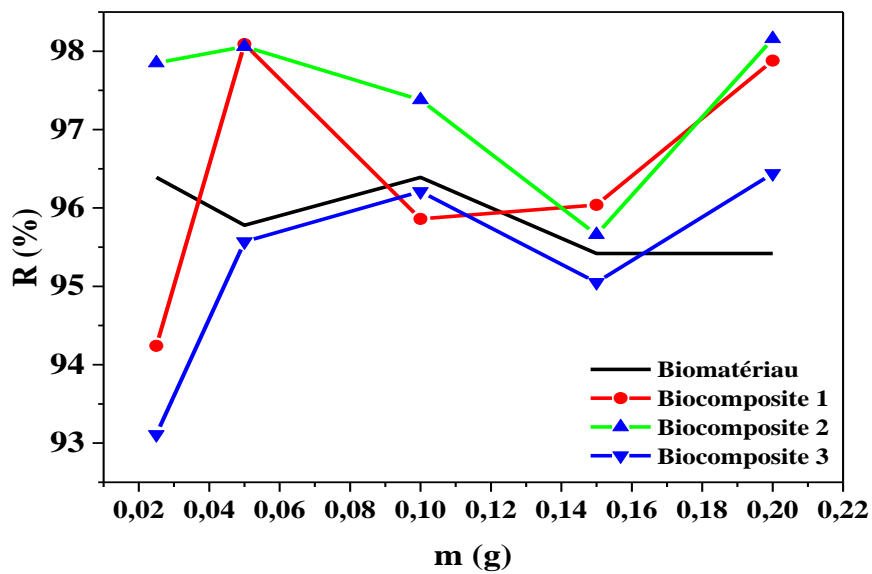


Figure III.5 : Effet de la masse des matériaux préparés sur le rendement d'élimination du cristal violet ($C_{CV} = 10 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, pH naturel, $V_{\text{agitation}} = 250 \text{ tr/min}$, $V = 50 \text{ ml}$).

Une décoloration de 98.09 % a été obtenue avec l'utilisation de 0.05 g de biocomposite 1 et 98.16 % de biocomposite 2, 96.44 % de biocomposite 3 et 96.39 % de biomatérial a été obtenue avec l'utilisation de 0.2 g et 0.1 g, respectivement.

II.2.3. Effet de la température

Les résultats de la variation de la température pour les biocomposites préparés et la biomasse brute sont représentés graphiquement dans la Figure III.6.

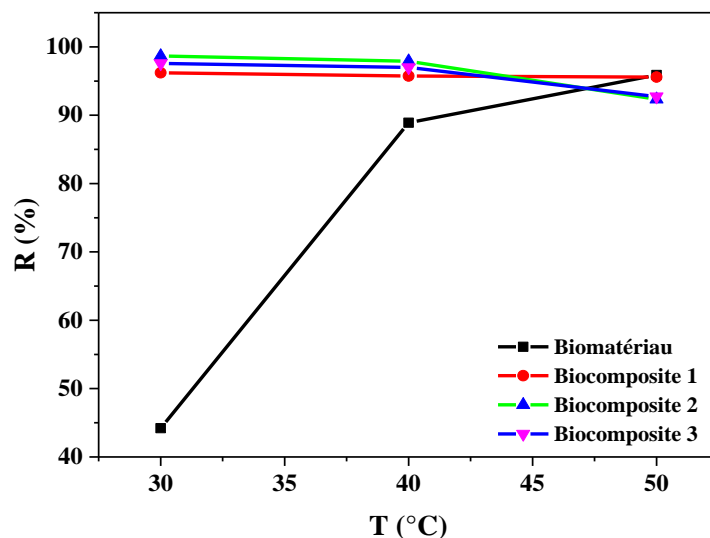


Figure III.6 : Variation de la température du colorant sur les matériaux préparés.

Chapitre III : Résultats et discussion

Cette figure indique que lorsque la température augmente de 30°C à 50°C, le rendement d'élimination diminue de 96.21 jusqu'à 95.59 %, de 98.67 jusqu'à 92.32 %, de 97.58 jusqu'à 92.73 % pour le biocomposite 1, biocomposite2 et biocomposite3, respectivement. Ce résultat nous a conduits de conclure que le processus est exothermique et peut être de nature physique.

Le rendement d'élimination du cristal violet sur le biomatériau augmente de 44.21 jusqu'à 95.88. Ce résultat nous a conduits de conclure que le processus est endothermique, l'augmentation de la température permet d'augmenter la mobilité de la molécule du CV. Ces résultats qui seront confirmés par l'étude thermodynamique.

II.3.4. Effet de la concentration

Les résultats montrent que lorsqu'on augmente la concentration initiale du cristal violet, d'une solution aqueuse de volume 50 ml, et après agitation de celles-ci avec 0.050 g de biomatériau et des biocomposites, à température ambiante de 25 ° C, pH naturel, par changement de la concentration initiale du cristal violet de 5, 10, et 20 mg/L pendant 90 min pour les biocomposites et 240 min pour le biomatériau. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.7, ci-dessous.

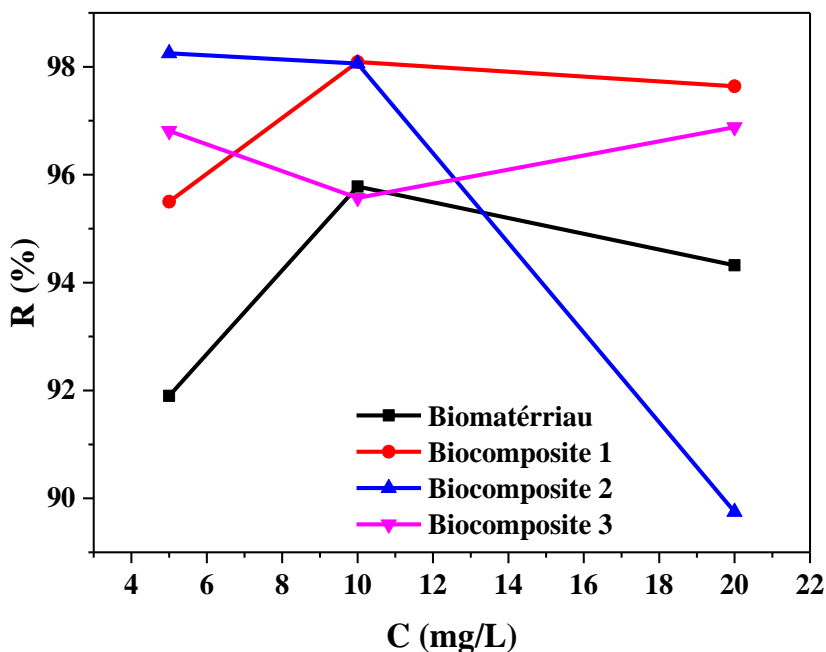


Figure III.7 : Effet de la concentration initiale de la solution sur le rendement d'élimination.

Chapitre III : Résultats et discussion

D'après la Figure III.7, nous constatons que le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant cristal violet entre 5 mg/L et 10 mg/L sur le biomatériau (91.9 %-95.78 %) et le biocomposite 1 (95.5 %-98.09 %).

Le rendement d'élimination de ces matériaux diminue avec l'augmentation de la concentration initiale entre 10 mg/L et 20 mg/L.

Un effet inverse a été observé sur le biocomposite 3 (diminution du rendement d'élimination entre 5 mg/L et 10 mg/L).

Une meilleure rétention a été observée à 10 mg/L pour le biocomposite 2 (98.09 %) et le biomatériau (95.78 %), à 5 mg/L pour le biocomposite 2 (98.25 %) et à 5 mg/L et 20 mg/L pour le biocomposite 3 (96.8 %).

III. Validation des modèles cinétiques

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption, nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux, plusieurs modèles comme le modèle cinétique de pseudo-premier ordre et le modèle cinétique de deuxième ordre sont appliqués en système batch dans le but de décrire le phénomène de transport de l'adsorbant dans les pores de l'adsorbant.

III.1. modèle de pseudo-premier et deuxième ordre

Les paramètres de ces modèles pour les différents matériaux étudiés ont été rassemblés dans les tableaux ci-après :

Tableau III.1 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo premier ordre et celle déterminées expérimentalement pour les la biomasse brute et les biocomposites.

Concentration	Paramètres	Biomatériau	Biocomposite 1	Biocomposite 2	Biocomposite 3
5 ppm	q_{exp}	4.61	5.47	4.50	4.96
	K_1	0.4244	0.3626	0.5821	0.4707
	q_{cal}	4.12	5.38	4.45	4.86
	R^2	0.9267	0.9992	0.9983	0.9988
10 ppm	q_{exp}	9.17	10.63	9.92	9.61
	K_1	0.3492	0.2399	2.1987	0.1610
	q_{cal}	8.44	10.19	9.14	9.38
	R^2	0.9737	0.9851	0.9036	0.9938
20 ppm	q_{exp}	18.37	18.71	16.23	16.45
	K_1	0.5275	0.1689	0.0638	0.2352
	q_{cal}	16.89	16.58	15.49	15.29
	R^2	0.9684	0.8777	0.9184	0.9399

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.2 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo second ordre et celle déterminées expérimentalement pour les la biomasse brute et les biocomposites.

Concentration	Paramètres	Biomatériau	Biocomposite 1	Biocomposite 2	Biocomposite 3
5 ppm	q_{exp}	4.61	5.47	4.50	4.96
	K_2	0.2152	0.1905	0.9434	0.3836
	q_{cal}	4.22	5.52	4.48	4.94
	R^2	0.9479	0.9953	0.9972	0.9983
10 ppm	q_{exp}	9.17	10.63	9.92	9.61
	K_2	0.0956	0.0359	0.0204	0.0272
	q_{cal}	8.65	11.06	10.22	9.99
	R^2	0.9888	0.9963	0.9952	0.9928
20 ppm	q_{exp}	18.37	18.71	16.23	16.45
	K_2	0.0874	0.0129	0.0056	0.02401
	q_{cal}	17.19	18.13	17.07	16.20
	R^2	0.9785	0.9476	0.9544	0.9790

Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement dans la Figure III.8.

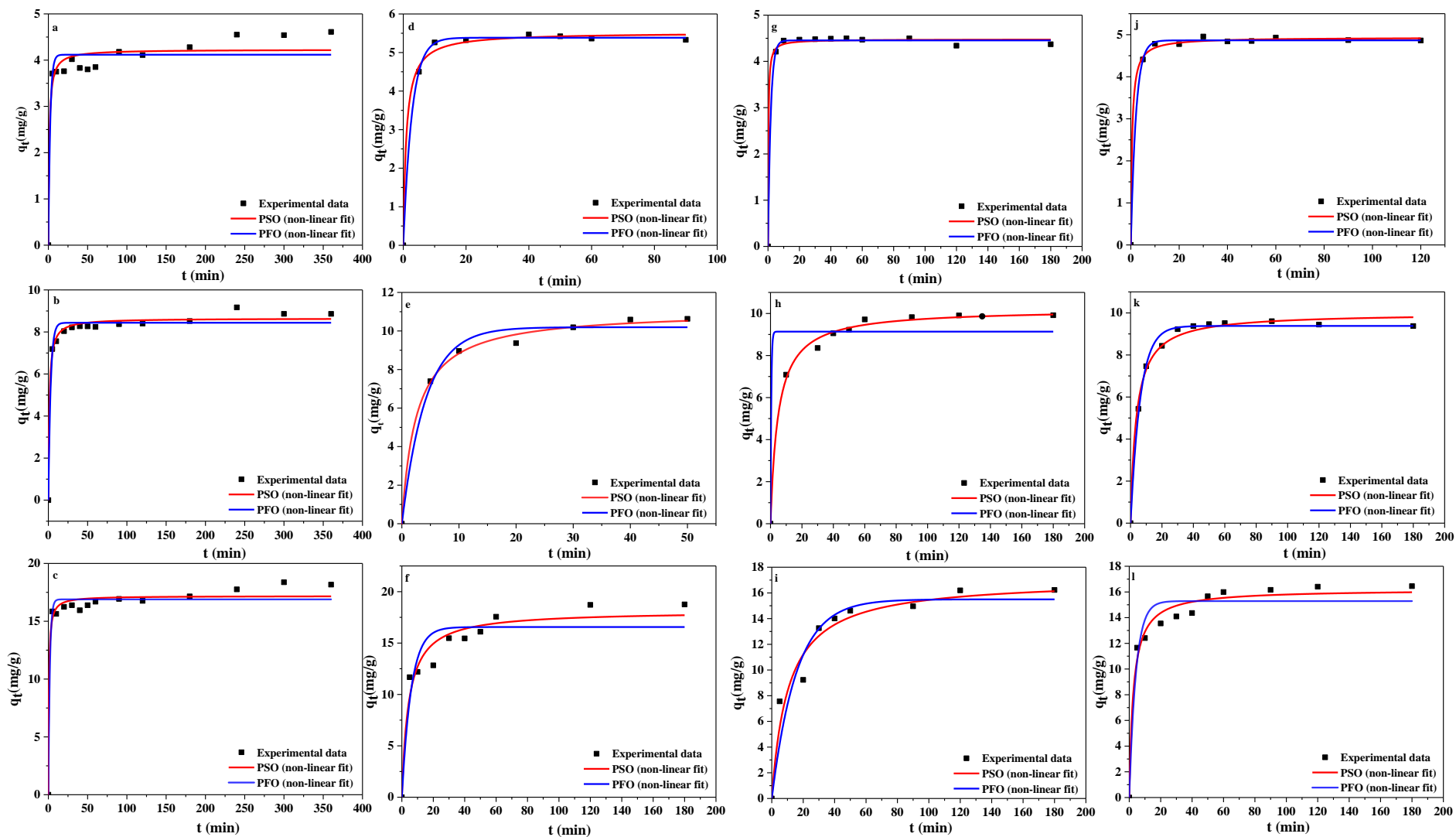


Figure III.8 : Cinétique d'adsorption du CV sur les adsorbants préparés (a,b,c) biomatériau, (d,e,f) biocomposite1, (g,h,i) biocomposite 2 et (j,k,l) biocomposite 3 (pH naturel, $T=25$ °C, $C_{CV}=10$ mg/L, $m_{adsorbant}=0.050$ g, $V_{agitation}=250$ tr/min).

Chapitre III : Résultats et discussion

Les résultats obtenus montrent que le modèle de premier et second ordre décrit mieux le processus d'adsorption de tous les matériaux étudiés. Ce modèle présente un facteur de corrélation très élevé ($R^2 \geq 0.9$) pour tous les biocomposites préparés et la biomasse brute, nous remarquons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont très proches des quantités adsorbées expérimentalement. Les vitesses d'adsorption (K_2) diminuent lorsque la concentration du cristal violet augmente ceci revient à l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations. La capacité d'adsorption, $q_{e,cal}$ augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en cristal violet lorsque la concentration augmente de 5 à 20 mg/L.

La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle pseudo-second-ordre suggère que la fixation de cristal violet par le biomatériau brut et les biocomposites sont en majeure partie imputable à la chimisorption.

VI. Paramètres thermodynamique d'adsorption du cristal violet

Tableau III.3 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Cristal Violet.

Paramètres	T (K)	ΔS° (J/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
biomatériau	303	463.199	140.439	0.589
	313			-5.410
	323			-8.428
Biocomposite 1	303	6.1219	-6.233	-8.107
	313			-8.115
	323			-8.240
Biocomposite 2	303	-220.273	-78.114	-11.003
	313			-10.039
	323			-6.683
Biocomposite 3	303	-127.284	-48.198	-9.316
	313			-9.077
	323			-6.818

Les valeurs de ΔH° négatives pour les trois biocomposites, ce qui implique que c'est un processus exothermique. Par ailleurs, la valeur positive de ΔH° , pour le biomatériau, mettant en évidence le caractère endothermique indiquant la nature chimique du processus d'adsorption, ainsi qu'une température plus élevée facilite l'adsorption.

Chapitre III : Résultats et discussion

ΔS° est positive pour le biomatériau et le biocomposite 1, cela veut dire que les molécules du CV restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution au cours de processus d'adsorption.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont positives alors que les valeurs de ΔG° sont négatives pour l'adsorption du CV sur le biomatériau indiquant que l'adsorption se fait par un processus endothermique et avec une réaction spontanée et favorable.

Nous remarquons, que ΔG° diminue avec l'augmentation de la température de la solution suggérant que l'adsorption de CV par les matériaux adsorbants est favorable à haute température. Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur les matériaux adsorbants, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$).

Le processus d'adsorption du CV sur les matériaux préparés est physisorbé puisque les valeurs de ΔG° sont inférieures à 20 KJ/mol.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude, les écorces de biomasse ont été utilisées comme biosorbants pour l'élimination du colorant cristal violet par adsorption des solutions aqueuses en mode batch. Ces biosorbants préparés en poudre ont été caractérisés par microscopie optique et par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de l'étude paramétrique indiquent que le taux d'élimination du colorant cristal violet par les quatre biosorbants augmente avec le temps de contact, de la concentration initiale en colorant pour les biocomposites et la température pour le biomatériau, mais diminue avec l'augmentation du pH et la température des biocomposites.

L'équilibre d'adsorption du cristal violet sur les quatre biosorbants est atteint au bout de 360 min (5 mg/L, 93 %), 240 min (10 mg/L, 95.78 %) et 300 min (20 mg/L, 97.56 %) pour le biomatériau, au bout de 30 min (5 mg/L, 98.26 %), 120 min (10 mg/L, 98.38 %) et 180 min (20 mg/L, 100 %) pour le biocomposite 1, au bout de 90 min (5 mg/L, 98.42 %), 180 min (10 mg/L, 98.9 %) et 180 min (20 mg/L, 97.34 %) pour le biocomposite 2 et au bout de 30 min (5 mg/L, 98.5 %), 60 min (10 mg/L, 95.83 %) et 180 min (20 mg/L, 98.67 %) pour le biocomposite 3. La valeur maximale du rendement est obtenue à pH 2 pour le biomatériau et les biocomposites.

L'étude cinétique a montré que l'élimination du cristal violet de la solution aqueuse par la poudre des quatre biosorbants est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption du cristal violet sur les biosorbants montre que le processus de sorption est exothermique pour les biocomposites et endothermique pour le biomatériau et donc favorisé par une augmentation de température.

Les valeurs positives de l'entropie (ΔS°) indiquent que l'adsorption du cristal violet sur ces biosorbants est accompagnée d'un désordre élevé au niveau de l'interface adsorbant/adsorbat. Le processus d'adsorption sur les matériaux adsorbants, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). Le processus d'adsorption du cristal violet sur les matériaux préparés est physisorbé puisque les valeurs de ΔG° sont inférieures à 20 kJ/mol.

Les résultats obtenus montrent l'efficacité de l'activation chimique des écorces de biomasse par les sels.

Ce travail ouvre de nouvelles perspectives vis-à-vis des biosorbants étudiés, nous envisageons de : (i) tester ces biosorbants pour le traitement des solutions contenant un mélange de colorants ; (ii) activer ces biosorbants chimiquement et physiquement, pour un traitement meilleur des solutions ; (iii) régénérer les biosorbants après adsorption.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption du colorant cristal violet, colorant cationique. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : pH, masse d'adsorbant et concentration initiale en colorant et température. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant cristal violet sur le biomatériau brut et activé dépend du pH de la solution et de la concentration initiale en colorant et de la température.

La cinétique d'adsorption du cristal violet a été étudiée en utilisant les équations du pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre. L'adsorption du colorant cristal violet sur le biomatériau brut et activé peut être décrite par une cinétique du pseudo-second-ordre. L'effet de la température sur l'adsorption du colorant a été également étudié et les paramètres thermodynamiques ont été déterminés.

Mots-clés : Adsorption, colorant cationique, biomatériau, cinétiques d'adsorption, paramètres thermodynamiques

Abstract

This study reports the adsorption of crystal violet dye, a cationic dye. Various experimental parameters were analyzed : pH, adsorbent mass, initial dye concentration and temperature. The experimental results showed that the adsorption of the crystal violet dye on the raw and activated biomaterial depends on the pH of the solution, the initial dye concentration and temperature.

The adsorption kinetics of crystal violet were studied using the equations of the pseudo-first-order and pseudo-second-order reactions. The kinetics of adsorption of crystal violet dye on the raw and activated biomaterial can be described by a pseudo-second-order model. The effect of temperature on the adsorption of the dye was also evaluated and the thermodynamic parameters were determined.

Keywords : Adsorption, cationic dye, biomaterial, adsorption kinetics, thermodynamic parameters.

ملخص

يركز هذا العمل على دراسة امتزاز صبغة الكريستال البنفسجي، وهي صبغة كاتيونية. تم تحليل متغيرات تجريبية مختلفة: درجة الحموضة، كتلة الممتزات وتركيز الأولي للصبغة ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج التجريبية أن امتصاص صبغة الكريستال البنفسجي على المادة الحيوية الخام والمنشطة يعتمد على درجة الحموضة للمحلول، التركيز الأولي للصبغة ودرجة الحرارة.

تمت دراسة حركية الامتزاز الكريستال البنفسجي باستخدام معادلات الدرجة الأولى الزائفة ومن الدرجة الثانية الزائفة. يمكن وصف امتزاز صبغة الكريستال البنفسجي على المادة الحيوية الخام والمنشطة بواسطة حركية الدرجة الثانية الزائفة. كما تم دراسة تأثير درجة الحرارة على امتصاص الصبغة وتحديد المتغيرات الديناميكية الحرارية. **الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، الصبغة الكاتيونية، المواد الحيوية، حركية الامتزاز، المتغيرات الديناميكية الحرارية.