

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

AMMAR KHODJA Lilia
AIT KHELIFA Lydia

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: GENIE DES PROCEDES
Spécialité : SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

**Elimination des colorants textiles par adsorption sur un
déchet naturel**

Soutenu le 21 /09/ 2015

Devant le jury composé de :

Mme Aida Zaabar	MCB	UAMOB	Présidente
Mr Samir Belkacemi	MAB	UAMOB	Examineur
Mme Naima Sifoun	MAB	UAMOB	Rapporteur
Mme Lynda Benhaddad	MCB	UAMOB	Co-Rapporteur

Remerciement :

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été fait au laboratoire de Génie des procédés de l'université Akli Mohand Oulhadj de Bouira.

*On tient tout d'abord à remercier les personnes qui nous ont permis de réaliser ce travail et qui l'ont encadré, on voudrait exprimer une sincère gratitude à **Madame BENHADDAD Lynda**(Co-promotrice) pour nous avoir accueillie au sein de son équipe. Merci également à madame **SIFOUN Naima** notre promotrice qui nous a dirigé et aidé à accomplir ce travail et elle a contribué à nous transmettre son savoir pour assurer notre formation et merci d'avoir laissé constamment ses portes ouvertes à nos questions. Les discussions étaient très enrichissantes et on vous remercie chaleureusement pour le temps, l'attention et l'intérêt que vous avez porté à notre travail de recherche ; merci pour vos encouragements et votre patience.*

*On tient à remercier aussi les membres du jury **Mme Zaabar Aida, Mr Belkacemi Samir**, en les assurant que leurs critiques auront le plus grand intérêt de notre part et que leurs conseils seront suivis à la lettre.*

*Je remercie également **M H.LOUNICI** qui, pour sa part, nous a permis d'acquérir des informations performantes dans le domaine de l'adsorption.*

*On n'oubliera pas de remercier le responsable des laboratoires madame **HAMANI Siham** pour sa patience et servitude, et tous les techniciens de laboratoire qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils et leurs encouragements, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.*

*On aimerait également avoir un petit mot pour les étudiantes et stagiaires **BERNOU Abla** et **BOUCENDALA Meriem** pour leurs générosités.*

Je dédie ce travail :

A mon père adoré et ma chère mère pour tout leurs soutient et leurs encouragements durant les années universitaire.

A mon époux, durant cette année, tu n'as pas cessé de m'apporter le réconfort et le soutien nécessaire pour le bon déroulement de mes études. Trouve dans ce travail l'expression de toute ma reconnaissance.

*A tous mes frères surtout à mon frère **Hocine** pour son aide pour réaliser ce travail*

A mon cher fils Anas

A tous mes amis (es)

Lilia Ammar Khodja

A ma mère

A mon père

A mon époux Zohir

A mon fils Mahdi

A mes sœurs Dania et Katia

A mon frère Mohamed Amine

A ma belle famille

A tous mes amis (es)

Lydia Ait khelifa

Table des matières

➤ Introduction Générale	1
❖ Chapitre I : Généralités sur les colorants textiles	
I.1. Historique des colorants	3
I.2. Définition d'un colorant	3
I.3. Classification des colorants	4
I.4. Applications des colorants	5
I.5. Les impacts des colorants sur la santé et l'environnement	6
I.6. Méthodes de traitement des effluents colorés	8
I.7. Comparaison des procédés	12
I.7. Législation sur l'environnement	13
I.9. Références	14
❖ Chapitre II : L'adsorption	
II.1. Introduction	18
II.2. Définition de l'adsorption	18
II.3. Description du phénomène d'adsorption	18
II.4. Types d'adsorbant	20
II.5. Types d'adsorption	22
II.5.1. Adsorption physique	22
II.5.2. Adsorption chimique	23
II.6. Cinétique d'adsorption	23
II.7. Les isothermes d'adsorption à l'interface solide liquide	24
II.7.1. C'est quoi une isotherme	24
II.7.2. Classification des isothermes	25
II.7.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	26

a) Isotherme de Langmuir	26
b) Isotherme de Freundlich	27
c) Isotherme Temkin	28
II.8. Thermodynamique d'adsorption	29
II.9. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	29
II.10. Application de l'adsorption en phase liquide	31
II.11. Références	33
❖ <i>Chapitre III : Elimination des colorants synthétiques par des biosorbants naturels</i>	
III.1. Introduction	36
III.2. Travaux basés sur l'élimination des colorants par des biosorbants naturels	36
III.3. Références	40
❖ <i>Chapitre VI : Matériel et méthodes</i>	
IV.1. Préparation de l'adsorbant	43
IV.2. Caractérisation de l'adsorbant	43
IV.2.1. Caractérisation physico-chimique	43
a) Taux de cendre	43
b) Matières volatiles	44
c) Taux d'humidité	44
IV.2.2. Caractérisation spectrale	45
❖ Analyse structurale par spectroscopie IRTF	45
IV.3. Préparation de la solution de bleu de méthylène	46
a) Principe de la spectrophotométrie UV/Visible	46
b) Préparation de la courbe d'étalonnage	48

IV.4. Optimisation des paramètres expérimentaux	49
IV.4.1. Effet de la granulométrie	49
IV.4.2. Effet de la masse	50
IV.4.3. Effet du pH	50
IV.4.4. Cinétique d'adsorption	50
IV.4.5. Effet de la température	51
IV.5. Références	52

❖ Chapitre V : Résultats et discussion

V.1. Caractérisation de l'adsorbant utilisé (fibres de bois)	53
V.1.1. Taux d'humidité, cendres et matières volatiles	53
V.1.2. Analyse structurale par spectroscopie IR-TF	53
V.2. Etude de l'adsorption de bleu de méthylène	55
V.2.1. L'effet de la granulométrie de fibres de bois	55
V.2.2. L'effet de la masse de fibres de bois	57
V.2.3. Effet du pH	58
V.2.4. Effet de la concentration initiale	59
V.3. Modélisation	60
V.3.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	60
V.3.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre	62
V.3.3. Modèle de la diffusion externe	63
V.3.4. Modèle de la diffusion intra-particule	64
V.4. Effet de la température	66
V.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre	67
V.4.2. Modèle du pseudo-second ordre	68
V.4.3. Diffusion intra-particulaire	69
V.5. Les isothermes d'adsorption	69
V.5.1. Le modèle de Langmuir	69

V.5.2. Modèle de Freundlich	70
V.5.3. Modèle de Temkin	71
V.6. Références	73
➤ Conclusion Générale	74

Listes des figures

Figures	Titres
<u>Figure I.1</u>	Domaines d'absorption des quelques couleurs
<u>Figure I.2</u>	Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques dans un court d'eau
<u>Figure II.1</u>	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux
<u>Figure II.2</u>	Phénomène d'adsorption
<u>Figure II.3</u>	Typologie des isothermes
<u>Figure IV.1</u>	Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier
<u>Figure IV.2</u>	Spectromètre infrarouge utilisé
<u>Figure IV.3</u>	Structure chimique du bleu de méthylène
<u>Figure IV.4</u>	L'UV visible utilisé
<u>Figure IV.5</u>	Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène
<u>Figure V.1</u>	Spectre IRTF du bois naturel
<u>Figure V.2</u>	Spectre IRTF après sorption à différentes concentrations initiales
<u>Figure V.3</u>	L'effet de la granulométrie sur la capacité d'adsorption
<u>Figure V.4</u>	variation de la capacité d'adsorption avec la masse du bois
<u>Figure V.5</u>	L'effet du pH sur la capacité d'adsorption
<u>Figure V.6</u>	L'effet de la concentration initiale sur la sorption du BM sur le bois
<u>Figure V.7</u>	Cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre pour la sorption du BM
<u>Figure V.8</u>	Cinétique du pseudo seconde ordre pour la sorption du BM
<u>Figure V.9</u>	Le modèle de la diffusion externe pour l'adsorption du BM sur le bois
<u>Figure V.10</u>	Application du modèle intraparticulaire pour la sorption du BM sur le bois
<u>Figure V.11</u>	L'effet de la température sur la capacité d'adsorption
<u>Figure V.12</u>	Application du modèle 1 ^{er} ordre pour la sorption du BM

Figure V.13 : Application du modèle seconde ordre pour la sorption du BM

Figure V.14 : Application du modèle diffusion intraparticulaire

Figure V.15 : Modélisation selon la forme II de Langmuir

Figure V.16 : Modélisation par le modèle de Freundlich

Figure V.17 : Modélisation par le modèle de Temkin

Liste des tableaux

Tableaux	Titres
<u>Tableau I.1</u>	Principaux groupes chromophores et auxochromes
<u>Tableau I.2</u>	Classification des colorants
<u>Tableau I.3</u>	Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants
<u>Tableau I.4</u>	Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants
<u>Tableau I.5</u>	Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textile
<u>Tableau II.1</u>	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique
<u>Tableau IV.1</u>	données de la courbe d'étalonnage
<u>Tableau V.1</u>	taux d'humidité et taux de cendre et matière volatile de l'adsorbant
<u>Tableau V.2</u>	Les groupements fonctionnels des fibres de bois avant ou après adsorption de BM
<u>Tableau V.3</u>	La capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination de BM en fonction de la granulométrie
<u>Tableau V.4</u>	Les capacités d'adsorption de BM pour différentes masses de fibre de bois
<u>Tableau V.5</u>	La capacité d'adsorption et pourcentage d'élimination à l'équilibre en fonction de la concentration
<u>Tableau V.6</u>	Les paramètres obtenus à l'aide du modèle pseudo- premier ordre
<u>Tableau V.7</u>	Les paramètres obtenus à l'aide du modèle pseudo-second ordre
<u>Tableau V.8</u>	Les paramètres obtenus à l'aide du modèle diffusion externe
<u>Tableau V.9</u>	Les constantes du modèle intra particulaire
<u>Tableau V.10</u>	La capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination en fonction de la température
<u>Tableau V.11</u>	Les paramètres obtenus par le modèle pseudo 1 ^{er} ordre
<u>Tableau V.12</u>	les paramètres obtenus par le modèle pseudo-second ordre
<u>Tableau V.13</u>	les valeurs de Kid et la constante Cet coefficients de régression R ²
<u>Tableau V.14</u>	les paramètres du modèle de Langmuir

Tableau V.15 : Les paramètres du modèle de Freundlich

Tableau V.16 : Les paramètres du modèle Temkin



Introduction générale

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète pour les êtres humains, les animaux, les plantes, et les microorganismes. Pratiquement, tous les phénomènes vitaux de la biosphère, sont liés à la disponibilité de l'eau. L'eau n'est donc pas uniquement espace vital, vecteur énergétique au moyen de transport, mais également un élément essentiel pour tout genre de production.

L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

Parmi ces substances chimiques, on trouve les colorants qui ont une large utilisation dans plusieurs industries chimiques en particulier les industries textiles.

La décoloration des rejets de l'industrie textile est souvent difficile car les colorants organiques ne sont pas dégradés par les traitements conventionnels, tel que les traitements biologiques. En effet, ces produits résistent fortement à la digestion aérobie.

Plusieurs traitements ont été proposés notamment la précipitation/coagulation des matières colorantes, l'oxydation, l'osmose inverse, les procédés membranaire. Ces traitements se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux.

Le charbon actif grâce à son grand pouvoir adsorbant est un moyen très efficace en ce qui concerne le traitement des eaux colorées, le seul problème est son coût de production.

Le présent travail a pour but d'étudier l'adsorption du bleu de méthylène, l'un des colorants basiques, sur des fibres d'un déchet ligno-cellulosique, le bois, dont son coût est moins cher que le charbon actif.

Le mémoire est structuré en deux grandes parties dont chaque partie est subdivisée en chapitres.

- ✓ La première partie est consacrée à la synthèse bibliographique qui comprend trois chapitres :
 - Chapitre I : Généralités sur les colorants, leur classification et leurs méthodes de traitement.

- Chapitre II : traite le procédé d'adsorption : définition, types d'adsorption, les modèles cinétiques et les paramètres influençant sur le phénomène d'adsorption.
- Chapitre III : sur les travaux réalisés sur l'élimination du bleu de méthylène par adsorption.
- ✓ La deuxième partie est la partie d'expérimentation qui est subdivisée en deux chapitres :
 - Chapitre IV : décrit l'ensemble des méthodes expérimentales et les différentes techniques ainsi que le matériel utilisé.
 - Chapitre V : regroupe tous les résultats obtenus qui se termine par une discussion.
- ✓ Notre mémoire se termine par une conclusion générale avec des perspectives.



Partie I
Etude théorique



Chapitre I
**Généralités sur les
colorants textiles**

I.1. Historique

Les colorants sont apparus, il y a plus de 4000 ans, afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Jusqu'à 1850, les colorants sont obtenus à partir d'éléments naturels tels que les extraits de plantes, de fruits, de mûres, de fleurs, de racines ou d'animaux [1].

En 1856, alors qu'il essayait de synthétiser la quinine pour combattre le paludisme, William Henry Perkin synthétisa la mauvéine. Il oxyda un dérivé de l'aniline (l'allytoluidine), il obtient alors un précipité rouge-brun, qu'il appela mauvéine ou pourpre d'aniline. Ce premier succès encouragea les chercheurs à préparer de nouveaux colorants à partir de l'action de divers réactifs sur la mauvéine et l'aniline [2].

Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [3,4].

I.2. Définition d'un colorant

Un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible (380 à 750 nm) [5].

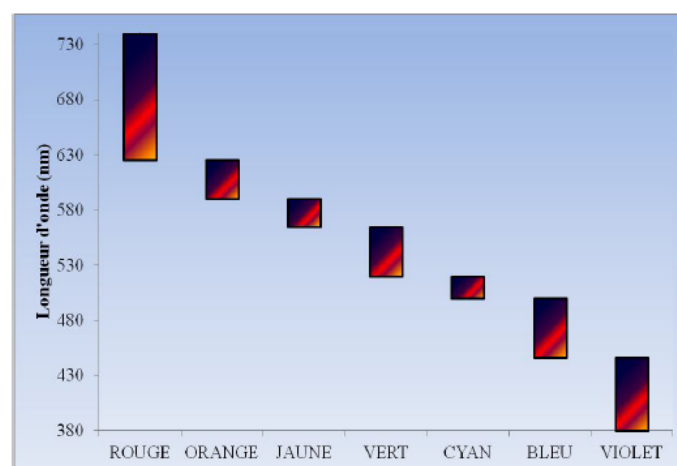


Figure I.1 : Domaines d'absorption des quelques couleurs [6]

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [7].

Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [8].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N (CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale. La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [9]. La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome. Le tableau I.2 regroupe les colorants selon les deux types de classification [10].

Tableau I.2 : Classification des colorants

Classification chimique	Classification tinctoriale
<ul style="list-style-type: none"> - Les colorants anthraquinoniques - Les colorants indigoïdes - Les colorants xanthènes - Les phtalocyanines - Les colorants nitrés et nitrosés - Colorants triphénylméthanes - Colorant thiazine 	<ul style="list-style-type: none"> - Les colorants acides ou anioniques - Les colorants basiques ou cationiques - Les colorants de cuve - Les colorants directs - Les colorants à mordants - Les colorants réactifs - Les colorants développés ou azoïques - Les colorants dispersés

Comme notre travail consiste à l'étude de l'élimination d'un colorant basique (bleu de méthylène), nous présentons dans ce qui suit une définition générale sur les colorants basiques.

I.3.1. Colorants basiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [11].

I.4. L'utilisation des colorants [12-14]

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

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...etc) ;
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramique... ;
- Dans l'imprimerie (encres, papiers) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires... etc).

Pour voir l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application suivants [15] :

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

I.5. Toxicité des colorants textiles

Les eaux résiduelles de l'industrie de textile causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour l'environnement et pour la santé publique [16,17] :

I.5.1. Toxicité sur la santé humaine

Des chercheurs ont montré que :

- les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites [18].
- des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) [18].
- les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [18]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [19].
- les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [20].
- la granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [18].

I.5.2. Toxicité sur l'environnement

La présence des colorants dans le milieu naturel cause des dégâts environnementaux comme :

- *Eutrophisation* : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production de l'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 [21].
- *Sous-oxygénation* : Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [22].
- *Couleur, turbidité, odeur* : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeur pestilentielle et colorations anormales [23]. Willmott et al. [24], 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.
- *Bioaccumulation* : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles et cela est dû principalement à leur réactivité chimique. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (figure I.2).
- Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [24]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [25], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [26].

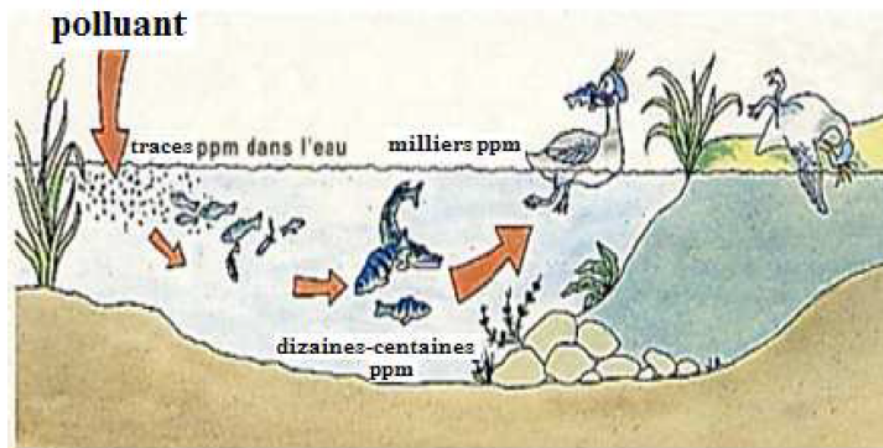


Figure I.2 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques dans un cours d'eau [27]

I.6. Traitements des rejets textiles

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (tableau I.3), en plus les colorants sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture [28,29]. Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau I.3 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [30,31]

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

I.6.1. Méthodes physiques

I.6.1.1. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [32,33].

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [34].

I.6.1.2. Filtration sur membrane

Cette technique permet la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases. La membrane est constituée d'une couche mince (de dix à quelques centaines de microns) d'une matière permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force motrice de transfert. Cette force peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, de concentration, de pression ou encore de température. Ces procédés membranaires sont souvent couplés à d'autres techniques (biologiques, chimiques) de dépollution et sont utilisés en tant que pré ou post traitement [35,36].

I.6.2. Méthodes physico- chimiques

I.6.2.1. Coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques

[37,38]. 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 : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

I.6.3. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques.

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et ses applications pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établies [39]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [40] ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

I.6.4. Méthodes biologiques de traitement

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques ont 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 [41].

I.6.4.1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [42]. Notons

cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [42,43]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

1.6.4.2. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [42,44]. Xu et al. [45], ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20%. Cette constatation laisse présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

1.7. Comparaison des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution des rejets textiles, le tableau I.4 présente leurs principaux attraits et inconvénients pour le traitement des colorants organiques.

Tableau I.4 : Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants [46]

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun $Al_2(SO_4)_3$ Chaux $FeCl_3$	- Equipement simple - Décoloration relativement rapide - Réduction significative de la DCO	- Formation de boues - Fonctionnement onéreux - Coagulants non réutilisables - Réduction spécifique de la couleur
Filtration	Osmose inverse Nano filtration Microfiltration Ultrafiltration	- Utilisation simple et rapide - Pas d'addition de produits chimiques - Faible consommation énergétique - Réduction de la couleur - Grands volumes traités	- Investissement important - Sélectif - Encrassement rapide des membranes - Pré et post traitement Nécessaires
Adsorption	Carbone actif Silice	- Réduction efficace de la couleur - Technologie simple - Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	- Investissement et coût de fonctionnement élevés - Lent et limité en volume - Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible - Sélectif - Formation de boue
Oxydation chimique	Ozone Réactif de Fenton Chloration	- Traitement de gros volumes - Diminution nette de la Chloration - Décoloration rapide et efficace - Opération simple - Oxydant puissant	- Investissements et coûts de fonctionnements très élevés - Efficacité limitée pour certains colorants - Produits d'oxydation inconnus - Formation de sous-produits de chloration (cancérogènes)
Procédés biologiques	Aérobie Anaérobie	- Approprié pour les colorants Insolubles - Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction - Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	- Spécifique à certains colorants - Décoloration variable - Grandes quantités de boues générées - Besoins énergétiques importants - Produits de dégradation inconnus - Beaucoup de produits toxiques non dégradés - Nécessite de grands réservoirs d'aération

I.8. Législation sur l'environnement

Vu le grand danger que pose l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans notre vie quotidienne sur l'environnement et notre santé, l'Algérie est comme tous les pays européennes a mis une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique (tableau I.5) [47].

Tableau I.5 : Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textile

Paramètres	Valeur limite
T (°C)	30
pH	6,5 - 8,5
DBO ₅ (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières décantables (mg/l)	0,4
Matières non dissoutes (mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

I.9. Références

- [1] M.Capon , C.valette , V.courilleau. ; chimie des couleurs et des odeurs ; édition ; culture et technique ; (1993).
- [2] D.R .Waring and G. Hallas.; Topics in applied chemistry: The chemistry and application of dyes ; *Plenum Press* ; New York ; (1994).
- [3] A.Houas , H.Lachhab , M.Ksibi , E.Elaloui. , C.Guillard , JM.Hermann; Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *App. Cata. B : Environmental* ;31 :145-157 ; (2001).
- [4] A. Welham ; *J. Soc. Dyers Colour* ; 116 :140-143 ; (2000).
- [5] S. Hamri ; Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques ; Thèse de Doctorat ; Université de Tlemcen ; (2013).
- [6] L.Zhenwang , C.Zhenlu , L.Jiyan; The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism.*World Conference on Non-Destructive Testing* ; 15 : 15-21 ; (2000).
- [7] N. Barka ; L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté ; thèse doctorat ; Faculté des Sciences ; Agadir ; (2008).
- [8] M.Capon , V .Courilleu , C.Valette , *Chimie des couleurs et des odeurs* ; Nantes ; Culture et technique ; (1999).
- [9] E.Zawlotzki Guivacrch.; Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques ; Thèse de doctorat ; Université de Marne-la-Vallée ; (2004).
- [10] K.Hunger ; (Editor) ; *Industrial Dyes Chemistry ; Properties ; Applications* ; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA ; Weinheim ; (2003).
- [11] R .Perrin ; J.P.Scharef ; *Chimie industrielle* ; Tome 2 ; Edition Masson Paris ; (1995).
- [12] K.Winnacker, L. Küchler ; *Traité de Chimie appliquée* ; Tome 7 ; Chimie organique ; 3ème partie ; Editions Eyrolles ; Paris 5^e ; 165-166 ; (1968).
- [13] Belegaud ; les colorants industriels encyclopédie médico chirurgicale ; pathologie du travail intoxications maladies par agents physiques ; 16082 ; édition techniques ; 5p ; paris ; (1987).

- [14] G-leather, jeier and shoes. kanerva L(ed), Elsner P(ed), Wahlberg jE(ed), Maibach HI(ed); Handbook of occupational dermatology Heideberg :springer.verlag ; 637-43, 1300 p; (2000)
- [15] P.Robert , G.P.Scharff ; Chimie industrielle ; 2ème édition ; Edition DUNOD ; (1996).
- [16] D.Knittel and E.Schollmeyer ; Prevention of waterpollution in dyeing processes of synthetic textiles ; *Eur. Water Pollut. Control* ; 6 : 6-10 ; (1996).
- [17] J.Petek and P. Glavic ; An integral approach to waste minimization in process industries ; *Resour. Conser. Recycl* ; 17 : 169- 88 ; (1996).
- [18] H.Desoille , G.Scherrer , R.Truhauter ; Précis de médecine du travail ; 5ème Edition Masson ; 838-845 ; (1987).
- [19] C.Bliefert , R.Perraud ; Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ; Editions de boeck, Bruxelles:10; (2004).
- [20] T.Norseth; The carcinogenicity of chromium. *Environ. Health prespect* ; 15: 255-270; (1981).
- [21] M.M. Higarashi , W.F.Jardim.; *Catal; Today* ;76: 201-207; (2002).
- [22] S.E.Manhan ; Environmental chemistry ;Lewis publishing ; 6e édition ; Atlanta ;GA ;USA ; (1994).
- [23] K.Macounova , H.Krysova , G.Ludvik, G. Jirkovsky; *Photochem. J; Photobiol. A: Chem*; 156: 273-282; (2003).
- [24] C.Galindo, P.Jaques, A.Kalt ; *Photochem. Photobiol. A: Chem*; 141: 47-56; (2001).
- [25] H.Ahmad, M.Afzal, M.Saleem, Hassany, S.M Adsorp. *Sci; Technol*; 12: 139-149 ; (1995).
- [26] I.Bouzaida, C.Ferronato, J.M. Chovelon, M.E.Rammah, J.M Hermann., J; *Photochem. Photobiol. A: Chem* ; 168 : 23-30 ; (2004).
- [27] Servais. P ; *La matière organique dans les milieux naturels* ; (1999).
- [28] E.z .Guivarch ; *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton » ; Application à la minéralisation des colorants synthétiques ; Thèse de doctorat ; université de Mame-la-valée ; (2004).*
- [29] M.C.Mullan, G.Meehan, C.Conneely, A .Kirby, N.Robinson, T.Nigam., Banat., IM .Marchant, R. W.F.Smyth ; 2001 ; *Microbial decolourisation and degradation of textile dyes .Appl.Microbiol.Biotechnol* ; 56 :81-87 ; l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées ; p. 49 ;octobre (1999).
- [30] N.Azbar, T.Yonar, K.kestioğlu ; *Comparaison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal form a polyester and acetate fiber dyeing effluent; Chemosphere*;55; (1):35-43;(2004).

- [31] U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency); Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry; Washington(EPA/625/R-96/004). (1996).
- [32] S.D.Lambert, N.J.D.Graham, C.J.Sollars, G.D.Fowler; Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol*; 36: 173-180; (1997).
- [33] K.R.Ramakrishna, T.Viraraghavan.; Dye removal using low cost adsorbents; *Water Sci. Technol*;36: 189-196; (1997).
- [34] G.McKay, G.Ramprasad, P.Mowli; Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res*; 21:375-377; (1987).
- [35] T.LEIKNE;The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review ; *Journal of Environmental Sciences* ;21 : 8-12 ; (2009).
- [36] I.Khouni, B.Marrot, P.Moulin, R.Ben Amar ; Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes. *Desalination* ; 268 : 27–37 ; (2011).
- [37] S.Barclay, C. Buckley ; Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group; University of Natal Durban; South Africa, For the south African. Water Research Commission; 1: (2000).
- [38] P.C.Vendevivere, R.Bianchi, W.Verstraete., *Chem.J; Technol. Biotechnol*; 72: 289-302; (1998).
- [39] E.Neyens, G.Baeyens, M.Weemaes, B.Heyder, G.Hazard.. *Mat*; 98: 91-106; (2003).
- [40] K.Hamada, M.Nishizawa,D.Yoshida,M.Mitsuishi ; *Dyes Pigments* ; 36 :313-322. (1998).
- [41] H.Zhenhu, C.Hui, G. Feng, Y.Shoujoun; Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, ; *Journal of Hazardous Materials*, Vol 173, p292–297 ; (2010) .
- [42] G.Cunningham, G.Al-Sayyed,S.Srijaranai; Adsorption of model pollutants ontoTiO₂ particles in relation to photoremediation of contaminated water,Aquatic and surface photochemistry ;CRC Press ;Vol 2, p17-18. (1994) .
- [43] H.F.Lin, R.Ravikrishna, K.T .Valsaraj ; *Sep. Purif. Technol* ; Vol 28 ; p87-102 ; (2002).
- [44] Y.Meng , X.Huang , X .Wang, Y.Qlan. ; *Environ Pollution* ; Vol 117 ; p3 07-313 ;(2002).
- [45] Y.Xu, Langford.C.H, *Photochem.J. Photobiol. A: Chem* ; 133 : p67-71 ; (2000).
- [46] G.V .Zawlotski ; Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton ; Application à la minéralisation des

colorants synthétiques ; Thèse de Doctorat ; Université de Marne-La- Vallée ; p35-38 ; (2004).

[47] Journal Algérien officiel : Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile ; Decret exécutif N° 06-141 ; du 19 avril (2006).



Chapitre II
Généralités sur
l'adsorption

II.1. Introduction

Malgré les récents développements des procédés de traitement des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds et les colorants. Ajoute à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi. Ce procédé est utilisée dans différentes industries (pétrolière, pétrochimique, chimique) et dans des applications pharmaceutiques et environnementales [1].

II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée *adsorbat*, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé *adsorbant*. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [2], et il se traduit, en particulier, par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [3]. C'est une technique efficace et facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants organique et inorganique.

II.3. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est appelée la *désorption* [4].

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant s'effectue en étapes élémentaires successives (figure II.1), chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données [5].

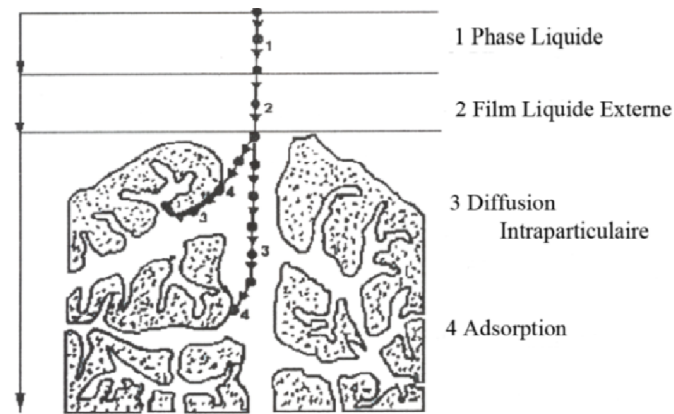


Figure II.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [5]

Etape 1 : le transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

Etape 2 : la diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

Etape 3 : le transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

Etape 4 : la réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile (figure II.2).

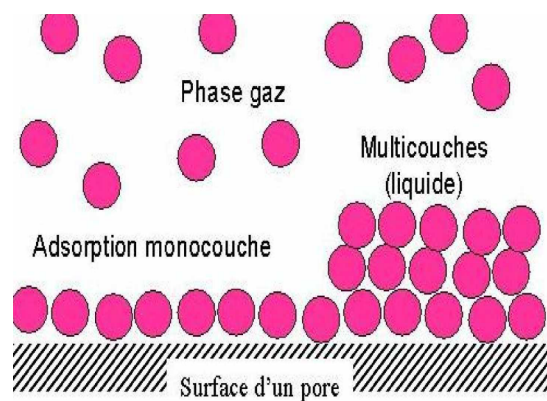


Figure II.2 : Schéma représentant le phénomène d'adsorption [6]

II.4. Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaître les propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle. Parmi les différents adsorbants utilisés en traitement des eaux, on peut citer :

II.4.1. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaux en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus [7].

II.4.2. Les adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés. On peut citer :

II.4.2.1. Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes. Exemple : la bentonite [8].

II.4.2.2. Les zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, de formule globale (AlO₂M, nSiO₂) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et non terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confèrent des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m²/g, mais ils présentent une bonne sélectivité [8].

II.4.2.3. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri-hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative à $\text{Al}_2\text{O}_3,0.5\text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [9].

II.4.2.4. Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [10].

II.4.2.5. Les adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développements qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinyl benzène : le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de di vinylbenzène, ce qui confère une porosité inter chaîne à la structure. Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ [11].

II.4.3. Les adsorbants naturels

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption non négligeable. Plusieurs sous-produits et résidus agricoles ou agroalimentaires peuvent être utilisés en adsorption, comme :

- ✓ *Déchets de fruits* : les noyaux d'olives ; les coquilles d'amandes ; d'abricot et de pêche ; la peau de grenade et d'orange.
- ✓ *Déchets agricoles* : Xiuli et al. [12] ont utilisé la feuille de lotus pour l'élimination de bleu de méthylène.
- ✓ *Déchets industriels* : tels que le charbon dérivé du caoutchouc de pneu ; les boues de traitements ; la moelle de bagasse (qui est un déchet significatif de l'industrie de canne à sucre).
- ✓ *Déchets d'algues et de fruits de mer* : tels que les algues vertes ; la chitine qui est trouvé dans la paroi cellulaire de quelques champignon. Liu et al. [13] ont utilisé ce déchet comme adsorbant pour l'élimination de bleu de méthylène.

II.5. Types d'adsorption

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption : adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

II.5.1. 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 Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals [14]. Ce type présente un intérêt particulier car il permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [15] :

- 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. Le temps de résidence est de 1 ns à température 293°K ;
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

II.5.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [16]. Le tableau II.1 présente une comparaison entre les deux types d'adsorption cités.

Tableau II.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [17]

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

II.6. Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide [18].

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen [19]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants. Pour le pseudo-premier ordre, la loi de la vitesse d'adsorption est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

On obtient après intégration et application des conditions aux limites la forme intégrée suivante ; applicable aux données expérimentales

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Pour le pseudo-second ordre, l'expression de ce modèle est donnée par la relation suivante [19] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Avec :

- q_e : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;
- q_t : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g) ;
- K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}) ;
- K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg) ;
- t : temps de contact (min).

II.7. Les isothermes d'adsorption à l'interface solide-liquide

II.7.1. C'est quoi une isotherme ?

Tous les systèmes adsorbant /adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les isothermes d'adsorption représentent les quantités adsorbées à l'équilibre en fonction de la concentration du soluté à une température donnée.

II.7.2. Classification des isothermes

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure II.3, illustre la forme de chaque type d'isothermes (Il y a une autre classification).

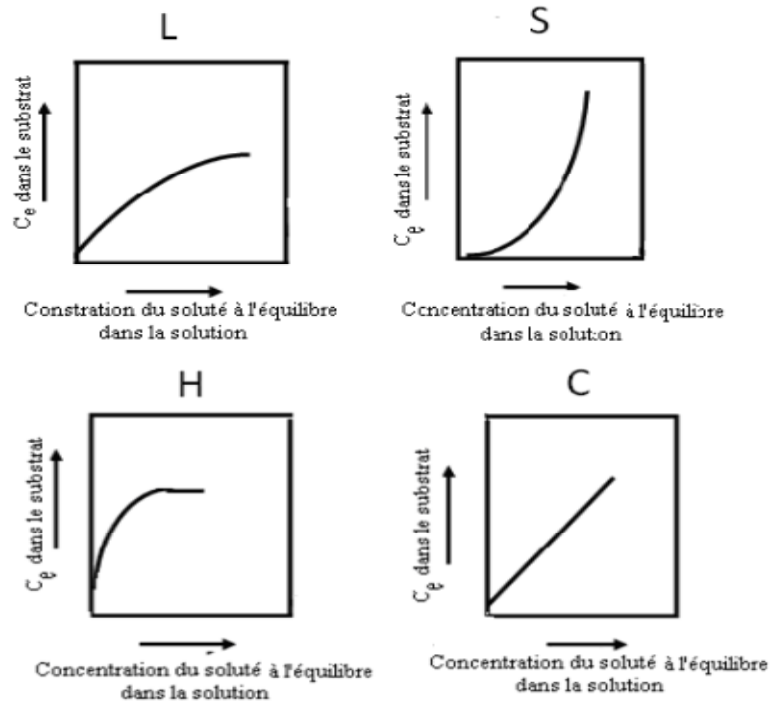


Figure II.3 : Typologie des isothermes [20]

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 soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [20].

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 [20].

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 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 [21].

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 [21].

II.7.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs théories ont été proposées pour décrire les isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich, Temkin et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir permet de rendre compte de l'importance qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme. Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- ✓ l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- ✓ chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- ✓ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins [22].

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Avec :

- C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l) ;
- q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g) ;
- q_{\max} : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g) ;
- b : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

b) Le modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution. L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

Avec :

- K_f : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide ;
- $1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéarisée :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + \frac{1}{n} \text{log } C_e$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $1/n$, différents les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

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

Plus $1/n$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [23].

c) *Isotherme de Temkin*

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement. Cette linéarité [24] peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme ;
- L'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{Rt}{b_t} \cdot \ln(k_t \cdot C_e)$$

Avec :

- R : constante universelle des gaz parfaits ;
- T : température absolue (K) ;
- K_t : constante d'équilibre ;
- b_t : variation de l'énergie d'adsorption.

La forme linéaire de ce modèle est :

$$q_e = \frac{RT}{\Delta\theta} \ln k_0 + \frac{RT}{\Delta\theta} \ln C_e$$

Avec

- Θ : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant ;
- C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l) ;
- $\Delta\theta$: Variation de l'énergie de l'adsorption (kj/mol) ;
- K_0 : Constante d'équilibre.

II.8. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH°) est donnée par la relation de Van Thoff [25] :

$$\text{Log } K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R T}$$

Avec :

- $K_c = C_e / (C_0 - C_e)$: constante d'équilibre,
- ΔH° : variation de l'enthalpie (KJ/mole) ;
- ΔS° : variation de l'entropie (KJ/mole.K) ;
- C_0 : concentration initiale de l'adsorbât.

II.9. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques....). [26]

II.9.1. Facteurs caractérisant la réaction

a) La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures. (Cardot) [27] a montré qu'en pratique il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C.

b) Nature des groupements fonctionnels

Bien que les propriétés précédemment situées jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci.

A la surface des charbons activés, on trouve principalement des sites oxygénés et des sites amines. Lors de l'étude du phénol sur charbon actif, (Ania et al.) [28] ont constaté que l'adsorption de celui-ci sur des charbons de nature basique est plus importante que sur des charbons de nature acide.

II.9.2. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- de l'énergie de liaison de la substance à adsorber ;
- de sa structure et taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbant ;
- de sa solubilité : moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ;
- de sa concentration.

II.9.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

a) La surface spécifique

La surface spécifique une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Plus la surface spécifique est grande, on aura une meilleure adsorption. Bouchemal [29] a montré ceci dans l'étude d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif.

b) La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

c) La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

d) L'affinité

Pour les substrats l'affinité croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [30 -31].

e) Le pH :

Est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencé à la fois sur la structure de l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend des origines des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation). Donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH. Selon Bouchemal [29], l'élimination optimale de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre est observée à des pH acides inférieurs à 6.

II.10. Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines :

- Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques.
- Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent :

- La décoloration des jus sucrés ;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique)
- La dessiccation des produits organiques industriels [31].

II.11. Références

- [1] S.U. Khan ; Fundamental aspects of pollution control and environmental science. Elsevier; New York; (1980).
- [2] L. Naidja ; Elimination du colorant orange en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption ; mémoire de magistère en chimie ; université de Mentouri Constantine ; p 23 ;(2010)
- [3] I. Bounour ; Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain ; mémoire d'ingénieur d'état ; école nationale supérieure polytechnique ; p 3;(2009)
- [4] S.Laurette ; Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et Nglycosylation application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides ; Thèse de doctorat ; université de Limoge ; (2004).
- [5] C.Ayral ; Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif ; thèse de doctorat ; université de Toulouse ; p 42;(2009)
- [6] F.Stoeckli,A. Lavanchy, D.Hugi-Cleary.; In: Meunier F Editor; «Fundamentals of Adsorption. FOA-6» ; Paris : Elsevier ; 75-80 ; (1998).
- [7] Fiani; Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif ;Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur. INPG-EMSE; Saint-Etienne ; France (2000).
- [8] Barrer; Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves; Academic Press
- [9] J.Weber; B.M. Vanvliet; In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous Phase; Ed. I.H. Suffet; M.J. Mc Guire1.
- [10] C.Moreno-castilla; Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials; carbon; 42; 83; 94;(2004).
- [11] L. Robert, . F.Dardel ; Adsorption J 2730 ; Traité Génie des procédés ;(1988).
- [12] H.Xiuli, W. Wel, M. Xiaojian; Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. Chemical Engineering Journal.Vol171; p1-8;(2011).
- [13] Y.Liu, Y.Zheng, A.Wang;Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly; acrylic acid. vermiculite hydrogel composites. J. Environ. Sci. Vol22 ; p486-493; (2010).
- [14] M.Suzuki; Adsorption engineering; Elsevier ;(1990).
- [15] M.Slasli; Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale; Université de Neuchâtel ;(2002).
- [16] C. N. Statterfield ; Heterogenous catalysis in practice ; cours dispensé au Massassuchet

institut of technology ; (1978).

[17] S. Arris Chebira; Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales ; thèse de doctorat ; université de Mentouri Constantine ; p 26 ; (2008).

[18] M.Greanga; Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodegradable ; (2004).

[19] Y.C.Sharma, C.H.Weng; Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies; Journal of Hazardous Materials 142; 449-454; (2007).

[20] Haddoum. S.Sselatnia ; Biosorption du plomb sur une biomasse (*Pleurotus Mutilus*) ; mémoire de magistère ; école nationale supérieure polytechnique ; p 28 ;(2005).

[21] A. BoucifAllam; Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre ; mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle ; école nationale supérieure polytechnique ; pp 13-14; (2008).

[22] L. Amirouche, Outioua ; Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes ; mémoire de magister ; université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU ; p 20 ;(2011).

[23] V.Le noble; Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants ; Thèse de doctorat ; université de Limoge ; (2003).

[24] A.Slygin; AA.Frunmkin ;Acta. Phys. Chim. URSS; 3, 791; (1935).

[25] G.Romero, V.Peralta E.Rodriguez, M. Delgado and T. J.L.Gardia.;Potential of Agave Ichuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. Bioresour.technol; 97 (1); 178-182; (2006).

[26] A.Reffas; Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café ; thèse de doctorat ; université de Mentouri Constantine ;p48 ; (2010).

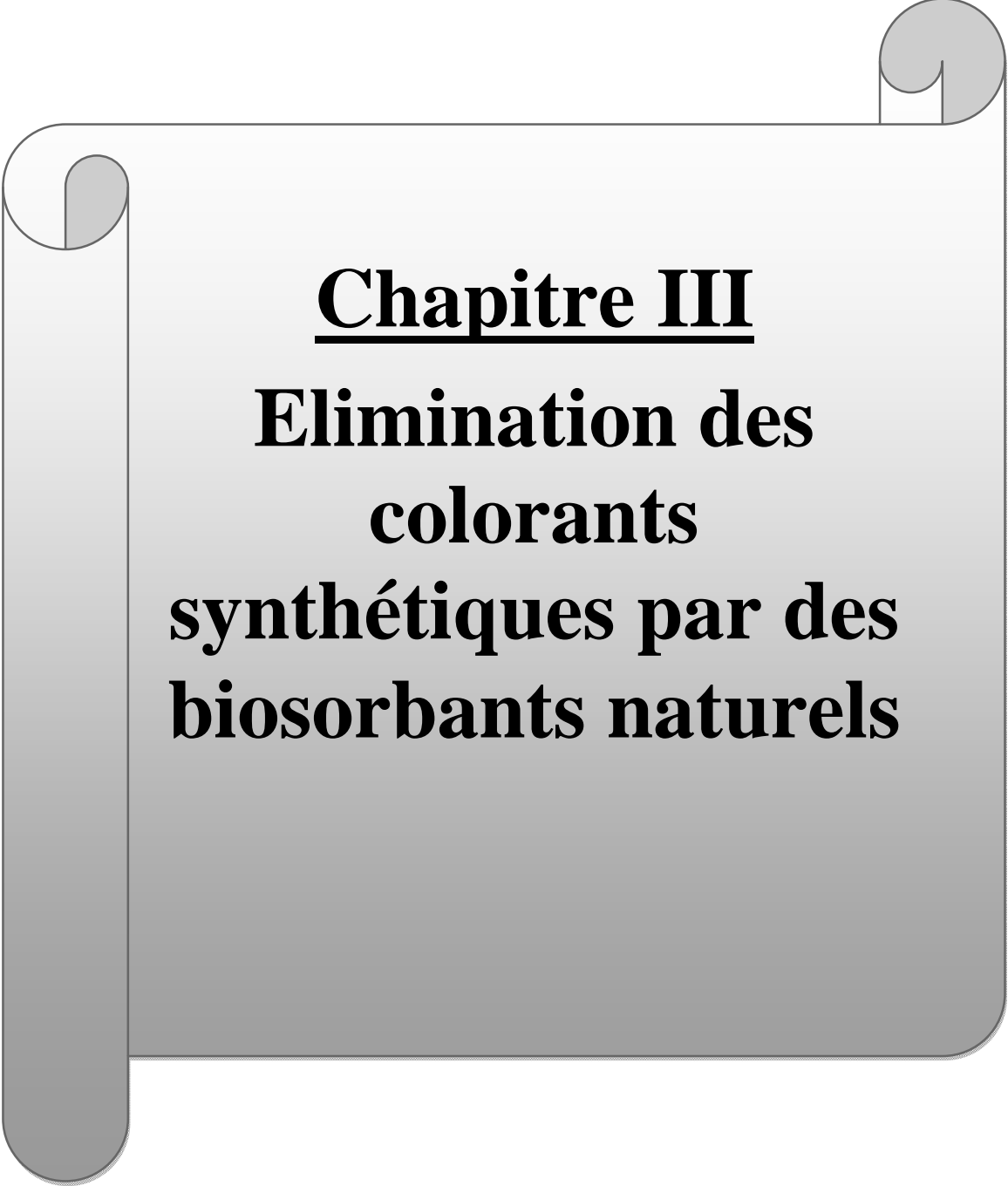
[27] C.Cardot ;Génie de l'environnement, le traitement de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus ; Edition ellipses ;(1999).

[28] C.O.Ania; Para J.B et Pis J.J ;Fuel processing technology ;p 77 ;(2002) .

[29] F.Bouchemal et S.Achour; Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface ; Laryss journal n°6 ; 81-89 ;(2007).

[30] Degremonts .M-Technique de l'eau Lavoisier et documentation ; (1989).

[31] L. Robert, F. Dardel ; Adsorption J 2730 ; Traité Génie des procédés ; (1988).



Chapitre III
**Elimination des
colorants
synthétiques par des
biosorbants naturels**

III.1. Introduction

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants bons marchés comme par exemple des matériaux naturels abondants ou des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation. Dans la littérature, on trouve plusieurs applications des matériaux d'origine naturelle dans le traitement des eaux colorées par adsorption, parmi lesquels on peut citer :

1) Pour l'adsorption de bleu de méthylène (le colorant utilisé dans notre travail) :

- Ponnusami et al. [1], ont utilisé la poudre de feuille de goyave. L'adsorption s'est avérée excellente, le taux de réduction était de 88,7% à pH 8 et une masse de matériau de 2 g.
- Dans l'étude de Flavio et al. [2], une poudre d'un déchet solide qui est la peau des fruits de passion jaune a été utilisée. Sous certaines conditions expérimentales : pH 7-10, temps de contact de 50 h, l'adsorption maximale était 0,0068 mmol/g à pH 9 et à 25°C.
- En 2008, Ferrero [3] a fait une étude comparative entre deux matériaux : coquille de noisettes et sciure de bois. Il a montré que la capacité d'adsorption était plus importante (76,9 mg/g) pour les coquilles de noisettes qui pourrait être utilisé comme un adsorbant à faible cout pour l'élimination des colorants de l'eau.
- En 2009, Hammeed [4] a utilisé le déchet de peau de jacquier. Les résultats ont montré une meilleure adsorption de 285,713 mg/g à pH 4 et un temps de contact optimal de 3h.
- Coquille de pomme de pin brésilienne, Hameed [5] a employé un déchet abondant : les branches de papayer. L'effet de différents paramètres a été étudié : pH (3-10), concentration initiale (50-360 mg/l), masse d'adsorbant (0,05-1g). Les résultats ont montré un taux de réduction du colorant est de 80% pour une masse d'adsorbant de

- 0,4 g L⁻¹ l'influence du pH a montré que le taux d'adsorption est meilleur à pH > 4. L'optimisation de la concentration initiale a montré un taux de réduction de 77,10 % pour une concentration de 50 mg/L et un temps optimum était de 120 min.
- Dans une autre étude, Hao et al [6] ont utilisé les déchets des silkworm exuviae (vers à soie), déchet agricole très répandu en Chine. Plusieurs paramètres ont été étudiés, et un maximum d'adsorption a été observé à pH > 7.
 - Des feuilles de lotus ont été aussi utilisées. Pour un temps de contact de 180 min, une masse d'adsorbant de 1g et à pH acide, la capacité d'adsorption était de : 221,7 mg/g (Xiuli et al.) [7].
 - Une étude de l'adsorption de ce colorant sur des tiges de coton a été faite par Deng et al. [8]. Ces tiges ont subi un traitement chimique avec les acides sulfurique et phosphorique, et thermique pour obtenir un charbon de coton. Les résultats ont montré que l'adsorption de ce colorant est plus importante pour le traitement chimique avec une amélioration pour l'acide sulfurique.
 - En 2012, Rehman et al. [9] ont utilisé le déchet d'extraction de sucre (biomasse épuisée de riz). Dans des conditions optimales après l'étude de plusieurs paramètres, concentration initiale de colorant (25-50 mg/l), température (25-45°C) et masse d'adsorbant (0,25-0,5 g), la capacité d'adsorption était de 8.13 mg/g.
 - Un autre déchet agricole, la poussière de fibre de noix de coco, a été étudiée et plusieurs paramètres ont été vérifiés voir la quantité d'adsorbant, le pH, la concentration initiale et le temps de contact. Les résultats ont montré qu'avec un temps optimum de 20 min, et une masse de 0,20 g de matériau, la capacité d'adsorption est de 99,5% [10].
 - Vesna et al. [11], ont utilisé la pulpe de betterave. Les expériences de cette étude sur ce matériau ont montrées que l'adsorption est maximale à pH=2 d'une valeur égale à 714,29 mg/g.
 - L'influence du pH sur la cinétique d'élimination du bleu de méthylène sur la sciure de hêtre a été examinée par Batzias et Sediras [12] qui ont montré que les pH élevés (8 à

11,5) favorisent l'adsorption du colorant sur la sciure par attraction électrostatique avec les sites actifs chargés négativement.

2) Autres colorants :

- Zhanjiang et al. [13] ont montré que la capacité d'adsorption du rouge Congo sur des résidus de canne à sucre, atteignait un maximum de 38,2 mg/g à pH optimum de 8.
- L'élimination du même colorant a fait l'objet d'une étude faite par Venkat et al. [14] par la sciure de bois d'eucalyptus (*Eucalyptus globulus*). Ce matériau a été traité à l'hydroxyde de sodium afin d'améliorer sa capacité d'adsorption. L'effet de différents paramètres tel que : le pH, le temps de contact, la masse du matériau, la concentration initiale du colorant et température a été étudié.
- Zhou et al. [15], ont étudié l'élimination du rouge neutre en utilisant la coque de graine de coton, qui est un déchet agricole très répandu en chine.
- L'élimination des colorants de jaune et bleu bemacid par adsorption sur deux variétés différentes de la peau d'orange (la Clémentine et la Thomson), la peau de grenade et les pédicelles de datte a été étudiée [16]. L'approche utilisée est l'étude cinétique et d'équilibre de sorption de chacun des colorants testés par chaque matériau déchet, en mode batch. L'influence du temps de contact et de la concentration initiale en colorant sur la cinétique de sorption a été étudiée.
- Nasser et al. [17], ont étudié l'utilisation les fruits de palme pour l'élimination de colorant basique BR18.
- La coquille de noix de coco a été employée aussi avec succès pour l'élimination de colorants textiles à savoir le : Remazol bleu R160, Ruby S2G et le Remazol rouge 5R [18].
- Le déchet de maïs a été testé pour l'adsorption de bleu basique 41 et de bleu basique 9 [19]. Les auteurs ont montré que les déchets agricoles ont plus d'affinité pour les

colorants basiques que pour les colorants acides. Leurs résultats démontrent également l'importance des groupements portés par la surface de l'adsorbant.

- Sulak et al. [20] se sont intéressés aux déchets de blé pour éliminer le jaune Astrazon 7GL d'une solution aqueuse. Ils ont remarqué que la capacité d'adsorption est peu affectée (13,90-15,28 mg/g) par une variation de pH comprise entre 4 et 10, alors que pour des concentrations initiales allant de 50 à 100 mg/l, la capacité de fixation augmente de 4,12 à 18,04 mg/g.

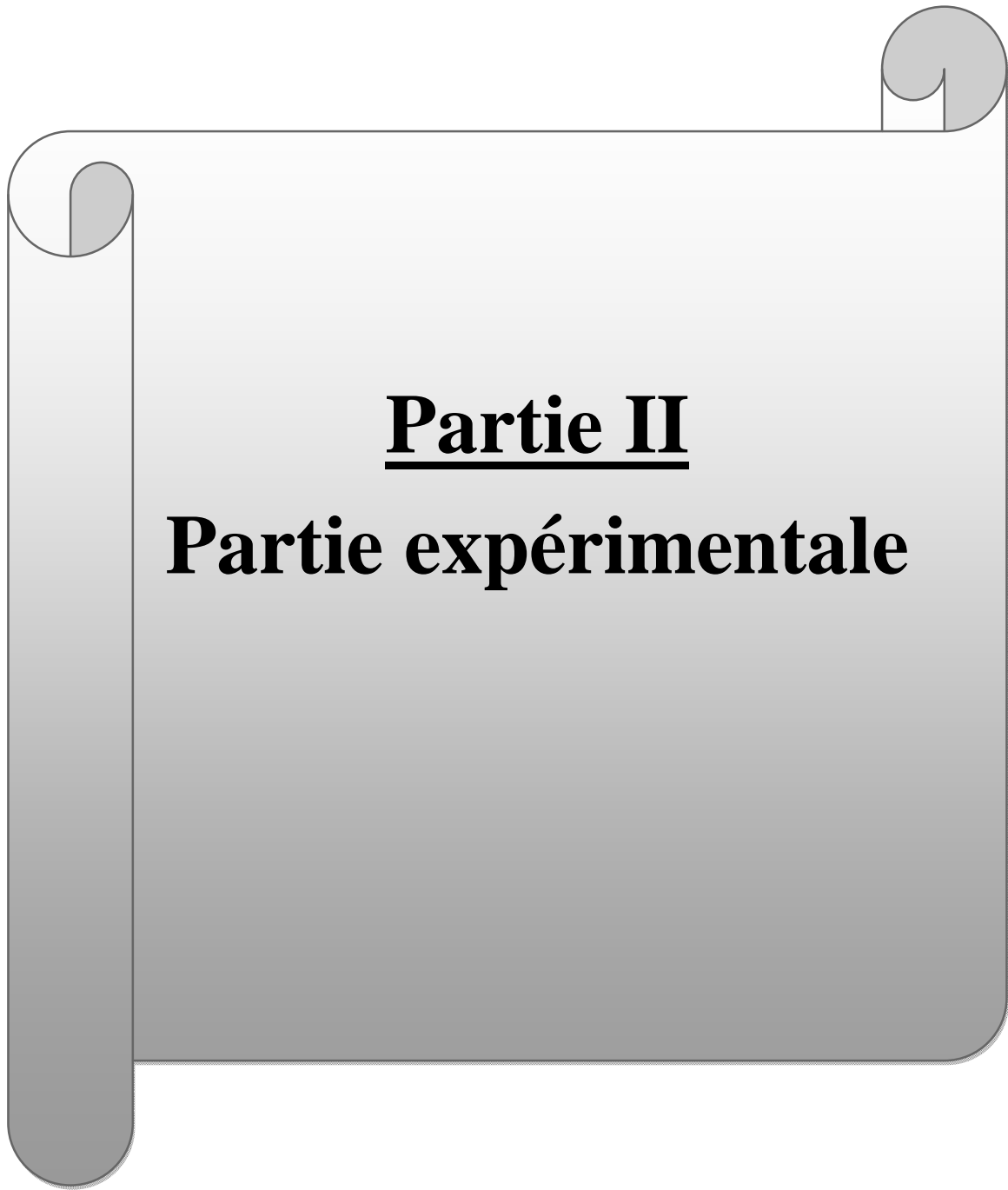
- Récemment, la décoloration par biosorption sur une biomasse vivante ou morte tels que les bactéries, les champignons ou les algues a fait l'objet de divers travaux [21- 23]. Les biomasses microbiennes sont des sous-produits de diverses industries. Nous citons comme exemples l'origine de quelques microorganismes utilisés dans l'adsorption des colorants tels que la moisissure *R. Arrhizus* qui est une biomasse issue de l'industrie alimentaire [24], la moisissure *Aspergillus Niger* obtenue des industries de production d'enzymes et d'acide citrique [25], les bactéries du genre *Bacillus* employées pour la production d'enzymes, d'acides aminés et d'antibiotiques [26] et enfin la *streptomyces rimosus* qui est utilisée dans la production de l'oxytetracycline [27]. Les quantités de colorants que les cellules microbiennes peuvent accumuler varient de quelques milligrammes à des centaines de gramme par gramme de cellules [28]. En fait, il a été démontré que les cellules mortes peuvent accumuler des colorants au même degré ou même plus que celles des cellules vivantes [29].

III.3. Références

- [1] V.Ponnusami, S.Vikram., S.N.Srivastava; Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions ; Journal of Hazardous Materials ; 152 : p276–286 ; (2008).
- [2] A.P.Flavio, A.C.Mazocatto, G.Yoshikata; Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. Bioresource Technology ; 99 : p3162–3165 ; (2008).
- [3] F.Ferrero; Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust ; Journal of Hazardous Materials ; 142 : p144–152 ; (2007).
- [4] B.H.Hameed; Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent ; Journal of Hazardous Materials ; 162 : p344–350 ; (2009).
- [5] B.H.Hameed; Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue ; Journal of Hazardous Materials ; 162 : p939–944 ; (2009).
- [6] C.Hao, Z.Jie, D.Guoliang, Silkworm exuviae: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions ; Journal of Hazardous Materials ; 186 : p1320–1327 ; (2011).
- [7] H.Xiuli, W.Weizhi, MA.Xiaoqian; Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. Chemical Engineering Journal ; Vol171, p1-8 ; (2011).
- [8] D.Hui, LU.Jianjian, LI.Guoxue, Z.Genlin, W.Xugen ., Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. Chemical Engineering Journal ; 172 : p326–334 ; (2011).
- [9] SR.Muhammed, K.Ilgook, H.Jong ; Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. Carbohydrate Polymers ; 90 : p1314–1322 ; (2012).
- [10] U.J. Etim , S.A.Umoren, E.M.Eduok; Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution ; Journal of Saudi Chemical Society ; (2012).
- [11] M.Vesna, Vucurovic, N.Radojka ,Razmovski, N.Miodrag, Tekic ; Methylene blue (cationic dye) adsorption onto sugar beet pulp: Equilibrium isotherm and kinetic studies ; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers ; Vol43 ; p108–111 ; (2012).
- [12] Batzias, F. A., Sedirias, D. K; *dye adsorption by hydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems* ; Bioress.Technol. 98: 1208-1217; (2007).

- [13] Z.Zhanying; M.Lalehvasht; M.Ian; William O S Doherty; Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal* 178 ; p122– 128 ; (2011).
- [14] S.Venkat, B.Vijay; Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust ; *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* ; Vol 44 ; p81–88 ;(2013).
- [15] Q. Zhou,W.Gong C.Xie, D.Yang, X.Ling, X.Yuan, S.Chen, X.Liu; Removal of neutral red from aqueous solution by adsorption on spent cottonseed hull substrate ; *J. Hazard. Mater* ; Vol185 ; p502-506 ; (2010).
- [16] A.Benaissa, Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle ; Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen ;Algérie ;p 15-36 ; (2012).
- [17] M.M.Nasser, M.F.Hamoda, G.H.Radwan, Utilization of palm-fruit bunch particles for the adsorption of dye stuff wastes, *Adsorp ; Sci. Technol* ; Vol 13, p1-6 ;. (1996).
- [18] A P. Vieira, S.A.Santana, CW.Bezerrah, HA.Silva , J A P.Chaves, MELO J C P, F. Silvia, C.Airoidi; Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp, *Orbignya speciosa*. *Chem. Engg. J* ; Vol 173 ; p334-340 ; (2011).
- [19] Alizalde – Gonzalez, M. P, Mattusch, J., Pelaez – Cid, A. A., Wemrich, R.; *Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds : Natural, activated and carbonized forms*; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*; 78:185-193.(2007).
- [20] Sulak, M.T., Dermirbas, E., Kobya, M; *Removal of Astrazon yellow 7 GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran*; *Biores Tech*; 301-306; (2006).
- [21] T. L.Hu; Sorption of reactive dyes by aeromonas biomass; *Water Sci. Technol*; 26: 357-366; (1992).
- [22] Z.Aksu, S.Tezer; *Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by Rhizopus arrhizus in a batch system: effect of temperature*; *Proc. Biochem*; 36: 431-439; (2000).
- [23] Aksu, Z., Tezer, S; *Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chorella vulgaris**; *Proc. Biochem*; 40: 1347-1361;(2005).
- [24] O' Mahony, T., Guibal, E., Tobin, J. M., Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme Microbiol. Techno*; 31: 456-463; (2002).

- [25] Fu, Y., Viraraghavan, T., *Dye biosorption sites in Aspergillus niger*. *Bioresour. Technol.* 82: 139-145.(2002).
- [26] Hu, T.L; *Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera*. *Water Sci. Technol.* 34: 89-95; (1996).
- [27] N.Yeddou, A.Bensmaili ; *Equilibrium and kinetic modelling of methylene blue biosorption by pretreated dead Streptomyces rimosus: effect of temperature*; *Chem. Eng. J*; 119: 121-125; (2006).
- [28] Chu, H.C., Chen, K.M., *Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass*. *Process Biochem.* 37: 595-600;(2002).
- [29] Aksu, Z., Tezer, S., *Biosorption of reactive dyes on the green alga Chlorella vulgaris* ; *Proc. Biochem*; 40: 1347-1361. (2005).



Partie II

Partie expérimentale



Chapitre IV
Matériel et méthodes

IV.1. Préparation de l'adsorbant

Le déchet de bois utilisé dans ce travail a subi un traitement préalable. Après séchage à l'air libre pendant quelques jours, le déchet de bois a été découpé en petits morceaux, puis broyé pour sélectionner différentes classes de granulométrie à l'aide une série de tamis de différentes tailles de mailles. Une masse de déchets de chaque granulométrie a été rincés avec l'eau distillée sous agitation continue à une vitesse de 150 tr/min pendant une durée assez suffisante pour que la couleur de la solution disparaisse, en changeant à chaque fois l'eau. Ensuite ce déchet, a été filtré et remis pour séchage de nouveau à l'étuve ventilée à 105 °C pendant 48 h.

IV.2. Caractérisation de l'adsorbant

IV.2.1. Caractérisation physico-chimique

a) Le taux de cendre (CEN 14775)

Pour réaliser cette expérience nous avons préparé trois creusets bien lavés et séchés à l'étuve à 105 °C. La pesée M_1 est prise après refroidissement dans le dessiccateur. On met 1g des fibres de bois dans chaque creuset et l'incinération se fait dans le four à moufle à 575 °C pour une durée de 4h. Le calcul du taux de cendre est déterminé à partir de la relation suivante :

$$\% \text{ Cendres} = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \times 100$$

Avec :

- M_1 : la masse du creuset vide (g) ;
- M_2 : la masse du bois +le creuset (g) ;
- M_3 : la masse du cendre +creuset (g).

b) Matières volatiles

On met une masse de fibres de bois M_0 dans des creusets à couvercle, séchés préalablement, et on les laisse à l'étuve pour séchage à 105 °C jusqu'à masse constante. La volatilisation se fait dans le four à moufle 900 °C pendant 10 min avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min. après refroidissement, on pèse les creusets.

La teneur en matières volatiles MV est calculée par la relation suivante :

$$\%MV = \frac{[(M_2 - M_1) - (M_3 - M_1)]}{M_0} \times 100$$

- M_0 : masse du bois (g) ;
- M_1 : masse des petits creusets avec couvercle (g) ;
- M_2 : la masse du bois après l'étuve(g) ;
- M_3 : masse final du bois (après le four) (g).

c) Taux d'humidité (norme CEN 14774)

On verse une masse de bois dans une boîte aluminium, et on la laisse dans l'étuve à 105 °C. Des pesées ont été faites jusqu'à ce que la masse de l'ensemble soit constante. Le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$Hb\% = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \times 100$$

Avec :

- M_1 : masse du récipient vide (g) ;
- M_2 : masse du bois et récipient (g) ;
- M_3 : masse du bois après séchage (g).

IV.2.2. Caractérisation spectrale❖ *Analyse structurale par spectroscopie IRTF*

Le principe de Transformation de Fourier (TF) se base sur le fait que chaque fonction peut être décomposée en une somme de fonctions sinusoïdales, chaque fonction sinusoïdale étant définie par deux valeurs : sa fréquence (longueur d'ondes) et son amplitude (intensité). Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure IV.1): une source lumineuse, un dispositif permettant de générer les interférences, un compartiment échantillon (porte échantillon), un détecteur ou capteur photosensible et un convertisseur analogique numérique qui transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique [1].

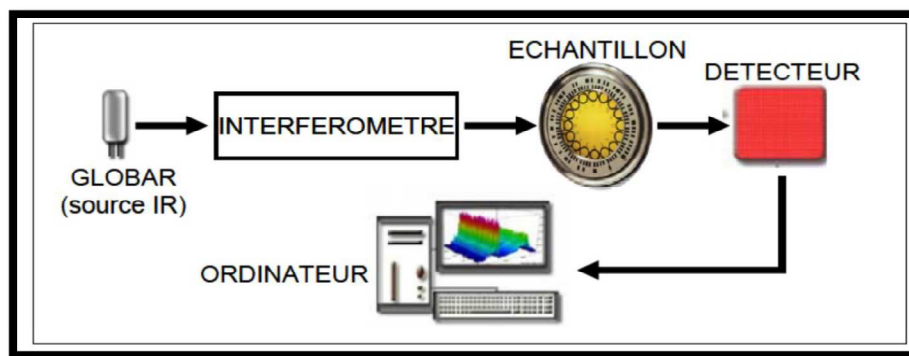


Figure IV.1 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

L'appareil utilisé, dans notre travail est de marque Model : JASCO FT/IR-4200POWER :170VA.



Figure IV.2 : Spectromètre infrarouge utilisé

IV.3. Préparation de la solution de bleu de méthylène

Le bleu de méthylène BM, colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)-3,7-phenazathionium chlorure [2]. Il existe comme une poudre vert foncé, sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [3], et le plus courant c'est le trihydraté [4]. Sa formule brute $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ et sa masse molaire 319,85 [5] et sa longueur d'onde 665 nm.

Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester les pouvoirs adsorbants des solides [6,7], et pour déterminer leur surface spécifique [8].

La formule développée du bleu de méthylène est représentée dans la figure ci-dessous.

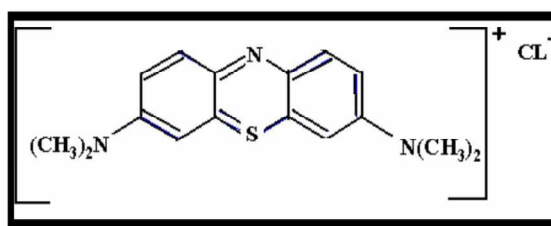


Figure IV.3 : Structure chimique du bleu de méthylène

Pour réaliser les différentes expériences de l'adsorption, on a préparé une solution mère d'une concentration $C_0 = 1$ g/L. Les solutions filles ont été préparées par dilution pour avoir la concentration désirée. La mesure de la concentration inconnue d'une solution de ce colorant a été faite par spectroscopie *UV-Visible*.

a) Principe de la spectrophotométrie UV /Visible [9]

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra -violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions

ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

-Un milieu homogène traversé par de la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

-Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Avec :

- I_0 : intensité initiale de la lumière traversée ;
- I : intensité de la lumière transmise ;
- A : absorbance.

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'adsorption de l'espèce chimique. Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration molaire C (exprimée en mol/L), absorbant dans un solvant transparent on a alors :

$$K = \epsilon \cdot C$$

Avec :

- k est le coefficient d'absorption, le rapport I_0/I est la transmission ;

L'intensité des radiations transmises est donnée par la loi de Beer -Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

- A : est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde ;
- C : (mol/l) est la concentration de l'espèce absorbante ;
- L : (cm) est le trajet optique ;

- ϵ : ($\text{mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données. ϵ dépend de la longueur d'onde utilisée, de la température et aussi de la nature du solvant.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV/Visible : model T80+zuzi.



Figure IV.4 : L'appareil de l'UV visible utilisé

b) Préparation de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution mère de 1 g/l, on a fait des dilutions pour avoir la concentration C_i de la solution fille. On mesure avec l'absorbance de chaque solution à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$. Puis on trace la courbe $\text{Abs} = f(C_i)$.

Tableau IV.1 : Données de la courbe d'étalonnage

Concentration (mg/l)	0,02	0,05	0,1	0,5	1	3	5	10	15	25
Absorbance	0,034	0,036	0,041	0,082	0,135	0,462	0,818	1,646	2,357	2,933

La courbe d'étalonnage est présentée par la figure IV.5.

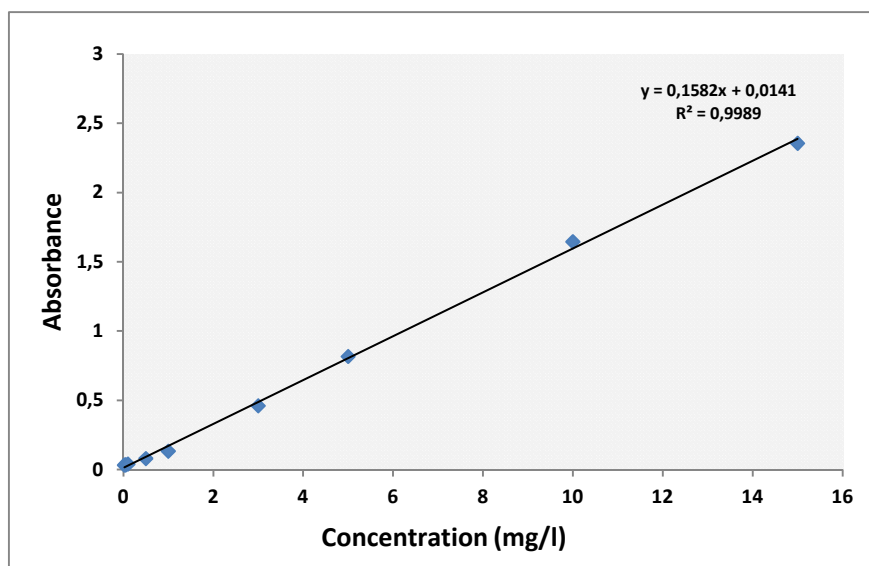


Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

IV.4. Optimisation des paramètres expérimentaux

IV.4.1. Effet de la granulométrie

Pour réaliser ces expériences, on a introduit une masse de 0,2g du bois à différentes granulométries (>2 ; 1-2 ; 0,63-1 et 0,5-0,63 mm), dans 100 ml d'une solution de 25mg/l de BM à une température ambiante. La solution est soumise à une vitesse d'agitation de 150tr/min à l'aide d'un agitateur magnétique.

Des prélèvements de solution ont été réalisés à des temps bien déterminés afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle en colorant dans la solution au cours du temps en utilisant la courbe d'étalonnage.

Le pourcentage de réduction du BM est déterminé par l'équation suivante :

$$\% = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100$$

Avec :

- C_i : concentration initiale (mg/l) ;
- C_t : concentrations résiduelle à différents temps t (mg/l) ;

La capacité d'adsorption q_t (mg/g) est exprimée par la formule suivante :

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} \times v$$

Avec :

- q_t : la quantité fixée de colorant par gramme d'adsorbant (mg/g) au temps t ;
- C_0 : la concentration initiale de colorant (mg/l) ;
- C_t : la concentration de colorant à un temps t (mg/l) ;
- V : volume de la solution (l) ;
- m : la masse de l'adsorbant (g).

IV.4.2. Effet de la masse

Cette expérience consiste à varier les masses de 0,1 à 1 g une granulométrie de 0,5-0,63mm, dans un volume réactionnel de 100ml de d'une solution de BM de 25mg/l. La solution est agitée à 150 trs/min et le prélèvement se fait après 180min.

IV.4. 3. Effet du pH

Afin d'étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption, on a introduit une masse de 0.4g du bois dans 100ml de solution de 25 mg/l de BM. Le pH de la solution est ajusté à l'aide d'une solution 0,1 N de HCl ou NaOH, pour avoir différents pH (4, 6,7 et 9). La solution est agitée à 150 tr/min, le prélèvement se fait à l'équilibre (180min).

IV.4.4. Cinétique d'adsorption

La détermination des cinétiques de sorption est menée en introduisant une masse du bois (0,4g) dans un volume de 100 ml d'une solution aqueuse de BM à des concentrations variant de 10 à 100 mg/L. La suspension est agitée à une vitesse fixe de 150 tr/min jusqu'à l'équilibre à une température ambiante.

Des prélèvements d'échantillon ont été réalisés de façon rapprochée en début de manipulation, puis sont espacés dans le temps afin de suivre l'évolution de la concentration du colorant en solution. La quantité adsorbée est calculée à partir de la concentration résiduelle en solution.

IV.4.5. Effet de la température

La température a un effet sur la capacité d'adsorption, pour cela on a introduit un volume de 100 ml de 25mg/l de BM à des températures variant de 20 à 40 °C. La masse d'adsorbant est égale à 0,4 g, la granulométrie est de 0,5- 0,63 mm.

IV.5. Références

(CEN 14775) ; Les COMBUTIBLES BOIS (FIBRA).

(norme CEN 14774) ; Les COMBUTIBLES BOIS (FIBRA).

[1] Griffiths, P.R.Haseth;J.A.Fourier transform infrared spectroscopy in raphs on analytical chemistry and its applications; 38 ;(1986).

[2] S.Tahiri ; Traitement et valorisation des déchets solides industriels ; Thèse de Doctorat ; Faculté des Sciences Ain Choch ; Casablanca.

[3] T. Rager,A. Geoffroy, R. Hilfikera , John M. D. Storeyb; The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. Phys. Chem. Chem. Phys;14: 8074–8082;(2012).

[4] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa; Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue. Thieme; (2006).

[5] Laure Peruchon ; caractérisation des propriétés photo catalytiques des verres autonettoyants –corrélation entre paramètres physico-chimique et activité photo catalytique ; thèse de doctorat ; université Claud Bernard –Lyon 1 ; (2007) .

[6] Barton. S. S; The adsorption of methylene Blue by active carbon, Carbon; 25: pp 243-350 ;(1987).

[7] S.Aerdizzone, G.Gabrielli,P.Lazzari; Adsorption of methylene blue at solid/liquid and water/air interfaces, Colloids Surface;76: pp 149-157;(1993).

[8] C.Kaewprasit,E.Hequet,N.Abidi,J.P.Gourlot ; Quality measurements. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurements. Part I.Methodology;The Journal of Cotton Sciences; 2: pp 164-173, (1998).

[9] G.W. Ewing; Instrumental Methods of Chemical Analysis ; 4th edition ; MacGraw-Hill; New York ; (1975).



Chapitre V
Résultats et
discussions

V.1. Caractérisation de l'adsorbant utilisé (fibres de bois)

V.1.1. Taux d'humidité, cendres et matières volatiles

Le taux d'humidité, la teneur en cendre et de matières volatiles du bois sont indiqués dans le tableau V.1 :

Tableau V.1 : Taux d'humidité, de cendre et de matières volatiles de l'adsorbant utilisé

Taux d'humidité	Taux de cendres	Taux de matières volatiles
3,54	3,45	92,63

V.1.2. Analyse structurale par spectroscopie IR-TF

L'analyse du bois par infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est présentée sur la Figure V.1, et l'analyse après adsorption de bleu de méthylène à différentes concentrations initiales est présentée sur la figure V.2.

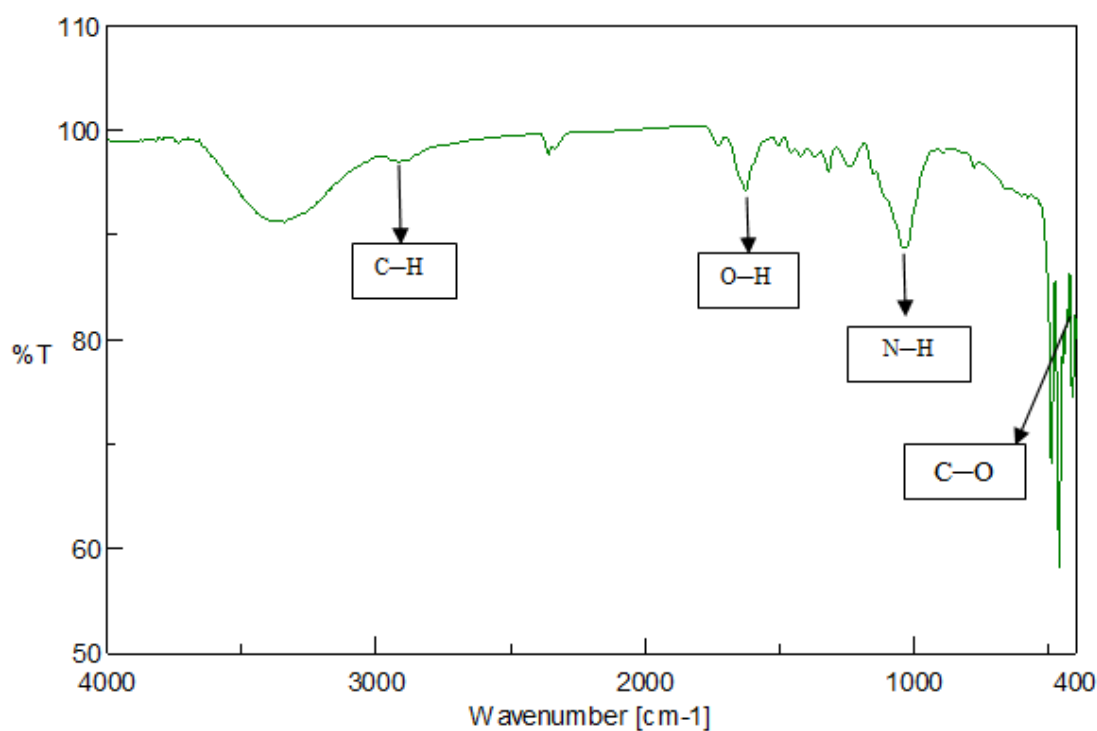


Figure V.1 : Le spectre IR-TF du bois naturel

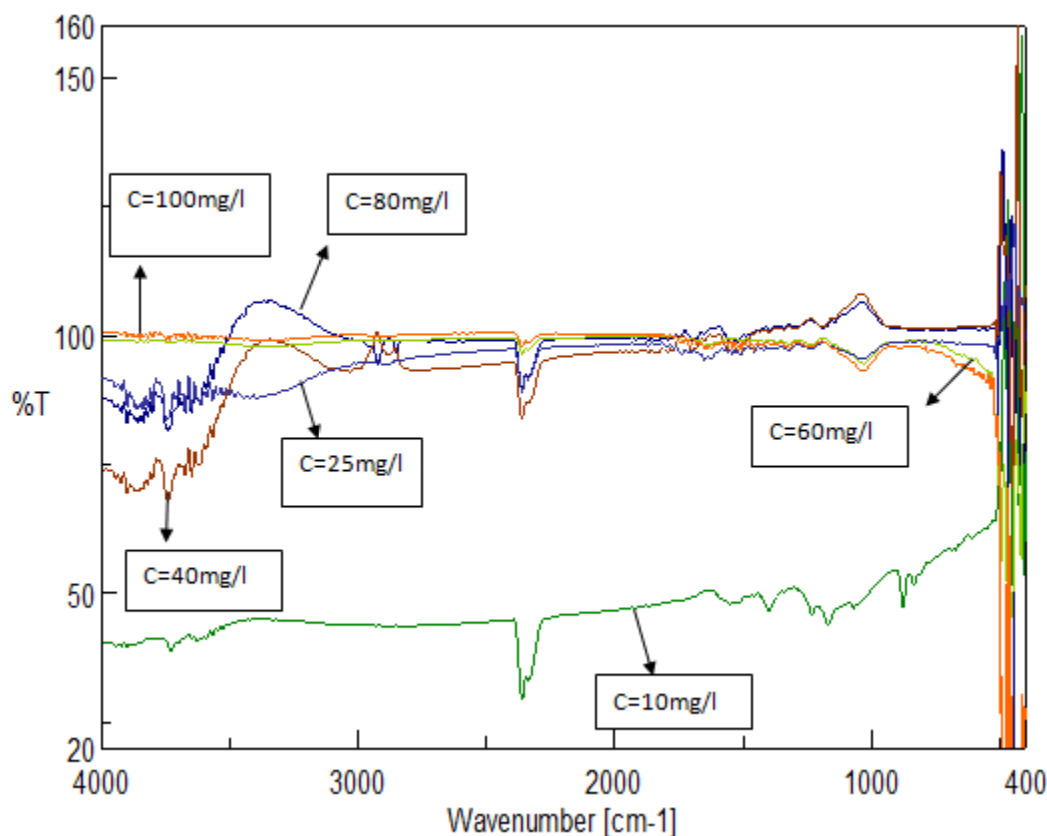


Figure V.2 : Le spectre IRTF après l’adsorption à différentes concentrations initiales

Le tableau V.2 présente les résultats d’analyse par IRTF du bois naturel. On constate que le bois naturel contient des groupes fonctionnels C-O, N-H, O-H, ainsi des bandes qui sont apparues où disparues avant et après l’adsorption du colorant.

Après l’adsorption (figure V.2) on observe des changements dans les groupes fonctionnels en fonctions des concentrations (tableau V.2).

Tableau V.2 : Les groupements fonctionnels des fibres de bois avant ou après adsorption de bleu de méthylène

Concentration de bleu de méthylène (mg/l)	Bande de vibration	Attribution
10	2361,41	C≡N
	1038,48	C=O
25	2361,41	C≡N
	3600	O-H
40	2361,41	C≡N
	3700	O-H
	3502,1	N-H

60	3479,92	N-H
	2838,7	C-H
	2360,44	C≡N
	1623,77	C=O
	1031,73	C-N
80	2361,41	C≡N
	1034,62	C=O
	3749,99	O-H
100	2361,41	C≡N
	2873,42	C-H
	3740,9	O-H
	1038,48	C-O

V.2. Etude de l'adsorption de bleu de méthylène

V.2.1. L'effet de la granulométrie de fibres de bois

La taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries (>2mm, 1-2mm, 0,63-1mm, 0,5-0,63mm). La figure V.3 montre l'effet de la granulométrie sur la capacité d'adsorption. La capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination à l'équilibre en fonction de la granulométrie est présenté dans le tableau V.3.

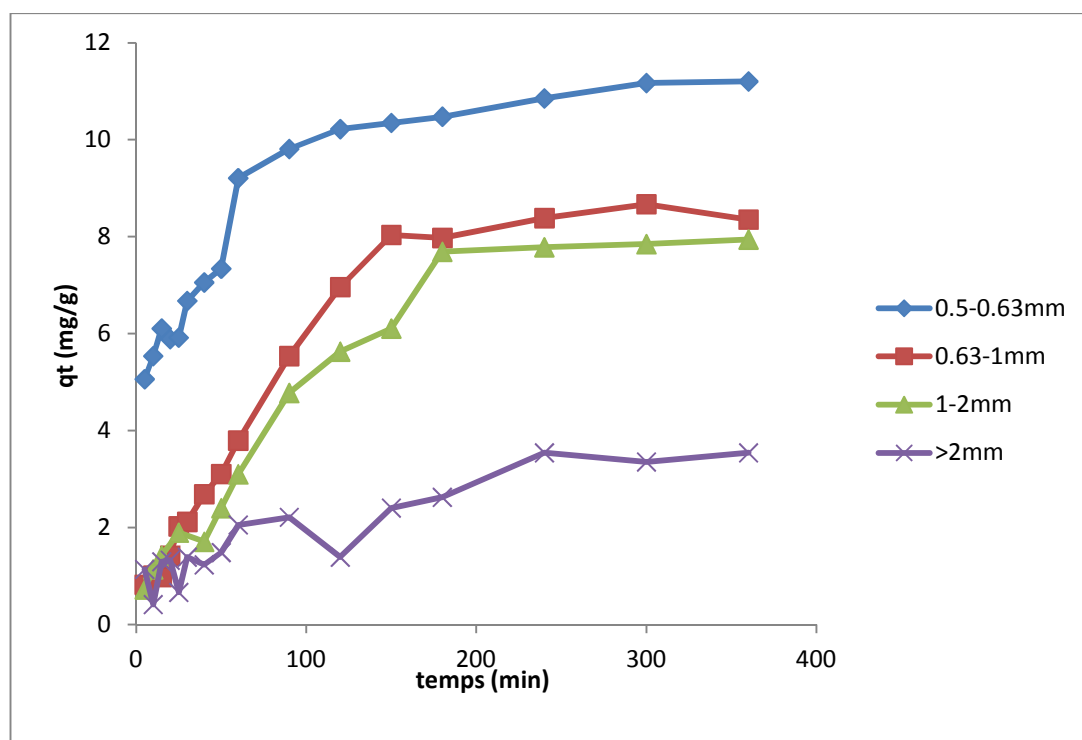


Figure V.3 : L'effet de la granulométrie sur la capacité d'adsorption de bleu de méthylène par les fibres de bois naturel ($V=100\text{ml}$, $m_{\text{bois}}=0,2\text{g}$, $C_0 \text{ (BM)}=25\text{mg/l}$)

La figure V.3 montre que la capacité d'adsorption augmente quand la taille de la particule diminue. Ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente plus l'adsorption augmente [1]. Le maximum d'élimination est de l'ordre de 83,8% pour la classe de granulométrie 0,5-0,63 mm. Sakr et al. [2] ont trouvé le même résultat pour l'élimination du bleu de méthylène sur un biomatériau à base de cactus.

Tableau V.3 : La capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination de BM en fonction de la granulométrie

Granulométrie (mm)	0,5-0,63	0,63-1	1-2	<2
$q_e(\text{mg/g})$	10,475	7,975	7,69	2,627
% d'élimination de MB	83,8	63,8	61,518	21,016

Dans la suite de notre étude, la cinétique d'adsorption est étudiée pour la taille 0,5-0,63mm.

V.2.2. L'effet de la masse de fibres de bois

La Figure V.4 présente l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du BM.

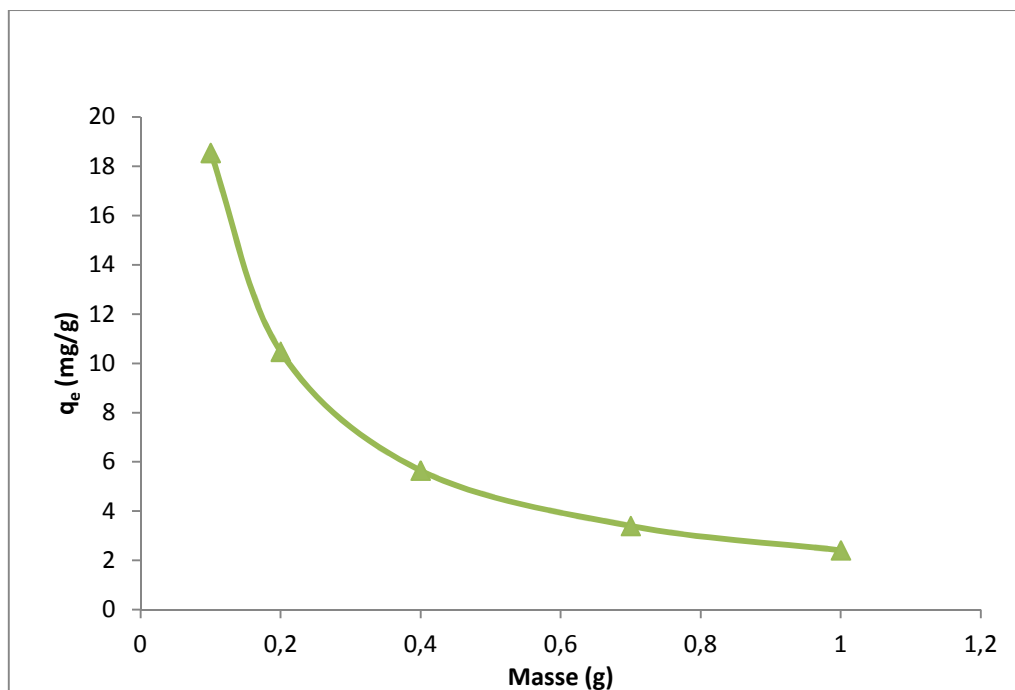


Figure V.4 : Effet de la masse des fibres de bois sur la capacité d'adsorption de BM ($V=100\text{ml}$, granulométrie 0,5-0,63mm, $C_0(\text{BM})=25\text{mg/l}$)

D'après cette figure, on constate que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène diminue quand la masse de l'adsorbant augmente (tableau V.4). Certains auteurs ont montré que tant que : la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement. De plus une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [3]. Meriem Zamouche [4] a trouvé le même résultat pour l'enlèvement d'un colorant cationique par adsorption sur les pommes de cèdre.

Le tableau V.4 montre l'évolution de la capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination en fonction de la masse à l'équilibre $t=180$ min.

Tableau V.4 : Les capacités d'adsorption de BM pour différentes masses de fibres de bois

Masse (g)	0,1	0,2	0,4	0,7	1
q_e (mg/g)	18,545	10,475	5,645	3,397	2,405
% d'élimination	74,177	83,797	90,329	95,114	96,202

Dans la suite de travail, on a choisi de travailler avec une masse d'adsorbant de 0.4g.

V.2.3. L'effet du pH

L'effet du pH sur la capacité d'adsorption, a été étudié sur une gamme de pH entre 4 et 9. La figure V.5 montre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH de la solution.

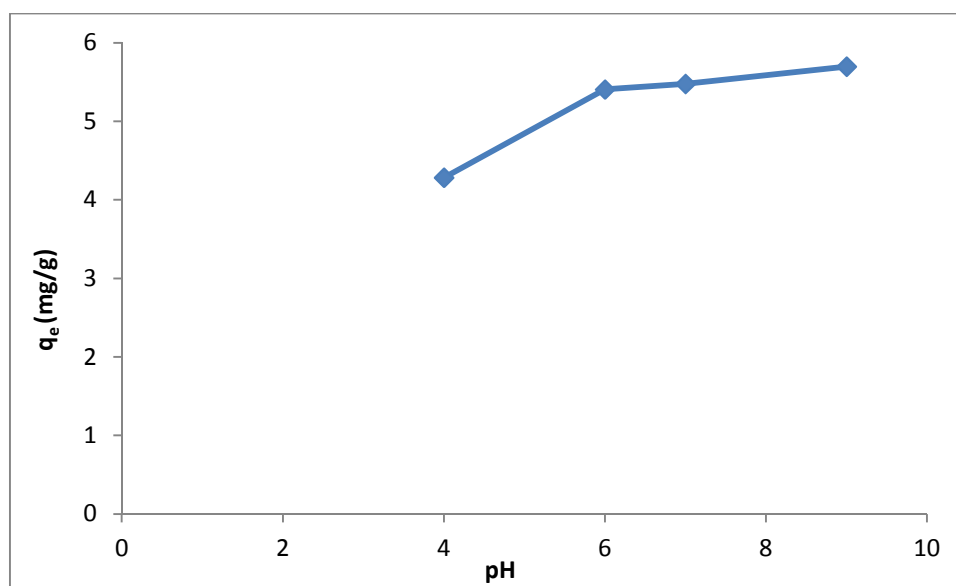


Figure V.5 : L'effet du pH sur la capacité d'adsorption ($V=100\text{ml}$, granulométrie 0,5-0,63mm, $C_0(\text{BM})=25\text{mg/l}$)

D'après la figure V.5, on observe une augmentation de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène du pH=4 à pH=9 de 4,282 à 5,697 mg/g.

Ce résultat peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la

concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface [5].

V.2.4. L'effet de la concentration initiale de colorant

La concentration initiale en colorant a un effet certain sur sa cinétique, pour cela on a varié la concentration de l'adsorbat du 10 à 100 mg/l.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.6.

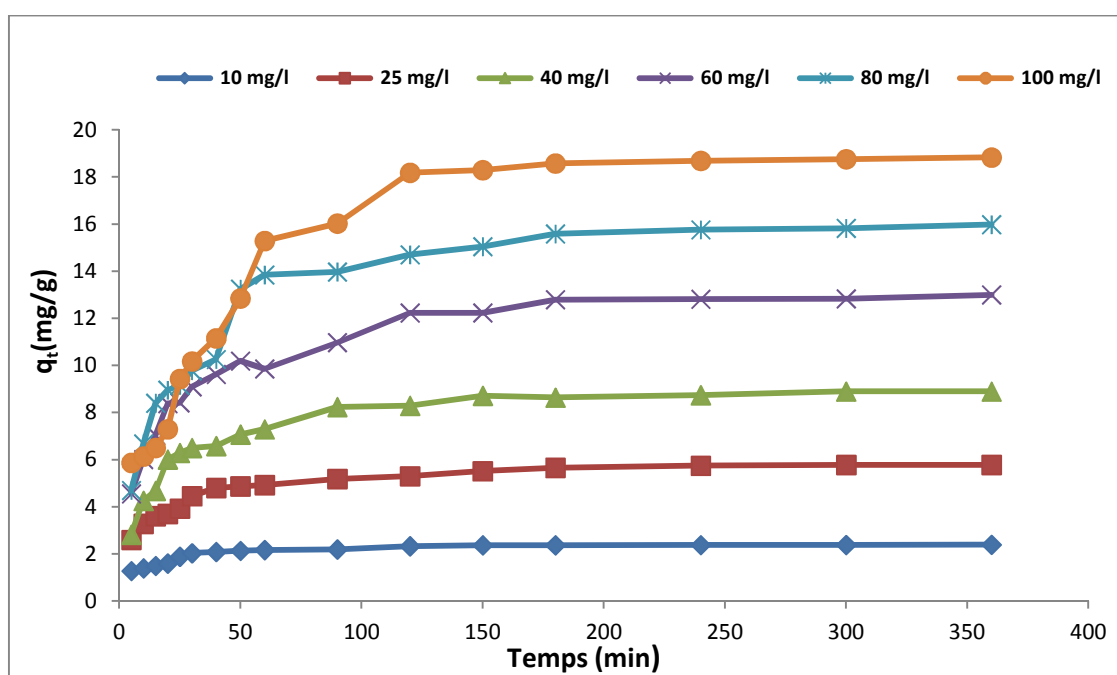


Figure V.6 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène par le bois ($V=100\text{ml}$, $m=0,4\text{g}$, granulométrie : $0,5-0,63\text{mm}$, vitesse d'agitation= 150tr/min , T° ambiante)

En analysant ces résultats, on remarque que la quantité adsorbée augmente rapidement dans les premières minutes (60 min) pour toutes les concentrations initiales, jusqu'à apparition d'un plateau indiquant la saturation. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface du support.

De même, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. La capacité d'adsorption à l'équilibre ($t=180\text{min}$) passe de 2,3 à 18,576 mg/g pour les concentrations allant de 10 jusqu'à 100 mg/l (tableau V.5). Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration du

Colorant, accélère la diffusion de celui-ci en raison de l'augmentation de forces d'attractions du gradient de concentration [6-8]. Dbik et al. [9] Ont trouvé le même résultat pour l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur le bois des noyaux des dattes.

Tableau V.5 : La capacité d'adsorption et pourcentage d'élimination à l'équilibre en fonction de la concentration

Concentration initiale de BM (mg/l)	10	25	40	60	80	100
q_e (mg/g)	2,171	4,929	7,294	9,857	13,845	18,576
% d'élimination de BM	94 ,82	90,532	86,392	85,299	77,927	74,304

V.3. Modélisation

V.3.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre peut être représenté par l'équation suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = -K_1 t + \ln q_e$$

Où :

- q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),
- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- t : temps (min),
- K_1 : constante de vitesse de l'adsorption (1/min).

La figure V.7 présente la cinétique du pseudo-premier ordre relative à l'adsorption du BM.

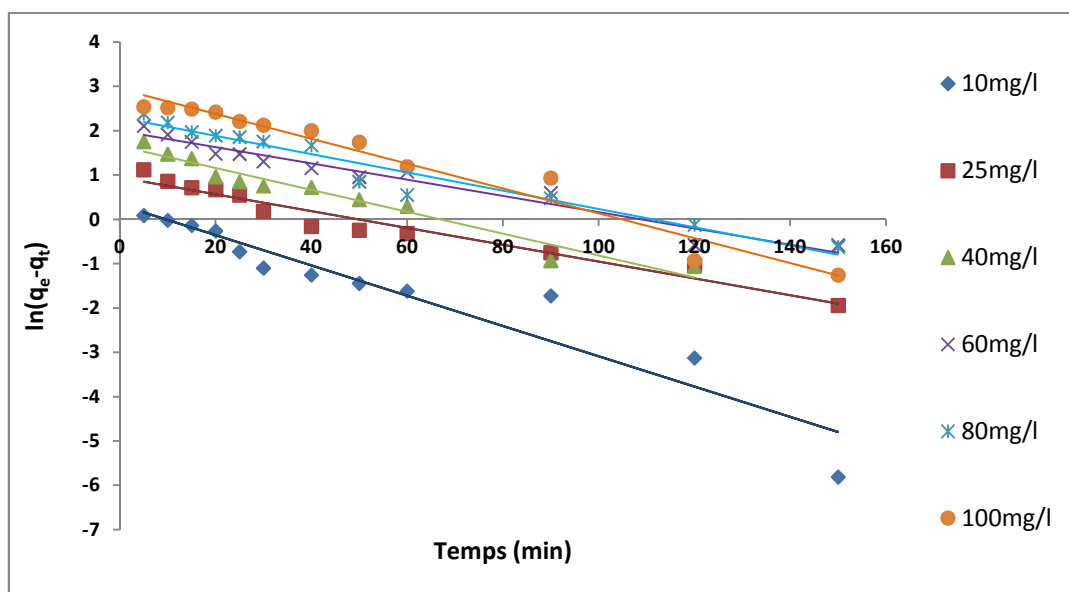


Figure V.7 : La cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du BM

Le tableau V.6 regroupe les paramètres du modèle pseudo-premier ordre, calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine.

Tableau V.6 : Les paramètres du modèle pseudo-premier ordre

Concentrations (mg/l)	$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}}(\text{mg/g})$	$q_{e \text{ exp}}(\text{mg/g})$	R^2
10	0,034	1,382	2,37	0,907
25	0,019	2,57	5,658	0,952
40	0, 024	5,191	8,639	0,954
60	0,018	7,368	12,795	0,953
80	0,020	9,924	15,583	0,946
100	0,028	18,821	18,576	0,963

D'après les résultats obtenus nous constatons que les données expérimentales sont inférieures aux données obtenues par le modèle-pseudo premier ordre, et les coefficients de régression R^2 sont faibles et comprises entre 0,907 et 0,963.

V.3.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Il peut être décrit par la relation suivante :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{q_e^2 K_2}$$

Où :

- q : quantité adsorbée au temps t (mg/g),
- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- t : temps (min),
- K_2 : constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre (g/mg min).

En traçant t/q_t en fonction de t , on obtient une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/K_2q_e^2$ (figure V.8).

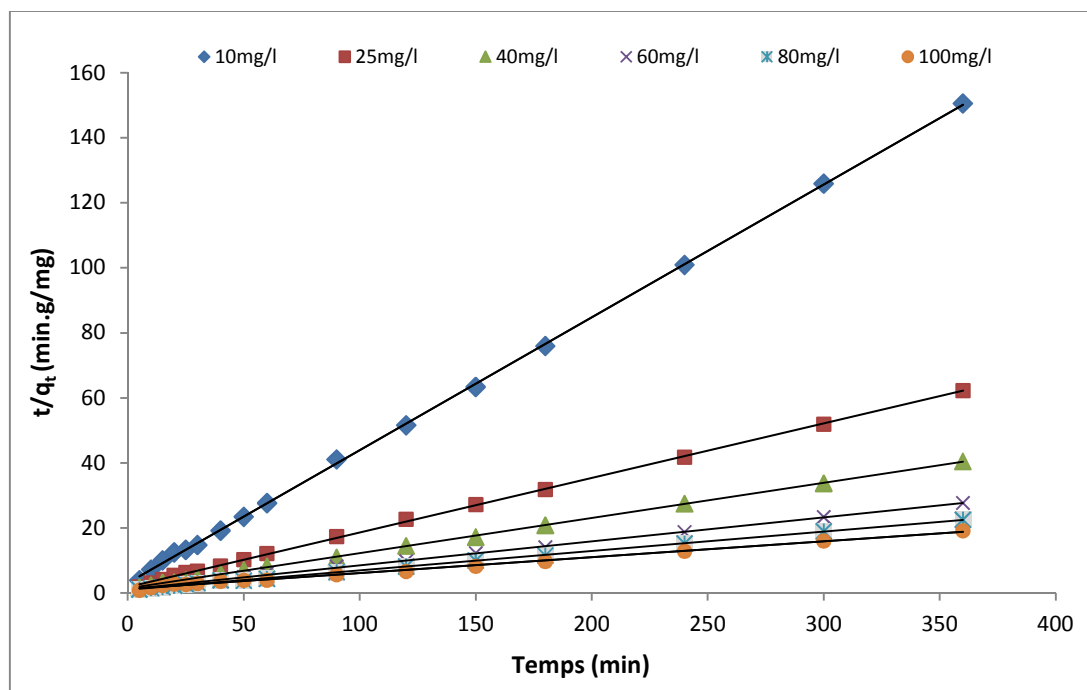


Figure V.8 : La Cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption du BM

Le tableau V.7 regroupe les paramètres obtenus à l'aide du modèle pseudo-second ordre et les coefficients de régression.

Tableau V.7 : Les paramètres obtenus à l'aide du modèle pseudo-second ordre et les coefficients de régression R^2

Concentrations (mg/l)	$K_2(\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}}(\text{mg/g})$	$q_{e \text{ exp}}(\text{mg/g})$	R^2
10	0,071	2,451	2,37	0,999
25	0,0154	5,988	5,658	0,999
40	0,0083	9,259	8, 639	0,999
60	0,0050	13,513	12,795	0,999
80	0,0034	16,949	15,585	0,999
100	0,0017	20,833	18,576	0,996

D'après ces résultats, nous constatons que les valeurs théoriques calculées par ce modèle sont proches aux valeurs expérimentales. Les coefficients de régression R^2 sont très élevés, de l'ordre de 0,99 et sont tous supérieures à ceux obtenus avec le modèle du pseudo-premier ordre. Il apparait aussi que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que la constante K_2 diminue.

Donc, on peut conclure que la cinétique d'adsorption de BM ne répond pas au modèle de Lagergren (cinétique pseudo-premier ordre), mais plutôt du modèle pseudo-second ordre.

V.3.3. Modèle de la diffusion externe

La diffusion externe est exprimée par l'expression :

$$\ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} = K' \cdot t$$

Où :

- K' : constante de diffusion externe.

La figure V.9 présente les tracés de ce modèle pour les concentrations utilisées en colorant. Les valeurs du coefficients de régression et k' sont présentés dans le tableau V.8.

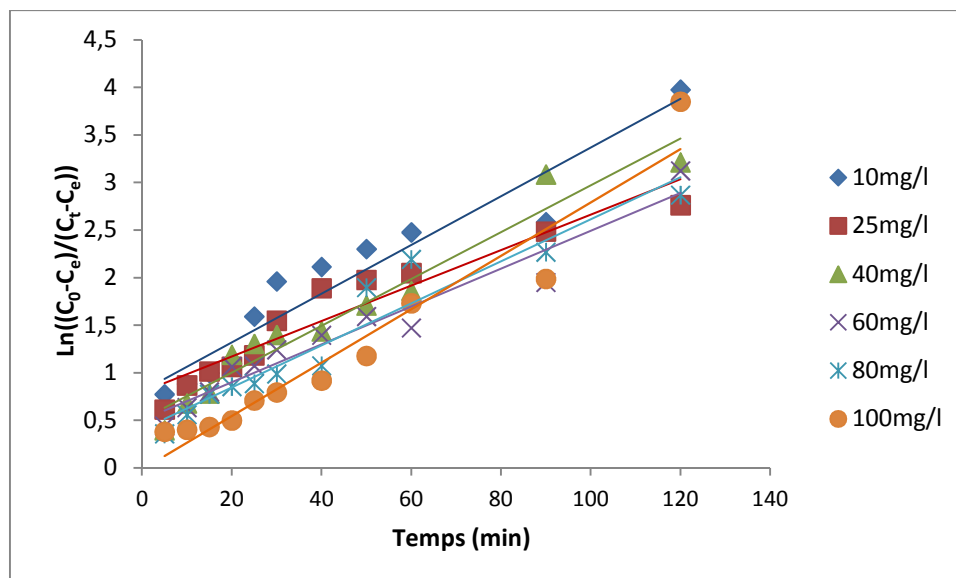


Figure V.9 : Le modèle de la diffusion externe pour l'adsorption du BM sur le bois

Tableau V.8 : Les paramètres obtenus à l'aide du modèle de la diffusion externe

Concentration (mg/l)	K'	R ²
10	0,037	0,610
25	0,030	0,345
40	0,031	0,816
60	0,027	0,735
80	0,027	0,820
100	0,027	0,935

V.3.4. Modèle de la diffusion intra-particule

La diffusion intra particulaire est décrite par l'équation (Weber et Morris, 1962) :

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C$$

Où :

- q_t : quantité adsorbée au temps t(mg/g) ;
- k_{id} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g min^{1/2}) ;
- C : constante.

La figure V.10 présente les tracés de ce modèle pour les concentrations utilisées en colorant. Les valeurs de la constante de diffusion externe k_{id} , ainsi que celles de R^2 sont données sur le tableau V.9.

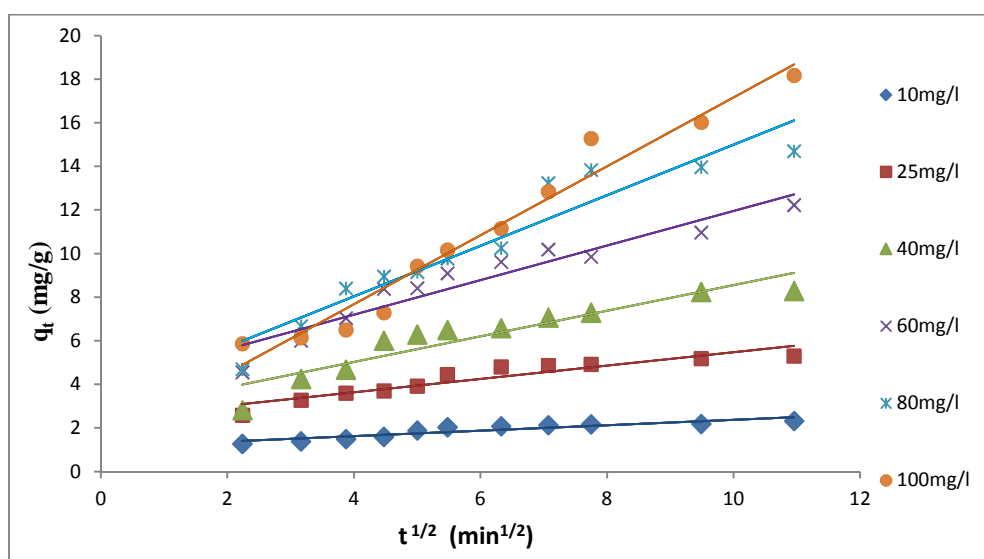


Figure V.10 : Application du modèle intra particulaire pour l'adsorption du BM sur le bois

La représentation graphique de q_t en fonction de la racine carrée du temps donne une droite dont la pente égale à la constante de vitesse de diffusion K_{id} .

A partir du tableau V.9, on a constaté que les constantes de vitesse de diffusion (K_{id}) augmentent avec la concentration initiale en colorant. On peut conclure, que la concentration initiale en colorant influe sur la diffusion intra particulaire et en comparant avec la diffusion externe (tableau V.9), on remarque que les coefficients de régression sont plus importants dans ce modèle. On peut noter alors que l'adsorption du BM est contrôlée par le processus de diffusion intra-particulaire.

Tableau V.9 : Les constantes du modèle intra particulaire

Concentration (mg/l)	K_{id} (mg/g min ^{1/2})	C	R ²
10	0,125	1,120	0,838
25	0,306	2,405	0,876
40	0,587	2,670	0,872
60	0,794	4,012	0,909
80	1,160	3,393	0,910
100	1,582	1,343	0,964

V.4. Effet de la température

La température un autre facteur qui influe sur le phénomène d'adsorption, pour cela nous avons étudié la variation de la capacité d'adsorption du BM pour trois températures 20, 30 et 40°C.

La figure V.11 illustre la cinétique d'adsorption du BM à trois températures différentes.

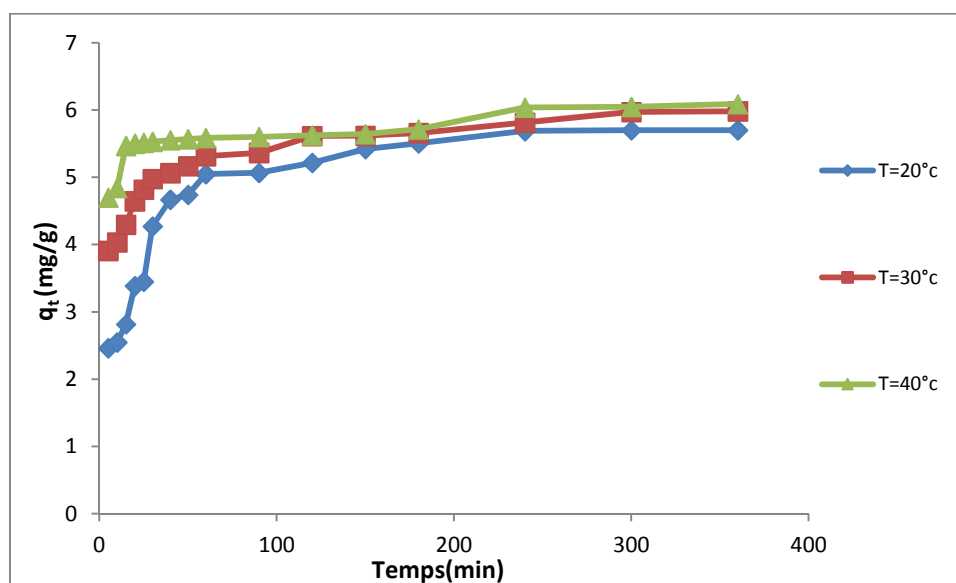


Figure V.11 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption

D'après la figure on note une que la capacité d'adsorption du BM augmente légèrement avec l'augmentation de la température. La capacité d'adsorption obtenue à l'équilibre ($t=180\text{min}$) pour 20, 30 et 40°C sont respectivement 5.505, 5.658 et 5.712 mg/g, ce qui traduit un processus d'adsorption légèrement endothermique. Guechi El-Khamssa [10] a trouvé le même résultat pour l'enlèvement du vert de malachite par les différents biosorbants (EPT, FM et FL) à des températures 25, 35, 45,55 °C, les valeurs de la capacité d'adsorption obtenues sont meilleures à $T=55$ °C pour les trois biosorbants.

Le tableau suivant présente la capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination à l'équilibre.

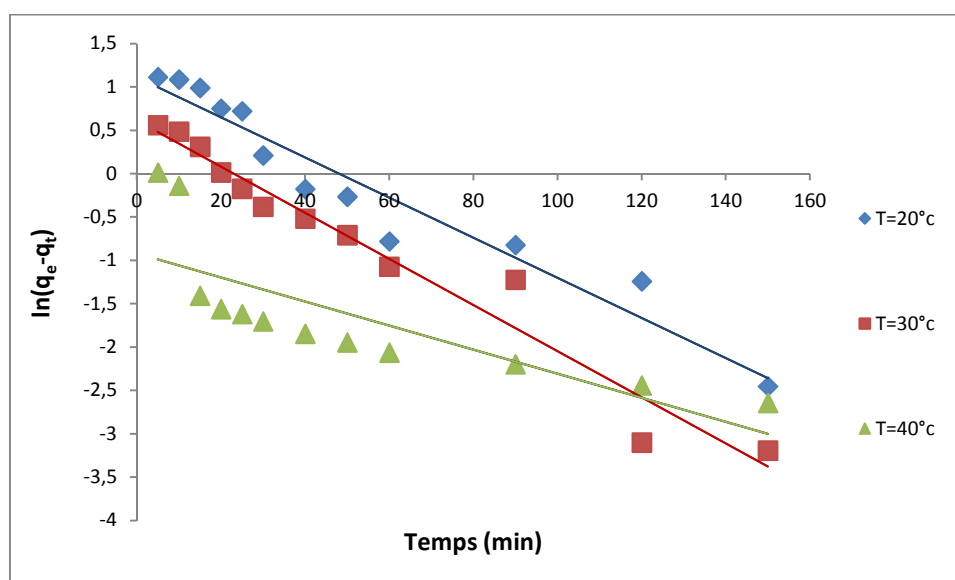
Tableau V.10 : La capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination à l'équilibre en fonction de la température

Température (°C)	20	30	40
q_e (mg/g)	5,505	5,658	5,712
% d'élimination de BM	88,075	90,532	91,396

Dans ce cas, on a fait aussi étudier l'applicabilité des modèles cinétiques de pseudo-premier et second ordre.

V.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre

La figure V.12 montre les résultats d'étude du modèle pseudo-premier ordre pour les différentes températures. Et les paramètres de ce modèle sont regroupés dans le tableau V.11

**Figure V.12** : Application du modèle pseudo-premier ordre pour l'adsorption du BM sur le bois**Tableau V.11** : Les paramètres du modèle pseudo-premier ordre

Température (°C)	K_1 (l/min)	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	R^2
20	0,023	3,043	5,505	0,937
30	0,026	1,842	5,658	0,958
40	0,013	0,399	5,712	0,616

V.4.2. Modèle du pseudo-second ordre

La figure V.13 représente les résultats d'application de ce modèle sur l'adsorption du BM pour les différentes températures, et les paramètres de ce groupe sont représentés sur le tableau V.12.

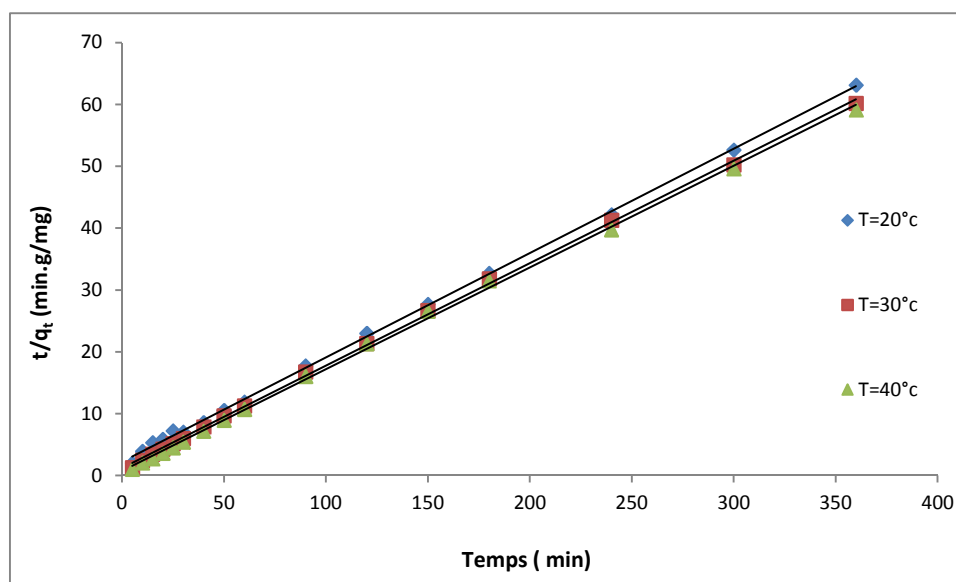


Figure V.13 : Application du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du BM sur le bois

Tableau V.12 : Les paramètres du pseudo-second ordre

Températures (°C)	K_2 (l/min)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	R^2
20	0,0126	5,9523	5,505	0,999
30	0,0224	6,0606	5,658	0,999
40	0,0366	6,0975	5,712	0,998

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le tableau V.12, nous remarquons que le modèle de pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du BM sur le bois et qui représente un bon coefficient de corrélation ($R^2=0,99$). De même et d'après les valeurs de q_e montrées sur le tableau, on remarque que cette valeur calculée par le modèle de pseudo-second ordre est très proche de celle déterminée expérimentalement ce qui justifie encore que les cinétiques d'adsorption du BM sur le bois sont de pseudo-second ordre.

V.4.3. Diffusion intra-particulaire

La figure V.14 illustre les tracés de ce modèle pour les différentes températures étudiées.

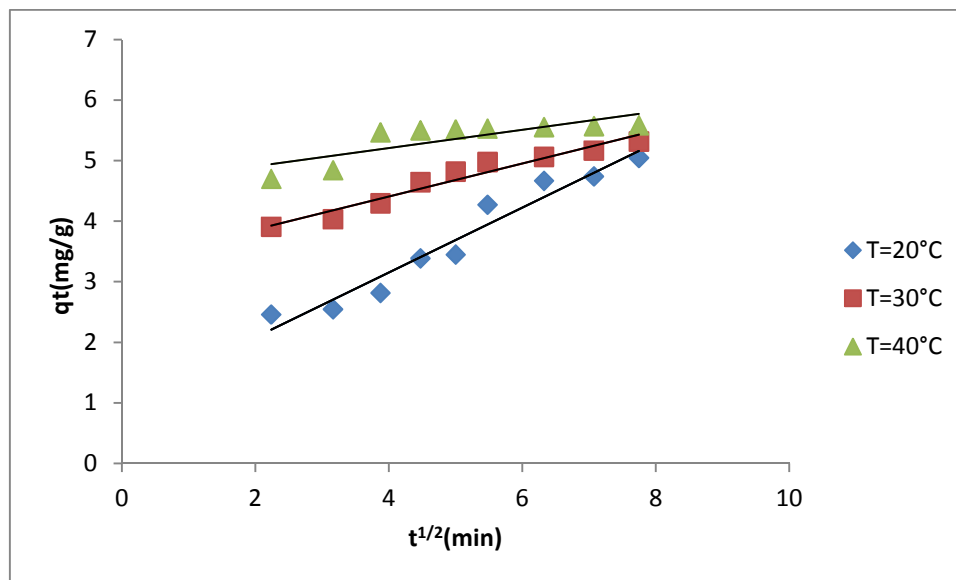


Figure V.14 : Application du modèle de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du BM sur le bois

Tableau V.13 : Les valeurs de K_{id} et la constante C et coefficients de régression

Températures (°C)	K_{id} (mg/g min ^{1/2})	C	R^2
20	0,535	1,011	0,948
30	0,272	3,320	0,948
40	0,150	4,603	0,649

La diffusion intra-particulaire est l'étape qui contrôle l'adsorption du BM sur les fibres de bois.

V.5. Les isothermes d'adsorption

V.5.1. Le modèle de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$$

En traçant C_e/q_e en fonction de C_e , on aura une droite de pente $1/q_m$ et l'ordonnée à l'origine $1/b.q_m$.

La modélisation de l'isotherme de Langmuir à $T=25^\circ\text{C}$ est présentée sur la figure V.15 et les paramètres de ce modèle sont regroupés dans le tableau V.13.

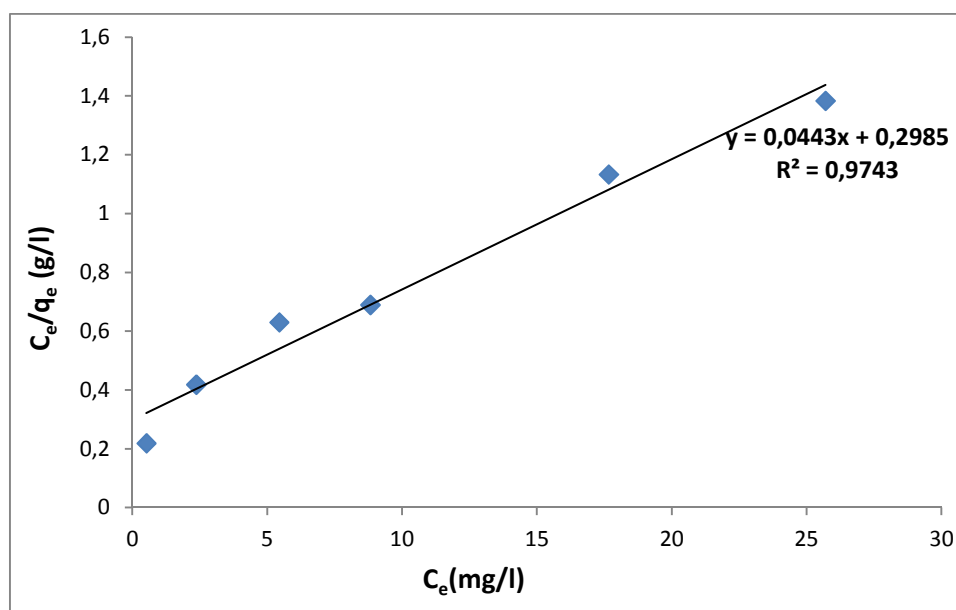


Figure V.15 : Isotherme de Langmuir à $T=25^\circ\text{C}$

Tableau V.14 : Les paramètres du modèle de Langmuir

T °C	q_m (mg/g)	b (l/mg)	R^2
25	22,727	0,147	0,974

V.5.2. Modèle de Freundlich

La linéarisation de la relation de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_f$$

En portant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on aura une droite de pente $1/n$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_f$.

La modélisation par l'isotherme de Freundlich est illustrée sur la figure V.16, et les paramètres de ce modèle sont présentés sur le tableau V.15.

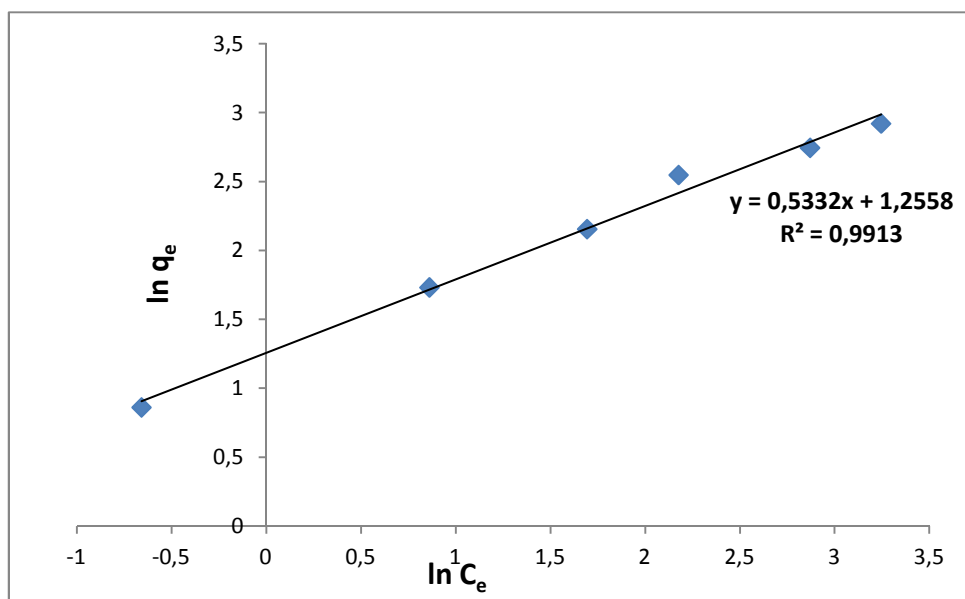


Figure V.16 : Isotherme de Freundlich, T=25°C

Tableau V.15 : Les paramètres du modèle de Freundlich

T°C	K_f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n	R ²
25°C	3,507	1,876	0,991

V.5.3. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin est décrit par la relation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{\Delta\theta} \ln K_0 + \frac{RT}{\Delta\theta} \ln C_e$$

Avec :

- R : constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹) ;
- T : température (K) ;
- $\Delta\theta$: Variation de l'énergie de l'adsorption (Kj/mol) ;
- K_0 : constante d'adsorption (l/mg) ;

En portant q_e en fonction de $\ln C_e$, on aura une droite de pente $RT/\Delta\theta$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\frac{RT}{\Delta\theta} \ln K_0$ avec la constante de Temkin B est égale à $RT/\Delta\theta$.

Le modèle de Temkin est illustré sur la figure V.17, et le tableau V.16 regroupe les paramètres calculés.

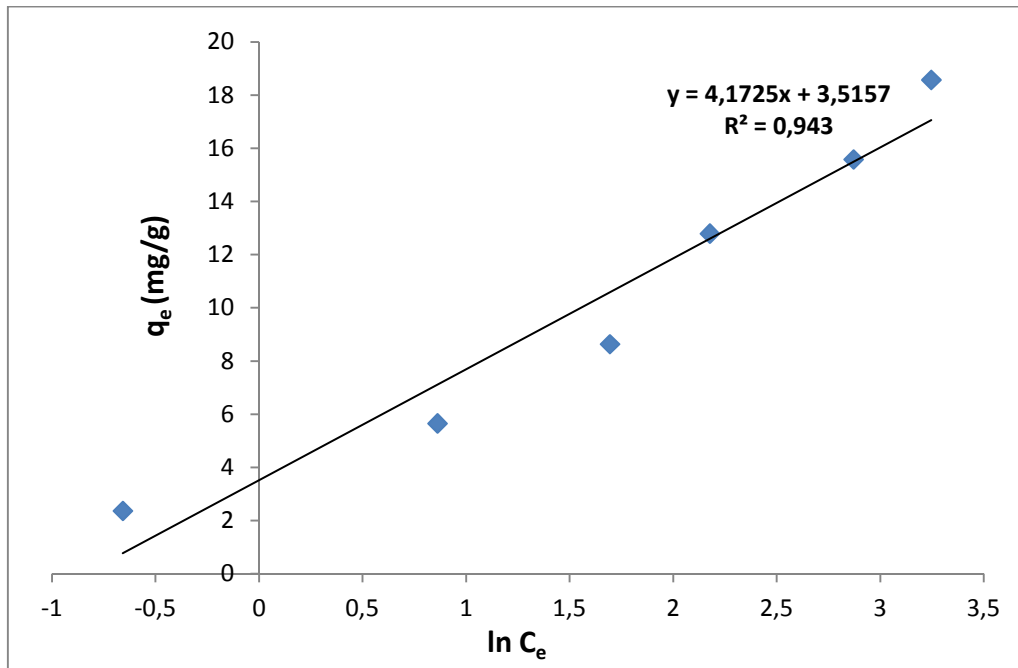


Figure V.17 : Isotherme de Temkin à T=25°C

Tableau V.16 : Les paramètres du modèle Temkin

T°C	K_0 (l/mg)	$\Delta\theta$ ($\frac{kJ}{mol}$)	B	R ²
25°C	2,319	0,593	4,183	0,943

D'après les résultats expérimentaux, on constate que l'isotherme le plus favorable pour l'adsorption de BM par les fibres de bois est celui Freundlich avec un coefficient de régression de l'ordre de 0,99.

V.6. Références

- [1] N.Barka, K.Ouzaouit , M.Abdennouri , M.Makhfouk *J.TaiwanInst. Chem. Eng.* 44 :52–60 ; (2013).
- [2] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane ; Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de cactus ; *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2) : 397-406 ; (2015).
- [3] A.Bennani Karim, B.Mounir, M.Hachkar, M.Bakasse, A.Yaacoubi. *R. Sci. Eau* 23(4) :375-388 ; (2010).
- [4] Meriem Zamouche ; Utilisation d'un nouveau sorbant à faible coût, les pommes de cèdre, pour l'enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses ; thèse de magister ; université Badji Mokhtar-Annaba ; (2010).
- [5] A.Khalifaoui ;Thèse de doctorat ;Univ, Mentouri de Coustantine ; *p119* ;(2012).
- [6] M.Hasnainisa , L.Siewlang ,Asaari ,Fah ,Aziz H A ,AzamRamliN ,DhasjpA.*Dyes Pigments* 74 : 446–453 ;(2007).
- [7] M.Ozacar . *Cem. Concr. Res* 33 :1583–1587 ;(2003).
- [8] G. Sun ; X.Xu ; *Ind. Eng ; Chem. Res*36: 808-812; (1997).
- [9] A. Dbik, N. El Messaoudi et A. Lacherai ; Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc): Application à l'élimination de bleu de méthylène ; *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S2) : 2510-2514 ; (2014).
- [10] Guechi El-Khamssa ; Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût ; thèse de doctorat ; Université Badji Mokhtar-Annaba ; (2013).



Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par le bois a donné les résultats suivants :

✚ L'étude de l'effet du pH nous a montré que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène est favorable à des pH basique.

✚ La concentration initiale en colorants est un facteur qui détermine le phénomène d'adsorption, car la capacité d'adsorption à l'équilibre a augmenté du 2,37 à 18,576 mg/g pour les concentrations allant de 10 à 100 mg/l.

✚ L'effet de la température du milieu sur les cinétiques montre que l'élévation de la température de la solution entraîne une amélioration de l'adsorption, ce qui confirme que le processus est endothermique.

✚ Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour décrire l'adsorption du bleu de méthylène à $T=25^{\circ}\text{C}$. L'isotherme de Freundlich est favorable pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le bois.

A la fin on peut dire que l'utilisation de ce genre de matériaux ligno cellulósique naturel pour la dépollution des eaux colorées avec le BM est économique et la capacité d'adsorption est non négligeable.