

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITE  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté de science de l'ingénierat

Année 2018

Département de Génie des Procédés

## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

**Enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses par un matériau sorbant non conventionnel et à faible coût**

*Option :*

**Génie des Procédés de l'Environnement**

**Par**

**Nadir BOUNAIDJA**

DIRECTEUR DE MEMOIRE : **DERRADJI Ahmed Fawzi**      Professeur      Université d'Annaba

### DEVANT LE JURY

- **Oualid Hamdaoui**, Professeur à l'université d'Annaba.
- **El Khamssa Guechi**, MCA à l'Université d'Annaba.
- **Hamza FERKOUS**, Maître de Conférences à l'Université d'Annaba.

## Résumé

Ce travail a pour objet d'étudier et de modéliser la sorption d'un colorant cationique, le Rhodamine B (RhB), à partir de solutions aqueuses par un biomatériau, les grains de citrouille.

La caractérisation physicochimique des grains de citrouille montre que les teneurs en fonctions de surface acides, principalement les fonctions carboxyliques et phénols, sont plus importantes. Le point de charge zéro des grains de citrouille est de 6,6.

Les effets des paramètres opératoires sur la sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille tels que la concentration initiale du soluté, la masse du sorbant, la température du milieu, le pH de la solution et la force ionique ainsi que les matrices ont été étudiés et discutés. La cinétique de sorption du colorant testé par les grains de citrouille peut être modélisée par le modèle de Weber et Morris et l'équation de Boyd. Cette étude a permis de caractériser les deux étapes limitantes des cinétiques de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille en réacteur batch : la diffusion intraparticulaire et la diffusion extraparticulaire qui contrôle la cinétique de sorption.

Les modèles de pseudo-premier ordre(Lagegren) et pseudo-second ordre(Blanchard) sont utilisés pour analyser les données cinétiques. Les résultats obtenus montrent que les cinétiques de sorption sont adéquatement décrites par l'équation de pseudo-second ordre.

La détermination d'isotherme de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille, réalisée en réacteur fermé, permet d'établir un certain nombre de constatations. L'isotherme montre une allure du type L (dite de Langmuir). La forme L d'isotherme de sorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption. Il a été montré que la forme II du modèle de Langmuir donne un meilleur ajustement des données expérimentales par rapport à celui de Freundlich. L'application des modèles de Temkin, Dubinin-Radushkevich, Elovich, Kiselev, Harkins-Jura, montre que les deux isothermes de Dubinin-Radushkevich et Harkins-Jura ne peuvent pas décrire les données expérimentales, la représentation d'Elovich ne conduit pas à une détermination correcte de la capacité maximale de sorption, l'équation de Temkin conduit à la détermination de la variation de l'énergie de sorption, les données de sorption sont convenablement décrites par le modèle de Kiselev.

La détermination des courbes de percée de sorption de Rhodamine B par les grains de citrouille réalisée en réacteur dynamique et les effets des paramètres opératoires telles que la concentration initiale du soluté, la hauteur de lit fixe ont été examinés et discutés.

Mots-clés : biosorption, RhodamineB, Cinétique, Isotherme, Modélisation.

## Abstract

This work aims to study and model the sorption of a cationic dye, Rhodamine B (RhB), from aqueous solutions by a biomaterial, pumpkin seeds.

The physicochemical characterization of pumpkin seeds shows that the contents of acidic surface functions, mainly the carboxylic functions and phenols, are more important. The zero point of load of pumpkin kernels is 6.6.

The effects of the operating parameters on Rhodamine B sorption by pumpkin seeds such as initial solute concentration, sorbent mass, medium temperature, solution pH and ionic strength and matrices were investigated and discussed. The kinetics of sorption of the dye tested by pumpkin seeds can be modeled by the Weber and Morris model and the Boyd equation. This study made it possible to characterize the two limiting stages of the sorption kinetics of Rhodamine B by pumpkin seeds in a batch reactor: the intraparticle diffusion and the extraparticle diffusion which is controlling the sorption kinetics.

The pseudo-first-order (Lagergren) and pseudo-second-order (Blanchard) models are used to analyze the kinetic data. The results obtained show that the sorption kinetics is adequately described by the pseudo-second-order equation.

The determination of the sorption isotherm of Rhodamine B by pumpkin seeds, carried out in a closed reactor, makes it possible to establish a certain number of observations. The isotherm shows a look of the type L (called Langmuir). The sorption isotherm form L means that there is not a strong competition between the solvent and the sorbate to occupy the sorption sites. It has been shown that the Langmuir model form II gives a better fit of the experimental data compared to that of Freundlich. The application of the models of Temkin, Dubinin-Radushkevich, Elovich, Kiselev, Harkins-Jura, shows that the two isotherms of Dubinin-Radushkevich and Harkins-Jura cannot describe the experimental data, the Elovich representation does not lead to a correct determination of the maximum sorption capacity, the Temkin equation leads to the determination of the variation of the sorption energy, the sorption data are suitably described by the Kiselev model.

The determination of Rhodamine B sorption breakthrough curves by pumpkin grains performed in a dynamic reactor and the effects of operating parameters such as initial solute concentration and fixed bed height were examined and discussed.

Keywords: biosorption, , Rhodamine B, Kinetics, isotherm, Modeling.

## *Remercîments*

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire du Professeur **Oualid HAMDAOUI** du Département de Génie des Procédés de l'Université d'Annaba, je le remercie pour toute la logistique qu'il a bien voulu mettre à ma disposition et pour ses conseils avisés.

Je tiens à remercier mon directeur de mémoire, Professeur **Ahmed Fawzi DERRADJI**, pour les conseils et l'aide qu'il m'a apporté au cours de ce mémoire sans lesquels je n'aurais pu mener à bien ce travail. Qu'il soit assuré ici de mon entière gratitude et toute ma reconnaissance pour tout ce qu'il a fait pour moi au cours de ces mois passé avec lui.

Je remercie vivement Mme **El Khamssa Guechi**, MCA à l'Université badji mokhtar - d'annaba pour m'avoir honoré par sa présence en acceptant d'être examinateur de ce travail.

Je remercie également Messieurs **Hamza FERKOUS**, Maître de Conférences à l'Université badji mokhtar - d'Annaba, d'avoir accepté d'être membres de mon jury d'examen.

*A toute ma famille, mes amis, tous ceux qui  
m'ont aidé de près ou de loin, j'exprime ma  
gratitude...*

*Bounaidja Nadir*

# TABLES DES MATIERES

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	3
<b>TABLE DES MATIERES</b> .....	6
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	11
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	15
<b>NOMENCLATURE</b> .....	18

<b>INTRODUCTION</b> .....	20
---------------------------	----

## PREMIERE PARTIE Aperçu Bibliographique

<b>Introduction</b> .....	24
<b>I.1. Généralités sur les colorants</b> .....	24
<b>I.2. Classification des colorants</b> .....	25
I.2.1 Classification tinctoriale .....	25
✓ Les colorants à mordants.....	26
✓ Les colorants directs (ou substantifs) .....	26
✓ Les colorants dispersés.....	27
✓ Les colorants azoïques insolubles ou développés.....	27
✓ Les colorants de cuve.....	27
✓ Les colorants réactifs.....	28
✓ Les colorants acides ou anioniques.....	28
✓ Les colorants basiques ou cationiques.....	28
I.2.2 Classification chimique.....	29
✓ Les colorants nitrés et nitrosés.....	29
✓ Les colorants azoïques.....	29
✓ Les colorants indigoïdes.....	29
✓ Les colorants xanthènes.....	30
✓ Les colorants triphénylméthanes.....	30
✓ Les colorants phtalocyanines.....	30
✓ Les colorants anthraquinoniques.....	30
<b>I.3. Rhodamine B</b> .....	31
<b>I.4. Nécessité de traiter les effluents chargés en colorants</b> .....	32
I.4.1. Dangers évidents .....	32

✓ Eutrophisation.....	32
✓ Sous-oxygénation.....	32
✓ Couleur, turbidité, odeur.....	32
I.4.2.Dangers à long terme.....	32
✓ Persistance.....	32
✓ Bio-accumulation.....	33
✓ Cancer.....	33
<b>I.5 Méthodes de traitement des colorants.....</b>	<b>33</b>
✓ Adsorption.....	34
✓ Techniques de séparation membranaire.....	34
✓ Extraction liquide-liquide.....	35
✓ Oxydo-Réduction.....	35
✓ Coagulation et floculation.....	35
✓ Traitements par oxydation biologique.....	36
<b>I.6. Adsorption.....</b>	<b>36</b>
I.6.1. Introduction.....	36
I.6.2. Principe.....	36
I.6.3. Différents types d'adsorption.....	36
I.6.3.1. Adsorption physique.....	36
I.6.3.2. Adsorption chimique.....	37
I.6.4. Cinétique d'adsorption.....	38
I.6.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	38
I.6.4.2. Modèle du pseudo-second.....	38
I.6.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	38
I.6.5. Mécanisme d'adsorption.....	39
I.6.6. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption.....	39
I.6.6.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	39
✓ La surface spécifique.....	39
✓ La structure de l'adsorbant.....	40
✓ La porosité.....	40
✓ La polarité.....	40
I.6.6.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat.....	40
I.6.6.3. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution.....	40
✓ pH.....	40
✓ La température.....	40
I.6.6.4. Autres facteurs.....	41
✓ La durée du contact.....	41

✓ Concentration des substances à adsorber.....	41
I.6.7. Capacité d'adsorption.....	41
I.6.8. Isothermes d'adsorption.....	41
I.6.8.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	42
✓ La classe L.....	42
✓ La classe S.....	43
✓ La classe H.....	43
✓ La classe C.....	43
I.6.8.2. Modèles d'isotherme d'adsorption [14] .....	43
I.6.8.2.1 Isotherme de Langmuir.....	43
I.6.8.2.2 Isotherme de Freundlich.....	45
I.6.8.2.2 Isotherme de Temkin .....	47
<b>I.7. Résultats de quelques travaux antérieurs sur la sorption de la Rhodamine B.....</b>	<b>47</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>48</b>

## **DEUXIEME PARTIE**

### **Biosorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille**

<b>Introduction.....</b>	<b>50</b>
<b>II.1. MATERIEL ET METHODES.....</b>	<b>50</b>
II.1.1. les grains de citrouille .....	50
II.1.2. Préparation du sorbant .....	51
II.1.3. Caractérisation des grains de citrouille .....	51
II.1.3.1. Relargage d'ions par les grains de citrouille.....	51
II.1.3.1.1. pH-métrie.....	52
II.1.3.2.2. Conductimétrie.....	52
II.1.3.2.3. Détermination du point de charge zéro.....	53
II.1.3.2.4. Détermination des fonctions de surface.....	53
II.1.2. Sorbat.....	54
II.1.3. Préparation des solutions.....	55
II.1.4. Cinétique de sorption.....	55
II.1.5. Dispositif expérimental.....	55
II.1.6. Méthode analytique.....	56
<b>II.2. RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>57</b>
<b>II.2.1. Effet de la masse du sorbant.....</b>	<b>57</b>
II.2.1.1. Modélisation.....	58

II.2.1.1.1.Modèle de Weber et Morris (Transfert interne) .....	58
II.2.1.1.2.Modèle de Boyd.....	63
II.2.1.1.3.Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre) .....	64
II.2.1.1.4.Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre) .....	65
<b>II.2.2.Effet de la concentration initiale du colorant.....</b>	<b>67</b>
II.2.2.1.Modélisation.....	68
II.2.2.1.1.Modèle de Weber et Morris (Transfert interne) .....	68
II.2.2.1.2.Modèle de Boyd.....	71
II.2.2.1.3.Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre) .....	71
II.2.2.1.4.Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre) .....	72
<b>II.2.3. Effet du pH initial.....</b>	<b>73</b>
<b>II.2.4. Effet de la température.....</b>	<b>74</b>
<b>II.2.5.Effet de la force ionique.....</b>	<b>76</b>
<b>II.2.6.Effet des matrices.....</b>	<b>76</b>
<b>II.3.Isotherme de sorption.....</b>	<b>77</b>
<b>II.3.1.Modélisation des équilibres isothermes de sorption.....</b>	<b>78</b>
<b>II.3.1.1.Équation de Langmuir.....</b>	<b>79</b>
II.3.1.1.1.Forme I du modèle de Langmuir.....	79
II.3.1.1.2.Forme II du modèle de Langmuir.....	80
II.3.1.1.3.Forme III du modèle de Langmuir.....	81
II.3.1.1.4.Forme IV du modèle de Langmuir.....	82
II.3.1.1.5.Forme V du modèle de Langmuir.....	83
II.3.1.1.6.Comparaison entre les formes linéaires du modèle de Langmuir.....	84
<b>II.3.1.2.Equation de Freundlich.....</b>	<b>85</b>
<b>II.3.1.3.Equation de Temkin.....</b>	<b>86</b>
<b>II.3.1.4.Equation de Dubinin et Radushkevich.....</b>	<b>87</b>
<b>II.3.1.5.Equation d'Elovich.....</b>	<b>89</b>
<b>II.3.1.6.Equation de Kiselev.....</b>	<b>90</b>
<b>II.3.1.7.Equation d'Harkins–Jura.....</b>	<b>91</b>
<b>II.4.Etude dynamique.....</b>	<b>92</b>
II.4.1.Dispositif expérimental.....	92
II.4.2.Courbes de percé.....	93
II.4.2.1. effet de concentration.....	93
II.4.2.1. effet de hauteur de lit.....	94
<b>Conclusion.....</b>	<b>95</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>99</b>

## Liste des figures

Figure I.1 : structure chimique de l'alizarine.....	26
Figure I.2 : Structure moléculaire de rouge congo. ....	27
Figure I.3 : étapes de formation de colorant azoïque insoluble.....	27
Figures I.4 : structure chimique d'un colorant anionique.....	28
Figures I.5 : structure chimique d'un colorant cationique.....	29
Figures I.6 : structure chimique d'un colorant nitrés.....	29
Figures I.7 : structure chimique d'un colorant azoïque.....	30
Figures I.8 : structure chimique d'un colorant xanthènes.....	30
Figures I.9 : structure chimique d'un colorant triphénylméthanes.....	31
Figure I.10 : Structure moléculaire de la Rhodamine B. ....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure I.11 : Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.....	34
Figure I.12 : Schéma de l'adsorption physique.....	37
Figure I.14 : Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al.....	43
Figure I.15 : modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.....	45
Figure I.16: Isotherme d'adsorption $Q_e=f(C_e)$ .....	46
Figure I.17:linéarisation de l'équation de Freundlich $\ln Q_e=f(\ln C_e)$ .....	47
Figure II.1 : Différents états des grains de citrouille.....	51
Figure II.2 : Les grains de citrouille après préparation comme biosorbant.....	51
Figure II.3 : Évolution du pH d'une suspension de grain de citrouille dans l'eau distillée.....	52
Figure II.4 : Évolution de la conductivité d'une suspension de grain de citrouille dans l'eau distillée.....	52
Figure II.5 : Principales fonctions oxygénées de surface.....	53
Figure II.6 : Classification des fonctions de surface.....	54
Figure II.7 : Réacteur fermé, agité et thermostaté.....	56
Figure II.8 : Courbe d'étalonnage de la RhB en phase aqueuse.....	57
Figure II.9 : Evolution de la quantité de RhB sorbée par les grains de citrouille pour différentes masses de sorbant.....	58
Figure II.10 : Pourcentage d'élimination de la RhB par les grains de citrouille pour différentes masses de sorbant.....	58
Figure II.11 : Evolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour différentes masses de sorbant.....	59

Figure II.12 : Évolution de Bt en fonction du temps pour différentes masse de sorbant .....	63
Figure II.13 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergren pour différentes masses de sorbant. ....	64
Figure II.14 : Modélisation des cinétiques de sorption de la RhB par le modèle de Blanchard pour différentes masses de sorbant. ....	66
Figure II.15 : Effet de la concentration initiale sur la sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille. ....	67
Figure II.16 : Pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes concentrations initiales. ....	67
Figure II.17 : Évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour différentes concentrations initiales en colorant. ....	68
Figure II.18 : Evolution de Bt en fonction du temps pour différentes concentrations initiales. ....	71
Figure II.19 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergren pour différentes concentrations initiales. ....	71
Figure II.20 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes concentrations initiales. ....	72
Figure II.21 : Effet du pH sur l'élimination de la Rhodamine B par les grains de citrouille. ....	73
Figure II.22 : Pourcentage d'élimination en fonction du pH initial de la solution. ....	74
Figure II.23 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps à différentes températures. ....	75
Figure II.24 : Effet de la température sur le pourcentage d'élimination du colorant. ....	75
Figure II.25 : Effet de la salinité du milieu sur l'élimination de la Rhodamine B par les grains de citrouille. ....	76
Figure II.26 : Effet des matrices sur l'élimination de la Rhodamine B par les grains de citrouille. .	77
Figure II.27 : Effet des matrices sur le pourcentage d'élimination du colorant. ....	77
Figure II.28 : Isotherme de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille. ....	78
Figure II.29 : Modélisation d'isotherme de sorption par la forme I de l'équation de Langmuir. ....	79
Figure II.30 : Modélisation d'isotherme de sorption par la forme II de l'équation de Langmuir. ....	80
Figure II.31 : Modélisation d'isotherme de sorption par la forme III de l'équation de Langmuir. ....	81
Figure II.32 : Modélisation d'isotherme de sorption par la forme IV de l'équation de Langmuir. ....	82
Figure II.33 : Modélisation d'isotherme de sorption par la forme V de l'équation de Langmuir. ....	83
Figure II.34 : Evolution du paramètre de Hall, calculé à partir de la forme II de l'équation de	

Langmuir, en fonction de la concentration initiale.....	85
Figure II.35 : Modélisation d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par l'équation de Freundlich.....	86
Figure II.36 : Modélisation d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par l'équation de Temkin.....	87
Figure II.37 : Modélisation d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par l'équation de Dubinin et Radushkevich.....	88
Figure II.38 : Modélisation d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par l'équation d'Elovich.....	89
Figure II.39 : Modélisation d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par l'équation de Kiselev.....	90
Figure II.40 : Modélisation d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par l'équation d'Harkins-Jura.....	91
Figure II.41 : Dispositif expérimental de l'adsorption de Rhodamine B sur grains de citrouille en dynamique.....	92
Figure II.42 : exemple de courbe de percé.....	93
Figure II.43 : courbe de percée pour la sorption de RhB par les grains de citrouille a différentes concentration.....	93
Figure II.44 : courbe de percée pour la sorption de RhB par les grains de citrouille à différentes hauteur.....	93

## Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.	25
Tableau I.2: Caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B.	32
Tableau I.3: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	37
Tableau II.1 : Fonctions acides de la surface des grains de citrouille.	54
Tableau II.2 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour diverses masses de sorbant.	62
Tableau II.3 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes masses de sorbant.	65
Tableau II.4 : Les paramètres du modèle de Blanchard.	66
Tableau II.5 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.	71
Tableau II.6 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.	72
Tableau II.7 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.	73
Tableau II.8 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme I).	80
Tableau II.9 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme II).	81
Tableau II.10 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme III).	82
Tableau II.11 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme IV).	83
Tableau II.12 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme V).	84
Tableau II.13 : Comparaison entre les paramètres du modèle de Langmuir obtenus à l'aide des cinq formes linéaires.	84
Tableau II.14 : Paramètres du modèle de Freundlich.	87
Tableau II.15 : Paramètres du modèle de Temkin.	88
Tableau II.16 : Paramètres du modèle de Dubinin et Radushkevich.	89
Tableau II.17 : Paramètres du modèle d'Elovich.	90

## Nomenclature

A et B : constantes de l'équation de Temkin

*A* et *B* sont les constantes du modèle d'Harkins–Jura

$a_t$  : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg)

$b$  : constante reliée à l'énergie libre de sorption (L/mg)

$b_t$  : fonction mathématique de  $F$

$C$  : concentration dans la phase liquide (mg/L)

$C_e$  : concentration dans la solution à l'équilibre (mg/L)

$E$  : énergie libre moyenne (J/mol)

$F$  : fraction sorbée du soluté au temps  $t$

$K$  : constante d'équilibre

$K_1$  : constante d'équilibre pour une adsorption de pseudo-cinétique de premier ordre

$K_2$  : constante d'équilibre pour une adsorption de pseudo-cinétique de second ordre

$K_d$  : constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g min<sup>1/2</sup>)

$K_F$  : constante de Freundlich (L/mg)

$K_E$  : constante d'équilibre de l'isotherme d'Elovich (L/mg).

$n$  : constante caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant

$q_e$  : capacité d'adsorption (mg/g)

$q_m$  : représente la valeur de l'adsorption quand  $C$  est maximale (mg/g)

$q_t$  : capacité d'adsorption au temps  $t$  (mg/g)

$R_L$  : nombre adimensionnel de Hall

$R$  : constante des gaz parfaits (J/mole.K)

$t$  : temps (min)

$T$  : température (K)

$\theta$  : taux de recouvrement de la surface ( $\theta = q_e/q_m$ ).

## Introduction

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger. Or, l'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Les rejets industriels et hospitaliers contenant des produits toxiques et/ou bioréfractaires sont devenus très préoccupants ce qui a provoqué une large prise de conscience et conduit les législations à une plus grande sévérité au regard des limites tolérées.

La lutte contre la pollution de l'eau n'est pas toujours évidente du fait des variétés de produits contaminants. Dans la dernière décennie, une attention particulière a été portée sur le traitement des colorants dans les effluents liquides qui sont généralement issus de l'industrie textile. La couleur empêche la pénétration de la lumière, ralentit l'activité de la photosynthèse, inhibe la croissance des biotes et possède également une tendance à la chélation des ions métalliques qui se traduisent par une micro-toxicité aux poissons et aux autres organismes.

Parmi les nombreux procédés développés, l'adsorption sur charbons actifs, rapporte *Derbyshire et al*, est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux. Elle permet en effet, d'éliminer les goûts, les odeurs, les pesticides, les phénols, les crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables, tels que les métaux. Cependant, l'utilisation des charbons actifs présente de nombreux inconvénients généralement liés à leurs coûts relativement élevés et de plus, le rapport coût/dépollution est injustifiée dans la plupart des cas ; Ainsi, la recherche des sorbants bon marché aussi performants que les charbons actifs commerciaux constitue l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs. Parmi les matériaux étudiés, figurent pour la plupart des déchets d'origine aquatique et agroindustrielle.

Cette étude a pour objectif de l'évaluation des grains de citrouille comme sorbant non conventionnel à faible coût pour l'enlèvement d'un colorant cationique (Rhodamine B) à partir de solution aqueuse.

Ce travail est organisé en trois chapitres :

La première partie est un aperçu bibliographique consacrée à la pollution par les colorants et leurs effets sur l'environnement, aux différents procédés d'élimination des colorants présents dans les effluents industriels, à la description de l'adsorption et les facteurs influents sur les cinétiques et les isothermes d'adsorption et à l'examinations de quelques travaux antérieurs sur la sorption du Rhodamine B par divers matériaux biosorbants.

Dans le deuxième chapitre, nous allons présenter, discuter et analyser les caractéristiques physicochimiques des grains de citrouille susceptibles d'être prises en compte lors de la sorption des colorants. Aussi, nous allons étudier et modéliser la cinétique de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille en système batch et dynamique pour générer une base de données de sorption, en termes de vitesses et de coefficients cinétiques et de transfert de matière, afin de mieux appréhender les interactions sorbat-sorbant. L'influence de certains paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, la température, la masse du sorbant, le pH et la force ionique et les matrices sur la cinétique de

sorption est examinée. Aussi, nous allons également étudier et modéliser l'isotherme de sorption. Plus l'étude dynamique de la sorption Enfin, le mémoire est clôturé par une conclusion générale

# PREMIERE PARTIE

## APERCU BIBLIOGRAPHIQUE

### Introduction

Cette revue bibliographique est consacrée à la pollution par les colorants et leurs effets sur l'environnement et à la description de l'adsorption et les facteurs influençant les cinétiques et les isothermes de sorption. Quelques travaux antérieurs sur la sorption de colorant, le Rhodamine B par divers matériaux sorbants sont exposés.

Dans une première partie, les principales définitions et classifications des colorants ainsi que leurs effets sur l'homme et l'environnement sont présentés. Les procédés d'élimination des colorants présents dans les effluents industriels sont également revus.

Dans une deuxième partie, les principes de base concernant l'adsorption sont rappelés. Les types d'adsorption ainsi que ses principales applications sont particulièrement détaillés. Les diverses étapes gouvernant le processus d'adsorption sont abordées. Les modèles employés pour décrire la cinétique et l'isotherme d'adsorption sont présentés et les principaux facteurs influençant l'adsorption sont également évoqués.

Finalement, les résultats de quelques travaux récents de recherche sur la sorption du Rhodamine B en phase aqueuse sont revus.

### I.1. Généralités sur les colorants

L'utilisation des teintures naturelles est très ancienne. De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour teindre ses vêtements et dans sa nourriture mais aussi pour la décoration de son habitation. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin, extrait de la cochenille [1].

Un colorant est défini comme étant une entité chimique capable de teindre une substance d'une manière durable. Cette entité colorante possède des groupements, appelés chromophores, qui lui confèrent la couleur et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation. En effet, les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). 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. [2]

Des exemples typiques les illustrant sont: C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques. Plus le groupement chromophore cède facilement un électron, plus la couleur est intense. Les colorants possèdent souvent des auxochromes tels que: OH, NH<sub>2</sub> et les halogènes. Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption donc de la couleur, en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils n'absorbent dans le domaine de longueur d'onde du substrat [3].

## I.2. Classification des colorants

Actuellement les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B = bleuâtre, R = rougeâtre, Y ou G ou J = Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans le «color index». Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (exemple: *C.I. acid yellow*) [4].

D'une manière générale, les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats en outre: les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette de la molécule nécessaire à la coloration. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables. Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les auxochromes définissent la classe tinctoriale.

Dans cet écrit, nous allons aborder les deux classifications les plus rencontrées dans la littérature: la classification tinctoriale et la classification chimique. Néanmoins, d'autres classifications beaucoup plus générales sont établies, et ceci, selon l'origine des colorants: naturelle ou synthétique, selon leur usage: industriel ou alimentaire ou bien selon leur appartenance aux grandes familles chimiques: organique ou minérale

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

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

### I.2.1 Classification tinctoriale

Cette classification permet aux utilisateurs professionnels, tels les teinturiers, de bien connaître le colorant en question. Il est clair que des informations comme la solubilité dans le bain de teinture, l'affinité vis-à-vis la fibre choisie et la nature de la fixation sont requises pour ce genre d'industrie.

Les différentes classes tinctoriales de ces colorants se définie de part leurs auxochromes, et sont, essentiellement, comme suit:

✓ **Les colorants à mordants**

Des colorants solubles qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Cependant, le chrome est le métal le plus utilisé et pour ce, on les appelle «colorants chromatables». Ci-dessous est représenté un colorant à mordant qu'est l'alizarine et le complexe insoluble formé avec les fibres du tissu.

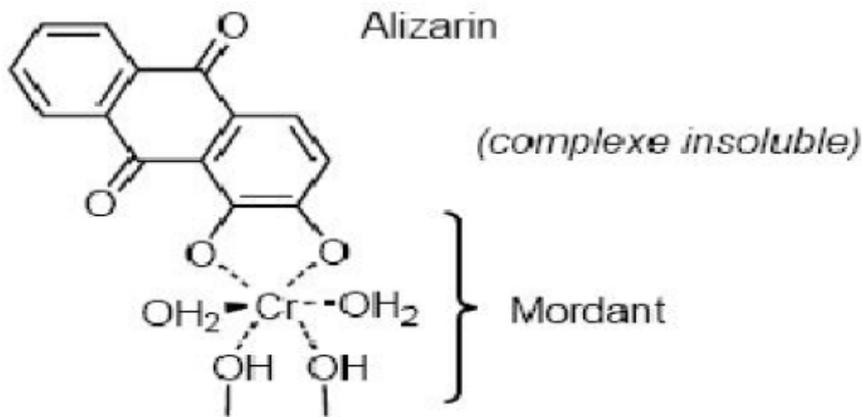


Figure I.1 : structure chimique de l'alizarine

✓ **Les colorants directs (ou substantifs)**

Des colorants solubles dans l'eau présentant une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Ces colorants contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives qui sont électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Leur affinité est due aussi à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi le rouge Congo par exemple est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ces colorants permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile.

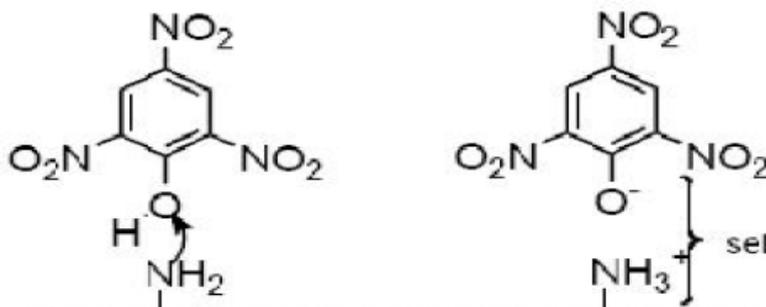


Figure I.2 : Structure moléculaire de rouge congo.

✓ **Les colorants dispersés**

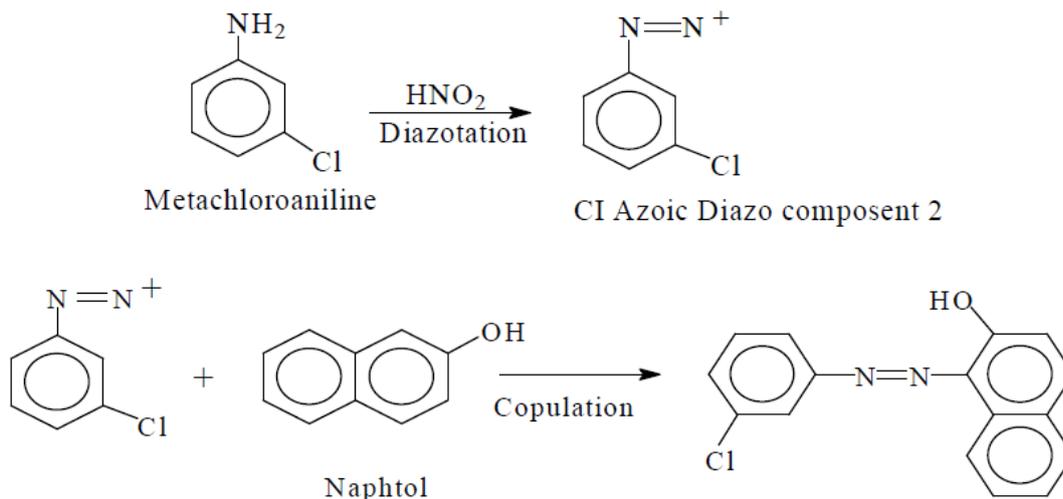
Des colorants très peu solubles dans l'eau ils sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ces derniers sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

✓ **Les colorants azoïques insolubles ou développés**

Des colorants générés à partir de réactions de diazotations-copulations. Ils permettent d'obtenir, sur les fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. En effet, cette gamme de colorants est insoluble dans l'eau. Elle est très utilisée dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, elle ne présente aucune affinité pour les fibres textiles.

Pour ce, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres comme cité ci-dessus [1].

Illustration:



*Figure I.3 : étapes de formation de colorant azoïque insoluble*

✓ **Les colorants de cuve**

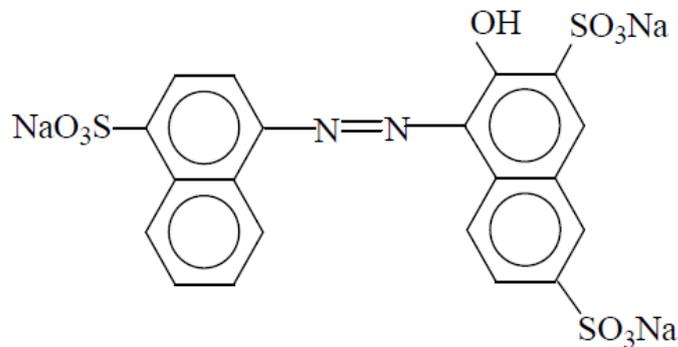
Des colorants insolubles qui doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Cette classe de colorants est réputée pour sa bonne résistance aux agents de dégradation.

✓ **Les colorants réactifs**

Des colorants qui contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

✓ **Les colorants acides ou anioniques**

Des colorants solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements «amino» des fibres textiles.

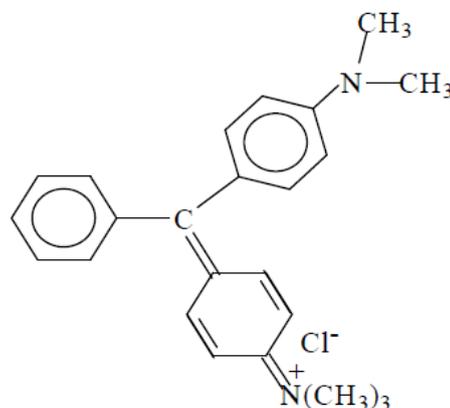


**Figures I.4 :** *structure chimique d'un colorant anionique*

✓ **Les colorants basiques ou cationiques**

Des colorants essentiellement constitués de 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. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. En phase de disparaître de 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

Exemple:



**Figures I.5 :** *structure chimique d'un colorant cationique*

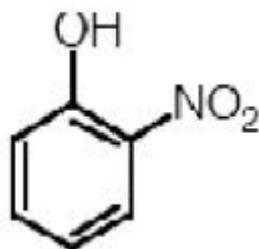
## I.2.2 Classification chimique

D'une manière plus générale, les colorants peuvent être classés selon leurs groupements chromophores. Sur-ce, on obtient un bon nombre de familles chimiques et qui sont principalement les suivantes:

### ✓ Les colorants nitrés et nitrosés

Des colorants formant une classe de substances très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait que leur prix est très modéré. Ceci est lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe «nitro» (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

Exemple :

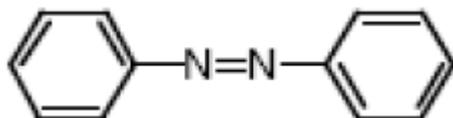


Figures I.6 : structure chimique d'un colorant nitré

### ✓ Les colorants azoïques

Des colorants caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [5][6]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 à 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [5].

Exemple:



Figures I.7 : structure chimique d'un colorant azoïque

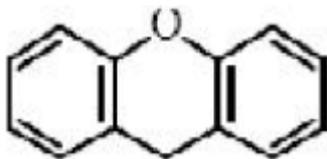
### ✓ Les colorants indigoïdes

Des colorants tirant leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les substances indigoïdes sont utilisées comme colorants dans le domaine du textile, comme additifs dans le domaine pharmaceutique, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [7].

✓ **Les colorants xanthènes**

Des colorants constituant les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est, malgré tout, bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression [8].

Exemple:

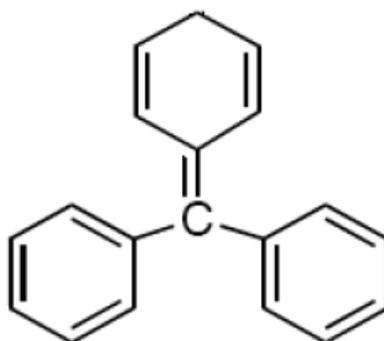


**Figures I.8 :** *structure chimique d'un colorant xanthène*

✓ **Les colorants triphénylméthanés**

Des colorants qui dérivent du triphénylméthane, un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On trouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances.

Exemple :



**Figures I.9 :** *structure chimique d'un colorant triphénylméthane*

✓ **Les colorants phtalocyanines**

Des colorants ayant une structure complexe et possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, ...)

✓ **Les colorants anthraquinoniques**

Des colorants qui sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes «hydroxyle» ou «amino». Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

### I.3. Rhodamine B [11]

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

La Rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau. Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux. En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérigène. Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis. Des expériences faites sur des animaux de laboratoire ont montré que la Rhodamine B peut provoquer des effets reproductifs et tumoraux. La structure moléculaire de la Rhodamine B est présentée sur la Figure I.3. Les principales caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B sont regroupées dans le Tableau I.2.

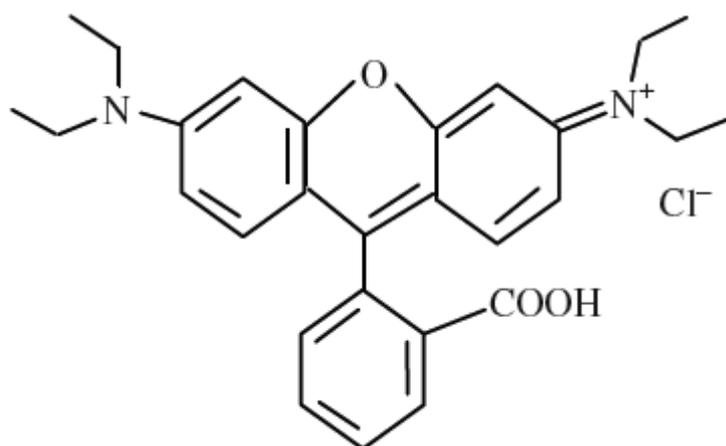


Figure I.10 : Structure moléculaire de la Rhodamine B.

Identification du produit		Propriétés physiques et chimiques	
Formule chimique	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl	Aspect	Solide vert
Abréviation	RhB	Couleur	Rouge
Autre nom (IUPAC)	N-[(CARBOXYPHENYL)-6-(DIETHYLAMINO)-3H-XANTHÉN-3-YLIDE] DIETHYLAMMONIUM CHLORIDE	Odeur	Inodore
		Solubilité dans l'eau	34 g/L à 20°C
		Solubilité dans l'éthanol	Parfaitement soluble
		Densité	0,79 g/cm <sup>3</sup> à 20°C
		pKa	3,7
Numéro CAS	81-88-9	ε (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	1,15 × 10 <sup>5</sup> à pH 7
Masse moléculaire	479,02 g/mole	λ <sub>max</sub> (nm)	551-555

Tableau I.2: Caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B.

## **I.4.Nécessité de traiter les effluents chargés en colorants [11]**

### **I.4.1.Dangers évidents**

#### **✓ Eutrophisation**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

#### **✓ Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Il a été estimé que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

#### **✓ Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, une prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles et des colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de  $5 \times 10^{-6}$  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.

### **I.4.2.Dangers à long terme**

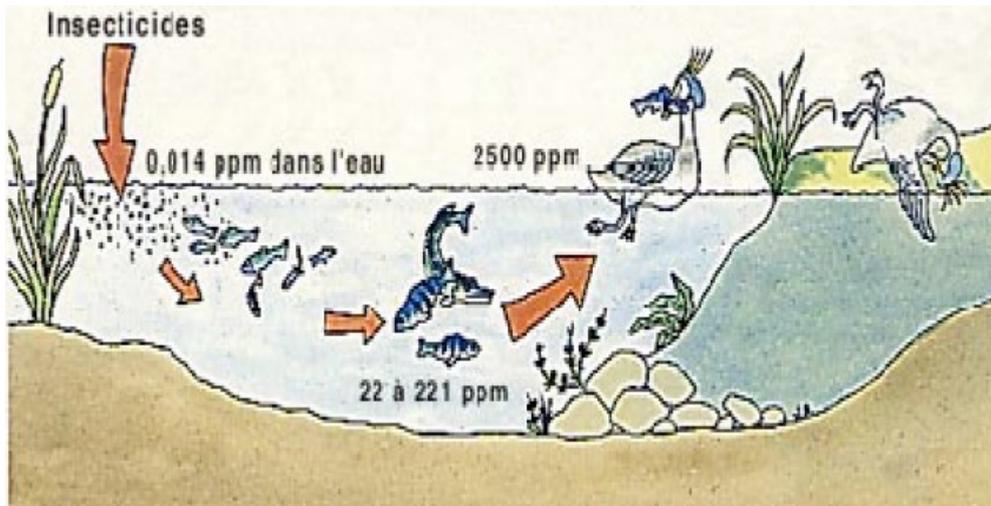
#### **✓ Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants que les groupements alkyles.

### ✓ Bio-accumulation

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. L'illustration du phénomène de bio-accumulation de pesticides est présentée sur la Figure I.5.



*Figure I.11 : Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [11].*

### ✓ Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [11] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [11].

## I.5 Méthodes de traitement des colorants

Le problème assujéti à la pollution induite par les colorants est principalement lié aux rejets textiles. Le traitement de ces derniers, compte tenu de l'hétérogénéité de leur composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. En effet, 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.

Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. La chaîne de traitement comporte une première étape qui consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en second lieu dans les industries textiles d'après **Barclay et Buckley** [12] et **Kurbus et al** [13] se divisent en trois catégories:

- ✓ Des procédés physiques comportant des méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), l'osmose inverse-filtration, l'adsorption (sur charbon actif) et puis l'incinération.
- ✓ Des procédés chimiques, avec l'oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels le NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), les méthodes complexométriques, l'utilisation de la résine échangeuse d'ions et puis la réduction (usant par exemple de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).
- ✓ Des procédés biologiques, en utilisant un traitement aérobie (présence d'oxygène) ou un traitement anaérobie (absence d'oxygène).

#### ✓ **Adsorption [14].**

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une technique de séparation très importante. Elle est largement utilisée pour la purification des liquides dans des domaines très variés.

L'adsorption en phase liquide utilisée en traitement d'eaux résiduaires, essentiellement en finition, permet l'élimination des composés organiques peu ou pas biodégradables constituant la DCO "dure" souvent à l'origine de la coloration.

Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisée pour la réduction de la couleur du fait de sa très grande surface spécifique pouvant être mis en oeuvre à l'état pulvérulent, ou mieux, sous forme de grains disposés en lits fixes dans des colonnes semblables aux filtres à sable

#### ✓ **Techniques de séparation membranaire [14].**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la technique la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran".

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux, et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent original.

Le développement de cette technique fait apparaître un nouveau procédé de traitement avec le même principe seulement dans ce cas on fait appel à une membrane liquide émulsionnée, c'est une technique sélective, qui a été appliquée par Li pour la première fois pour la séparation des hydrocarbures.

✓ **Extraction liquide-liquide [14].**

L'extraction par solvant est la seconde opération unitaire en génie chimique après la distillation. Elle est largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire. Cependant, définir la technologie d'un procédé d'extraction reste encore de nos jours une entreprise délicate, en raison de la difficulté qu'il y a de prédire le résultat de la mise en contact de phases entre lesquelles s'établit un transfert de matière, avec réaction chimique ou non. C'est une opération par laquelle un solvant non miscible à l'eau extrait de cette dernière un composé polluant dissous.

✓ **Oxydo-Réduction [14].**

L'oxydo-réduction est une opération dans laquelle on ajoute à une eau contenant une substance à caractère oxydant ou réducteur une quantité suffisante soit d'un réducteur soit d'un oxydant, de manière à réaliser un échange électronique complet entre les deux constituants. Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et  $NaClO$ . Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation par  $H_2O_2$  seul n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Les colorants azoïques peuvent être traités par l'hypochlorite de sodium mais même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

✓ **Coagulation et floculation [14].**

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 flocs). Les flocs 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 inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. 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.

### ✓ **Traitements par oxydation biologique [14].**

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques (carbonée et azotée) dans l'eau par les microorganismes. L'épuration biologique repose sur des conditions qui permettent aux flores microbiennes de se développer, pour assurer la dégradation des matières organiques polluantes, éliminées dans la mesure où elles servent d'aliments aux bactéries, à conditions cependant qu'elles soient biodégradables.

Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

## **I.6. Adsorption**

### **I.6.1. Introduction**

Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par **KAYZER** pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir, alors tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène constitue « l'adsorption » [15], [16].

### **I.6.2. Principe**

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs [17].

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimique ou physique, on parle de l'adsorption physique, pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grandes intensités (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique) ; ce qui rend en général le processus irréversible [17].

### **I.6.3. Différents types d'adsorption**

L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

#### **I.6.3.1. Adsorption physique**

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (force de **Van Der Waals**) entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible et aucune modification de la structure de la molécule adsorbée n'en résulte. Ce phénomène se produit à basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. Cependant **Matson** et **Mark** [18] préfèrent utiliser le terme d'**adsorption non spécifique**, due aux forces de **Van Der Waals** (attraction) et qui interviennent essentiellement entre la surface carbonée du support et le soluté.

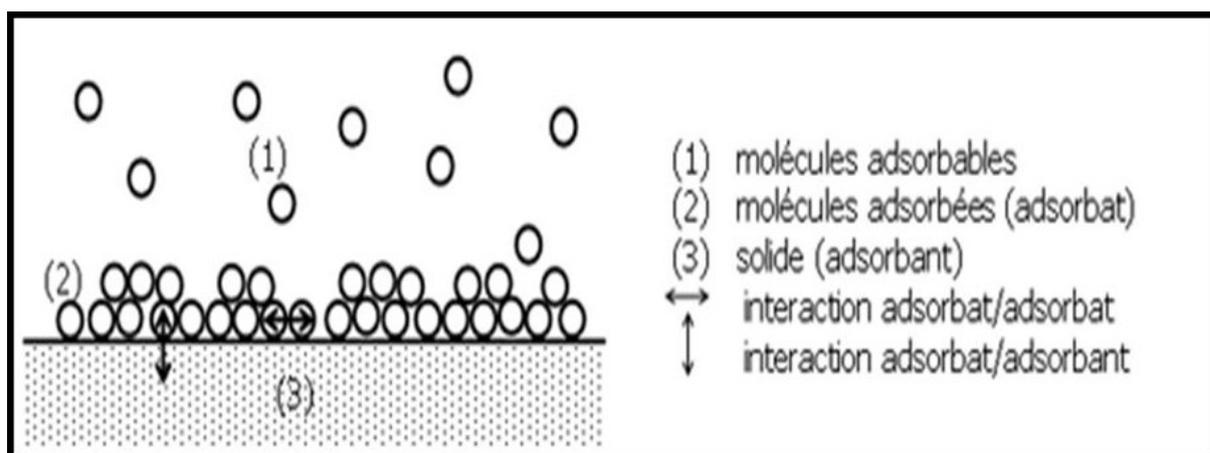


Figure I.12 : Schéma de l'adsorption physique

### I.6.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 Kcal/mole.

Ce processus se produit à hautes températures, de plus, il est caractérisé par son irréversibilité. Comme pour la physisorption **Matson et al** [19,20] préfère employer le mot **d'adsorption spécifique**, qualifiant le phénomène qui résulte de la présence de groupements fonctionnels oxygénés, se trouvant sur les contours de tout le réseau cristallin. Dans ces conditions, ces derniers peuvent être à l'origine de l'interaction se produisant entre les diverses molécules organiques et la surface du matériau (charbon actif), conduisant, en fin, à la formation de complexes.

Cependant, la distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles. Aussi, on note que la matière adsorbante la plus citées et la plus utilisées est le «charbon actif» et c'est cette structure que nous allons essayer de détailler dans ce qui suit.

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

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

### **I.6.4. Cinétique d'adsorption**

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides

#### **I.6.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre**

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - qt) \quad (I.1)$$

Où :

$q_e$  et  $qt$  représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$ .

$k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $mn^{-1}$ ) ;

Après intégration de l'équation (I.1) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales [19], [20].

$$\ln(q_e - qt) = \ln qt - k_1.t \quad (I.2)$$

#### **I.6.4.2. Modèle du pseudo-second**

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - qt)^2 \quad (I.3)$$

Où :

$q_e$  et  $qt$  représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  respectivement.

$k_2$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $g/mg.mn$ )

Après intégration de l'équation(I.3) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante : [21], [22].

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{k_2.q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (I.4)$$

#### **I.6.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire**

La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intra- particulaire

$$q = k_p t^{1/2} + c \quad (I.5)$$

Où :

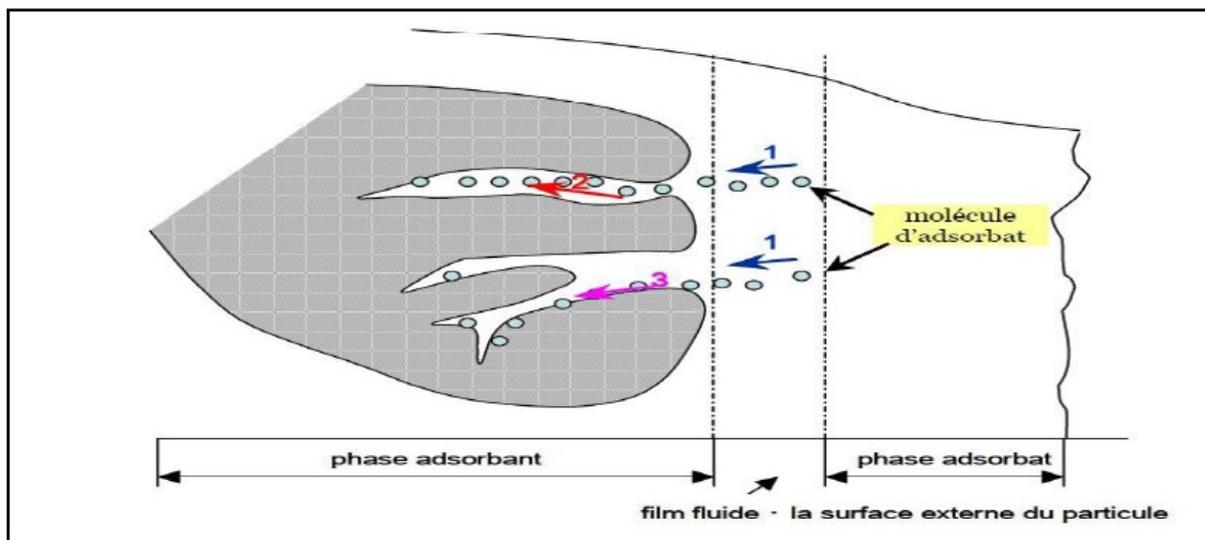
$k_d$  : constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire ( $mg/g \text{ min}^{1/2}$ )

$C$  : constante.

### I.6.5. Mécanisme d'adsorption

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

- 1/ Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- 2/ Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe) ;
- 3/ Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;
- 4/ réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [18].



**Figure I.13 :** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.

1- mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide ; 2-diffusion externe diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface [18].

### I.6.6. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs [24].

#### I.6.6.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant

##### ✓ La surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en ( $m^2/g$ ) En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [15].

#### ✓ **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 d'adsorption [26].

#### ✓ **La porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [26].

#### ✓ **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [23].

### **I.6.6.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat**

L'effet de la nature de l'adsorbat sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes :

- Règle de *Lune Delius* : « moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée »
- Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant selon lequel es plus polaire
- De façon générale, un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé [16].

### **I.6.6.3. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution**

#### ✓ **pH**

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption [21], [27].

#### ✓ **La température**

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [28].

#### I.6.6.4. Autres facteurs

##### ✓ La durée du contact

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court [21].

##### ✓ Concentration des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [29].

#### I.6.7. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc....). La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante [28]:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (I.6)$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C<sub>0</sub> : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.

C<sub>t</sub> : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant « t » du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

m : Masse du support (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [30][31].

#### I.6.8. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide), par poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement par des équations mathématiques, non cinétiques.

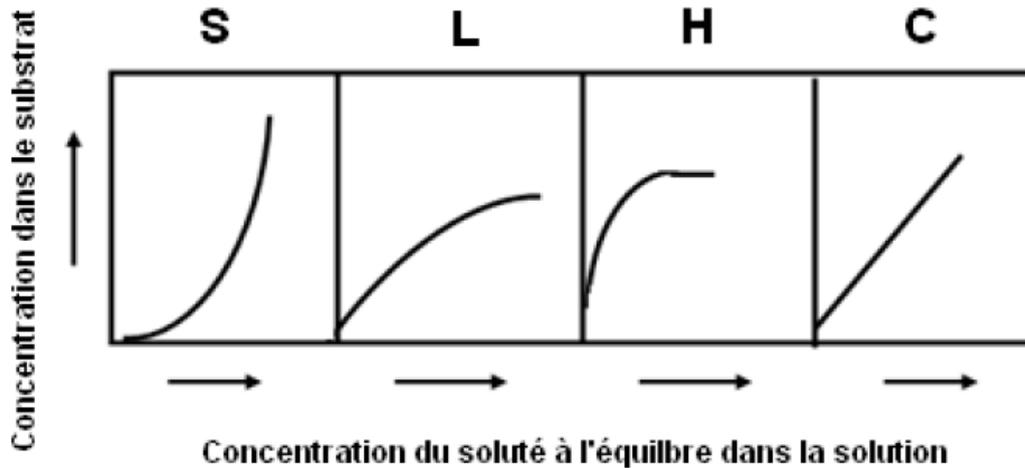
Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [29] [30]. Elles permettent essentiellement:

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

Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes de celle-ci. Ils permettent seulement une comparaison entre différents systèmes [30].

### I.6.8.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre principales classes d'isotherme d'adsorption: la classe **S** (Sigmoïde), la classe **L** (Langmuir), la classe **H** (Haute affinité) et la classe **C** (partition Constante). Ci-dessous, sont schématisées, ces différentes isothermes avec de brèves définitions.



**Figure I.14 :** Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al [32]

Cette classification tient compte, entre autre, d'un certain nombre d'hypothèses [33]:

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

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

#### ✓ La classe L

Les isothermes de classe **L** présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours 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 lors de l'adsorption horizontale des molécules, ce qui minimise leur attraction latérale. Cette figure peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Sur ce, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable, les interactions latérales.

### ✓ **La classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de **Van Der Waals**, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [33].

### ✓ **La classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [33].

### ✓ **La 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 [34].

## **I.6.8.2. Modèles d'isotherme d'adsorption [14]**

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes.

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

### **I.6.8.2.1 Isotherme de Langmuir**

La théorie de **Langmuir** (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. [34] Elle repose sur les hypothèses suivantes [35]:

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- l'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

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

$$Q_e = \frac{Q_o \cdot a C_e}{1 + a C_e} \quad (I.7)$$

Avec :

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

$Q_o$  : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

$a$ : Coefficient d'adsorption.

$C_e$  : Concentration du substrat à l'équilibre.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation:

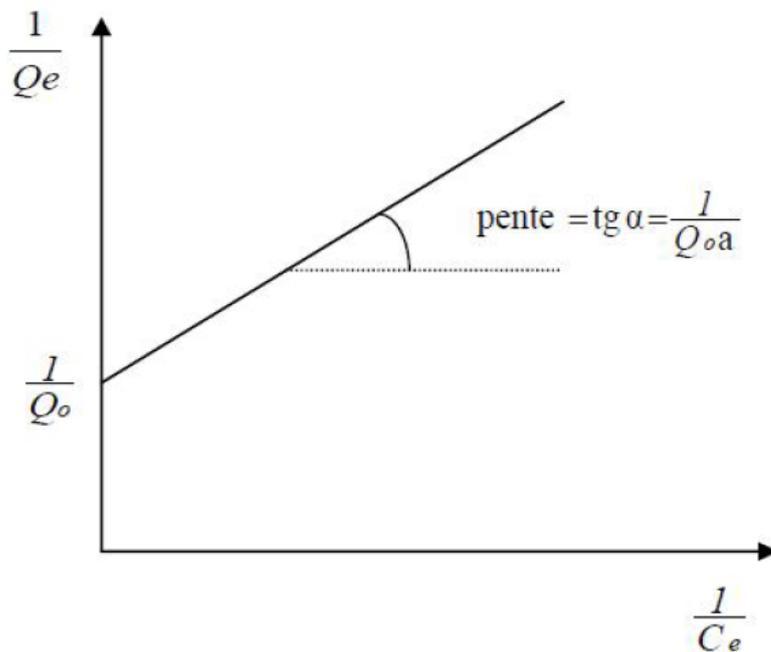
$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1 + a C_e}{Q_o \cdot C_e} = \frac{1}{Q_o \cdot a C_e} + \frac{1}{Q_o} \quad (I.8)$$

Cela permet de déterminer les paramètres:  $Q_e$  et  $a$ .

En représentant:

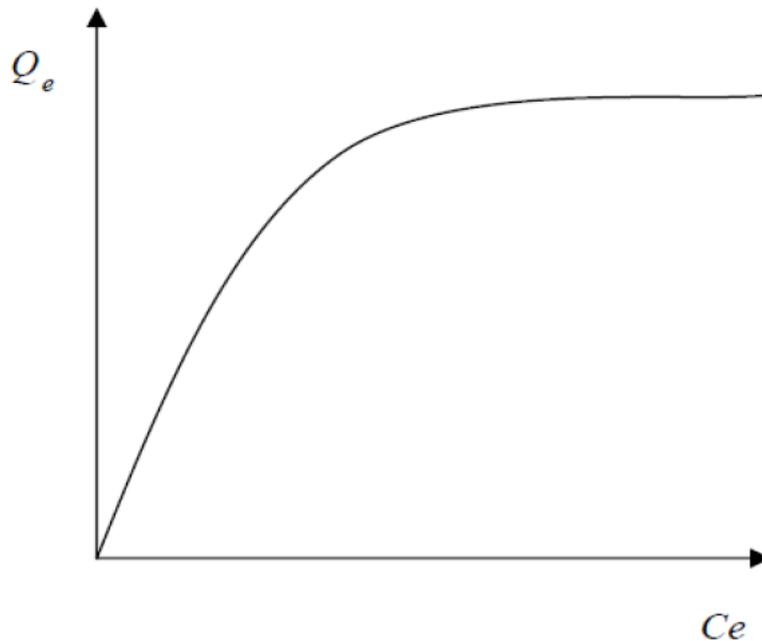
$$\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (I.9)$$

Nous pouvons déduire ainsi  $Q_o$  à partir de l'ordonnée à l'origine et  $a$  à partir de la pente.



**Figure I.15** : modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

On peut également déduire  $Q_0$  à partir de la courbe expérimentale représentée par  $Q_e=f(C_e)$  et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation. Voir la figure ci-dessous:



**Figure I.16:** Isotherme d'adsorption  $Q_e=f(C_e)$

#### I.6.8.2.2 Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés.

Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \tag{I.10}$$

Où :

$Q_e$  : Capacité d'adsorption en (mg/g).

$K_f$ : Constante de Freundlich.

$1/n$ : Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

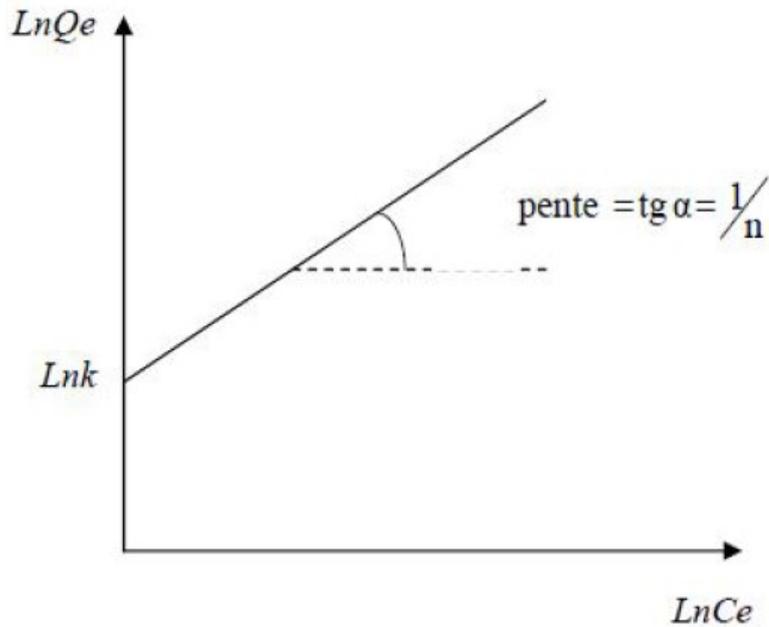
La forme linéaire de cette équation est la suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{I.11}$$

Cela permet la détermination de  $K_f$  et de  $1/n$ , en représentant:

$$\ln Q_e = f(\ln C_e) \quad (I.12)$$

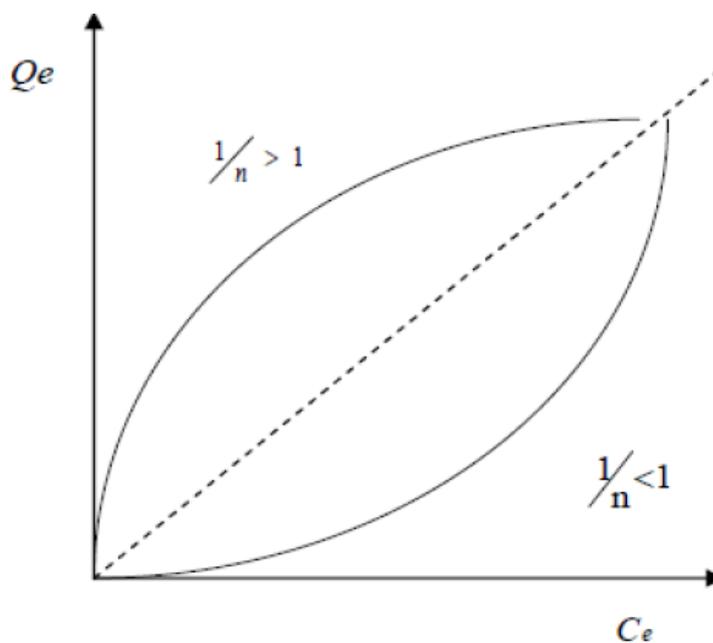
Voir la figure ci-dessous:



**Figure I.17 :** linéarisation de l'équation de Freundlich  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ .

On note que: pour  $1/n > 1$ , On a une forte adsorption tandis que pour  $1/n < 1$ , on a une faible adsorption.

Voir la figure ci-dessous:



**Figure I.18 :** courbe expérimentale de Freundlich  $Q_e = f(C_e)$

### 1.6.8.2.2 Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev [37] considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule :  $q_e = B \ln(aC_e)$

Linéarisée sous la forme :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{bt} \ln a_t + \frac{RT}{bt} \ln C_e \quad (I.13)$$

où

$q_e$  : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L),

$R$  : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K),

$T$  : température (K),

$b_t$  : constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol),

$a_t$  : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg),

$\theta$  : taux de recouvrement de la surface ( $\theta = q_e/q_m$ ).

## 1.7. Résultats de quelques travaux antérieurs sur la sorption de la Rhodamine B [14]

Ju *et al.* ont étudié l'aptitude des boues activées séchées (BAS) à éliminer un colorant cationique, la Rhodamine B, en solutions aqueuses. La BAS a été activée chimiquement par lavage avec HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH. L'influence des paramètres opératoires tels que la concentration de la RhB, la masse de la BAS, du prétraitement et du gonflement de la BAS sur la cinétique de sorption a été examinée. Le temps d'équilibre est de l'ordre de 15 min et la sorption est très rapide (50% de la RhB sont éliminés pendant les 5 premières minutes). L'augmentation de la concentration de la RhB de 0,05 à 4,03  $\mu\text{mol/L}$  entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 0,034 à 1,650  $\mu\text{mol/g}$ . Le prétraitement de la BAS avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a donné la plus grande capacité de sorption 7,18  $\mu\text{mol/g}$  par rapport à celui avec HCl et NaOH et comparativement à la biomasse sans prétraitement. L'augmentation du temps de gonflement de la BAS de 1 à 12 h fait augmenter la surface spécifique du sorbant favorisant ainsi la sorption. Pour la modélisation de la cinétique de sorption de la RhB par la BAS, deux équations ont été appliquées : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Il en ressort que la sorption est de pseudo-second ordre. L'équilibre isotherme de sorption a été ajusté par les modèles de Langmuir et Freundlich. Les résultats indiquent que le modèle de Langmuir donne un meilleur ajustement des données expérimentales.

Gad et El-Sayed ont étudié l'adsorption de la Rhodamine B à partir de solution aqueuse par un charbon actif préparé à partir de déchets agricoles. L'efficacité du charbon pour l'adsorption de la Rhodamine B a été étudiée en fonction des conditions opératoires telles que le pH, la taille des particules, le temps d'agitation, la température et la concentration initiale du colorant. La moelle de bagasse (MB) (déchet des matières résiduelles des tiges de canne à sucre après broyage et extraction de jus de saccharose) a été utilisée pour la préparation de charbons activés en utilisant H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (MBH) ou KOH (MBK) comme agent activateur chimique suivie par une carbonisation à 500°C. Le charbon MBH présente une combinaison de type I et II de l'isotherme d'adsorption de N<sub>2</sub>, indiquant la présence simultanée de micropores et de mésopores. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption de

la RhB par le charbon MBH est de 198,6 mg/g et plus élevée que celle obtenue pour le charbon MBK qui est de 21,5 mg/g. L'augmentation du pH est accompagnée de la diminution de la capacité de sorption. La capacité de sorption augmente avec la diminution de la taille des particules en raison de l'augmentation de la surface spécifique. Le temps d'équilibre pour l'adsorption de la RhB est de 4 h. La quantité sorbée par unité de masse du charbon MBH augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Elle passe de 100 à 264 mg/g quand la concentration de la RhB augmente de 100 à 1600 mg/L. La variation de la concentration initiale n'a pas d'effet significatif sur le temps d'équilibre. L'analyse de la cinétique de sorption de la RhB par les différents modèles révèle que les résultats expérimentaux peuvent être ajustés par le modèle de pseudo-second ordre. Les isothermes de sorption à différentes températures sont établies et ajustées par 5 modèles (Langmuir, Freundlich, Temkin, Harkins-Jura et Halsey). Les valeurs les plus élevées du coefficient de détermination sont obtenues pour le modèle de Langmuir (0,997). La capacité maximale d'adsorption est de 263,85 mg/g pour une taille de particules de 0,25 mm et une concentration initiale de RhB de 100–600 mg/L.

## **Conclusion**

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve presque dans tous les domaines et surtout dans le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Ces rejets colorés posent des problèmes esthétique mais également sanitaire, car un grand nombre de ces colorants sont toxiques et cancérigène et ont une tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et peuvent se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes tropiques.

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement des colorants présents dans les effluents industriels. Parmi toutes les méthodes employées, l'adsorption s'est avérée la meilleure technique de traitement des effluents industriels en raison du coût initial, de la simplicité de conception, de la facilité d'emploi et de l'insensibilité aux substances toxiques. De ce fait, la recherche de produits de remplacement à faible coût paraît comme une solution très attrayante.

## DEUXIEME PARTIE

### Biosorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille

#### Introduction

Le but de ce chapitre sont d'étudiées les caractéristiques des graines de citrouille en termes de relargage d'ions, de point de charge zéro et des fonctions de surface puis évaluées les graines de citrouille, en tant que sorbant naturel, pour l'enlèvement du Rhodamine B à partir de solutions aqueuses en mode batch et dynamique. Les effets des conditions opératoires tels que la concentration initiale du colorant, la masse du matériau sorbant, le pH de la solution, la température, la salinité du milieu et les matrices sur la cinétique de sorption du Rhodamine B sont examinés.

L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et d'isotherme de sorption permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de sorption en termes de vitesse et de capacités de sorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de sorption du Rhodamine B par le matériau biosorbant.

#### II.1.MATERIEL ET METHODES

##### II.1.1.les grains de citrouille

Première plante alimentaire cultivée chez les amérindiens avant les piments, les haricots et le maïs. Les premiers spécimens de courges datent de 11 000 à 13000 ans avant notre ère. Les courges étaient pour les Iroquoiens du fleuve Saint-Laurent un aliment presque aussi important que le maïs et le haricot. Quand Jacques Cartier visita le Québec pour la première fois en 1535, il trouva des champs de la région de Québec remplis d'un fruit inconnu que nous appelons maintenant citrouille.-

La véritable citrouille est *Cucurbita pepo* et se distingue du potiron (*Cucurbita maxima*), les deux étant de la famille des Cucurbitaceae. C'est une plante annuelle dont le fruit, volumineux et de couleur jaune orangé, porte le même nom. Elle est de la même sous-espèce que les courgettes et la courge spaghetti ; il y a donc risque important d'hybridation. Dans le langage courant, le terme "citrouille" est souvent confondu avec "potiron" qui n'est pas de l'espèce *Cucurbita pepo* mais une autre courge de l'espèce *Cucurbita maxima*).

La vraie citrouille est de couleur orange et de forme sphérique. Son pédoncule est dur et fibreux, avec 5 côtes nettement anguleuses. (Le "c" de "cotes" est un truc mémotechnique pour "citrouille") Sa chair est filandreuse aussi on l'utilise pour Halloween beaucoup plus souvent que le potiron.

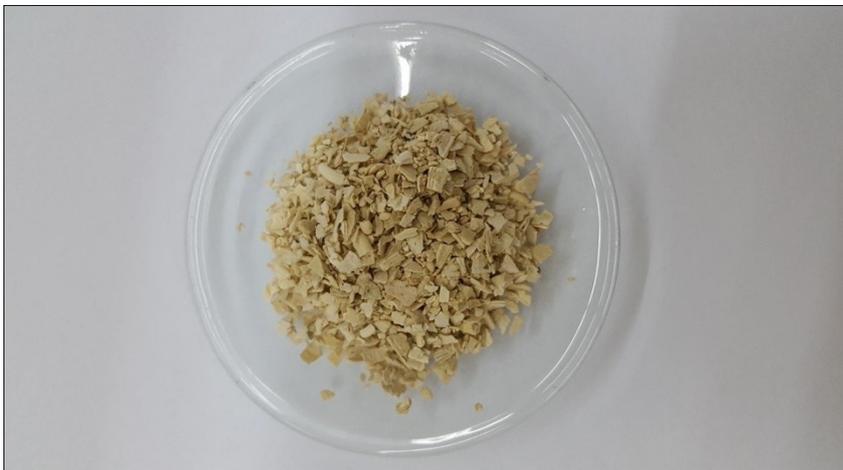
Le potiron *Cucurbita maxima* est plus ou moins aplati, sa couleur va d'un orange rougeâtre au vert foncé. Son pédoncule est tendre et spongieux, sans les côtes de la véritable citrouille et plus évasé près du fruit. La chair du potiron est plus sucrée, savoureuse et moins filandreuse que celle de la citrouille. Par exemple 'Atlantic Giant' et 'Jack-be-little' de petite taille sont, en fait, des variétés de potirons, donc abusivement qualifiée de "citrouille"



**Figure II.1 :** *Différents états des grains de citrouille*

### **II.1.2.Préparation du sorbant**

Les grains de citrouille sont lavés dans l'objectif d'éliminer les poussières et les salissures. Ensuite, elles sont séchées dans une étuve à une température de 50 °C puis broyées et tamisées pour obtenir une granulométrie comprise entre 0,5 et 2 mm. Elles sont lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition totale de la couleur. Ensuite, elles sont séchées dans une étuve à une température de 50 °C jusqu'à poids constant. Finalement, le sorbant est stocké dans un dessiccateur jusqu'à l'utilisation (Figure II-2).



**Figure II.2 :** *Les grains de citrouille après préparation comme biosorbant.*

### **II.1.3.Caractérisation des grains de citrouille**

#### **II.1.3.1.Relargage d'ions par les grains de citrouille**

Afin de quantifier les éléments relargués par les grains de citrouille des mesures de pH et de conductivité électrique sont réalisées à partir d'une suspension de 1.6 g de grain de citrouille dans 150 mL d'eau distillée agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.

### II.1.3.1.1.pH-métrie

L'évolution du pH d'une suspension de 1.6 g de grain de citrouille dans 150 mL d'eau distillée est présentée sur la Figure II.3. On peut conclure que cette suspension a un caractère basique capable d'augmenter la valeur du pH de l'eau distillée de 5,46 à 6,03 pendant les 40 premières minutes et atteint une valeur maximal de 6.09. Cette légère variation du pH est probablement due à la sorption des ions  $H^+$ .

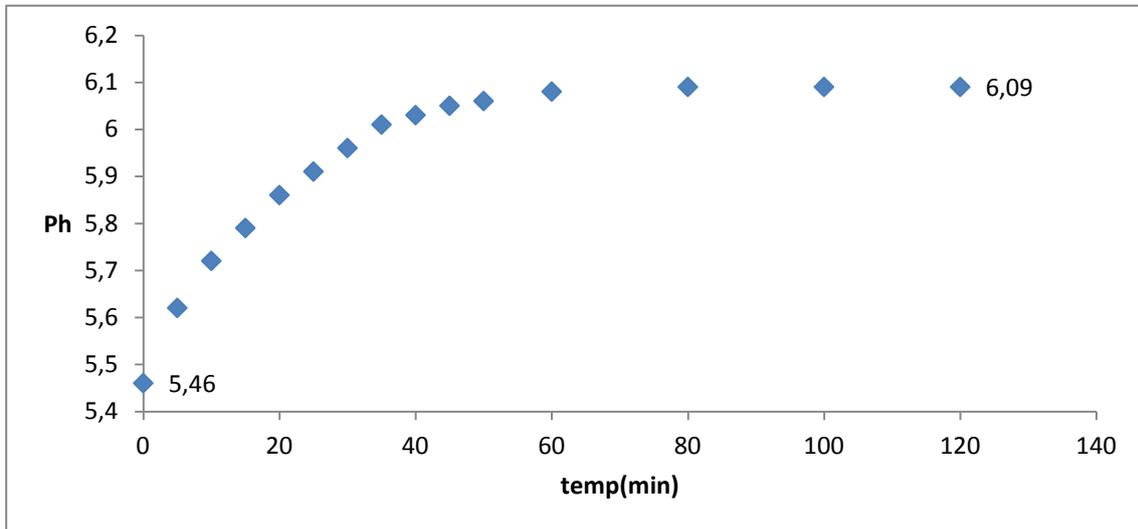


Figure II.3 : Évolution du pH d'une suspension de grain de citrouille dans l'eau distillée.

### II.1.3.2.2.Conductimétrie

La cinétique de relargage des ions par 1.6 g de grain de citrouille dans 150 mL d'eau distillée est suivie par la mesure de la conductivité électrique qui augmente d'une valeur de 4.4 jusqu'à 53.1  $\mu S/cm$ . La Figure II.4 montre que la majeure partie des ions relargués par les grains de citrouille est réalisée au cours des premières 40 minutes. La conductivité se stabilise à une valeur de 59.6  $\mu S/cm$ .

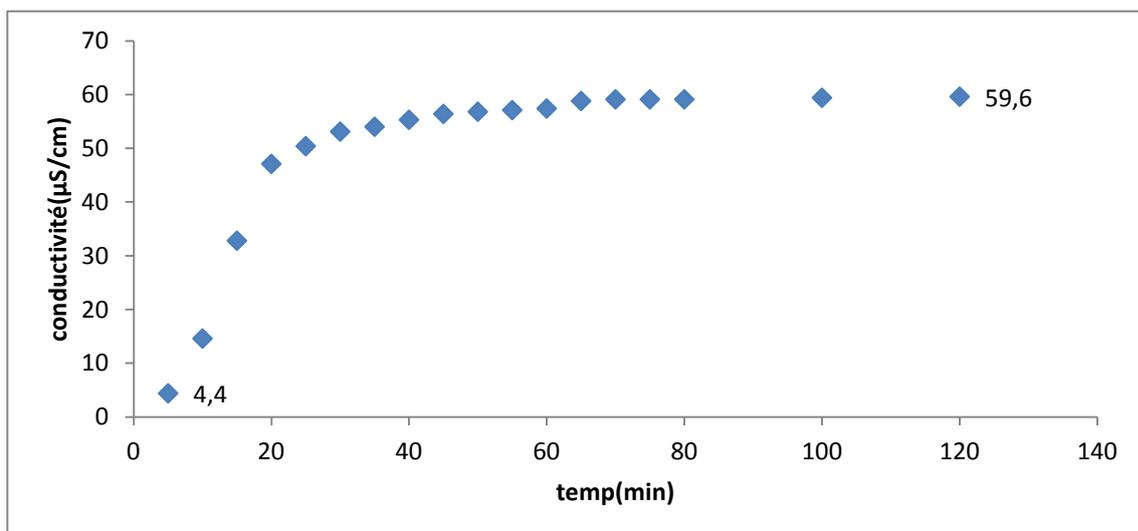


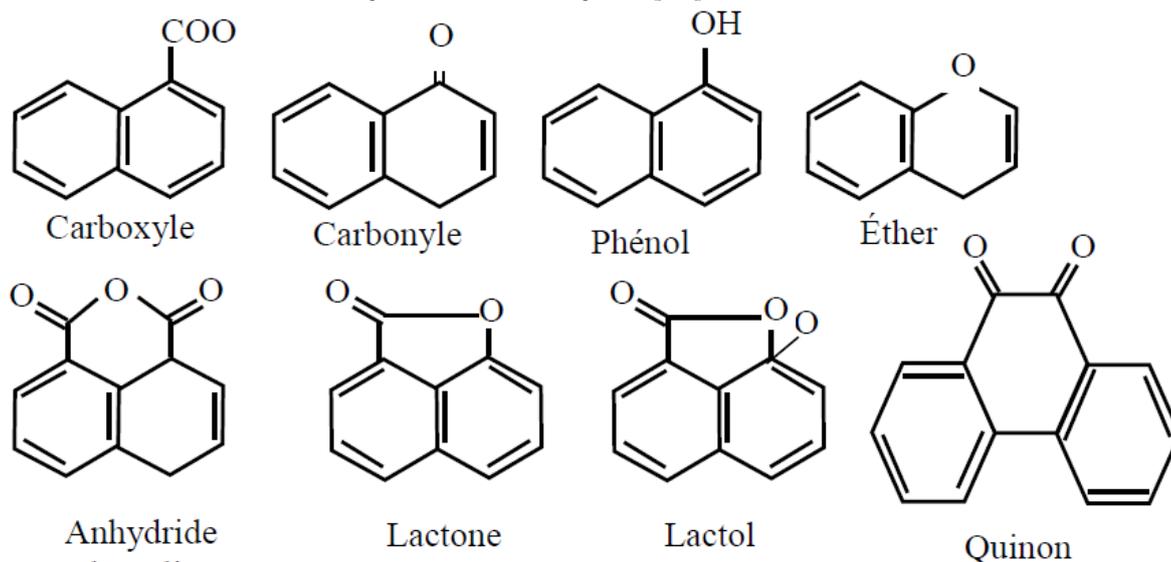
Figure II.4 : Évolution de la conductivité d'une suspension de grain de citrouille dans l'eau distillée.

### II.1.3.2.3. Détermination du point de charge zéro [38]

Le point de charge zéro (PZC) est déterminé en mettant en contact 0,5 g de grain de citrouille dans 10 mL d'eau préalablement dégazée afin d'éliminer le CO<sub>2</sub> libre. Le mélange est mis sous agitation pendant 48 h. Le pH de la solution est mesuré et cette valeur correspond au point de charge zéro.

Suivant la procédure décrite précédemment, le PH<sub>PZC</sub> est égale à 6.6, ce qui signifie que la surface des grains de citrouille est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à 6.6 et est chargée négativement lorsque le pH de la solution est supérieur à 6.6.

### II.1.3.2.4. Détermination des fonctions de surface [38]

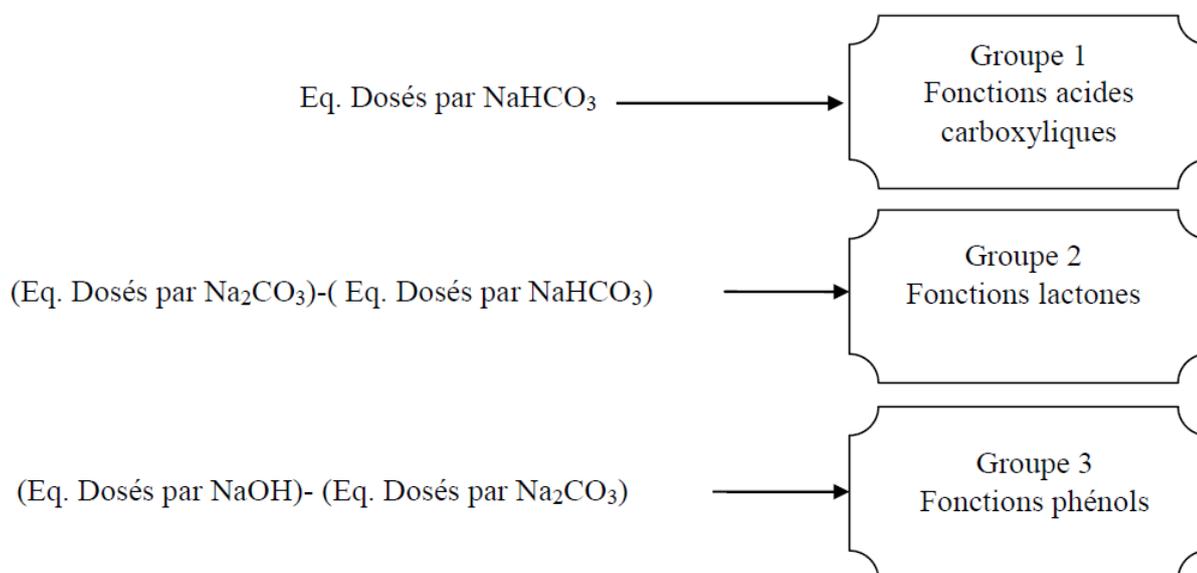


**Figure II.5 :** Principales fonctions oxygénées de surface

Le dosage des fonctions de surfaces acides des sorbants peut être effectué selon la méthode de Boehm qui repose sur la force acido-basique des fonctions de surface. L'échantillon à étudier est mis en contact avec une solution de l'une des quatre bases de forces différentes : NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH et HCl.

Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides peuvent être présentes à la surface des sorbants Figure II.5.

On dose alors l'excès de base en retour par une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N. Ceci permet de classer les fonctions acides en trois groupes de force décroissante selon la Figure II.6.



**Figure II.6 :** *Classification des fonctions de surface*

### Protocole expérimental

- Préparation de 50 mL des quatre solutions suivantes :  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{HCl}$  à une concentration de 0,1 N,
- 1 g des grains de citrouille est introduit dans chaque solution,
- les solutions sont agitées pendant 72 heures afin de s'assurer qu'un maximum de groupements de surface a réagi,
- dosage des quatre solutions (le solide a été retiré au préalable), les solutions basiques sont dosées par l'acide chlorhydrique 0,1 N.

Les concentrations des fonctions de surface de grain de citrouille sont regroupées dans le Tableau II.1.

**Tableau II.1 :** Fonctions acides de la surface des grains de citrouille.

Concentration en fonction de surface	meq/g
Carboxylique	0.024
Lactone	0.0205
Phénol	0.024
Fonction de surface acide	0.0685

Les résultats de fonction acide de surface des grains de citrouille montrent que les groupes carboxyliques et les groupes phénol sont prédominants parmi les fonctions acides

### II.1.2.Sorbat

Nous avons choisi comme sorbat un colorant cationique qui est la Rhodamine B. Les expériences ont été réalisées avec des solutions de Rhodamine B préparées par dissolution d'une quantité appropriée de colorant dans l'eau distillée.

### II.1.3.Préparation des solutions

Tous les produits chimiques employés dans ce travail sont des réactifs purs pour laboratoire.

Dans toutes les expérimentations réalisées au cours de cette étude, nous avons utilisé de l'eau distillée présentant un pH voisin de 6,5.

Les solutions de Rhodamine B sont préparées avec de l'eau distillée à une concentration de 100 mg/L, à l'exception des expériences réalisées pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant.

### I.1.4.Cinétique de sorption

La détermination des cinétiques de sorption est menée en introduisant une masse prédéterminée de grain de citrouille (0,4 à 3 g) dans un volume de 150 mL d'une solution aqueuse de Rhodamine B à des concentrations variant de 10 à 180 mg/L. La suspension est agitée à une vitesse fixe de 250 tr/min jusqu'à l'équilibre et la température est maintenue constante (10 à 60 ± 1°C). Des prélèvements d'échantillon ont été réalisés de façon rapprochée en début de manipulation, puis sont espacés dans le temps afin suivre l'évolution de la concentration du colorant en solution.

La concentration résiduelle en solution est déterminée par mesure de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible ATHELIE junior 777 La quantité sorbée est calculée à partir de la concentration résiduelle en solution.

Les conditions opératoires sont donc les suivantes :

- $V = 150$  mL,
- $m = 0,4 - 3$  g,
- $C_0 = 10$  à 180 mg/L,
- $T = 10$  à 60 °C,
- Vitesse d'agitation 250 tr/min.

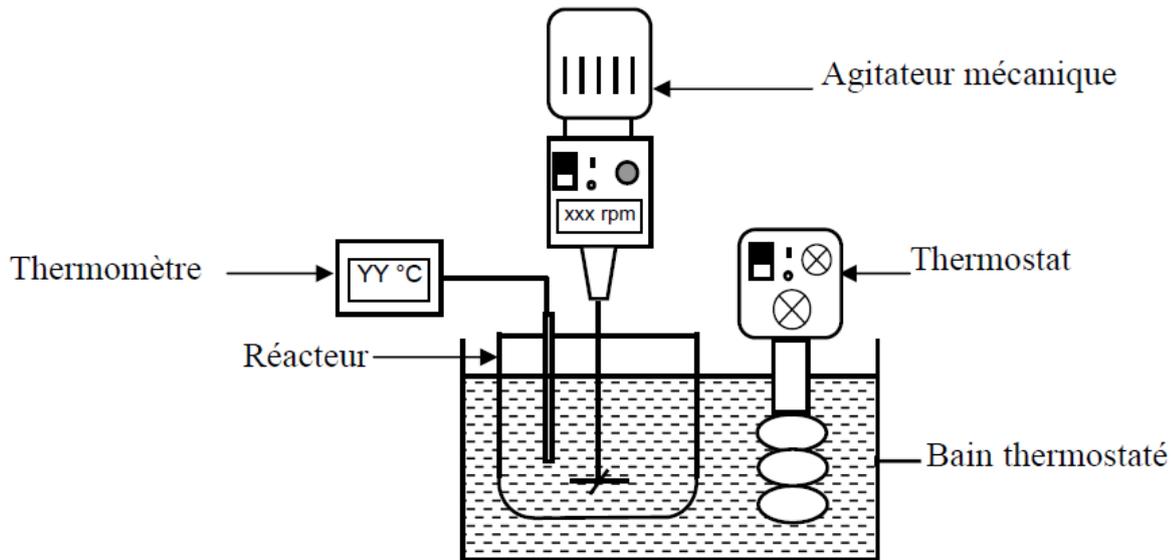
### II.1.5.Dispositif expérimental

L'étude de la cinétique de sorption du Rhodamine B par les graines de citrouille est réalisée dans un réacteur fermé parfaitement agité et thermostaté présenté sur la Figure II.7.

Le dispositif expérimental est constitué de :

- un réacteur thermostaté de 500 mL de capacité,
- un agitateur mécanique (Janke & Kunkel RW20). Deux plages de vitesse permettent de régler la rotation des tiges entre 60 et 2000 tours par minute. Le mobile d'agitation utilisé est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°,
- un thermomètre pour mesurer la température,

Pour chaque manipulation, une masse de graine de citrouille est introduite dans 150 mL de solutions de colorant à une concentration déterminé. Le réacteur est continuellement agité à une vitesse de 250 tr/min. Des échantillons sont prélevés à différents intervalles de temps afin de suivre l'enlèvement du colorant par sorption.



**Figure II.7 :** Réacteur fermé, agité et thermostaté.

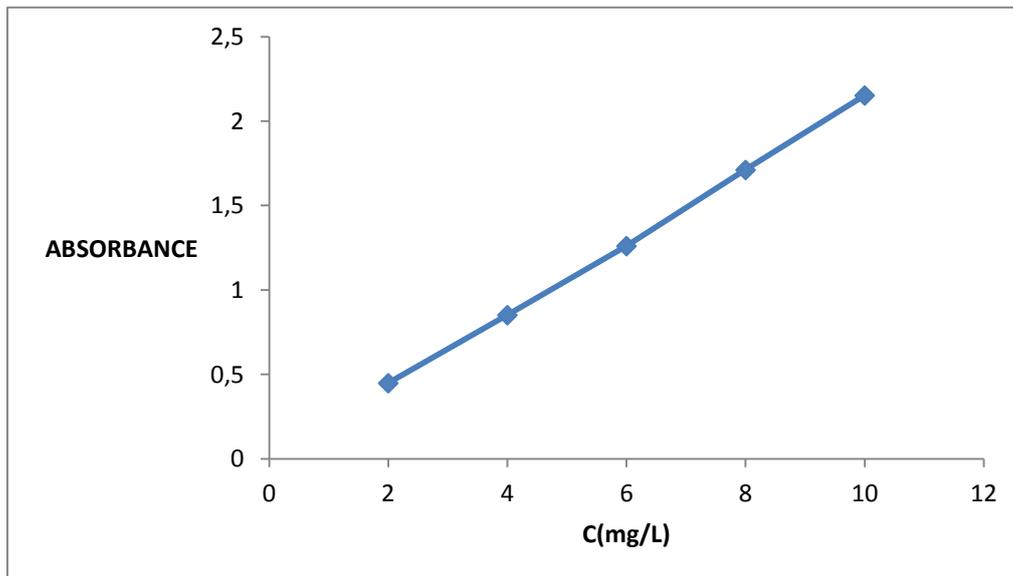
### II.1.6.Méthode analytique

Le colorant employé présente la propriété, du fait de sa couleur apparente, d'absorber sélectivement certaines radiations du spectre de la lumière blanche. Cette propriété est utilisée pour mesurer la concentration en colorant dans l'eau. Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons.

La Rhodamine B est dosée par spectrophotométrie d'absorption en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible ATHELIE junior 777. La résolution de la longueur d'onde et la largeur de la bande sont de 1 nm et 0,5 nm respectivement. Des cuves en verre de 1 cm et 1mm de trajet optique ont été employées.

Nous avons réalisé le spectre d'absorption visible du colorant en solution aqueuse afin de déterminer une longueur d'onde optimale pour effectuer le dosage et suivre l'évolution de la concentration au cours de la sorption : il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle la substance présente un maximum d'absorption. La longueur d'onde utilisée pour le dosage du colorant est 554 nm.

La courbe d'étalonnage donnant la variation de la concentration de la RhB en fonction de l'absorbance (Figure II.8) a été déterminée à pH naturel (~4,5) pour des concentrations en RhB comprises entre 1 et 10 mg/L. Pour des concentrations supérieures, des dilutions appropriées ont été faites pour déterminer la concentration du colorant au cours de la sorption.



**Figure II.8 :** *Courbe d'étalonnage de la RhB en phase aqueuse.*

## II.2.RESULTATS ET DISCUSSION

### II.2.1.Effet de la masse du sorbant

L'influence de la masse du sorbant sur la sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille a été étudiée pour une concentration initiale de 10 mg/L, un volume de solution de 150 mL, une vitesse d'agitation de 250 tr/min, en variant la masse du biosorbant de 0,4 à 3 g.

La Figure II.9 présente l'effet de la masse du sorbant sur la sorption de la Rhodamine B. D'après cette Figure, l'enlèvement de la Rhodamine B augmente avec l'augmentation de la masse du sorbant. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface disponible et la disponibilité des sites de sorption. Par contre, la quantité sorbée du colorant par unité de masse de sorbant diminue quand la masse de biosorbant augmente. Une augmentation de la masse du sorbant de 0,4 à 3 g entraîne une diminution de la capacité de sorption de 1.0913 à 0.3650 mg/g.

Mais le pourcentage d'élimination augmente de 29 à 73% Figures II.10. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface disponible et à l'augmentation du nombre de sites actifs à la surface du matériau utilisé.

Pour des masses élevées de grains de citrouille, il y a une sorption superficielle rapide sur la surface du sorbant qui engendre une faible concentration du soluté dans la solution. C'est parce qu'une certaine masse de biosorbant ne peut sorber qu'une quantité fixe de colorant. Par conséquent, plus le dosage du sorbant est élevé, plus le volume d'effluent qu'une certaine masse de sorbant peut épurer est grand.

Au delà d'une certaine masse de sorbant, qui est de 1.6 g, le pourcentage d'élimination de la Rhodamine B à l'équilibre atteint une valeur de 64% (Figure II.10). Par conséquent, cette masse a été choisie pour réaliser les essais des cinétiques et d'équilibre isotherme de sorption.

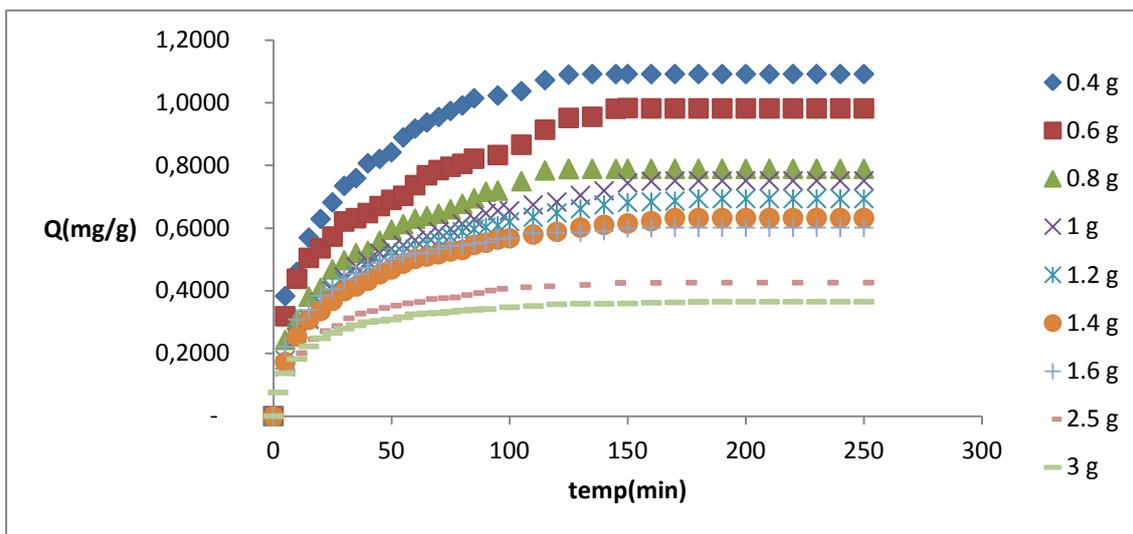


Figure II.9 : Evolution de la quantité de RhB sorbée par les grains de citrouille pour différentes masses de sorbant.

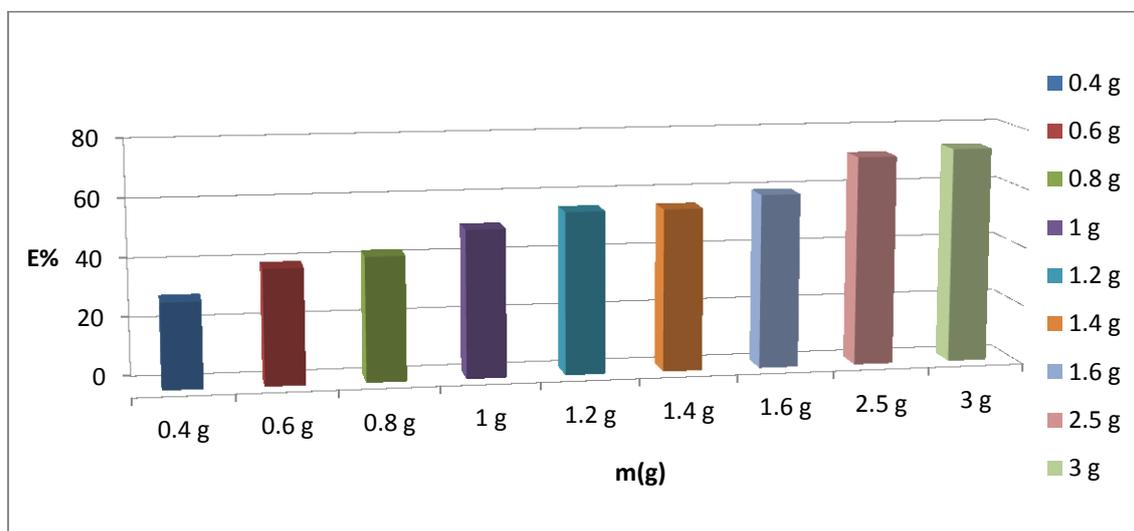


Figure II.10 : Pourcentage d'élimination de la RhB par les grains de citrouille pour différentes masses de sorbant.

### II.2.1.1 Modélisation

#### II.2.1.1.1. Modèle de Weber et Morris (Transfert interne)

Weber et Morris ont rapporté que si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption, en portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps, nous devons obtenir une droite. Cette étape est l'étape limitante si la droite passe par l'origine.

$$q = k_d t^{1/2} + C_d \quad (II.1)$$

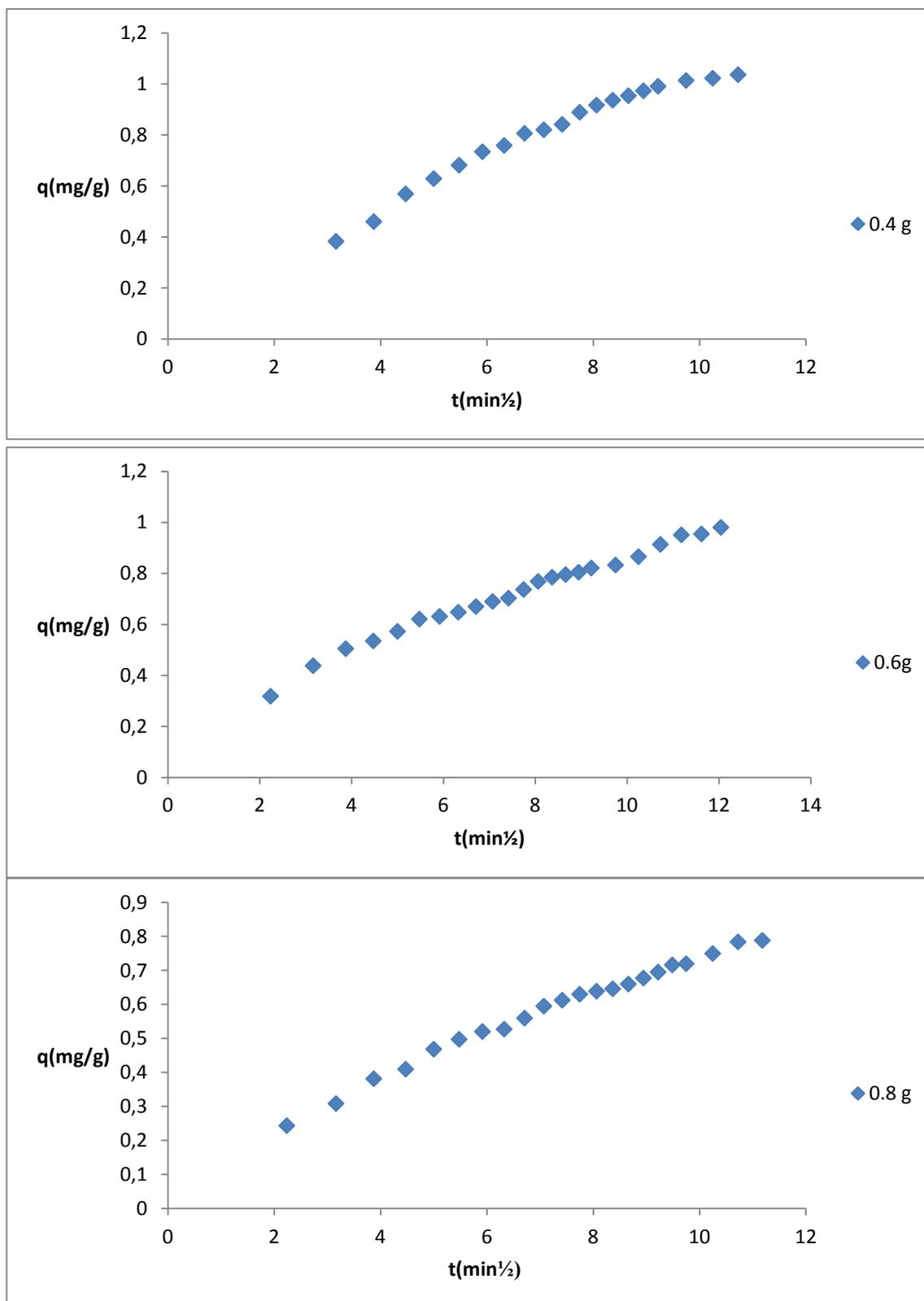
$q$  : quantité sorbée au temps  $t$  (mg/g),

$t$  : temps (min),

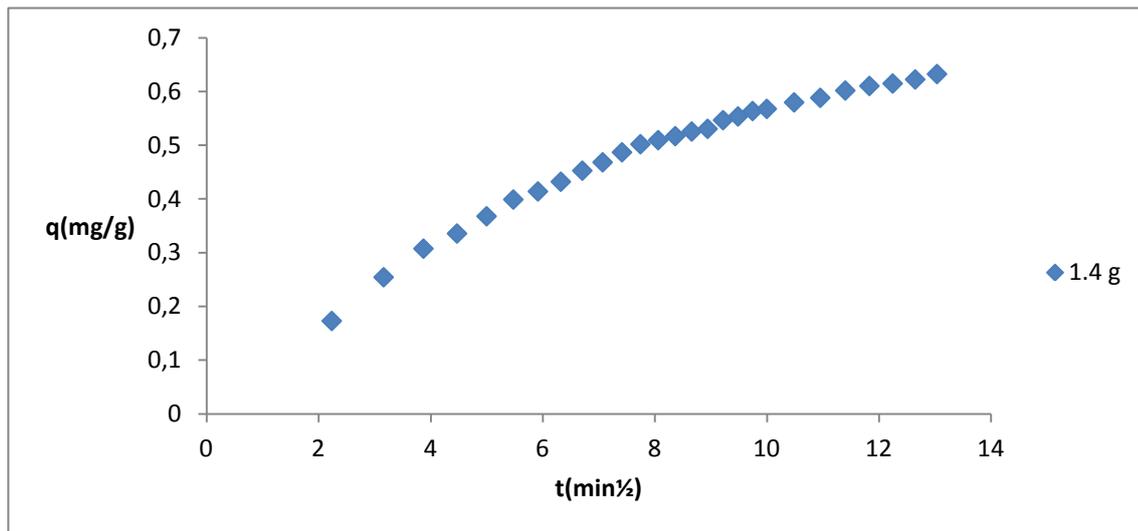
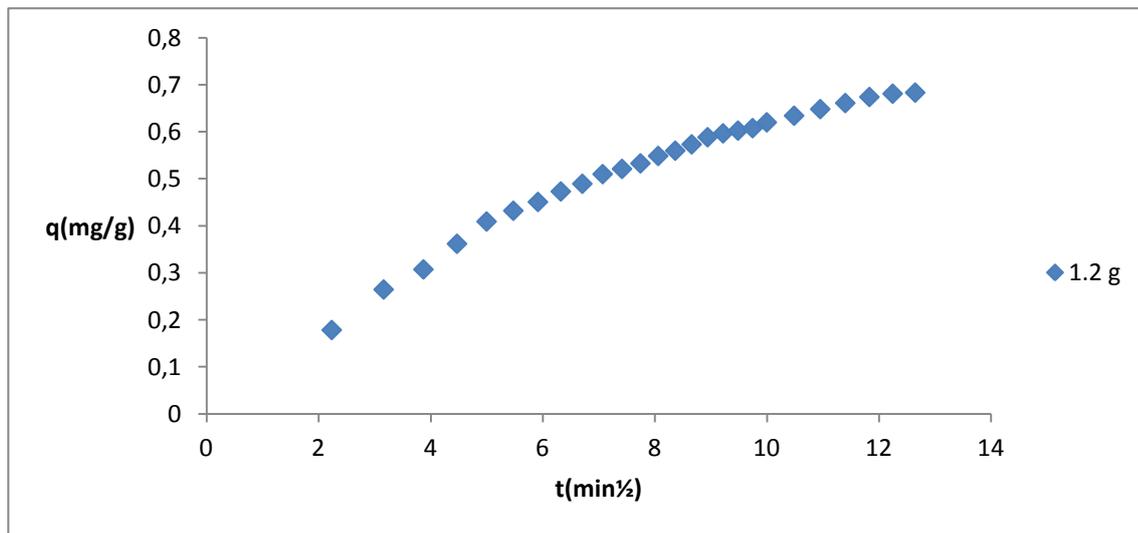
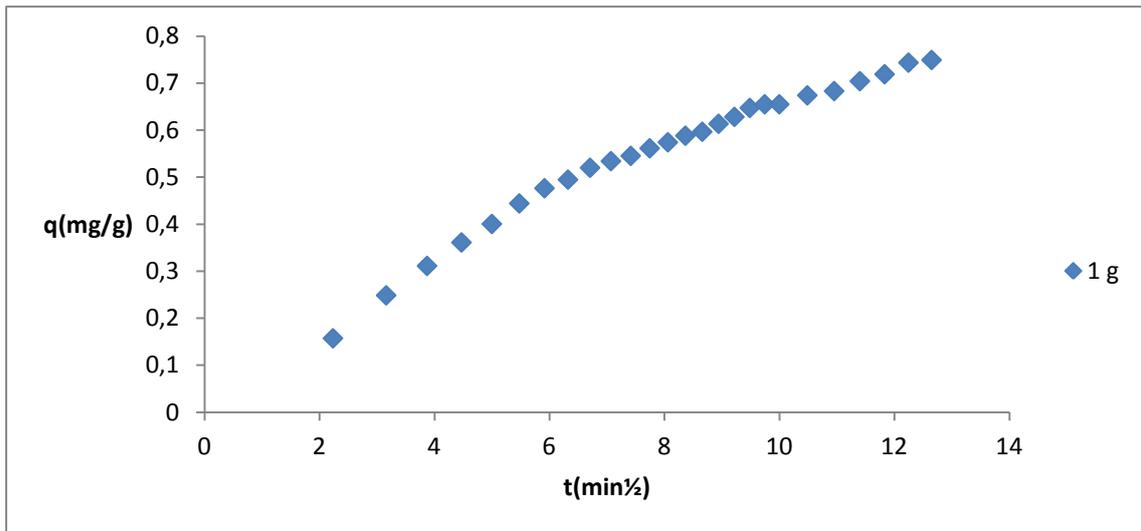
$k_d$  : constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g min<sup>1/2</sup>),

$C_d$  : ordonnée à l'origine (mg/g).

L'évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour différentes masses de sorbant est présentée sur la Figure II.11. Les paramètres du modèle de Weber et Morris ainsi que les coefficients de détermination des tracés  $q = f(t^{1/2})$  sont regroupés dans le Tableau II.2



**Figure II.11 :** Evolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour différentes masses de sorbant..



**Figure II.11 (suite) :** Evolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour différentes masses de sorbant..

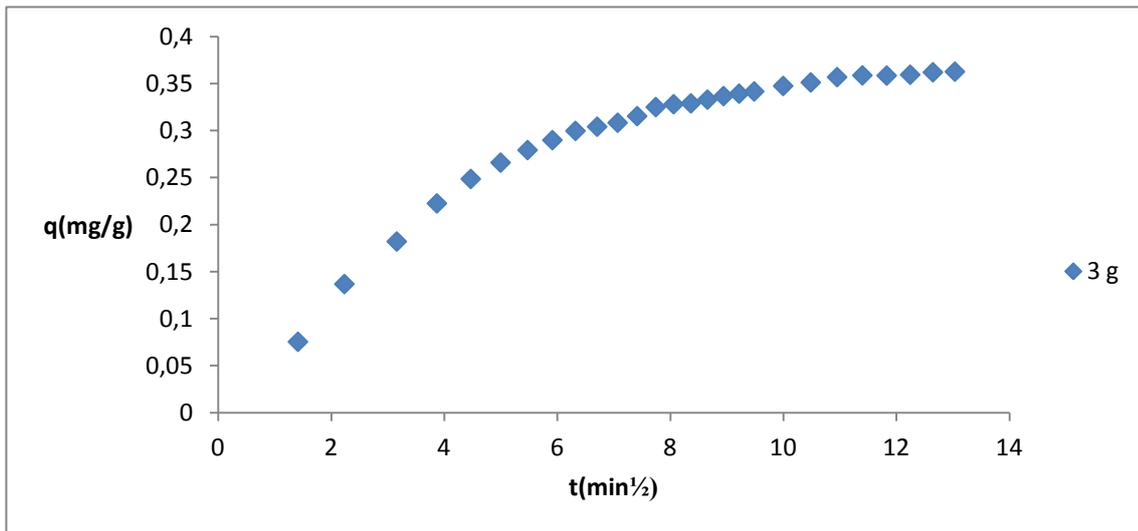
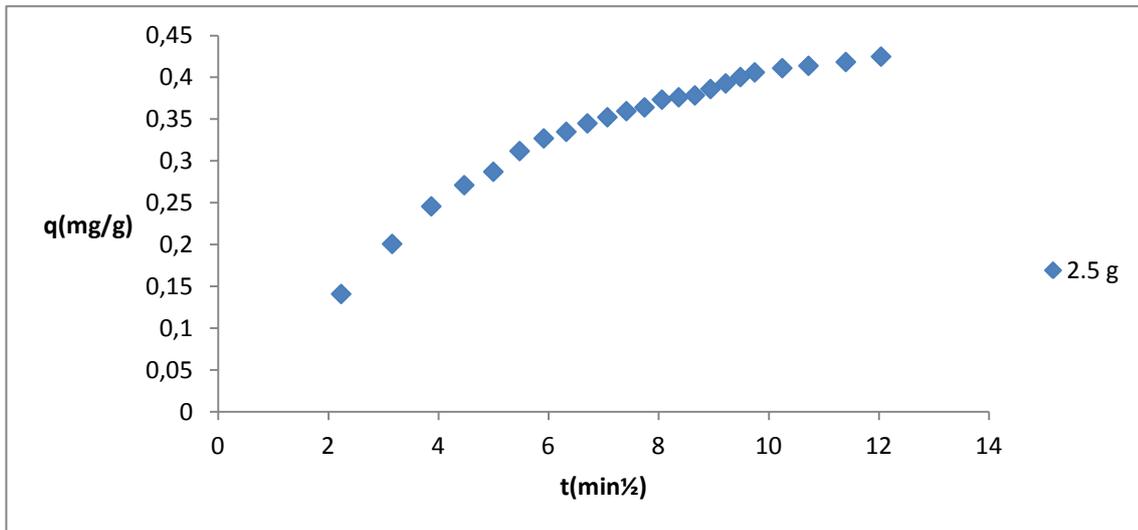
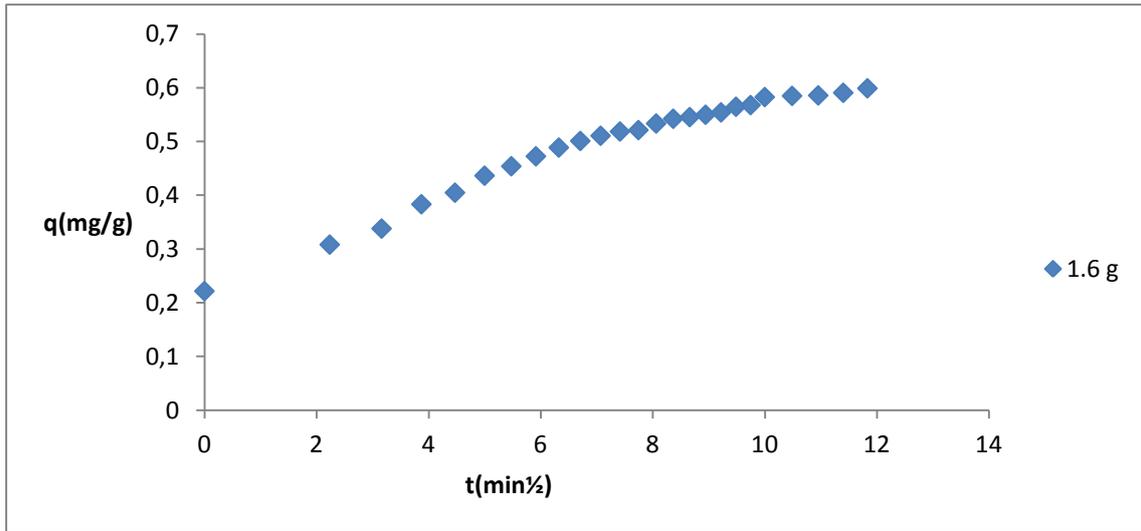


Figure II.11 (suite) : Evolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour différentes masses de sorbant

**Tableau II.2 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour diverses masses de sorbant.**

Paramètres	m(g)								
	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	2,5	3
<b>kd1(mg/gmin<sup>1/2</sup>)</b>	0,107	0,083	0,080	0,081	0,082	0,068	0,054	0,518	0,050
<b>Cd1(mg/g)</b>	0,142	0,159	0,063	-0.009	-0.002	0,032	0,128	0,034	0,019
<b>R<sup>2</sup>1</b>	0,992	0,973	0,994	0,994	0,996	0,989	0,980	0,984	0,982
<b>kd2(mg/gmin<sup>1/2</sup>)</b>	0,075	0,064	0,057	0,046	0,417	0,035	0,022	0,020	0,014
<b>Cd2(mg/g)</b>	0,329	0,238	0,180	0,204	0,210	0,222	0,346	0,211	0,208
<b>R<sup>2</sup>2</b>	0,988	0,983	0,964	0,993	0,995	0,981	0,981	0,994	0,978
<b>kd3(mg/gmin<sup>1/2</sup>)</b>		0,062	0,053	0,342	0,024	0,018	0,009	0,008	0,005
<b>Cd3(mg/g)</b>		0,246	0,205	0,314	0,388	0,397	0,491	0,333	0,303
<b>R<sup>2</sup>3</b>		0,968	0,981	0,975	0,964	0,983	0,856	0,985	0,891

La modélisation des données expérimentales par le modèle de Weber et Morris est présentée sur la Figure II.11. L'ordonnée à l'origine renseigne sur l'effet de la couche limite, plus elle est grande plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de la vitesse de sorption est importante. [14]

De la Figure II.11, il en ressort que les courbes présentent trois linéarités successives:

- la première est la sorption instantanée ou la sorption à la surface externe du solide.
- La deuxième est l'étape de sorption progressive où la diffusion intraparticulaire est limitante.
- La troisième région existe qui est l'étape finale avant l'équilibre où la diffusion intraparticulaire commence à ralentir en raison de la faible concentration du soluté en solution.

Les tracés ne sont pas linéaires pour tout l'intervalle de temps, ce qui indique que la sorption est affectée par plusieurs processus.

Les données du Tableau II.2 et de la Figure II.11 montrent que les droites de la régression linéaire ont de bons coefficients de corrélation mais ne passent pas par l'origine ( $Cd \neq 0$ ), ce qui signifie que la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le mécanisme d'élimination, mais n'est pas la seule étape limitante.

### II.2.1.1.2. Modèle de Boyd

Afin de distinguer entre la diffusion extraparticulaire et intraparticulaire, Boyd a proposé le modèle suivant :

$$Bt = -0,4977 + \ln(1 - F) \quad (II-2)$$

Avec : 
$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-Bt} \quad (II-3)$$

$$F = \frac{q}{q_e} = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_e} \quad (II-4)$$

Bt : fonction mathématique de F,

F : fraction sorbée du soluté au temps t,

q : quantité sorbée au temps t (mg/g),

q<sub>e</sub> : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

C<sub>0</sub> : concentration initiale du polluant (mg/L),

C : concentration du polluant en solution au temps t (mg/L),

C<sub>e</sub> : concentration du polluant à l'équilibre (mg/L).

Si le tracé de Bt en fonction du temps (ayant comme pente B) est une droite qui passe par l'origine, la sorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire ; autrement, elle est gouvernée par la diffusion dans le film (elle est limitée par le transport extraparticulaire).

L'évolution de Bt en fonction du temps pour la sorption de la Rhodamine B est présentée sur la Figure II.12 à partir de cette figure, on remarque que les résultats expérimentaux de la cinétique de sorption ne représentent pas des droites qui passent par l'origine et qu'une relation linéaire entre Bt et le temps est obtenu juste pour les premières minutes. De ce fait, nous pouvons confirmer que la diffusion extraparticulaire est l'étape limitante du processus de sorption Rhodamine B par les grains de citrouille.

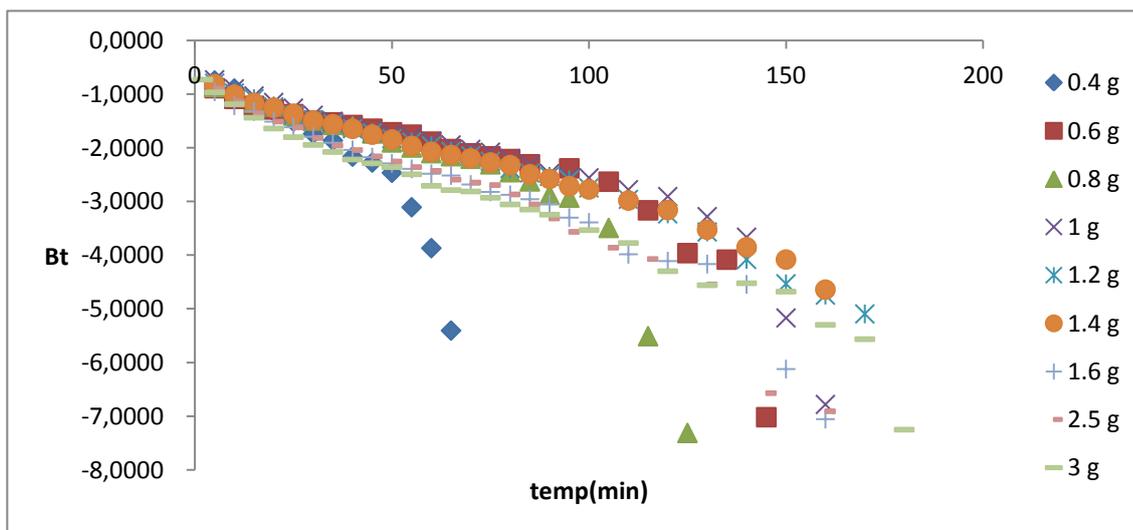


Figure II.12 : Évolution de Bt en fonction du temps pour différentes masses de sorbant

### II.2.1.1.3. Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre)

Les résultats expérimentaux des cinétiques de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille pour différentes concentrations initiales sont modélisés par l'équation de Lagergren :

$$\frac{dq}{dt} = K (q_e - q) \quad (II-5)$$

L'intégration de l'équation (II-5) pour les conditions aux limites,  $q = 0$  à  $t = 0$  et  $q = q$  à  $t = t$ , donne :

$$\ln(q_e - q) = -k_1 t + \ln q_e \quad (II-6)$$

$q$  : quantité sorbée à l'instant  $t$  (mg/g),

$q_e$  : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

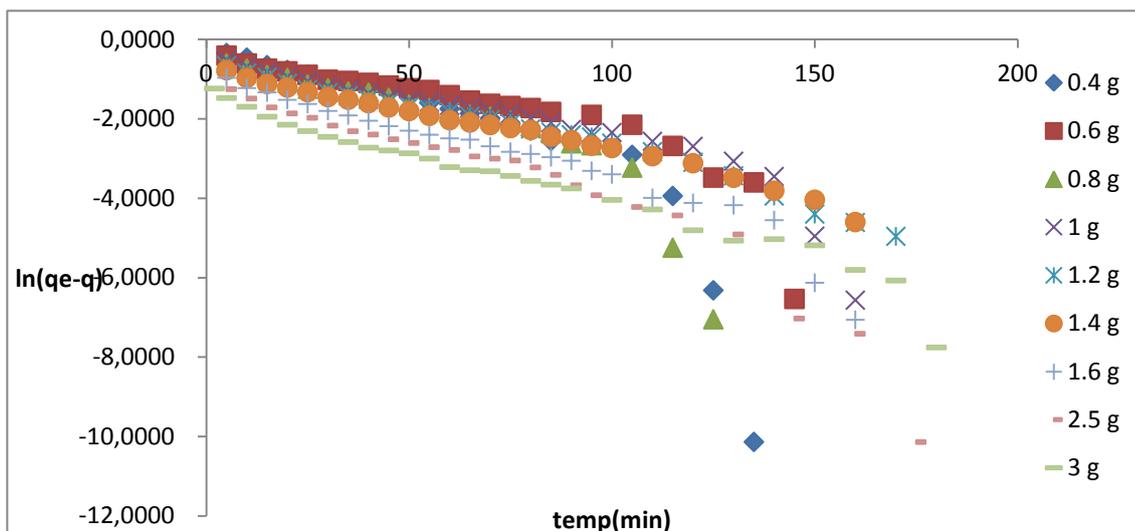
$t$  : temps (min),

$k_1$  : constante de vitesse de sorption (1/min).

Si la relation de Lagergren est vérifiée, en portant  $\ln(q_e - q)$  en fonction du temps, nous devons obtenir une droite de pente  $(-k_1)$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln q_e$ .

La modélisation des cinétiques de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille à l'aide du modèle de Lagergren pour différentes masses est présentée sur la Figure II.13. Les paramètres du modèle de Lagergren et les coefficients de détermination obtenus sont rassemblés dans le Tableau II.3.

Les coefficients de détermination sont mauvais et les valeurs de la capacité de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont supérieures aux valeurs expérimentales, ce qui montre que le modèle de Lagergren n'est pas applicable pour la description de la sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille.



**Figure II.13 :** Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergren pour différentes masses de sorbant.

**Tableau II.3 :** Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes masses de sorbant.

m(g)	K1(1/min)	qo théo(mg/g)	qo exp(mg/g)	R <sup>2</sup>
0,4	0,049	2,113	1,091	0,713
0,6	0,028	1,069	0,981	0,764
0,8	0,037	1,100	0,788	0,752
1	0,027	0,861	0,749	0,825
1,2	0,024	0,624	0,687	0,917
1,4	0,022	0,493	0,622	0,984
1,6	0,031	0,503	0,600	0,919
2,5	0,041	0,559	0,426	0,883
3	0,028	0,241	0,365	0,961

#### II.2.1.1.4. Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)

La modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques de sorption par le modèle de Blanchard est réalisée en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q - q_e)^2 \quad (\text{II-7})$$

q : quantité sorbée au temps t (mg/g),

q<sub>e</sub> : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

t : temps (min),

K<sub>2</sub> : constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre (g/mg min).

Après intégration de l'équation (II-7), en appliquant les conditions aux limites, nous obtenons la forme linéaire :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{q_e^2 K_2} \quad (\text{II-8})$$

En portant  $\frac{1}{q} = f(t)$ , le tracé obtenu devrait être une droite de pente  $\frac{1}{q_e}$  et d'ordonnée à l'origine égale à

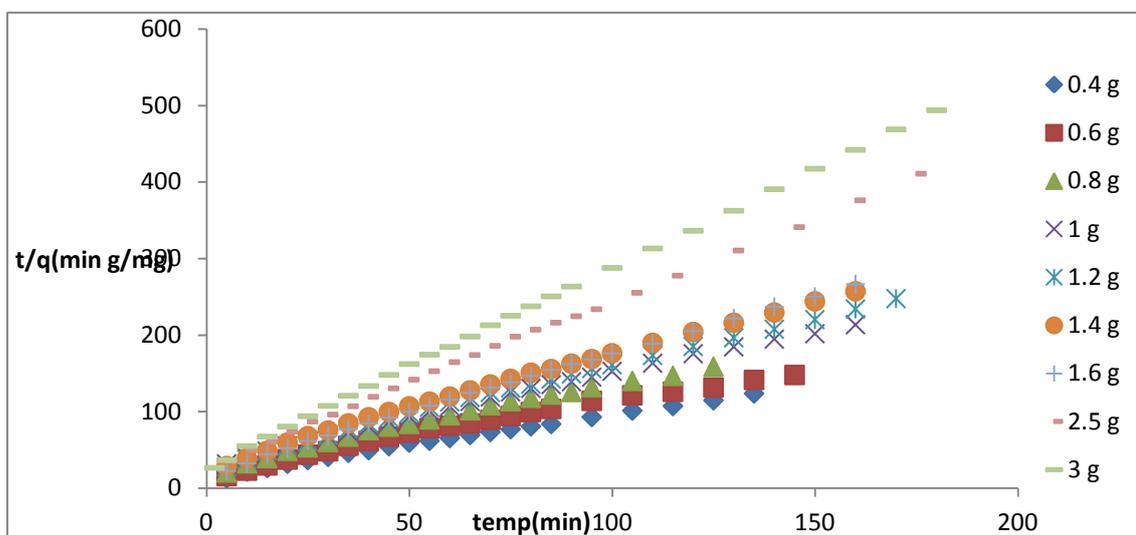
$$\frac{1}{q_e^2 K_2}$$

La vitesse initiale de sorption h est déterminée par la relation :

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{II-9})$$

h : la vitesse initiale de sorption (mg/g min).

L'évolution de  $\frac{1}{q} = f(t)$  pour la sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille est présentée sur la Figure II.14. Les paramètres obtenus à l'aide du modèle de Blachard et les coefficients de détermination sont regroupés dans le Tableau II.4.



**Figure II.14 :** Modélisation des cinétiques de sorption de la RhB par le modèle de Blanchard pour différentes masses de sorbant.

**Tableau II.4 :** Les paramètres du modèle de Blanchard.

m(g)	k <sub>2</sub> (g/mg min)	q <sub>e</sub> théo (mg/g)	q <sub>e</sub> exp(mg/g)	R <sup>2</sup>	h(mg /g min)
0,4	0,042	1,232	1,091	0,995	0,064
0,6	0,041	1,075	0,981	0,984	0,047
0,8	0,047	0,900	0,788	0,988	0,038
1	0,041	0,858	0,749	0,996	0,030
1,2	0,053	0,777	0,687	0,997	0,032
1,4	0,065	0,696	0,622	0,997	0,032
1,6	0,110	0,649	0,600	0,999	0,046
2,5	0,149	0,463	0,426	0,999	0,032
3	0,231	0,386	0,365	0,999	0,035

À partir des résultats présentés dans le Tableau II.4, nous observons que :

- Les valeurs de  $k_2$  augmentent lorsque la masse du sorbant augmente sauf pour les masses 0,6 et 1 g.
- Les valeurs des quantités sorbées à l'équilibre obtenues à l'aide du modèle de Blanchard sont très proches des valeurs déterminées expérimentalement, à l'exception des masses du sorbant de 0,6 et 0,8 g.
- Les résultats sont convenablement présentés par une cinétique de pseudo-deuxième ordre. Toutes ces constatations indiquent que le modèle de Blanchard décrit parfaitement les résultats expérimentaux des cinétiques de sorption de la Rhodamine B pour différentes masses.

## II.2.2.Effet de la concentration initiale du colorant

L'effet de la concentration initiale du colorant sur la sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille a été étudié en variant la concentration initiale de 10 à 80 mg/L en présence de 1,6 g de biosorbant dans 150 mL de solution. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre du colorant qu'elle contient à une vitesse de 250 tr/min. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution de la concentration du colorant restant en solution. L'influence de la concentration initiale sur la sorption du RhB sur les grains de citrouille est présentée sur la Figure II.15.

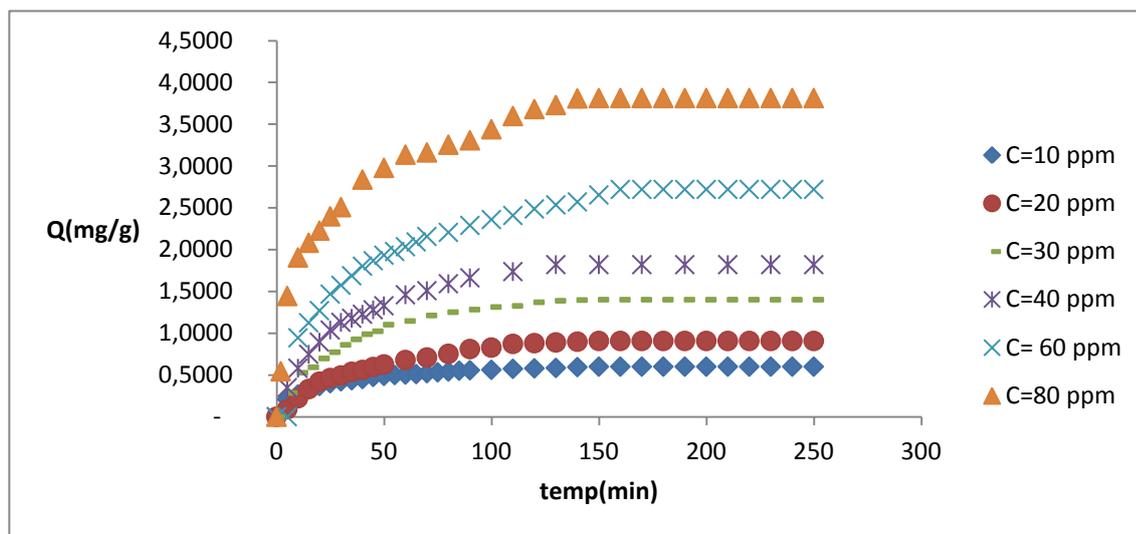


Figure II.15 : Effet de la concentration initiale sur la sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille.

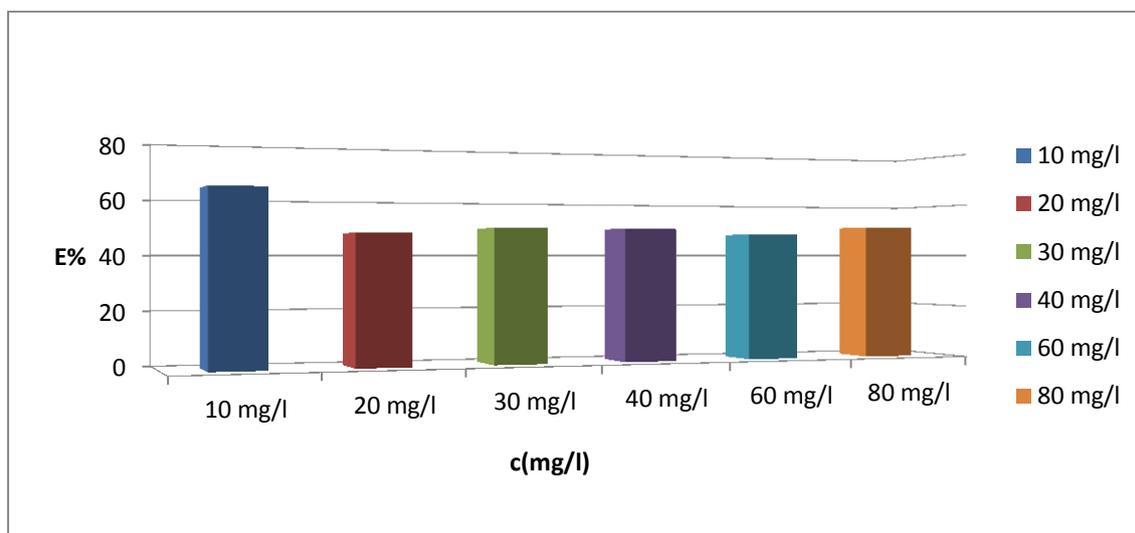


Figure II.16 : Pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes concentrations initiales.

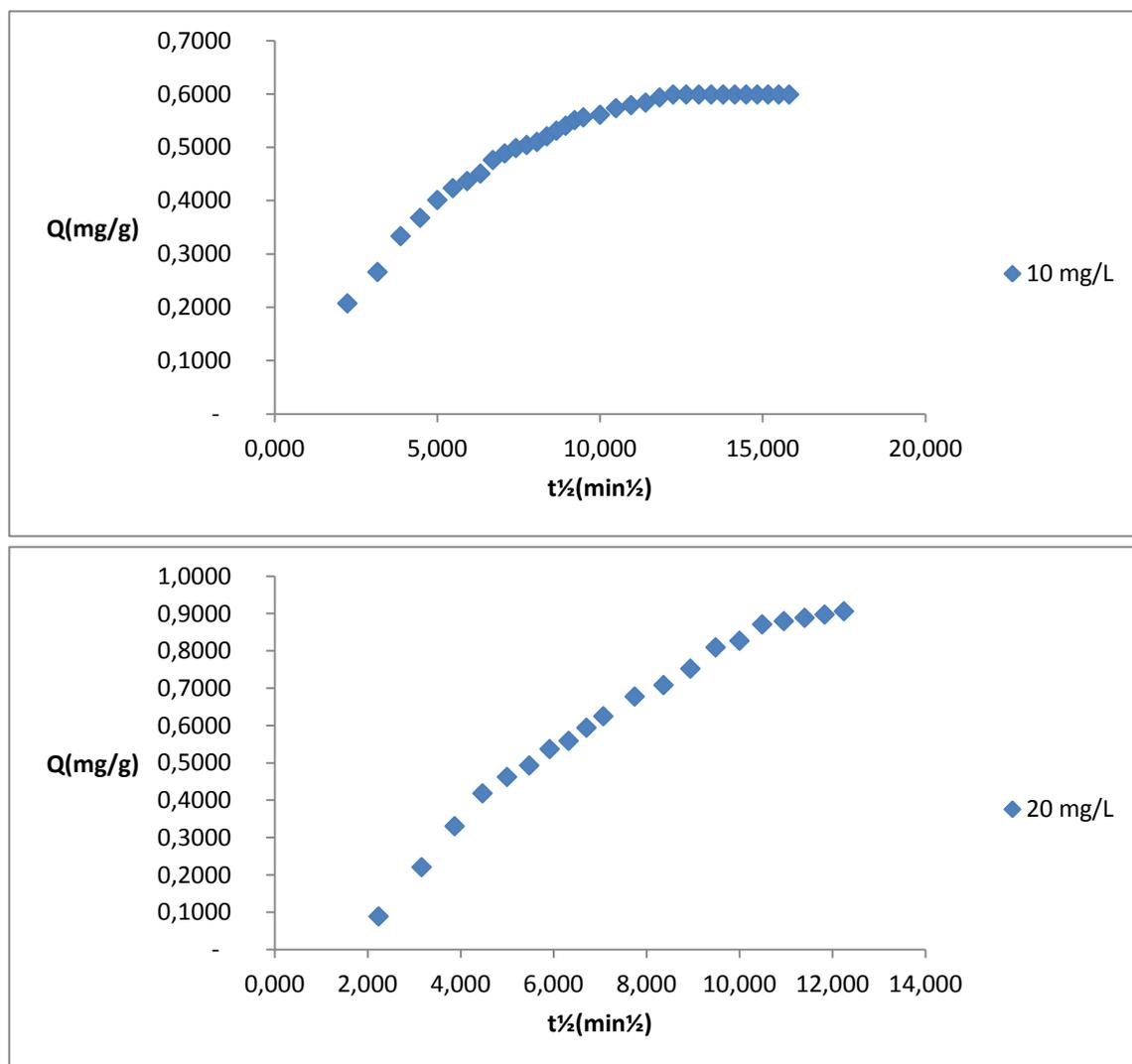
D'après les résultats obtenus dans Figures II.14 et II.15, nous remarquons que :

- une augmentation de la concentration de 10 à 80 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 0.5990 à 3.8119 mg/g et une diminution du pourcentage d'élimination de 64 à 51 % respectivement,
- la vitesse initiale de sorption est plus grande pour les concentrations élevées du fait de l'augmentation de la force motrice, facilitant ainsi le passage du soluté de la solution vers le sorbant

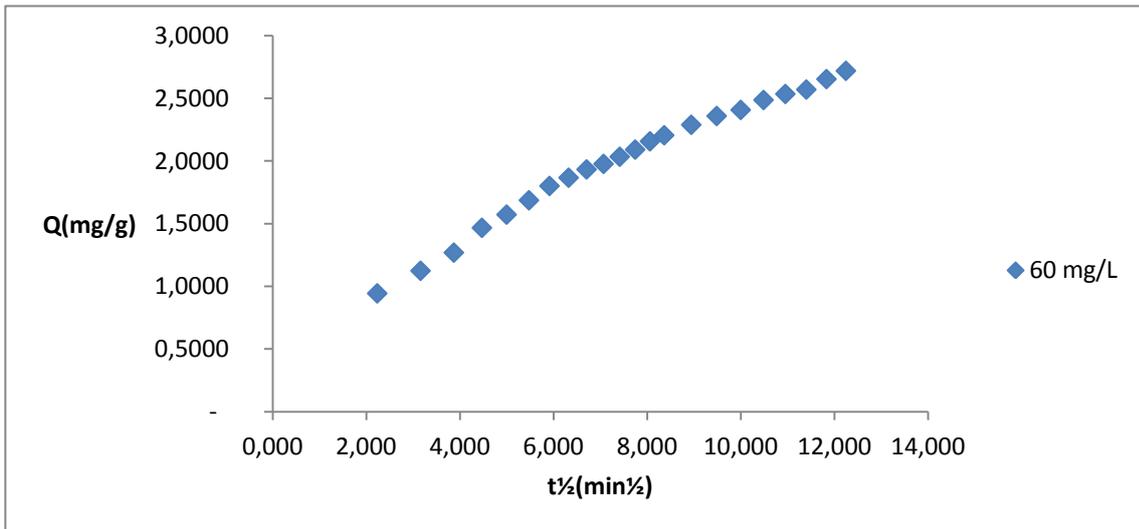
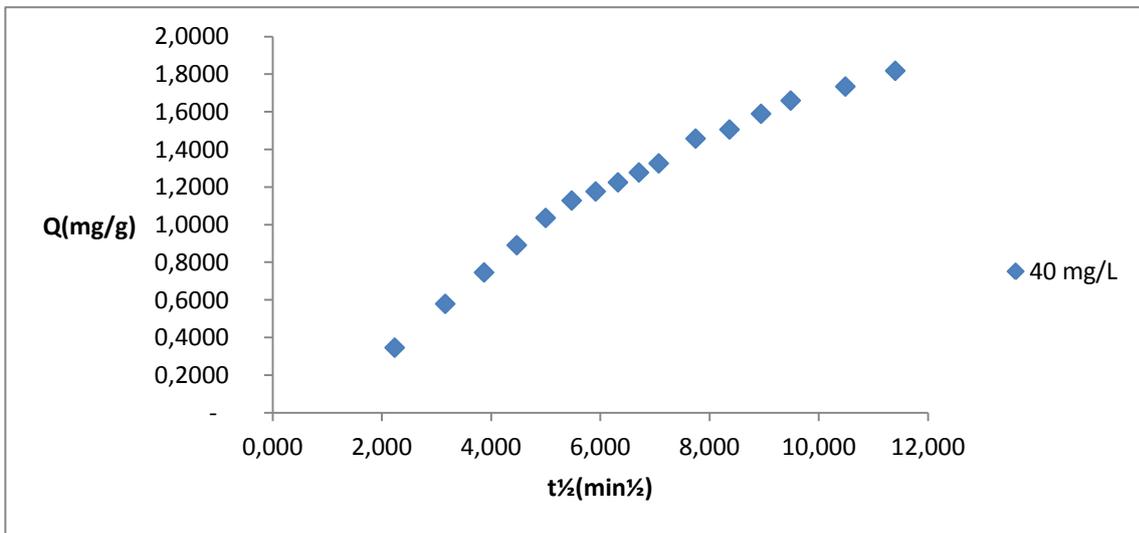
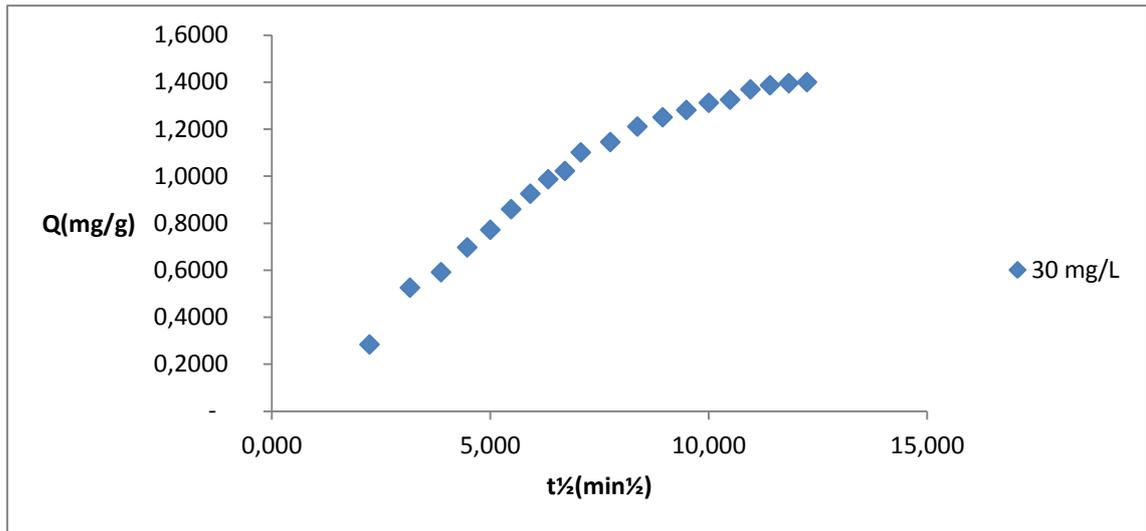
## II.2.2.1 Modélisation

### II.2.2.1.1. Modèle de Weber et Morris (Transfert interne)

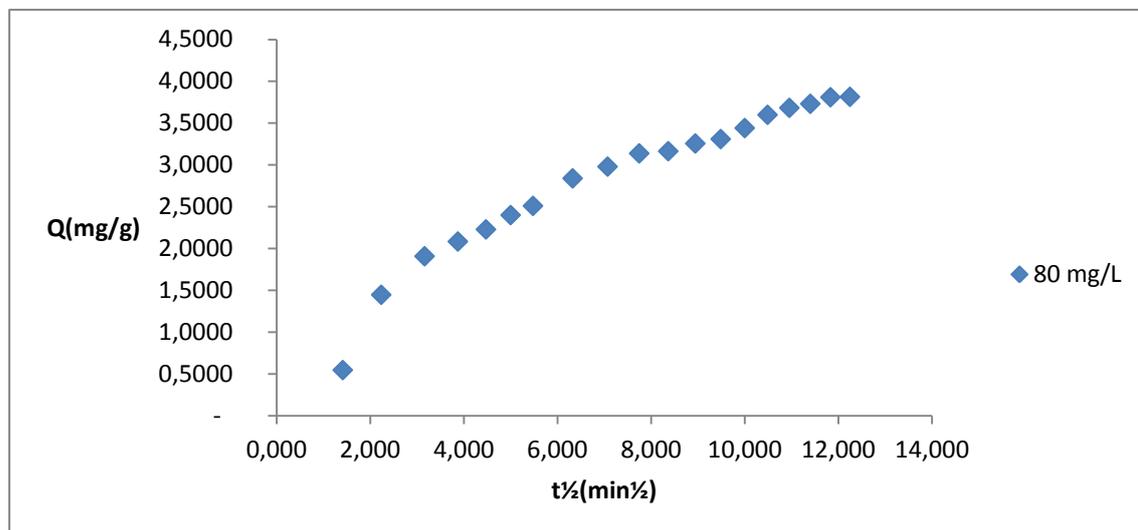
L'évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps est présentée sur la Figure II.19. Les paramètres du modèle de Weber et Morris sont regroupés dans le Tableau II.5.



**Figure II.17 :** Évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour différentes concentrations initiales en colorant.



**Figure II.17 (suite) :** *Évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour différentes concentrations initiales en colorant.*



**Figure II.17 (suite) :** Évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour différentes concentrations initiales en colorant.

**Tableau II.5 :** Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.

Paramètres	Co(mg/l)					
	10	20	30	40	60	80
kd1(mg/gmin <sup>1/2</sup> )	0,061	0,129	0,168	0,243	0,234	0,440
Cd1(mg/g)	0,083	0,018	0,010	0,009	0,399	0,263
R <sup>2</sup> 1	0,978	0,984	0,981	0,999	0,994	0,906
kd2(mg/gmin <sup>1/2</sup> )	0,028	0,072	0,146	0,130	0,164	0,168
Cd2(mg/g)	0,285	0,111	0,061	0,407	0,828	1,789
R <sup>2</sup> 2	0,989	0,995	0,976	0,999	0,997	0,952
kd3(mg/gmin <sup>1/2</sup> )	0,016	0,035	0,056	0,100	0,127	0,187
Cd3(mg/g)	0,405	0,485	0,740	0,685	1,149	1,579
R <sup>2</sup> 3	0,990	0,916	0,967	0,989	0,992	0,965

À partir des résultats présentées sur la Figure II.17 et dans le Tableau II.5, nous observons que :

- les coefficients de corrélation sont appréciables.
- les droites obtenues ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus de sorption mais n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption, il paraît que d'autres mécanismes sont impliqués,
- pour la première région linéaire, une augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.
- pour la deuxième et la troisième région linéaire, une augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la valeur de l'ordonnée à l'origine ce qui indique que la diffusion intraparticulaire est de moins en moins impliquée dans le processus de sorption, l'ordonnée à l'origine renseigne sur l'effet de la couche limite, plus elle est grande plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de la vitesse de sorption est importante.

### II.2.2.1.2. Modèle de Boyd

L'évolution de  $Bt$  en fonction du temps pour différentes concentrations initiales est présentée sur la Figure II.18. D'après cette figure, nous observons que toutes les droites ne passent pas par l'origine, et qu'une relation linéaire entre  $Bt$  et le temps est obtenue juste pour les premières minutes. Ces résultats montrent que la diffusion intraparticulaire contrôle la sorption seulement dans cet intervalle de temps (au début de la sorption).

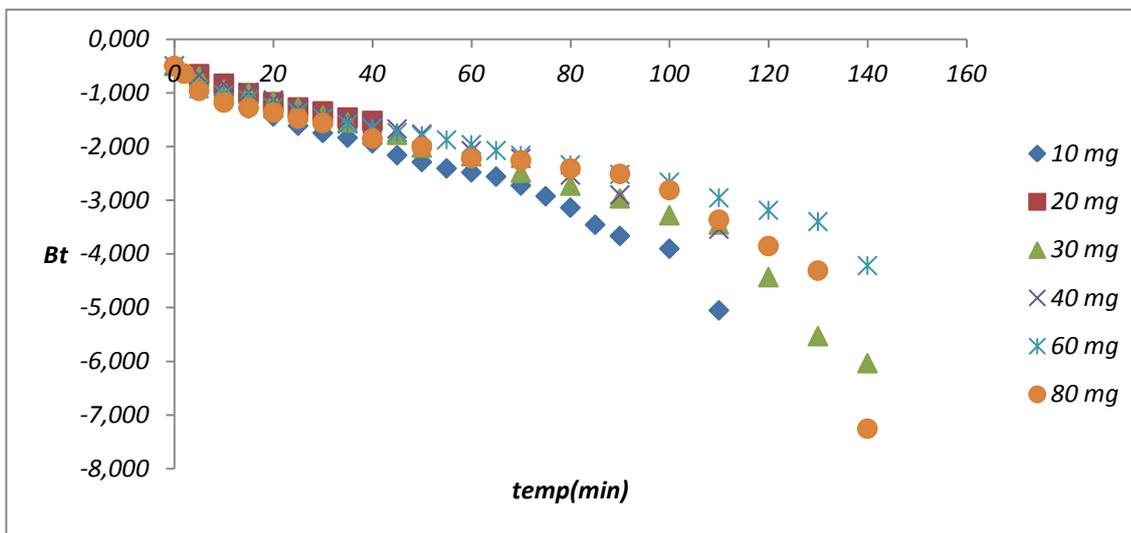


Figure II.18 : Evolution de  $Bt$  en fonction du temps pour différentes concentrations initiales.

### II.2.2.1.3. Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre)

La modélisation des cinétiques de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille par l'équation de Lagergren pour différentes concentrations initiales de sorbat est présentée sur la Figure II.19. Dans le Tableau II.6 sont regroupés les paramètres du modèle de Lagergren et les coefficients de corrélation.

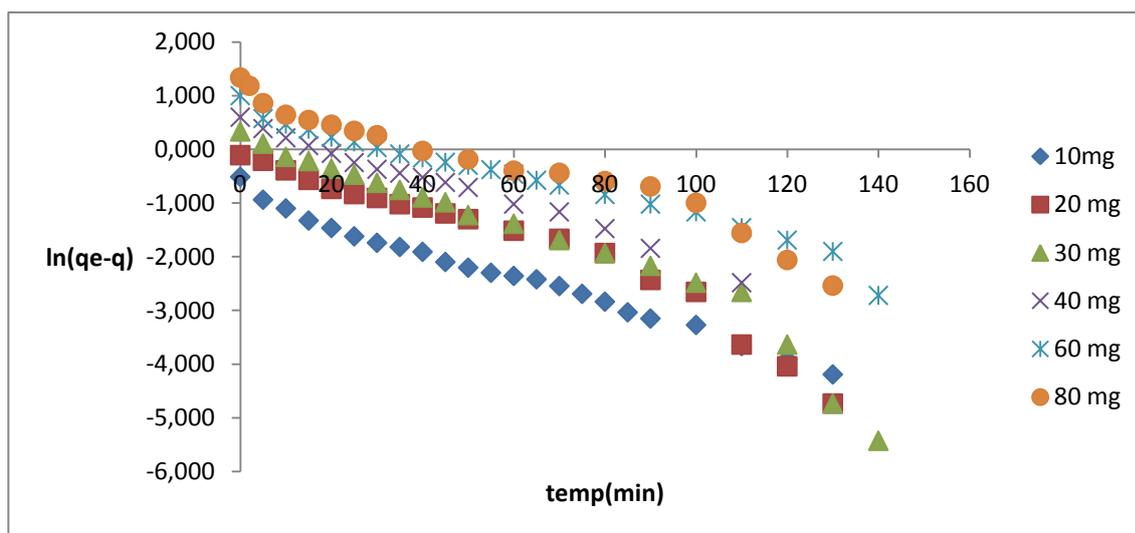


Figure II.19 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergren pour différentes concentrations initiales.

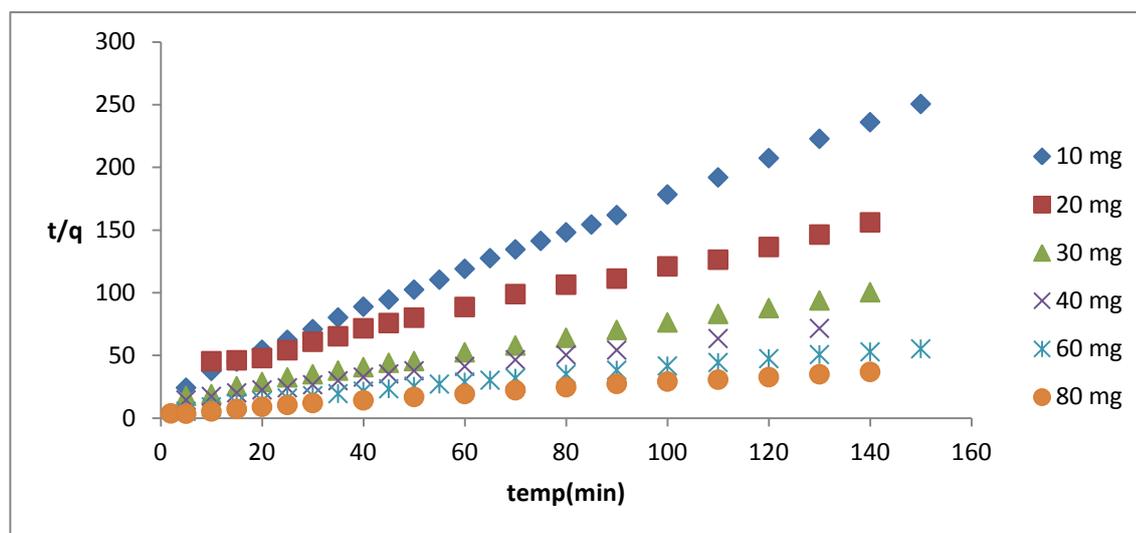
**Tableau II.6 :** Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.

Co(mg/l)	K1(1/min)	qo théor(mg/g)	qo exp(mg/g)	R <sup>2</sup>
10	0,025	0,423	0,594	0,988
20	0,032	1,090	0,898	0,944
30	0,035	1,606	1,396	0,936
40	0,026	1,648	1,819	0,991
60	0,021	2,114	2,719	0,971
80	0,024	2,918	3,808	0,954

Les coefficients de corrélation consignés dans le Tableau II.6 sont bons, mais les valeurs des capacités de sorption théoriques sont différentes des valeurs expérimentales, ce qui confirme que le modèle de Lagergren n'est pas applicable pour la description de la sorption Rhodamine B par les grains de citrouille

#### II.2.2.1.4. Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)

L'évolution de  $t/q$  en fonction du temps, présentée sur la Figure II.20, donne des droites avec de très bons coefficients de corrélation. Dans le Tableau II.7 sont regroupés les paramètres du modèle de Blanchard et les coefficients de corrélation.



**Figure II.20 :** Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes concentrations initiales.

**Tableau II.7 :** Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.

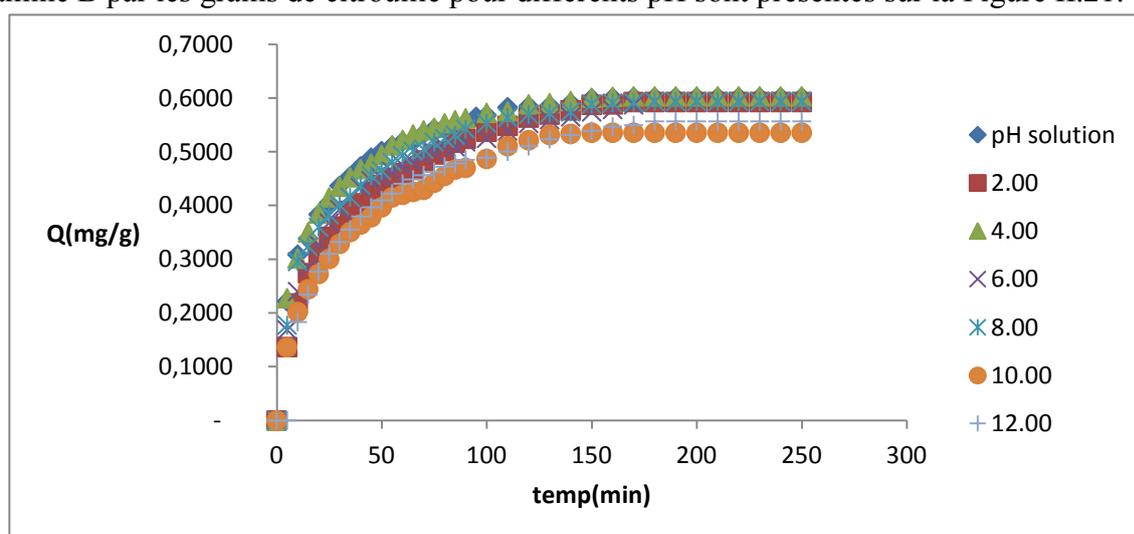
Co(mg/l)	K2(g/mg min)	qe théo(mg/g)	qe exp(mg/g)	R <sup>2</sup>	h(mg/g min)
10	0,104	0,643	0,600	0,998	0,0428
20	0,021	1,165	0,906	0,996	0,0284
30	0,023	1,651	1,400	0,999	0,0632
40	0,016	2,188	1,819	0,997	0,0742
60	0,015	2,990	2,719	0,992	0,1358
80	0,016	4,075	3,812	0,994	0,2574

À partir des résultats présentés dans le Tableau II.7, nous observons que :

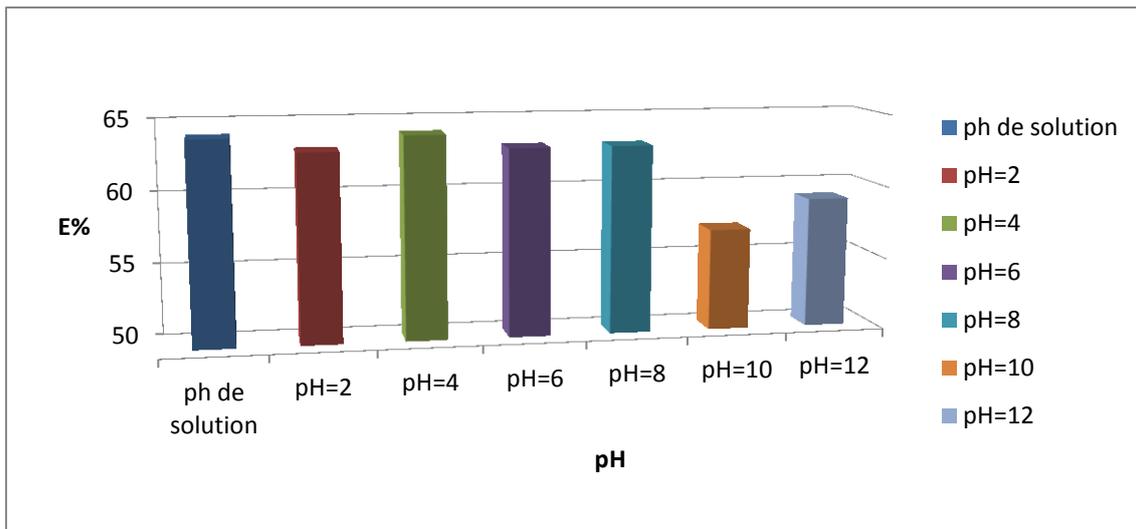
- les coefficients de corrélation sont très bons montrant que la linéarisation est de très bonne qualité.
- les valeurs des quantités sorbées à l'équilibre déterminées théoriquement sont très proches des valeurs expérimentales.
- dans tous les cas, les coefficients de corrélation obtenus par l'équation de Blanchard sont supérieurs à ceux déterminés à partir de la relation de Lagergren.
- Toutes ces constatations confirment que les cinétiques de sorption Rhodamine B par les grains de citrouille sont décrites parfaitement par le modèle de Blanchard.

### II.2.3. Effet du pH initial

Le pH de la solution est un des facteurs les plus importants qui contrôle la sorption des colorants sur un matériau sorbant. Nous avons étudié l'évolution de la quantité sorbée du colorant cationique pour différentes valeurs de pH en employant une concentration initiale de 10 mg/L et une masse de 1.6 g de grain de citrouille dans 150 mL de solution. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre à une vitesse de 250 tr/min et une température constante (25°C). Le pH est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique (0,1N) ou d'hydroxyde de sodium (0,1N). Les résultats de la sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille pour différents pH sont présentés sur la Figure II.21.



**Figure II.21 :** Effet du pH sur l'élimination de la Rhodamine B par les grains de citrouille.



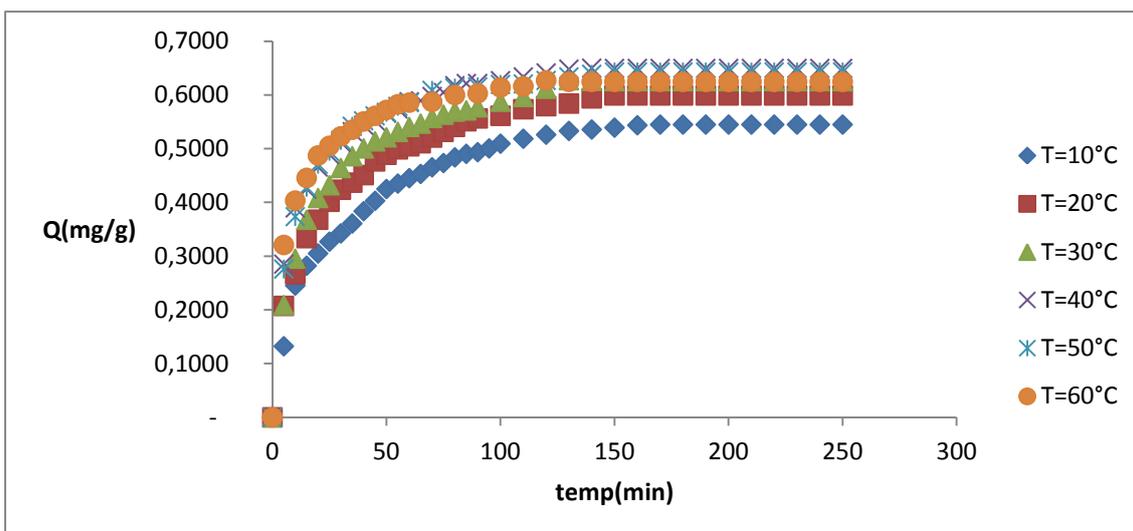
**Figure II.22 :** Pourcentage d'élimination en fonction du pH initial de la solution.

Les Figures II.21 à II.22 montrent que :

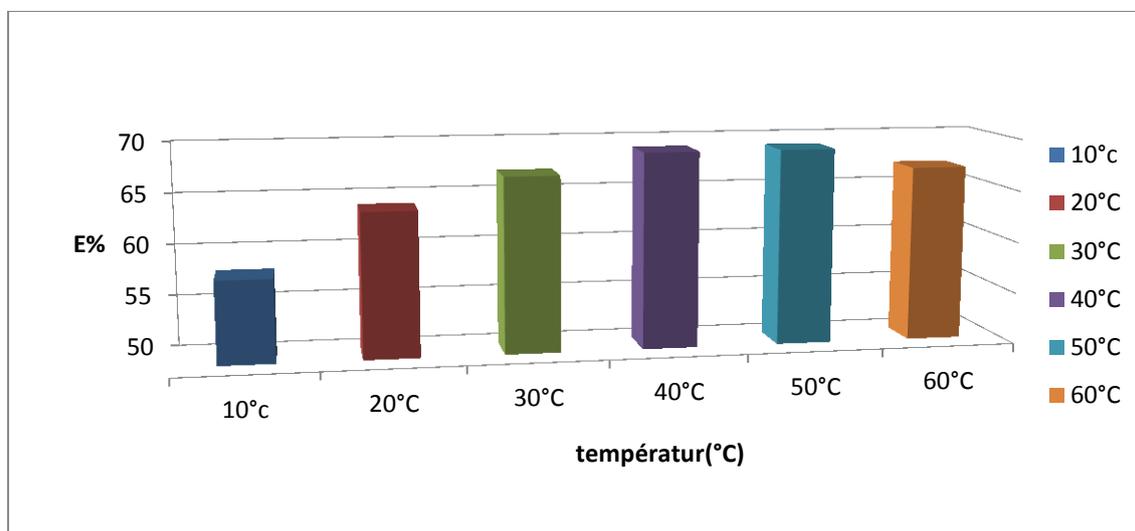
- À pH 2, la sorption est proche à celle du pH de solution. A ce pH, la surface des grains de citrouille est chargée positivement ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Ceci engendre des répulsions électrostatiques entre la surface du sorbant et les cations de Rhodamine B.
- Pour les pH de 6 et 8, la quantité de Rhodamine B sorbée reste presque constante. Dans cet intervalle de pH, la surface des grains de citrouille est chargée négativement ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) et la Rhodamine B se trouve sous la forme zwitterionique ( $\text{pH} > \text{pK}_a$  avec  $\text{pK}_a = 3,7$ ). A  $\text{pH} > 3,7$ , la forme zwitterionique de la Rhodamine B dans l'eau peut entraîner l'agrégation des molécules de Rhodamine B pour former une forme moléculaire plus grande (dimère). Le dimère formé devient incapable d'entrer dans les pores du sorbant.
- Pour des  $\text{pH} \geq 10$ , la quantité sorbée diminue. Dans cet intervalle de pH, la surface des grains de citrouille est chargée négativement ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) et les espèces dominantes de la Rhodamine B sont la forme zwitterionique et le dimère du colorant. Il semble que c'est la répulsion entre la surface du sorbant chargée négativement et la fonction acide carboxylique déprotonée de la Rhodamine B qui engendre une diminution de la sorption.

#### II.2.4. Effet de la température

Afin d'examiner l'influence de la température de la solution sur la sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille, nous avons étudié l'évolution de la quantité sorbée à différentes températures en utilisant une concentration initiale de 10 mg/L et une masse de 1,6 g des grains de citrouille dans 150 mL de solution. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre à une vitesse de 250 tr/min. L'influence de la température sur la sorption du colorant par le biomatériau est présentée sur les Figures II.23 et II.24.



**Figure II.23 :** Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps à différentes températures.



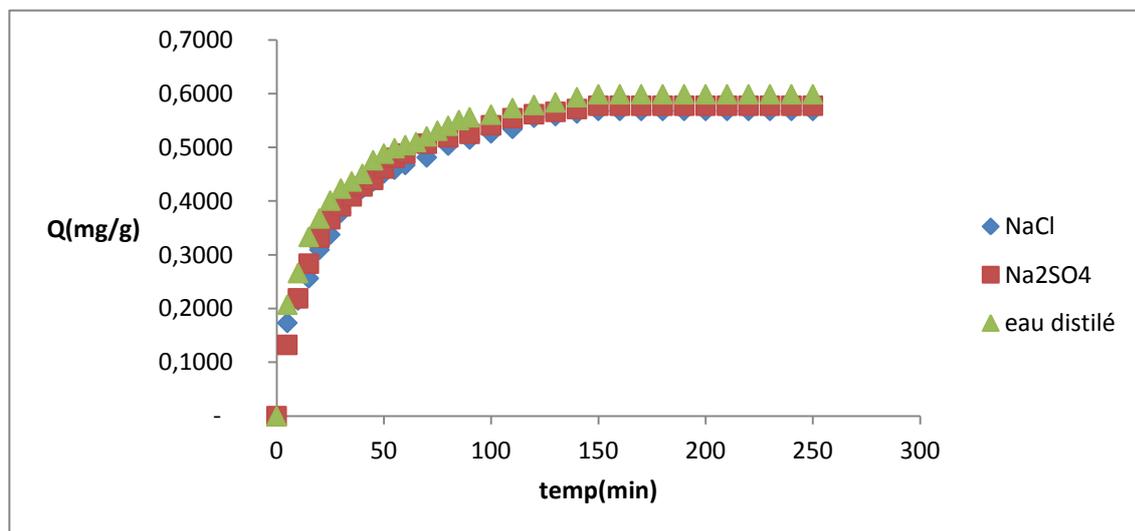
**Figure II.24 :** Effet de la température sur le pourcentage d'élimination du colorant.

L'influence de la température sur la sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille est présentée sur la Figure II.23. D'après cette Figure, on constate que l'élévation de la température de la solution entraîne une amélioration de la sorption. Au début des courbes, il y a une accélération due à l'amélioration de la diffusion qui est un phénomène endothermique, par la suite, les courbes se rapprochent car il n'y a pas d'augmentation de nombre de site de sorption avec la température. On peut conclure que la sorption de la Rhodamine B est favorisée par les températures moyennes.

L'évolution de la quantité sorbée en fonction du temps est présentée sur la Figure II.23 montre que l'élévation de la température entraîne une légère augmentation de la quantité sorbée à l'équilibre 0.5448 à 0.6493 mg/g et le pourcentage d'élimination passe de 58 à 69% respectivement. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la température provoque une diminution de la viscosité de la solution ce qui conduit à un accroissement de la diffusion de la Rhodamine B.

### II.2.5.Effet de la force ionique

Afin d'étudier la salinité du milieu sur la sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille, deux sels ont été utilisés, le NaCl et le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour une concentration de 10<sup>-3</sup>M, dans un volume de 150ml et une concentration de 10mg/L de solution avec une masse de 1.6g d'adsorbant sous agitation de 250tr/min pendant 2h30min à température de 20°C. La Figure II.24 présente l'effet de la salinité sur la sorption de la Rhodamine B par le biosorbant.

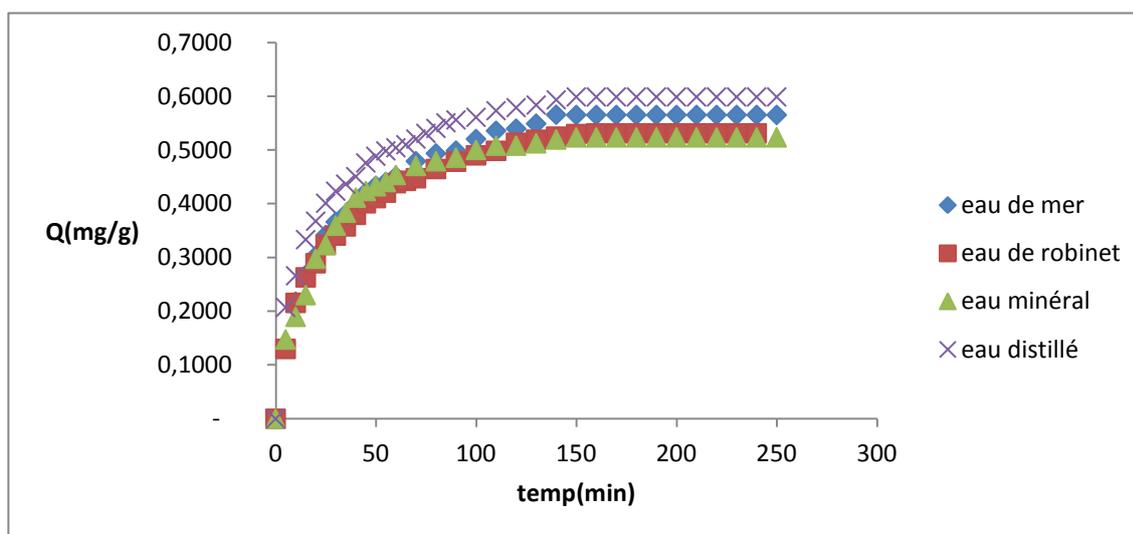


**Figure II.25 :** *Effet de la salinité du milieu sur l'élimination de la Rhodamine B par les grains de citrouille.*

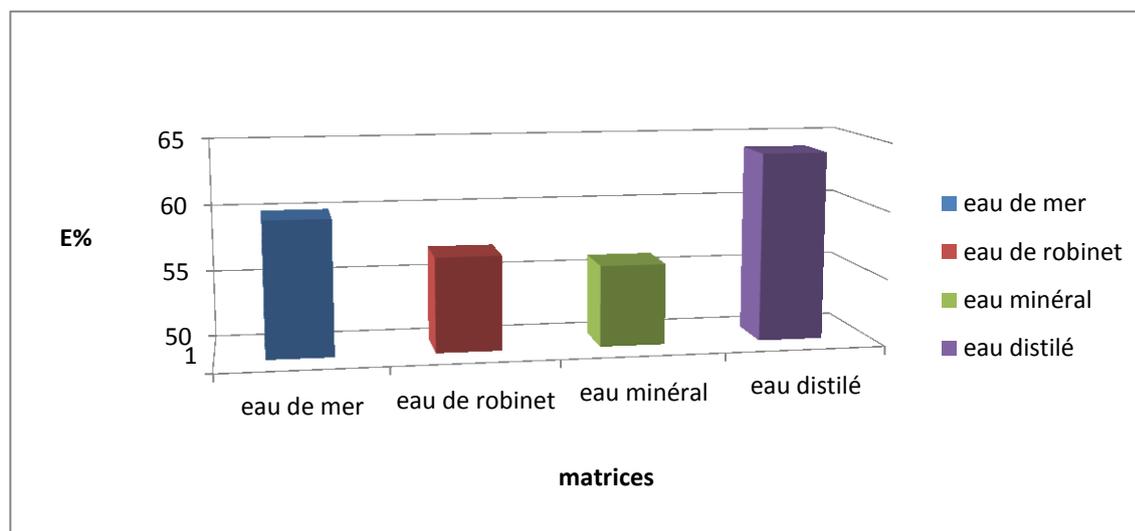
À partir des résultats présentés sur les Figures II.25, nous remarquons que la salinité du milieu n'a pas d'effet notable sur la quantité sorbée ainsi que sur la capacité de sorption à l'équilibre quelle que soit le sel utilisée. Par conséquent, le biosorbant utilisé (grain de citrouille) présente un excellent avantage du fait que sa capacité de sorption n'est pas très influencée par la présence de sel dans l'eau et c'est le cas de la plupart des effluents liquides qui sont généralement chargés en sels.

### II.2.6.Effet des matrices

L'étude de l'effet des matrices sur la sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille, est réalisée en utilisant l'eau de mer filtrée, l'eau de robinet, l'eau distillée et l'eau minérale (ifri). La masse de biosorbant prise est de 1,6 g, dans un volume de 150ml avec une concentration du colorant 10mg/L, sous une agitation de 250tr/min pendant 2h30min à température de 20°C. La Figure II.26 et II.27 présente l'effet des matrices sur la sorption de la Rhodamine B par le biosorbant.



**Figure II.26 :** Effet des matrices sur l'élimination de la Rhodamine B par les grains de citrouille.



**Figure II.27 :** Effet des matrices sur le pourcentage d'élimination du colorant.

D'après les figures présentées on remarque que la quantité sorbée dans l'eau distillée augmente par rapport aux autres matrices à cause du manque de sel (une eau pure), on explique la légère diminution de quantité sorbée par le biosorbant à l'équilibre de 0.5990 à 0.5237 mg/g et le pourcentage d'élimination de 64 à 56% respectivement par la compétition entre les cations présents dans les matrices utilisées et le Rhodamine B qui occupe les sites d'adsorption.

### II.3. Isotherme de sorption

La relation spécifique obtenue entre la concentration d'un soluté en solution et son degré d'élimination par un sorbant à température constante est définie comme une isotherme de sorption. L'isotherme de sorption fournit des données physico-chimiques fondamentales afin d'évaluer l'applicabilité du procédé de sorption comme une opération unitaire.

Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté sorbée par unité de masse de sorbant à l'équilibre  $q_e$  et la concentration de soluté en solution à l'équilibre  $C_e$ .

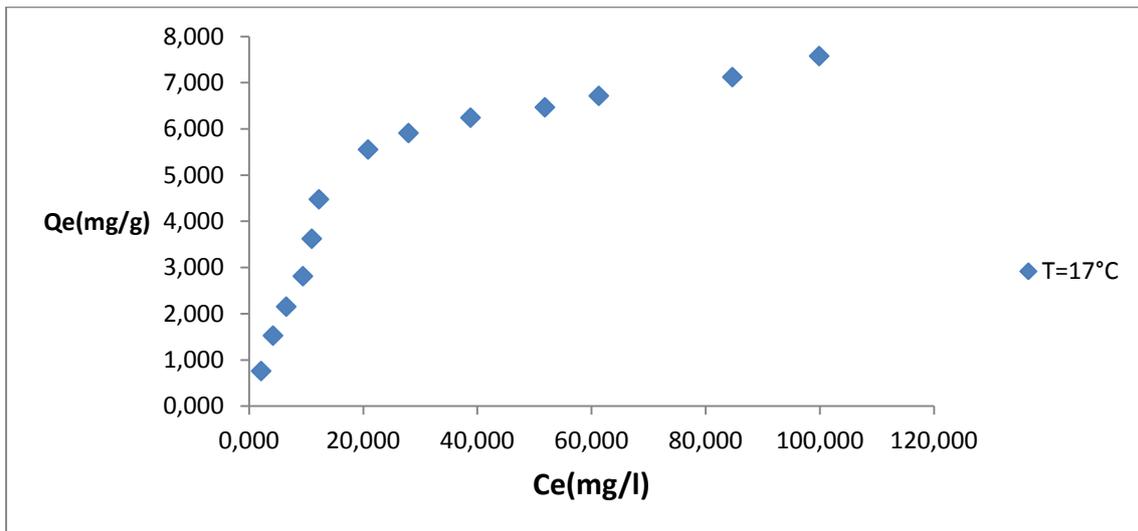
La quantité de soluté sorbée est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \tag{II-10}$$

où :

- $C_0$  : concentration initiale du soluté (mg/L),
- $C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),
- $q_e$  : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),
- $m$  : masse du sorbant (g),
- $V$  : volume de la solution (L).

L'isotherme de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille est présentée sur la Figure II.28. D'après la classification de Giles *et al.* [33], l'isotherme montre une allure du type L (dite de Langmuir). La forme L d'isotherme de sorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption [33].



**Figure II.28 :** Isotherme de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille.

### II.3.1. Modélisation d'équilibre isotherme de sorption

La description mathématique de la sorption à l'interface solide-liquide est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière. Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes. Les isothermes de Langmuir, de Freundlich sont les plus utilisés.

Cette étude a pour objectif de trouver les modèles qui peuvent décrire avec précision les résultats expérimentaux d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille, et de bien préciser les grandeurs que nous pouvons déterminer.

### II.3.1.1.Équation de Langmuir [40]

L'équation de Langmuir est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (\text{II-11})$$

- où
- $q_e$  : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),
  - $q_m$  : quantité maximale sorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale de sorption (mg/g),
  - $C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L),
  - $b$  : constante reliée à l'énergie libre de sorption (L/mg).

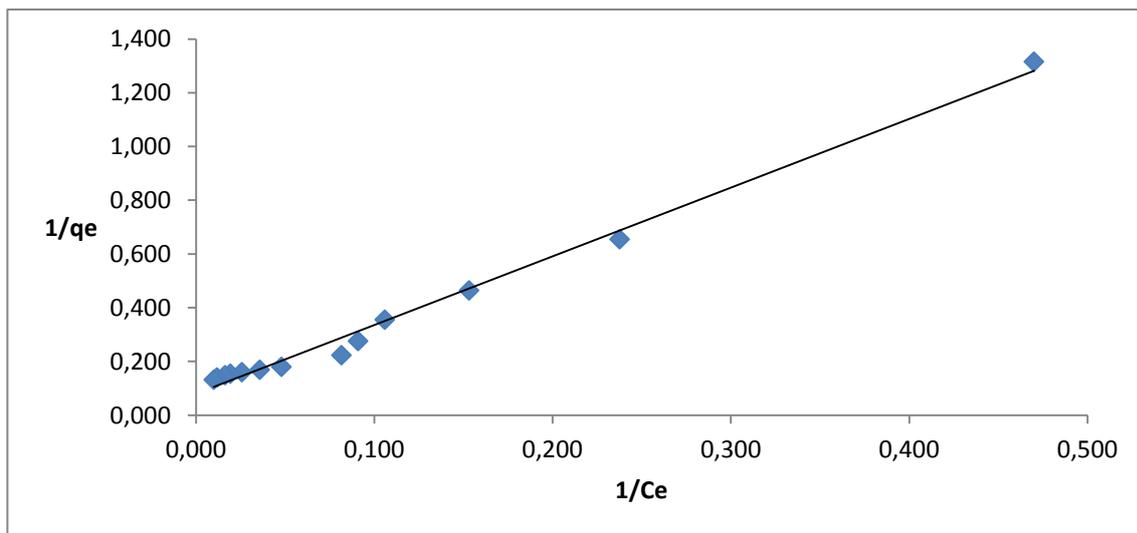
#### II.3.1.1.1. Forme I du modèle de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de Stumm et Morgan (forme I) comme suit :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \frac{1}{C_e} \quad (\text{II-12})$$

En traçant  $\frac{1}{q_e}$  en fonction de  $\frac{1}{C_e}$  on obtient une droite de pente  $\frac{1}{bq_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{q_m}$

La modélisation des résultats expérimentaux d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille est présentée sur la Figure II.29 et les paramètres du modèle de Langmuir (forme I) obtenus ainsi que le coefficient de détermination sont regroupés dans le Tableau II.8.



**Figure II.29 :** Modélisation d'isothermes de sorption par la forme I de l'équation de Langmuir.

**Tableau II.8 :** Paramètres du modèle de Langmuir (forme I).

qm(mg/g)	b(l/mg)	R <sup>2</sup>
12,563	0,031	0,991

Le coefficient de détermination, rassemblé dans le Tableau II.8, est satisfaisant. En revanche, le résultat de la capacité maximale de sorption n'est pas en accord avec la capacité de sorption expérimentale. Il semble que cette forme linéaire du modèle de Langmuir ne décrit pas adéquatement le résultat expérimental de l'isotherme de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille.

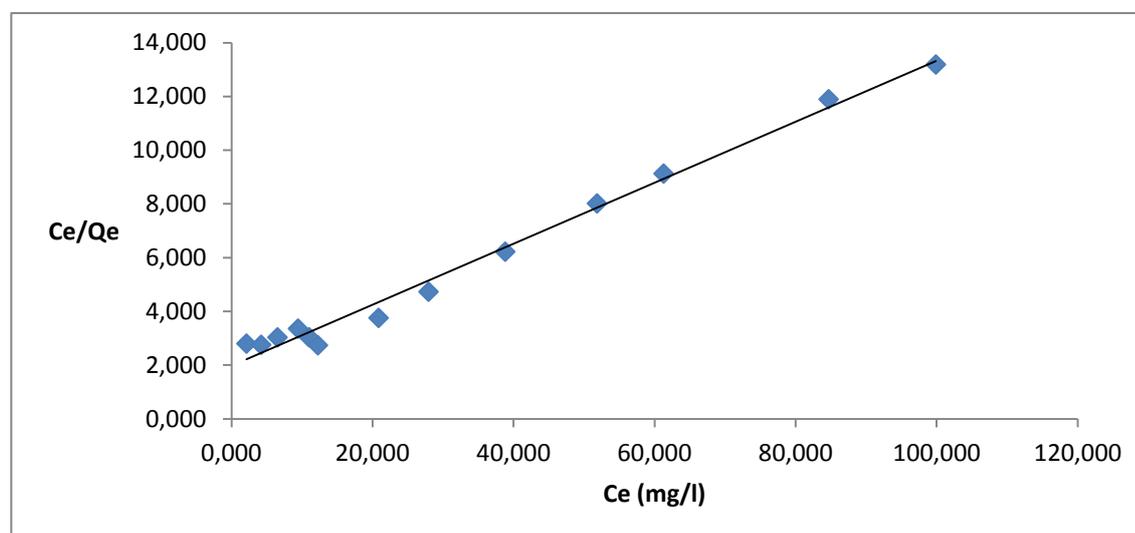
### II.3.1.1.2. Forme II du modèle de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de Weber (forme II) comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (\text{II-13})$$

En traçant  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$ , on obtient une droite de pente  $\frac{1}{q_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{bq_m}$

La modélisation des résultats expérimentaux d'isotherme de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille est présentée sur la Figure II.30 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau II.9.



**Figure II.30 :** Modélisation d'isotherme de sorption par la forme II de l'équation de Langmuir.

**Tableau II.9 :** Paramètres du modèle de Langmuir (forme II).

qm(mg/g)	b(l/mg)	R <sup>2</sup>
8,818	0,057	0,989

Les résultats, regroupés dans le Tableau II.9, fournis par la transformée linéaire II du modèle de Langmuir montrent que le coefficient de détermination obtenu est satisfaisant, La capacité maximale de sorption est en accord avec la valeur expérimentale. Ceci confirme que l'isotherme de sorption est adéquatement décrite par la forme II du modèle de Langmuir.

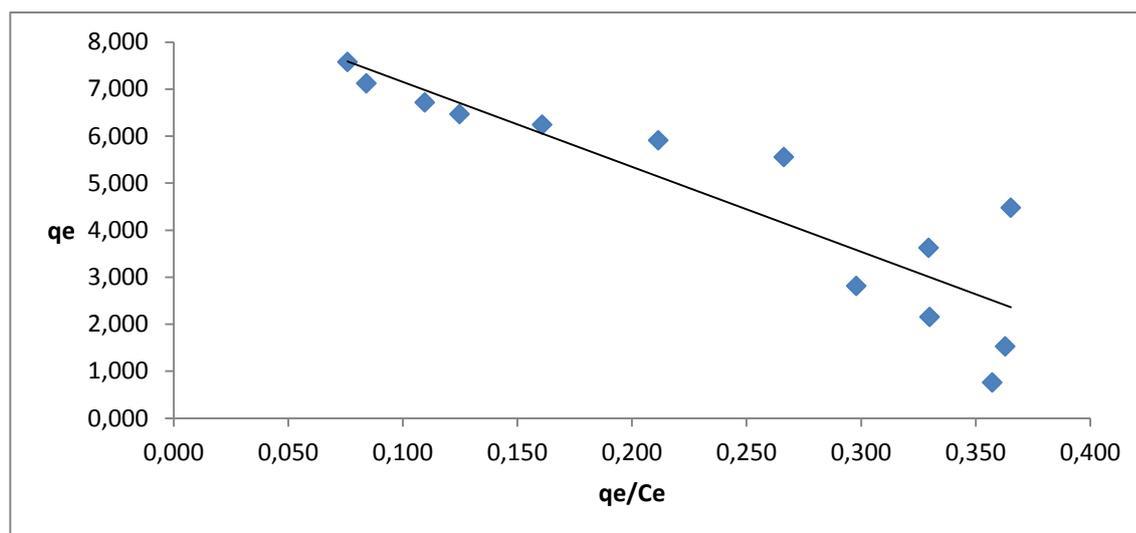
### II.3.1.1.3. Forme III du modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir peut également être linéaire sous la forme suivante (forme III) :

$$q_e = -\frac{q_m}{b} \frac{1}{C_e} + q_m \quad (\text{II-14})$$

En traçant  $q_e$  en fonction de  $\frac{q_e}{C_e}$ , on obtient une droite de pente  $-\frac{1}{b}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $q_m$

La modélisation des résultats expérimentaux d'isotherme de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille est présentée sur la Figure II.31 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau II.10.



**Figure II.31 :** Modélisation d'isotherme de sorption par la forme III de l'équation de Langmuir.

**Tableau II.10 :** Paramètres du modèle de Langmuir (forme III).

$q_m(\text{mg/g})$	$b(\text{l/mg})$	$R^2$
8,959	0,055	0,796

Le coefficient de détermination, rassemblé dans le Tableau II.10, est insuffisant ( $R^2 = 0,796$ ). Il semble que la forme III du modèle de Langmuir ne décrit pas adéquatement les résultats expérimentaux d'isotherme de sorption.

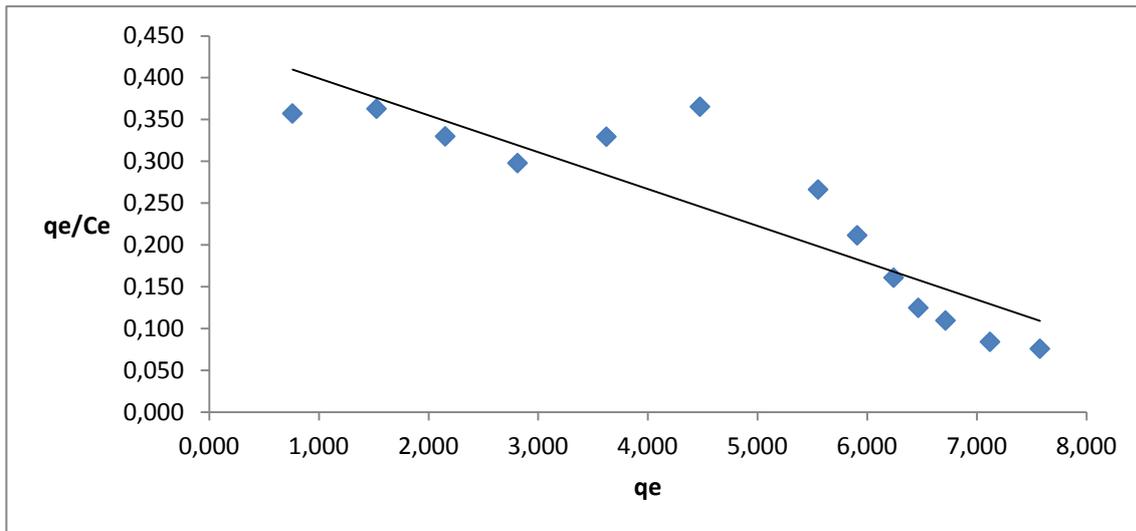
#### II.3.1.1.4. Forme IV du modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir peut également être linéaire sous la forme suivante (forme IV) :

$$\frac{q_e}{C_e} = -bq_e + bqm \quad (\text{II.15})$$

En traçant  $\frac{q_e}{C_e}$  en fonction de  $q_e$ , on obtient une droite de pente  $-bq_e$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $bqm$

La modélisation des résultats expérimentaux d'isotherme de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille est présentée sur la Figure II.32 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau II.11.



**Figure II.32 :** Modélisation d'isotherme de sorption par la forme IV de l'équation de Langmuir.

**Tableau II.11 :** Paramètres du modèle de Langmuir (forme IV).

qm(mg/g)	b(l/mg)	R <sup>2</sup>
10,073	0,044	0,796

Le coefficient de détermination, rassemblé dans le Tableau II.11, est faible ( $R^2 = 0,796$ ) et le résultat de capacité maximale de sorption n'est pas en accord avec la capacité de sorption expérimentale. Il semble que la forme IV du modèle de Langmuir ne décrit pas adéquatement les résultats expérimentaux d'isotherme de sorption.

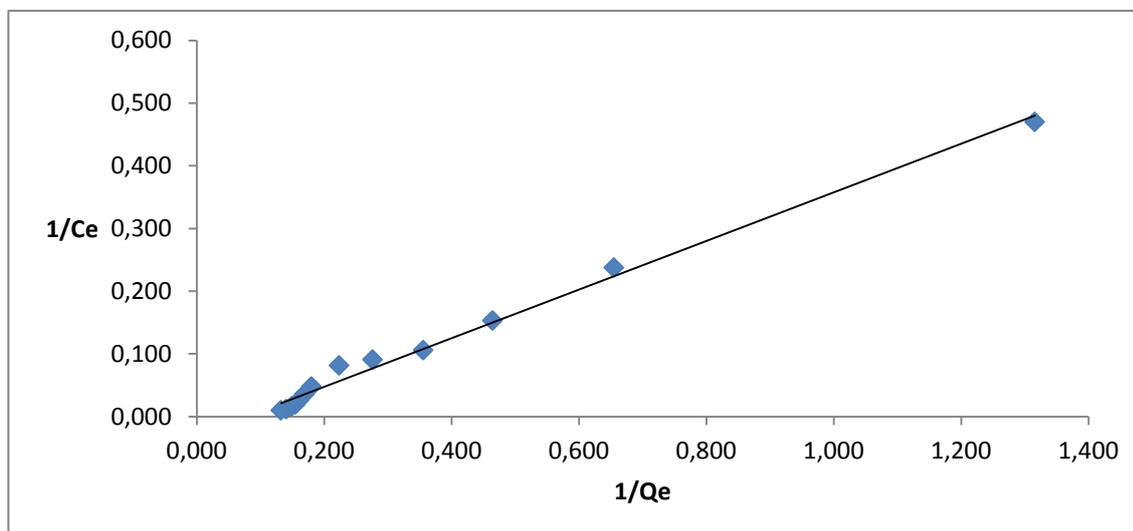
#### II.3.1.1.5. Forme V du modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir peut également être linéaire sous la forme suivante (forme V) :

$$\frac{1}{C_e} = bqm \frac{1}{q_e} - b \quad (\text{II-16})$$

En traçant  $\frac{1}{C_e}$  en fonction de  $\frac{1}{q_e}$ , on obtient une droite de pente  $bq_m$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $-b$ .

La modélisation des résultats expérimentaux d'isotherme de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille est présentée sur la Figure II.33 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau II.12.



**Figure II.33 :** Modélisation d'isotherme de sorption par la forme V de l'équation de Langmuir.

**Tableau II.12 :** Paramètres du modèle de Langmuir (forme V).

qm(mg/g)	b(l/mg)	R <sup>2</sup>
12,920	0,030	0,991

La comparaison des résultats obtenus de la modélisation d'équilibre d'isotherme de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille par les différentes formes de l'équation de Langmuir montre que la forme II est la plus convenable.

#### II.3.1.1.6. Comparaison entre les formes linéaires du modèle de Langmuir

**Tableau II.13 :** Comparaison entre les paramètres du modèle de Langmuir obtenus à l'aide des cinq formes linéaires.

	Langmuir (I)	langmuir (II)	langmuir (III)	langmuir (IV)	langmuir (V)
qm	12,563	8,818	8,959	10,073	12,920
b	0,031	0,057	0,055	0,044	0,030
R <sup>2</sup>	0,991	0,989	0,796	0,796	0,991

D'après les résultats regroupés dans le Tableau II.13, nous observons que :

- Le coefficient de détermination obtenu par la forme II de l'équation de Langmuir est très satisfaisant ( $R^2 = 0,989$ ) et proche de ceux déterminés par les formes (I,V).
- La capacité maximale de sorption déterminée à l'aide de la forme II de l'isotherme de Langmuir est la plus proche à celle obtenue expérimentalement.
- La constante d'équilibre sorbat-sorbant obtenue par la forme II est supérieure à celle déterminée à l'aide des formes I, III, IV et V.
- L'isotherme de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille est adéquatement modélisée par la forme II de l'isotherme de Langmuir.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir sont données par le nombre adimensionnel de Hall ( $R_L$ ) [39], appelé aussi facteur de séparation ou facteur d'équilibre :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (II-17)$$

où

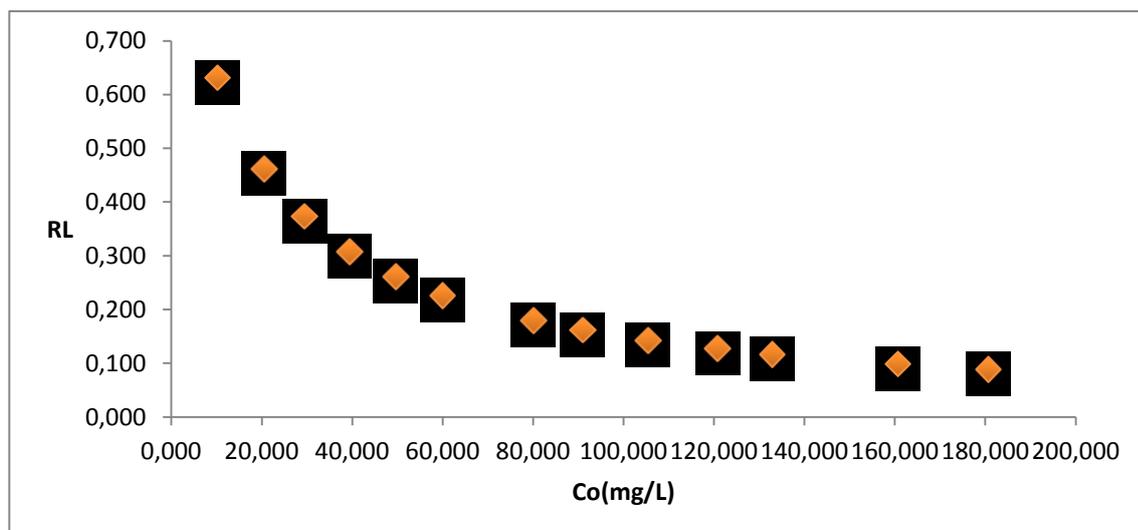
$C_0$  : concentration initiale du soluté (mg/L),

$b$  : constante de l'équilibre de sorption de Langmuir (L/mg).

Si :

- $R_L = 0$ , l'isotherme est irréversible.
- $R_L$  compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable.
- $R_L = 1$ , l'isotherme est linéaire.
- $R_L > 1$ , l'isotherme est défavorable.

Les résultats de l'évolution du paramètre de Hall, calculé à partir de la forme II de l'équation de Langmuir, en fonction de la concentration initiale sont présentés sur la Figure II.34.



**Figure II.34 :** Evolution du paramètre de Hall, calculé à partir de la forme II de l'équation de Langmuir, en fonction de la concentration initiale.

Les résultats présentés sur la Figure II.34 montrent que :

- les valeurs de  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1, traduisant une sorption favorable du Rhodamine B par les grains de citrouille.
- L'augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution de la valeur de  $R_L$ , ce qui indique que l'augmentation de la concentration initiale favorise le processus de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille.

### II.3.1.2. Equation de Freundlich[36]

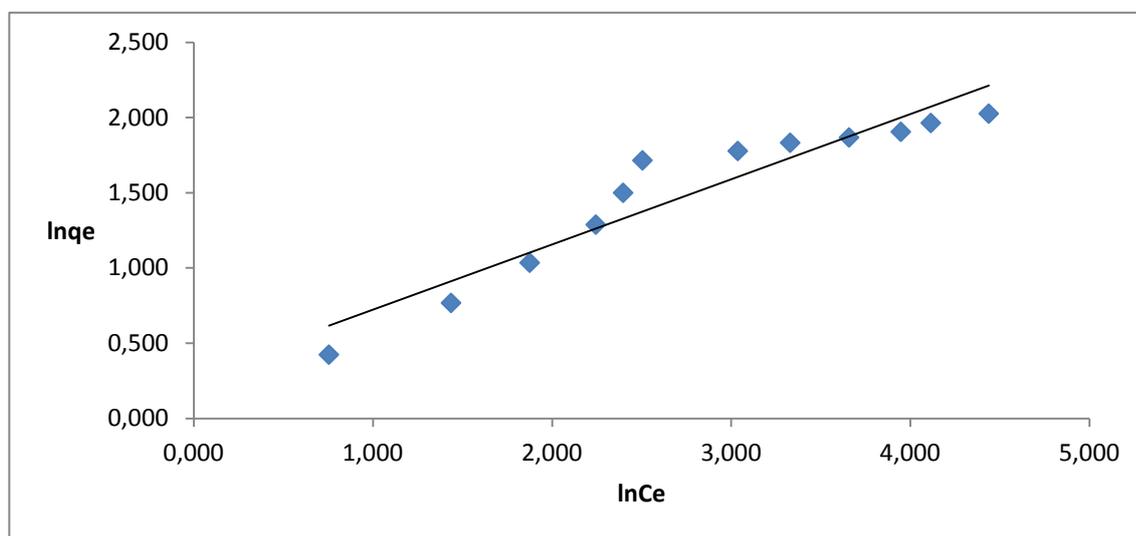
L'équation de Freundlich est donnée par la formule suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (\text{II-18})$$

$k_F$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich.

Ce modèle est valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car  $q_e$  croît sans limite si  $C_e$  croît. Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à la sorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées,

Si la variation de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  est linéaire, nous devons obtenir une droite de pente égale à  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln k_F$ . La modélisation d'isotherme de sorption du Rhodamine B par la relation de Freundlich est présentée sur la Figure II.34. Les paramètres du modèle ainsi que le coefficient de corrélation sont consignés dans le Tableau II.14.



**Figure II.35 :** Modélisation d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par l'équation de Freundlich.

**Tableau II.14 :** Paramètres du modèle de Freundlich

$K_F(\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$	$n$	$R^2$
1,737	3,45	0,898

D'après les résultats obtenus (Tableau II.14), nous remarquons que :-

- le coefficient de détermination obtenu par la forme II de l'équation de Langmuir est supérieur à celui déterminé par la relation de Freundlich.
- La valeur de n est supérieure à 1 (n = 3.45). Cela signifie que la sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille est favorable.

### II.3.1.3. Equation de Temkin[41]

L'équation de Temkin est présentée sous la forme suivante :

$$\theta = \frac{qe}{qm} = \frac{RT}{bt} \ln(a_t C_e) \quad (\text{II-19})$$

La linéarisation de l'équation (II-19) est donnée sous la forme suivante :

$$\theta = \frac{qe}{qm} = \frac{RT}{bt} \ln a_t + \frac{RT}{bt} \ln C_e \quad (\text{II-20})$$

Dans laquelle :

$q_e$  : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L),

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K),

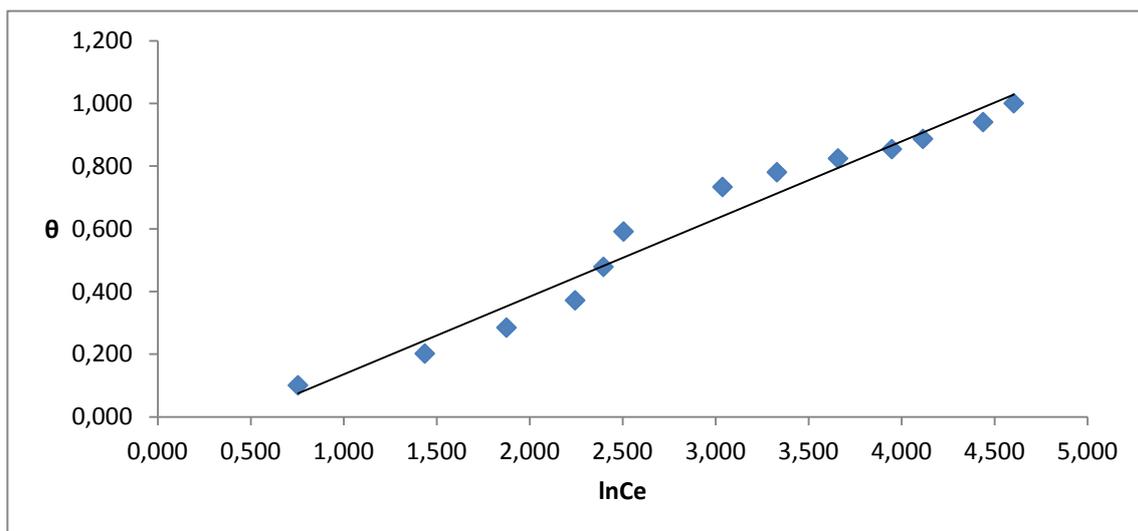
T : température (K),

$b_t$  : constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol),

$a_t$  : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg),

$\theta$  : taux de recouvrement de la surface ( $\theta = q_e/q_m$ ).

En portant  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $RT/b_t$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln a_t RT/b_t$ . Les résultats de la modélisation d'isotherme de sorption par l'équation de Temkin sont présentés sur la Figure II.36. Les paramètres de Temkin et le coefficient de détermination sont consignés dans le Tableau II.15.



**Figure II.36 :** Modélisation d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par l'équation de Temkin.

**Tableau II.15 : Paramètres du modèle de Temkin.**

bt(KJ/mol)	at(L/mg)	R <sup>2</sup>
564	0,974	0,966

D'après les résultats regroupés dans le Tableau II.15, nous observons que :

- Le coefficient de détermination obtenu est important ce qui confirme que l'isotherme de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille est réalisée avec succès par l'isotherme de Temkin.
- La constante liée à l'énergie de sorption (bt) est positive, ce qui indique que le processus de la sorption est exothermique.

#### II.3.1.4. Equation de Dubinin et Radushkevich[41]

L'isotherme de Dubinin et Radushkevich est un modèle empirique. Elle est généralement employée pour désigner le mécanisme d'adsorption avec une distribution Gaussien de l'énergie sur une surface hétérogène.

$$q_e = q_s \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{II-21})$$

où :

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{II-22})$$

L'énergie libre moyenne est donnée par la relation :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{II-23})$$

$q_e$  : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

$q_s$  : capacité maximale de sorption (mg/g),

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K),

T : température (K),

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L),

E : énergie libre moyenne (J/mol),

$\varepsilon$  : (J /mol),

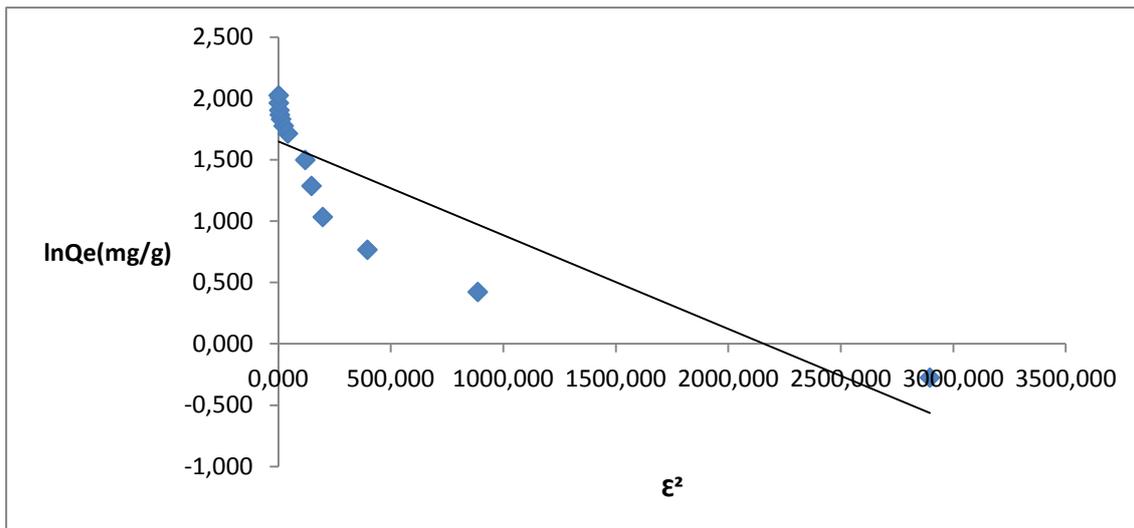
$\beta$  : (mol<sup>2</sup>/J<sup>2</sup>).

La linéarisation de la relation de Dubinin et Radushkevich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln q_s - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II-24})$$

En portant  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$ , on obtient une droite de pente  $-\beta$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln q_s$ .

Le résultat de la modélisation d'isotherme de sorption par l'équation de Dubinin et Radushkevich est présenté sur la Figure II.37. Les paramètres de Dubinin et Radushkevich et le coefficient de détermination sont consignés dans le Tableau II.16.



**Figure II.37 :** Modélisation d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par l'équation de Dubinin et Radushkevich.

**Tableau II.16 :** Paramètres du modèle de Dubinin et Radushkevich.

$\beta(\text{mol}^2/\text{J}^2)$	$q_s(\text{mg/g})$	$R^2$	$E(\text{J/mol})$
0,0008	5,203	0,786	25

D'après les résultats regroupés dans le Tableau II.16, on remarque que la valeur de coefficient de détermination est mauvaise et, par conséquent, le modèle de Dubinin et Radushkevich ne peut pas décrire l'isotherme de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille.

### II.3.1.5. Equation d'Elovich[41]

L'équation définissant le modèle d'Elovich diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption. Elle est basée sur un principe cinétique supposant que le nombre de sites d'adsorption augmente de façon exponentielle avec la sorption, ce qui implique une adsorption en multicouche. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{II-25})$$

avec :

$q_e$  : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L),

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption d'Elovich (mg/g),

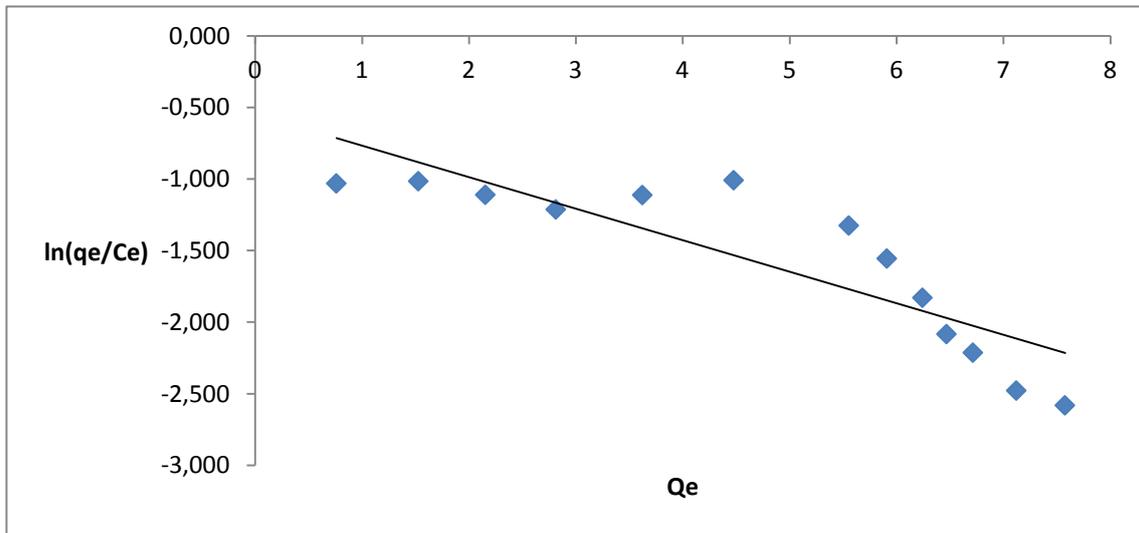
$K_E$  : constante d'équilibre de l'isotherme d'Elovich (L/mg).

La relation d'Elovich peut être linéarisée comme suit :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{II-26})$$

La capacité maximale d'adsorption d'Elovich ainsi que la constante d'équilibre peuvent être calculés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine en traçant  $\ln (q_e/C_e)$  en fonction de  $q_e$ .

Le résultat de la modélisation d'isotherme de sorption par l'équation d'Elovich est présenté sur la Figure II.38. Les paramètres d'Elovich et le coefficient de détermination sont consignés dans le Tableau II.17



**Figure II.38 :** Modélisation d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par l'équation d'Elovich.

**Tableau II.17 :** Paramètres du modèle d'Elovich.

qm (mg/g)	KE (L/mg)	R <sup>2</sup>
4,537	0,887	0,742

D'après les résultats regroupés dans le Tableau II.17, on remarque que la valeur de coefficient de détermination est mauvaise, par conséquent le modèle d'Elovich ne peut pas décrire l'isotherme de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille.

### II.3.1.6. Equation de Kiselev[41]

L'équation de Kiselev connue sous le nom de l'isotherme d'adsorption dans la couche monomoléculaire localisée la forme linéaire de l'isotherme de Kiselev est donnée par :

$$\frac{1}{C_e(1-\theta)} = \frac{k_1}{\theta} + k_1 k_n \quad (\text{II-27})$$

avec :

$\theta$  : taux de recouvrement de la surface ( $\theta=q_e/q_m$ ),

$q_e$  : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

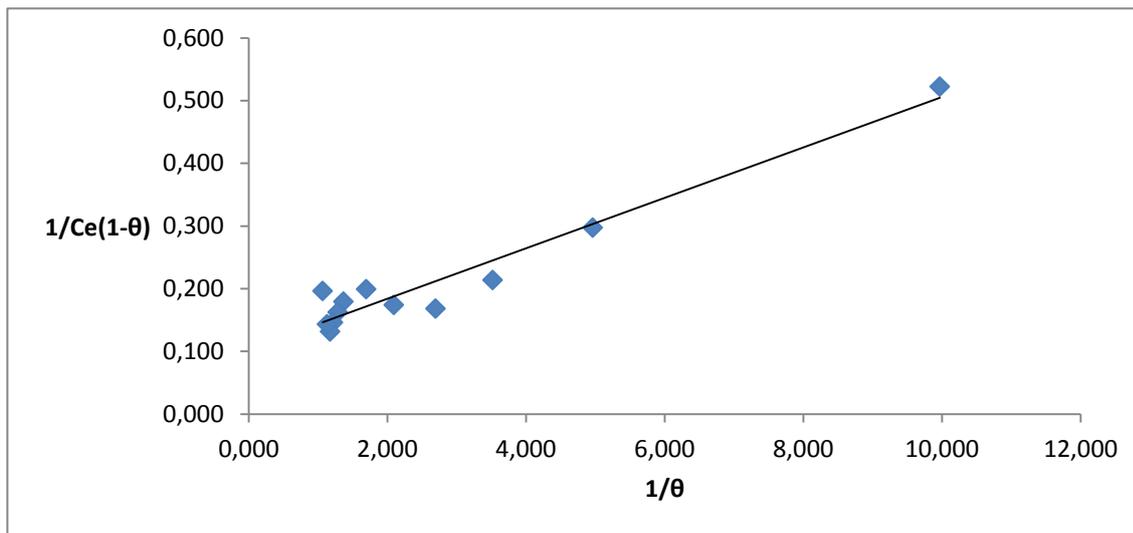
$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L),

$k_n$  : constante de formation de complexe entre les molécules adsorbées,

$k_1$  : constante d'équilibre de l'isotherme de Kiselev (L/mg).

En portant  $\frac{1}{C_e(1-\theta)}$  en fonction de  $\frac{1}{\theta}$ , on obtient une droite de pente  $K_1$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $k_1 k_n$ .

Le résultat de la modélisation d'isotherme de sorption par l'équation de Kiselev est présenté sur la Figure II.39. Les paramètres de Kiselev et le coefficient de détermination sont consignés dans le Tableau II.18, Il est important de noter que l'isotherme de Kiselev est applicable pour des valeurs de  $\theta \geq 0,057$ .



**Figure II.39 :** Modélisation d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par l'équation de Kiselev.

**Tableau II.18 :** Paramètres du modèle de Kiselev.

k1 (L/mg)	kn	R <sup>2</sup>
0,040	2,580	0,940

Les résultats présentés dans le Tableau II.18 montrent que :

- Les données de sorption peuvent être décrites convenablement par le modèle de Kiselev du fait que le coefficient de détermination est acceptable.
- La constante de formation de complexe entre les molécules adsorbées ( $k_n$ ) est une constante d'équilibre (une constante d'association) et elle devrait être toujours positive. C'est le cas de notre étude qui indique qu'il y a une formation de complexe entre les molécules sorbées.

### II.3.1.7. Equation d'Harkins–Jura[41]

L'isotherme d'Harkins–Jura peut être exprimée sous la forme suivante :

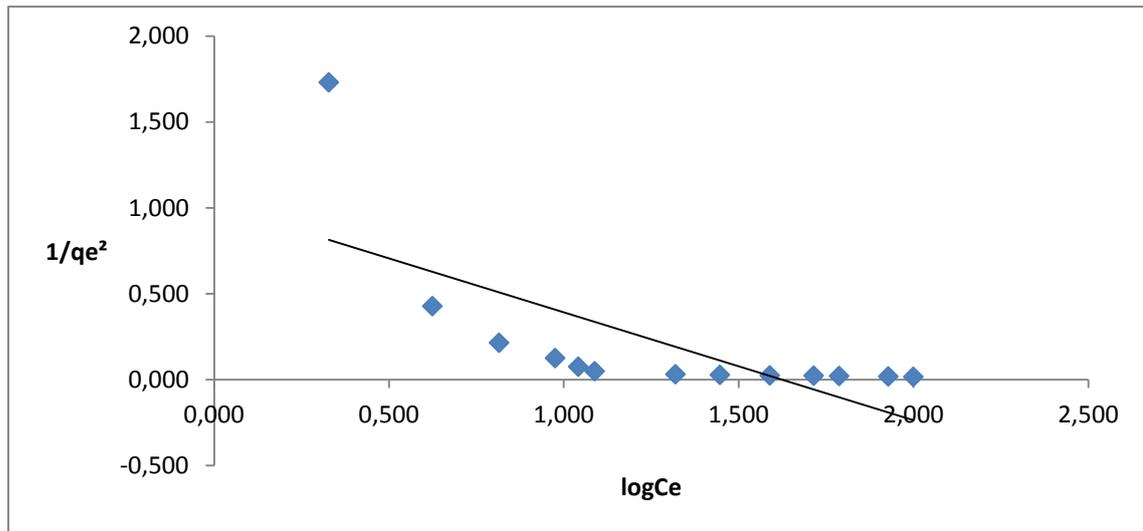
$$\frac{1}{qe^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \text{Log } Ce \quad (\text{II-28})$$

$A$  et  $B$  sont les constantes du modèle.

L'isotherme d'Harkins-Jura est une équation décrivant la sorption en multicouche et peut être expliquée par une hétérogénéité dans distribution des pores.

Les constantes  $A$  et  $B$  peuvent être déterminés en traçant  $1/qe^2$  en fonction de  $\log C_e$ .

Le résultat de la modélisation d'isotherme de sorption par l'équation d'Harkins- Jura est présenté sur la Figure II.40 et les paramètres du modèle ainsi que le coefficient de détermination sont consignés dans le Tableau II.19.



**Figure II.40 :** Modélisation d'isotherme de sorption de la Rhodamine B par l'équation d'Harkins-Jura.

**Tableau II.19 :** Paramètres du modèle d'Harkins-Jura.

A(mg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	B	R <sup>2</sup>
1,593	1,624	0,482

D'après les résultats regroupés dans le Tableau II-17, on remarque que :

- La valeur de coefficient de détermination obtenue en utilisant l'équation d'Harkins-Jura est très insuffisante.
- L'isotherme de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille ne peut pas être décrite par le modèle d'Harkins-Jura.

## II.4. Etude dynamique

La détermination ou l'estimation de ces paramètres ainsi que le contrôle de la validité d'un modèle d'adsorption nécessitent des expériences en réacteur dynamique. Nous avons cherché à tester la validité des différents effets proposés, telles que la concentration initial de sorbat et la hauteur de lit dans l'utilisation de mini colonnes dans l'étude de l'adsorption en dynamique constitue une méthode analytique relativement rapide, simple et reproductible. Le procédé a été employé par ROSENE et MÂNES (1976).

Ainsi, nous avons installé une mini-colonne (d = 1 cm et hauteur 60 cm) en verre disposée dans la position verticale. La colonne est alimentée en continu avec la solution de Rhodamine B de différente concentration initiale.

### II.4.1. Dispositif expérimental

L'étude dynamique de sorption du Rhodamine B par les graines de citrouille est réalisée dans un réacteur dynamique présenté sur la Figure II.41.

Le dispositif expérimental est constitué de :

- Un ballon pour l'alimentation 500 mL de capacité,
- Une burette 60 cm d'hauteur et 1cm de diamètre (lit fixe de grains de citrouille).
- Un bécher pour récupérer la solution a analysée.

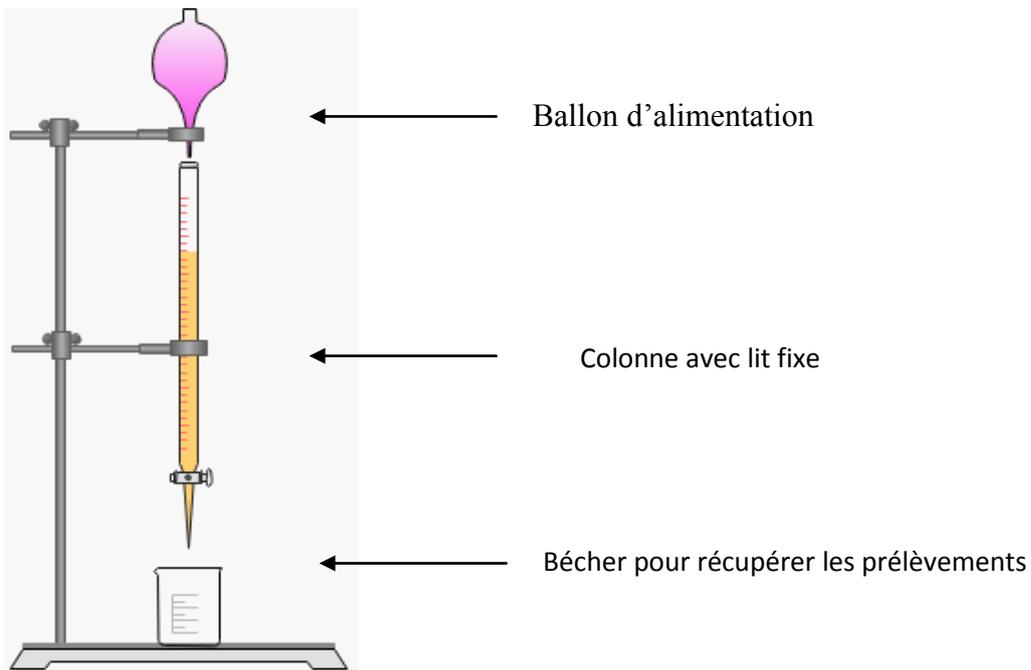


Figure II.41 : Dispositif expérimental de l'adsorption de Rhodamine B sur grains de citrouille en dynamique.

### II.4.2. Courbes de percée

Les courbes de percée sont réalisées pour des hauteurs de lit de grain de citrouille. A la sortie de chaque colonne, on effectue des prélèvements en fonction du temps pour déterminer la concentration finale. On arrête l'expérience quand les concentrations des échantillons sont à l'équilibre.

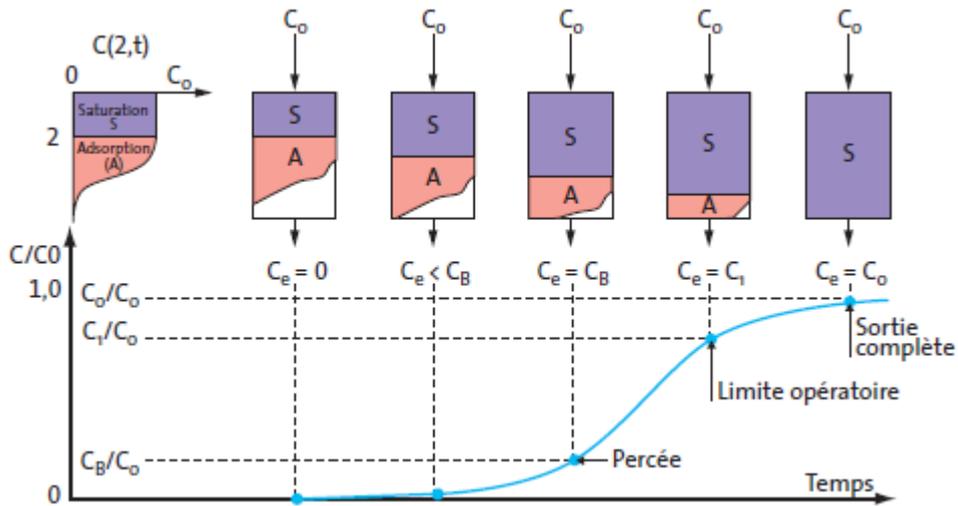
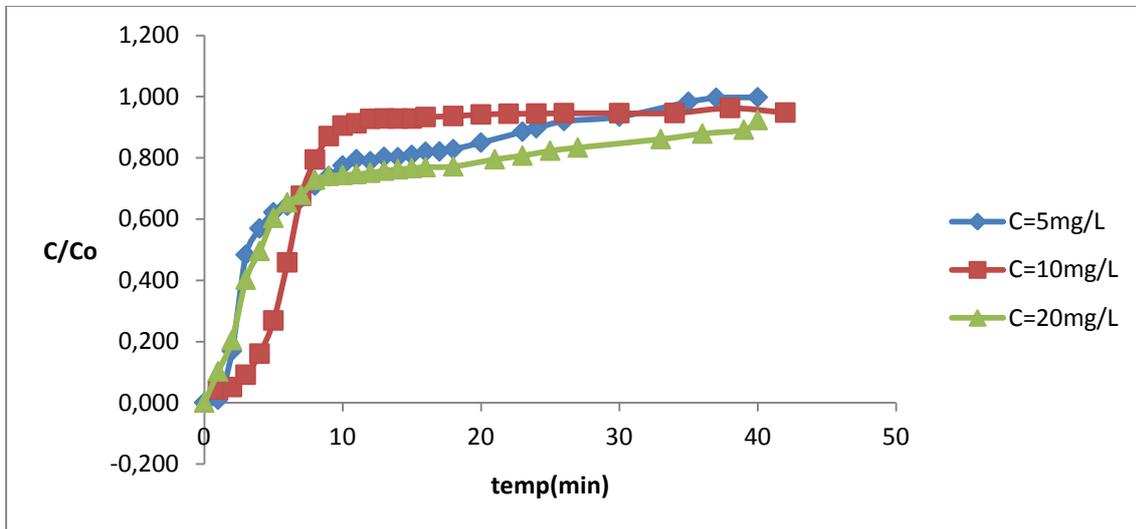


Figure II.42 : exemple de courbe de percée.

### II.4.2.1. effet de concentration

La courbe de percée indique l'évolution de la concentration du soluté à la sortie de la colonne par rapport à la concentration initiale en fonction du temps obtenu. La Figure II.43. présente la sorption dynamique de Rhodamine B par les grains de citrouille pour différentes concentrations initiales variant de 5 à 20 mg/L avec un débit de 100 mL pendant 7 min et une hauteur de lit de 7cm.



**Figure II.43 :** courbe de percée pour la sorption de RhB par les grains de citrouille à différentes concentration.

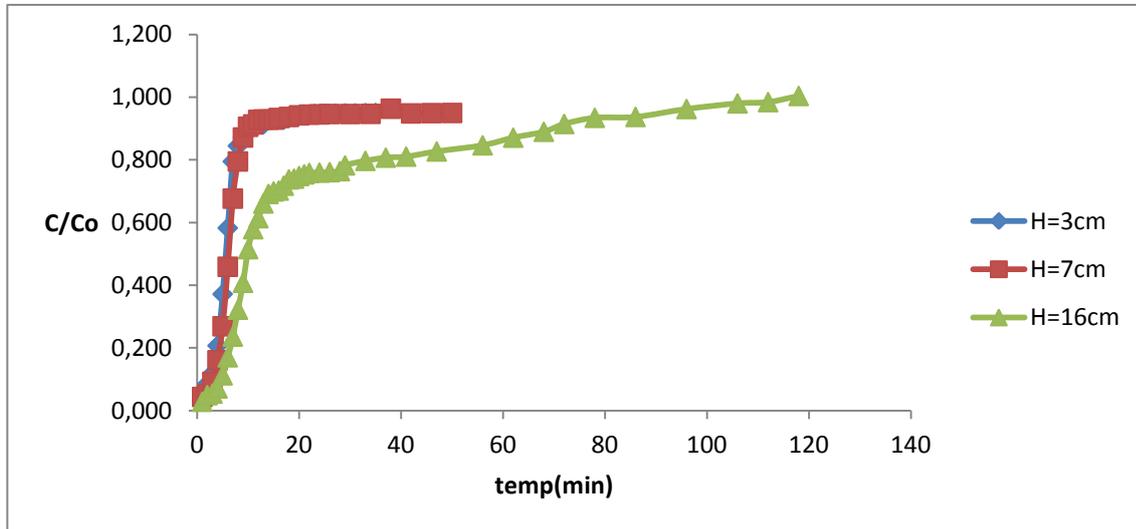
L'allure des courbes de percée se présente comme suit :

- La première partie est de la concentration nulle jusqu'à la percée, caractérise la rétention où l'efficacité est maximale.
- La deuxième partie est de la percée jusqu'à la limite opératoire qui caractérise l'instant où le soluté commence à apparaître dans les effluents, c'est la fuite du soluté dans la phase aqueuse; dans cet intervalle la concentration du soluté est mesurable mais elle est inférieure à  $C_0$ .
- La troisième partie de la courbe est caractérisée par la saturation du lit adsorbant.

L'influence de la concentration sur la sorption dynamique de la Rhodamine B par les grains de citrouille est présentée sur la Figure II.42. D'après cette Figure, on remarque que la durée de fuite est importante pour les concentrations élevées et que l'élimination de colorant est plus rapide à faible concentration que l'on peut définir par l'augmentation de la force motrice avec l'augmentation de concentration.

### II.4.2.1. Effet de la hauteur de lit

La courbe de percée qu'elle indique l'évolution de la concentration du soluté à la sortie de la colonne sur la concentration initial en fonction du temps. obtenue pour la sorption dynamique de Rhodamine B par les grains de citrouille pour différentes hauteur de lit de 3 à 16 cm a un débit de 100 ml dans 8 min et une concentration de 10mg/L est présentée sur la Figure II.44.



**Figure II.44 :** courbe de percée pour la sorption de RhB par les grains de citrouille à différentes hauteurs.

D'après les résultats obtenus dans Figure II.44, nous remarquons que :

- L'augmentation de la hauteur de lit de 3 à 16 cm entraîne une augmentation de temps de saturation et le temps de rétention augmente lui aussi, On explique cette élévation par l'augmentation de trajet de passage de solution dans le lit.

## Conclusion

Les principales caractéristiques des grains de citrouille employées dans cette étude ont été déterminées. Les grains de citrouille misent en contact avec l'eau relarguent une petite quantité d'ions. Cette quantité d'ions contribuant à l'augmentation de la conductivité électrique est relarguée durant 40 minutes. Les valeurs déterminées pour les teneurs en fonctions de surface acides indiquent que les groupes carboxyliques et les groupes phénols sont prédominants. Le total des fonctions de surface des grains de citrouille est de 0.0685 meq/g. Le point de charge zéro  $PH_{PZC}$  du sorbant est égale à 6.6.

L'étude de la modélisation des cinétiques de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille permet de dégager plusieurs résultats quant aux mécanismes susceptibles de régir la cinétique de sorption du colorant testé par les grains de citrouille peut être modélisée par le modèle de Weber et Morris et l'équation de Boyd. Cette étude a permis de caractériser les deux étapes limitantes des cinétiques de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille en réacteur batch : la diffusion intraparticulaire et la diffusion extraparticulaire qui est contrôle la cinétique de sorption.

La comparaison des capacités de sorption théoriques obtenues par les transformées linéaires des modèles de Lagergren et de Blanchard avec celles des données expérimentales révèle que le modèle de Blanchard donne un meilleur ajustement des résultats expérimentaux. Ainsi, la cinétique de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille est de pseudo-second ordre.

Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du soluté, la masse du sorbant, la température du milieu, le pH de la solution et la force ionique et les matrices ont été examinés. L'enlèvement du Rhodamine B augmente avec l'augmentation de la dose de sorbant. L'augmentation de la concentration du colorant de 10 à 80 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 0.5990 à 3.8119 mg/g et une diminution du pourcentage d'élimination de 64 à 51 % respectivement. L'augmentation de la masse des grains de citrouille entraîne une diminution de la capacité de sorption par unité de masse de sorbant et une diminution de la concentration du colorant en solution, c'est-à-dire une meilleure élimination du polluant. Lorsque la masse du sorbant passe de 0,4 à 3 g, la capacité de sorption diminue de 1.0913 à 0.3650 mg/g respectivement, mais le pourcentage d'élimination augmente de 29 à 73% respectivement.

L'effet de la température du milieu sur les cinétiques de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille montre que l'élévation de la température de la solution entraîne une amélioration de la diffusion qui est un phénomène endothermique.

la salinité du milieu n'a pas d'effet notable sur la quantité sorbée ainsi que sur la capacité de sorption à l'équilibre quelle que soit le sel utilisé. Par conséquent, le biosorbant utilisé (grain de citrouille) présente un excellent avantage du fait que sa capacité de sorption n'est pas très influencée par la présence de sel dans l'eau.

L'effet de pH sur la sorption de Rhodamine B montrent qu'à pH= 2, la sorption est presque proche à celle du pH de solution du fait de la compétition entre les ions H<sup>+</sup> avec les molécules de Rhodamine B pour occuper les sites de sorption. Pour des pH de 4 à 8, la quantité de Rhodamine B sorbée reste presque constante. Dans cet intervalle de pH, la Rhodamine B se trouve sous la forme zwitterionique (pH > pKa avec pKa = 3,7). Qui peut entraîner l'agrégation des molécules de Rhodamine B pour former une forme moléculaire plus grande (dimère). Le dimère formé devient incapable d'entrer dans les pores du sorbant. Pour des pH ≥ 10, la quantité sorbée diminue. Dans cet intervalle de pH, semble que c'est la répulsion entre la surface du sorbant chargée négativement et la fonction acide carboxylique déprotonée de la Rhodamine B qui engendre une diminution de la sorption.

L'effet des matrices aussi n'a pas d'effet notable sur la quantité sorbée ainsi que sur la capacité de sorption à l'équilibre. La quantité sorbée dans l'eau distillé augmente par rapport aux autres matrices à cause du manque de sel (une eau pure), on explique la léger diminution de quantité sorbée par le biosorbant à l'équilibre de 0.5990 à 0.5237 mg/g et le pourcentage d'élimination passe de 64 à 56% respectivement par la compétition entre les cations présentes dans les matrices utilisés et le Rhodamine B qui occupe les sites d'adsorption.

La détermination d'isotherme de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille, réalisée en réacteur fermé, permet d'établir un certains nombres de constatations. L'isotherme montre une allure du type L (dite de Langmuir). La forme L d'isotherme de sorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption. L'ajustement des résultats expérimentaux d'isotherme de sorption de la Rhodamine B obtenue par la forme linéaire II du modèle de Langmuir est plus adéquat que les autres formes linéaires de l'équation de Langmuir. Les valeurs du paramètre n du modèle de Freundlich est supérieure à 1 (n = 3,45) ce qui indique que la sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille est favorable. Le coefficient de détermination obtenu en appliquant l'équation de Freundlich est inférieure à ce déterminé en utilisant la forme II de l'isotherme de Langmuir. Par conséquent, le modèle de Langmuir (forme II) donne un meilleur ajustement des données expérimentales par rapport à l'équation de Freundlich.

Les valeurs du paramètre adimensionnel de Hall sont comprises entre 0 et 1, ce qui prouve que l'isotherme de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille est favorable. L'augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution des valeurs du paramètre de Hall. Ceci montre que l'augmentation de la concentration initiale du colorant favorise le processus de sorption.

L'application des modèles de Temkin, Dubinin-Radushkevich, Elovich, Kiselev, Harkins-Jura, montre que les trois isothermes de Dubinin-Radushkevich, Harkins-Jura et Elovich ne peuvent pas décrire les données expérimentales de la sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille du fait des mauvais coefficients de détermination obtenus. L'équation de Temkin conduit à la détermination de la variation de l'énergie de sorption. Ce modèle s'adapte de manière satisfaisante avec les données expérimentales. Les données de sorption sont convenablement décrites par le modèle de Kiselev La constante de formation de complexe entre les molécules adsorbées ( $k_n$ ) est positive et elle indique qu'il y a une formation de complexe entre les molécules sorbées.

La détermination des courbes de percée de sorption de Rhodamine B par les grains de citrouille réalisé en réacteur dynamique et Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du soluté, la hauteur de lit fixe a été examinés et discutés. Pour l'effet de la concentration la durée de fuite est importante pour les concentrations élevées et que l'élimination de colorant est plus rapide à faible concentration que l'on peut définir par l'augmentation de la force motrice avec l'augmentation de concentration.

L'effet d'hauteur de lit fixe a une influence sur la sorption de Rhodamine B par les grains de citrouille. L'augmentation d'hauteur de lit de 3 à 16 cm entraîne une augmentation de temps de saturation, le temps de rétention augmente lui, On explique cette l'élévation par l'augmentation de trajet de passage de solution dans le lit.

+-\*

## Conclusions

Les objectifs fondamentaux de ce travail étaient :

- D'étudier et de modéliser la sorption de la Rhodamine B à partir de solution aqueuses par les grains de citrouille en mode batch et dynamique afin de générer une base de données de sorption en termes de vitesse et de capacité de sorption.

Les principales caractéristiques des grains de citrouille employées dans cette étude ont été déterminées. Les grains de citrouille mis en contact avec l'eau relarguent une petite quantité d'ions. Cette quantité d'ions contribuant à l'augmentation de la conductivité électrique est relarguée durant 40 minutes. Les valeurs déterminées pour les teneurs en fonctions de surface acides indiquent que les groupes carboxyliques et les groupes phénols sont prédominants. Le total des fonctions de surface des grains de citrouille est de 0.0685 meq/g. Le point de charge zéro  $PH_{PZC}$  du sorbant est égale à 6.6.

L'étude de la modélisation des cinétiques de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille permet de dégager plusieurs résultats quant aux mécanismes susceptibles de régir la cinétique de sorption du colorant testé par les grains de citrouille. Laquelle peut être modélisée par le modèle de Weber et Morris et l'équation de Boyd. Cette étude a permis de caractériser les deux étapes limitantes des cinétiques de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille en réacteur batch : la diffusion intraparticulaire et la diffusion extraparticulaire qui contrôle la cinétique de sorption.

La comparaison des capacités de sorption théoriques obtenues par les transformées linéaires des modèles de Lagergren et de Blanchard avec celles des données expérimentales révèle que le modèle de Blanchard donne un meilleur ajustement des résultats expérimentaux. Ainsi, la cinétique de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille est de pseudo-second ordre.

Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du soluté, la masse du sorbant, la température du milieu, le pH de la solution et la force ionique ainsi que les matrices ont été examinés. L'enlèvement du Rhodamine B augmente avec l'augmentation de la dose de sorbant. L'augmentation de la concentration du colorant de 10 à 80 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 0.5990 à 3.8119 mg/g et une diminution du pourcentage d'élimination de 64 à 51 % respectivement. L'augmentation de la masse des grains de citrouille entraîne une diminution de la capacité de sorption par unité de masse de sorbant et une diminution de la concentration du colorant en solution, c'est-à-dire une meilleure élimination du polluant. Lorsque la masse du sorbant passe de 0,4 à 3 g, la capacité de sorption diminue de 1.0913 à 0.3650 mg/g respectivement, cependant le pourcentage d'élimination augmente de 29 à 73% respectivement.

L'effet de la température du milieu sur les cinétiques de sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille montre que l'élévation de la température de la solution entraîne une amélioration de la diffusion qui est un phénomène endothermique.

La salinité du milieu n'a pas d'effet notable sur la quantité sorbée ainsi que sur la capacité de sorption à l'équilibre quel que soit le sel utilisé. Par conséquent, le biosorbant utilisé (grain de citrouille) présente un excellent avantage du fait que sa capacité de sorption n'est pas très influencée par la présence de sel dans l'eau.

L'effet de pH sur la sorption de Rhodamine B montre qu'à pH= 2, la sorption est faible du fait de la compétition entre les ions  $H^+$  avec les molécules de Rhodamine B pour occuper les sites de sorption. Pour des pH de 4 à 8, la quantité de Rhodamine B sorbée reste presque constante. Dans cet intervalle de pH, la Rhodamine B se trouve sous la forme zwitterionique ( $pH > pK_a$  avec  $pK_a = 3,7$ ), qui peut entraîner l'agrégation des molécules de Rhodamine B pour former une forme moléculaire plus grande (dimère). Le dimère formé devient incapable d'entrer dans les pores du sorbant. Pour des  $pH \geq 10$ , la quantité sorbée diminue. Dans cet intervalle de pH, il apparaît que c'est la répulsion entre la surface du sorbant chargée négativement et la fonction acide carboxylique déprotonée de la Rhodamine B qui engendre une diminution de la sorption.

L'effet des matrices aussi n'a pas d'effet notable sur la quantité sorbée ainsi que sur la capacité de sorption à l'équilibre. La quantité sorbée dans l'eau distillé augmente par rapport aux autres matrices à cause du manque de sel (une eau pure), on explique la légère diminution de quantité sorbée par le biosorbant à l'équilibre de 0.5990 à 0.5237 mg/g et le pourcentage d'élimination de 64 à 56% respectivement par la compétition entre les cations présents dans les matrices utilisées et le Rhodamine B qui occupe les sites d'adsorption.

-

La détermination d'isotherme de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille, réalisée en réacteur fermé, permet d'établir un certains nombres de constatations. L'isotherme montre une allure du type L (dite de Langmuir). La forme L d'isotherme de sorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption. L'ajustement des résultats expérimentaux d'isotherme de sorption de la Rhodamine B obtenue mène à la forme linéaire II du modèle de Langmuir. En effet ce modèle semble plus adéquat que les autres formes linéaires de l'équation de Langmuir. Les valeurs du paramètre n du modèle de Freundlich sont supérieures à 1 ( $n = 3,45$ ) ce qui indique que la sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille est favorable. Le coefficient de détermination obtenu en appliquant l'équation de Freundlich est inférieur à celui déterminé en utilisant la forme II de l'isotherme de Langmuir. Par conséquent, le modèle de Langmuir (forme II) donne un meilleur ajustement des données expérimentales par rapport à l'équation de Freundlich.

Les valeurs du paramètre adimensionnel de Hall sont comprises entre 0 et 1, ce qui prouve que l'isotherme de sorption du Rhodamine B par les grains de citrouille est favorable. L'augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution des valeurs du paramètre de Hall. Ceci montre que l'augmentation de la concentration initiale du colorant favorise le processus de sorption.

L'application des modèles de Temkin, Dubinin-Radushkevich, Elovich, Kiselev Harkins-Jura, montre que les trois isothermes de Dubinin-Radushkevich, Harkins-Jura et Elovich ne peuvent pas décrire les données expérimentales de la sorption de la Rhodamine B par les grains de citrouille du fait des mauvais coefficients de détermination obtenus. L'équation de Temkin conduit à la détermination de la variation de l'énergie de sorption. Ce modèle s'adapte de manière satisfaisante avec les données

expérimentales. Les données de sorption sont convenablement décrites par le modèle de Kiselev. La constante de formation de complexe entre les molécules adsorbées ( $k_n$ ) est positive et indique qu'il y a une formation de complexe entre les molécules sorbées.

La détermination des courbes de percée de sorption de Rhodamine B par les grains de citrouille réalisée en réacteur dynamique et les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du soluté, la hauteur de lit fixe ont été examinés et discutés. Pour l'effet de la concentration la durée de fuite est importante pour les concentrations élevées et l'élimination du colorant est plus rapide à faible concentration. Ce constat peut être défini par l'augmentation de la force motrice avec l'augmentation de concentration.

L'effet d'hauteur de lit fixe a une influence sur la sorption de Rhodamine B par les grains de citrouille. L'augmentation d'hauteur de lit de 3 à 16 cm entraîne une augmentation de temps de saturation, le temps de rétention augmente quant à lui. On explique cette élévation par l'augmentation de trajet de passage de solution dans le lit.

Cette étude a généré en mode batch et dynamique un certain nombre de données de sorption de la Rhodamine B en phase aqueuse par les grains de citrouille. Plusieurs résultats ont été obtenus et certains mécanismes ont été expliqués, mais la complexité du sujet laisse le champ libre à une poursuite des travaux dans certains domaines :

- ✓ Approfondir les mécanismes de sorption et tenter de localiser les sites de sorption,
- ✓ Activer le biosorbant utilisé.
- ✓ Etudier la régénération des grains de citrouille.
- ✓ Tester le sorbant pour le traitement d'effluent réels de l'industrie textile.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Arnauld, Paul**, Cours de chimie organique. [éd.] Dunod. 15e édition. 1990.
- [2] **Universalis, Encyclopédie**, les colorants. 2003.
- [3] **Capon, M, Courilleu, v et Valette, M.** Chimie des couleurs et des odeurs.
- [4] **Recueil des normes françaises de textiles.** Code de solidité de teinture et impression. 4e édition. s.l. : afnor. 1985.
- [5] **Bauer, C, Jacques, P et Kalt, A,** Photochimie. Photobiology. 2001.
- [6] **DEPA (Danish Environmental Protection Agency)**, Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes. 2000.
- [7] **Stolte, M et Vieth, M,** Acta Endosc. 2, 2001.
- [8] **Kornbrust, D et Barfknecht, T**7. Environ. Mutagène. 1985.
- [9] **Lederer, Jean**, Encyclopédie de l'hygiène alimentaire. s.l: Nauwelaerts, 1986.
- [10] **MEROUANI Slimane.** " Dégradation sonochimique de Rhodamine B en solutions aqueuses : effet des ions hydrogénécarbonate et carbonate et matrices complexes " Thèse de doctorat, Université Badji mokhtar de annaba, 2010.
- [11] **Zawlotzki Guivacrch E.,** " 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.
- [12] **Barclay, S et Buckley, C.** Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. 1ère édition. s.l. : The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 2000.
- [13] **Kurbus, T, Slokar, Y.M et Le Marechal, A.M.** Dyes Pigments. 54e édition. 2002.
- [14] **ZEMOUCHE MERIEM.** " 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 doctorat, Université Badji mokhtar de annaba, (2010).

- [15] **TAZEROUTI, Nassima.** " Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. " Thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, (2012).
- [16] **CHAOUCH Noura.** " Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées." Thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar–Batna, 2014.
- [17] **Julien Reungoat.** " Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels ". Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Toulouse, Université de toulouse ,2007
- [18] **Matson, J.S et Mark, H.B.** Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution. New york : Marcel Dekker, 1971.
- [19] **DeLaat, J.** " Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation". Thèse de doctorat de 3ème cycle. Université de Poitiers. 1988.
- [20] **Matson, J. S, et al.** colloid Interface science. 1969.
- [21] **AZIRI, Sabrina.** " Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister en chimie de l'Environnement. Université de Tizi-Ouzou, 2012.
- [22] **L, Mohamed. Et al.** " Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline (Title)." J. Mater. Environ. Sci, 6, 2015.
- [23] **SEDIRA, Nora.** " Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université de Souk Ahras, 2013.
- [24] **BOUGDAH, Nabil.** " Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite." Thèse de Magister en Pollution chimique et environnement. Université 20 Août 1955, Skikda 2007.
- [25] **BOULKRAH, Hafida.** "Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. " Thèse De Magister en Pollution chimique et environnement. Université Du 20 Août 1955 Skikda, 2008.
- [26] **ERRAIS, Emna.**" Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques." Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, 2011.
- [27] **YAHIAOUI, Nouara.** " Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2012.

[28] **HILLEL, Maiza**, " Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain." Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 2009.

[29] **BOUCIF Assia Epouse Allam**. " Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur un charbon actif en poudre." Thèse de Magister en Génie de l'Environnement Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 2009.

[30] **Bellir, Karima**. " Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges ". Thèse magistère. Université mentouri-Constantine. 2002.

[31] **Slejko, E.L et Dekker, M**. Adsorption Technologie ; a step by step approach solutions to process evaluation and application. New York: M. Dekker, 1985.

[32] **Tace, El Mostfa**. " Etude cinétique de la dégradation des chloroethanes et de S. triazines en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ". Thèse de doctorat. Université de Poitiers. 1993.

[33] **Giles, C.H et Smith, D**. Colloid Interf. Sci. 1974.

[34] **BELMEHDI Nadjia**. "elimination du phosphore sous la forme des phosphates par adsorption sur la diatomite brute et diatomite modifié au fer-FHMD" Thèse de doctorat. Faculté des Sciences d'Oran. 2014.

[35] **Bellir, Karima**. " Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges ". Thèse magistère. Université mentouri-Constantine. 2002.

[36] **DeLaat, J**. " Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation ". Thèse de doctorat de 3ème cycle. Université de Poitiers. 1988.

[37] **Temkin M.J., Pyzhev V.**, Recent modifications to Langmuir Isotherms, Acta Physiochim. USSR 12, 1940.

[38] **Guesmia cherifa yasmine** . " Etude de la cinétique de l'adsorption du vert de malachite sur un adsorbant à base de grain de citrouille" Mémoire de master .Université Badji mokhtar de Annaba, 2017.

[39] **Hall K.R.; Eagleton L.C.; Acrivos A.; Vermeulen T**. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. Ind. Eng. Chem. Fundam 5, 1966.

[40] **BOUTEMEDJET Siham**. " Evaluation des écorces d'eucalyptus comme sorbant non conventionnel et à faible coût pour l'enlèvement du vert de malachite à partir de solutions aqueuses : Effet des irradiations ultrasonores de haute fréquence". Thèse de doctorat. Université Badji mokhtar de annaba, 2012.

[41] **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 de Annaba, 2013.

[42] **Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L.** " Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste ". Journal of Hazardous Materials, 2008.

[43] **Aharoni C., Ungarish M.**, Kinetics of activated chemisorptions, Part 2, Theoretical models, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1977.

[44] Asian journal of textile, modeling of fixed bed adsorption: application to the adsorption of an organic dye, A. Ghribi and M. Chlendi, disponible sur "<https://fr.scribd.com>"