

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences

Année 2012

Département de Chimie

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

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

Option :

Chimie-Physique

Par

BOUTEMEDJET Siham

DIRECTEUR DE THESE : **HAMDAOUI Oualid**

Professeur

Université BM - Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :

AOUF Nour-Eddine

Professeur

Université BM - Annaba

EXAMINATEURS :

KHERRAT Rochdi

Professeur

Université BM - Annaba

GUEMINI Miloud

Professeur

Université d'Oum El-Bouaghi

REZGUI Yacine

MCA

Université d'Oum El-Bouaghi

BENOUNIS Messaoud

MCA

C.U. de Khenchela

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

À mes très chers parents pour leurs conseils précieux

À la mémoire de mon beau père Mohamed El-Arbi

À mon mari Riad pour sa patience et pour m'avoir soutenu

tout au long de ce travail

À mes chers enfants Ziad et Romyssa

À ma sœur Manel

À ma sœur Assia et son mari Faouzi

À mon frère Yazid, ma belle sœur Nina et leurs enfants :

Malak et Djasser

À Nanna et tata Rafika

À mon amie Samia qui a été toujours à mes côtés

À tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

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 sous la direction du Professeur Oualid HAMDAOUI au Laboratoire de Génie de l'Environnement du Département de Génie des Procédés de l'Université de Annaba.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Professeur Oualid HAMDAOUI, pour les conseils et l'aide qu'il m'a apporté au cours de cette thèse sans les quels je n'aurai 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 années que j'ai passé au sein de son équipe Procédés de séparation et d'oxydation avancés.

J'exprime mes remerciements à Monsieur Nour-Eddine AOUF, Professeur à l'Université de Annaba, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury d'examen de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur Miloud GUEMINI, Professeur à l'Université d'Oum El-Bouaghi, pour m'avoir honoré par sa présence en acceptant d'être examinateur de ce travail.

Je remercie également Messieurs Rochdi KHERRAT, Professeur à l'Université de Annaba, Yacine REZGUI, MCA à l'Université d'Oum El Bouaghi et Messaoud BENOUNIS, MCA à l'Université de Khenchela, d'avoir accepter d'être membres de mon jury d'examen.

Je remercie Monsieur Fouad FERKOUS, Professeur à l'université de Annaba, pour son aide précieuse.

Je n'oublie pas dans mes remerciements mes collègues et mes amis : Salah, Chakib, Mehdi, Fethi, et tous ceux qui m'ont aidé directement ou indirectement à réaliser ce travail.

Résumé

Dans cette étude, les écorces d'eucalyptus, un déchet forestier, a été évalué pour son aptitude à l'enlèvement du vert de malachite, un colorant cationique, à partir de solution aqueuses.

Les principales caractéristiques des écorces d'eucalyptus employées dans cette étude ont été déterminées. L'observation de la surface du matériau par microscopie électronique à balayage révèle qu'elle est constituée de feuillets liés entre eux de façon désordonnée. Ces feuillets ont des formes très irrégulières. L'analyse EDS de la surface des écorces d'eucalyptus met en évidence la présence de groupements fonctionnels oxygénés. Les valeurs déterminées pour les teneurs en fonctions de surface acides indiquent que les fonctions carbonyles et quinones puis carboxylique forte sont prédominantes. Le total des fonctions acides est plus important que celui des fonctions basiques.

Les expérimentations de cinétique de sorption sont étudiées en mode batch. L'influence de la concentration initiale du colorant, le dosage du sorbant, la vitesse d'agitation, la force ionique et la température a été mise en évidence. Les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre et de diffusion intraparticulaire sont utilisés pour analyser les données cinétiques obtenues à différentes concentrations. Parmi les modèles cinétiques étudiés, l'équation de pseudo-deuxième ordre est la plus convenable pour la description de la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus. La vitesse de sorption du colorant est contrôlée par la diffusion externe, en début de sorption, tandis que la diffusion intraparticulaire gouverne le processus ultérieurement.

L'étude des isothermes de sorption a montré que La forme II du modèle de Langmuir décrit adéquatement la sorption du vert de malachite, et montre que la fixation du colorant s'effectue en monocouche pour les différentes températures étudiées. Les capacités maximales de sorption obtenues à l'aide de la forme II de l'équation de Langmuir dans le domaine de température allant de 20 à 50 °C sont comprises entre 71,64 et 84,41 mg/g respectivement.

La sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus est étudiée en présence des irradiations ultrasonores de haute fréquence (800 kHz). L'effet de la puissance acoustique, de la dose du sorbant, de la concentration initiale et de la température est mise en évidence dans le but de clarifier et d'expliquer l'influence des ultrasons sur les cinétiques de sorption afin d'atteindre une efficacité maximale de l'enlèvement du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus. Cette étude a montré que la combinaison sorption-ultrasons est une méthode très prometteuse et peut être une technique alternative aux méthodes classiques.

Mots-clés : Vert de malachite; Ecorces d'Eucalyptus; Sorption ; Cinétiques; Isothermes ; Modélisation ; Ultrasons.

ملخص

في هذه الدراسة، تم تقييم قدرة لحاء شجرة الكينا و الذي يعتبر بقايا غابية على إزالة ملون كاتيون من المحاليل المائية و المتمثل في المرمر الأخضر.

إن المميزات الأساسية للحاء الكينا المستعمل في هذه الدراسة قد حددت من خلال ملاحظة سطحه بالمجهر الإلكتروني. بينت النتائج بنية اللحاء حيث ثبت أنه مكون من صفائح مرتبطة ببعضها البعض بشكل عشوائي و هذه الأخيرة لها أشكال غير منتظمة. تحليل EDS لسطح لحاء شجرة الكينا يثبت وجود مجاميع وظيفية أكسجينية. أما القيم المحددة لنسب الوظائف فهي تدل على أن وظائف الكربونيل و الكينون ثم الكربوكسيل هي السائدة. كما أن مجموع الوظائف الحمضية أكبر من الوظائف القاعدية. لقد تمت دراسة و مناقشة تأثير العوامل التجريبية كالتركيز الأولي للمحلول، كمية المادة المازة، سرعة المزج، القوة الأيونية و درجة الحرارة على امتزاز المرمر الأخضر على لحاء شجرة الكينا. دراسة و نمذجة حركية امتزاز هذا الملون على لحاء شجرة الكينا يساعدنا على استخراج عدة نتائج حول الآليات القادرة على تفسير حركية و توازن الامتزاز. لهذا استخدمت نماذج شبه الدرجة الأولى و شبه الدرجة الثانية لمعاينة معطيات الحركية المتحصل عليها باستخدام عدة تراكيز أولية. و النتائج المتحصل عليها تبين أن حركية الامتزاز توافق نموذج شبه الدرجة الثانية. مرحلتى تحديد الحركية هما الانتشار باتجاه الغشاء الخارجي في بداية عملية الامتزاز بينما تخضع العملية إلى الانتشار داخل المادة المازة بعد ذلك.

بينت النتائج أن توازنات الامتزاز هي من نوع L حيث يصف نموذج Langmuir عملية امتزاز المرمر الأخضر بواسطة لحاء الكينا و ذلك بشكل طبقة أحادية في كل درجات الحرارة المستعملة. السعات القصوى للامتزاز التي تم الحصول عليها عند درجات الحرارة التي تتراوح بين 20 و 50°م تتغير من 71.64 إلى 84.41 مغ/غ على الترتيب.

لقد تمت دراسة امتزاز المرمر الأخضر من طرف لحاء شجرة الكينا في وجود الموجات فوق الصوتية (800 كيلوهرتز) و درس تأثير العوامل التجريبية مثل الطاقة الصوتية، كمية المادة المازة، التركيز الأولي للمحلول و درجة الحرارة على عملية الامتزاز، وذلك بهدف شرح و توضيح تأثير الموجات فوق الصوتية على حركية الامتزاز. لقد بينت الدراسة أن الموجات فوق الصوتية هي طريقة فعالة و واعدة في عملية الامتزاز و ذلك بهدف الوصول إلى فعالية قصوى لنزع المرمر الأخضر من المحاليل المائية في وقت قصير مقارنة بطرق الامتزاز الكلاسيكية.

الكلمات المفتاحية : المرمر الأخضر؛ لحاء شجرة الكينا؛ حركية الامتزاز؛ توازنات الامتزاز؛ الموجات فوق الصوتية.

Abstract

In this study, eucalyptus bark, a forest waste, was evaluated for its suitability for the removal of malachite green, a cationic dye, from aqueous solutions.

The main characteristics of eucalyptus bark used in this study were determined. Observation of the material surface by scanning electronic microscopy reveals that eucalyptus bark exhibits a caves-like, uneven and rough surface morphology. EDS analysis of the surface of eucalyptus bark shows the presence of oxygenated functional groups. Of the four types of acid sites, the carboxylic and quinonic sites were the dominant acidic oxygenated sites. The total acidic sites were much higher than the total basic sites.

The experiments of sorption kinetics were studied in batch mode. The influence of initial dye concentration, sorbent dosage, stirring speed, ionic strength and temperature on dye sorption has been demonstrated. Pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion models were used to analyze the kinetic data obtained at different concentrations. Among the kinetic models studied, the pseudo-second-order was the best applicable model to describe the sorption of MG by eucalyptus bark. The overall rate of dye uptake was found to be controlled by external mass transfer at the beginning of sorption, while intraparticle diffusion controlled the overall rate of sorption at a later stage.

The equilibrium sorption data of malachite green by eucalyptus bark were analyzed by Langmuir, Freundlich and Elovich isotherm models. The results indicate that the Langmuir equation provide good correlation of the experimental data. The maximum sorption capacity of eucalyptus bark was found to be 71.64 and 84.41 mg/g at 20 and 50 °C, respectively.

Sorption of malachite green by eucalyptus bark has been investigated in the presence of ultrasound at 800 kHz. The influence of acoustic power, sorbent dose, initial concentration and temperature has been demonstrated in order to clarify and explain the influence of ultrasonic irradiation on sorption kinetics. This study showed that the combination ultrasound-sorption is a very promising method and can be an alternative technique to conventional methods.

Key-words: Malachite green; Eucalyptus bark; Sorption kinetics; Sorption Isotherms; Ultrasound.

TABLE DES MATIÈRES

Liste des Figures	11
Liste des Tableaux	14
INTRODUCTION	16
Chapitre I	
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
INTRODUCTION	19
I.1. POLLUTION DES EAUX PAR LES COLORANTS	19
I.1.1. Généralités sur les colorants	20
I.1.1.1. Définition	20
I.1.1.2. Classification des colorants	21
I.1.1.3. Colorants basiques ou cationiques	22
I.1.1.3.1. Vert de malachite	23
I.1.1.3.2. Propriétés acido-basiques	24
I.1.1.3.3. Toxicité	24
I.2. PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES COLORANTS	25
I.2.1. Sorption	25
I.2.2. Adsorption et adsorbants	26
I.2.2.1. Adsorption	26
I.2.2.1.1. Physisorption	26
I.2.2.1.2. Chimisorption	26
I.2.2.2. Adsorbants	27
I.2.2.2.1. Caractères et propriétés d'un adsorbant	27
I.2.2.2.2. Critères de sélection des adsorbants	27
I.2.2.2.3. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants	28
I.2.2.2.4. Capacité d'adsorption	28
I.2.3. Cinétique d'adsorption	29
I.2.3.1. Mécanisme de transport	29
I.2.3.2. Modèles de la cinétique d'adsorption	31
I.2.3.3. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption	31
I.2.4. Isothermes d'adsorption	31
I.2.4.1. Modélisation du phénomène d'adsorption	32
I.2.5. Principaux facteurs influant sur l'adsorption	33
I.2.6. Applications de l'adsorption	34
I.3. LES ULTRASONS	35
I.3.1. Généralités	35
I.3.1.1. Définition	35
I.3.1.2. Génération des ondes ultrasonores	36

I.3.2. Principe des ultrasons	36
I.3.3. Cavitation ultrasonore	37
I.3.3.1. Définition	37
I.3.3.2. Dynamique d'une bulle de cavitation	38
I.3.3.2.1. Naissance	38
I.3.3.2.2. Croissance	38
I.3.3.2.3. Implosion	39
I.3.3.3. Effets microscopiques induits par la cavitation	39
I.3.3.3.1. Conditions de températures et de pression	39
I.3.3.3.2. Ondes de chocs et jets de liquide	39
I.3.3.4. Effet physique des ultrasons	40
I.3.3.4.1. Effets thermiques	40
I.3.3.4.2. Courants acoustiques	40
I.3.3.4.3. Courants de microagitation (microstreaming)	40
I.3.4. Action physique des ultrasons	41
I.3.5. Paramètres influençant la cavitation	42
I.3.5.1. Puissance	42
I.3.5.2. Fréquence	42
I.3.5.3. Température	42
I.3.5.4. Pression	42
I.3.6. Méthodes de caractérisation de l'activité ultrasonore	42
I.3.6.1. Méthodes qualitatives	43
I.3.6.2. Méthodes quantitatives	43
CONCLUSION	43
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44

Chapitre II

CARACTÉRISATION DES ECORCES D'EUCALYPTUS

INTRODUCTION	49
II.1. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE	49
II.1.1. Morphologie (Microscopie Electronique à Balayage M.E.B)	49
II.2. CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE	52
II.2.1. Structure générale	52
II.2.1.1. Densité apparente	52
II.2.2. Structure chimique	52
II.2.2.1. Analyse EDS	52
II.2.2.2. Relargage d'ions par les écorces d'eucalyptus	53
II.2.2.2.1. pH métrie	54
II.2.2.2.2. Conductimétrie	54

II.2.2.2.3. Détermination du point de charge zéro	55
II.2.2.3. Détermination des fonctions de surface	55
CONCLUSION	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	59

Chapitre III

SORPTION DU VERT DE MALACHITE PAR LES ECORCES D'EUCALYPTUS

INTRODUCTION	61
III.1. MATÉRIEL ET MÉTHODES	61
III.1.1. Sorbant	61
III.1.2. Sorbat	62
III.1.3. Dispositif expérimental	62
III.1.4. Procédures de sorption	63
III.1.4.1. Cinétique de sorption	63
III.1.4.2. Equilibres isothermes de sorption	63
III.1.4.3. Méthodes analytiques	63
III.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION	64
III.2.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale	64
III.2.2. Effet de la masse du sorbant	65
III.2.3. Effet de la température	66
III.2.4. Effet de la vitesse d'agitation	67
III.2.5. Effet de la force ionique	68
III.3. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE SORPTION	69
III.3.1. Modèle de Lagergren	69
III.3.2. Modèle de Blanchard	71
III.3.3. Détermination des étapes limitantes	72
III.3.3.1. Modèle de Weber et Morris	72
III.4. ETUDE ET MODELISATION DES ISOTHERMES DE SORPTION	74
III.4.1. Modélisation des équilibres isothermes de sorption	75
III.4.1.1. Equation de Langmuir	75
III.4.1.2. Equation de Freundlich	78
III.4.1.3. Equation d'Elovich	79
III.4.2. Paramètres thermodynamiques	81
CONCLUSION	83
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	85

Chapitre IV

SONO-SORPTION DU VERT DE MALACHITE PAR LES ECORCES D'EUCALYPTUS	
INTRODUCTION	87
IV.1. MATÉRIEL ET MÉTHODES	87
IV.1.1. Sorbant	87
IV.1.2. Sorbat	88
IV.1.3. Dispositif expérimental	88
IV.1.4. Procédure de sorption	89
IV.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION	89
IV.2.1. Détermination de l'énergie acoustique par la méthode calorimétrique	89
IV.2.2. Dégradation du vert de malachite par ultrasons	92
VI.2.2.1. Effet de la puissance acoustique	92
VI.2.2.2. Effet de la concentration initiale du colorant	94
IV.2.3. Cinétique de sono-sorption	96
IV.2.3.1. Effet de la dose du sorbant	96
IV.2.3.2. Effet de la puissance	100
IV.2.3.3. Effet de la concentration initiale	102
IV.2.3.4. Effet de la température	103
CONCLUSION	106
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	108
CONCLUSION GENERALE	112

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I-1: Structure du vert de malachite (sel d'oxalate)	23
Figure I-2: Couleur du vert de malachite en fonction du pH	24
Figure 1-3 : Structure d'un bon adsorbant	30
Figure I.4 : Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité	30
Figure I.5 : les isothermes d'adsorption en phase liquide	32
Figure I.6: Domaine ultrasonore et ses applications	35
Figure I.7: Représentation schématique du cycle de vie d'une bulle de cavitation	37
Figure I-8: Évolution du diamètre d'une bulle transitoire au cours d'un cycle ultrasonore (eau, 25 kHz)	39
Figure I-9: Distribution des vecteurs vitesse dans l'eau au sein d'un réacteur ultrasonore discontinu à 500 kHz et 60 W	40
Figure I-10 : Les quatre principaux modes de microagitation autour d'une bulle	41

Chapitre II

Figure II-1 : Aspect général de la surface d'une particule d'écorce d'eucalyptus (X 500)	50
Figure II-2 : Morphologie de la surface de l'écorce d'eucalyptus (X 1.000)	50
Figure II-3 : Morphologie de la surface de l'écorce d'eucalyptus (X 5.000)	51
Figure II-4 : Morphologie de la surface de l'écorce d'eucalyptus (X 5.000)	51
Figure II-5 : Morphologie de la surface de l'écorce d'eucalyptus (X 10.000)	52
Figure II-6 : Analyse EDS de la surface des écorces d'eucalyptus	53
Figure II-7 : Évolution du pH d'une suspension d'écorces d'eucalyptus dans l'eau distillée	54
Figure II-8 : Evolution de la conductivité d'une suspension d'écorces d'eucalyptus dans l'eau distillée.	55
Figure II-9 : Représentation des groupements fonctionnels acides	56
Figure II-10 : Représentation des fonctions superficielles de surface à caractère basique	57

Chapitre III

Figure III-1 : Structure macroscopique des écorces d'eucalyptus	62
Figure III-2 : Réacteur fermé, agité et thermostaté	62
Figure III-3 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale du vert de malachite sur la sorption par les écorces d'eucalyptus	64
Figure III-4 : Evolution du pourcentage éliminé et de la quantité sorbée à l'équilibre en fonction de la masse du sorbant	66
Figure III-5 : Evolution du pourcentage éliminé et de la quantité sorbée à l'équilibre en fonction de la température	67
Figure III-6 : Evolution de la quantité sorbée en fonction de la vitesse d'agitation	68
Figure III-7 : Evolution de la quantité sorbée en fonction de la force ionique	69
Figure III-8 : Résultats expérimentaux simulés par l'équation de Lagergren	70
Figure III-9 : Résultats expérimentaux simulés par l'équation de Blanchard	72
Figure III-10 : Résultats expérimentaux simulés par l'équation de Weber et Morris	73
Figure III-11 : Isothermes de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus à différentes températures.	75
Figure III-12 : Modélisation des isothermes de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus par l'équation de Langmuir (forme II)	76
Figure III-13 : Evolution du paramètre de Hall en fonction de la température	78
Figure III-14 : Modélisation des isothermes de sorption du vert de malachite par l'équation de Freundlich	79
Figure III-15 : Modélisation des isothermes de sorption du vert de malachite par l'équation d'Elovich.	80
Figure III-16 : Variation de l'énergie libre en fonction de la température	82

Chapitre IV

Figure IV-1 : Dispositif expérimental	88
Figure IV-2 : Evolution de la température du milieu en fonction du temps de sonification en l'absence et en présence des écorces d'eucalyptus pour une puissance électrique minimale (0,5 W)	90
Figure IV-3 : Evolution de la température du milieu en fonction du temps de sonification en l'absence et en présence des écorces d'eucalyptus pour une puissance électrique de 2 W	91

Figure IV-4 : Evolution de la température du milieu en fonction du temps de sonification en l'absence et en présence des écorces d'eucalyptus pour une puissance électrique de 5 W	91
Figure IV-5 : Evolution de la température du milieu en fonction du temps de sonification en l'absence et en présence des écorces d'eucalyptus pour une puissance électrique de 10 W	92
Figure IV-6 : Dégradation du vert de malachite à 50 mg/L pour différentes puissances acoustiques	93
Figure IV-7 : Dégradation du vert de malachite à une puissance acoustique maximale pour différentes concentrations.	94
Figure IV-8 : Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour différentes doses de sorbant	95
Figure IV-9 : Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour différentes doses de sorbant	97
Figure IV-10 : Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en présence d'ultrasons pour différentes doses de sorbant.	98
Figure IV-11 : Dégradation et sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons	99
Figure IV-12 : Sorption du vert de malachite (50 mg/L) par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour différentes puissances acoustiques.	101
Figure IV-13 : Sorption du vert de malachite (100 mg/L) par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour différentes puissances acoustiques	101
Figure IV-14 : Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour différentes concentrations initiales.	102
Figure IV-15 : Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour une température de 20 °C.	104
Figure IV-16 : Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour une température de 30 °C.	104
Figure IV-17 : Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour une température de 40 °C.	105
Figure IV-18 : Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour une température de 50 °C.	105

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	20
Tableau I-2 : Classification des colorants par domaine d'application	22
Tableau I-3 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite	24

Chapitre II

Tableau II- : Concentration des fonctions de surface acides et basiques des écorces d'eucalyptus.	58
--	----

Chapitre III

Tableau III-1 : Les paramètres du modèle de Lagergren	71
Tableau III-2 : Les paramètres du modèle de Blanchard	71
Tableau III-3 : Les paramètres du modèle de Weber et Morris	73
Tableau III-4 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme II)	77
Tableau III-5 : Paramètres du modèle de Freundlich	79
Tableau III-6 : Paramètres du modèle d'Elovich	81
Tableau III-7 : Paramètres thermodynamiques de la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus.	82

INTRODUCTION

La pollution engendrée par les eaux usées industrielles est devenue un sérieux problème pour de nombreux pays. Les effluents des usines de fabrication des colorants et des industries qui les consomment sont fortement colorés et caractérisés par une demande biochimique en oxygène (DBO) et une demande chimique en oxygène (DCO) élevées. Le déversement de ce type d'effluent engendre une coloration du milieu récepteur. Les colorants réduisent la pénétration de la lumière du soleil dans les eaux du milieu récepteur, retardent la photosynthèse et sursoient la croissance de la flore aquatique. Les colorants peuvent également engendrer des effets très néfastes dans les eaux lorsqu'ils subissent une dégradation anaérobie dans les sédiments, du fait de la formation d'amines très toxiques issues de leur dégradation incomplète par les bactéries. Le déversement direct des eaux usées chargées en colorants dans les usines municipales d'eaux usées et/ou dans l'environnement peut entraîner la formation de produits de décomposition cancérogènes. De nos jours, il existe plus de 10.000 colorants appartenant à diverses classes chimiques.

Plusieurs techniques peuvent être employées pour l'élimination 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. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement employé du fait de sa grande capacité d'adsorption, mais son utilisation est limitée en raison son coût élevé. De ce fait, la recherche de produits de remplacement à faible coût paraît comme une solution très attrayante.

Dans ce travail, les écorces d'eucalyptus sont choisies comme matériau sorbant à faible coût pour l'élimination des colorants présents dans les eaux. Nous avons choisi le vert de malachite comme colorant cationique modèle du fait de sa toxicité et sa très large utilisation. L'influence de l'assistance des ultrasons sur la sorption du colorant est examinée.

Cette étude comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre est une revue bibliographique consacrée à la pollution des eaux par les colorants et leurs effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement, aux différents procédés d'élimination de ces polluants, à la présentation de l'adsorption et les facteurs influant sur les cinétiques et les isothermes d'adsorption et à la

compréhension des phénomènes induits par le passage d'une onde ultrasonore au sein d'un liquide.

Dans le second chapitre, les caractéristiques physico-chimiques des écorces d'eucalyptus, évaluées pour leur aptitude à enlever le vert de malachite utilisé comme colorant modèle, ont été déterminées, analysées et discutées.

Le troisième chapitre a pour objectif d'étudier et de modéliser la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus afin de générer une base de données, en termes de vitesses et de capacités de sorption, et de mieux appréhender les interactions sorbat-sorbant. Divers modèles sont appliqués pour l'étude des cinétiques et des isothermes de sorption. L'influence de certains paramètres tels que la dose du sorbant, la concentration initiale du colorant, la vitesse d'agitation, la température et la force ionique sur la sorption est examinée.

Le but du quatrième chapitre est d'étudier les effets des ultrasons sur le processus de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus. Les cinétiques de sorption déterminées en l'absence et en présence d'ultrasons sont comparées et discutées. L'influence de quelques paramètres tels que la puissance acoustique, la dose du sorbant, la concentration initiale en colorant et la température sur l'enlèvement du colorant est discutée.

Chapitre I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Cette étude bibliographique est consacrée à la pollution par les colorants et leurs effets néfastes sur l'homme et l'environnement, la description de l'adsorption et les facteurs influant et la présentation et la compréhension des phénomènes induits par le passage d'une onde ultrasonore au sein d'un liquide.

I.1. POLLUTION DES EAUX PAR LES COLORANTS

La couleur est le premier indicateur de la contamination des eaux. Beaucoup d'industries, telles que le textile, la papeterie, le plastique, l'agro-alimentaire et le cosmétique, utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour la coloration de leurs produits finis. Dans la section de teinture d'une industrie textile, environ 1 m³ d'eau est utilisé pour chaque 1000 kg de vêtements traités [1]. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixants. Ces colorants sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux. La présence de ces espèces dans l'eau même à très faibles quantités est très visible et indésirable. Dans les systèmes aquatiques, les colorants réduisent la pénétration de la lumière et retardent ainsi l'activité photosynthétique. Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une microtoxicité à la faune et aux autres organismes [2]. Il en résulte alors des effluents colorés qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet.

En particulier, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant dangereux ; alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration [3].

Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement.

I.1.1. GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1.1.1. Définition

Les colorants, composés chimiques colorés naturels ou synthétiques en général organiques, ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. Les colorants sont différents des pigments, composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués [4].

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 chromophore; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité croissante dans le Tableau I.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [5].

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

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

I.1.1.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés soit à partir de leur composition chimique (classification chimique), soit à partir des méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [5,6]. Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [7] :

- **Azoïques** : composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($N=N$) unissant deux groupements alkyle ou aryle identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes.
- **Anthraquinoniques** : 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 hydroxyles ou amino.
- **Triarylméthanés** : sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Les triphénylméthanés sont moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques et sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique.
- **Indigoïdes** : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.
- **Xanthènes** : dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.
- **Phthalocyanines** : ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).
- **Nitrés et nitrosés** : forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les

diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Classification des colorants par domaine d'application [5,6,7].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Directs	-Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres; -Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton); -Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.
de cuve	-Insolubles dans l'eau; -Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.
Réactifs	-Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines; -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.
à mordant	-Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Basiques ou cationiques	-Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques); -Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres; -Faible résistance à la lumière.
Acides ou anioniques	-Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates; -Affinité élevée aux fibres textiles; -Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
Dispersés	-Très peu solubles dans l'eau; -Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

I.1.1.3. Colorants basiques ou cationiques

Un colorant basique possède un auxochrome chargé positivement (exemple : NH^+) qui se dirigera, lors d'une électrolyse vers la cathode (-).

Le caractère d'acide ou de base s'appliquant à l'auxochrome n'implique pas forcément le caractère acide ou basique de la solution colorante [8].

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Dans cette étude, on s'intéresse à un colorant basique, qui est le vert de malachite.

1.1.1.3.1. Vert de malachite

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert (Figure I-1 et Tableau I-3). Il est employé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. Il possède également des propriétés bactériologiques. Cependant, en 1992, au Canada, on a montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et le composé a été répertorié en classe II. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Cependant, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture.

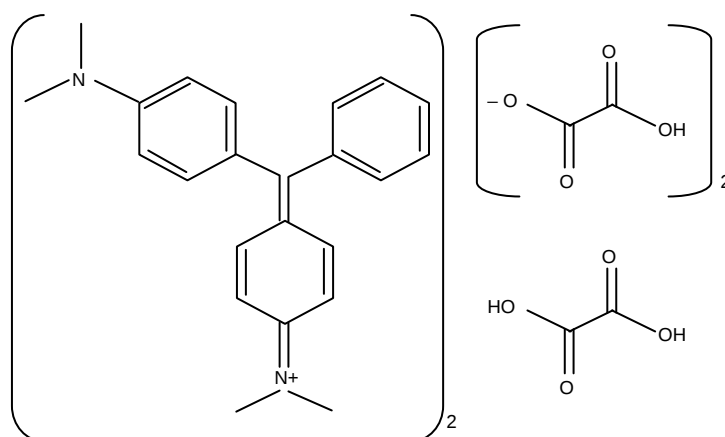


Figure I-1: Structure du vert de malachite (sel d'oxalate)

Enfin, les dernières caractéristiques intéressantes du vert de malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré en chimie. Le vert de malachite possède deux zones de virages, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique [9]. Le nom de Vert de Malachite provient du nom du carbonate minéral, la Malachite.

Tableau I-3 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.

Formule brute	$C_{50}H_{52}N_4O_8 \cdot C_2H_2O_4$	Masse molaire	929 g/mol
Numéro CAS	[2437-29-8]	pKa	6,9
Apparence	cristaux vert foncé	Solubilité	110 g/L H ₂ O (24 °C forme oxalate)

1.1.1.3.2. Propriétés acido basiques [10]

Le vert de malachite est utilisé comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie. Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution (Figure I-2).

Couleurs du vert de Malachite	forme acide jaune	zone de virage 1	forme classique bleu-vert	zone de virage 2	forme basique incolore
		pH 0,2 à 1,8		pH 11,5 à 13,2	

Figure I-2 : Couleur du vert de malachite en fonction du pH.

1.1.1.3.3. Toxicité

Le vert de malachite et ses homologues sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères. Des études ont montré que ce colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène de ces composés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylés sont obtenus par voie bactérienne. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN. Dans le cas du vert de malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leucomalachite green, que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes. Par conséquent, le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ [5].

La présence des colorants dans les effluents industriels présente des dangers évidents ou à long termes dont on peut citer :

- Eutrophisation
- Sous oxygénation
- Couleur, turbidité, odeur
- Persistance
- Bioaccumulation
- Cancer
- Sous-produits de chloration

I.2. PROCÉDÉS D'ÉLIMINATION DES COLORANTS

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des colorants présents dans les effluents industriels [11]. Ces procédés peuvent être regroupés arbitrairement en sept catégories distinctes :

1. Extraction liquide-liquide;
2. Techniques de séparation membranaire;
3. Procédés d'oxydation avancés;
4. Précipitation chimique;
5. Coagulation-floculation;
6. Oxydation biologique;
7. Sorption et biosorption.

I.2.1 SORPTION

La sorption est l'action d'absorber, d'adsorber ou de désorber. Elle résulte de l'action de molécules de gaz ou de liquide mises en contact avec un matériau solide et qui adhèrent à sa surface [12]. Les différents mécanismes conduisant à une sorption sont [13] :

- L'échange d'ions;
- La complexation de surface;
- La précipitation de surface;
- L'absorption (incorporation du soluté dans la matrice solide);
- La diffusion dans la phase solide;
- L'adsorption.

I.2.2. ADSORPTION ET ADSORBANTS

I.2.2.1. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, qui consiste en l'accumulation des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat sur la surface d'un solide appelé adsorbant. Elle a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensités variées. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbant, il y a absorption [14].

Les interactions entre un solide et un polluant font appel principalement à des mécanismes réactionnels. Il existe deux grands types d'adsorption le premier est l'adsorption physique, le second est l'adsorption chimique.

I.2.2.1.1. Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals [15]. Les énergies de liaison mises en jeu dans la physisorption sont relativement faibles, il n'y a pas de formation d'une liaison chimique entre la surface du solide et le soluté. Elle met en jeu une chaleur d'adsorption assez faible de l'ordre de 5 à 25 kJ/mole. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- Une rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide ;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé ;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

I.2.2.1.2. Chimisorption

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en

surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [15]. La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mole), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique. L'énergie d'adsorption est de l'ordre de 20 à 100 cal/mole.

1.2.2.2. Adsorbants

1.2.2.2.1. Caractère et propriétés d'un adsorbant

Tous les solides sont des adsorbants potentiels. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores, certaines molécules ne peuvent être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur.

On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes [16] :

- Macropores : $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$
- Mésopores : $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$
- Micropores : $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$

Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires) [17].

1.2.2.2.2. Critères de sélection des adsorbants

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères [17].

- **Capacité**

Il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer.

- **Sélectivité**

Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants.

- **Régénérabilité**

Pour les procédés avec régénération *in situ*, les adsorbants doivent être faciles à régénérer.

- **Cinétiques**

La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et diminuer les investissements.

- **Résistances mécanique, chimique et thermique**

Les adsorbants doivent être résistants à l'attraction, au changement de conditions opératoires et aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.

- **Coûts de fabrication**

Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

1.2.2.2.3. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants

L'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et les paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbeur, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre le sorbant et les polluants [18].

1.2.2.2.4. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est la quantité de polluants que le matériau peut adsorber dans des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou millimole (mmole) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec.

L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbat, au terme d'un temps de

contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption. Grace aux essais effectués à température constante, le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques [19].

I.2.3. CINETIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

I.2.3.1. Mécanisme de transport [20]

1. Migration en solution

Le soluté doit être transporté jusqu'à la surface de l'adsorbant. Ce déplacement dépend de la taille de la particule autant que de l'agitation qui règne dans la solution, mais il est généralement rapide.

2. Diffusion dans le film

Le soluté doit encore diffuser à travers le film d'eau qui enveloppe la particule adsorbante. La vitesse du transfert de matière à travers le film d'eau est directement proportionnelle à la surface développée par l'ensemble des particules adsorbantes et donc proportionnelle à la taille de chacune de celles-ci.

3. Diffusion interne ou diffusion dans les pores

La substance adsorbée à la surface d'une particule peut l'être au sein même des pores de la particule. Il y a, en effet, diffusion à travers le film vers la surface de la particule mais aussi dans les pores de celle-ci.

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées (Figures I-3 et I-4) :

1/-Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule.

2/-Transfert de la couche limite vers la surface de l'adsorbant (diffusion externe).

3/-Transfert de la surface vers les sites d'adsorption (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores).

4/-Fixation, complexation ou précipitation des solutés.

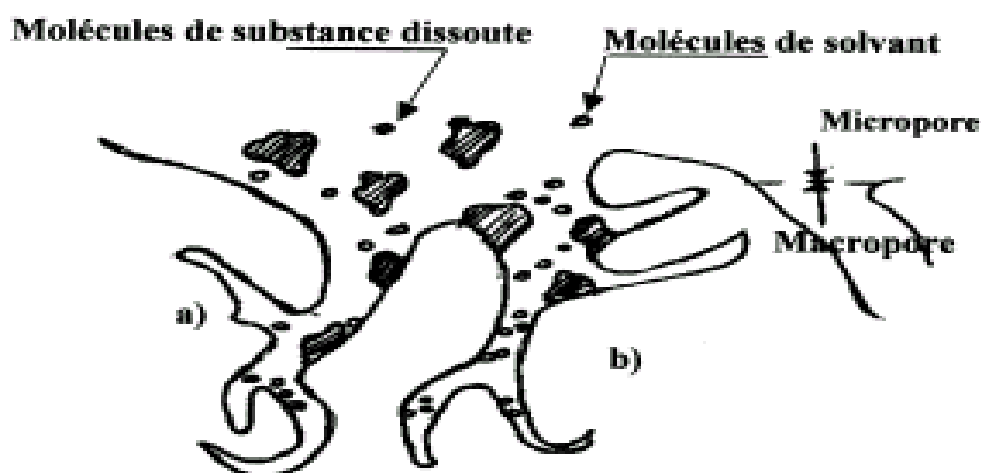


Figure I-3 : Structure d'un bon adsorbant (a) Zone accessible aux molécules de solvant et aux molécules dissoutes (b) Zone accessible seulement aux molécules de solvant [21].

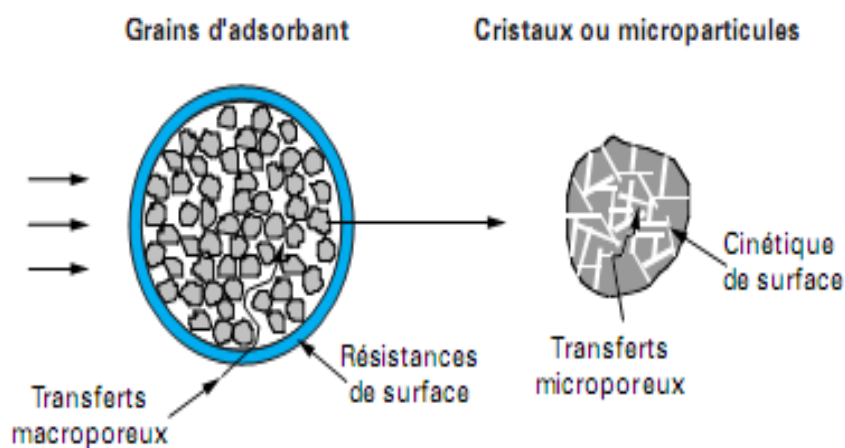


Figure I-4 : Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité.

La vitesse d'adsorption est d'autant plus grande que [22] :

- La concentration du soluté est élevée ;
- La granulométrie de l'adsorbant est faible ;
- La surface spécifique de l'adsorbant est élevée ;
- La taille des molécules adsorbables est faible.

La vitesse d'adsorption est gouvernée par :

- ✓ La diffusion des molécules vers la surface de l'adsorbant à travers le film liquide.

- ✓ La diffusion des molécules au sein des micropores de l'adsorbant et l'adsorption sur les sites internes.

Du fait que les deux étapes contrôlant le processus global d'adsorption sont le transport externe et la diffusion intraparticulaire, trois différentes situations peuvent donc être considérées [23] :

- ✎ Le transport externe est supérieur au transport interne où la vitesse globale d'adsorption est gouvernée par la diffusion intraparticulaire ;
- ✎ Le transport externe est inférieur au transport interne où la vitesse globale d'adsorption est gouvernée par la diffusion à travers la couche limite ;
- ✎ Les transports externe et interne ont des grandeurs comparables, cette situation est beaucoup moins probable.

I.2.3.2. Modèles de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre), le modèle cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

I.2.3.3. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption est d'autant plus grande que [24] :

- La concentration du soluté est élevée,
 - La granulométrie de l'adsorbant est faible,
 - La surface spécifique de l'adsorbant est élevée,
 - La taille des molécules adsorbables est faible.
- ✎ Certains facteurs accélèrent la cinétique de la diffusion extraparticulaire comme l'agitation et la concentration du soluté.
- ✎ D'autres facteurs accélèrent la diffusion intraparticulaire et la cinétique de fixation comme la faible taille des particules et la grande affinité du soluté pour l'adsorbant.

I.2.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption, une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant q_e (mg/g) et la concentration de soluté en solution C_e (mg/L). Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et

ont constaté qu'ils présentaient 4 types (Figure I-5), qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [25].

- **Type S** : Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire (exemple : phénol sur alumine).
- **Type L** : Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- **Type H** : Commence d'une valeur positive mais pas de zéro, indique une haute affinité, c'est-à-dire que l'adsorption est totale aux faibles concentrations.
- **Type C** : La ligne droite signifie qu'il y'a compétition entre le soluté et le solvant pour occuper les sites avec toujours le même partage, concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

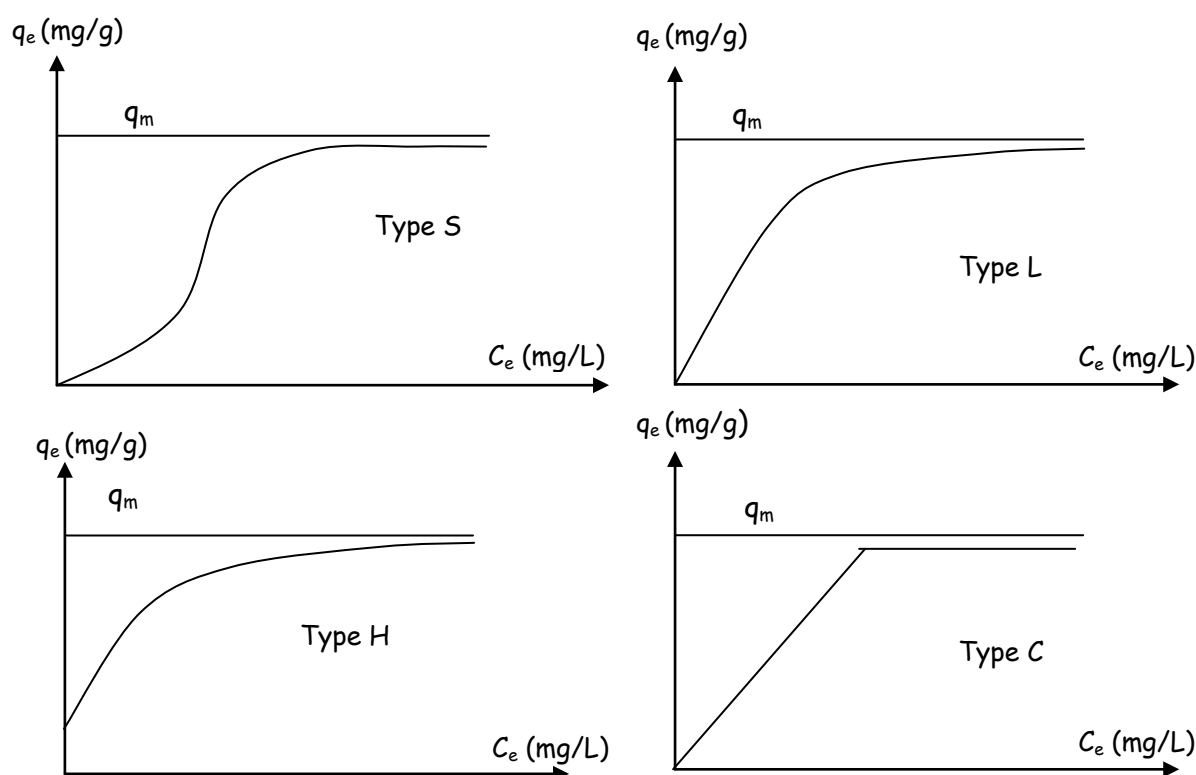


Figure I-5 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [26].

I.2.4.1. Modélisation du phénomène d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle a lieu (C_e). Il s'agit de relation non cinétique $q_e = f(C_e)$, que l'on nomme isotherme. Soit:

X : masse adsorbée à l'équilibre (mg)

m : masse d'adsorbant (g)

$q_e = \frac{X}{m}$: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [27]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1.6)$$

avec :

V : volume de la solution (L),

m : masse de l'adsorbant (g),

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L),

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

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 ne citerons que les plus utilisées [27].

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique comme suit : Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller) [28]. Par la suite, d'autres équations ont été développées.

I.2.5. PRINCIPAUX FACTEURS INFLUANT SUR L'ADSORPTION

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-dessous :

✎ **Surface spécifique** : L'adsorption lui est proportionnelle [29].

✎ **Nature de l'adsorbat** : Règle de LUNEDLIUS «Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée» [29].

✎ **Potentiel d'hydrogène (pH) :** L'adsorption dépend fortement du pH de la solution et par conséquent va influencer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation et la spéciation de l'adsorbat [25]. Les caractéristiques acido-basiques des groupes fonctionnels de la surface changent avec le pH. Ils deviennent à caractère basique pour $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ par adsorption des ions H^+ (PZC : point de charge zéro) (d'où l'adsorption des anions est favorisée à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$), et deviennent à caractère acide pour $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ par adsorption des ions OH^- (d'où l'adsorption des cations est favorisée à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$) [30, 31].

✎ **Polarité :** Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant [30].

✎ **Température :** Pour des raisons économiques, l'adsorption s'effectue à température ambiante c'est-à-dire celle de l'eau à traiter. La température influence à la fois la vitesse d'adsorption et la concentration à l'équilibre [20].

✎ **Cas des mélanges :** Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption (exemple: la force ionique). Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption [29].

✎ **Nature de l'adsorbant**

Tout solide est un adsorbant potentiel [29].

I.2.6. APPLICATIONS DE L'ADSORPTION [14]

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des méthodes de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination des polluants, le séchage, la production de médicaments, etc.

Dans le cas du traitement des eaux, les applications sont multiples. On trouve par exemple :

- Le traitement des eaux potables pour enlever les goûts et odeurs résiduelles,
- La décoloration des liqueurs,
- L'élimination des polluants dans les eaux résiduaires.

I.3. LES ULTRASONS

I.3.1. GÉNÉRALITÉS

I.3.1.1. Définition

Les ultrasons sont des ondes élastiques dont la fréquence est comprise entre 16 kHz, valeur qui correspond à la limite de l'audition humaine, et plusieurs centaines de mégahertz [32]. Les ultrasons peuvent se classer en plusieurs catégories en fonction de leur fréquence et de leur puissance. Ainsi, les ultrasons de basses fréquences se situent entre 20 et 100 kHz, les ultrasons de hautes fréquences entre 100 kHz et 1 MHz et les ultrasons de très hautes fréquences au-delà de cette limite. Il est également possible de distinguer les ultrasons de faible puissance (inférieure à 1 Watt) et les ultrasons de puissance (supérieure à quelques dizaines de Watts).

Les ultrasons de très haute fréquence et de faible puissance ne générant pas de modifications physico-chimiques des milieux qu'ils traversent sont utilisés en médecine pour effectuer des diagnostics et dans les contrôles non destructifs. Les ultrasons de puissance quant à eux interagissent avec la matière. Ces interactions peuvent être de nature physique. Dans ce cas, les ultrasons sont employés pour l'émulsification, le nettoyage et le dégazage. Elles peuvent aussi être de nature chimique et les ultrasons trouvent alors leurs applications dans la synthèse organique et la dégradation de polluants. Cette dernière application est nommée sonochimie (Figure I-6).

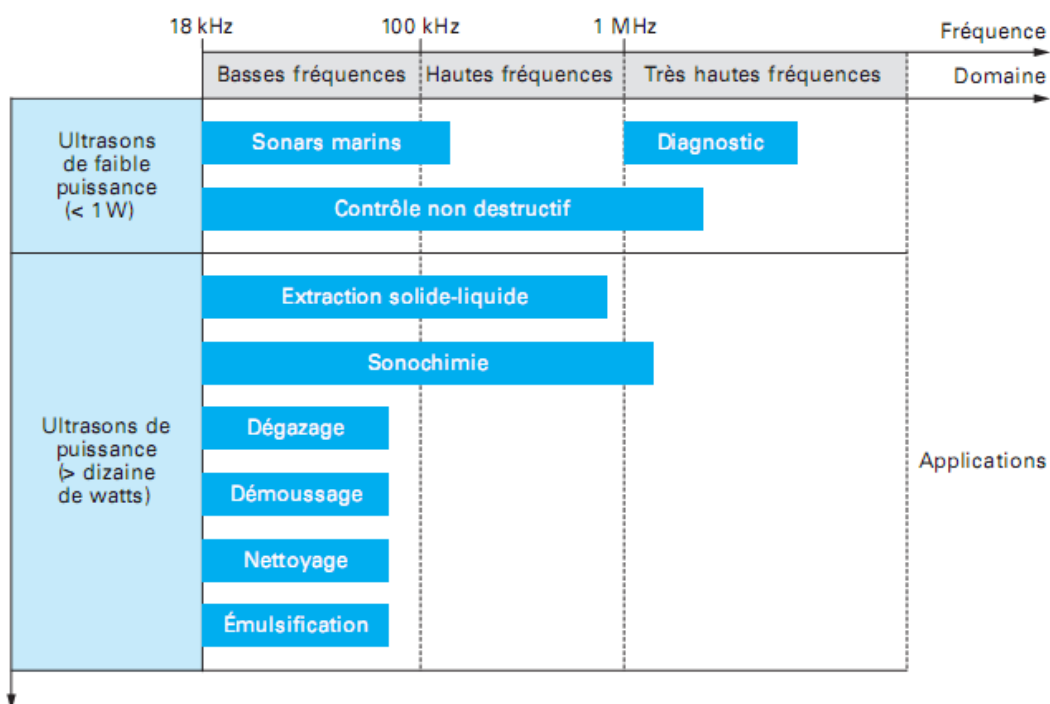


Figure I-6: Domaine ultrasonore et ses applications [32].

La propagation et l'absorption des ultrasons dans les divers milieux sont régies par les mêmes lois que celles qui régissent les transmissions des sons. Nous n'avons pas l'intention de développer ici les caractéristiques de l'onde ultrasonore largement détaillées dans la bibliographie [33,34].

I.3.1.2. Génération des ondes ultrasonores [32]

Les ondes ultrasonores sont généralement le résultat de l'association d'un générateur de puissance et d'un transducteur. Ce dernier est un élément particulier généralement défini comme tout moyen de transformer une forme d'énergie en une autre. Dans notre cas, le transducteur assure la transformation d'énergie électrique ou mécanique en énergie ultrasonore. Il existe deux grandes familles de transducteurs : les magnétostrictifs et les piézoélectriques. Seuls ces derniers ont été utilisés lors de notre étude et seront développés ci-dessous.

Les matériaux piézoélectriques ont la propriété de transformer par déformation une onde électrique en onde mécanique de même fréquence (effet direct). La variation des dimensions des cristaux du matériau quand on leur applique une tension électrique (effet inverse) peut provoquer la dilatation et la compression périodique d'un matériau et donc générer des ultrasons. L'utilisation des céramiques ferroélectriques (titane de baryum ou titane zirconate de plomb) comme matériaux piézoélectriques à partir du milieu du vingtième siècle a entraîné un développement rapide des ultrasons. Il est en effet possible de générer des ultrasons dans un large domaine de fréquence avec une intensité acoustique élevée et un bon rendement énergétique. Au-delà d'un certain seuil de température appelé température de Curie, les propriétés piézoélectriques du matériau sont détruites définitivement. Il est recommandé par les constructeurs de ne pas dépasser la demi température de Curie.

I.3.2. PRINCIPES DES ULTRASONS [34]

Les ultrasons n'ont pas de propriétés remarquables que par l'interaction qu'ils peuvent avoir avec les milieux dans lesquels ils se propagent (gaz, liquide ou solide).

A de fortes intensités, ces ondes peuvent entraîner dans le milieu la formation de bulles d'air, de vapeur de liquide ou de tout autre gaz dissous. Ces bulles enflent en subissant des cycles de compression-détente et lorsqu'elles atteignent leur taille de résonance, elles implosent : c'est le phénomène de cavitation (Figure I-7). Ces bulles de cavitation peuvent être considérées comme des microréacteurs chimiques. L'implosion de la bulle entraîne la libération d'une grande quantité d'énergie thermique : localement, la température peut atteindre plus de 5000°C et la pression plusieurs centaines

d'atmosphères sans modification notable de la température et de la pression de l'ensemble du milieu. Une importante énergie mécanique est également libérée (émission de jets de liquides se déplaçant à la vitesse d'une centaine de mètres par seconde lors de la rencontre d'une bulle de cavitation avec une surface solide).

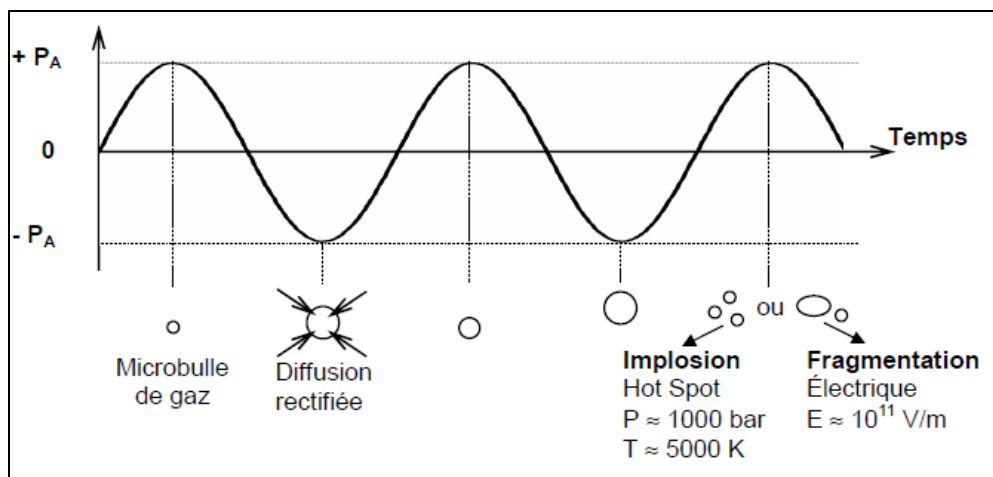


Figure I-7: Représentation schématique du cycle de vie d'une bulle de cavitation [35].

Ces énergies libérées permettent alors de traiter les milieux pollués :

- ❖ l'énergie mécanique, susceptible de déstructurer des agrégats, améliore l'accessibilité des polluants, notamment dans les sols ou les sédiments ; l'agitation induite par les ultrasons favorise l'extraction des contaminants.
- ❖ L'énergie thermique permet la dégradation partielle des polluants organiques dissous en solution par pyrolyse des molécules volatiles et hydrophobes présentes dans les bulles de cavitation et par oxydation suite à la formation de radicaux hydroxyles OH par scission homolytique de l'eau.

I.3.3. CAVITATION ULTRASONORE

I.3.3.1. Définition

Lors de la propagation d'ondes ultrasonores dans un liquide, les molécules subissent alternativement des compressions et des dépressions. Lorsque la dépression est suffisante pour vaincre les forces d'attraction entre les molécules du liquide, la cohésion du liquide est rompue et des microbulles se forment [36]. La cavitation ultrasonore comporte trois étapes : la formation de la bulle, puis sa croissance et enfin son implosion ou effondrement.

I.3.3.2. Dynamique d'une bulle de cavitation

I.3.3.2.1 Naissance

La propagation d'une onde dans un liquide se traduit par des variations de pression autour d'une valeur moyenne. Il existe une pression minimale à partir de laquelle une bulle peut se former dans le liquide : c'est le seuil de cavitation. Les liquides très purs sont capables de résister à des dépressions de plusieurs dizaines de mégapascals [37]. Dans ces conditions, la cavitation semble difficile à générer. C'est grâce aux impuretés présentes dans le liquide qu'elle apparaît. Il s'agit de minuscules particules solides ou de gaz dissous, appelés nucléi, qui favorisent l'apparition de la cavitation à des tensions plus faibles.

I.3.3.2.2. Croissance

Une fois les bulles de cavitation formées, la majeure partie d'entre elles oscillent dans le champ ultrasonore et ont une durée de vie de plusieurs cycles acoustiques pendant lesquels elles croissent par diffusion rectifiée, coalescent puis remontent à la surface du liquide. C'est ce que l'on appelle la cavitation stable. Il existe un autre type de cavitation dit transitoire du fait que les bulles ont une durée de vie très courte, guère plus d'un cycle acoustique. C'est ce type de bulle qui est particulièrement étudié.

Deux phénomènes coexistent et régissent la croissance des bulles : l'effet de surface et l'effet de coquille [38]. Lors des phases d'expansion, la taille des bulles augmente et la concentration des gaz contenus dans la cavité diminue. Les gaz diffusent de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle. Au contraire, lors des phases de compression, la concentration à l'intérieur de la cavité augmente et les gaz diffusent alors vers l'extérieur. Le flux de diffusion étant proportionnel à la surface d'échange, le flux entrant est plus important que le flux sortant donc globalement, au cours d'un cycle, les bulles croissent. C'est l'effet de surface.

L'effet de coquille accompagne l'effet de surface lors de la croissance de la bulle. Ce modèle suppose l'existence d'une couche sphérique de liquide entourant la bulle de cavitation telle une coquille. Le flux de diffusion d'un gaz dans un liquide étant proportionnel au gradient de concentration du gaz dissous de part et d'autre de l'interface, lors des périodes de compression, la couche entourant la cavité s'épaissit et la concentration en gaz au voisinage de la bulle diminue. De ce fait, le flux de diffusion vers l'extérieur augmente. À l'opposé, lorsque la bulle se dilate, l'épaisseur de la coquille diminue et sa concentration en gaz augmente. Le flux de diffusion augmente donc vers l'intérieur. Ce phénomène favorise le transfert de matière entre la bulle de cavitation et

le liquide. Associé à l'effet de surface, il décrit le mécanisme de la diffusion rectifiée qui conduit à la croissance de la bulle de cavitation.

1.3.3.2.3. Implosion

Sous l'action de la pression, les bulles transitoires s'effondrent brusquement. La bulle de cavitation libère alors toute l'énergie accumulée et concentrée durant sa croissance. Initialement de quelques micromètres, le rayon de la bulle croît jusqu'à 45 μm puis, du fait de l'importante différence de pression régnant de part et d'autre de la paroi, la bulle implose sur elle-même, rebondit plusieurs fois pour finalement se fragmenter (Figure I-8).

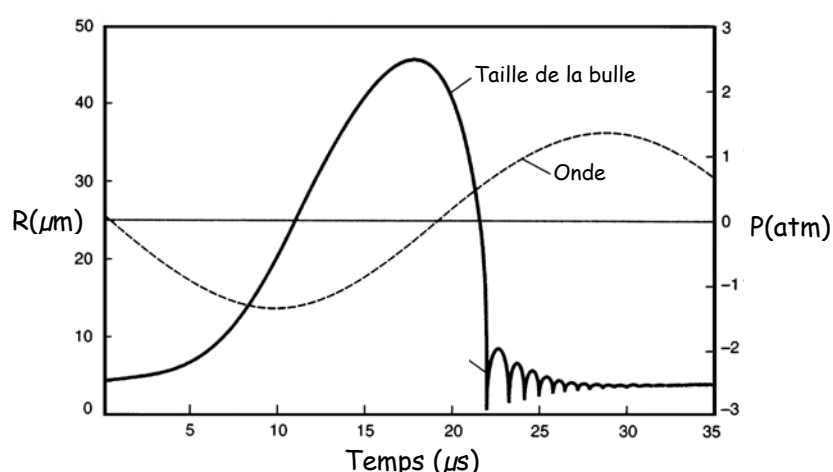


Figure I-8: Évolution du diamètre d'une bulle transitoire au cours d'un cycle ultrasonore (eau, 25 kHz) [39].

1.3.3.3. Effets microscopiques induits par la cavitation

1.3.3.3.1. Conditions de température et de pression

L'implosion des bulles engendre des conditions locales de température et de pression très élevées. Très difficiles voire quasiment impossible à mesurer expérimentalement, certains auteurs ont néanmoins tenté de les estimer en se basant sur des cas particuliers. Ainsi, des températures de plusieurs milliers de degrés (5000 K) et des pressions de plusieurs centaines de bars (1000 bars) ont été estimées [40, 41].

1.3.3.3.2. Ondes de choc et jets de liquide

L'implosion de la bulle donne également lieu à des ondes de choc violentes et des jets de liquide générant un phénomène d'érosion très utilisé dans les procédés de nettoyage. Les ondes de choc produites sont estimées à plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de méga-pascals [42, 43] et les vitesses des jets de liquide sont susceptibles de

dépasser 100 m/s [51]. Ces jets de liquide et ces ondes de choc génèrent un micromélange très important [44-45].

I.3.3.4. Effet physique des ultrasons

Le passage d'une onde ultrasonore dans un liquide s'accompagne d'effets physiques tels que l'échauffement du milieu, les ondes de choc et les jets de liquide associés à la cavitation, les courants acoustiques, la force de radiation qui se matérialise par la formation d'un geyser et les courants de microagitation.

I.3.3.4.1. Effets thermiques

Dans un liquide soumis aux ultrasons, une partie de l'énergie est transformée en chaleur. Les mouvements dus au passage de l'onde ultrasonore induisent des frottements qui donnent lieu à un échauffement du liquide du fait de la viscosité de la solution.

I.3.3.4.2. Courants acoustiques

Les ultrasons sont à l'origine de la formation de courants acoustiques facilement observables à l'œil nu. À 500 kHz, les vitesses ont été mesurées par Chouvellon [45] par tomographie laser. Dans l'eau à 500 kHz et pour une puissance ultrasonore de 60 W, ces vecteurs locaux de vitesse atteignent plusieurs centimètres par seconde. La Figure I-9 montre la distribution de ces vecteurs sur une section d'un réacteur discontinu rectangulaire au-dessus de la céramique piézoélectrique.

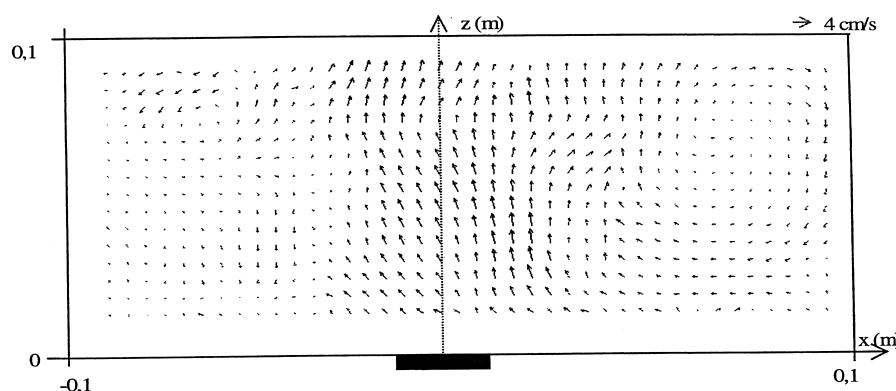


Figure I-9: Distribution des vecteurs vitesse dans l'eau au sein d'un réacteur ultrasonore discontinu à 500 kHz et 60 W [45].

I.3.3.4.3. Courant de microagitation (microstreaming)

Le courant de microagitation (souvent appelé microstreaming) désigne le mouvement du liquide au voisinage de petits obstacles dans un champ acoustique ou près de sources vibrantes. Il n'est pas lié à l'atténuation spatiale mais aux forces de friction qui

s'appliquent entre une frontière et un milieu vibrant. Le courant de microagitation engendré par les bulles présente un grand intérêt ; Luche [46] indique qu'il permet notamment l'amélioration du transfert des espèces chimiques.

Avec l'introduction de particules d'aluminium dans un liquide, Elder [47] a visualisé quatre principaux modes de microagitation autour d'une bulle unique de rayon proche de celui de la résonance suivant la viscosité du liquide et l'amplitude de vibration de la bulle (Figure I-10). Le premier mode est observé dans un liquide de faible viscosité. Le second sur un large champ d'amplitudes et de viscosités. Le troisième régime est observé plus facilement dans les liquides de faible viscosité mais peut aussi être observé pour des viscosités plus fortes à condition que les amplitudes soient importantes. Enfin, le dernier mode ne se produit que dans les solutions de très faibles viscosités.

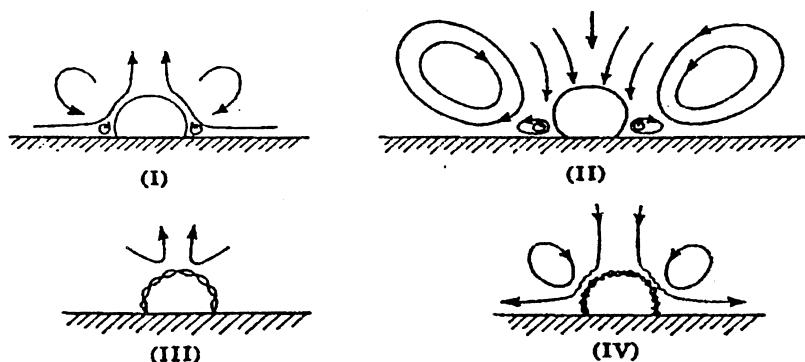


Figure I-10 : Les quatre principaux modes de microagitation autour d'une bulle [47].

I.3.4. ACTION PHYSIQUE DES ULTRASONS [41]

L'action des ultrasons est, dans ce cas, surtout mécanique envers des corps solides : cassage, nettoyage en surface (dépassivation) ou activation en surface par des microjets de liquide, lors de l'implosion ou de fragmentation des bulles. Par une action de micromélange, ils favorisent également l'imprégnation des réactifs sur un support catalytique solide. Dans un tout autre cadre, on peut également citer les réactions par transfert de phase, réactions dans lesquelles les ultrasons peuvent accélérer la cinétique en présence ou en absence du catalyseur. Les ultrasons rendent également possible un mélange intime permanent entre les deux phases comme pour la réalisation d'émulsions. D'autres types de réactions sont réalisés à l'aide des ultrasons. Entre autres, on rencontre la sono-électrochimie ou encore l'application des ultrasons en biotechnologies (réaction enzymatiques).

I.3.5. PARAMETRES INFLUANCANT LA CAVITATION

La cavitation est influencée par des paramètres propres à l'onde (fréquence, puissance), mais aussi par les propriétés du milieu irradié et les conditions opératoires. Reprenons les principaux paramètres.

I.3.5.1. Puissance

Il s'agit là du paramètre qui a l'effet le plus marqué. Une puissance minimale est requise pour que la cavitation ait lieu (seuil de cavitation). L'effet des ultrasons, augmente avec la puissance fournie. Cependant, il existe une limite physique : lorsque la cavitation devient trop intense, un bouclier de bulles (*bubble shielding*) de cavitation se forme sur la surface émettrice. Les gaz conduisant moins bien les ondes que les liquides, l'onde est fortement amortie par ce coussin de bulles, ce qui diminue l'effet des ultrasons. Une solution consiste à éteindre le générateur de manière cyclique (pulsations) afin d'évacuer ce bouclier de bulles [48].

I.3.5.2. Fréquence

Le choix de la fréquence ultrasonore est primordial quant aux contaminations qu'on souhaite retirer. Bien qu'aucune correspondance précise ne soit donnée dans la littérature, une tendance est souvent admise. Les faibles fréquences génèrent peu de bulles de cavitation mais leur diamètre est grand, ce qui conduit à la libération d'un haut niveau d'énergie [49].

I.3.5.3. Température

La température joue un rôle important dans la cavitation. L'augmentation de température augmente la pression de vapeur saturante de l'eau ce qui facilite la création de bulles. De même, une élévation de la température engendre une baisse de la viscosité du liquide ce qui facilite les mouvements au sein du fluide et amplifie la cavitation. Cette remarque est valable jusqu'à un seuil de température. Ainsi, les sources de la littérature ne s'accordent pas sur les températures idéales de travail [49].

I.3.5.4. Pression

Une augmentation de la pression conduit à une augmentation du seuil de cavitation. En effet, les forces de cohésion du liquide augmentent avec la pression statique et donc l'énergie nécessaire pour vaincre ces forces est accrue.

I.3.6. METHODES DE CARACTERISATION DE L'ACTIVITE ULTRASONORE [31]

Le fait que les ultrasons aient à la fois une action physique et une action chimique conduit à proposer systématiquement des outils de caractérisation dans ces deux domaines. Ces méthodes visent d'abord à estimer l'énergie ultrasonore disponible dans le réacteur à des fins de comparaison, faute d'existence d'une méthode normalisée.

I.3.6.1. Méthodes qualitatives

L'appréciation de l'homogénéité du champ ultrasonore est relativement facile. La caractérisation de l'action physique par le test qui consiste à observer les perforations d'une feuille de papier d'aluminium soumise à une irradiation ultrasonore est d'une mise en œuvre évidente.

I.3.6.2. Méthodes quantitatives

Mises à part les méthodes permettant des appréciations essentiellement qualitatives, des méthodes à vocation quantitative sont utilisées. Les voies physique et chimique se retrouvent. Le principe physique le plus simple est la calorimétrie qui consiste à mesurer l'échauffement d'une masse d'eau connue sous l'effet de l'irradiation. La montée en température est supposée être exclusivement due à l'absorption de l'onde. Moyennant des précautions expérimentales, cette méthode est une solution dont la mise en œuvre facile fait le succès. Elle permet de comparer les résultats obtenus dans le domaine chimique avec la puissance dissipée. Le fait de remonter à la puissance électrique consommée autorise des comparaisons énergétiques.

CONCLUSION

Cette revue bibliographique montre que les colorants engendrent des pollutions persistantes.

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération 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. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement employé mais son utilisation est limitée en raison de son coût élevé. De ce fait, la recherche de produits de remplacement de faible coût paraît comme une solution très attrayante.

L'importance des phénomènes associés aux ondes ultrasonores émis dans un liquide nous a incité à étudier les effets des ultrasons sur la sorption d'un colorant modèle, le vert de malachite, par un matériau non conventionnel et à faible coût : les écorces d'eucalyptus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Garg V. K., Amita M., Kumar R., Gupta R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and pigments* 63, 243-250, 2005.
- [2] Garg V. K., Gupta R., Yadav A. B., Kumar R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology* 89, 121-124, 2003.
- [3] Grini G., Badot P.-M., *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Edition Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [4] Microsoft corporation ; colorants ; Microsoft® Encarta® ; 2009 [DVD]
- [5] Guivacrch E.Z., *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [6] Donzé J.J., *Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur*, K 350, 2008.
- [7] Encarta,2http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761557540/colorants.html
- [8] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Colorant>
- [9] A. Peters H. Freeman, *Color chemistry. The designant synthesis of organic dyes and pigments*. Elservier, Amesterdam,1991
- [10] http://fr.wikipedia.org/wiki/Vert_de_malachite
- [11] Blais J.F., Dufresnes-Mercier G. État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Revue des sciences de l'eau* 12, 4, 687-711, 1999.
- [12] [http:// en.wikipedia.org/wiki/Sorption](http://en.wikipedia.org/wiki/Sorption).
- [13] Naveau A. *Etude et modélisation de la sorption d'ions à la surface de sulfures métalliques en conditions de stockage en milieu géologique profond*. Thèse de doctorat, université de Reims Champagne-ardenne, 2005.
- [14] Oudar J., *La Chimie des surfaces*, Presses Universitaires de France, Paris, 1973.

- [15] Koller E., Aide-mémoire Génie chimique. 2^{ème} édition DUNOD, page 364-366, Avril 2005.
- [16] http://nte.enstimac.fr/STP/co/C2_Contentu_02-02.html. Sciences et technologies des poudres.
- [17] Sun L.M., Meunier F. Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur, J 2730.
- [18] Clervil E., Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux, Projet de Fin d'Etudes à l'université de Quisqueya. Juin 2007.
- [19] Nouri L., Elimination des ions métalliques à partir de solutions aqueuses par le son de blé : influence de l'irradiation ultrasonore. Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar - Annaba, 2007.
- [20] Masschelein W.J., Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Édition CEBEDOC, Paris, 1996.
- [21] Gomella C., Guerre H. Le traitement des eaux publiques, industrielles et privées, 2^{ème} édition, EYROLLES, Paris, 1978.
- [22] Tamon H., Atsushi M., Okazaki M., On irreversible adsorption of electron-donating compounds in aqueous solution. Journal of colloid and interface science 177, 384-390, 1996.
- [23] Mohan D., Singh K.P., Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste. Water Research 36, 2304-2318, 2002.
- [24] Ghodhbane I., Sorption de quelques ions métalliques à partir de solutions aqueuses par les écorces d'Eucalyptus, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar - Annaba, 2007.
- [25] Chakravarty R., Prasad G., Raupainwar D.C., Static removal of copper (II) from aqueous solutions by hematite. Environmental Technology 19, 315-322, 1998.
- [26] <http://www.awmarcz.republika.pl/>

- [27] Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M., Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry* 22, 294-275, 2007.
- [28] Desjardins R., *Le traitement des eaux*. 2^{ème} édition revue et améliorée. Édition de l'école polytechnique de Montréal, 1990.
- [29] Edeline F. *L'épuration physico-chimique de l'eau*. 4^{ème} édition, CEBDOC Tec & Doc. Paris, 1998.
- [30] Savova D., Petrov N., Yardim M.F., Ekinci E., Budinova T., Razvigorova M., Minkova V., The Influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution. *Carbon* 41, 1897-1903, 2003.
- [31] Babié B.M., Milonjé S.K., Polovina M.J., Cupié S., Kaludjerović B.V., Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on activated carbon cloth. *Carbon* 40, 1109-1115, 2002.
- [32] Pétrier C., Gondrexon N., Boldo P., Ultrasons et sonochimie, *Techniques de l'ingénieur*, AF 6310.
- [33] Gonze E. Contribution au développement industriel de réacteurs à ultrasons de haute fréquence. Application à l'oxydation de polluants organiques. Association de systèmes émetteurs. Conception et modélisation. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 1996.
- [34] Gondrexon N. Étude d'un nouveau concept de réacteur ultrasonore continu : application à la décomposition de polluants organiques en milieu aqueux. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 1994.
- [35] Laugier F., les ultrasons en procédés polyphasiques : transfert gaz-liquide et liquide-liquide. Thèse de doctorat, l'institut National Polytechnique de Toulouse, octobre 2007.
- [36] Suslick K.S., *Ultrasound: Its chemical, physical and biological effects*, VCH Publishers, New York, 1988.
- [37] Blake F.G., Tech. Mem. N°9, Acoustics Research Laboratory, Harvard University, Massachusetts, 1949.
- [38] Crum L.A., Rectified diffusion. *Ultrasonics* 22, 215-223, 1984.

- [39] Putterman S.J., Sonoluminescence: sound into light. Scientific American, 32-37, February 1995.
- [40] Sirotyuk M.G., Ultrasonic cavitation. Soviet Physics Acoustics 8, 255-272, 1962.
- [41] Suslick K.S., The chemical effects of ultrasound. Scientific American 260, 80-86, 1989.
- [42] Nolting B.E., Neppiras E.A., Cavitation produced by ultrasonics. Proceedings of the Physical Society 63, 674-685, 1950.
- [43] Monnier H., Wilhelm A.-M., Delmas H., Influence of ultrasound on mixing on the molecular scale for water and viscous liquids. Ultrasonics Sonochemistry 6, 67-74, 1999.
- [44] Boldo P., Renaudin V., Gondrexon N., Chouvellon M., Enhancement of the knowledge on the ultrasonic reactor behaviour by an interdisciplinary approach. Ultrasonics Sonochemistry 11, 27-32, 2004.
- [45] Chouvellon M., Étude expérimentale par visualisation et spectrométrie des caractéristiques physiques d'un réacteur sonochimique. Thèse de l'Université Jean Monnet, Saint-Étienne, 1999.
- [46] Luche J.L., Synthetic organic sonochemistry. Plenum Press, New York et Londres, Chapter 1, 1998.
- [47] Elder S.A., Cavitation microstreaming. Journal of Acoustical Sonochemistry of America 31, 54-64, 1958.
- [48] Gonze E., Renaudin V., Les conditions extrêmes générés par les ultrasons, leurs application dans les procédés industriels. Récents progrès en génie des procédés V12, 143-154.
- [49] Aymonier C., Traitement hydrothermal de déchets industriels spéciaux. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2001.

CHAPITRE II

CARACTÉRISATION DES ECORCES D'EUCALYPTUS

INTRODUCTION

La qualité d'un effluent traité par adsorption ou par sorption dépend de la qualité des eaux à traiter et des caractéristiques du matériau sorbant. Il est donc essentiel, lorsqu'on veut prévoir les résultats d'un traitement par un sorbant, de procéder à des essais de laboratoire. Dans ce chapitre, nous nous proposons de déterminer, analyser et discuter quelques caractéristiques physico-chimiques des écorces d'eucalyptus susceptibles d'être prises en compte lors de la sorption du vert de malachite, afin de générer une base de données concernant les propriétés sorbantes des écorces d'eucalyptus utilisées.

II.1. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE

II.1.1. MORPHOLOGIE (Microscopie Électronique à Balayage M.E.B.)

Des observations au Microscope Électronique à Balayage (MEB) ont été réalisées à différents agrandissements à l'aide d'un appareil de marque Leo, de type Stereoscan 440. Les échantillons ont été dégazés avant observation. Cette observation permet de préciser la structure apparente des écorces d'eucalyptus.

La photographie de la Figure II-1, grossissement 500, montre l'aspect général de la surface de l'écorce d'eucalyptus. L'écorce d'eucalyptus présente une rugosité assez importante.

Sur les photographies des Figures II-2 et II-3, grossissement 1000 et 5000 respectivement, nous observons une vue plus détaillée de la surface de l'écorce d'eucalyptus. Celles-ci permettent de mettre en évidence l'existence de nombreuses et remarquables cavités dont la taille est située dans le domaine 2 à 5 μm .

Les photographies des Figures II-4 et II-5, grossissement 5000 et 10000 respectivement, montrent que la surface de l'écorce d'eucalyptus est constituée de feuillets liés entre eux de façon désordonnée. Ces feuillets ont des formes très irrégulières. L'agrandissement local des clichés révèle la présence de pores dont la taille est comprise entre 1 et 10 μm . La photographie de la Figure II-5 permet d'apercevoir des dépôts de petites particules de taille microscopique (1 à 2 μm) à la surface de l'écorce d'eucalyptus.

L'association de ces photos permet de mettre en évidence que la structure de l'écorce d'eucalyptus offre une importante surface poreuse pour la sorption du vert de malachite.

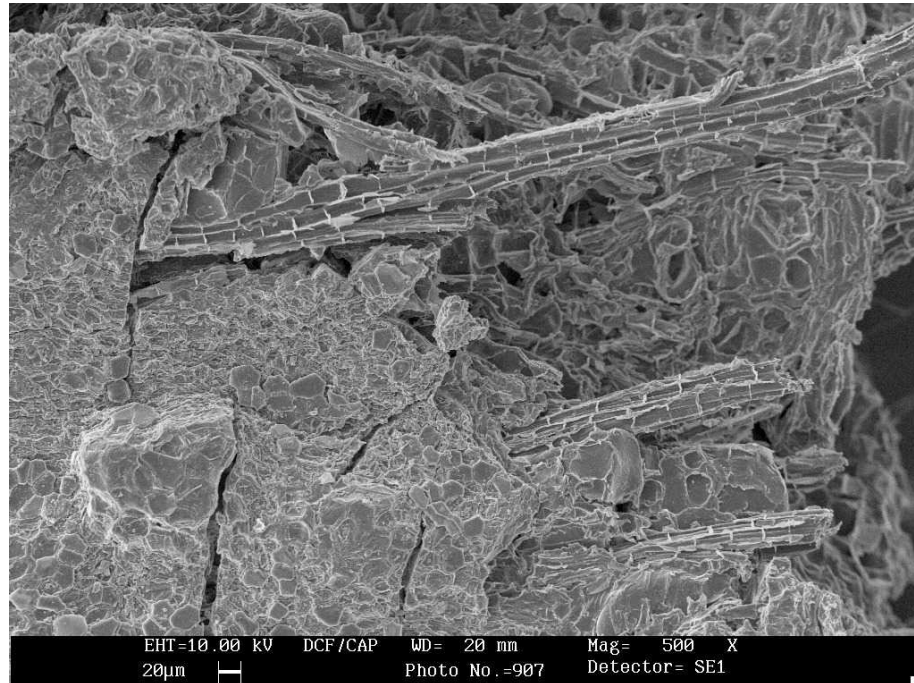


Figure II- : Aspect général de la surface d'une particule d'écorce d'eucalyptus (X 500).

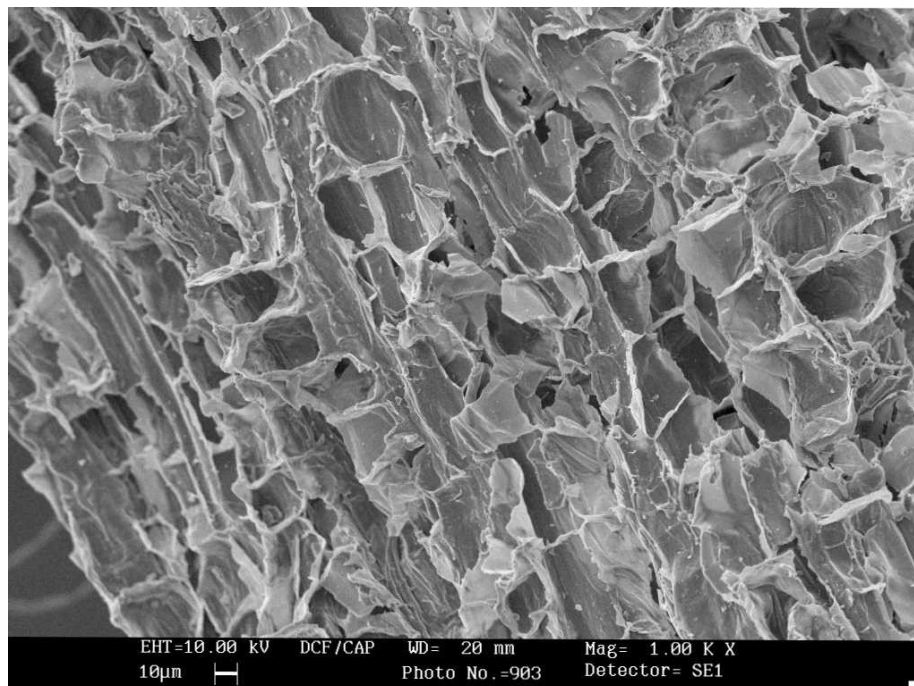


Figure II- : Morphologie de la surface de l'écorce d'eucalyptus (X 1.000).

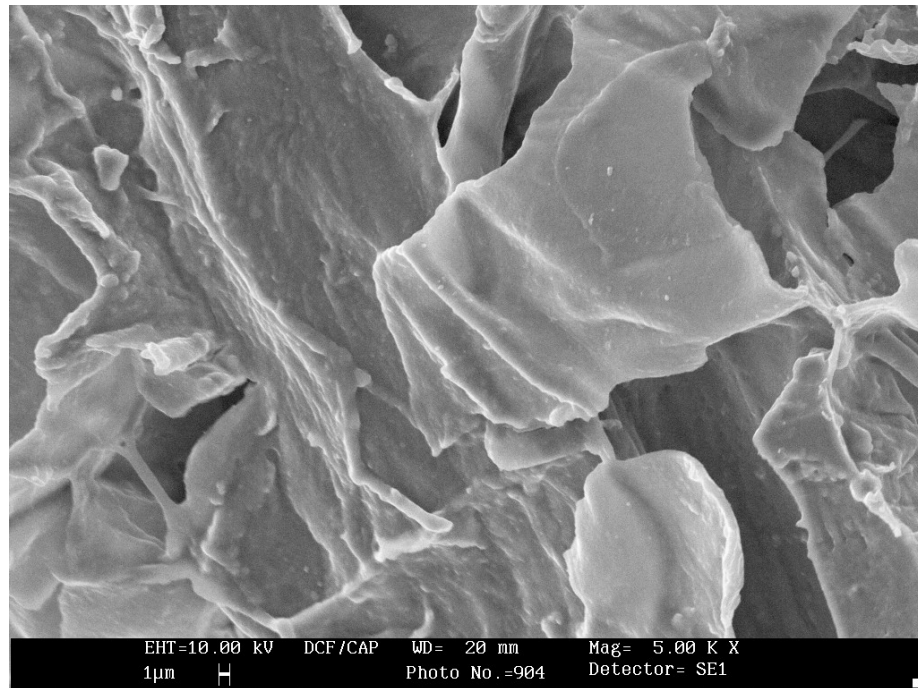


Figure II- : Morphologie de la surface de l'écorce d'eucalyptus (X 5.000).

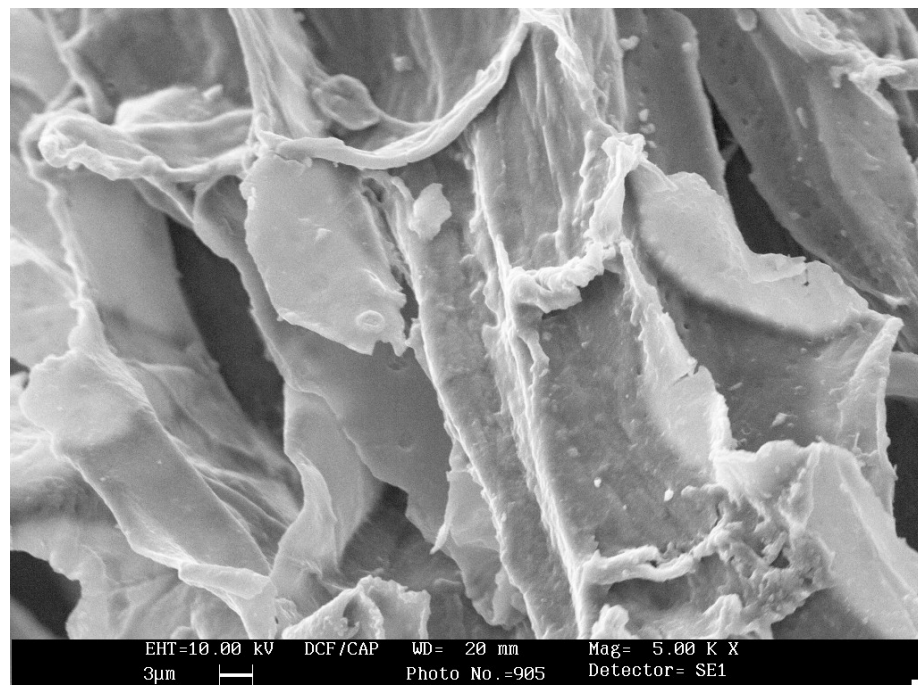


Figure II- : Morphologie de la surface de l'écorce d'eucalyptus (X 5.000).

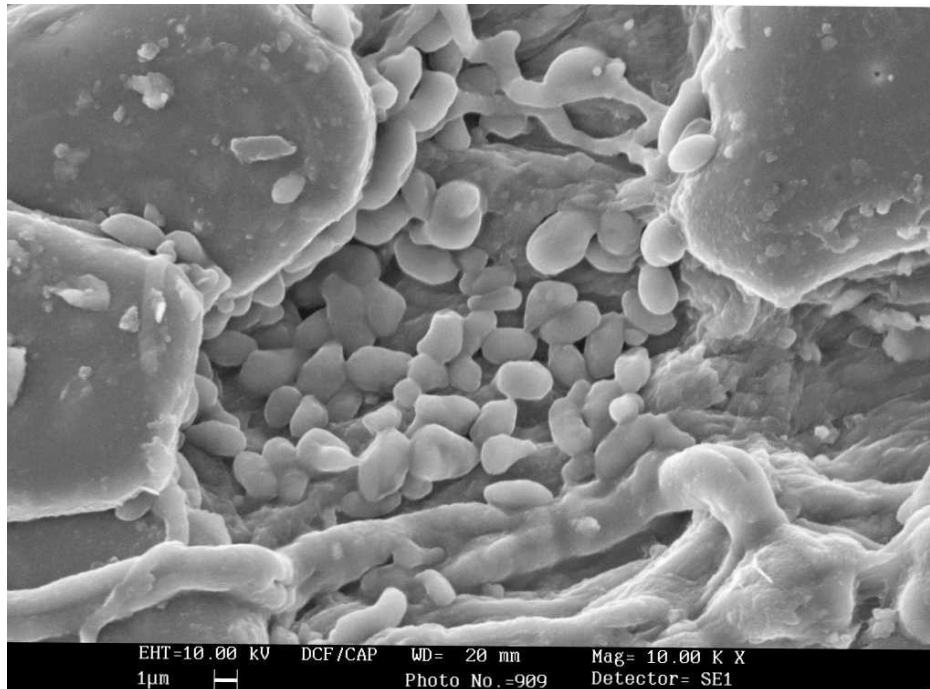


Figure II- : Morphologie de la surface de l'écorce d'eucalyptus (X 10.000).

II.2. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE

II.2.1. STRUCTURE GENERALE

II.2.1.1. Densité apparente

La détermination de la densité apparente des écorces d'eucalyptus utilisées pour la sorption du vert de malachite est réalisée par pesée d'un volume de 150 mL d'écorces d'eucalyptus tassées dans une éprouvette. La reproductibilité de la mesure est relativement satisfaisante et l'erreur est de l'ordre de 5 %. La valeur obtenue pour la masse volumique apparente est de 0,277 g/cm³.

II.2.2. STRUCTURE CHIMIQUE

II.2.2.1 Analyse EDS

Des analyses EDS ont été effectuées à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB) de marque Leo, type Stereoscan 440, couplé à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) de marque Kevex. Les électrons incidents excitent, par le biais de chocs inélastiques successifs, de nombreux atomes de la cible. Ceux-ci, pour revenir à leur état d'équilibre, se dés excitent par émission d'un rayonnement X ou d'un électron Auger. Le photon X émis est caractéristique de l'élément émetteur et apporte des

informations sur la composition du point cible. L'émission des photons X est détectée par un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Le détecteur de l'analyse EDS est constitué d'un monocristal de silicium dopé au lithium.

L'analyse EDS de la surface des écorces d'eucalyptus est présentée sur la Figure II-6. L'analyse met en évidence la présence de groupements fonctionnels oxygénés.

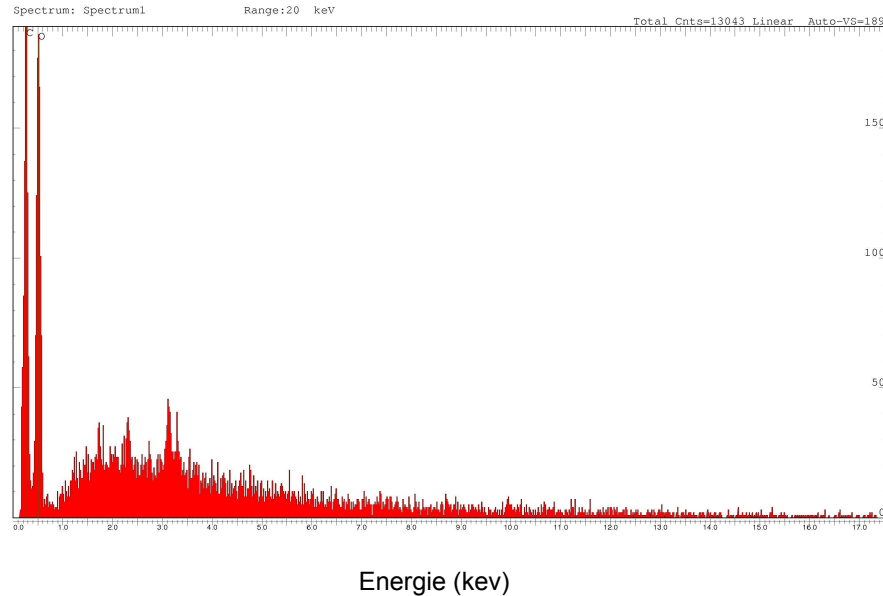


Figure II- : Analyse EDS de la surface des écorces d'eucalyptus.

II.2.2.2. Relargage d'ions par les écorces d'eucalyptus

La détermination quantitative des ions éventuellement relargués par les écorces d'eucalyptus dans l'eau revêt une grande importance. En effet, certains ions peuvent donner lieu à des phénomènes de co-sorption quand ils se trouvent en même temps que des ions métalliques près de la surface du matériau sorbant. Ainsi, les travaux de Yaacoubi et Ayele [1] et Mazet *et al.* [2] ont montré que la présence d'ions calcium pouvait modifier l'adsorption de certains composés organiques.

Afin de quantifier les éléments relargués par les écorces d'eucalyptus, des mesures de pH et de la conductivité électrique sont réalisées à partir d'une suspension de 1 g d'écorces d'eucalyptus dans 100 mL d'eau distillée mise sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 400 tr/min.

II.2.2.2.1. pH-métrie

L'évolution du pH d'une suspension de 1 g d'écorces d'eucalyptus dans 100 mL d'eau distillée est présentée sur la Figure II-7. Cette suspension a un caractère acide capable de diminuer la valeur du pH de l'eau distillée de 6,8 à 5,4. Cette variation du pH est probablement due au relargage des ions H^+ par les écorces d'eucalyptus. Ce changement de pH s'accompagne d'une augmentation de la conductivité électrique du milieu liée au relargage d'ions en solution (Figure II-8). La plus grande partie d'ions contribuant à la diminution du pH est relarguée pendant les 20 premières minutes.

Le comportement des écorces d'eucalyptus est certainement dû à la présence de groupements fonctionnels à leur surface dont la nature et la concentration dépendent de ces groupements.

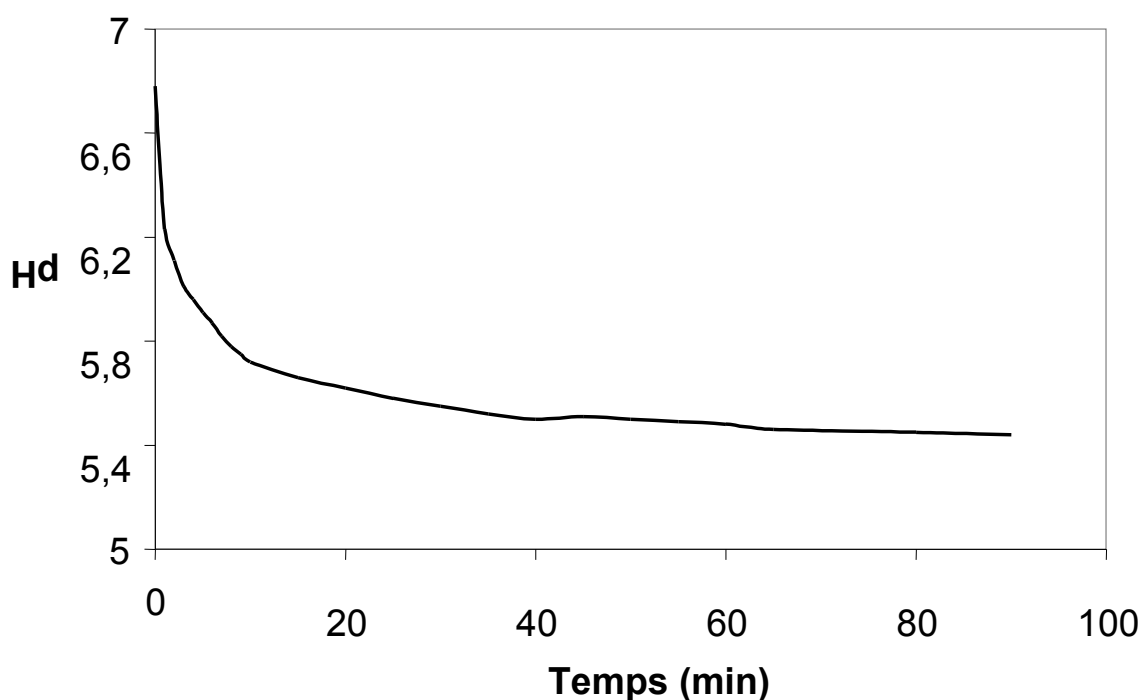


Figure II- : Évolution du pH d'une suspension d'écorces d'eucalyptus dans l'eau distillée.

II.2.2.2.2. Conductimétrie

La cinétique de relargage des ions par 1 g d'écorces d'eucalyptus dans 100 mL d'eau distillée est suivie par la mesure de la conductivité électrique. La Figure II-8 montre que la majeure partie des ions relargués par les écorces d'eucalyptus est réalisée durant les 20 premières minutes. La conductivité se stabilise à la valeur de 144,9 $\mu S/cm$.

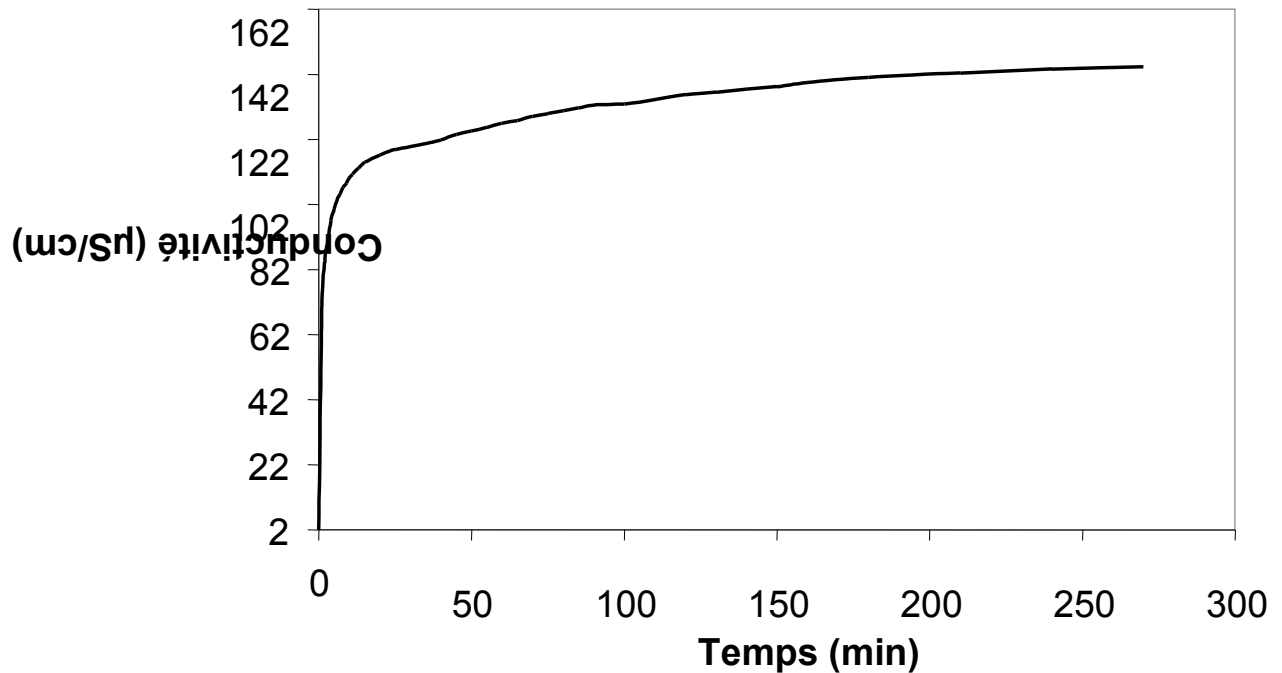


Figure II- : Evolution de la conductivité d'une suspension d'écorces d'eucalyptus dans l'eau distillée.

II.2.2.2.3. Détermination du point de charge zéro

Les phénomènes de sorption sont régis par des facteurs multiples, parmi lesquelles les forces électrostatiques jouent un rôle important. Celles-ci dépendent bien entendu de la charge électrique du matériau sorbant et de celle du colorant qui vient au contact des écorces d'eucalyptus pour se sorber, c'est pourquoi la détermination du point de charge zéro (PZC) est indispensable. La détermination du PZC est effectuée en mettant en contact 0,5 g d'écorces d'eucalyptus dans 10 mL d'eau préalablement dégazée afin d'éliminer le CO₂ 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.

Le point de charge zéro des écorces obtenu dans ce travail est de 5,3. Cette méthode de détermination du point de charge zéro a été employée avec satisfaction par Leon y Leon et Radovic [3] et Moreno-castilla *et al.* [4].

II.2.2.3. Détermination des fonctions de surface

Afin d'estimer la capacité des écorces d'eucalyptus à mettre en jeu des interactions spécifiques avec les sorbats, un dosage des fonctions acides et basiques de surface a été réalisé selon la méthode de Boehm [5]. Boehm, au moyen de méthodes spectroscopiques et de réactions chimiques, a établi quatre groupes d'oxydes de surface acides :

- G I : fonctions carboxyliques fortes,

- G II : fonctions carboxyliques faibles et lactones,
- G III : fonctions phénoliques,
- G IV : fonctions carbonyles et quinones.

Les propositions des fonctions de surface à caractère acide sont présentées sur la Figure II-9.

Les fonctions basiques de surface sont pour Boehm [5] et Leon y Leon *et al.* [6] de type pyrone, tandis que Garden et Weiss [7] proposent des fonctions de type chromène (Figure II-10).

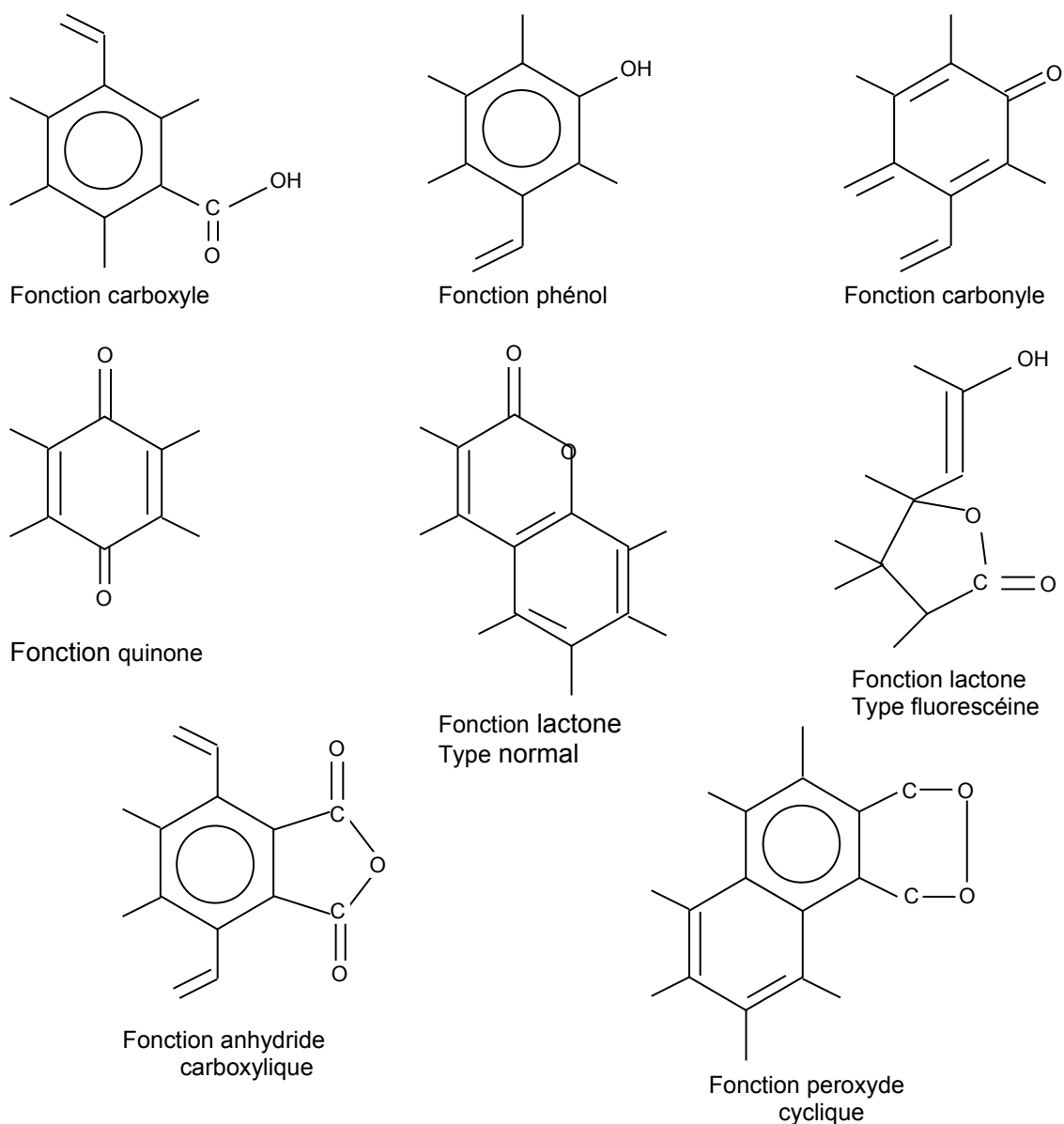


Figure II-: Représentation des groupements fonctionnels acides.

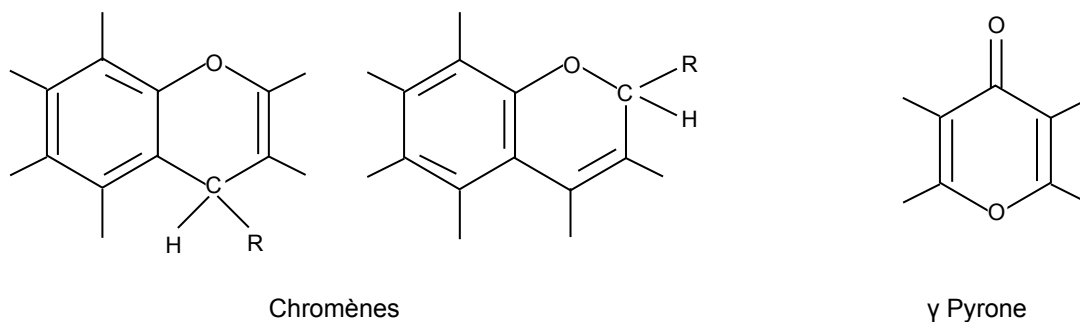


Figure II- : Représentation des fonctions superficielles de surface à caractère basique.

Ainsi, 1 gramme d'écorces d'eucalyptus est placé à l'étuve durant 48 heures à 80 °C. Les échantillons sont par la suite mis en contact pendant 72 heures, sous agitation, avec 50 mL d'une solution à 0,1 N de l'une des quatre bases suivantes : hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3), carbonate de sodium (Na_2CO_3), soude caustique (NaOH), éthanolate de sodium (NaOC_2H_5). La suspension est filtrée sur un filtre de porosité 4,45 μm . L'excès de solution basique (n'ayant pas réagi avec les fonctions acides de surface) est dosé en retour par l'acide chlorhydrique 0,1 N, en présence d'hélianthine (méthyle orange) pour (NaHCO_3) et (Na_2CO_3) et de phénolphthaléine pour (NaOH) et (NaOC_2H_5).

Le carbonate de sodium (Na_2CO_3) contenu dans les solutions d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) a été éliminé par ajout d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH soit égal à 8,2.

De la même manière, les fonctions basiques de surface [4, 6] ont été dosées en mettant en contact 1 gramme d'écorces d'eucalyptus avec 50 mL de solution à 0,1 N d'acide chlorhydrique. Au terme de 72 heures d'agitation, les solutions ont été filtrées comme précédemment, puis dosées en retour par la soude 0,1 N, en présence de phénolphthaléine. Le nombre de fonction chromène et pyrone (Figure II-10) correspond au nombre d'équivalents d'acide ayant réagi.

Les concentrations en chacun des groupes sont alors calculées selon :

- G I : Nombre d'équivalents titrés par NaHCO_3
- G II : Nombre d'équivalents titrés par Na_2CO_3 - Nombre d'équivalents titrés par NaHCO_3
- G III : Nombre d'équivalents titrés par NaOH - Nombre d'équivalents titrés par Na_2CO_3
- G IV : Nombre d'équivalents titrés par NaOC_2H_5 - Nombre d'équivalents titrés par NaOH

Les valeurs déterminées pour les teneurs en fonctions de surface acides et basiques des écorces d'eucalyptus étudiées sont présentées dans le Tableau II-1. Les fonctions

carbonyles et quinones (G IV) puis carboxylique forte (G I) sont prédominantes parmi les fonctions oxygénées acides. L'analyse des résultats du Tableau II-1 implique un certain nombre de remarques :

- Le total des fonctions acides est plus important que celui des fonctions basiques,
- Les groupes carbonyles et quinones (G IV) sont prédominants parmi les fonctions oxygénées acides.

Tableau II- : Concentration des fonctions de surface acides et basiques des écorces d'eucalyptus.

Concentration en fonction de surface	meq/g
Acide carboxylique fort (G I)	0,100
Lactone et acide carboxylique faible (G II)	0,085
Hydroxyle et phénol (G III)	0,000
Carbonyle et quinone (G IV)	1,013
Fonctions de surface acides	1,198
Fonctions de surface basiques	0,088

CONCLUSION

Les principales caractéristiques des écorces d'eucalyptus employées dans cette étude ont été déterminées. L'observation de la surface du matériau par microscopie électronique à balayage révèle qu'elle est constituée de feuillets liés entre eux de façon désordonnée. Ces feuillets ont des formes très irrégulières. L'agrandissement local des clichés montre la présence de pores dont la taille est comprise entre 1 et 10 μm . La masse volumique apparente du matériau est de 0,277 g/cm³. Les écorces d'eucalyptus mises en contact avec l'eau relarguent une quantité importante d'ions. La plus grande partie des ions contribuant à la diminution du pH et à l'augmentation de la conductivité électrique sont relargués durant les 20 premières minutes.

L'analyse EDS de la surface des écorces d'eucalyptus met en évidence la présence de groupements fonctionnels oxygénés. Les valeurs déterminées pour les teneurs en fonctions de surface acides indiquent que les fonctions carbonyles et quinones puis carboxylique forte sont prédominantes. Le total des fonctions acides est plus important que celui des fonctions basiques. La concentration en fonctions oxygénées de surface est de 1,286 meq/g.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Yaacoubi A., Ayele J., Sorption de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bichromate. Essai de modélisation. Revue des Sciences de l'Eau 12 (2), 389-406, 1999.
- [2] Mazet M., Yaacoubi A., Lafrance P., The influence of metal ions released by an activated carbon on the adsorption of organics: the role of calcium ions. Water Research 22, 1321-1329, 1998.
- [3] Leon y Leon C.A., Radovic L.R., in: P.A. Thrasher (Ed)., Chemistry and Physics of Carbon 24, 213, 1994.
- [4] Moreno-Castilla C., Lopez-Romon M.V., Carrasco-Marin F., Change in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. Carbon 38, 1998-2001, 2000.
- [5] Boehm H.P., Chemical identification of surface groups. Advances in Catalysis 16, 179-274, 1966.
- [6] Leon y Leon C.A., Solar J.M., Calemme V, Radovic L.R., Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. Carbon 30, 797-811, 1992
- [7] Garden V.A., Weiss D.E., Willis J.B., A new interpretation of the acidic and basic structures in carbon (I). Lactone groups of the ordinary and fluorescence types in carbons. Aust. J. Chem 10, 195-308, 1957.

CHAPITRE III

SORPTION DU VERT DE MALACHITE PAR LES ECORCES D'EUCALYPTUS

INTRODUCTION

La connaissance de la cinétique de sorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un sorbant au cours d'une opération industrielle et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un sorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Le but de ce chapitre est d'étudier et de modéliser la cinétique de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en mode batch. Les effets des conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse du matériau sorbant, la vitesse d'agitation, la température et la salinité du milieu sur la cinétique de sorption du vert de malachite sont examinés.

Dans l'objectif de générer une base de données de sorption du colorant par les écorces d'eucalyptus en termes de vitesse et de capacités de sorption, diverses équations sont appliquées. L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de sorption permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de sorption du vert de malachite par le matériau biosorbant.

III.1. MATÉRIEL ET MÉTHODES

III.1.1. SORBANT

Les écorces d'eucalyptus utilisées dans ce travail (Figure III-1) ont été rassemblées en automne 2005 d'arbres adultes d'eucalyptus au Campus Scientifique de Sidi-Amar, Université de Annaba. Les écorces obtenues sont lavées avec de l'eau distillée pour enlever les salissures et les matières solubles. Le processus de lavage a été répété à plusieurs reprises jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage claire, puis les écorces ont été séchées dans une étuve à une température de 80°C pendant 24 h. Les écorces séchées sont coupées en petits morceaux, broyées et tamisées pour éliminer les fines particules (< 0,5 mm). Le matériau obtenu est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage reste cristalline. La dernière étape de cette préparation consiste en un séchage des écorces d'eucalyptus obtenues dans la même étuve utilisée précédemment et

à la même température pendant 48 h. Après l'opération de séchage, les écorces d'eucalyptus ont été stockées dans un dessiccateur jusqu'à utilisation.



Figure III-1 : Structure macroscopique des particules des écorces d'eucalyptus.

III.1.2. SORBAT

Les solutions aqueuses de vert de malachite (VM) ont été préparées par dissolution d'une quantité appropriée de colorant dans l'eau distillée.

III.1.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'étude de la cinétique de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus est réalisée dans un réacteur fermé parfaitement agité et thermostaté présenté sur la Figure III-2.

Le dispositif expérimental est constitué de :

- un réacteur thermostaté (Schott Gerate CT 50) de 200 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.
- une pipette pour prélever des échantillons de la solution.

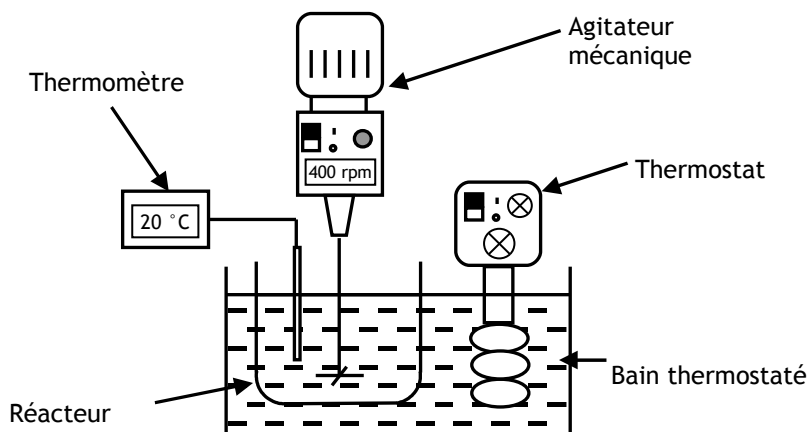


Figure III-2 : Réacteur fermé, agité et thermostaté.

III.1.4. POCEURES DE SORPTION

III.1.4.1. Cinétique de sorption

La sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus a été réalisée dans un réacteur fermé, agité et thermostaté. Une solution à une concentration donnée en colorant est préparée dans de l'eau distillée. Une masse d'écorces d'eucalyptus est introduite dans 200 mL de cette solution. Le réacteur est continuellement agité à une vitesse constante. Des prélèvements sont effectués en fonction du temps afin de mesurer la diminution de la concentration en colorant dans la solution au cours du temps. La température du milieu est maintenue constante.

En résumé, les conditions opératoires utilisées pour étudier les effets des divers paramètres sont les suivantes :

$$V = 200 \text{ mL}$$

$$m = 0,2-1 \text{ g}$$

$$C_0 = 10-50 \text{ mg/L}$$

$$\text{pH} = 5$$

$$T = 20^\circ \text{C}$$

$$\text{Vitesse d'agitation} = 0-600 \text{ tr/min.}$$

III.1.4.2. Equilibres isothermes de sorption

Toutes les déterminations des équilibres isothermes de sorption ont été réalisées en réacteur fermé et parfaitement agité, dans le même dispositif expérimental décrit précédemment et selon le même protocole expérimental. On introduit une masse de 0,4g d'écorces d'eucalyptus dans 200 mL de solutions de vert de malachite à des concentrations de 50-500 mg L⁻¹ (pH 5). La sorption est effectuée sous agitation mécanique à 400 tr/min. Les équilibres isothermes sont réalisés pour des températures comprises entre 20 et 50°C. Les conditions opératoires sont donc les suivantes :

$$V = 200 \text{ mL}$$

$$m = 0,4 \text{ g}$$

$$C_0 = 50-500 \text{ mg/L}$$

$$\text{pH} = 5$$

$$T = 20-50^\circ \text{C}$$

$$\text{Vitesse d'agitation} = 400 \text{ tr/min}$$

III.1.4.3. 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.

Le vert de malachite est dosé par spectrophotométrie d'absorption UV/Vis à l'aide d'un appareil (Jenway 6405). Des cuves en verre de 1 cm de trajet optique ont été employées.

Nous avons réalisé le spectre d'absorption dans le 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 618 nm.

III.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.2.1. EFFET DU TEMPS DE CONTACT ET DE LA CONCENTRATION INITIALE

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du vert de malachite sur le processus de sorption par les écorces d'eucalyptus, on fait varier la concentration des sorbats de 10 à 50 mg/L (pH 5) en présence de 0,4 g de sorbant dans 200 mL de solution. Chaque solution est agitée à une vitesse de 400 tr/min. La température du milieu est maintenue constante et égale à 20°C. Les prélèvements effectués permettent de suivre l'évolution de la concentration du colorant dans la solution en fonctions du temps. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-3.

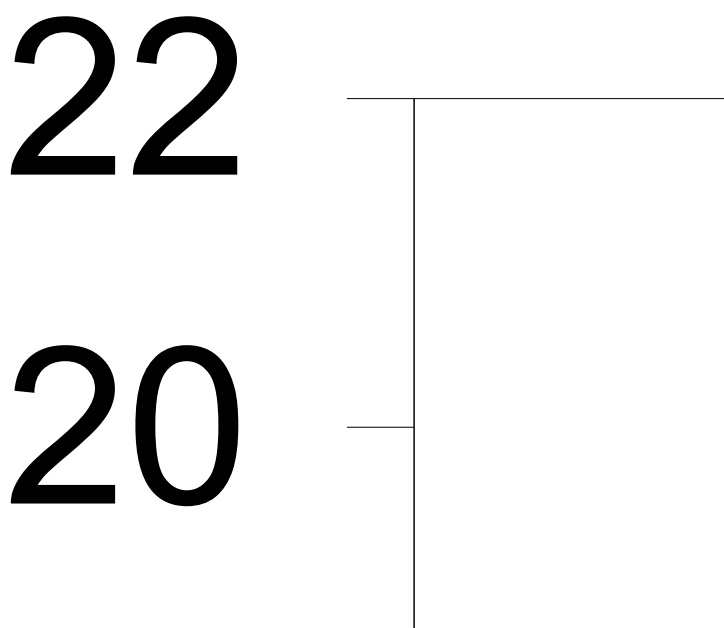


Figure III-3 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant sur la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus (masse du sorbant = 0,4 g/200 mL, T = 20 °C, pH = 5).

D'après la Figure III-3, représentant les cinétiques de sorption du vert de malachite pour différentes concentrations initiales, nous remarquons que :

- La capacité de sorption des écorces d'eucalyptus augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale du sorbat. Une augmentation de la concentration du colorant de 10 à 50 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 4,84 à 20,02 mg/g respectivement. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la force motrice augmente avec l'augmentation de la concentration, facilitant ainsi le passage du soluté de la solution vers le sorbant.
- La quantité sorbée augmente avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à atteindre un palier ou elle se stabilise à partir d'un certain temps. Ce temps est appelé temps d'équilibre et la quantité sorbée correspondante est appelée capacité de sorption à l'équilibre.
- Le temps d'équilibre est de 270 min pour des concentrations de 30 et 50 mg/L et 150 min pour une concentration de 10 mg/L. Pour des concentrations élevées, les sites de sorption se saturent rapidement en colorant, tandis qu'aux faibles concentrations, les molécules du colorant prennent plus de temps pour diffuser vers les sites de sorption.
- La vitesse initiale de sorption est plus grande pour les concentrations élevées car la force motrice est plus importante.
- Les sites de sorption se saturent rapidement par les molécules du colorant durant les 20 premières minutes, ceci est dû à la grande affinité du vert de malachite vers les écorces d'eucalyptus, et avec l'occupation graduelle de ces sites, la sorption devient plus lente.

III.2.2. EFFET DE LA MASSE DU SORBANT

L'effet de la masse du sorbant sur la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus a été étudié en présence de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 et 1 g de matériau sorbant et une concentration initiale en colorant de 50 mg/L à 20 °C et une vitesse d'agitation de 400 tr/min. La Figure III-4 montre l'influence de la masse du sorbant sur la sorption du vert de malachite par le biomatériau. D'après cette figure, nous remarquons que le pourcentage d'enlèvement du colorant augmente avec l'augmentation de la masse du sorbant. Ceci peut être attribuée à l'augmentation de la surface et la disponibilité des sites actifs de sorption. Par contre, la quantité sorbée par unité de masse de sorbant diminue avec l'augmentation de la masse d'écorces d'eucalyptus.

100



Figure III-4: Evolution du pourcentage d'enlèvement du colorant et de la quantité sorbée à l'équilibre en fonction de la masse du sorbant ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 5$).

Pour des masses élevées d'écorces d'eucalyptus, il y a une sorption superficielle très rapide sur la surface du sorbant qui engendre une faible concentration du soluté dans la solution. C'est parce qu'une certaine masse d'écorces d'eucalyptus 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 d'écorces d'eucalyptus peut épurer est grand. La diminution de la quantité de vert de malachite sorbée avec l'augmentation de la masse de sorbant est due au gradient de concentration du soluté entre la solution et la surface du matériau sorbant.

III.2.3. EFFET DE LA TEMPERATURE

Afin d'examiner l'influence de la température de la solution sur la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus, nous avons étudié l'évolution de la quantité sorbée à différentes températures en utilisant une concentration initiale de 50 mg/L et $0,4 \text{ g}$ d'écorces d'eucalyptus dans 200 mL de solution. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre à une vitesse de 400 tr/min . L'influence de la température sur la sorption du vert de malachite par le biomatériau est présentée sur la Figure III-5.

95

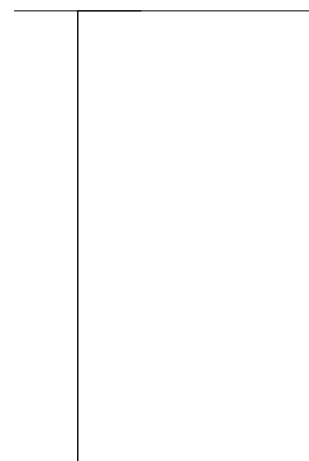


Figure III-5: Evolution du pourcentage d'enlèvement du colorant et de la quantité sorbée à l'équilibre en fonction de la température (masse du sorbant = 0.4 g/200 mL, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 5).

D'après la Figure III-5, on peut constater que :

- L'augmentation de la température de la solution entraîne une augmentation de la sorption.
- La quantité sorbée de vert de malachite augmente de 20,02 à 23,21 lorsque la température passe de 20 à 50 °C respectivement.

On peut conclure que la sorption du vert de malachite est favorisée par les hautes températures, ce qui montre que le processus global de sorption est endothermique. Le fait que la sorption du vert de malachite est favorisée par l'augmentation de la température indique que la mobilité des molécules du colorant augmente avec l'élévation de la température et peuvent se fixer efficacement sur la surface des écorces d'eucalyptus.

III.2.4. EFFET DE LA VITESSE D'AGITATION

L'effet de la vitesse d'agitation sur la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus a été étudié en présence de 0,4 g de sorbant dans 200 mL de solution. La concentration initiale du colorant est de 50 mg/L et la température est de 20 °C. L'évolution de la quantité sorbée en fonction du temps est présentée sur la Figure III-6.

Les résultats présentés sur la Figure III-6 permettent de constater que :

- la capacité de sorption à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation de 0 à 400 tr/min, ce qui peut être expliqué par la diminution de l'épaisseur de la couche limite et l'amélioration de la turbulence.
- de 400 à 600 tr/min, la différence entre les quantités sorbées à l'équilibre reste insignifiante car le gain en quantité sorbée est négligeable par rapport à l'énergie consommée.

25

Figure III-6: Evolution de la quantité sorbée en fonction de la vitesse d'agitation (masse du sorbant = 0,4 g/200 mL, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 5).

III.2.5. EFFET DE LA FORCE IONIQUE

L'effet de la salinité du milieu sur la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus a été étudié en présence de 0,5 à 5 g de chlorure de sodium (NaCl) dans 200 mL de solution de vert de malachite et une concentration initiale en colorant de 50 mg/L en présence de 0,4 g de biosorbant. La Figure III-7 montre l'effet de la salinité sur la sorption du colorant par le biosorbant. À partir des résultats de cette figure, nous remarquons qu'une augmentation de la force ionique entraîne une diminution de la quantité sorbée. Il semble que les ions Na^+ entrent en compétition avec les ions du vert de malachite pour occuper les sites de sorption. De plus, le sel forme des écrans qui bloquent les interactions électrostatiques entre le sorbant et le sorbat, engendrant une réduction de la quantité sorbée avec l'augmentation de la concentration de NaCl. Une autre raison est l'influence d'une force ionique élevée sur le coefficient d'activité du colorant, ce qui réduit son transport à la surface du sorbant.

25

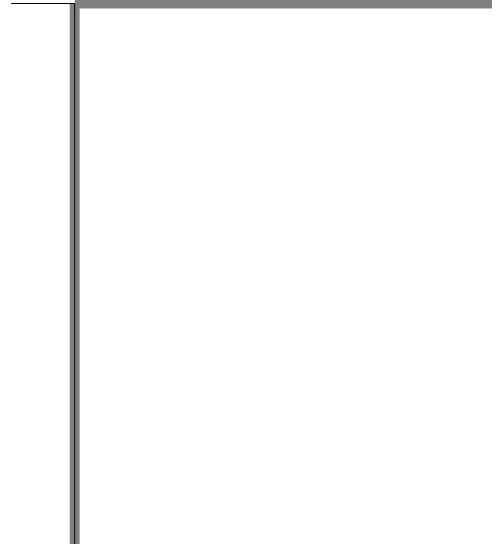


Figure III-7: Evolution de la quantité sorbée en fonction de la force ionique (masse du sorbant = 0,4 g/200 mL, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 5).

III.3. MODÉLISATION DES CINÉTIQUES DE SORPTION

Le but de cette partie est de modéliser les cinétiques de sorption du colorant basique, le vert de malachite, par les écorces d'eucalyptus pour différentes concentrations initiales de sorbat. Pour chaque modèle, une discussion sur la validité du modèle sera menée. Plusieurs modèles ont été testés et nous nous limiterons à la présentation de ceux qui ont donné les meilleurs résultats pour alléger le manuscrit.

III.3.1. MODELE DE LAGERGREN

La relation de Lagergren [1] est une expression de pseudo-premier ordre. Elle est représentée de la manière suivante:

$$\frac{d}{dt} (q_e - q) = -k_1 (q_e - q) \quad (\text{III-1})$$

L'intégration de l'équation (III-1) pour les conditions aux limites $q = 0$ à $t = 0$ et $q = q$ à $t = t$ donne :

$$\ln \frac{q_e - q}{q_e} = -k_1 t \quad (\text{III-2})$$

k_1 : constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre (1/min)

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

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

t : temps (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 du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus par l'équation de Lagergren pour différentes concentrations initiales en soluté est présentée sur la Figure III-8.

La vitesse initiale de la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus est calculée à partir de l'équation (III-3) :

$$h_1 = K_1 q_e \quad (\text{III-3})$$

Les valeurs de K_1 et q_e peuvent être déterminées à partir des tracés de $\ln (q_e - q)$ en fonction du temps (Figure III-8).

D'après les résultats regroupés dans le Tableau III-1, on remarque que les valeurs des coefficients de corrélation sont comprises entre 0,877 et 0,988, mais les valeurs des capacités de sorption calculées théoriquement sont très différentes des valeurs expérimentales et, par conséquent, le modèle de Lagergren n'est pas applicable pour la description de la sorption du vert de malachite.

3
2,5

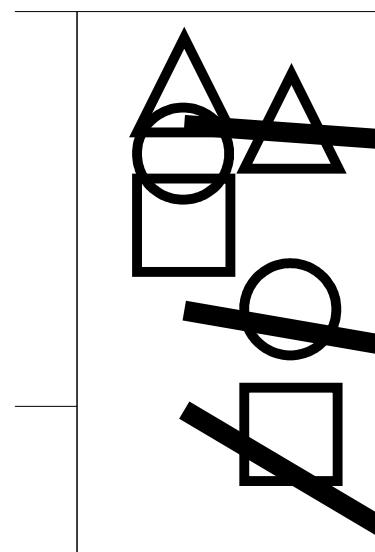


Figure III-8 : Détermination des paramètres du modèle de Lagergren pour différentes concentrations initiales du colorant.

Tableau III-1: Les paramètres du modèle de Lagergren.

C_0 (mg/L)	k_1 (1/min)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ théo}}$ (mg/g)	h_1 (mg/g.min)	r
10	0,0019	4,84	17,56	0,034	0,877
30	0,0046	13,60	14,08	0,066	0,950
50	0,0161	20,02	13,14	0,212	0,988

III.3.2. MODELE DE BLANCHARD

La cinétique de sorption peut être analysée par l'expression de Blanchard [2] (pseudo-second ordre) :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (\text{III-4})$$

k_2 : constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre (g/mg min)

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

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

t : temps (min)

En intégrant l'équation (III-4) et en appliquant les conditions aux limites, nous obtenons la relation linéaire de Ho [3,4] :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{III-5})$$

Si cette équation est vérifiée, en traçant t/q en fonction de t , nous devons obtenir une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 q_e^2$.

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption h (mg/g min) en utilisant l'équation suivante :

$$h_2 = k_2 q_e^2 \quad (\text{III-6})$$

L'évolution de $t/q = f(t)$ est présentée sur la Figure III-9. Les paramètres obtenus à l'aide du modèle de Blanchard et les coefficients de corrélation sont regroupés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2: Les paramètres du modèle de Blanchard.

C_0 (mg/L)	k_2 (g/mg min)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ théo}}$ (mg/g)	h_2 (mg/g min)	r
10	0,0282	4,84	4,98	0,701	0,999
30	0,0032	13,60	14,58	0,686	0,999
50	0,0023	20,02	21,37	1,048	0,999

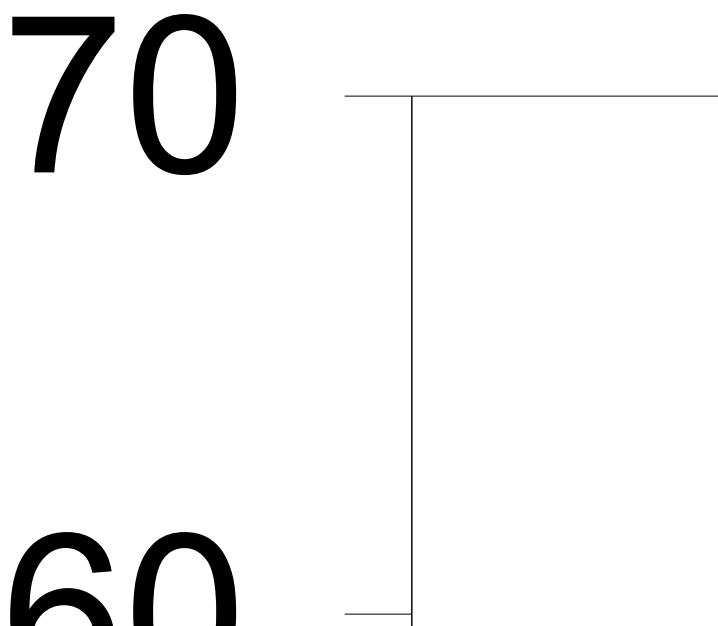


Figure III-9 : Détermination des paramètres du modèle de Blanchard pour différentes concentrations initiales du colorant.

D'après la Figure III-9 et les paramètres regroupés dans le Tableau III-2, nous observons que:

- Les coefficients de corrélation sont très bons ($r = 0,999$),
- Les capacités de sorption obtenues théoriquement sont proches des valeurs expérimentales et, par conséquent, le modèle de Blanchard décrit adéquatement les résultats des cinétiques de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus pour différentes concentrations initiales en soluté.

III.3.3. DETERMINATION DES ETAPES LIMITANTES

III.3.3.1. Modèle de Weber et Morris

Pour avoir une idée sur la contribution du transport interne dans le processus de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus, Weber et Morris [5] ont indiqué que si la diffusion intraparticulaire est l'étape qui contrôle le processus de sorption, en portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps, nous devons obtenir une droite qui passe par l'origine.

$$q = K_d t^{1/2} + C_d \quad (\text{III-7})$$

q : quantité sorbée en temps t (mg/g)

t : temps (min)

K_d : constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g min^{1/2})

C_d : ordonnée à l'origine (mg/g)

25

Figure III-10 : Détermination des paramètres du modèle de Weber et Morris pour différentes concentrations initiales du colorant.

La Figure III-10 présente l'évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour différentes concentrations initiales de colorant. Les paramètres du modèle de Weber et Morris sont regroupés dans le Tableau III-3.

Tableau III-3: Les paramètres du modèle de Weber et Morris.

C_0 (mg/L)	K_d (mg/g $\sqrt{\text{min}}$)	C_d (mg/g)	r
10	0,197	2,84	0,953
30	0,698	4,45	0,979
50	0,798	8,81	0,996

Le modèle de diffusion intraparticulaire montre trois régions représentant les différentes étapes de la sorption : la première région est l'étape la plus rapide, elle représente la sorption à la surface due au transport externe. La deuxième région linéaire représente la sorption progressive où la diffusion intraparticulaire est limitante. Une 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.

A partir des résultats présentés sur la Figure III-10 et portés dans le Tableau III-3, nous observons que :

- La constante de vitesse de diffusion intraparticulaire augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.
- Les coefficients de corrélation sont dans l'intervalle 0,953-0,996, ce qui indique que la sorption du vert de malachite par le biosorbant est contrôlée par la diffusion intraparticulaire après les 20 premières minutes.
- Les droites obtenues ne passent pas par l'origine. Les valeurs de C_d calculées sont comprises entre 2,84 et 8,81 mg.g⁻¹, ce qui signifie que la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption, mais n'est pas le seul mécanisme qui contrôle la cinétique, Il paraît que d'autres mécanismes jouent un rôle important dans le processus de sorption.
- L'ordonnée à l'origine augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

III.4. ÉTUDE ET MODÉLISATION DES ISOTHERMES DE SORPTION

Il existe plusieurs modèles pour la représentation des équilibres isothermes de sorption. Dans cette étude, on va s'intéresser à trois modèles : Langmuir, Freundlich et Elovich. Les isothermes de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus à différentes températures (20, 30, 40 et 50°C) sont déterminées, discutées et modélisées. Le but de ce chapitre est d'appréhender les interactions colorant-écorces d'eucalyptus à travers la validité des modèles appliqués.

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de soluté sorbé par les écorces d'eucalyptus. La quantité sorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide sorbant est donnée par la relation suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{III-8})$$

où :

C_0 : concentration initiale du soluté (mg/L)

C_e : concentration du polluant en solution 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 colorant par le biosorbant est obtenue en traçant la courbe $q_e = f(C_e)$.

La représentation graphique des isothermes de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus à différentes températures est illustrée sur la Figure III-11.

D'après la classification de Giles, toutes les isothermes montrent une allure du type L. La forme L des isothermes de sorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption. La sorption du colorant augmente avec l'élévation de la température, ce qui indique que le processus de biosorption est endothermique.

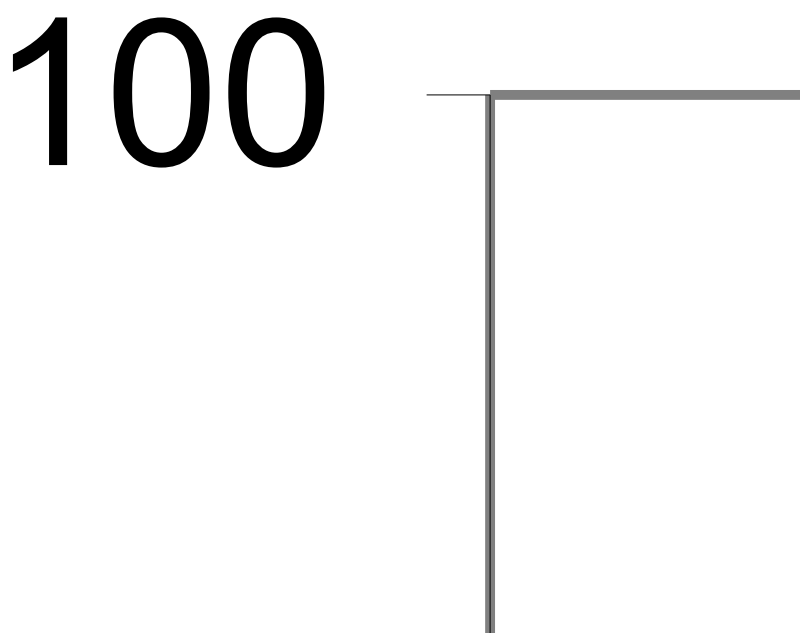


Figure III-11: Isothermes de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus à différentes températures.

III.4.1. MODELISATION DES EQUILIBRES ISOTHERMES DE SORPTION

Cette partie a pour but d'appréhender les interactions colorant-biosorbant à travers la validité des modèles utilisés (Langmuir, Freundlich et Elovich), pour décrire avec précision les résultats expérimentaux des isothermes de sorption, de bien préciser les grandeurs que nous pouvons déterminer et de trouver les paramètres de chaque modèle appliqué.

III.4.1.1. Équation de Langmuir

Le modèle le plus utilisé est celui de Langmuir qui est donné par la relation [6] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{III-9})$$

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

q_m : quantité maximale sorbée à la saturation de la monocouche (mg/g),

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

b : constante d'équilibre de sorption, dépendant de la température (L/mg).

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de Weber [7] comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{III-10})$$

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

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus est présentée sur la Figure III-12 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau III-4.

6

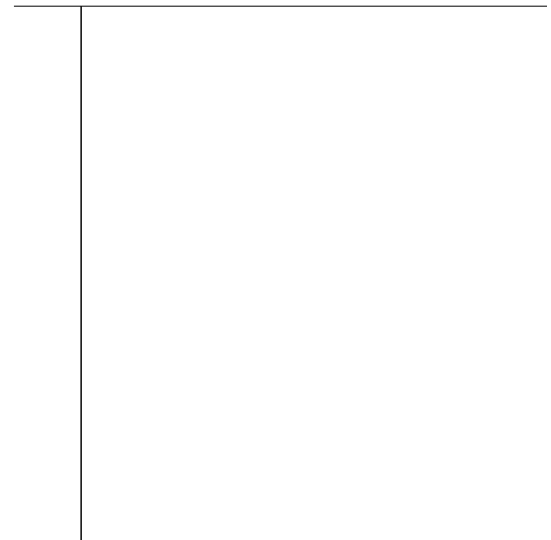


Figure III-12 : Modélisation des isothermes de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus par l'équation de Langmuir.

Les résultats obtenus montrent que les coefficients de corrélation (r) sont satisfaisants ($r \geq 0,996$). Les valeurs des capacités maximales de sorption (q_m) augmentent avec l'élévation de la température et sont en accord avec les capacités de sorption expérimentales. La constante de Langmuir augmente avec l'élévation de la température. Il

semble que ce modèle (forme II) décrit adéquatement les résultats expérimentaux des isothermes de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus.

Tableau III-4 : Paramètres du modèle de Langmuir

T (°C)	q _m (mg/g)	b (L/mg)	r
20	72,46	0,056	0,996
30	74,07	0,084	0,998
40	79,36	0,124	0,997
50	84,74	0,168	0,999

La “favorabilité” de l’isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel R_L de Hall [8], qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{III-11})$$

b : constante d’équilibre de sorption sorbat-sorbant de Langmuir (L/mg)

C_0 : concentration initiale (mg/L)

Lorsque R_L est compris entre 0 et 1, l’isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, défavorable pour $R_L > 1$ et irréversible si $R_L = 0$.

L’évolution des valeurs du paramètre de Hall calculées pour la sorption du vert de malachite par les écorces d’eucalyptus en fonction de la concentration initiale du soluté pour différentes températures est présentée sur la Figure III-13. Les résultats obtenus montrent que les valeurs du paramètre de Hall sont comprises entre 0 et 1 pour toutes les concentrations initiales en colorant et pour toutes températures étudiées, indiquant une sorption favorable du vert de malachite par les écorces d’eucalyptus. Le paramètre de Hall diminue avec l’augmentation de la concentration, ce qui indique que l’affinité du vert de malachite à la surface du sorbant augmente avec la concentration initiale du soluté.

0,3

Figure III-13 : Evolution du paramètre de Hall en fonction de la concentration initiale du colorant.

III.4.1.2. Équation de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été appliqué aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus. L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante [9] :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III-12})$$

K_F et n : 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.

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III-13})$$

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

Les résultats de la modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Freundlich sont présentés sur la Figure III-14. Les paramètres de Freundlich et les coefficients de corrélation sont consignés dans le Tableau III-5. Les résultats enregistrés dans ce tableau montrent que :

- Dans tous les cas, les coefficients de corrélation obtenus par l'équation de Langmuir sont supérieurs à ceux déterminés par la relation de Freundlich. On peut donc conclure que le modèle de Langmuir donne un meilleur ajustement des données expérimentales par rapport à l'équation de Freundlich.
- Les valeurs de n sont supérieures à 1 ($n \geq 4,342$). Cela signifie que la sorption du vert de malachite par le biosorbant est favorable.

5

Figure III-14 : Modélisation des isothermes de sorption du vert de malachite par l'équation de Freundlich

Tableau III-5 : Paramètres du modèle de Freundlich.

T °C	$K_F (\text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \text{L}^{\frac{1}{n}} \text{g}^{-1})$	n	r
20	19,033	4,342	0,988
30	20,585	4,376	0,973
40	24,774	4,612	0,977
50	28,574	4,819	0,958

III.4.1.3. Équation d'Elovich

La relation d'Elovich [10] diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites de sorption : le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de la sorption ce qui implique une sorption en plusieurs couche. À l'équilibre, nous arrivons à :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{III-14})$$

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

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

q_m : capacité maximale de sorption (mg/g)

K_E : constante de l'équilibre de sorption sorbat-sorbant (L/mg)

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes au logarithme :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{III-15})$$

Si la relation d'Elovich est vérifiée, nous devons obtenir une droite de pente $-1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_E q_m$.

Les résultats expérimentaux des isothermes de sorption modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur la Figure III-15. Les valeurs des capacités maximales de sorption et des constantes d'équilibre de sorption sorbat-sorbant sont regroupées dans le Tableau III-6.

4

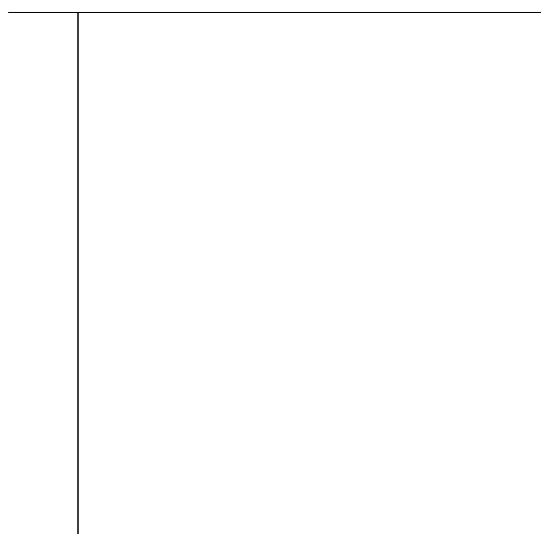


Figure III-15 : Modélisation des isothermes de sorption du vert de malachite par l'équation d'Elovich.

D'après les résultats obtenus (Tableau III-6 et Figure III-15), nous remarquons que :

- Les coefficients de corrélation sont satisfaisants ($r \geq 0,965$) mais inférieurs à ceux obtenus par le modèle de Langmuir.
- Les valeurs des capacités maximales de sorption déterminées à l'aide de la transformée linéaire de l'équation d'Elovich ne sont pas en accord avec les valeurs expérimentales et sont très inférieures aux valeurs déterminées par le modèle de Langmuir. La représentation d'Elovich ne conduit pas à une détermination correcte de la capacité maximale de sorption.

Toutes ces constatations prouvent que l'équation d'Elovich est inapplicable de décrire les équilibres isothermes de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus.

Tableau III-6 : Paramètres du modèle d'Elovich.

T °C	q _m (mg/g)	K _E (L/mg)	r
20	13,15	3,318	0,989
30	13,90	3,587	0,965
40	13,71	7,961	0,984
50	14,06	12,593	0,972

III.4.2. PARAMÈTRES THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° de la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus sont calculés à partir des équations suivantes [11] :

- La variation de l'énergie libre ΔG° :

$$\ln(1/b) = \Delta G^\circ / RT \quad (\text{III-16})$$

- La variation de l'enthalpie ΔH° :

$$\ln b = \ln b' - \Delta H^\circ / RT \quad (\text{III-17})$$

- La variation de l'entropie ΔS° :

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) / T \quad (\text{III-18})$$

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

T : température (K)

b : constante de Langmuir (L/mol).

La représentation de $\Delta G^\circ = f(T)$ (Figure III-16), nous donne une droite avec un bon coefficient de corrélation égale à 0,999. Pour la détermination des paramètres thermodynamiques, nous avons utilisé la constante de Langmuir. Tous les paramètres thermodynamiques calculées sont regroupés dans le Tableau III-7.

D'après le Tableau III-7, il apparaît que le processus de sorption du vert de malachite est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). L'énergie libre du processus est négative pour toutes les températures testées ($\Delta G^\circ < 0$), montrant que le processus de sorption est spontané. La valeur de la variation d'entropie est petite et positive ($\Delta S^\circ > 0$), ce qui indique qu'il n'y a pas de changement remarquable de l'entropie durant la sorption du vert de malachite par le sorbant. Aussi, la valeur positive de ΔS° reflète l'augmentation du désordre à l'interface solide-solution et montre également une affinité du sorbant vis-à-vis du vert de malachite. Normalement, la sorption des gaz conduit à une diminution de l'entropie due à l'arrangement ordonné des molécules de gaz sur la surface du solide. Toutefois, ceci peut ne pas être vrai pour le système complexe de la sorption du vert de malachite en solution aqueuse par les écorces d'eucalyptus.

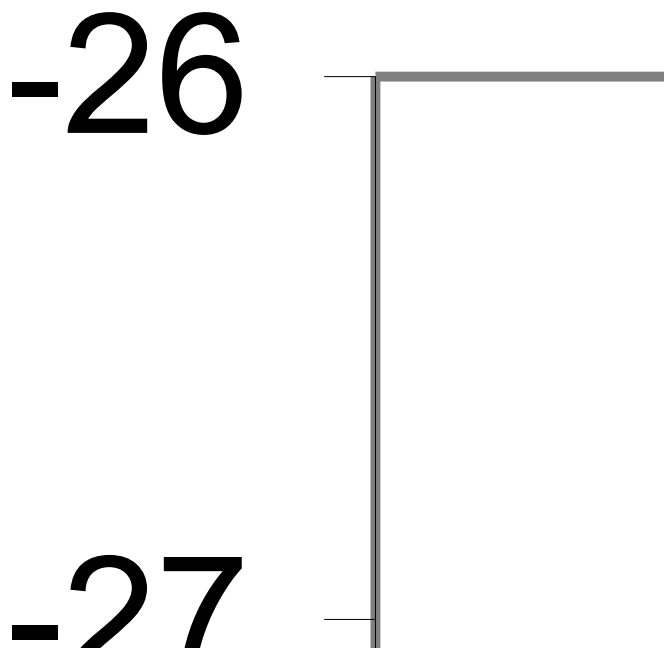


Figure III-16: Variation de l'énergie libre en fonction de la température.

Tableau III-7 : Paramètres thermodynamiques de la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus.

T °C	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
20	28,992	-26,453	0,189
30		-28,377	
40		-30,328	

50		-32,112	
----	--	---------	--

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons déterminé et étudié l'influence de plusieurs variables opératoires importantes sur l'élimination du vert de malachite par le biosorbant choisi. Nous avons aussi discuté et modélisé les cinétiques de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus par différentes équations permettant de calculer des vitesses de sorption et des coefficients cinétiques.

L'influence du temps de contact, de la masse du sorbant, de la force ionique, de la température, de la vitesse d'agitation et de la concentration initiale en colorant sur la sorption du vert de malachite a été mise en évidence. Nous avons constaté que la quantité sorbée du vert de malachite diminue avec l'augmentation de la masse des écorces d'eucalyptus. Ceci peut être expliqué par la rupture dans le flux ou le gradient de concentration entre les concentrations du soluté dans la solution et sur la surface du sorbant. Par contre, l'élimination du vert de malachite augmente avec l'augmentation de la masse du sorbant. L'amélioration de l'enlèvement du polluant avec l'augmentation de la dose du sorbant est due à l'augmentation de la surface disponible pour la sorption et la disponibilité des sites de sorption. Pour des doses élevées de sorbant, il y a une sorption superficielle qui engendre une faible concentration du soluté dans la solution. C'est parce qu'une certaine masse de sorbant ne peut sorber qu'une quantité fixe du colorant. Par conséquent, plus le dosage du sorbant est élevé, plus le volume de la solution qu'une certaine dose de sorbant peut épurer est grand.

L'augmentation de la température de la solution entraîne une augmentation de la sorption, ce qui montre que le processus de sorption est endothermique. Le fait que la sorption du vert de malachite est favorisée par l'augmentation de la température indique que la mobilité des molécules de polluant augmente avec l'élévation de la température.

Pour une vitesse d'agitation nulle, la sorption est faible, mais pour des vitesses d'agitation supérieures à 400 tr/min, les quantités sorbées et les vitesses de sorption sont presque identiques.

L'effet de la force ionique sur l'enlèvement du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus est négatif du fait de la compétition des ions Na^+ avec les molécules du vert de malachite pour l'occupation des sites de sorption. D'autre part, il paraît que le sel (NaCl) forme une barrière (écran) qui bloque les interactions entre le sorbant et le sorbat. Une augmentation de la concentration initiale du polluant entraîne une augmentation de la sorption. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la force motrice augmente avec

l'augmentation de la concentration, facilitant ainsi le passage du soluté de la solution vers le sorbant.

Les résultats des cinétiques de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus ont été modélisés par les équations de Lagergren, Blanchard et Weber et Morris. L'application de ces modèles aux résultats expérimentaux a permis de caractériser les deux étapes limitantes de la cinétique de sorption qui sont : le transport à travers le film externe au début de la sorption et, après les 20 premières minutes, c'est la diffusion intraparticulaire qui gouverne le processus. De plus, la cinétique de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus peut être modélisée adéquatement par l'équation de pseudo-second ordre de Blanchard.

Nous avons également étudié la modélisation des isothermes de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus obtenues en réacteur fermé et parfaitement agité. Les isothermes de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus obtenues à différentes températures sont du type L. Dans ce cas, le soluté montre une affinité si élevée pour le solide (c'est-à-dire que la sorption est totale aux faibles concentrations) que la pente initiale ne peut être distinguée de l'infini.

Le modèle de Langmuir décrit adéquatement les isothermes de sorption et montre que la fixation du colorant s'effectue en monocouche aux différentes températures étudiées. Les capacités maximales de sorption obtenues à l'aide de l'équation de Langmuir dans le domaine de température allant de 20 à 50 °C sont comprises entre 71,64 et 84,41 mg/g respectivement. Le modèle de Langmuir est plus adéquat que celui de Freundlich. Les coefficients de corrélation obtenus pour l'équation de Langmuir sont supérieurs à ceux déterminés pour l'équation de Freundlich. Les valeurs du paramètre n de l'équation de Freundlich sont supérieures à 1 ($4,342 \leq n \leq 4,819$), ce qui signifie que la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus est favorable. La représentation d'Elovich ne conduit pas à une détermination correcte de la capacité maximale de sorption.

L'étude thermodynamique indique que le processus de sorption du vert de malachite est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). L'énergie libre du processus est négative pour toutes les températures testées ($\Delta G^\circ < 0$), montrant que le processus de sorption est spontané. La valeur de la variation d'entropie est petite et positive ($\Delta S^\circ > 0$), ce qui indique qu'il n'y a pas de changement remarquable de l'entropie durant la sorption du vert de malachite par le biosorbant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar 24, 1-39, 1898.
- [2] Blanchard G., Maunaye M., Martin G., Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. Water Research 18, 1501-1507, 1984.
- [3] Ho Y.S., Adsorption of Heavy Metals from Waste Streams by Peat. PhD Thesis, University of Birmingham, Birmingham, UK, 1995.
- [4] Ho Y.S., McKay G., The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Water Research 34, 735-742, 2000.
- [5] Weber J.Jr., Morris J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanitary Eng. Div 89, 31-59, 1963.
- [6] Langmuir I., Modeling of adsorption. Phys. Rev 6, 78-80, 1915.
- [7] Weber J.Jr., Adsorption in physicochemical processes for water quality control. Ed. By Metcalf R.L, Pitts J.N., Wiley interscience, N. Y., Chap. 5, 199-259, 1972.
- [8] 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, 212-223, 1966.
- [9] Freundlich H., On adsorption in solutions. Z. Physic. Chem. 57, 385-471, 1906.
- [10] Elovich S.Y., Larinov O.G., Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid adsorbents (1) equation adsorption isotherm from solutions and the analysis of its simplest form, (2) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. Izv. Akad. Nauk. USSR, Otd. Khim Nauk 2, 209-216, 1962.
- [11] Özer A., Tümen F., Bildik M., Cr(III) removal from aqueous solutions by depectinated sugar beet pulp. Environmental Technology 18, 893-901, 1997.

CHAPITRE IV

SONO-SORPTION DU VERT DE MALACHITE PAR LES ECORCES D'EUCALYPTUS

INTRODUCTION

Plusieurs chercheurs ont étudié les effets des ultrasons sur les processus d'adsorption-désorption [1-2]. Ils ont trouvé que les ondes ultrasonores accélèrent les phénomènes de transfert de matière et de ce fait augmentent et améliorent la vitesse de sorption, mais l'influence des ultrasons sur la quantité sorbée à l'équilibre est très controversée et contradictoire.

L'influence des ultrasons sur le processus d'adsorption de composés organiques sur des résines polymériques a été examinée par Breitbach et Bathen [3] et Qin *et al.* [4]. Ils ont trouvé que les ultrasons accélèrent la vitesse d'adsorption et que le coefficient de transfert de matière augmente avec l'intensité des ultrasons. Récemment, des résultats identiques ont été obtenus par quelques chercheurs pour différents systèmes de sorption [5,2].

En utilisant la résine NKA II, Li *et al.* [6,7] ont constaté que l'adsorption du phénol en présence d'ultrasons (39 kHz) est plus faible que celle en l'absence d'ultrasons. Ils ont également observé que la capacité d'adsorption de la résine diminue avec l'augmentation de la puissance délivrée au système.

Le but de ce chapitre est d'étudier les effets des ultrasons de haute fréquence sur la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus. Dans un premier temps, la dégradation sonochimique du vert de malachite est étudiée. L'influence des paramètres tels que la puissance des ondes ultrasonores, de la dose du sorbant, de la concentration initiale en colorant et de la température sur la sorption est discutée. Les cinétiques de sorption sur les écorces d'eucalyptus déterminées en l'absence et en présence d'ultrasons sont également comparées et discutées.

IV.1. MATERIEL ET METHODES

IV.1.1. SORBANT

La préparation des écorces d'eucalyptus utilisées au cours de cette étude a été décrite au chapitre III, paragraphe III-1-1.

IV.1.2. SORBAT

Les solutions aqueuses de vert de malachite ont été préparées par dissolution d'une quantité appropriée de colorant dans l'eau distillée.

IV.1.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les expérimentations de sorption sont réalisées en utilisant le dispositif présenté sur la Figure IV-1.

Les expériences sont réalisées dans un réacteur, opérant à une fréquence de 800 kHz, de 500 mL composé d'une double enveloppe cylindrique en verre, permettant le refroidissement du réacteur. Pour toutes les expériences, la détermination de l'énergie acoustique absorbée dans le réacteur est réalisée par la méthode calorimétrique.

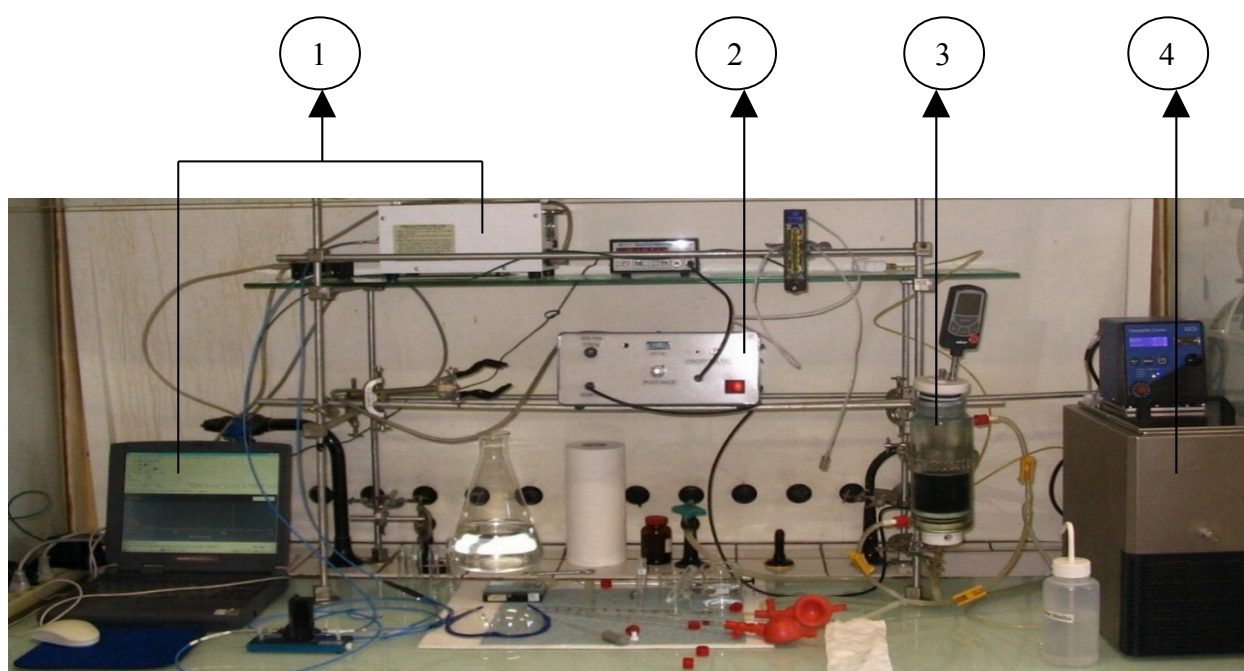


Figure IV-1 : Dispositif expérimental.

- 1 : Spectrophotomètre à fibres optiques piloté par ordinateur (Ocean Optics HR 2000 Series High-Resolution)
- 2 : Générateur (800 kHz)
- 3 : Réacteur ultrasonore
- 4 : Cryostat

IV.1.4. PROCEDURE DE SORPTION

Pour l'étude de l'influence des ultrasons sur la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus, la détermination des cinétiques de sorption sous l'action du champ ultrasonore a été conduite en introduisant une masse prédéterminées d'écorces d'eucalyptus dans un volume de 200 mL d'une solution aqueuse de vert de malachite à une concentration déterminée. La température est maintenue constante et égale à 20 °C. Des prélèvements sont effectués de façon rapprochées en début de manipulation, puis sont espacés dans le temps, pour déterminer la concentration résiduelle du colorant.

IV.2. RESULTATS ET DISCUSSION

IV.2.1. DETERMINATION DE L'ENERGIE ACOUSTIQUE PAR LA METHODE CALORIMETRIQUE

La détermination de la quantité d'énergie ultrasonore dissipée dans le milieu est réalisée à l'aide de la méthode calorimétrique globale [8,9]. Elle consiste à mesurer l'échauffement global de la solution (eau distillée) ou de la suspension (eau distillée + écorces d'eucalyptus) pour déterminer l'énergie dissipée dans le milieu et estimer la puissance acoustique globale reçue. Un thermocouple plongé dans la solution permet de suivre l'évolution de la température en fonction du temps. Un volume d'eau distillée (200 mL) égal au volume utilisé pour les expérimentations de sorption a été employé. La double enveloppe du réacteur est vidée pour minimiser les échanges de chaleur avec l'extérieur. L'évolution de la température en fonction du temps est enregistrée pendant 5 minutes.

L'évolution de la température en fonction du temps est linéaire lors des premières minutes de l'irradiation ultrasonore. La puissance dissipée est obtenue à partir du bilan thermique sur le réacteur en négligeant la capacité thermique de celui-ci devant celle du contenu :

$$P_{th} = mC_p \frac{dT}{dt} + hS(T - T_{ext}) \quad (IV-1)$$

Avec P_{th} : puissance thermique (W),

C_p : capacité calorifique massique de l'eau (J/kg K),

T : température du milieu (K),

t : temps (s),

h : coefficient de transfert de chaleur entre le réacteur et l'air (W m² /K),

S : surface d'échange de chaleur du réacteur (m²),

m : masse de l'eau dans le réacteur (kg),

T_{ext} : température extérieure (K).

En négligeant le terme de dissipation externe de chaleur pendant les premiers instants, nous pouvons écrire :

$$P_{th} = m C_p dT/dt \quad (IV-2)$$

Ainsi, la puissance thermique dissipée est calculée à partir de la pente à l'origine de la courbe $T = f(t)$. Les déterminations de l'énergie acoustique par la méthode calorimétrique en l'absence et en présence du sorbant sont présentées sur les Figures IV-2, IV-3, IV4 et IV5. Les résultats obtenus montrent que :

- Pour une puissance électrique de 5 W, les puissances acoustiques déterminées en l'absence et en présence des écorces d'eucalyptus sont de 1,9 et 1,3 W respectivement.
- Pour une puissance électrique de 20 W, les puissances acoustiques mesurées avec et sans le sorbant sont de 10,3 et 11,1 W respectivement.
- Pour une puissance électrique médiane (50 W), les puissances acoustiques déterminées avec et sans le sorbant sont de 20,6 et 23,1 W respectivement.
- Pour une puissance électrique maximale (100 W), les puissances acoustiques mesurées avec et sans le sorbant sont de 40,6 et 43,7 W respectivement.

25

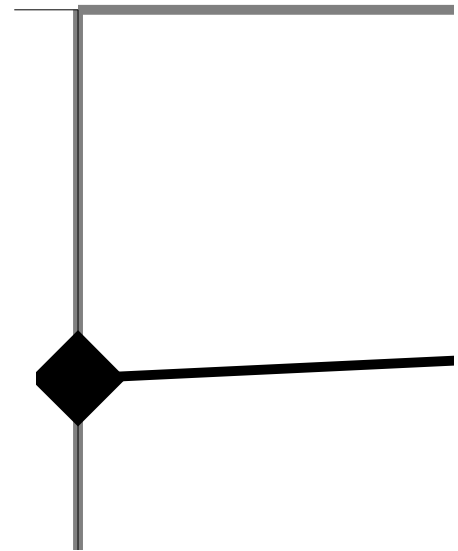


Figure IV-2 : Evolution de la température du milieu en fonction du temps de sonification en l'absence et en présence des écorces d'eucalyptus pour une puissance électrique de 5 W.

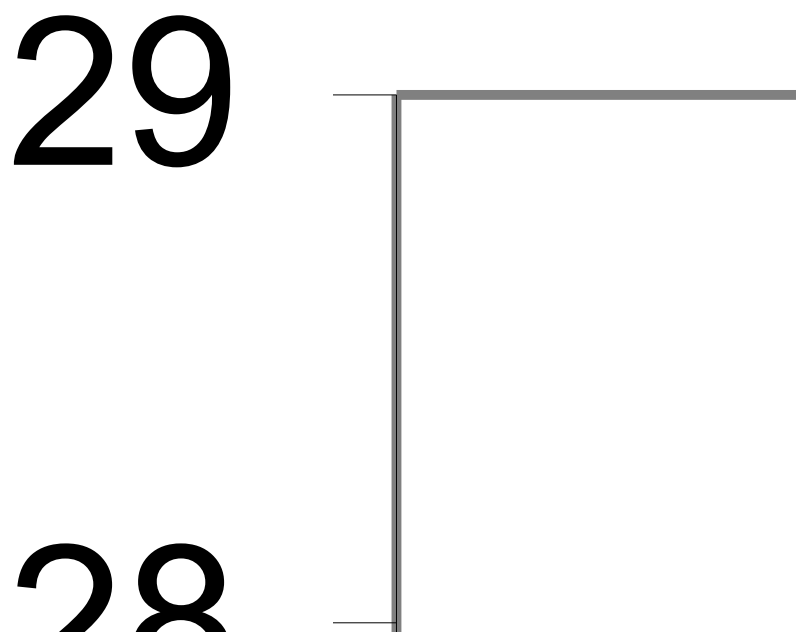


Figure IV-3 : Evolution de la température du milieu en fonction du temps de sonification en l'absence et en présence des écorces d'eucalyptus pour une puissance électrique de 20 W.

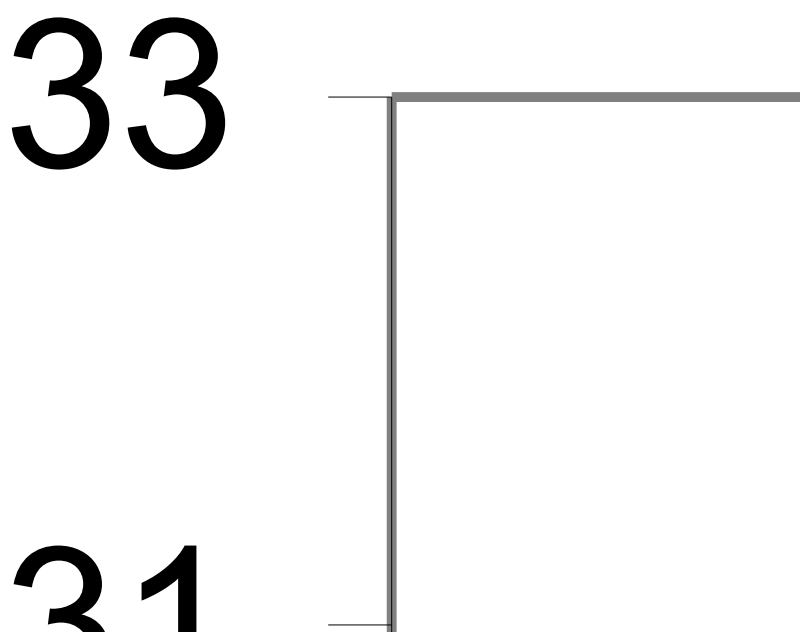


Figure IV-4 : Evolution de la température du milieu en fonction du temps de sonification en l'absence et en présence des écorces d'eucalyptus pour une puissance électrique de 50 W.

50



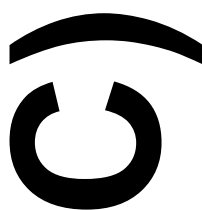
Figure IV-5 : Evolution de la température du milieu en fonction du temps de sonification en l'absence et en présence des écorces d'eucalyptus pour une puissance électrique de 100 W.

Dans tous les cas, la puissance acoustique mesurée en l'absence du biosorbant est supérieure à celle déterminée en présence du matériau. Ceci indique que les écorces d'eucalyptus peuvent absorber l'énergie ultrasonore et cette absorption peut améliorer le processus de sorption du vert de malachite. Par conséquent, l'amélioration des phénomènes de transfert de matière par la microagitation acoustique, les ondes de chocs, les microjets, les effets thermiques des ultrasons aussi bien que par l'absorption d'énergie par le sorbant pourraient être des raisons pour l'accroissement de la sorption en présence du champ ultrasonore.

IV.2.2. DEGRADATION DU VERT DE MALACHITE PAR ULTRASONS

IV.2.2.1. Effet de la puissance acoustique

Avant de réaliser les expérimentations de sorption, les effets des ultrasons (800 kHz) sur la dégradation du vert de malachite ont été examinés. Les expériences sont réalisées à différentes valeurs de puissances acoustiques (10,3, 20,6 et 40,6 W) et pour une



concentration en colorant de 50 mg/L, et une température de 20 °C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-6.

L'examen de la Figure IV-6 montre que la destruction ultrasonore du vert de malachite augmente avec la puissance acoustique. A 40,6 W, l'élimination complète ne nécessite que 180 min alors qu'à 20,6 et 40,6 W, elle prend un temps plus long. On peut également voir sur la Figure IV-6 que la vitesse initiale de dégradation augmente par un facteur de 3,9 lorsque la puissance acoustique passe de 10,3 à 40,6 W.

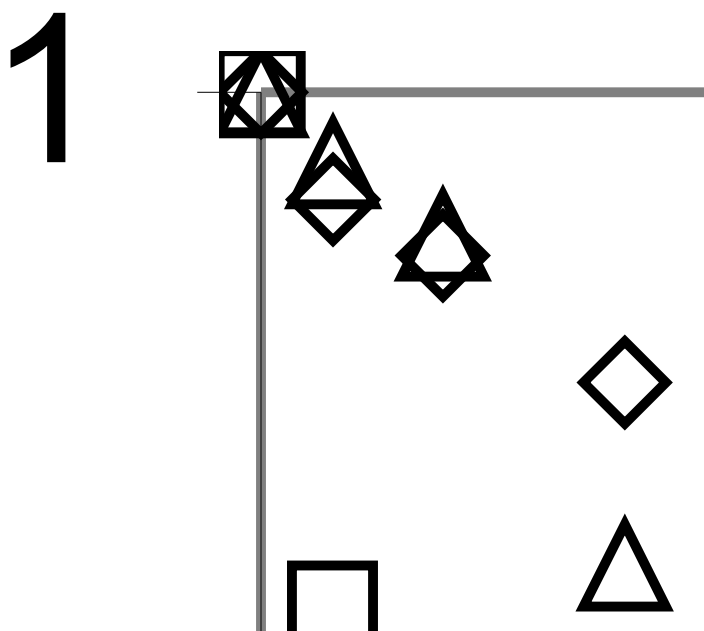


Figure IV-6 : Dégradation du vert de malachite (50 mg/L) pour différentes puissances acoustiques.

L'amélioration de la vitesse de dégradation avec l'augmentation de la puissance acoustique peut s'expliquer par l'intensité ultrasonore. L'intensité ultrasonore est le rapport entre la puissance acoustique et l'aire de la surface vibrante [10]. Lorsque la puissance augmente, l'intensité augmente aussi. L'augmentation de l'intensité permet d'augmenter l'amplitude acoustique [10]. La durée de l'implosion, la température et la pression générées augmentent avec l'amplitude, et les implosions seront d'autant plus violentes que l'amplitude sera élevée [10]. Il en résulte une augmentation des effets sonochimiques dans les bulles lors de l'implosion lorsque l'intensité augmente [10]. Ceci se traduit par des vitesses de destruction plus élevées.

Une grande énergie calorimétrique est transmise à la solution lorsque la puissance augmente [11]. En raison de cette énergie, la pulsation et l'effondrement des bulles

s'effectuent rapidement, le nombre de bulles de cavitation augmente et, une concentration élevée des radicaux hydroxyles est produite dans la solution [10,12]. Ces radicaux vont réagir avec les molécules du vert de malachite et la vitesse de cette réaction augmente lorsque la puissance acoustique augmente.

L'abaissement du seuil de cavitation avec l'augmentation de la puissance acoustique est un autre facteur qui facilite la cavitation et améliore la qualité d'effondrement des bulles de cavitation [10].

A 516 kHz, Hamdaoui et Naffrechoux [11] ont montré que la vitesse initiale de dégradation du 4-chlorophénol croît avec la puissance acoustique jusqu'à 38,3 W. Torres *et al.* [13] ont indiqué à 300 kHz que la vitesse initiale de dégradation du bisphenol A est proportionnelle à la puissance ultrasonore dans l'intervalle 20 à 80 W. Des résultats similaires ont été obtenus par Dükkanci et Gündüz [10].

IV.2.2.2. Effet de la concentration initiale du colorant

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du traitement ultrasonore, des solutions de vert de malachite à différentes concentrations (50-500 mg/L) ont été irradiées à pH 5. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure IV.7. D'après cette figure, l'efficacité de dégradation diminue lorsque la concentration initiale de vert de malachite augmente, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [14,15-16].

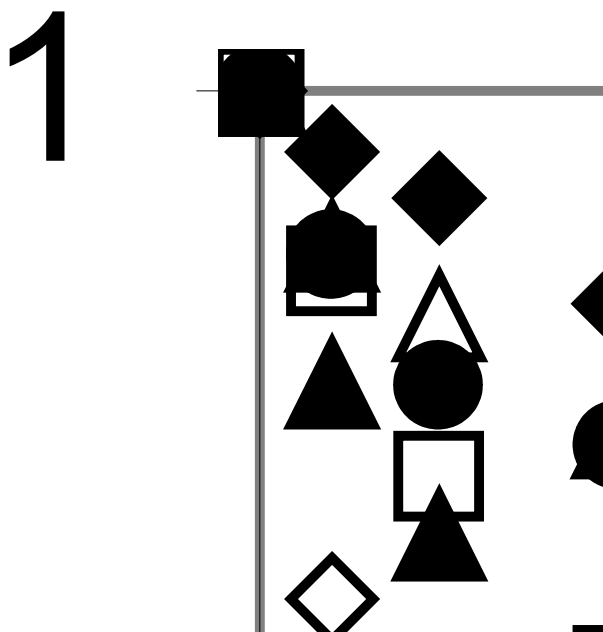


Figure IV-7 : Dégradation du vert de malachite à une puissance acoustique de 40,6 W pour différentes concentrations initiales en colorant.

Sous l'action d'un champ acoustique, le vert de malachite, qui présente une solubilité dans l'eau de 110 g/L à 24 °C, montre le comportement caractéristique d'une molécule non volatile. Du fait de sa non volatilité, le vert de malachite n'entre pas dans la bulle de cavitation. La molécule est dégradée à la surface de la bulle et au sein de la solution par les radicaux HO[•] éjectés de la bulle de cavitation [15].

La diminution graduelle des taux de dégradation avec la concentration initiale du vert de malachite peut être expliquée par des réactions de compétition entre les molécules du colorant et celles des intermédiaires formés durant le processus de la sonolyse [17]. Les molécules du colorant ainsi que les produits intermédiaires formés vont entrer en compétition pour réagir avec les radicaux HO[•] à l'interface des bulles de cavitation et au sein de la solution. La quantité de produits intermédiaires de dégradation formés est proportionnelle à la concentration initiale du colorant. Ainsi, la diminution de l'efficacité de dégradation est probablement la conséquence directe de l'augmentation de cet effet compétitif avec la concentration initiale du vert de malachite [17].

La variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du vert de malachite est présentée sur la Figure IV.8. D'après cette figure, il apparaît que la vitesse initiale de dégradation augmente de 3,52 à 8,66 mg/Lmin lorsque la concentration initiale passe de 50 à 400 mg/L.

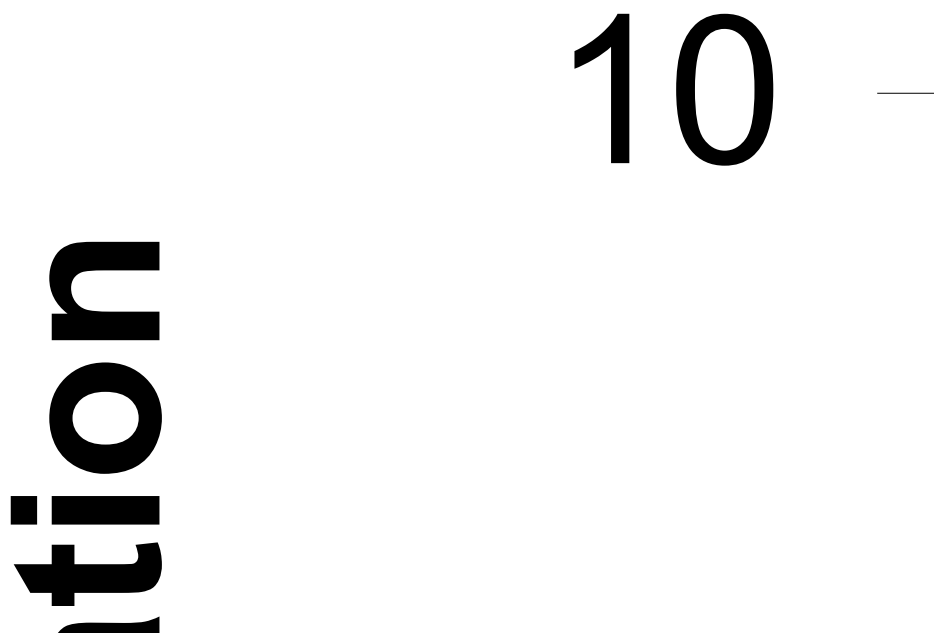


Figure IV.8: Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du vert de malachite ($V = 200$ mL; $C_0 = 50-500$ mg/L, $T = 20$ °C; pH 5 ; puissance acoustique = 40,6 W).

Pour des conditions ultrasonores identiques, la vitesse initiale de dégradation est fortement sensible à deux principaux paramètres : la quantité de radicaux $\text{HO}^\bullet$ générés et la concentration des molécules du colorant à la surface de la bulle de cavitation [13,18].

A la surface de la bulle, la concentration des radicaux hydroxyles est maximale [19,20]. Pour des faibles concentrations en colorant, une partie considérable de ces radicaux se combinent pour former le H_2O_2 et la dégradation du vert de malachite est effectuée loin de la surface de la bulle où la concentration des radicaux $\text{HO}^\bullet$ est plus faible car seulement environ 10 % des radicaux $\text{HO}^\bullet$ générés dans la bulle peuvent diffuser dans la solution [21]. Ceci conduit à une faible probabilité d'attaque des molécules du vert de malachite par les radicaux $\text{HO}^\bullet$, ce qui se traduit ainsi par de faibles vitesses initiales de dégradation [21,22]. En augmentant la concentration initiale du vert de malachite, la proportion des radicaux $\text{HO}^\bullet$ piégés par les molécules du colorant augmente et la concentration de H_2O_2 généré dans la solution diminue. La dégradation du vert de malachite est effectuée dans ce cas à l'interface bulle/solution où la concentration des radicaux hydroxyles est élevée. Lorsque la concentration du vert de malachite atteint une valeur telle qu'il y a saturation de la surface de la bulle par les molécules du colorant (il semble ici que cette valeur est de 400 mg/L), l'efficacité de la réaction des radicaux $\text{HO}^\bullet$ avec les molécules de vert de malachite diminue et tout accroissement ultérieur de la concentration initiale du colorant conduit à une baisse de la vitesse initiale de dégradation.

IV.2.3. CINETIQUE DE SONO-SORPTION

La détermination des cinétiques de sorption en présence des irradiations ultrasonores est menée en introduisant une masse prédéterminée d'écorces d'eucalyptus dans un volume de 200 mL d'une solution aqueuse de vert de malachite à des concentrations variant de 50 à 500 mg/L. La température est maintenue constante et égale à 20 °C.

Des prélèvements sont effectués de façon rapprochée en début de manipulation, puis sont espacés dans le temps. Ces échantillons sont analysés par la méthode spectrophotométrique.

IV.2.3.1. Effet de la dose du sorbant

L'influence de la dose du sorbant sur la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en présence d'ultrasons a été étudiée en variant la dose de biosorbant de 0,4 à 2 g/200 mL. Les expériences ont été conduites en utilisant une concentration initiale de 50 mg/L, une température de 20 °C et des puissances acoustiques de 20,6 W et 40,6 W.

Les Figures IV-9 et IV-10 présentent l'effet de la dose du sorbant sur la sorption du vert de malachite avec et sans l'assistance de l'irradiation ultrasonore. Dans les deux cas, l'enlèvement du vert de malachite augmente avec l'augmentation de la dose du sorbant.

Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface et la disponibilité des sites de sorption. A une puissance acoustique de 40,6 W, l'élimination du vert de malachite est meilleure, mais la quantité sorbée du colorant par unité de masse de sorbant diminue quand la dose de biosorbant augmente.

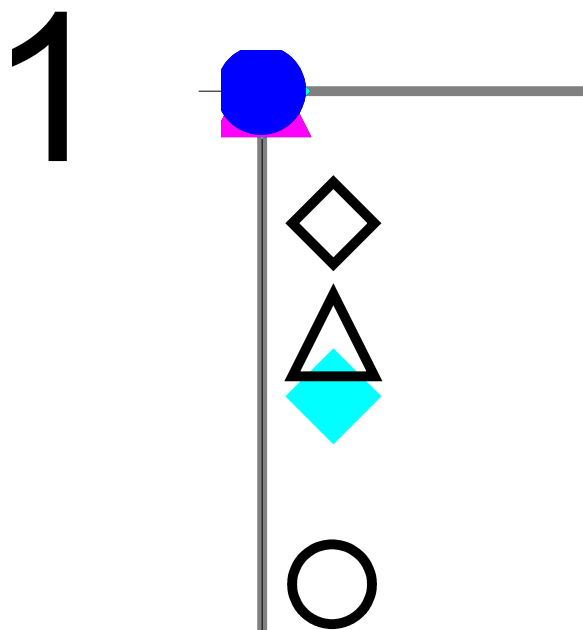


Figure IV-9 Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour différentes doses de sorbant (puissance acoustique =20,6 W).

Pour des doses élevées de sorbant, il y a une sorption superficielle qui engendre une faible concentration de 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 dose de sorbant peut épurer est grand.

La diminution de la quantité de vert de malachite sorbée avec l'augmentation de la dose de sorbant est due au gradient de concentration du soluté entre la solution et la surface du matériau sorbant.

Les vitesses de sorption ainsi que les quantités sorbées à l'équilibre en présence du champ ultrasonore sont plus élevées que celles obtenues par la méthode classique, quelle que soit la dose de sorbant. Ceci peut être attribué à l'amélioration du transfert de matière en présence des irradiations ultrasonores due aux effets hydrodynamique et thermique des ultrasons. De plus, les microjets et les ondes de choc produits par la cavitation acoustique peuvent perturber ou modifier la structure du sorbant, ce qui mène à une capacité de sorption plus élevée. Pour le dosage le plus élevé, l'amélioration de la

sorption en présence d'ultrasons est faible. Ceci est dû à la grande disponibilité des sites de sorption.

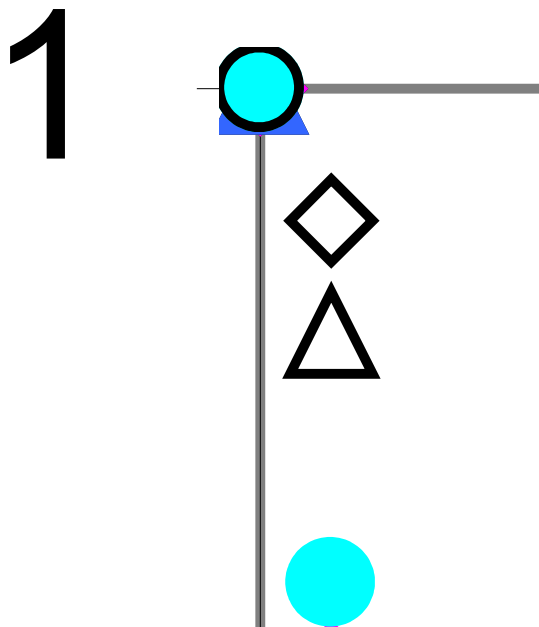


Figure IV-10: Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour différentes doses de sorbant (puissance acoustique =40,6 W).

Pour une dose de sorbant de 2 g/200 mL, la concentration résiduelle est de 6,87 mg/L dans le cas de la méthode conventionnelle et nulle en présence d'ultrasons. Pour la plus faible quantité de sorbant, la concentration résiduelle est de 11,13 mg/L dans le cas de la méthode conventionnelle et 4,97 mg/L en présence du champ ultrasonore pour une dose de sorbant de 0,4 g/200 mL. La diminution de la concentration résiduelle à l'équilibre par ultrasonification est plus significative lorsque la dose du sorbant augmente.

Les cinétiques de sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus sont étudiées en l'absence (méthode conventionnelle) et en présence d'ultrasons pour deux puissances différentes 20,6 et 40,6 W. Les résultats des expériences de sorption sont présentés sur la Figure IV-11.

Les bulles de cavitation, agissant comme des transformateurs d'énergie, générées par les ultrasons croissent pendant plusieurs cycles acoustiques jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille critique. Alors, elles implosent durant une fraction de cycle et une importante énergie est libérée. Lorsqu'une bulle implose près d'une surface solide, dont la taille est beaucoup plus importante que celle de la bulle, la cavitation symétrique est gênée et l'implosion se produit asymétriquement. Au moment de l'implosion de la bulle, des secteurs localisés de températures et de pressions très élevées sont générés, ce qui provoque une légère élévation de la température du système et engendre la formation de

microjets de grande vitesse. De plus, des ondes de chocs sont également produites au moment de l'implosion, ce qui offre des possibilités de créer une turbulence microscopique dans la couche limite entourant les particules du sorbant, augmentant ainsi la vitesse de transfert de matière à proximité de la surface du matériau sorbant. Aussi, les événements de cavitation engendrent une microagitation acoustique (*microstreaming*) ou la formation de micro-tourbillons qui augmentent le transfert de matière et de chaleur à l'interface solide-liquide et dans les pores. Par conséquent, les ondes ultrasonores pourraient produire non seulement des microjets de grande vitesse mais également des ondes de chocs de haute pression et une microagitation par la formation de tourbillons acoustiques. Ces actions mènent à une amélioration de la sorption suite à l'intensification des phénomènes de transfert de matière à travers la couche limite aussi bien que dans les pores. D'autre part, l'agitation acoustique, qui est le mouvement du liquide induit par l'onde ultrasonore, augmente et améliore le transfert de matière dans la solution et dans la couche limite.

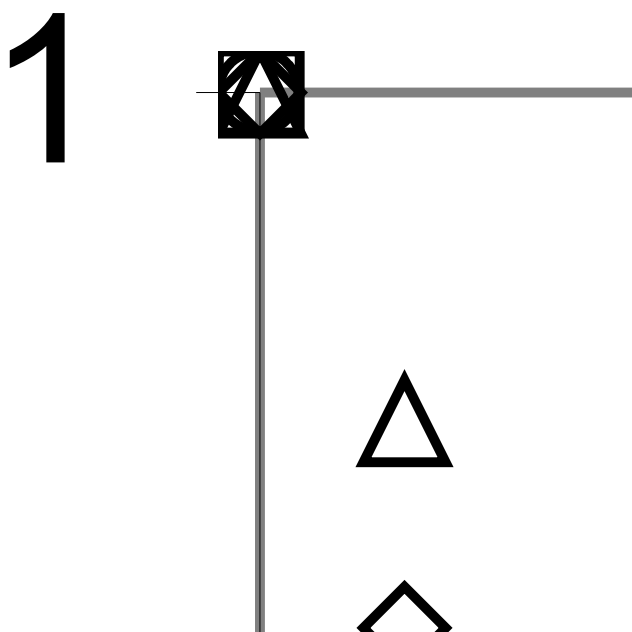


Figure IV-11: Comparaison de l'élimination du vert de malachite par dégradation sonochimique et par sorption en l'absence et en présence d'ultrasons ($C_0=100$ mg/L, $m=2$ g).

La comparaison des cinétiques de sorption en l'absence et en présence d'ultrasons pour deux puissances acoustiques (20,6 et 40,6 W) avec la courbe de dégradation du colorant à 40,6 W montre que l'élimination du polluant est plus efficace par sorption en

utilisant les écorces d'eucalyptus en présence du champ ultrasonore. La vitesse de sorption et la quantité sorbée augmentent avec l'augmentation de la puissance acoustique.

IV.2.3.2. Effet de la puissance

Les Figures IV-12 et IV-13 représentent la quantité de vert de malachite sorbée par les écorces d'eucalyptus pour deux concentrations initiales en vert de malachite (50 et 100 mg/L) à des puissances acoustiques de 20,6 et 40,6 W. La quantité sorbée augmente avec l'augmentation de la puissance des ultrasons, probablement parce que pour des puissances élevées plus d'événements de cavitation se produisent, ce qui entraîne une amélioration du transfert de matière.

L'amélioration du transfert de matière est due aux microjets de grande vitesse, aux ondes de chocs de haute pression et à la microagitation acoustique. Ces effets liés aux phénomènes hydrodynamiques dus à la cavitation acoustique sont responsables de la meilleure agitation du contenu du réacteur. Il a été établi que sous l'action du champ ultrasonore le réacteur employé est parfaitement agité [23]. L'épaisseur de la couche limite entre le liquide et le solide diminue lorsque le coefficient de transfert de matière augmente. Les microjets et les ondes de chocs produits par la cavitation acoustique peuvent perturber la structure du sorbant et conduisent à une amélioration de la capacité de sorption. De plus, les conditions extrêmes produites par la cavitation acoustique conduisant à des pressions et des températures très élevées sur la surface du solide peuvent changer la morphologie de la surface et la granulométrie du biosorbant [1,23]. Ces phénomènes peuvent créer de nouveaux sites de sorption qui mènent à un enlèvement maximal du polluant de la solution aqueuse.

La comparaison des résultats des Figures IV-12 et IV-13 indique que l'amélioration de la sono-sorption par augmentation de la puissance est plus prononcée à 100 mg/L par rapport à 50 mg/L. Ceci est dû au fait qu'à une concentration élevée du colorant, le gradient de concentration est plus important, et les ultrasons améliorent le transfert de matière par les effets physiques induits par la cavitation acoustique.

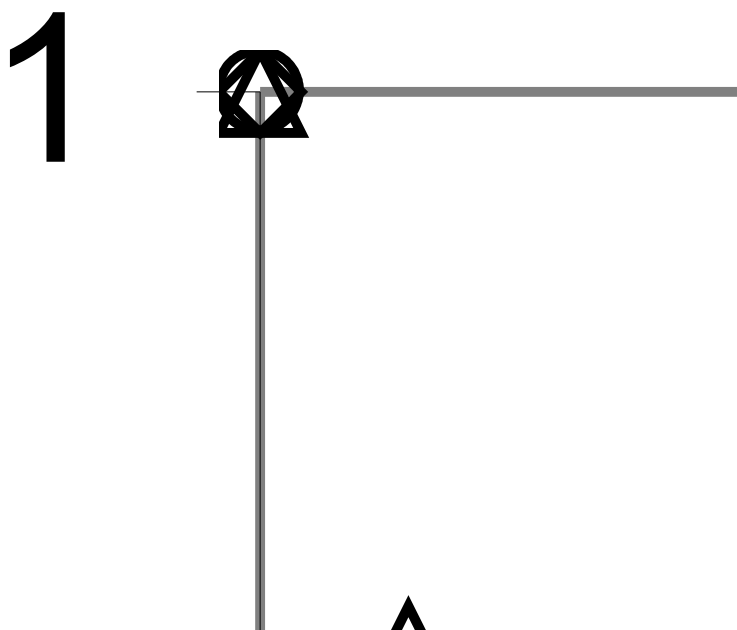


Figure IV-12 : Sorption du vert de malachite (50 mg/L) par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour deux puissances acoustiques.

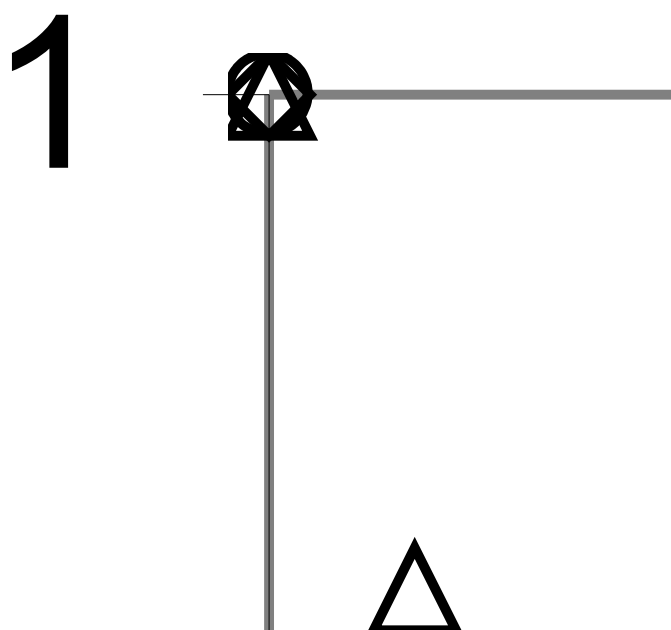


Figure IV-13 : Sorption du vert de malachite (100 mg/L) par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour deux puissances acoustiques.

IV.2.3.3. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale de vert de malachite sur les cinétiques de sorption sans et avec l'assistance des ultrasons (40,6 W) est présenté sur la Figure IV-14. Les concentrations initiales de colorant sont variées de 100 à 500 mg/L avec une masse de sorbant de 2 g/200 mL et une température de 20°C.

D'après la Figure IV-14, il apparaît clairement que la sorption augmente progressivement avec le temps de contact jusqu'à atteindre une quantité sorbée constante. Dans les deux cas (méthode conventionnelle, ultrasonification), une augmentation de la concentration initiale de vert de malachite de 100 à 500 mg/L entraîne un accroissement de la capacité de sorption et du temps d'équilibre. Lorsque la concentration initiale du colorant passe de 100 à 500 mg/L, la capacité de sorption augmente de 9,25 à 32,57 mg/g pour la méthode conventionnelle et de 9,99 à 47,37 mg/g pour la sonification. Ceci indique que lorsque la concentration du polluant augmente de 5 fois, la quantité sorbée à l'équilibre augmente également d'environ 5 fois. La vitesse initiale de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de vert de malachite du fait de l'augmentation de la force motrice du transfert de matière. De plus, en présence d'ultrasons, il est observé que la quantité sorbée à l'équilibre et la vitesse de sorption sont élevées par rapport à celles obtenues dans les conditions conventionnelles (simple agitation).

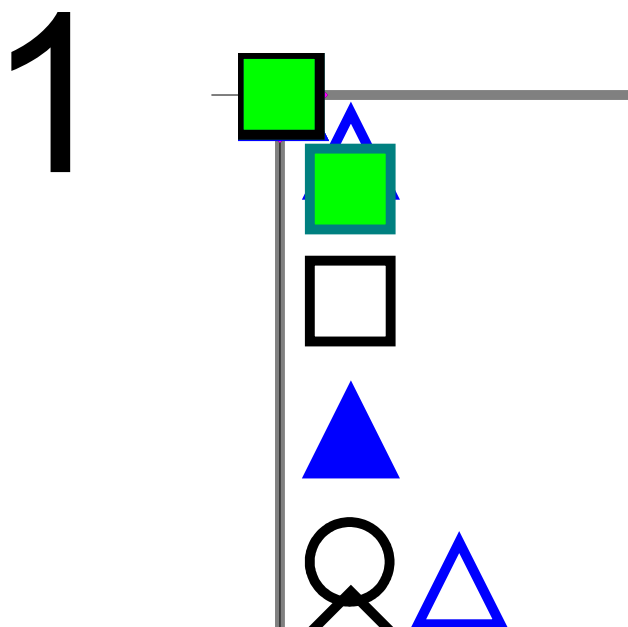


Figure IV-14: Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour différentes concentrations initiales.

Cette amélioration peut être expliquée par l'intensification des phénomènes de transfert de matière par la microagitation acoustique, les ondes de choc, les microjets et les effets thermiques des ultrasons. Aussi, le matériau biosorbant absorbe l'énergie ultrasonore, qui est probablement une autre raison de l'augmentation et l'amélioration de la sorption.

IV.2.3.4. Effet de la température

L'effet de la température sur la cinétique de sorption du vert de malachite a été étudié en l'absence et en présence des irradiations ultrasonores. Les cinétiques de sorption ont été déterminées pour une concentration initiale de 100 mg/L, un volume de 200 mL et une masse de 2 g de sorbant.

L'enlèvement du vert de malachite en fonction du temps pour différentes températures (20, 30, 40 et 50 °C) est présenté sur les Figures IV-15, IV-16, IV-17 et IV-18. Il est évident que la vitesse de diffusion du sorbat augmente avec la température du fait de la diminution de la viscosité de la solution ce qui peut également modifier la capacité de sorption du sorbant. On remarque d'après l'allure des Figures que l'écart entre les courbes représentant la sorption en l'absence et en présence d'ultrasons diminue à chaque fois qu'on augmente la température. Cet accroissement du processus de sorption avec l'élévation de la température est dû à la plus grande mobilité des molécules de colorant de la solution vers la surface des particules de sorbant. Dans tous les cas, la capacité de sorption à l'équilibre augmente avec l'élévation de la température des solutions de colorant de 20 à 50 °C. Le fait que la température est en faveur de la sorption du colorant indique que le processus de sorption est endothermique. De plus, en présence de l'irradiation ultrasonore, la vitesse de sorption et la quantité sorbée sont supérieures à celles obtenues par la méthode conventionnelle pour toutes les températures étudiées. Les bulles de cavitation sont plus facilement produites à haute température du fait de la diminution de la viscosité et de la tension superficielle du liquide. Aussi, la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus, qui est un processus endothermique, est favorisée si l'implosion des bulles se produit à la proximité de la surface du sorbant.

Figure IV-15: Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour une température de 20 °C.

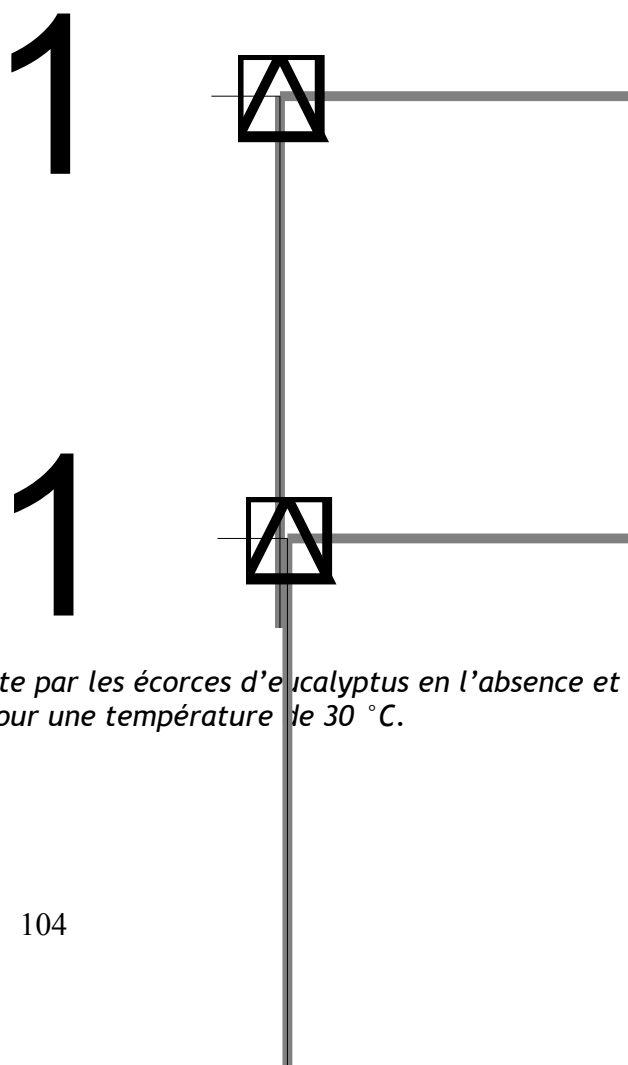


Figure IV-16: Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour une température de 30 °C.

Figure IV-17: Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour une température de 40°C.

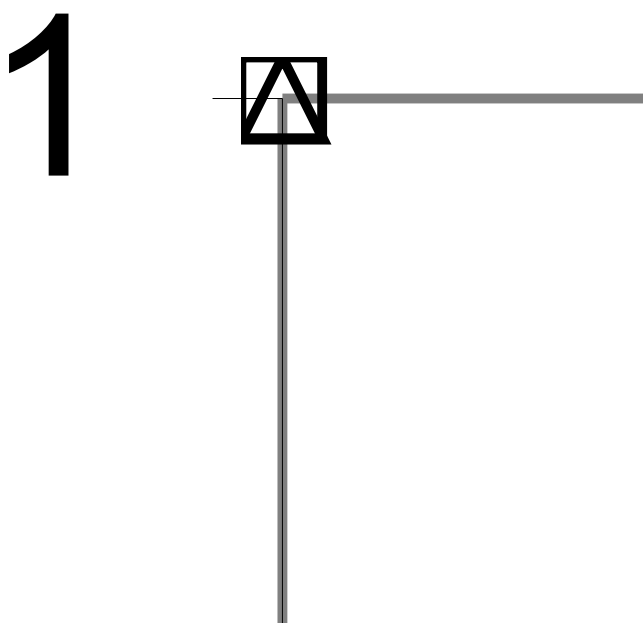


Figure IV-18: Sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en l'absence et en présence d'ultrasons pour une température de 50 °C.

Les résultats précédents indiquent que l'influence des ultrasons sur l'accroissement du processus de sorption consiste en leurs effets thermiques et non-thermiques. L'effet thermique est essentiellement produit par les points chauds (*hot spots*) localisés qui sont formés lors de l'effondrement des bulles aussi bien que par le chauffage du transducteur piezoélectrique. L'effet non-thermique est principalement produit par la microagitation acoustique et par les microjets de grande vitesse et les ondes de choc de haute pression associés à la cavitation acoustique. De plus, en présence d'ultrasons, de nouveaux sites actifs de sorption peuvent être créés. Ce comportement montre que l'influence des ultrasons sur la sorption est fortement dépendante de la substance examinée du fait que la chaleur de sorption détermine la quantité d'énergie exigée par un événement de cavitation afin d'améliorer les interactions entre le sorbant et le sorbat.

CONCLUSION

Le but de cette partie est d'étudier les effets de l'irradiation ultrasonore de haute fréquence sur la sorption du vert de malachite à partir de solutions aqueuses par les écorces d'eucalyptus.

Les vitesses de sorption obtenues en présence de l'irradiation ultrasonore (40,6 W) sont largement supérieures à celles observées en l'absence d'ultrasons par simple agitation (400 tr/min). Aussi, la capacité de sorption à l'équilibre augmente avec l'augmentation de l'intensité des ultrasons de 20,6 à 40,6 W. Ce comportement montre que l'influence des ultrasons sur la sorption est fortement dépendante de la substance examinée du fait que la chaleur de sorption détermine la quantité d'énergie exigée par un événement de cavitation afin d'améliorer les interactions entre le sorbant et le sorbat.

Les vitesses de sorption et les quantités sorbées à l'équilibre augmentent avec l'élévation de la température (entre 20 et 50 °C), ce qui indique que le processus de sorption est de nature endothermique. Cet effet est important en présence d'ultrasons du fait des effets thermique et non-thermique.

Une augmentation de la concentration initiale de vert de malachite entraîne un accroissement de la capacité de sorption, surtout en présence d'ultrasons et une augmentation du temps d'équilibre. Ceci est dû à l'augmentation de la force motrice de transfert de matière. Les intensifications des phénomènes de transfert de matière en présence du champ ultrasonore expliquent ce comportement.

L'enlèvement du vert de malachite augmente avec l'augmentation de la dose de sorbant, ce qui peut être expliqué par l'augmentation de la surface et la disponibilité des sites de sorption. L'enlèvement est significativement amélioré en présence d'ultrasons du fait de l'amélioration des phénomènes de transfert de matière. Par contre, la quantité

sorbée du colorant par unité de masse de sorbant diminue quand la dose de biosorbant augmente.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Tifouti L., Pétrier C., Effects of ultrasound on adsorption-desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon. *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 109-114, 2003.
- [2] Juang R.S., Lin S.H., Cheng C.H., Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 251-260. 2006.
- [3] Breitbach M., Bathen D., Influence of ultrasound on adsorption processes. *Ultrasonics Sonochemistry* 8, 277-283, 2001.
- [4] Qin W., Wang.D., Dai.Y., Effect of ultrasound on resin adsorption dynamics of acetic acid. *J.Tsinghua Univ.(Sci.Technol.)* 41 (4/5), 28-31, 2001.
- [5] Entezari M.H., Ghows N., Chamsaz M, Combination of ultrasound and discarded tire rubber: removal of Cr(III) from aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry A* 109, 4638-4642. 2005.
- [6] Li Z., Li X., Xi H., Hua B., Effects of ultrasound on adsorption equilibrium of phenol on polymeric adsorption resin. *Chemical Engineering Journal* 86, 375-379, 2002.
- [7] Li X., Li Z., Xi H., Effects of ultrasound on adsorption equilibrium of phenol on NKA II resin. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* 15 (4), 363-367, 2001.
- [8] Mason T.J., Lorimer J.P., Bates M.D., Quantifying sonochemistry: casting some light on a black art. *Ultrasonics* 30, 40-42, 1992.
- [9] Renaudin V., Gondrexon N., Boldo P., Pétrier C., bernis A., Gonthier Y., Method for determining the chemically active zones in high frequency ultrasonic reactor. *Ultrasonics Sonochemistry* 2, S43-S47, 1995.
- [10] Dükkanci M., Gündüz G., Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 517-522, 2006.
- [11] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media. *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 981-987, 2008.

- [12] Findik S., Gündüz G., Gündüz E., Direct sonication of acetic acid in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 203-207, 2006.
- [13] Torres R.A., Pétrier C., Combet E., Carrier M., Pulgarin C., Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products. *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 605-611, 2008.
- [14] Wang X., Yao Z., Wang J., Guo W., Li G., Degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 43-48, 2008.
- [15] Behnajady M.A., Modirshahla N., Tabrizi S.B., Molanee S., Ultrasonic degradation of Rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials* 152, 381-386, 2008.
- [16] Visscher A.D., Langenhove H.V., Eenoo P.V., Sonochemical degradation of ethylbenzene in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry* 4, 145-151, 1997.
- [17] Hu Q., Zhang C., Wang Z., Chen Y., Mao K., Zhang X., Xiong Y., Zhu M., Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/ H₂O₂ and UV/TiO₂. *Journal of Hazardous Materials* 154, 795-803, 2008.
- [18] Jiang Y., Pétrier C., Waite T.D., Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 415-422, 2006.
- [19] Ince N.H., Tezcanli-Güyer G., Impact of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes. *Ultrasonics* 42, 591-596, 2004.
- [20] Kidak R., Ince N.H., Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol. *Journal of Hazardous Materials B* 137, 1453-1457, 2006.
- [21] Ghodbane H., Hamdaoui O., Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations. *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 593-598, 2009.
- [22] Mason T.J., Lorimer J.P., Bates D.M., Zhao Y., Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor. *Ultrasonics Sonochemistry* 1, S91-S95, 1994.

- [23] Hamdaoui O., Djeribi R., Naffrechoux E., Desorption of metal ions from activated carbon in the presence of ultrasound. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, 4737-4744, 2005.

CONCLUSION GENERALE

Les objectifs fondamentaux de ce travail étaient :

- d'une part, d'étudier et de modéliser la sorption du vert de malachite à partir de solutions aqueuses par les écorces d'eucalyptus en mode batch afin de générer une base de données en termes de vitesses et de capacités de sorption ;
- d'autre part, d'examiner la sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus en présence d'ultrasons de haute fréquence (800 kHz), de clarifier et d'expliquer l'influence des ultrasons sur les cinétiques de sorption afin d'atteindre une efficacité maximale de l'enlèvement du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus.

Les principales caractéristiques des écorces d'eucalyptus employées dans cette étude ont été déterminées. L'observation de la surface du matériau par microscopie électronique à balayage révèle qu'elle est constituée de feuillets liés entre eux de façon désordonnée. Ces feuillets ont des formes très irrégulières. L'agrandissement local des clichés montre la présence de pores dont la taille est comprise entre 1 et 10 μm . La masse volumique apparente du matériau est de 0,277 g/cm^3 . Les écorces d'eucalyptus mises en contact avec l'eau relarguent une quantité importante d'ions. La plus grande partie des ions contribuant à la diminution du pH et à l'augmentation de la conductivité électrique sont relargués durant les 20 premières minutes. L'analyse EDS de la surface des écorces d'eucalyptus met en évidence la présence de groupements fonctionnels oxygénés. Les valeurs déterminées pour les teneurs en fonctions de surface acides indiquent que les fonctions carbonyles et quinones puis carboxylique forte sont prédominantes. Le total des fonctions acides est plus important que celui des fonctions basiques. La concentration en fonctions oxygénées de surface est de 1,29 meq/g.

L'étude des cinétiques de sorption a permis de caractériser les deux étapes limitantes des cinétiques de sorption du colorant par le biosorbant en réacteur batch : le transport à travers le film externe et la diffusion intraparticulaire. Les cinétiques de sorption du colorant sont de pseudo-second ordre.

L'influence de la concentration initiale, de la vitesse d'agitation, de la masse du biosorbant, de la salinité du milieu et de la température sur la sorption a été mise en évidence. L'augmentation de la concentration initiale de la solution entraîne une augmentation de la quantité sorbée, ce qui peut être expliqué par une augmentation de la force motrice. Le processus de sorption du vert de malachite est endothermique. La force ionique a un effet négatif sur la cinétique de sorption du fait de la compétition des ions Na^+ avec le colorant. L'augmentation de la vitesse d'agitation de 0 à 400 tr/min entraîne

une augmentation de la capacité de sorption, ce qui est expliqué par la diminution de l'épaisseur de la couche limite et l'amélioration de la turbulence. De 400 à 600 tr/min, la différence entre les quantités sorbées à l'équilibre reste insignifiante. Aussi, la sorption du vert de malachite augmente avec l'augmentation de la masse de sorbant. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface et la disponibilité des sites actifs de sorption. La quantité sorbée par unité de masse de sorbant diminue avec l'augmentation de la masse des écorces d'eucalyptus.

Les résultats obtenus montrent que les équilibres isothermes de sorption présentent une allure du type L, dite de Langmuir. Ces résultats ont été modélisés à l'aide des modèles de Langmuir, Freundlich et Elovich. Il en ressort que les deux dernières équations ne peuvent pas décrire les résultats expérimentaux des équilibres de sorption, mais le modèle de Langmuir est plus adéquat.

L'étude thermodynamique des isothermes de sorption indique que le processus de sorption du vert de malachite est spontané ($\Delta G^\circ < 0$) et endothermique.

La sorption du vert de malachite par les écorces d'eucalyptus a été étudiée en présence d'ultrasons (800 kHz) de différentes puissances. Les vitesses de sorption obtenues en présence de l'irradiation ultrasonore (40,6 W) sont largement supérieures à celles observées en l'absence d'ultrasons par simple agitation (400 tr/min). L'accroissement des vitesses de sorption en présence d'ultrasons est essentiellement dû à l'intensification des phénomènes de transfert de matière. Aussi, la quantité sorbée à l'équilibre augmente avec l'augmentation de l'intensité des ultrasons de 20,6 à 40,6 W. Il semble que la puissance acoustique joue un rôle déterminant dans l'accroissement de l'enlèvement du colorant par le matériau biosorbant.

Les vitesses de sorption augmentent avec l'élévation de la température (entre 20 et 50 °C), ce qui indique que le processus de sorption est de nature endothermique. Cet effet est important en présence d'ultrasons du fait des effets thermique et non-thermique de l'irradiation ultrasonore.

Une augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne un accroissement de la capacité de sorption, surtout en présence d'ultrasons. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la force motrice et l'intensification des phénomènes de transfert de matière.

La sorption du vert de malachite augmente avec la masse du sorbant du fait de l'augmentation de la surface spécifique et de la disponibilité des sites de sorption. Par contre, la quantité sorbée par unité de masse de sorbant diminue quand la dose de biosorbant augmente. Cette diminution est due au gradient de concentration du soluté entre la solution et la surface du matériau sorbant. Pour toutes les masses de sorbant

employées, l'enlèvement du vert de malachite de la solution aqueuse est plus important en présence du champ ultrasonore. La supériorité de la sorption assistée par ultrasons peut être attribuée à l'amélioration des phénomènes de transfert de matière.

Cette étude a généré en mode batch un certain nombre de données de sorption du vert de malachite en phase aqueuse par les écorces d'eucalyptus. Elle a également montré que l'irradiation ultrasonore est une méthode très prometteuse et peut être une technique alternative aux méthodes classiques. Plusieurs résultats ont été générés, 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,
- Simuler le fonctionnement d'un filtre industriel continu sur une unité pilote afin d'étudier deux aspects distincts : écoulement de l'eau au travers du matériau et sorption en système continu du polluant contenu dans l'eau,
- Examiner l'influence de l'irradiation ultrasonore sur la sorption en lit fixe,
- Optimiser la fréquence des ultrasons,
- Déterminer l'influence de la géométrie du réacteur sur l'efficacité de sorption,
- Étudier les effets des irradiations ultrasonores sur les caractéristiques physico-chimiques des écorces d'eucalyptus.
- Étudier la régénération des écorces d'eucalyptus.

INTRODUCTION

CONCLUSION GENERALE

CHAPITRE I

CHAPITRE II

CHAPITRE III

TABLE DE MATIERES

CHAPITRE IV