

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar – Annaba
Faculté de Technologie



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية التكنولوجيا

Département de Génie des procédés

قسم هندسة الطرائق

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat

Spécialité : Génie des Procédés

Filière : Génie Chimique

Par :

Haou Sana

Thème :

Etude et Modélisation de la sorption des colorants contenu dans les effluents industriels

Thèse soutenue le 18/06/ 2023

Devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Ouahiba Bechiri	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	El Khamssa Guechi	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
03	Roubila Belghiche	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur
04	Hamza Ferkous	MCA	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur
05	Meriem Zamouche	MCA	Université Constantine 3	Examineur

«دراسة و نمذجة امتزاز الأصباغ الموجودة في مخلفات المنسوجات الصناعية»

المخلص:

في هذه الدراسة ، تم تقييم لحاء نخيل السيكاد (ECP) ، وهو نفايات صناعية زراعية ، لمدى ملاءمته لإزالة صبغة كاتيونية (الفوشين الأساسي (FB)) وصبغة أنيونية (حمض الأزرق 25 (AB 25)) ، من محلول مائي. يظهر التوصيف الفيزيائي الكيميائي ل ECP أن محتويات وظائف السطح الحمضي ، وخاصة وظائف الكربونيل والكينون والفينول ، أعلى من تلك الخاصة بوظائف الحمض. نقطة الشحن الصفرية ل ECPs هي 4.9.

كما يتم إجراء امتزاز FB و AB 25 بواسطة ECP في وجود الموجات فوق الصوتية. تم دراسة ومناقشة تأثير المعلمات التشغيلية على امتزاز الفوشين الأساسي والحمض الأزرق 25 بواسطة لحاء نخيل السيكاد. إزالة FB و AB 25 يزيد مع زيادة جرعة المواد المازة. من ناحية أخرى ، تتخفض الكمية الممتزة لكل وحدة كتلة من ECP مع زيادة جرعة المواد المازة. يفضل امتزاز FB و AB 25 بدرجات حرارة عالية. القوة الأيونية لا تفضل امتزاز الصبغة الكاتيونية من ناحية أخرى أنها تعزز امتزاز الصبغة الأيونية. تم العثور على درجة الحموضة الأساسية لتكون الأكثر ملاءمة لامتزاز FB ، ومع ذلك ، فهي غير مواتية لامتزاز AB 25. زيادة التركيز الأولي للصبغة يؤدي إلى زيادة الامتزاز.

تستخدم نماذج الزانفة من الدرجة الأولى والجسيمات الزانفة من الدرجة الثانية ونماذج elovitch لتحليل البيانات الحركية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن حركية الامتزاز موصوفة بشكل كاف من خلال معادلة الدرجة الثانية الزانفة للانحدار الخطي في كلا الصبغتين. الخطوتان المحددتان لحركية الامتزاز هما الانتقال من خلال الفيلم الخارجي وانتشار الجسيمات الداخلية.

نتائج نمذجة توازن الامتزاز ، باستخدام الانحدار الخطي وغير الخطي ، لمتساوي الحرارة الامتزاز التالية: Koble-Redlich-Peterson ، Temkin ، Dubinin-Radushkevich ، Freundlich ، Langmuir و Corrigan و Sips. تباين المحتوى الحراري إيجابي ، مما يدل على أن عملية امتزاز AB 25 مازة للحرارة مثل FB. تباين المحتوى الحراري إيجابي ، مما يدل على أن عملية امتزاز AB 25 مازة للحرارة مثل FB. التباين في الطاقة الحرة سلبية مما يدل على أن عملية الامتزاز عفوية ومواتية. قيم التغير في الإنتروبيا صغيرة وموجبة ، مما يشير إلى عدم وجود تغيير ملحوظ في الإنتروبيا أثناء الامتزاز في الملوثات على الممتزات .

تأثير الأس الهيدروجيني له تأثير على معدل الامتصاص لكل من الأصباغ (الكاتيونية والأنيونية).

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الفوشين الأساسي ، الحمض الأزرق 25 ، لحاء النخيل السيكاس ، الحركية ، متساوي الحرارة ، النمذجة ، الموجات فوق الصوتية ، الامتصاص.

« Etude et Modélisation de la sorption des colorants contenu dans les effluents industriels de textiles »

Résumé

Dans cette étude, les écorces du cycas palmier (ECP), un déchet agroindustriel, a été évalué pour son aptitude à l'enlèvement d'un colorant cationique (fuchsine basique (FB)) et un colorant anionique (acide bleu 25 (AB 25)), à partir de solution aqueuses.

La caractérisation physicochimique des ECP montre que les teneurs en fonctions de surface acides, principalement les fonctions carbonyle et quinone puis phénols, sont plus importantes que celles des fonctions acides. Le point de charge zéro des ECP est de 4,9.

La sorption de la FB et l'AB 25 par les ECP est également réalisée en présence d'ultrasons. Les effets des paramètres opératoires sur la sorption de la fuchsine basique et l'acide bleu 25 par les écorces du cycas palmier ont été étudiés et discutés. L'enlèvement de la FB et l'AB 25 augmente avec l'augmentation de la dose de sorbant. Par contre, la quantité sorbée par unité de masse des ECP diminue quand la dose de sorbant augmente. La sorption de la FB et l'AB 25 est favorisée par les hautes températures. La force ionique défavorise la sorption du colorant cationique par contre elle favorise la sorption du colorant anionique. Les pH basiques se sont avérés les plus favorables à la sorption de la FB, par contre, ils sont défavorables à la sorption de l'AB 25. L'augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne un accroissement de la sorption.

Les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre intra-particulaire et élovitch sont utilisés pour analyser les données cinétiques. Les résultats obtenus montrent que les cinétiques de sorption sont adéquatement décrites par l'équation de pseudo-second ordre pour la régression linéaire dans les deux colorants. Les deux étapes limitantes des cinétiques de sorption sont le transfert à travers le film externe et la diffusion intraparticulaire.

Les résultats de modélisation de l'équilibre d'adsorption, en utilisant les régressions linéaire et non-linéaire, des isothermes d'adsorption suivants : Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan et Sips. La variation d'enthalpie est positive, ce qui montre que le processus de sorption de l'AB 25 est endothermique tel que la FB. La variation de l'énergie libre est négative démontrant que le processus de sorption est spontané et favorable. Les valeurs de la variation de l'entropie sont petites et positives, ce qui indique qu'il n'y a pas de changement remarquable de l'entropie au cours de l'adsorption dans les polluants sur l'adsorbant.

L'effet de pH a une influence sur le taux de désorption pour les deux colorants (cationique et anionique).

Mots clés : Sorption, Fuchsine basique, Acide bleu 25, Ecorces du cycas palmier, Cinétique, Isotherme, Modélisation, Ultrason, désorption.

« Study and Modeling of the sorption of dyes contained in industrial textile effluents »

Abstract:

In this study, the bark of cycad palm (CP), an agro-industrial waste, was evaluated for its ability to remove a cationic dye (basic fuchsin (FB)) and an anionic dye (acid blue 25 (AB 25)), from aqueous solutions.

The physicochemical characterization of the CP shows that the contents of acidic surface functions, mainly the carbonyl and quinone functions then phenols, are greater than those of the acid functions. The CP zero load point is 4,9.

The sorption of FB and AB 25 by the CP is also carried out in the presence of ultrasound. The effects of operating parameters on the sorption of basic fuchsin and blue acid by bark of cycad palm were studied and discussed. The removal of FB and AB 25 increases with increasing sorbent dose. On the other hand, the quantity sorbed per unit mass of the CP decreases when the dose of sorbent increases. The sorption of FB and AB 25 is favored by high temperatures. The ionic strength favors the sorption of the cationic dye on the other hand it favors the sorption of the anionic dye. Basic pHs were found to be the most favorable for the sorption of FB, in contrast, they were unfavorable for the sorption of AB 25. Increasing the initial concentration of the dye results in an increase in sorption.

The pseudo-first order, pseudo-second order intra-particle and elovitch models are used to analyze the kinetic data. The results obtained show that the sorption kinetics are adequately described by the pseudo-second order equation for linear regression which suggests that the limiting step of this reaction is chemisorption in the two dyes. The two stages that limit sorption kinetics are transfer through the outer film and intraparticle diffusion.

The results of adsorption equilibrium modeling, using linear and non-linear regressions, of the following absorption isotherms: Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich, Temkin, Redlich – Peterson, Koble – Corrigan and Sips, . The enthalpy change is positive, which shows that the sorption process of AB 25 is endothermic like FB. The variation in free energy is negative demonstrating that the sorption process is spontaneous and favorable. The values for the change in entropy are small and positive, indicating that there is no noticeable change in entropy during adsorption in pollutants on the adsorbent.

The effect of the pH has an influence on the desorption rate of a cationic dye, on the other hand the base effect has an influence on the desorption rate of AB25.

Key words: Sorption, Basic fuchsin, Blue acid 25, bark of cycad palm, Kinetics, Isothermal, Modeling, Ultrasound, desorption.

REMERCIEMENTS

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

*En premier lieu, je tiens à remercier ma directrice de recherche Madame Professeur **GUECHI ELKHAMSA** qui a dirigé avec volonté et dévouement les travaux de ma thèse. Je lui suis très reconnaissant pour le temps conséquent qu'elle m'a accordé, ses conseils, son écoute permanent, son encouragement, sa patience et sa franchise. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.*

*Je remercie le Professeur Mme **Ouahiba Bechiri** qui m'a fait honneur d'accepter la présidence du jury.*

*Je tiens également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : le Professeur Mme **Roubila Belghiche**, le Docteur Mme **Meriem Zamouche** et Le Docteur Mr **Ferkous Hamza**, les assurant que leurs critiques auront le plus grand intérêt de ma part et que leurs conseils seront suivis.*

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail. Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger, de travailler, d'avancer et d'évoluer...

TABLES DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Introduction générale.....	18
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	20
PARTIE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
Introduction.....	22
I.1. Généralité sur les colorants.....	22
I.1.1. Définition des colorants.....	22
I.1.2. Classification des colorants.....	23
<i>I.1.2.1. Classification chimique.....</i>	23
<i>I.1.2.2. Classification tinctoriale.....</i>	24
I.1.3. la fuchsine basique.....	25
I.1.4. l'acide bleu 25.....	26
I.1.5. Toxicité des colorants.....	27
<i>I.1.5.1. Dangers évidents.....</i>	27
❖ Eutrophisation.....	27
❖ Sous-oxygénation.....	27
❖ Couleur, turbidité, odeur.....	28
<i>I.1.5.2. Dangers à long terme.....</i>	28
• Persistance.....	28
• Bio-accumulation.....	28
• Cancer.....	28
• Sous-produits de chloration.....	28
I.1.6. Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux.....	29
➤ Physiques et physico-chimiques.....	29
➤ Chimique.....	29
➤ Biologique.....	29
I.2. L'adsorption.....	29
I.2.1. Notion de sorption.....	29
I.2.2. Définition de l'adsorption.....	30
I.2.3. Adsorbants.....	31

I.2.3.1. Caractère et propriétés d'un adsorbant.....	31
↵ <i>Insolubilité.....</i>	31
↵ <i>Surface spécifique importante.....</i>	32
↵ <i>Activité.....</i>	32
I.2.3.2. Biosorbants	32
I.2.3.3. Critères de sélection des adsorbants.....	33
➤ Capacité	33
➤ Sélectivité.....	33
➤ Régénérabilité	33
➤ Cinétiques	33
➤ Résistances mécanique, chimique et thermique.....	33
➤ Cout de fabrication	33
I.2.3.4. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants	33
I.2.4.1. Capacité d'adsorption.....	34
I.2.3.4.2. Cinétique d'adsorption.....	34
I.2.3.5. Mécanisme de transport.....	34
1) Migration en solution	34
2) Diffusion dans le film	34
3) Diffusion interne ou diffusion dans les pores	34
I.2.4. Modèles de la cinétique d'adsorption.....	36
I.2.5. Isothermes d'adsorption	37
I.2.6. Modélisation du phénomène d'adsorption.....	38
I.2.7. Principaux facteurs influant sur l'adsorption.....	38
I.3. Les ultrasons.....	39
I.3.1. Généralités	39
I.3.1.1. Définition.....	39
I.3.1.2. Génération des ondes ultrasonores.....	40
I.3.2. Principes des ultrasons	41
I.3.3. Cavitation ultrasonore.....	42
I.3.3.1. Définition	42
I.3.3.2. Dynamique d'une bulle de cavitation.....	42
I.3.3.2.1 Naissance.....	42
I.3.3.2.2. Croissance.....	43
I.3.3.2.3. Implosion.....	43
I.3.3.3. Effets microscopiques induits par la cavitation	44

I.3.3.3.1. Conditions de température et de pression.....	44
I.3.3.3.2. Ondes de choc et jets de liquide.....	44
I.3.3.4. Effet physique des ultrasons.....	44
I.3.3.4.1. Effets thermiques.....	44
I.3.3.4.2. Courants acoustiques.....	44
I.3.3.4.3. Courant de microagitation.....	45
I.3.4. Action physique des ultrasons.....	46
I.3.5. Paramètres influençant la cavitation.....	46
I.3.5.1. Puissance.....	46
I.3.5.2. Fréquence.....	47
I.3.5.3. Température.....	47
I.3.5.4. Pression.....	47
I.3.6. Méthodes de caractérisation de l'activité ultrasonore.....	47
I.3.6.1. Méthodes qualitatives.....	48
I.3.6.2. Méthodes quantitatives.....	48
Conclusion.....	50
Référence bibliographique	52

PARTIE II : Etude et Modélisation de la sorption des colorants par l'écorce du cycas palmier

Introduction.....	58
II.1. Caractérisation physico-chimiques des ECP.....	58
II.1.1. Préparation de déchet comme biosorbant.....	58
II.1.2. Relargage d'ions par les ECP.....	59
➤ pH métrie.....	59
➤ Conductimétrie	59
II.1.3. Point de charge zéro (PZC).....	60
II.1.4. Détermination des fonctions de surface	61
II.1.5. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	62
II.2. Caractérisation microstructurale.....	64
II.3. Matériel et méthodes.....	65
3.1. Sorbant.....	65
3.2. Sorbats	65
3.3. Dispositif expérimental	65
II.4. Résultats et discussion.....	67

4.1. Effet de la puissance ultrasonore.....	67
4.2. Effet de la masse	68
4.3. Effet de la température	70
➤ Modelisation cinetique.....	71
1) Modèle de Lagergreen (pseudo-premier ordre).....	71
2) Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre).....	73
3) Diffusion intraparticulaire	76
4) Modèle d'Elovich.....	79
4.4. Effet de la granulométrie.....	81
4.5. Effet de pH.....	82
4.6. Effet de sel.....	83
4.7. Effet de la concentration.....	85
➤ Modelisation cinetique.....	86
1- Modèle de Lagergreen (pseudo-premier ordre).....	86
2- Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)	88
3- Diffusion intraparticulaire.....	90
4- Modèle d'Elovich.....	92
II.5. Etude et modélisation des équilibres isothermes de sorption de la FB et de l'AB 25 par les ECP.....	94
5.1. Modélisation.....	96
5.1.1. Modèle de Langmuir	96
5.1.2. Modèle de Freundlich.....	97
5.1.3. Modèle de Temkin.....	98
5.1.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	98
5.1.5. Modèle de Redlich-Peterson.....	99
5.1.6. Modèle de Koble-Corrigan.....	99
5.1.7. Modèle de Sips.....	100
5.2. Résultats et discussions.....	100
5.2.1. Méthode linéaire.....	100
1. Modèle de Langmuir.....	100
A. Forme 1de Langmuir	100
B. Forme 2 de Langmuir.....	102
C. Forme 3 de Langmuir	105
D. Forme 4 de Langmuir.....	107
E. Forme 5 de Langmuir.....	109

2. Freundlich.....	110
3. Temkin.....	112
4. Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	114
5.2.2 Modélisation non linéaire.....	116
1. Langmuir	116
2. Freundlich.....	118
3. Temkin.....	119
4. Dubinin-Radushkevich.....	121
5. Rédlich et Peterson.....	123
6. Koble-Corrigan.....	124
7. Sips	126
5.3 Parametres thermodynamiques.....	128
II.6. Désorption	130
Conclusion.....	132
Référence bibliographique	135
Conclusion générale	139

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Classification chimique des colorants.....	24
Tableau I-2 : Classification tinctoriale des colorants.....	25
Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques de la fuchsine basique	26
Tableau I-4 : Propriétés physico-chimiques de l'acide bleu 25.....	27
Tableau I-5 : Capacités de sorption de la FB pour divers adsorbants.....	49
Tableau I-6 : Capacités de sorption de l'AB 25 pour divers adsorbants.....	50
Tableau II-1 : Concentration des fonctions de surface acides et basiques de les ECP.....	62
Tableau II-2 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes températures (FB).....	72
Tableau II-3 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes températures (AB25).....	73
Tableau II-4 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes températures (FB).....	75
Tableau II-5 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes températures (AB 25).....	76
Tableau II-6 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes températures (FB).....	77
Tableau II-7 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes températures (AB 25).....	78
Tableau II-8 : Paramètres du modèle d'Elovich et coefficients de corrélation pour différentes températures (FB).....	80
Tableau II-9 : Paramètres du modèle d'Elovich et coefficients de corrélation pour différentes températures d'AB25.....	80
Tableau II-10 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations de la FB.....	87
Tableau II-11 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations de l'AB 25.....	87
Tableau II-12 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales (FB).....	89
Tableau II-13 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales (AB 25).....	89
Tableau II-14 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales de la FB.....	91

Tableau II-15 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes concentrations d'AB 25.....	91
Tableau II-16 : Paramètres du modèle d'Elovich et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales (FB).....	93
Tableau II-17 : Paramètres du modèle d'Elovich et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales (AB 25).....	93
Tableau II-18 : Différentes formes linéaires de l'équation de Langmuir.....	97
Tableau II-19 : Coefficients de corrélation et paramètres de l'équation de Langmuir (forme 1) pour la sorption de la FB.....	101
Tableau II-20 : Coefficients de corrélation et paramètres de l'équation de Langmuir (forme 1) pour la sorption d'AB 25.....	102
Tableau II-21 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme 2) pour l'enlèvement de la FB par la régression linéaire.....	102
Tableau II-22 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme 2) pour l'enlèvement de l'AB 25 en mode linéaire.....	103
Tableau II-23 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 3 de l'équation de Langmuir pour la sorption de la FB.....	106
Tableau II-24 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 3 de l'équation de Langmuir pour la sorption de l'AB 25.....	107
Tableau II-25 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 4 de l'équation du Langmuir pour la sorption de la FB.....	108
Tableau II-26 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 4 de l'équation du Langmuir pour la sorption de l'AB 25.....	108
Tableau II-27 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 5 de l'équation du Langmuir pour la sorption de la FB.....	109
Tableau II-28 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 5 de l'équation de Langmuir pour la sorption de l'AB 25.....	110
Tableau II-29 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'enlèvement de la FB avec et sans l'assistance des ultrasons.....	111
Tableau II-30 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'enlèvement de l'AB 25 avec et sans l'assistance des ultrasons.....	112
Tableau II-31 : Paramètres du modèle de Temkin pour l'enlèvement de la FB avec et sans l'assistance des ultrasons.....	113
Tableau II-32 : Paramètres du modèle de Temkin pour l'enlèvement de l'AB 25 avec et sans l'assistance des ultrasons.....	114
Tableau II-33 : Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de D-R pour l'enlèvement de la FB avec et sans l'assistance des ultrasons.....	115
Tableau II-34 : Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de D-R pour	

l'enlèvement de l'AB 25 avec et sans l'assistance des ultrasons.....	115
Tableau II-35 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de Langmuir obtenues pour la régression non-linéaire (FB).....	117
Tableau II-36 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de Langmuir obtenues pour la régression non-linéaire pour l'AB 25.....	117
Tableau II-37 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de Freundlich obtenues pour la régression non-linéaire (FB).....	118
Tableau II-38 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de Freundlich obtenues pour la régression non-linéaire (AB 25).....	119
Tableau II-39 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de Temkin obtenues pour la régression non-linéaire (FB).....	120
Tableau II-40 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de Temkin obtenues pour la régression non-linéaire pour l'AB 25.....	121
Tableau II-41 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de D-R obtenues pour la régression non-linéaire (FB).....	122
Tableau II-42 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de D-R obtenues pour la régression non-linéaire pour l'AB 25.....	122
Tableau II-43 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de R-P obtenues pour la régression non-linéaire pour la FB.....	123
Tableau II-44 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de R-P obtenues pour la régression non-linéaire pour l'AB 25.....	124
Tableau II-45 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de K-C obtenues pour la régression non-linéaire pour la FB.....	125
Tableau II-46 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de K-C obtenues pour la régression non-linéaire de l'AB 25.....	126
Tableau II-47 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de Sips obtenues pour la régression non-linéaire pour la sorption (FB).....	127
Tableau II-48 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de Sips obtenues pour la régression non-linéaire de l'AB 25.....	127
Tableau II-49 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de FB par les ECP.....	129
Tableau II-50 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de l'AB25 par les ECP.....	129

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Représentation les types d'adsorption.....	31
Figure I.2 : Structure d'un bon adsorbant	35
Figure I.3 : Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité.....	35
Figure I.4 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide.....	37
Figure I.5 : Domaine ultrasonore et ses applications.....	40
Figure I.6 : Représentation schématique du cycle de vie d'une bulle de cavitation.....	42
Figure I.7 : Distribution des vectrices vitesses dans l'eau au sein d'un réacteur ultrasonore discontinu.....	45
Figure I.8 : Les quatre principaux modes de microagitation autour d'une bulle.....	46
Figure II.1 : Les écorces du cycas palmier avant et après leurs préparations comme biosorbant.....	58
Figure II.2 : Évolution du pH d'une suspension des écorces du cycas palme	59
Figure II.3 : Évolution de la conductivité d'une suspension des écorces du cycas palmier.....	60
Figure II.4 : courbe de détermination du point de charge zéro (PZC).....	60
Figure II.5 : Spectre IRTF de l'écorce de cycas palmier avant et après la sorption de la FB.....	63
Figure II.6 : Spectre IRTF de l'écorce de cycas palmier avant et après la sorption de l'AB25.....	64
Figure II.7 : Aspect général de la surface d'une particule des écorces du cycas palme.....	65
Figure II.8 : Dispositif expérimental.....	67
Figure II.9 : Cinétique de sorption des colorants cationique et anionique par les écorces du cycas palme pour différentes puissances ultrasonores.....	68
Figure II.10 : Evolution de la quantité sorbée de FB en fonction du temps pour différentes masse de l'ECP.....	69
Figure II.11 : Evolution de la quantité sorbée d'AB25 en fonction du temps pour différentes masse de l'ECP.....	69
Figure II.12 : Evolution de la quantité sorbée de FB en fonction du temps à différentes températures.....	70
Figure II.13 : Evolution de la quantité sorbée de l'AB25 en fonction du temps à différentes températures.....	71
Figure II.14 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergreen pour différentes températures (FB).....	72

Figure II.15 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergreen pour différentes concentrations de l'AB25.....	73
Figure II.16 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes températures (FB).....	74
Figure II.17 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes températures (AB25).....	75
Figure II.18 : Évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour diverses températures (FB).....	77
Figure II.19 : Évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour diverses températures (AB25).....	78
Figure II.20 : Représentation linéaire du modèle cinétique d'Elovich pour différentes températures (FB).....	79
Figure II.21 : Représentation linéaire du modèle cinétique d'Elovich pour différentes températures (AB25).....	81
Figure II.22 : Effet de la granulométrie sur l'élimination de FB par les ECP.....	81
Figure II.23 : Effet de la granulométrie sur l'élimination d'AB25 par les ECP.....	82
Figure II.24 : Evolution de la quantité sorbée de la FB en fonction du temps pour différents pH initial de la solution.....	83
Figure II.25 : Evolution de la quantité sorbée d'AB25 en fonction du temps pour différents pH initial de la solution.....	83
Figure II.26 : Effet de la force ionique sur la sorption du FB par les ECP en absence et en présence des US.....	84
Figure II.27 : Effet de la force ionique sur la sorption de l'AB25 par les ECP en absence et en présence des US	84
Figure II.28 : Evolution de la quantité sorbée de la FB en fonction du temps pour différentes concentrations initiales du colorant.....	85
Figure II.29 : Evolution de la quantité sorbée de l'AB25 en fonction du temps pour différentes concentrations initiales du colorant.....	85
Figure II.30 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergreen pour différentes concentrations de FB.....	86
Figure II.31 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergreen pour différentes concentrations (AB25).....	88
Figure II.32 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes concentrations (FB).....	88
Figure II.33 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes concentrations d'AB25.....	90
Figure II.34 : Évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour diverses concentrations de la FB.....	90

Figure II.35: Évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour diverses concentrations de l'AB25.....	92
Figure II.36 : Représentation linéaire du modèle cinétique d'Elovich pour la sorption de la FB par les ECP.....	92
Figure II.37 : Représentation linéaire du modèle cinétique d'Elovich pour la sorption de l'AB25 par les ECP.....	94
Figure II.38: Isothermes de sorption de la FB par les ECP en l'absence et présence d'ultrasons.....	95
Figure II.39 : Isothermes de sorption de l'AB25 par les ECP en l'absence et présence d'ultrasons.....	95
Figure II.40: Modélisation des isothermes de sorption de la FB en absence et présence d'ultrason par la forme 1 de l'équation de Langmuir.....	101
Figure II.41 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB 25 en absence et présence d'ultrason de l'équation de Langmuir (forme 1).....	101
Figure II.42: Modélisation des isothermes de sorption de la FB en l'absence et en présence des ultrasons par l'équation de Langmuir (forme 2).....	103
Figure II.43 : Modélisation des isothermes de sorption d'AB25 en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de Langmuir-2.....	103
Figure II.44 : Evolution du paramètre de Hall pour la FB en fonction de la concentration initiale.....	104
Figure II.45 : Evolution du paramètre de Hall pour l'AB25 en fonction de la concentration initiale.....	105
Figure II.46: Modélisation des isothermes de sorption de FB par la forme 3 de l'équation de Langmuir.....	106
Figure II.47 : Modélisation des isothermes de sorption d'AB25 par la forme 3 de l'équation de Langmuir.....	106
Figure II.48: Modélisation des isothermes de sorption de la FB par la forme 4 de l'équation de Langmuir.....	107
Figure II.49 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB25 par la forme 4 de l'équation de Langmuir.....	108
Figure II.50: Modélisation des isothermes de sorption de la FB par la forme 5 de l'équation de Langmuir.....	109
Figure II.51 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB25 par la forme 5 de l'équation de Langmuir.....	110
Figure II.52: Modélisation des isothermes de sorption de la FB obtenues en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de Freundlich.....	111
Figure II.53 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB 25 en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de Freundlich.....	111
Figure II.54: Modélisation des isothermes de sorption de la FB obtenues en l'absence et	

en présence d'ultrasons par l'équation de Temkin.....	113
Figure II.55 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB 25 en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de Temkin.....	113
Figure II.56 : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de D-R.....	114
Figure II.57 : Modélisation des isothermes de l'AB 25 sorption obtenues en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de D-R.....	115
Figure II.58 : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en absence et présence d'ultrason par la forme2 de l'équation de Langmuir de régression non linéaire.....	116
Figure II.59 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB25en absence et présence d'ultrason par la forme2 de l'équation de Langmuir de régression non linéaire.....	117
Figure II.60 : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en absence et présence d'ultrason par l'équation de Freundlich de régression non linéaire.....	118
Figure II.61 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB 25 en absence et présence d'ultrason par l'équation de Freundlich de régression non linéaire.....	119
Figure II.62 : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en absence et présence d'ultrason par l'équation de Temkin de régression non linéaire.....	120
Figure II.63 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB 25 en absence et présence d'ultrason par l'équation de Temkin de régression non linéaire.....	120
Figure II.64 : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en absence et présence d'ultrason par l'équation de D-R de régression non linéaire.....	121
Figure II.65 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB 25 en absence et présence d'ultrason par l'équation de D-R de régression non linéaire.....	122
Figure II.66 : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en absence et présence d'ultrason par l'équation de R-P de régression non linéaire.....	123
Figure II.67 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB25 en absence et présence d'ultrason par l'équation de R-P de régression non linéaire.....	124
Figure II.68 : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en absence et présence d'ultrason par l'équation de K-C de régression non linéaire.....	125
Figure II.69 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB 25 en absence et présence d'ultrason par l'équation de K-C de régression non linéaire.....	125
Figure II.70 : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en absence et présence d'ultrason par l'équation de Sips de régression non linéaire.....	126
Figure II.71 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB 25 en absence et présence d'ultrason par l'équation de Sips de régression non linéaire.....	127
Figure II.72 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	129
Figure II.73 : Pourcentage de désorption de deux colorants en absence et présence des désorbants utilisés.....	131

Introduction générale

Les effluents des usines de production des colorants et des industries qui les consomment sont des exemples réels de pollution des eaux par les colorants synthétiques. Il est estimé que 10 à 15% des quantités initiales sont perdus durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [1]. Or, les effluents des industries textiles font partie des eaux usées les plus mal traitées et sont caractérisés par fortes demandes chimiques en oxygène (DCO), de fortes colorations, de fortes variations de pH et biotoxicité accrue à l'égard des bactéries [2,3].

La santé des organismes vivants se détériore lentement, leur vie est raccourcie, leur descendance pourra être atteinte de malformations, leur probabilité d'être atteint par un cancer augmentera. La faune aquatique n'est pas la seule concernée. Nous ingurgitons ces mêmes polluants toxiques sans le savoir, par le biais de la chaîne alimentaire, en consommant la chair de ces organismes vivants, végétaux, fruits, légumes... [4].

Durant ces quelques dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques (colorants ou métaux lourds) sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs procédés ont été utilisés afin de réduire le pouvoir toxique des polluants. Actuellement, la bioadsorption est reconnue comme un procédé de traitement des eaux usées très rentable, facile et rapide par rapport à d'autres procédés [5]. Différents travaux ont étudié l'utilisation de divers déchets d'origine aquatique et agroindustrielle comme des bioadsorbants tels que les algues marines douces [6,7], les feuilles mortes de platane[8], Son de riz e et son de blé [9], la bagasse de canne à sucre[10], le coton [11], charbon actif à base de déchets d'abricot [12], luffa [13], les noyaux d'olive [14], les feuilles de cattail [15], les épluchures de pomme de terre [16], la sciure de bois d'okoumé [17] et *Paracentrotus lividus*épines [18], etc.....

Ainsi, le but de la présente étude est de caractériser un nouveau déchet abondant, l'écorce du cycas palmier et d'étudier son potentiel en tant qu'un nouveau biosorbant pour l'enlèvement de deux colorants proposés comme des polluants modèles, fuchsine basique (FB) et l'acide bleu 25 (AB25) dans un milieu aqueux en mode discontinu (batch) en absence et en présence des ultrasons (ondes sonores). Et sachant que l'ultrason est un procédé de la technologie verte (chimie verte) car elle ne nécessite aucun produit chimique supplémentaire et n'implique que de l'énergie sonore [19].

Ce travail est organisé en deux parties :

La première partie est une revue bibliographique consacrée à la pollution par les colorants et leurs effets sur l'environnement, aux différents procédés d'élimination des colorants présents dans les effluents industriels, à la description de l'adsorption et les facteurs influents sur les cinétiques et les isothermes d'adsorption et à la compréhension des phénomènes induits par le passage d'une onde ultrasonore au sein d'un liquide et à voir quelques travaux antérieurs sur la sorption de la FB fuchsine basique et l'acide bleu 25 (AB25) par divers matériaux biosorbants.

Dans la deuxième partie, nous allons présenter, discuter quelques caractéristiques physicochimiques des écorces du cycas palmier susceptibles d'être prises en considération lors de la sorption de deux colorants proposés dans cette étude. Aussi, l'influence de certains paramètres opératoires en absence et en présence des ondes sonores tels que la puissance acoustique, la concentration initiale des colorants, la température du milieu aqueux, la masse du biosorbant, le pH, la granulométrie et la force ionique sur la cinétique de sorption est examinée. Nous allons également étudier et modéliser les cinétiques et les isothermes de sorption ainsi que de calculer les paramètres thermodynamiques. Finalement, cette partie va être achevée par la régénération de notre déchet abondant proposé comme un matériau biosorbant.

Enfin, le mémoire est achevé par une conclusion générale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ghodbane H., Hamdaoui O. Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 455-461, (2009) ;
- [2] Arslan I. Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation and ferrous iron-catalysed ozonation. *Journal of Hazardous Materials* 85, 229-241, (2001);
- [3] Walker G.M., Weatherley L.R. COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies. *Chem Eng. J* 84, 125-131 (2001) ;
- [4] Zawlotzki Guivarch E, "Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par Procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques", thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée (2004) ;
- [5] Lakshmipathy,R. Sarada, N.C. : Methylene blue adsorption onto native watermelon rind: batch and fixed bed column studies. *Desalination and Water Treatment* 57: 1-14 (2015);
- [6] Lodeiro P., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: Kinetic and equilibrium studies. *Environement. Poll* 5 1-10 (2005);
- [7] Vasanth Kumar. K., Sivanesan S, V. Ramamurthi V. Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: Equilibrium and kinetic modeling. *Process Biochemistry* 40, 2865–2872 (2005);
- [8] Hamdaoui O., Saoudi F., Chiha M, Naffrechoux E. Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal* 143, 73–84 (2008);
- [9] Wang S., Yin Zhou X., Jiang Y., Sun C. The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. *Journal of Hazardous Materials* 157, 374–385 (2008);
- [10] Joseph O. Pignon M. H. Emmanuel E. Gourdon R. Utilisation de la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds. Ed. SFGP, Paris, France. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 96 (2007) ;
- [11] Mckay G., Ho Y.S. Pseudo-second-order model for sorption process. *Process. Biochem* 34, 451-465 (1999) ;
- [12] Basar C.A. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Materials* 135, 232–241 (2006);
- [13] Guechi E. K, Beggas.D, Removal of cadmium (II) from water using fibre fruit lufa as biosorbent, *Desalination and Water Treatment*, 94 : 181–188 (2017);

- [14] Fiol N., Villaescusa I., Martóñez M., Miralles N., Poch J. Joan Serarols Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology* 50, 132-140 (2006);
- [15] E.K. Guechi, O. Hamdaoui, Cattail leaves as a novel biosorbent for the removal of malachite green from liquid phase: data analysis by non-linear technique, *Desalination and Water Treatment.*, 51: 3371–3380 (2013);
- [16] E.K. Guechi, O. Hamdaoui, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by potato (*Solanum tuberosum*) peel: equilibrium modelling, kinetic, and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment* , 57 ,10270–10285 (2016);
- [17] E.K. Guechi, Equilibrium, kinetics and mechanism for the removal of Rhodamine B by adsorption on Okoume (*Aucoumea klaineana*) sawdust from aqueous media, *Desalination and Water Treatment.*, 94 : 164–173 (2017);
- [18] Ghodbane. H, Guechi. E. K. , Alghyamah.A, Hamdaoui. O, Removal of Malachite Green from aqueous phase under ultrasound assistance using *Paracentrotus lividus* spines: equilibrium and kinetic studies, *Desalination and Water Treatment*, 210: 430–445 (2021);
- [19] X. Wang, A. Wang, J. Ma, M. Fu, Facile green synthesis of functional nanoscale zero valent iron and studies of its activity toward ultrasound-enhanced decolorization of cationic dyes, *Chemosphere*, 166: 80–88 (2017).

PARTIE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Ce chapitre traite quelques généralités liées à une étude bibliographique examinant la pollution par les colorants et leurs effets néfastes sur l'homme et l'environnement, la description de l'adsorption et les facteurs influant de la cinétique et la présentation et la compréhension des phénomènes induits par le passage d'une onde ultrasonore au sein d'un liquide.

I.1. Généralité sur les colorants

Ce n'est qu'en 1856, que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) et l'industrie des colorants synthétiques était née [1].

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. Il est estimé que 14×10^4 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application. L'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants.

I.1.1. Définition des colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résulte d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes[1].

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. La coloration est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Finalement, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes. Un composé est rouge s'il absorbe toutes les ondes électromagnétiques de la lumière à l'exception de celles qui correspondent à la couleur rouge[1].

- Chromophores : ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.
- Auxochromes : ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{\max} et l'intensité du maximum d'absorption.

Voici quelques exemples de groupes chromophores :

- Méthine : CH = ou CR =
- Azométhine : CH = NH
- Nitroso : N = O
- Carbonyle : C = O (qui donne les colorants anthraquinoniques)
- Thiocarbonyle : >C = S
- Nitro : NO₂

Et de groupes auxochromes :

- amine tertiaire : NR₂
- amine secondaire : NHR
- amine primaire : NH₂
- hydroxyle : OH

I.1.2. Classification des colorants

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Ces derniers peuvent être classés en fonction de leur mode d'application sur les substrats ou de leur structure chimique. La seconde classification est fondée sur la nature du chromophore.

I.1.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. On distingue 20 à 30 différents groupes de colorants et nous allons citer ici les groupes les plus répondus [1].

Tableau I-1 : Classification chimique des colorants [2-4]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du groupe fonctionnel azoïque ($-N=N-$) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques, ...etc.; - Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques; - Constituent 50 % de la production mondiale des colorants; - Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, ...etc.
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus importants après les colorants azoïques; - Forme générale dérivée de l'anthracène; - Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino; - Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge; - Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques; - Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyl ou groupes aminés); - Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo; - Résistance remarquable aux traitements de lavage; - Faible solidité à la lumière.
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> - Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre; - Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de Soufre
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> - Intense fluorescence; - Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.

1.1.2.2. Classification tinctoriale

C'est une classification par domaine d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois ci par les auxochromes (acide, basique, réactif, direct, mordant, dispersé, cuve, pigment, métalifer, colorants au soufre, etc.).

Tableau I-2 : Classification tinctoriale des colorants [3-6]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> - 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.
Colorants à mordant	<ul style="list-style-type: none"> - 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.
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> - 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.
Directs	<ul style="list-style-type: none"> - 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.
Acides ou anioniques	<ul style="list-style-type: none"> - 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).
Basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> - 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.
Dispersés	<ul style="list-style-type: none"> - Très peu solubles dans l'eau; - Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

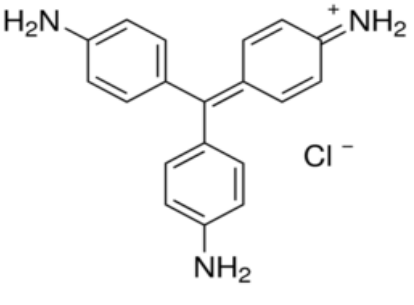
I.1.3. La fuchsine basique

Dans le cadre de la réalisation de ce mémoire, on a choisi de travailler avec un colorant faisant partie de la classe la plus importante du marché des colorants textiles, qui est la fuchsine basique. Un colorant rouge violacé pour le solution et vert à l'état brut. Ce produit intervient dans la coloration de Gram, mais aussi dans les milieux de culture bactériens. Aussi

est un colorant cancérégene pour l'homme. Dans un tout autre domaine, la fuchsine est aussi utilisée pour faire des tracés à la peau (aussi appelés « tatouages ») persistants notamment en radiothérapie.

Les propriétés physico-chimiques de la fuchsine basique sont récapitulées dans le Tableau I.3.

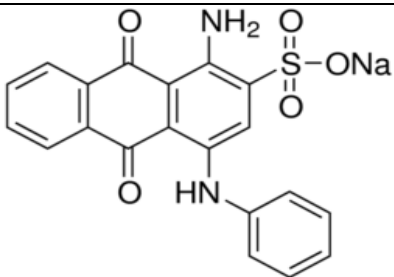
Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques de la fuchsine basique [7].

Structure chimique	
pH	5-6 (1g/LH ₂ O ₂)
λ_{max}	543 nm
Aspect physique	Poudre verte
Synonyme	Rouge basique 9, Magenta O, Parafuchsine hydrochloride, Paramagenta hydrochloride, Pararosaniline chloride, Pararosaniline hydrochloride.
Masse moléculaire	337,85 g/mole
Numéro CAS	58969-01-0
Numéro CI	42510
Formule chimique	C ₂₀ H ₂₀ ClN ₃

I.1.4. Acid blue 25

L'acide bleu 25 a été choisi comme un deuxième colorant modèle dans cette étude. C'est un colorant anionique de la classe chimique anthraquinonique. Les colorants anthraquinoniques sont synthétisés par substitution d'atomes d'hydrogène par des groupements hydroxyles (-OH) et amino (-NH₂). On obtient des composés de toutes les teintes. L'Acid Blue 25 est une teinture acide soluble dans l'eau. Ce colorant est très utilisé comme polluant modèle. Il est aussi largement utilisé pour teindre le papier, le nylon, l'aluminium et les détergents. Les propriétés physico-chimiques de l'AB25 sont récapitulées dans le Tableau I.4

Tableau I-4: Propriétés physico-chimiques de l'acide bleu 25 [8].

Structure chimique	
pH	5-6(1g/LH ₂ O ₂)
λ_{max}	602 nm
Aspect physique	Poudre bleu
Synonyme	1-Amino-4-anilino-9,10-dioxo-9,10-dihydro-2-anthracènesulfonate de sodium
Masse moléculaire	416,38 g/mole
Numéro CAS	6408-78-2
Numéro CI	62055
Formule chimique	C ₂₀ H ₁₃ N ₂ NaO ₅ S

I.1.5. Toxicité des colorants [9]

I.1.5.1. Dangers évidents

❖ Eutrophisation

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

❖ Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [10] estime que la dégradation de 7 à 8 mg

de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

❖ **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, une prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles et des colorations anormales. Willmott et al [11] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [4].

1.1.5.2. Dangers à long terme

• **Persistence**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [12]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

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

• **Bio-accumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [4,12].

• **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [13]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [4,14,15].

• **Sous-produits de chloration**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de

mg/L. Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [12].

I.1.6. Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment dans les industries textiles [16,17] se divisent en trois types :

➤ **Physiques et physico-chimiques**

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

➤ **Chimique**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

➤ **Biologique**

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

I.2. L'adsorption

La technique de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des méthodes de séparation les plus importantes, en particulier parmi les techniques qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. 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 [18].

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation du gaz à la surface et une adsorption du gaz, processus dans lequel les molécules du gaz pénètrent dans la solide. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 [19].

I.2.1. Notion de sorption

Le terme sorption désigne tout procédé à l'interface solide-liquide conduisant à un changement de phase d'un soluté ou à la transformation d'une surface par la présence d'un soluté ou de son environnement [4,20,21].

Les différents mécanismes conduisant à une sorption sont :

- 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. Définition de l'adsorption

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenues dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type Van der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [22].

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [23]. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique.

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données.

La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide [24].

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux interactions liquide/solide. Ces interactions entre molécules de liquide et le solide peuvent être modélisées de deux façons différentes selon que la molécule est simplement fixée sur le solide (schéma 1) ou qu'elle réagit avec lui (schéma 2). Le premier phénomène est appelé adsorption [4].

Dans le premier schéma, les interactions soluté/solide se limitent au phénomène d'adsorption, mais dans le deuxième, le phénomène d'adsorption ne constitue qu'une étape de la réaction globale. Concernant le phénomène d'adsorption, il peut être constitué de deux étapes renversables : la physisorption et la chimisorption, deux processus successifs et contrôlés par les conditions thermodynamiques (schéma 3).

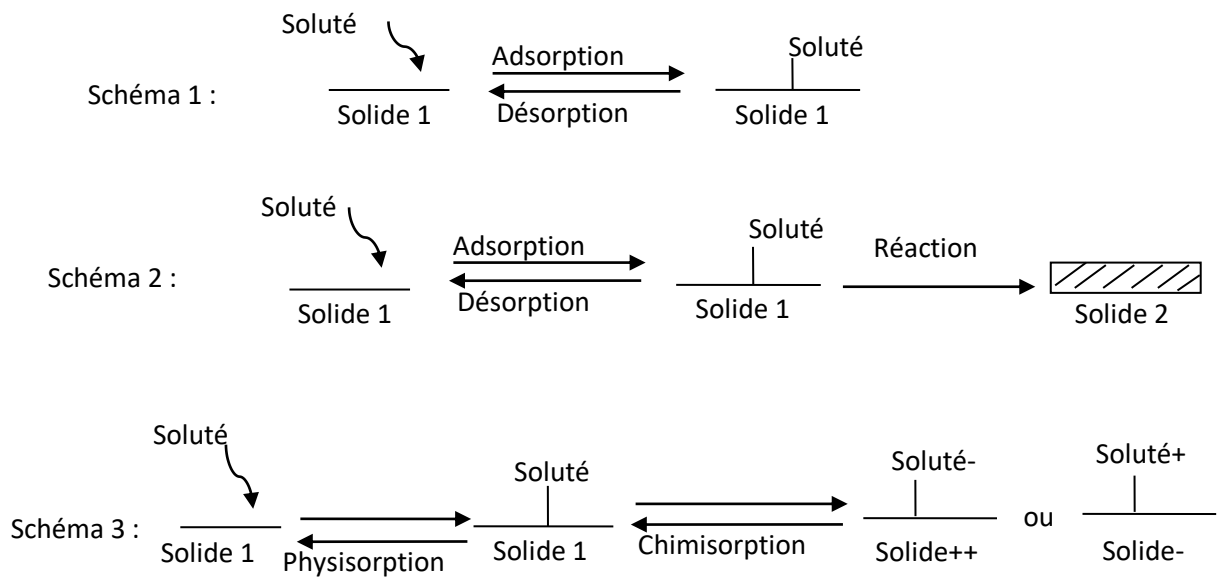


Figure I.1 : Représentation des types d'adsorption

La physisorption et la chimisorption diffèrent par le type de forces qui retiennent les solutés à la surface du solide.

L'adsorption physique est un phénomène spontané, toujours exothermique ; le déplacement de l'équilibre (dans le sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures. Les forces d'interaction mises en jeu sont des forces du type Vander Waals, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface.

L'adsorption chimique est généralement un phénomène activé. La chimisorption est en réalité beaucoup plus proche d'une réaction chimique. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 40 et 400 kJ/mol [4,26,27].

I.2.3. Adsorbants

I.2.3.1. Caractère et propriétés d'un adsorbant

Beaucoup de substances chimiques de nature très différentes peuvent être utilisées comme adsorbants à condition de présenter certaines propriétés [19]:

↳ **Insolubilité**

Elle est pratiquement totale dans les solvants et éluant utilisés ; inertie chimique vis-à-vis des adsorbants et des substances à adsorber.

↳ *Surface spécifique importante*

La surface spécifique des adsorbants est leur surface par unité de masse. Elle est liée à leur granulométrie et à leur porosité. Une grande surface spécifique est en général souhaitable, elle permet d'obtenir de meilleures adsorptions. Elle dépend de la nature de l'adsorbant et de sa préparation. Elle est ainsi très grande pour les poudres de charbon végétal ou animal dont le pouvoir adsorbant est considérable.

↳ *Activité*

L'activité des adsorbants est très variable. Elle dépend de leur nature, de leur préparation mais surtout de leur teneur en eau. La majorité d'entre eux possèdent en effet, des groupements polaires et ont tendance à fixer sur quelques-uns de leurs sites les molécules d'eau de l'atmosphère ou celles contenues dans les solvants rarement parfaitement anhydres. Certains sites sont alors saturés et la capacité d'adsorption en est modifiée.

Pour obtenir une bonne reproductibilité, il est nécessaire de travailler à activité constante, ce qui nécessite soit de réactiver les adsorbants au moment de leur emploi soit parfois de les désactiver.

La durée et la température varient selon chaque adsorbant car il est nécessaire d'éviter le départ des molécules d'eau liées qui font partie de sa structure même.

I.2.3.2. Biosorbants [28]

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tels que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco et de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosques de riz, la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures et les champignons. Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des biopolymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine, le chitosane. De part leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché. En effet, Bailey et al. [29] notent qu'un sorbant est taxé de "bon marché" s'il est abondant. Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel. Ces derniers regroupent les matériaux d'origine végétale, qui sont riches en tanin qui, grâce aux groupements poly hydroxy-polyphénol, leur

confère une grande efficacité dans la rétention des polluants. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [28].

I.2.3.3. 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 [4,18,19,30].

➤ 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 mécaniques, 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.

I.2.3.4. 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 [28].

I.2.3.4.1. 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 [31].

I.2.3.4.2. Cinétique 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 [32].

I.2.3.5. Mécanisme du transport [33]

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.2 et I.3) [21]:

- 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.

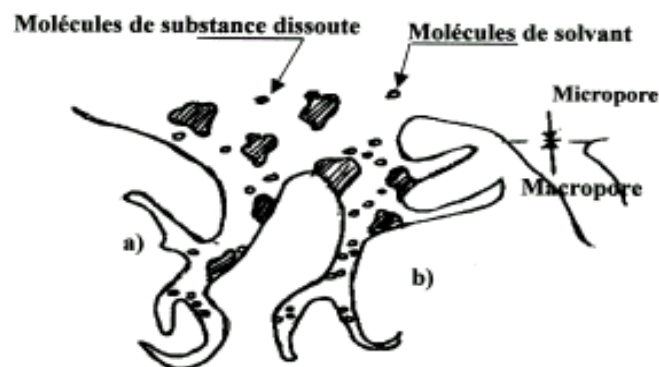


Figure I.2 : Structure d'un bon adsorbant (a) Zone accessible aux molécules de solvant et aux molécules dissoutes (b) Zone accessible seulement aux molécules de solvant.

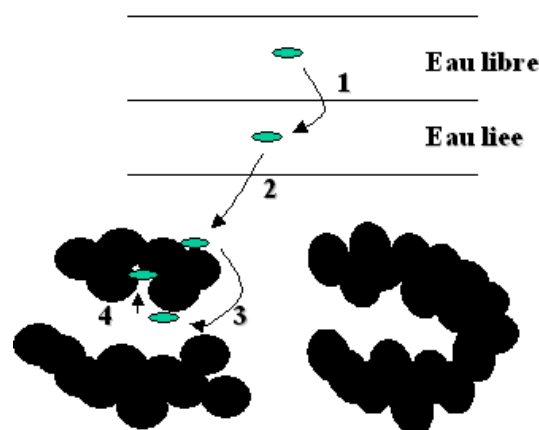


Figure I.3 : Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité.

<i>Etape 1</i>	Transfert du solute	Très rapide
<i>Etape 2</i>	Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact de l'adsorbant	Rapide
<i>Etape 3</i>	Diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration.	Lente
<i>Etape 4</i>	Adsorption dans un micropore	Très rapide

La vitesse d'adsorption est d'autant plus grande que [4,34] :

- ✓ 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 [35] :

- ✓ 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.2.4. 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, le modèle de diffusion intraparticulaire et Elovich, etc.

I.2.5. 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.4), qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [36].

- **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.

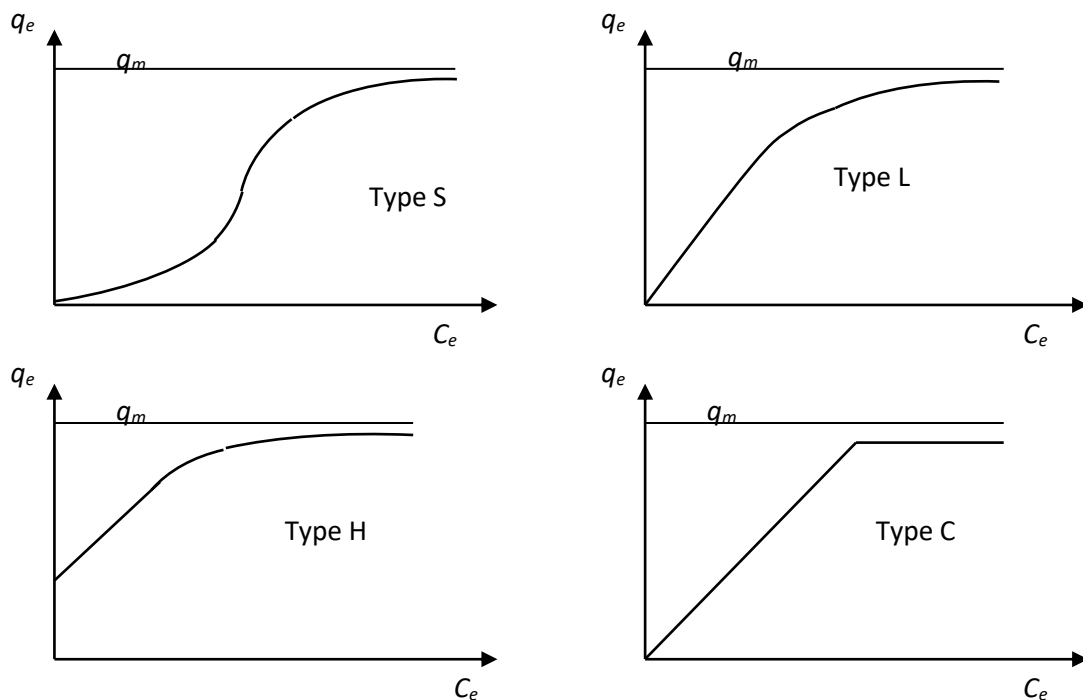


Figure I.4 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [4].

I.2.6. Modélisation du phénomène d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat 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)

$q_e = x/m$: 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_e . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [4]:

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

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.

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). Par la suite, d'autres équations ont été développées.

I.2.7. 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.

-Nature de l'adsorbat : Règle de LUNEDLIUS « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

-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. 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 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$).

-Polarité : Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant [37,38].

-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.

-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.

-Nature de l'adsorbant : Tout solide est un adsorbant potentiel.

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 et plusieurs centaines de mega hertz, valeur qui correspond à la limite de l'audition humaine, et plusieurs centaines de mégahertz [39]. 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.5).

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 [40,41].

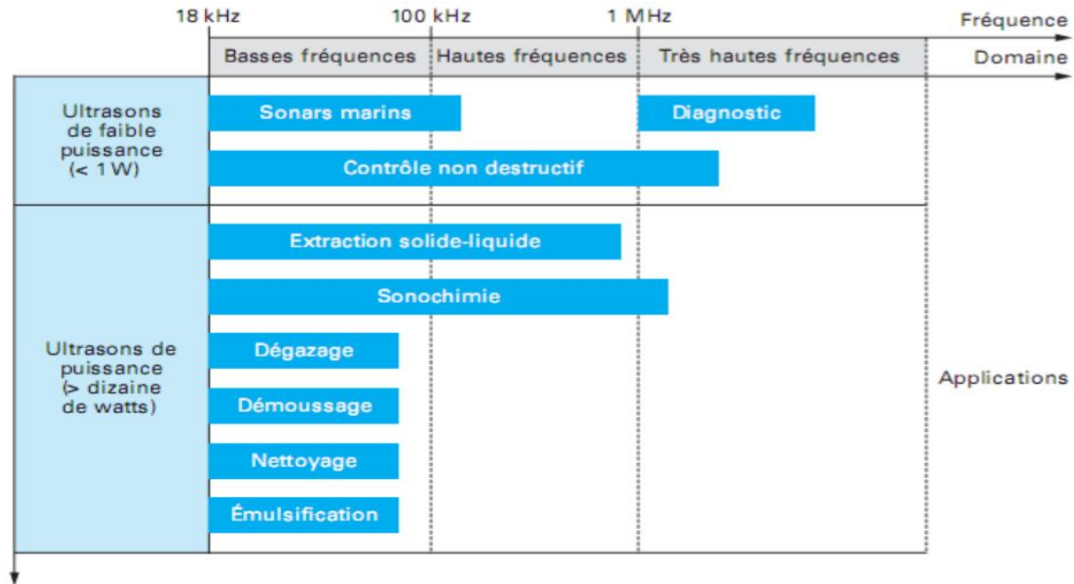


Figure I.5 : Domaine ultrasonore et ses applications.

I.3.1.2. Génération des ondes ultrasonores

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 [40].

I.3.2. Principes des ultrasons

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.6). 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°K et la pression plusieurs centaines d'atmosphères (500 atm) 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) [42].

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.

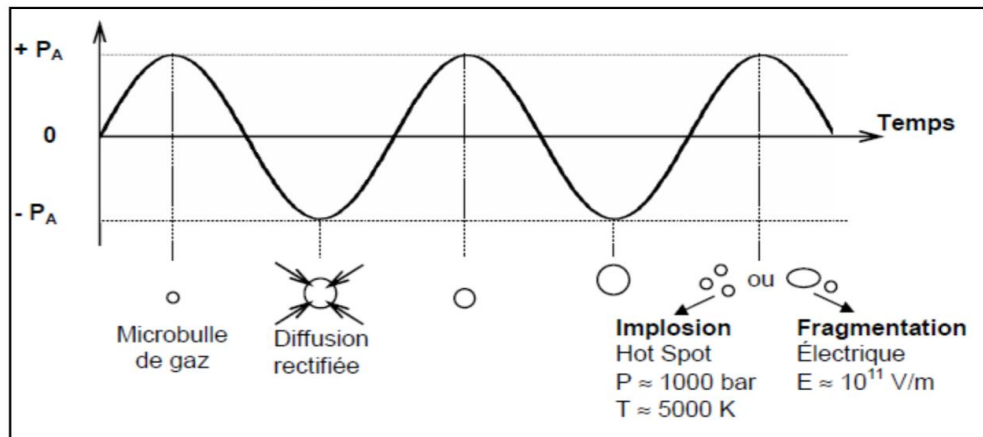


Figure I.6: Représentation schématique du cycle de vie d'une bulle de cavitation [43].

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 [43]. 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 [44]. 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 [45]. 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.

I.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.

I.3.3.3. Effets microscopiques induits par la cavitation

I.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 estimés [43,47].

I.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 mégapascals [48] et les vitesses des jets de liquide sont susceptibles de dépasser 100 m/s. Ces jets de liquide et ces ondes de choc génèrent un micromélange très important [49,50].

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 [49]. 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.7 montre la distribution de ces vecteurs sur une section d'un réacteur discontinu rectangulaire au-dessus de la céramique piézoélectrique.

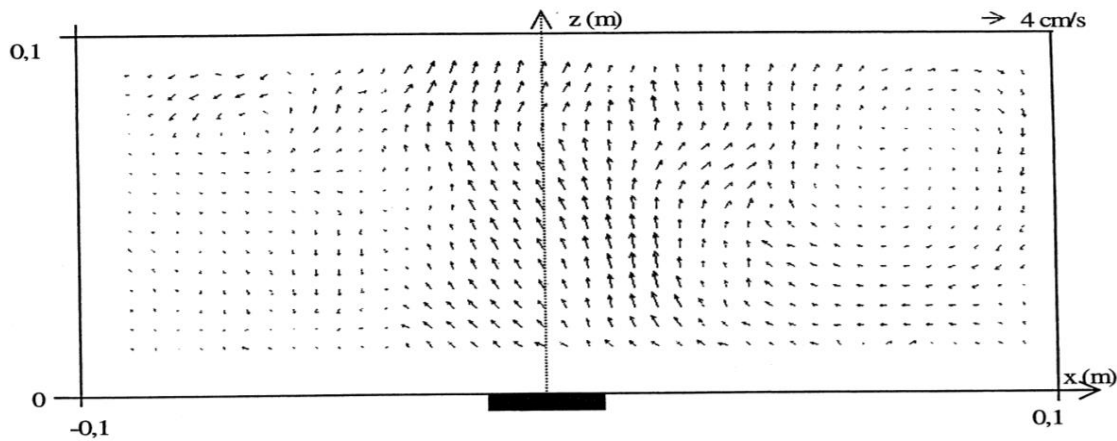


Figure I.7: Distribution des vectrices vitesses dans l'eau au sein d'un réacteur ultrasonore discontinu à 500 kHz et 60 W.

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 micro-agitation engendré par les bulles présente un grand intérêt [51] indique qu'il permet notamment l'amélioration du transfert des espèces chimiques.

Avec l'introduction de particules d'aluminium dans un liquide [52] a visualisé quatre principaux modes de micro-agitation 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.8). 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.

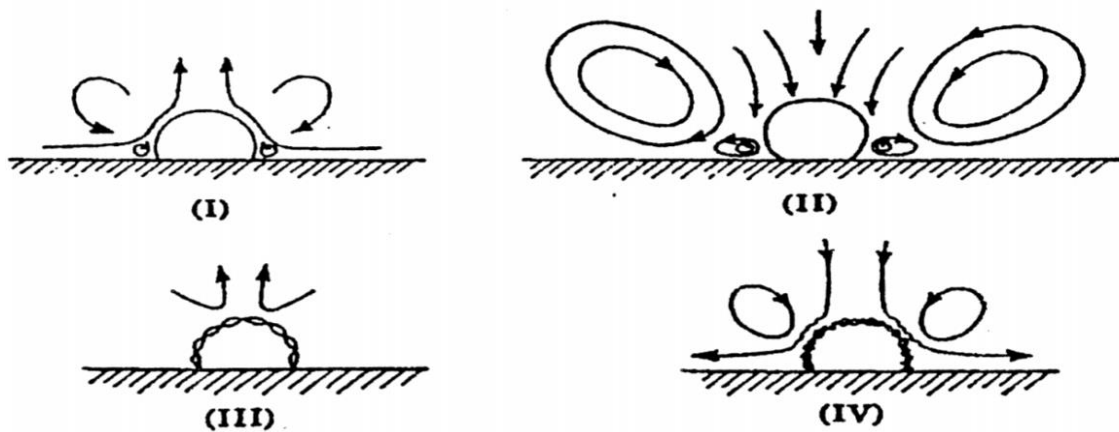


Figure I.8 : Les quatre principaux modes de micro-agitation autour d'une bulle.

I.3.4. Action physique des ultrasons

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 micro-mélange, 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) [43].

I.3.5. Paramètres influençant 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.

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 [52].

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 [52].

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. Méthodes de caractérisation de l'activité ultrasonore

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.

I.4. Résultats de quelques travaux antérieurs sur la sorption de la FB et l'AB 25

Les tableaux (I-5 et I-6) résument pour chaque adsorbant les capacités de sorption de la FB et de l'AB 25.

Tableau I-5: Capacités de sorption de la FB par divers adsorbants.

Adsorbent	q_m (mg/g)	Référence
Enterolobium contortisilquum	153,330	[53]
Caesalpinia leiostachya	117,906	[53]
Zéolite Fe-ZSM-5	251,87	[54]
coquille d'œuf	111,111	[55]
coquilles de pistaches	58,82	[55]
coquille de moules	141,65	[56]
poudre du cactus mandacaru	398,9	[57]
cendres résiduelles	2,12	[58]
soja déshuilé	3,99	[58]
ZLAC	135,14	[59]
ZLAC-Fe	212,77	[59]
ZLAC-Mn	238,10	[59]
nanoparticules de sélénure de zinc coiffées d'amidon / AC	222,72	[60]
aérogels anioniques de polyacrylamide / oxyde de graphène	1034,3	[61]
E. ferox	19,48	[62]
Biopolymère / zéolite ZSM-5	237,5	[63]
L'écorce du cycas palmier	107,87(Agit) 110,73(US)	Haou et al

Tableau I-6 : Capacités de sorption de l'AB 25 par divers adsorbants.

Adsorbant	q_m (mg/g)	Référence
Zeolite	64,2	[64]
Zeolite-CTAB	112,44	[64]
RS	35,58	[65]
CS-PVA@CuO composite	171,4	[66]
Ca(PO ₃) ₂	117,65	[67]
FMFNC	241	[68]
diatomite brute	21,41	[69]
Magnétique –SBA-15/CPAA	909,09	[70]
CART	152,74	[71]
déchets de thé activer le charbon	203,34	[72]
moelle de bagasse	17,5	[73]
Carya illinoensis	4,85	[74]
Base traitée Shorea dasyphylla (sciure de bois)	24,4	[75]
Déchets de graines de soja	50,5	[76]
Fe ⁰	680,4	[77]
Fe ⁰ -St	851,6	[77]
L'écorce du cycas palmier	88,73(Agit) 103,19(US)	Haou et al

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 avéré 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 ces constats, les

recherches sont orientées vers l'utilisation d'adsorbants peu coûteux et d'origine naturelle pour l'enlèvement des colorants présents dans les eaux contaminées. Nous nous sommes proposé de nous orienter vers un procédé à faible coût utilisant un déchet, agro-industriel proposé comme de matériau biosorbant, les écorces du cycas palmier.

L'importance des phénomènes associés aux ondes ultrasonores émis dans un liquide nous a incités à étudier les effets des ultrasons sur la sorption des colorants, la fuchsine basique et l'acide bleu 25 par les écorces du cycas palmier.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Zawlotzki Guivarch E., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 24 septembre (2004) ;
- [2] Needles H.L. Textile fibres, dyes, finishes, and processes, Noyes Publications, New Jersey (1986);
- [3] Guivarch 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) ;
- [4] Guechi .ElKhamssa, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, mémoire de thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar (2013) ;
- [5] MSN Encarta, http://fr.encyclopedia.msn.com/encyclopedia_761557540/colorants.html.
- [6] Donzé J.J., Colorants textiles, Chimie organique, Techniques de l'ingénieur, K 350
- [7]Sigmaaldrich,<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/BasicFuchsin3238256961911>.
- [8] Sigma aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/Acid Blue 25>.
- [9] Gulkaya I., Surucu G. A., Dilek F. B., Importance of H₂O₂/ Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. J. Hazardous Materials, 136, 763-769 (2006);
- [10] Manahan S.E., Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher (1994);
- [11] Willmott NJ., Guthrie JT., Nelson G. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. JSDC, 114, 38-41 (1998);
- [12] Hamsas S. Contribution a l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique, Thèse de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdés, (2008) ;
- [13] Ganesh R. Fate of azo dye in sludges. Th, Chim, Virginia polytechnic institute and state university: 193 p (1992);
- [14] Brown M.A. Devito S.C. Predicting azo dye toxicity. Critical review in Environmental Sciences & Technology 12 405- 414 (1993);

- [15] Culp S.J., Beland. F.A., Heflich R.H. Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. *Mutation research* 55, 506507 (2002);
- [16] Barclay S., Buckley C. Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, Water Research Commission 1 (2000);
- [17] Kurbus T., Slokar Y.M., Marechal A.M. The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes and Pigments*, 54, 67-78 (2002);
- [18] Sun L-M., Meunier F. Adsorption. Aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur*, J 2730.
- [19] Chitour C.E. Physico-chimie des surfaces. Volume 2. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide. Édition O.P.U. Alger (1992) ;
- [20] Leybros J., Extraction liquide-liquide. Description des appareils, *Techniques de l'ingénieur*, J2764.
- [21] Ghodbane I, Sorption de quelques ions métalliques à partir de solutions aqueuses par les écorces d'eucalyptus, mémoire du Magister, Université De Badji Mokhtar (2007) ;
- [22] Talidi A. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Maroc (2006) ;
- [23] 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 de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (2005);
- [24] Edeline F. L'épuration physico-chimique de l'eau. 4^{ème} édition, CEBDOC Tec & Doc. Paris (1998) ;
- [25] Wuithier P. Raffinage et génie chimique. Édition Technip. Paris (1972) ;
- [26] Basava Rao V. V., Ram Mohan Rao, S., Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by flyash, *Chemical Engineering Journal* 116, 77-84 (2006);
- [27] Koller E., Aide-mémoire Génie chimique. 2^{ème} édition Dunod, 364-366 (2005) ;
- [28] 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);
- [29] Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33, 2469–2479 (1999);
- [30] Masschelein W. J., Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Édition Cebedoc, Sprl, Liège, Paris (1996) ;

- [31] 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) ;
- [32] Sun L.M., Meunier F., Baron G. Adsorption, Procédés et applications, Techniques de l'Ingénieur, J 2731.
- [33] Pagga U., Brown D. The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15, 4, 479-491 (1986);
- [34] Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M. The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes and Pigments*, 54, 67-78 (2002) ;
- [35] Sun L-M., Meunier F. Adsorption. Aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur*, J 2730
- [36] Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 10, 3973-3993 (1960);
- [37] Savova D., Petrov N., Yardim M.F., Ekinçi 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);
- [38] 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);
- [39] Oudar J., *La Chimie des surfaces*, Presses Universitaires de France, Paris, 1973.
- [40] Pétrier C., Gondrexon N., Boldo P., *Ultrasons et sonochimie*, Techniques de l'ingénieur, AF 6310.
- [41] 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) ;.
- [42] 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) ;.
- [43] Laugier F., *les ultrasons en procédés polyphasiques : transfert gaz-liquide et liquideliquide*. Thèse de doctorat, l'institut National Polytechnique de Toulouse, octobre (2007) ;.
- [44] Suslick K.S., The chemical effects of ultrasound. *Scientific American* 260, 80-86 (1989);

- [45] Crum L.A., Rectified diffusion. *Ultrasonics* 22, 215-223 (1984) ;
- [46] Putterman S.J., Sonoluminescence: sound into light. *Scientific American*, 32-37, February (1995);
- [47] Sirotyuk M.G., Ultrasonic cavitation. *Soviet Physics Acoustics* 8, 255-272 (1962).
- [48] 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);
- [49] Chouvellon M., Étude expérimentale par visualisation et spectrométrie des caractéristiques physiques d'un réacteur sonochimique. Thèse de l'Université Jean Monnet, Saint-Étienne (1999) ;
- [50] 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) ;
- [51] Luche J.L., *Synthetic organic sonochemistry*. Plenum Press, New York et Londres, Chapter 1 (1998);
- [52] Elder S.A., Cavitation microstreaming. *Journal of Acoustical Sonochemistry of America* 31, 54-64 (1958);
- [52] Aymonier C., *Traitement hydrothermal de déchets industriels spéciaux*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2001) ;
- [53] Yamil L. et al. Utilization of Pacara Earpod tree (*Enterolobium contortisilquum*) and Ironwood (*Caesalpinia leiostachya*) seeds as low-cost biosorbents for removal of basic fuchsin (2020);
- [54] Mohammed B, Hsini A, Abdellaoui Y, Fe-ZSM-5 zeolite for efficient removal of basic Fuchsin dye from aqueous solutions: Synthesis, characterization and adsorption process optimization using BBD-RSM modeling (2020);
- [55] Bessashiaa, W, Berredjema Y, Hattabb Z, Bououdinac M , Removal of Basic Fuchsin from water by using mussel powdered eggshell membrane as novel bioadsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studie (2020);
- [56] El-Azazy M, El-Shafie AS, Aya As, Eco-Structured Biosorptive Removal of Basic Fuchsin Using Pistachio Nutshells: A Definitive Screening Design—Based Approach (2019);
- [57] Mohammadine E, Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics (2015);
- [58] Georgin J, Franco D, Drummb F.C, Powdered biosorbent from the mandacaru cactus (*cereus jamacaru*) for discontinuous and continuous removal of Basic Fuchsin from aqueous solutions (2020);

- [59] Gupta V.K, Mittal A, Gajbe V, Mittal J, Adsorption of basic fuchsin using waste materials-bottom ash and deoiled soya—as adsorbents, (2007);
- [60] Huang L, Kong J.J, Wang W, Zhang C, Niu Sh, Study on Fe(III) and Mn(II) modified activated carbons derived from *Zizania latifolia* to removal basic fuchsin (2011);
- [61] Sharifpour E, Ghaedi M, Asfaram A, Modeling and optimization of ultrasound-assisted high performance adsorption of Basic Fuchsin by starch-capped zinc selenide nanoparticles/AC as a novel composite using response surface methodology (2020);
- [62] Yang X, Li Y, Dua Q, Sun J, Highly effective removal of basic fuchsin from aqueous solutions by anionic polyacrylamide/graphene oxide aerogels (2015);
- [63] Kalita S, Pathak M, Devi G, Sarma H.P, Bhattacharyya K.G, Sarma K.G.A, Devi A, Utilization of *Euryale ferox* Salisbury seed shell for removal of basic fuchsin dye from water: equilibrium and kinetics investigation (2017);
- [64] Briao G.V, Jahn S.L, Foletto E.L, Dotto G.L, Highly efficient and reusable mesoporous zeolite synthesized from a biopolymer for cationic dyes adsorption, *Colloids Surf. Physicochem* (2018) ;
- [65] Krishna. L.S, Soontarapa. K, Asmel. N. K, Kabir. M. A, Yuzir. A, Zuhairi. W. Y. W, Sarala. Y, Adsorption of acid blue 25 from aqueous solution using zeolite and surfactant modified zeolite, *Desalination and Water Treatment* (2019);
- [66] Lakkaboyana. S.K, Khantong. S, Kabir. M.A, Ali. Yaacob. W.Z.W, Removal of Acid Blue 25 dye from wastewater using Rambutan (*Nephelium lappaceum* Linn) seed as an efficient natural biosorbent (2018);
- [67] Krishna. L.S, Soontarapa. K, kumar. V, Kumar Marella. R, Karthik. K. Preparation of novel chitosan polymeric nanocomposite as an efficient material for the removal of Acid Blue 25 from aqueous environment (2020);
- [68] Tovar-Gómez. R, Rivera-Ramírez. D.A, Hernández-Montoya. V, Bonilla-etriciolet. A, Durán-Valle. C.J, Montes-Morán. M.A, Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a Ca(PO₃)₂-modified carbon (2011);
- [69] Elessawy. N, El-Sayed. M, Ali. S, Elkady. F, Elnouby. M, Hamad. A, One-pot green synthesis of magnetic fullerene nanocomposite for adsorption Characteristics (2019);
- [70] Badii, K.; Ardejani, F. D.; Saberi, M. A.; Limaee, N. Y. Adsorption of Acid blue 25 dye on diatomite in aqueous solutions. *Indian J. Chem. Technol.* 2010, 17, 7–16.
- [71] Archin. S, Sharifi. S, Asadpour. G, Optimization and modeling of simultaneous ultrasound-assisted adsorption of binary dyes using activated carbon from tobacco residues: Response surface methodology (2019);

- [72] Auta. M, Hameed. B.H, Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye (2011);
- [73] Chen. B, Hui. C.W, McKay. G, Film-pore diffusion modeling and contact time optimization for the adsorption of dyestuffs on pith (2001);
- [74] Aguayo-Villarreal. I.A, Ramírez-Montoya. L.A, Hernández-Montoya. V, Bonilla-Petriciolet. A, Montes-Morán. M.A, Ramírez-López. E.M, Sorption mechanism of anionic dyes on pecan nut shells (*Carya illinoensis*) using batch and continuous systems, (2013);
- [75] Hanafiah. M.A.K.M, Ngah. W.S.W, Zolkafly. S.H, Teong. L.C, Majid. Z.A.A, Acid blue 25 adsorption on base treated *Shorea dasyphylla* sawdust: kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis (2012);
- [76] Kooh. M.R.R, Dahri. M.K, Lim. L.B.M, Lim. L.H, Batch adsorption studies on the removal of acid blue 25 from aqueous solution using *Azolla pinnata* and soya bean waste (2016);
- [77] Elkady. M, Shokry. H, El-Sharkawy.A, El-Subruiti. G, Hamada. H, New insights into the activity of green supported nanoscale zero-valent iron composites for enhanced acid blue-25 dye synergistic decolorization from aqueous medium (2019).

PARTIE II

*Etude et modélisation de
la sorption des colorants par
l'écorce du cycas palmier*

Introduction

Les objectifs fondamentaux de cette partie sont d'étudier les caractéristiques de l'écorce de cycas palmier (ECP) à savoir le point de charge zéro, les fonctions de surface, La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) et le microscope électronique à balayage (MEB), puis d'évaluer ce déchet agricole comme d'un biosorbant, pour l'enlèvement d'un colorant basique, la fuchsine basique (FB), et un colorant acide, l'acide bleu 25 (AB25) à partir de solutions aqueuses en absence et en présence des ultrasons de basse fréquence et de clarifier et expliquer l'influence des irradiations ultrasonores sur la sorption de ces polluants par ce nouveau biomatériau proposé dans cette étude. Le but principal est de voir l'effet en mode batch des irradiations ultrasonores sur la sorption de ces deux colorants par ce biosorbant (ECP) proposé ainsi que l'effet de l'agitation. Aussi, on a étudié la modélisation des cinétiques et des équilibres isothermes de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP en présence et en absence des ultrasons.

II.1. Caractérisation physico-chimique des ECP

II.1.1. Préparation des ECP comme biosorbant

Les écorces du cycas palmier sont collectées, lavées afin de débarrasser l'échantillon de toutes les impuretés et substances solubles, puis séchées ensuite coupées en petits morceaux, broyées et lavées pour une deuxième fois. Finalement, séchées, tamisées pour obtenir la granulométrie désirée et conservé le biomatériau dans un dessiccateur jusqu'à son utilisation comme biosorbant.



Figure II.1 : Les écorces du cycas palmier avant et après sa préparation comme matériau biosorbant.

II.1.2. Relargage d'ions par les écorces du cycas palmier (ECP)

La détermination des ions peut-être relargués par les écorces du cycas palmier dans l'eau revêt une importance. En effet, certains ions peuvent donner lieu à des phénomènes de co-sorption quand ils se trouvent en même temps que le sorbat près de la surface du matériau biosorbant [1-3]

Afin de quantifier les éléments relargués par les ECP, des mesures du pH et de la conductivité électrique sont réalisées à partir d'une suspension de 0,15 g des ECP dans 50 mL d'eau distillée mise sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 300 tr/min.

➤ pH-métrie

L'évolution du pH d'une suspension de 0,15 g des ECP dans 50 mL d'eau distillé est présentée par la figure. II.2. D'après cette figure, on peut constater que cette suspension a un caractère peu acide capable de diminuer la valeur du pH de l'eau distillé de 6,86 à 5,92 au cours de deux premières minutes, puis il continue à augmenter jusqu'à il se stabilise à un pH de 6,74. Bien que la variation du pH soit insignifiante mais, il est très difficile d'expliquer les résultats obtenus. Cette variation du pH est probablement due à la sorption des ions H^+ [2,3].

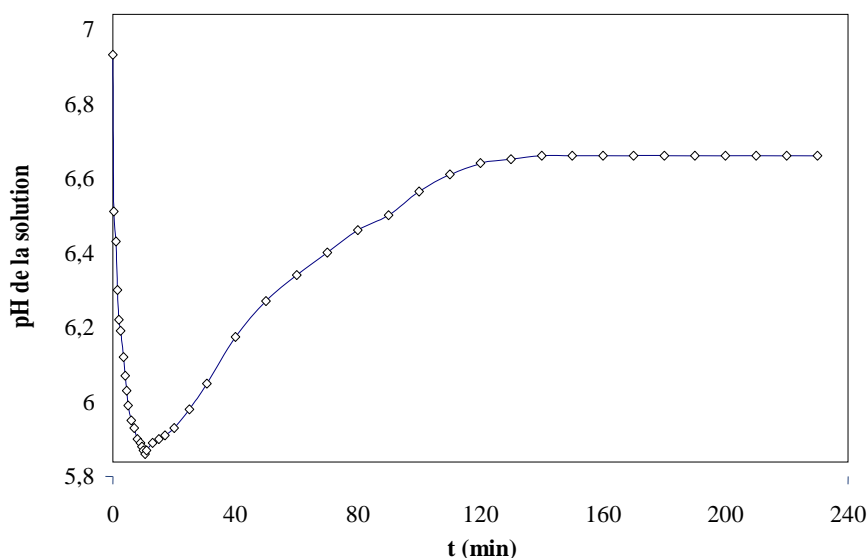


Figure II.2 : Évolution du pH d'une suspension des écorces du cycas palmier.

➤ Conductimétrie

L'évolution de la conductivité d'une suspension des ECP dans l'eau distillée est montrée par la figure II.3, auquel révèle qu'une valeur constante de la conductivité est atteinte après 2 heures (120 minutes). La conductivité se stabilise à la valeur de 10,5 $\mu S/cm$.

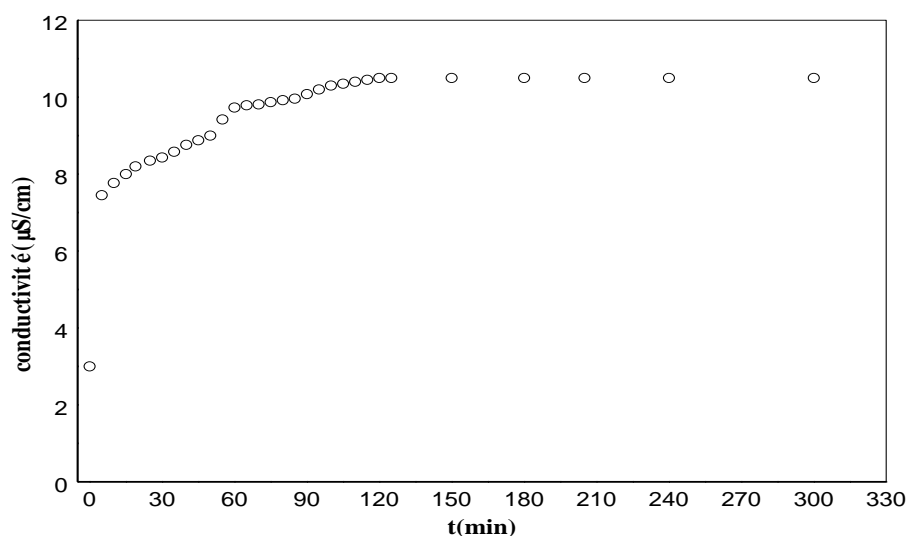


Figure II.3 : Évolution de la conductivité d'une suspension des écorces du cycas palmier

II.1.3. Point de charge zéro (PZC)

Le point de charge zéro (PZC) ou le potentiel isoélectrique est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Les forces électrostatiques qui sont dépendant de la charge électrique du matériau biosorbant et de celles des ions de colorant qui viennent au contact pour se sorber, alors le PZC est indispensable. La détermination de valeur du pH_{PZC} est mesurée par la méthode d'addition du solide [4]

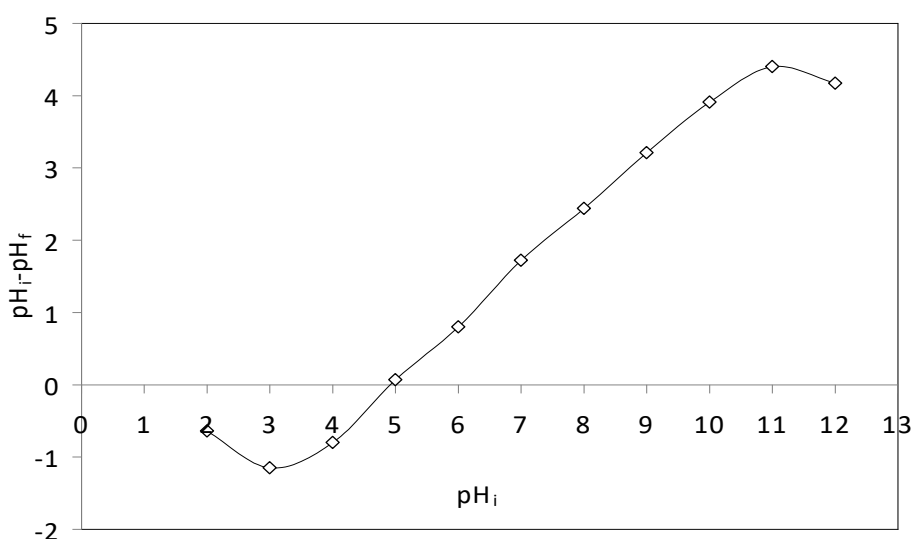


Figure II-4 : courbe de détermination du point de charge zéro (PZC)

Les expériences sont effectuées à une concentration initiale de KNO_3 à 0,1M à un volume 50 mL. Le pH initial (pH_i) de la solution de KNO_3 est varié entre 2 à 12 en ajoutant 0,1 M de HCl ou 0,1 M de NaOH. Après ce temps, le pH final (pH_f) de chaque solution est mesuré. La valeur de PZC peut être déterminée en croisant la courbe de ΔpH ($\text{pH}_i - \text{pH}_f$) en

fonction de pH_i avec l'axe des valeurs de pH_i . Le point d'intersection correspond au pH_{PZC} de notre biosorbant qui est égale à 4,9. Cette méthode est utilisée dans la littérature par de nombreux chercheurs [2,3,5-7].

II.1.4. Détermination des fonctions de surface

Afin d'estimer la capacité de l'ECP à mettre en jeu des interactions spécifiques avec le biosorbat, un dosage des fonctions acides et basiques de surface a été réalisé selon la méthode de Boehm [8]. Boehm, au moyen de méthodes spectroscopiques et de réactions chimiques, a établi quatre groupes d'oxydes de surface acides :

- G 1 : fonctions carboxyliques fortes,
- G 2 : fonctions carboxyliques faibles et lactones,
- G 3 : fonctions phénoliques,
- G 4 : fonctions carbonyles et quinones.

Ainsi, on met 1g de l'ECP dans une 50 mL de solution à 0,1 N de l'une des quatre bases. Les échantillons sont par la suite mis en contact pendant 5 jours, sous agitation. Les quatre bases sont : bicarbonate de sodium (NaHCO_3), carbonate disodique (Na_2CO_3), soude caustique (NaOH), éthanolate de sodium (NaOC_2H_5). La suspension est filtrée et puis est dosée par l'acide chlorhydrique 0,1 N. De la même manière, les fonctions basiques de surface ont été dosées en mettant en contact 1g des ECP avec 50 mL de solution à 0,1 N d'acide chlorhydrique (HCL). Au terme de 5 jours d'agitation, les solutions ont été filtrées comme précédemment, puis dosées en retour par la soude caustique 0,1 N. Les concentrations en chacun des groupes sont alors calculées selon [1-3] :

- G 1 : Nombre d'équivalents titrés par NaHCO_3
- G2 : Nombre d'équivalents titrés par Na_2CO_3 - Nombre d'équivalents titrés par NaHCO_3
- G 3 : Nombre d'équivalents titrés par NaOH - Nombre d'équivalents titrés par Na_2CO_3
- G 4 : 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 de biosorbant étudié sont présentées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Concentration des fonctions de surface acides et basiques des ECP.

Concentrations en fonction de surface	ECP (meq/g)
Acide carboxylique fort (G1)	0,02
Lactone et acide carboxylique faible (G2)	0,07
Hydroxyle et phénol (G3)	1,47
Carbonyle et quinone (G4)	2,26
Fonctions de surface acides	3,82
Fonctions de surface basiques	0,84

D'après les résultats du tableau, on constate que :

- Le total des fonctions acides est plus important que celui des fonctions basiques,
- Les groupements carbonyle et quinone puis hydroxyle et quinone sont prédominants pour les ECP.

II.1.5. La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) est un des outils les plus classiques de l'étude des phénomènes d'adsorption des biosorbants, dans la mesure où les biosorbants et /ou la surface possède des fonctions chimiques qui adsorbent fortement dans le domaine infrarouge et participent aux interactions. Cette technique d'analyse permet de détecter la vibration du moment dipolaire d'une liaison chimique, et de donner des informations concernant les structures et les conformations, particulièrement l'évaluation des fonctions impliquées dans le phénomène d'adsorption en suivant les déplacements en fréquence de vibration de certains groupements fonctionnels des biosorbants/ou à la surface.

L'analyse de la surface des ECP par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est illustrée par la figure II.5 et la figure II.6. D'après ces figures, on constate que notre biosorbant proposé présente de nombreuses bandes qui reflètent la nature complexe du biomatériau.

L'examen du spectre des ECP (Fig.II.5 et Fig.II.6) donne des bandes de sorption qui se présentent comme suit : les bandes obtenues sont assignés à l'élongation du groupe OH de l'eau adsorbée (3687 cm^{-1}), à l'élongation de OH du phénol de la cellulose ou de la lignine (3460 cm^{-1}), à la présence de la liaison CH_2 de la cellulose (2920 cm^{-1}), à la présence du $\text{C}=\text{O}$

des groupes aldéhydes ou cétones et amides (1733 cm^{-1}), à l'élongation de C=C du groupe phénol (1612 cm^{-1}), à la déformation de C-O-H (1384 cm^{-1}), à l'élongation du groupe C-N (1190 cm^{-1}), aux vibrations d'élongation symétrique de SO_2 (875 cm^{-1}) et à la conformation de C-O-H (663 cm^{-1}). Après la sorption des colorants (Fig II.5 et Fig II.6), des nouvelles bandes ont apparu pour la sorption de la FB : à l'élongation du lien NH (2360 cm^{-1}), à l'élongation de C=O du noyau aromatique (1514 cm^{-1}), à la déformation de CH_2 (1426 cm^{-1}), à l'élongation du groupe symétrique de Si-O-Si (717 cm^{-1}), à l'élongation de C-S (510 cm^{-1}) et à la présence du groupe Si-O-Ca ou du groupe C-C (468 cm^{-1}). Aussi pour la sorption de l'AB25, on remarque qu'il y'a des pics qu'apparaissent et deviennent plus intenses.

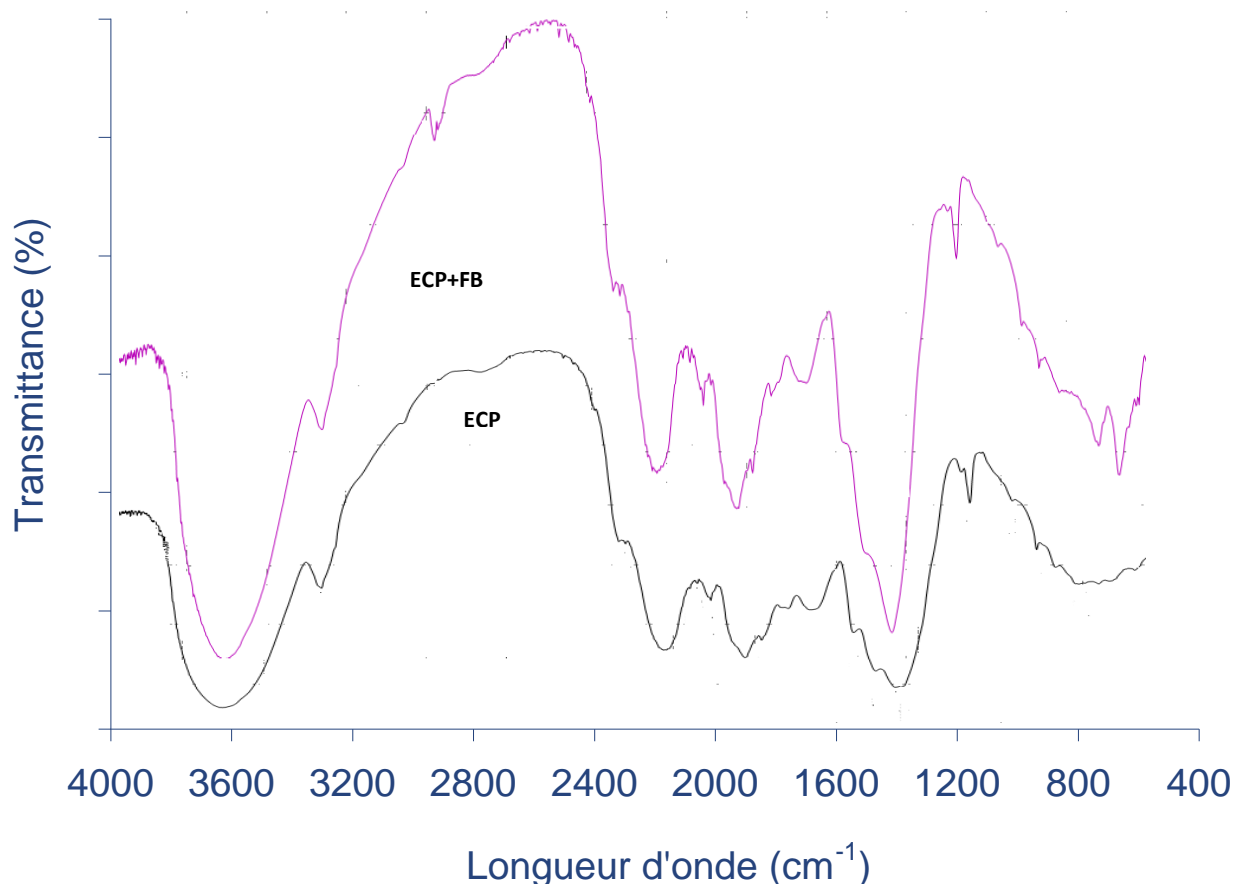


Figure II.5 : Spectre IRTF des écorces de cycads palm avant et après sorption de la FB

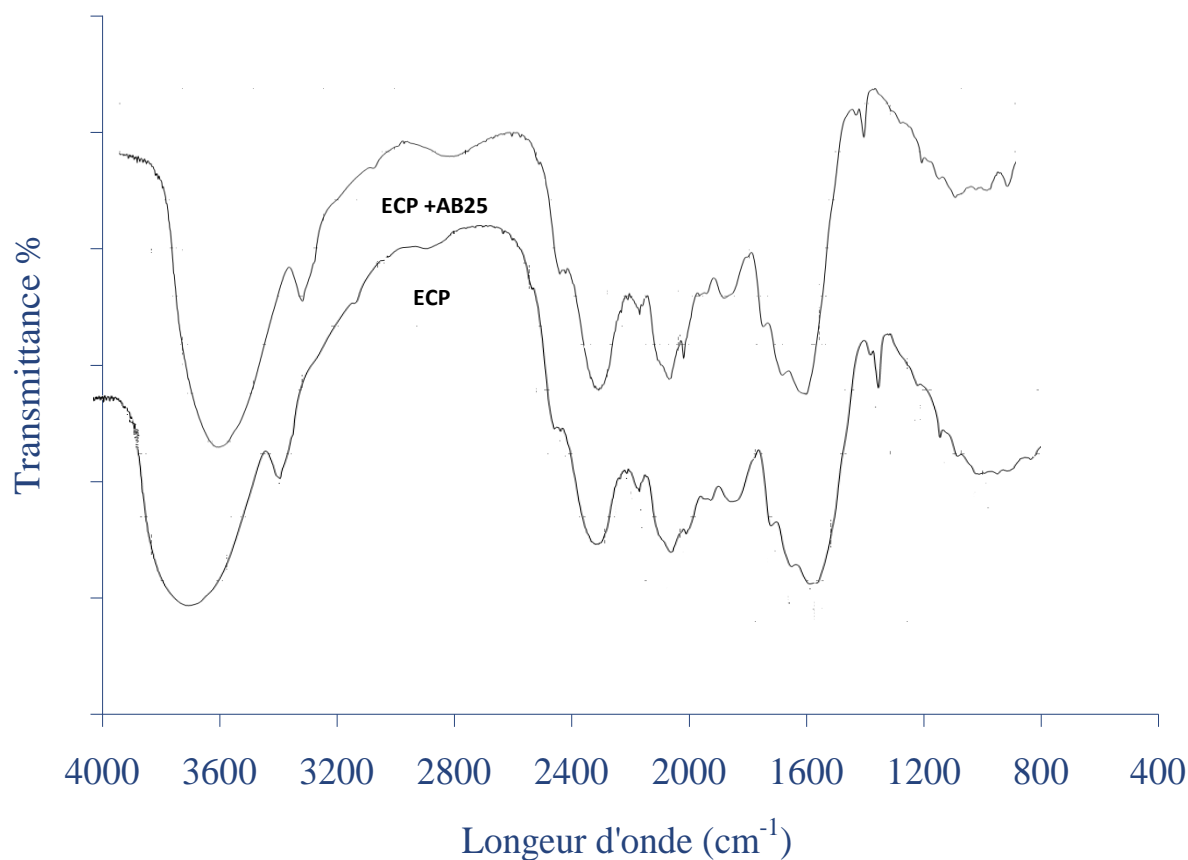


Figure II.6: Spectre IRTF des écorces de cycads palm avant et après sorption de l'AB25

II.2. Caractérisation microstructurale

L'appareil Microscope Electronique à Balayage (MEB) est un dispositif d'analyse qualitative, pouvant notamment fournir d'une manière rapide des informations sur l'aspect morphologique et textural local de matériaux solides qu'ils soient massifs ou divisés. Cet appareil est devenu un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique et cela grâce à sa grande commodité d'utilisation et sa souplesse à visualiser les divers champs d'extension sur des échantillons massifs. Son utilisation est à présent courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique.

La morphologie des ECP a été caractérisée par la prise d'image en utilisant le Microscope Electronique à Balayage (M.E.B) de la marque phenom pure, Netherlands. La figure (II.7) représente les images de l'ECP (avec et sans la sorption des colorants) obtenues avec un grossissement de 1500 X. Cette figure a permis de préciser la structure interne de l'ECP qui présente une morphologie opaque, rugueuse qui permette de mettre en évidence l'apparition d'une porosité irrégulière. Après sorption de la fuchsine basique et de l'AB25, on

a observé un changement de la surface qui devient plus opaque et rugueuse, ce qui prouve la sorption des colorants.

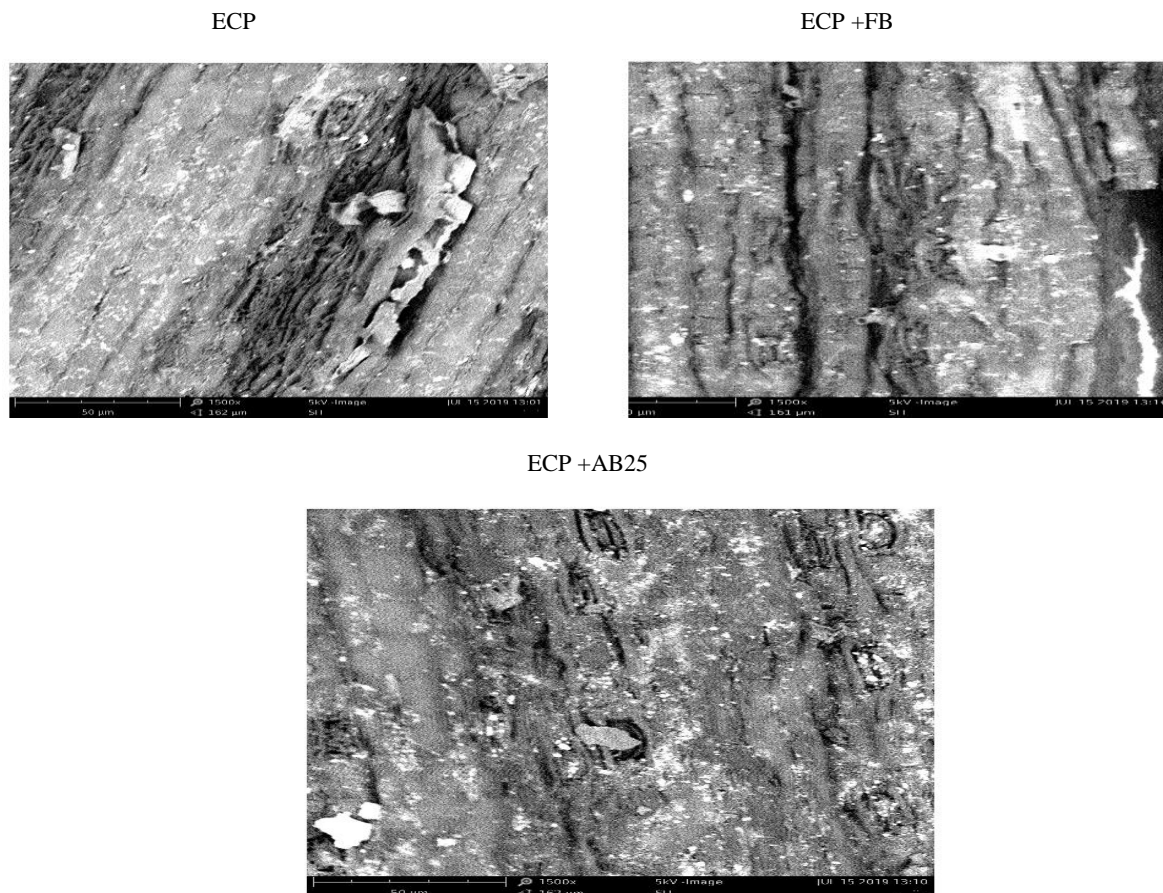


Figure II.7: Aspect général de la surface interne des écorces du cycas palmier (X 1500).

II.3. Matériel et méthodes

3.1. Sorbant

La préparation des écorces du cycas palmier utilisés au cours de cette étude a été décrite au paragraphe II-1-1.

3.2. Sorbats

Les solutions aqueuses de la fuchsine basique (FB) et de l'Acide Bleu 25 (AB25) ont été préparées par dissolution d'une quantité appropriée de chaque colorant dans l'eau distillée.

3.3. Dispositif expérimental

Les expérimentations de sorption sont réalisées en utilisant le dispositif présenté par la Figure II.8.

L'étude de l'agitation magnétique de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP est réalisée dans un réacteur fermé parfaitement agité et thermostaté présenté sur la Figure II-8 (a).

Le dispositif expérimental est constitué de:

- Un réacteur thermostaté de 150 mL de capacité (thermostat Techne Tempette TE8A).
- Un agitateur magnétique permettant de régler la rotation des barreaux entre 100 et 600 tours par minute.
- Un thermomètre pour mesurer la température,
- Une seringue de 1mL pour prélever des échantillons de la solution.

L'étude de l'influence des ultrasons sur la sorption de la FB et l'AB25 par les écorces du cycas palme (ECP) a été réalisée dans un bain à ultrasons de 400 mL de capacité opérant à une fréquence de 40 KHz et deux puissances électriques de 125 W et 250 W. La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre présent sur la figure II.8. (b).

Pour chaque manipulation, une masse des ECP est introduite dans 50 mL de solutions du colorant à une concentration de 25 mg/L. Le réacteur est continuellement agité à une vitesse de 300 tr/min. Des échantillons sont prélevés à différents intervalles du temps afin de suivre l'enlèvement du colorant par sorption.

En résumé les conditions opératoires sont les suivantes :

Vol = 50 mL,

m = 0,15-0,7 g,

C₀ = 5-25 mg/L,

T = 25-45 °C,

ω = 300 tr/min.

La concentration résiduelle en solution est déterminée par mesure de l'absorbance à la longueur d'onde maximale de 543 nm pour la FB et de 602 nm pour l'AB25 à l'aide d'un spectrophotomètre. Les graphes sont tracés par le logiciel, Origin 9-32B. La quantité sorbée est calculée à partir de la concentration résiduelle en solution.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (\text{II-1})$$

Où:

q_t : la quantité sorbée avec le temps t ; C_0 : la concentration initiale à $t = 0$; C_t : la concentration avec le temps t ; V : le volume de sorbat et m : la masse du sorbant.

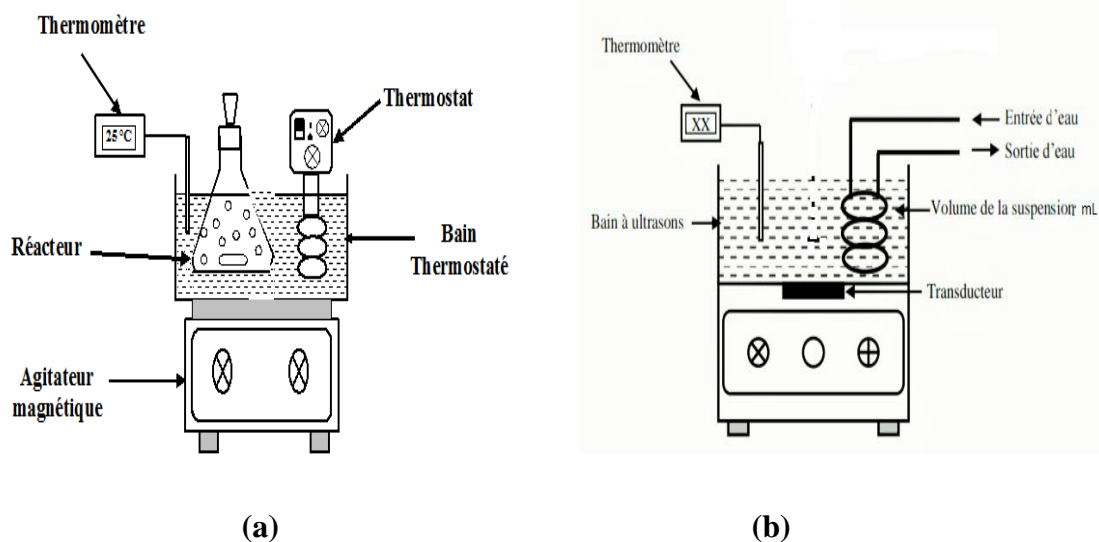


Figure II.8: Dispositif expérimental.

II.4. Résultats et discussion

4.1 Effet de la puissance ultrasonore

L'effet de la puissance ultrasonore sur la sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP a été étudié en variant la puissance électrique du bain à ultrason de 125 W et 250 W et en absence d'US. La masse du sorbant est 0,15 g. Le volume de la solution est 50 mL et la concentration initiale de colorant est 25 mg/L.

Les cinétiques de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP sont présentées par la figure II.9. La comparaison des deux courbes cinétiques montre qu'en présence du champ ultrasonore, la vitesse initiale de sorption et la quantité sorbée augmentent considérablement, surtout pour une puissance électrique de 250 W. Les quantités sorbées de FB sont supérieures à celles de l'AB25, mais à propos du temps d'équilibre, pour la sorption du colorant anionique, l'AB25 est plus long en comparant à celui de la sorption du colorant basique, la FB. En augmentant la puissance ultrasonore de 0 à 250W, la capacité de sorption de la FB par les ECP augmente de 9,35 mg/g à 14,83 mg/g, respectivement. Contrairement, au temps d'équilibre qui diminue de 30 à 20 min, lorsque la puissance ultrasonore augmente de 0 à 250W, respectivement. Pour la sorption de l'AB25, la capacité de sorption augmente de 0,96 mg/g à 6,09 mg/g et le temps d'équilibre de 40 à 90 min lorsque la puissance ultrasonore augmente, respectivement.

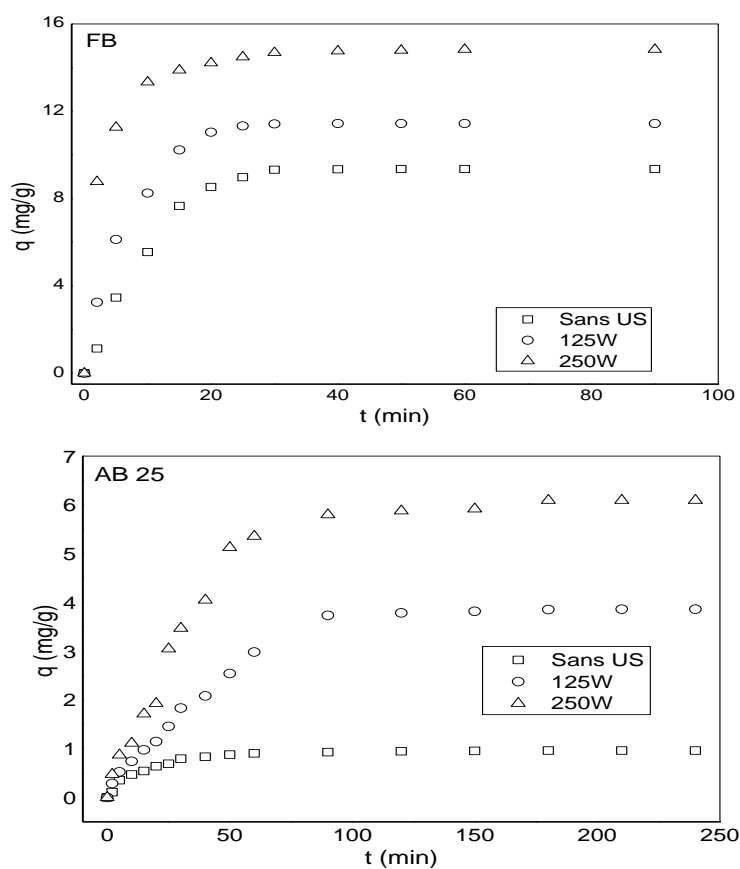


Figure II.9: Cinétique de sorption des colorants cationique et anionique par les écorces du cycas palme pour différentes puissances ultrasonores.

La quantité de la FB et de l'AB25 sorbée par les ECP augmente avec l'augmentation de l'intensité des ultrasons, probablement parce que pour des puissances élevées plus de sites de cavitation se produisent, ce qui entraîne une amélioration du transfert de matière.

4.2. Effet de la masse

L'influence de la dose de sorbant sur la sorption de la FB et de l'AB 25 par les ECP en l'absence et en présence d'ultrasons a été étudiée en variant la dose de biosorbant de 0,15 à 0,7 g/50 mL et une concentration initiale de 25 mg/L à une température de 25 °C, la puissance électrique du bain à ultrason employé est 250 W.

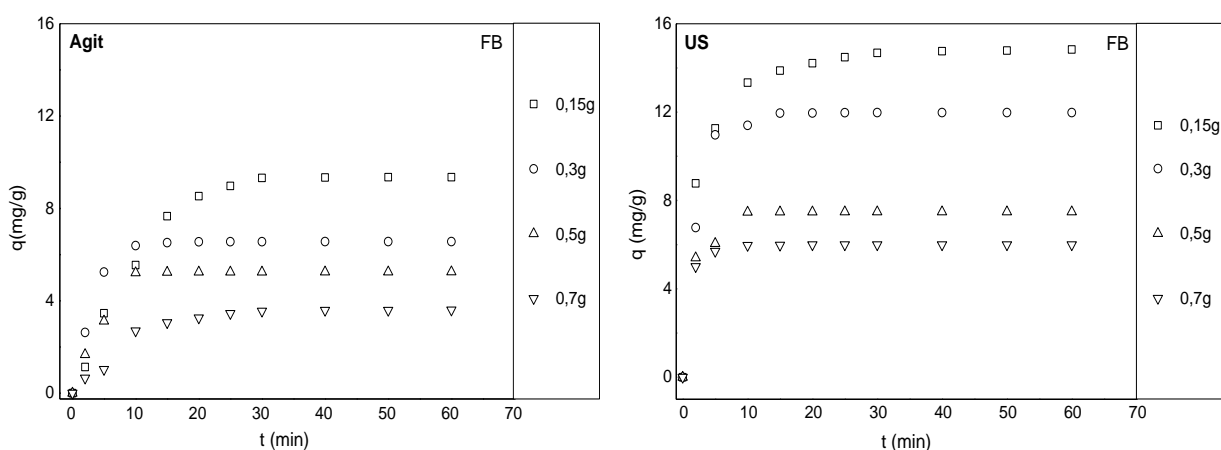


Figure II.10: Evolution de la quantité adsorbée de la FB en fonction du temps pour différentes masses de l'ECP ($C=25\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $v=50\text{ml}$, $w=300\text{tour/min}$, $p=250\text{W}$).

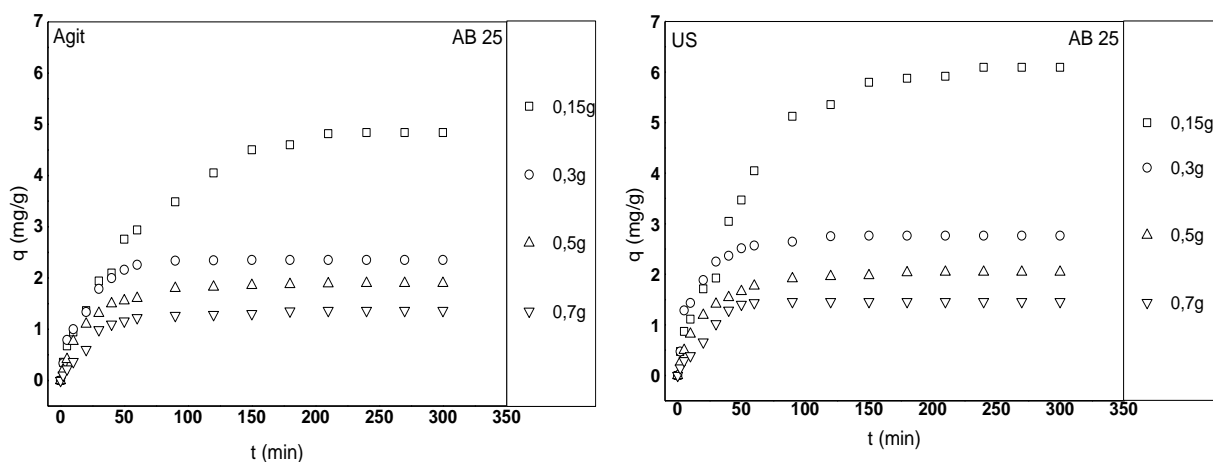


Figure II.11: Evolution de la quantité adsorbée de l'AB25 en fonction du temps pour différentes masses de l'ECP ($C=25\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $v=50\text{ml}$, $w=300\text{tour/min}$, $p=250\text{W}$).

Les figures (II.10 et II.11) présentent l'effet de la dose du sorbant sur la sorption de la FB et de l'AB 25 en absence et en présence de l'irradiation ultrasonore. Dans les deux cas, l'enlèvement de la FB et de l'AB25 augmente avec l'augmentation de la dose du sorbant. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique et la disponibilité des sites de sorption. Mais la quantité adsorbée du colorant par unité de masse de sorbant diminue quand la dose de biosorbant augmente. 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. Pour un dosage du sorbant de 0,15 à 0,7 g/50 mL, en présence et en absence d'ultrason, respectivement, la capacité de sorption diminue de 14,83 à 3,60 mg/g et de 9,35 à 5,99 mg/g pour la sorption de la FB. Aussi, elle diminue la sorption de l'AB25 de 6,09 à 1,45 mg/g et de 4,83 à 1,36 mg/g en présence et en absence d'ultrason, respectivement. Pour la

plus faible quantité du sorbant, l'amélioration de la quantité sorbée à l'équilibre par agitation et ultra-sonification simultanée est significative. La capacité de sorption augmente avec la diminution du dosage du sorbant. Cela est expliqué par le fait que les micro jets et les ondes de chocs produits par la cavitation acoustique peuvent perturber la structure du sorbant et conduire 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 [9,10]. Ces phénomènes peuvent créer de nouveaux sites de sorption qui mènent à un enlèvement maximal du polluant de la solution aqueuse par sonification.

4.3. Effet de la température

Afin d'examiner l'influence de la température de la solution sur la sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP, on a étudié l'évolution de la quantité sorbée à différentes températures de 25 °C à 45 °C en utilisant une concentration initiale de 25 mg/L et une masse de 0,15 g du biosorbant proposé dans 50 mL de solution dans en absence (ω : 300 tr/min) et en présence des ultrasons. L'influence de la température sur la biosorption de deux colorants par le biomatériau est présentée par les figures (II.12 et II.13).

L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la capacité de sorption ce qui prouve que le processus est endothermique. Ce processus peut être expliqué par l'amélioration du mouvement des molécules du colorant et l'augmentation du nombre des sites actifs d'adsorption lorsque la température augmente [11]. L'amélioration de la température est remarquée plus en présence des ultrasons. Cette observation pourrait être attribuée à l'amélioration du taux de diffusion des molécules du colorant dans les pores de l'adsorbant et la génération facile de bulles de cavitation en raison de la réduction de la viscosité du liquide, qui a dirigé à la génération de quelques nouveaux sites actifs d'adsorption [12].

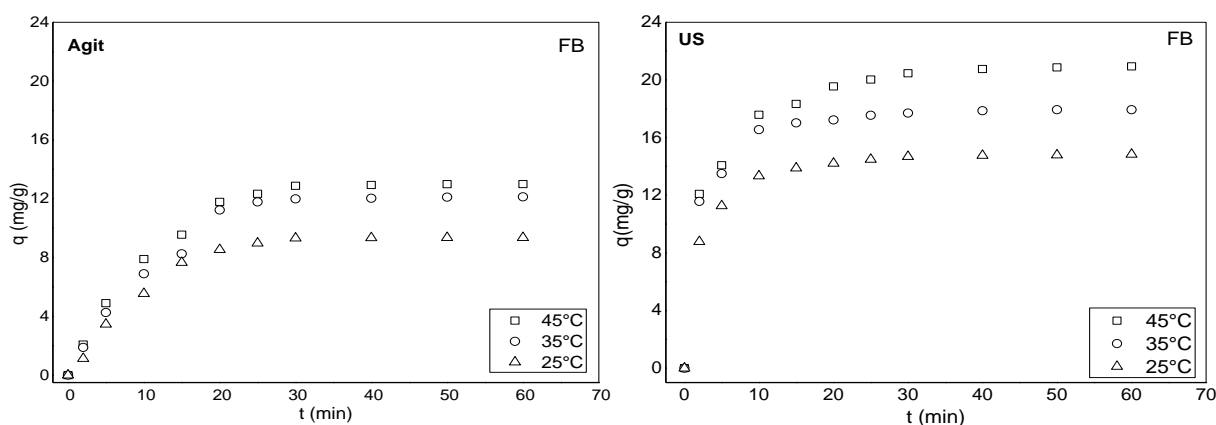


Figure II.12 : Evolution de la quantité sorbée de FB en fonction du temps à différentes températures ($C=25\text{mg/L}$, $m=0.15\text{g}$, $v=50\text{ml}$, $w=300\text{tour/min}$, $p=250\text{W}$).

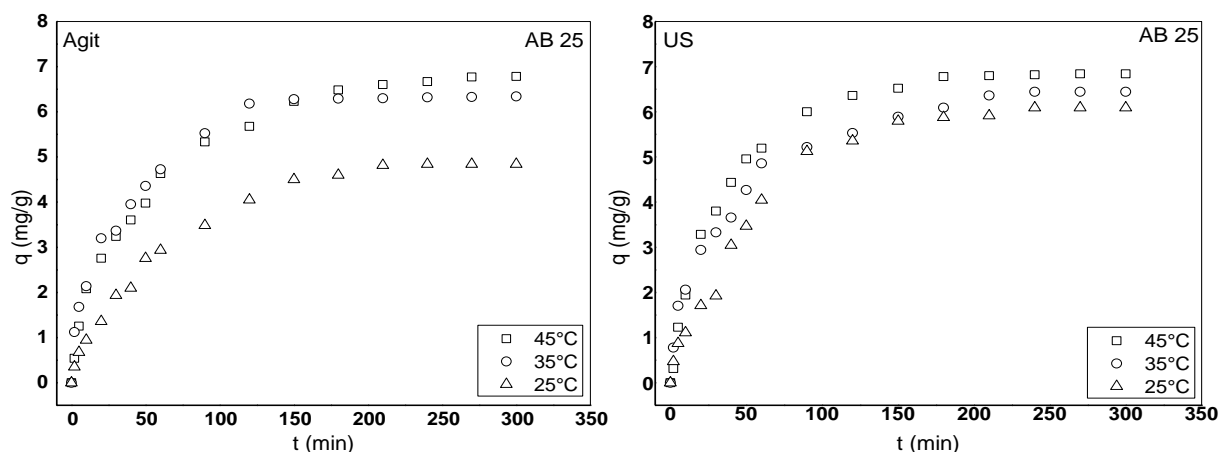


Figure II.13 : Evolution de la quantité sorbée de l'AB25 en fonction du temps à différentes températures ($C=25\text{mg/L}$, $m=0.15\text{g}$, $v=50\text{ml}$, $w=300\text{tour/min}$, $p=250\text{W}$).

➤ Modélisation cinétique

Afin de déterminer l'ordre et les paramètres cinétiques d'adsorption de la FB et de l'AB25 par les ECP, les données cinétiques sont analysées en utilisant quatre modèles cinétiques, à savoir le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-deuxième ordre, le modèle de la diffusion intra-particulaire et le modèle d'Elovich. Pour tous ces quatre modèles, on a utilisé la régression linéaire.

Pour évaluer la validité des modèles mathématiques (théoriques) d'adsorption avec les résultats expérimentaux, on a choisi la somme des carrés des écarts SSE, fonction erreur parmi les plus utilisés dans la littérature [13-15], à l'extrémité supérieure des plages de concentration en phase liquide, l'amplitude et les carrés des erreurs ont tendance à augmenter, on peut citer :

$$\text{SSE} = \sum (q_{e,\text{calc}} - q_{e,\text{meas}})^2 \quad (\text{II-5})$$

1) Modèle de Lagergreen (pseudo-premier ordre)

Le modèle de cinétique de pseudo premier ordre est décrit par l'équation de Lagergreen suivante [2,3] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (\text{II-6})$$

L'intégration de l'équation (II-6) pour les conditions aux limites $q = 0$ à $t = 0$ et q à t donné :

$$\ln \frac{q_e - q}{q_e} = -k_1 t \quad (\text{II-7})$$

Où :

k_1 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (1/min) ;

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

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

t : temps (min).

En traçant $\ln [(q_e - q)/q_e]$ en fonction du temps t , on peut déterminer la constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre k_1 .

La modélisation cinétique de sorption de la FB et de l'AB25 en présence et en absence des US, en utilisant le modèle de Lagergreen pour différentes températures est présenté par les figures (II.14, II.15). Les paramètres du modèle de Lagergreen et les coefficients de corrélation sont rassemblés dans les tableaux (II-2 et II-3).

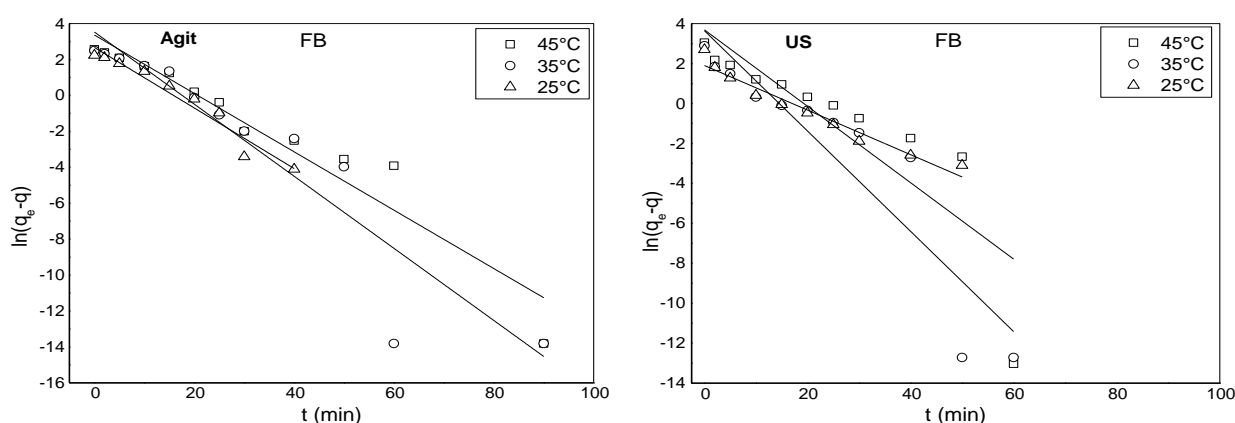


Figure II.14 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergreen pour différentes températures (FB).

Tableau II-2 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes températures (FB).

	T (°C)	K_1 (1/min)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,theo}$ (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	0,1685	9,35	14,48	0,942	2,154
	35	0,2007	12,12	34,12	0,870	42,681
	45	0,1625	13,01	28,88	0,921	16,233
Ultrason	25	0,1115	14,83	6,69	0,948	1,464
	35	0,2510	17,93	38,17	0,835	43,252
	45	0,1912	20,93	39,90	0,722	48,366

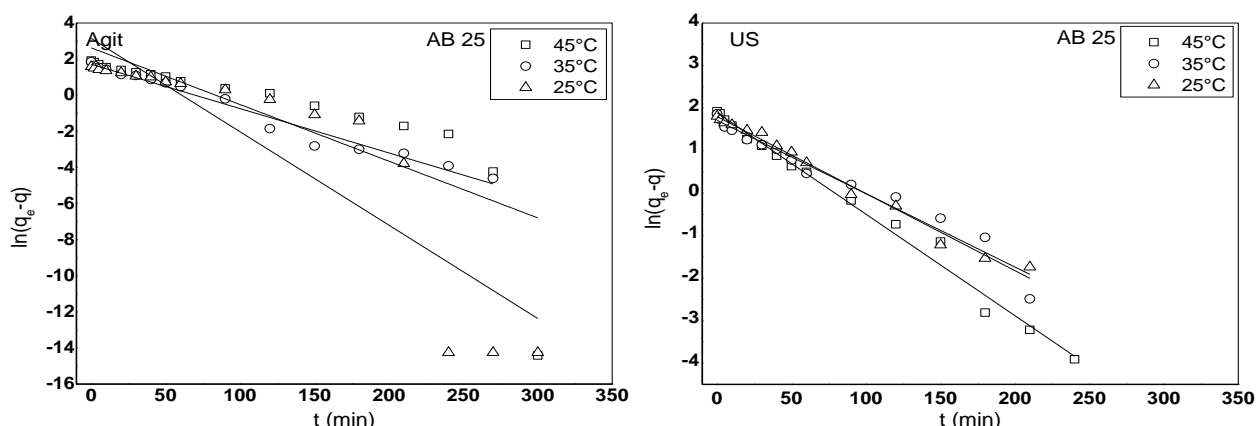


Figure II.15 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergreen pour différentes concentrations de l'AB25.

Tableau II-3 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes températures (AB25).

AB25	T (°C)	K ₁ (1/min)	q _{exp} (mg/g)	q _{theo} (mg/g)	R ²	SSE
Agitation	25	0,0293	4,84	23,17	0,913	111,894
	35	0,0204	5,05	5,54	0,952	1,632
	45	0,0121	5,48	13,78	0,954	83,810
Ultronique	25	0,0402	6,09	6,04	0,966	0,257
	35	0,0277	6,34	5,53	0,919	0,719
	45	0,0209	6,84	6,59	0,946	0,598

En présence des ultrason pour l'AB25, les valeurs des coefficients de corrélation ($R^2 \geq 0,919$) rassemblés sont impeccables ainsi que pour SSE qui sont faibles et les valeurs expérimentales qui sont proches à celles des valeurs théoriques (Tableau II-3), contrairement à la sorption de l'AB25 en absence d'ultrason (agitation) et à la sorption de la FB (Agit et US). Ce qui montre que le modèle de Lagergreen (PPO) peut décrire les résultats expérimentaux de la sorption de l'AB25 en présence des ultrasons seulement.

2) Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)

La cinétique d'adsorption peut être analysée par l'expression de Blanchard de pseudo-second ordre [2,3,16] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q) \quad (\text{II-8})$$

Où :

k_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (g/mg min) ;

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

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

t : temps (min).

En intégrant l'équation (II-8) et en appliquant les conditions aux limites, nous obtenons la relation linéaire suivante :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II-9})$$

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 :

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{II-10})$$

La modélisation cinétique de sorption du colorant en utilisant le modèle de Blanchard pour différentes températures est présenté par les figures (II.16 et II.17). Les paramètres du modèle de Blanchard et les coefficients de corrélation sont présentés dans les tableaux (II-4 et II-5).

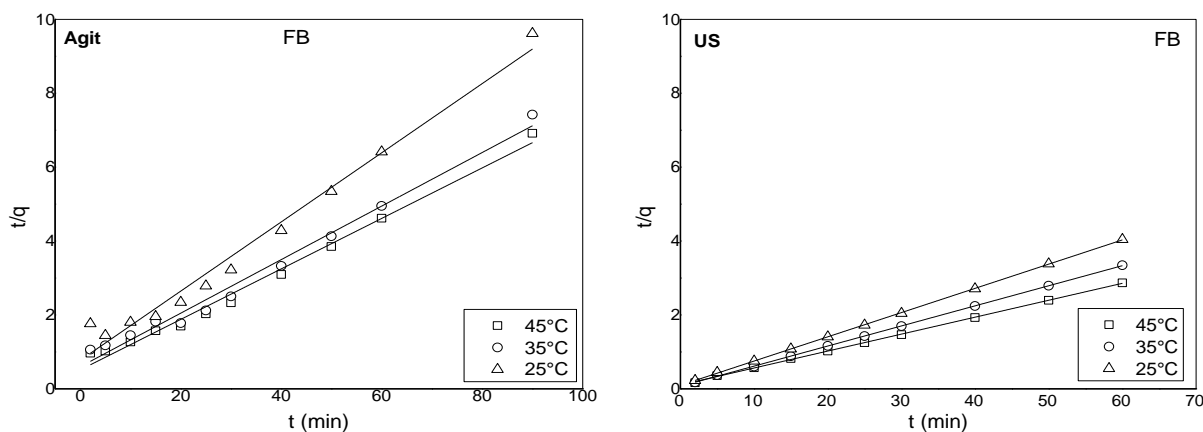


Figure II.16 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes températures (FB).

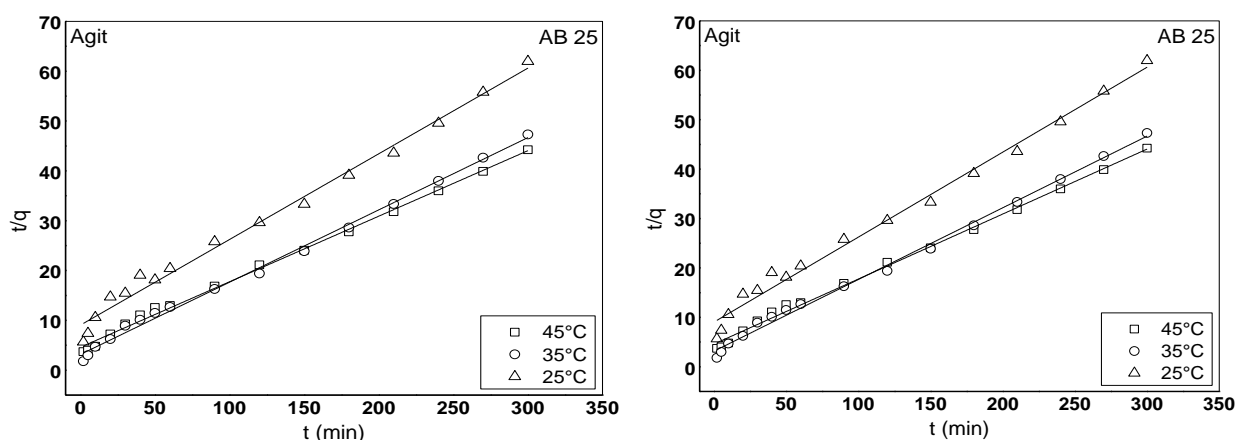


Figure II.17 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes températures (AB25).

Les résultats consignés dans les tableaux (II-4 et II-5) montrent qu'on se basant sur les coefficients de corrélation (R^2), SSE et les valeurs de la quantité sorbée à l'équilibre déterminées théoriquement ($q_{e,theo}$) qui sont proches aux valeurs expérimentales ($q_{e,exp}$), on constate que le modèle de Blanchard (PSO) est adéquat pour les résultats expérimentaux pour la sorption de la FB et de l'AB25 pour les trois températures étudiées (25-45 °C) en présence et en absence des US,

Tableau II-4 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes températures (FB).

FB	T (°C)	$K_2 \cdot 10^{-3}$ (g/mgmin)	h (mg/gmin)	q_{etheo} (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	11,35	1,294	10,68	0,976	1,324
	35	8,78	1,672	13,79	0,984	0,535
	45	9,13	1,954	14,63	0,988	0,350
Ultrason	25	44,79	10,415	15,25	0,998	0,001
	35	42,04	14,212	18,38	0,998	0,001
	45	20,04	9,528	21,80	0,998	0,002

Tableau II-5 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes températures (AB 25).

AB 25	T (°C)	$K_2 \cdot 10^{-3}$ (g/mgmin)	h (mg/gmin)	q_{theo} (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	25,27	0,260	4,81	0,992	47,683
	35	19,66	0,217	5,35	0,998	12,175
	45	13,76	0,110	5,52	0,996	9,782
Ultrason	25	3,7	0,144	6,32	0,994	47,499
	35	4,24	0,271	6,40	0,994	10,773
	45	5,44	0,281	6,41	0,996	7,916

3) Diffusion intraparticulaire

Weber et Morris ont rapporté que si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption, en portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps [2], nous devons obtenir une droite. Cette étape est l'étape limitante si la droite passe par l'origine.

$$q = K_d t^{1/2} + C_d \quad (\text{II-11})$$

q : quantité sorbée au 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).

La modélisation cinétique de sorption du colorant en utilisant le modèle de Weber et Morris pour différentes températures est présentée par les figures (II.18 et II.19). Les paramètres et les coefficients de corrélation sont présentés dans les tableaux (II-6 et II-7).

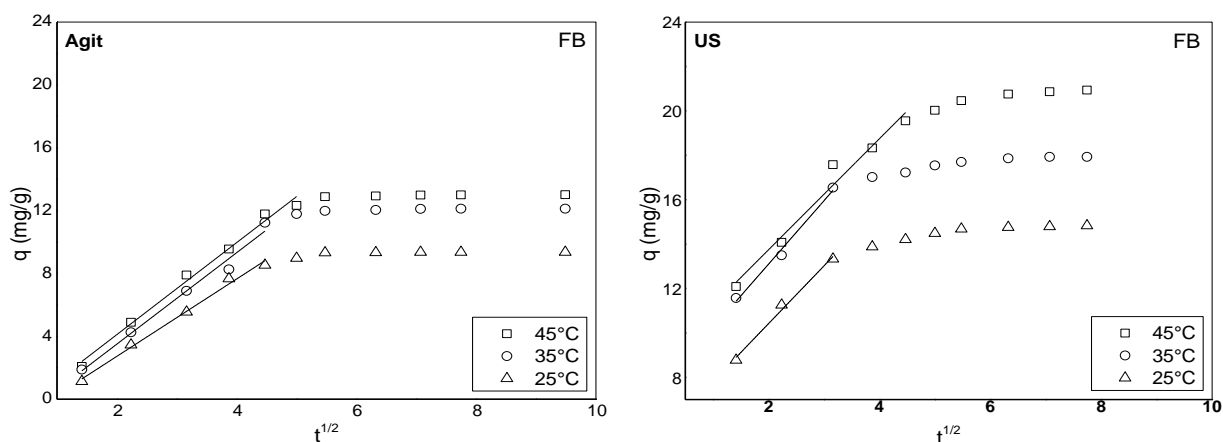


Figure II.18: Évolution de la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps pour diverses températures (FB).

Tableau II-6 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes températures (FB)

FB	T (°C)	K _D (mg/g min ^{1/2})	C _a (mg/g)	R ²	SSE
Agitation	25	2,460	-2,190	0,992	0,233
	35	2,908	-2,307	0,978	0,791
	45	2,926	-1,73	0,988	0,761
Ultrason	25	2,601	2,856	0,984	0,078
	35	2,857	7,384	0,982	0,112
	45	2,501	8,743	0,962	1,117

À partir des résultats présentés par les figures et les tableaux, on observe que, les valeurs des coefficients de corrélation sont bons ($R^2 \geq 0,962$) et de SSE qui sont faibles. Les droites obtenues ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus de sorption mais n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption, il paraît que d'autres mécanismes sont impliqués.

Pour la première région linéaire, une augmentation de la température entraîne une augmentation de la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (voir la sorption de la FB en cas d'agitation et de l'AB25 en présence d'ultrason).

Pour la deuxième région linéaire, une augmentation de la température entraîne une augmentation de la valeur de l'ordonnée à l'origine ce qui indique que la diffusion

intraparticulaire est de moins en moins impliquée dans le processus de sorption, l'ordonnée à l'origine renseigne sur l'effet de la couche limite, plus elle est grande plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de la vitesse de sorption est importante (cas de la sorption de l'AB25 en présence d'US).

Tableau II-7 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes températures (AB 25)

AB 25	T (°C)	K_D (mg/g min ^{1/2})	C_d (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	0,393	-0,238	0,992	0,125
	35	0,546	0,466	0,992	0,127
	45	0,514	0,276	0,976	0,683
Ultrason	25	0,362	0,005	0,982	0,018
		0,467	0,284	0,942	0,284
	35	0,587	0,169	0,982	0,196
		0,228	3,056	0,994	0,002
	45	0,774	-0,525	0,986	0,272
		0,191	4,211	0,978	0,004

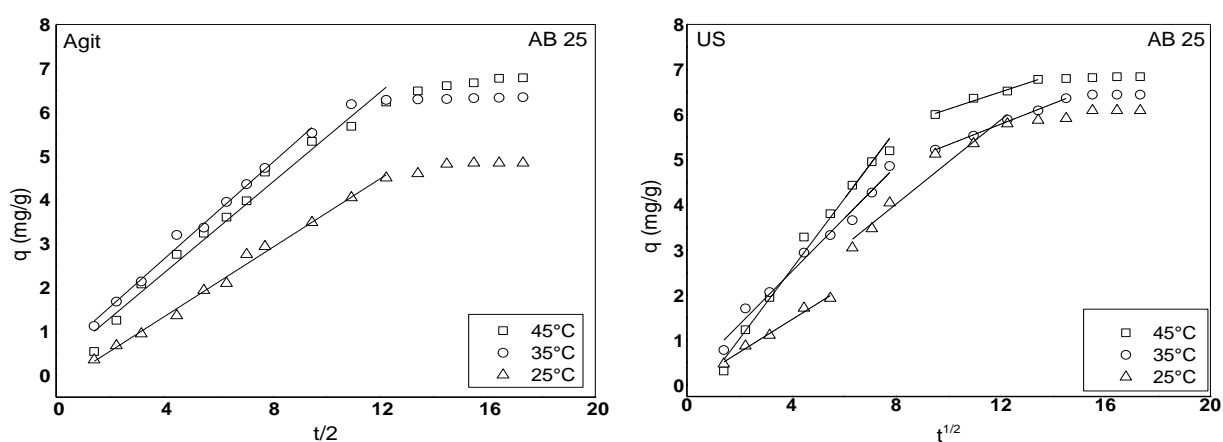


Figure II.19: Évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour diverses températures (AB25).

4) Modèle d'Elovich

C'est un modèle très utilisé pour décrire l'adsorption chimique des molécules d'adsorbant sur les surfaces des solides des adsorbants très hétérogènes. L'expression cinétique du modèle d'Elovich est donnée par l'équation suivante [17] :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha(\exp(-\beta q_t)) \quad (\text{II-12})$$

L'expression simplifiée de ce modèle s'écrit sous la forme [18] :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{II-13})$$

β est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min) et α (g/mg) est la constante de la désorption. Les deux constantes cinétiques (β et α) seront estimées à partir de la pente et l'intersection de la droite donnant la quantité sorbée q_t en fonction de logarithmique du temps $\ln(t)$. On applique cette équation dans la régression linéaire et non linéaire.

L'évolution de la quantité sorbée en fonction de $\ln(t)$ est présentée par les figures (II.20 et II.21). Les paramètres du modèle d'Elovich sont regroupés dans les Tableaux (II-8 et II-9).

Dans les deux cas, les coefficients de corrélation rassemblés dans les tableaux, sont satisfaisants pour les deux colorants mais les valeurs de SSE sont plus faibles pour l'AB25 par rapport à celles de la FB. Ce qui montre que les résultats expérimentaux pour l'AB25 à différentes températures sont mieux représentés par le modèle d'Elovich.

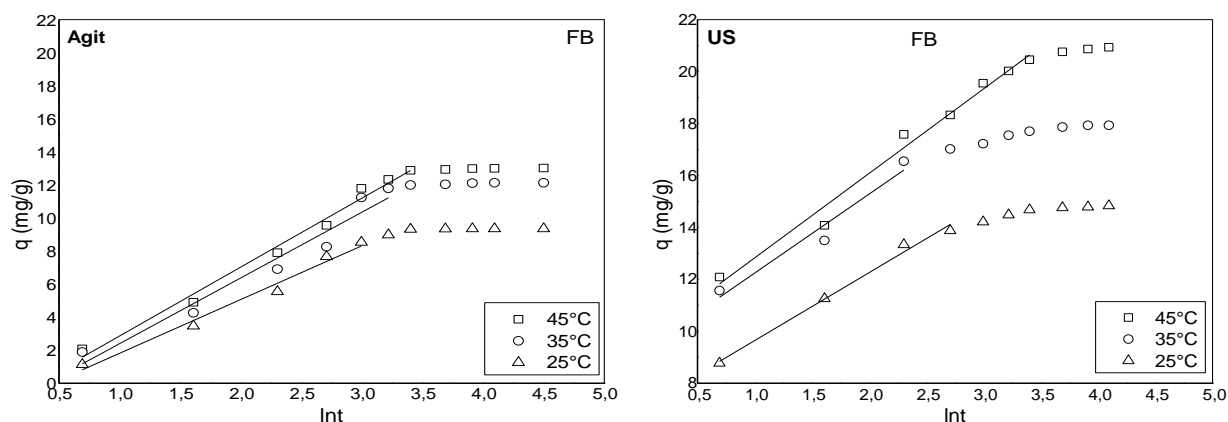


Figure II.20 : Représentation linéaire du modèle cinétique d'Elovich pour différentes températures (FB).

Tableau II-8 : Paramètres du modèle d'Elovich et coefficients de corrélation pour différentes températures (FB).

FB	T (°C)	R ²	α (mg/g.min)	β (g/mg)	SSE
Agitation	25	0,978	2,090	0,307	0,604
	35	0,944	2,672	0,251	3,292
	45	0,984	3,046	0,239	1,257
Ultrason	25	0,986	10,199	0,142	0,139
	35	0,914	12,808	0,108	0,541
	45	0,980	13,450	0,104	0,954

Tableau II-9 : Paramètres du modèle d'Elovich et coefficients de corrélation pour différentes températures d'AB 25.

AB 25	T (°C)	R ²	α (mg/g.min)	β (g/mg)	SSE
Agitation	25	0,974	0,447	2,326	0,009
		0,982	0,166	0,619	0,080
	35	0,912	1,351	1,150	0,135
		0,998	0,355	0,497	0,0043
	45	0,992	0,776	0,939	0,068
		0,980	0,343	0,536	0,072
Ultrason	25	0,962	1,836	0,756	0,039
		0,972	0,470	0,537	0,130
	35	0,982	37,066	0,067	0,050
		0,948	1,077	0,158	0,194
	45	0,998	22,544	0,538	1,463E-4
		0,986	41,382	0,353	0,106

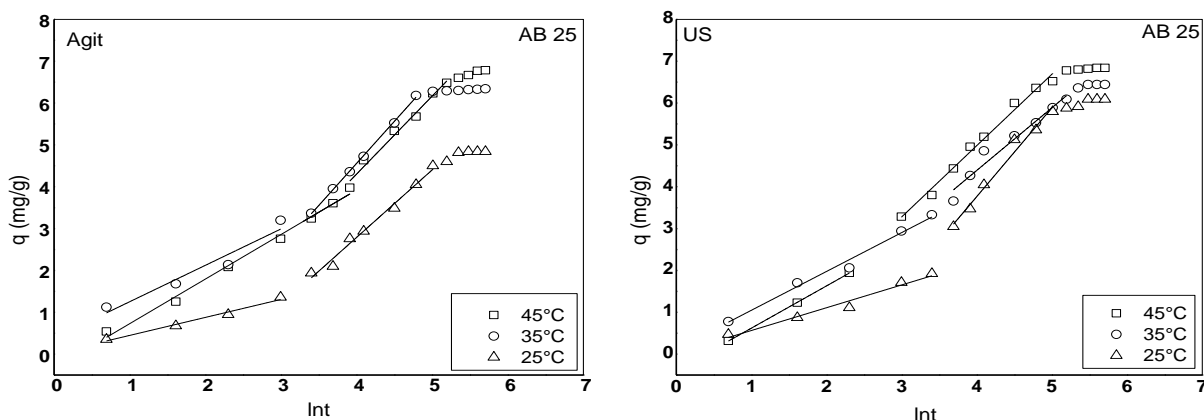


Figure II.21 : Représentation linéaire du modèle cinétique d'Elovich pour différentes températures (AB25)

4.4. Effet de la granulométrie

La granulométrie des matériaux biosorbants joue un rôle sur la vitesse à laquelle le transfert des ions vers les biosorbants est réalisé. Ainsi, une granulométrie plus faible qui peut parfois augmenter la surface d'échange (surface spécifique) suivant la porosité du matériau, facilite l'accès aux sites actifs responsables de la fixation. L'effet de la granulométrie de sorption de la FB et de l'AB 25 par les ECP a été étudié en utilisant une concentration initiale de 25 mg/L, une masse de sorbant de 0,15 g dans un volume de 50 mL à température 25 °C sous une vitesse d'agitation de 300 tr/min. dans l'absence et présence des ultrasons. L'évolution de la quantité sorbée en fonction de temps par le biomatériau est présentée par les figures (II.22 et II.23).

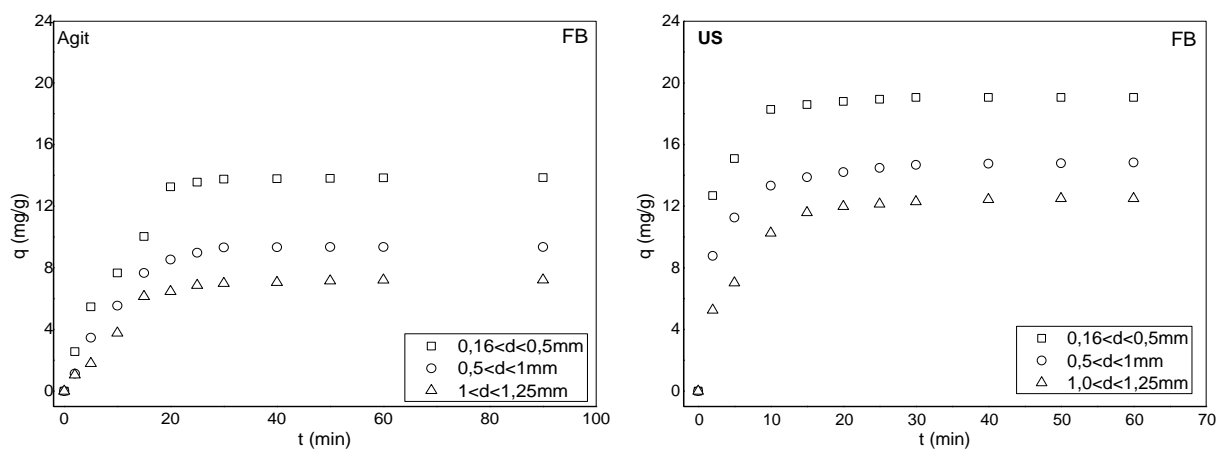


Figure II.22: Effet de la granulométrie sur l'élimination de la FB par les ECP ($C=25\text{mg/L}$, $T=25\text{ °C}$, $m=0.15\text{g}$, $v=50\text{ml}$, $w=300\text{tr/min}$, $p=250\text{W}$).

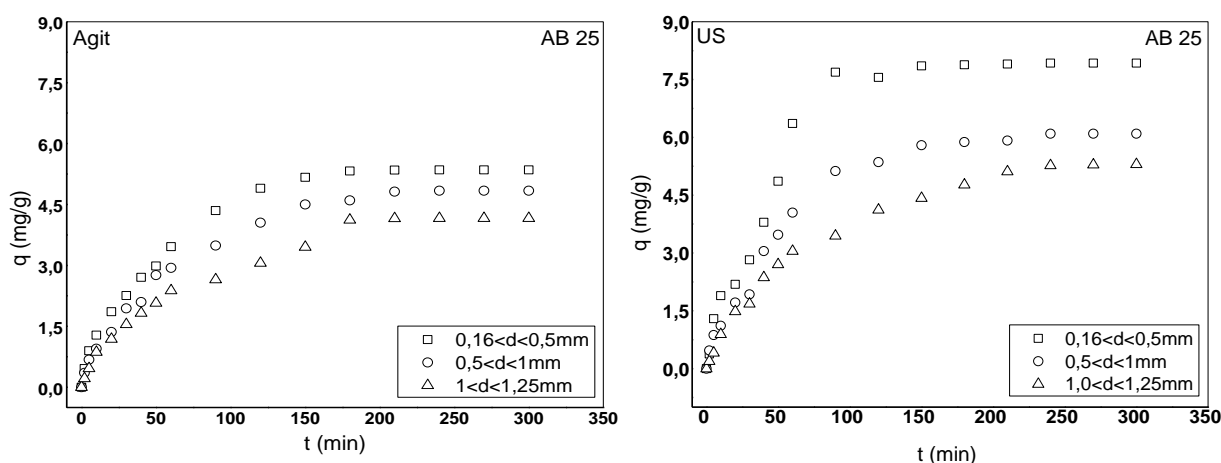


Figure II.23 : Effet de la granulométrie sur l'élimination d'AB25 par les ECP ($C=25\text{mg/L}$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $m=0.15\text{g}$, $v=50\text{ml}$, $w=300\text{tr/min}$, $p=250\text{W}$).

D'après ces figures, on remarque que la quantité adsorbée augmente avec la diminution de la granulométrie de biomatériau dans les deux colorants. Lorsque la granulométrie de ECP passe d'une granulométrie supérieure à 0,16 à 1,25 mm, la quantité adsorbée passe de 13,85 à 7,21 mg/g et de 19,05 à 12,49 mg/g pour la FB, et passe de 5,34 à 4,15 mg/g et de 7,92 à 5,30 mg/g pour l'AB25 en absence et présence d'ultrason respectivement. La capacité d'adsorption en présence des ultrasons est meilleure que celle de l'agitation simple. L'augmentation de la sorption avec la diminution de la granulométrie est due à l'augmentation de la surface spécifique et du nombre des sites actifs de sorption[3].

4.5. Effet de pH

Afin d'étudier l'effet du pH initial de la solution sur l'élimination de la FB et de l'AB25 par ECP, nous avons mené une série d'expériences de sorption en variant le pH initial de la solution de 2 à 8. Le pH a été ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH) avec une concentration de colorant 25 mg/L dans un 50 mL. L'influence de pH sur la sorption du colorant par le biosorbant est présentée par les figures (II.24 et II.25).

D'après la figure II.24 on remarque que la quantité d'adsorption de FB augmente avec l'élévation de pH par contre dans la figure II.25 la quantité adsorbée de AB25 diminue avec l'élévation de pH. Lorsque le pH passe de 2 à 8 la capacité d'adsorption de FB est de 2,84 à 14,90 mg/g et de 10,26 à 21,1 mg/g et pour l'AB25 4,84 à 1,54 mg/g et de 6,09 à 1,88 mg/g dans l'agitation et l'ultrasonification respectivement. Ces résultats peuvent être expliqués par la charge de la surface de biomatériau qui est chargée négativement à des pH basiques, ce qui

favorise l'attraction électrostatique entre les cations de la FB et la surface de biosorbant. Par contre, dans les conditions du pH acides l'ECP favorise la répulsion électrostatiques entre les anions de l'AB 25 et la surface de biosorbant [2,3, 19].

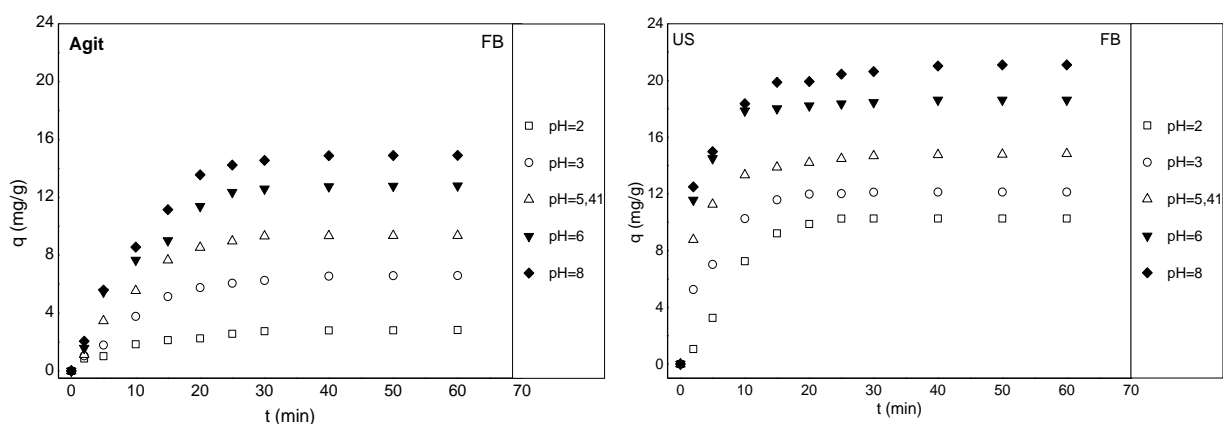


Figure II.24 : Evolution de la quantité adsorbée de la FB en fonction du temps pour différents pH initial de la solution ($C=25\text{mg/L}$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $m=0.15\text{g}$, $v=50\text{ml}$, $w=300\text{tr/min}$, $p=250\text{W}$).

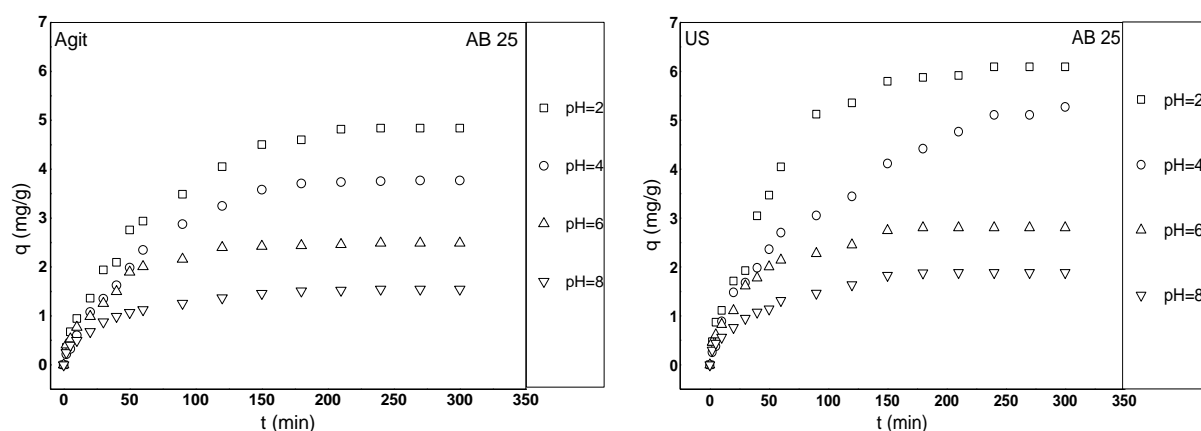


Figure II.25 : Evolution de la quantité adsorbée de l'AB25 en fonction du temps pour différents pH initial de la solution.

4.6. Effet de sel

Dans le but d'étudier l'effet de la présence d'un sel (la salinité) dans le milieu sur la biosorption de la FB et de l'AB25 par les ECP, la cinétique de biosorption de deux colorants a été déterminée pour différentes masses de chlorure de sodium (NaCl) et Na_2SO_4 (0, 0,5 et 2 g).

Les cinétiques de sorption ont été réalisées pour une concentration initiale 25mg/L , un volume de 50 mL et une masse de 0,15 g de biosorbant.

Les figures (II.26 et II.27), représentent la cinétique de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP pour différentes masses de NaCl et Na_2SO_4 allant de 0 à 2g. A partir de ces

résultats, nous remarquons qu'une augmentation de la force ionique entraîne une augmentation de la capacité et de la vitesse de sorption de l'AB25, par contre pour la FB, on observe une diminution de la capacité de sorption. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions (Na^+) entrent en compétition avec les cations du colorant pour occuper les sites actifs de sorption. Aussi, peut être attribué à la compétition des ions du sulfate et du chlorure avec celles des cations de la FB pour les sites actifs de sorption disponibles à la surface de l'ECP, de plus, pour capturer les radicaux générés par la sono-sorption [20,21]. Lorsque la masse passe de 0 à 2g la quantité de sorption passe de 9,35 à 2,91 mg/g pour Na_2SO_4 et de 9,35 à 3,31 mg/g pour NaCl et de 14,83 à 6,96 mg/g pour Na_2SO_4 et de 14,83 à 8,37 mg/g pour NaCl pour la FB. Et pour l'AB25 de 4,83 à 11,84 mg/g pour Na_2SO_4 et de 4,83 à 10,63 mg/g pour NaCl et de 6,09 à 13,33 mg/g pour Na_2SO_4 et de 6,09 à 12,52 mg/g pour NaCl respectivement en absence et en présence des ultrasons.

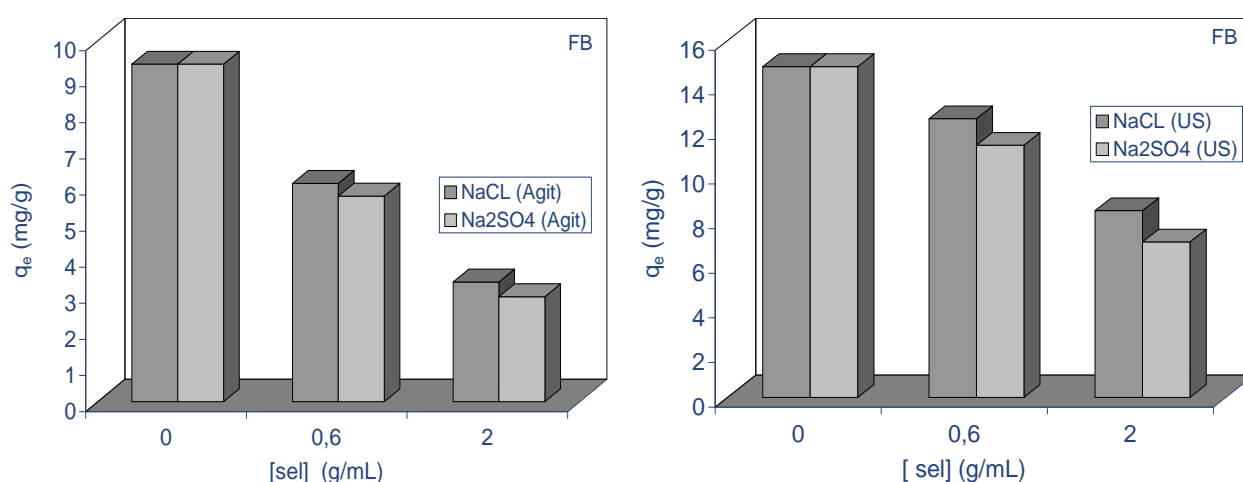


Figure II.26 : Effet de la force ionique sur la sorption de la FB par les ECP.

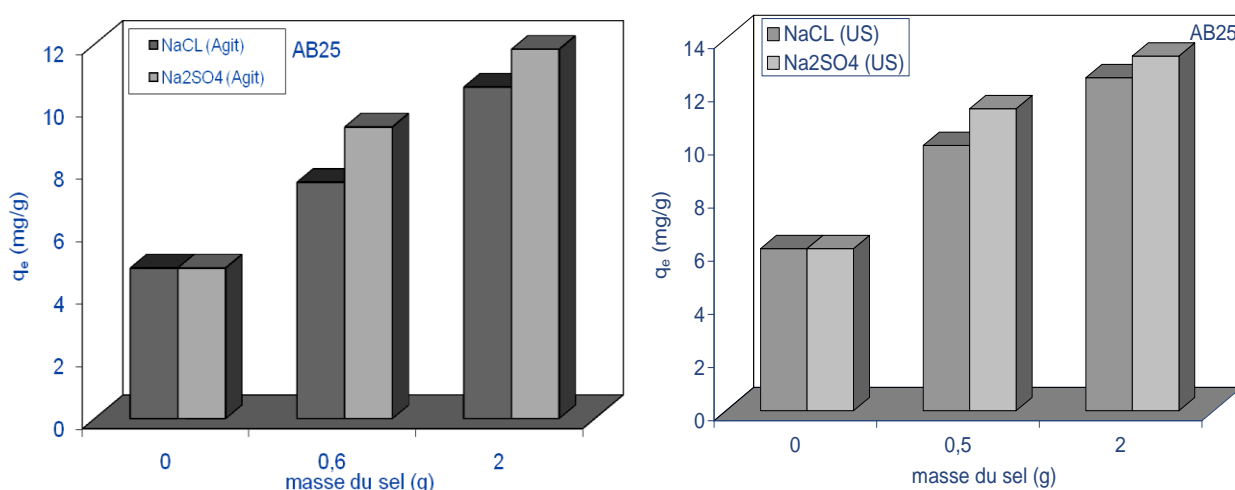


Figure II.27 : Effet de la force ionique sur la sorption de l'AB25 par les ECP.

4.7. Effet de la concentration

L'effet de la concentration initiale de la FB et l'AB 25 sur la cinétique de sorption sans et avec l'assistance des ultrasons est présent épar les figures (II.28 et II.29), les concentrations initiales de deux colorants sont variées de 5 à 25 mg/L avec une masse de sorbant de 0,15 g/50 mL et à une température de 25 °C.

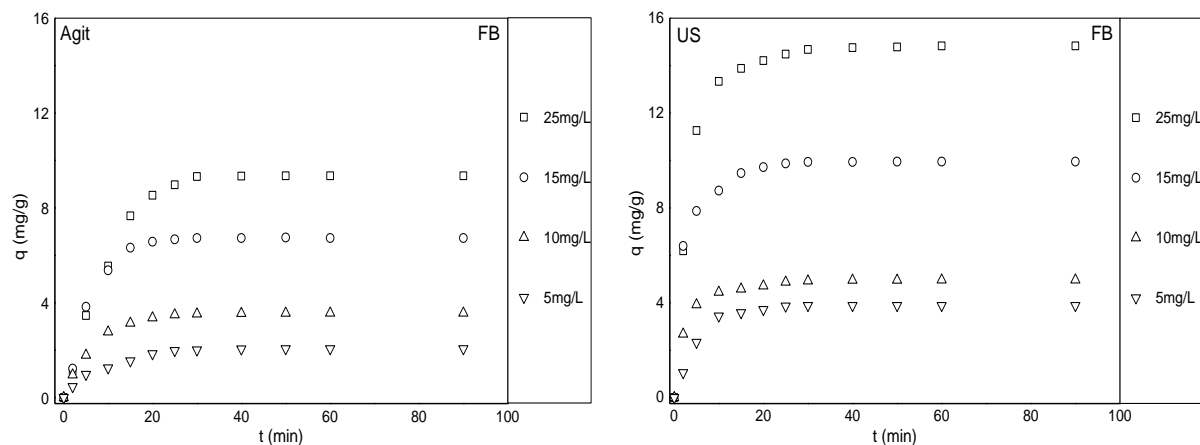


Figure II.28 : Evolution de la quantité sorbée de FB en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en colorant.

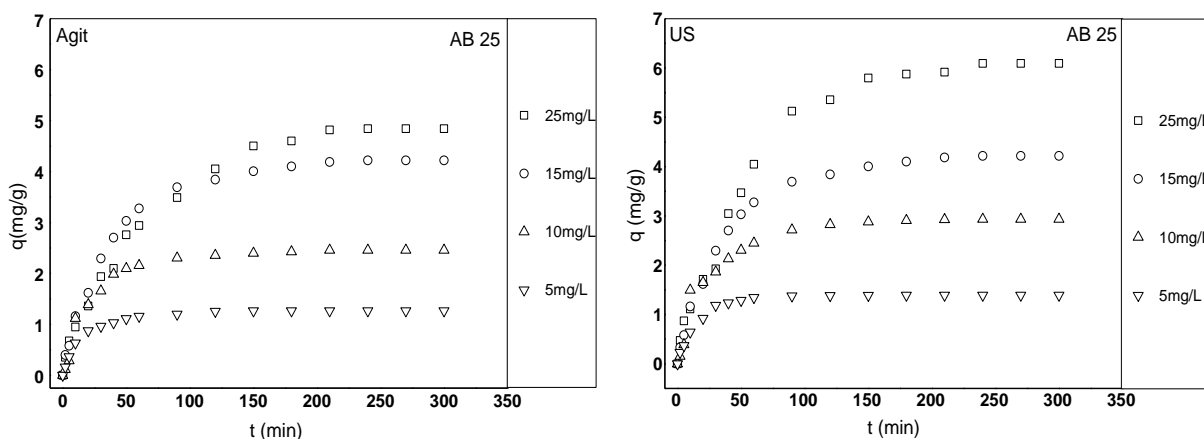


Figure II.29 : Evolution de la quantité sorbée d'AB25 en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en colorant ($T=25\text{ °C}$, $m=0.15\text{g}$, $v=50\text{ml}$, $w=300\text{tr/min}$, $p=250\text{W}$).

D'après ces figures, il apparaît clairement que l'efficacité de sorption augmente progressivement avec le temps de contact jusqu'à ce qu'on atteigne une quantité sorbée constante. Dans les deux méthodes (agitation et ultrason), on observe une augmentation de la concentration initiale de la FB et de l'AB25 entraîne un accroissement de la capacité de sorption et du temps d'équilibre.

Lorsque la concentration initiale du colorant passe de 5 à 25 mg/L, la capacité de sorption augmente de 2,06 à 9,35 mg/g et de 3,88 à 14,83 mg/g pour la FB et de 1,26 à 4,84 mg/g et de 1,39 à 6,09 mg/g pour l'AB25, respectivement en absence et en présence des ultrasons. Et le temps d'équilibre augmente de 20 à 30 min et de 10 à 25 min pour la FB et de 50 à 210 min et de 40 à 150 min pour l'AB25, respectivement en absence (agitation) et en présence des ultrasons.

De plus, en présence d'ultrasons, on a observé que la vitesse initiale de sorption est très élevée par rapport à celles obtenues dans les conditions conventionnelles (agitation). Cette amélioration peut être expliquée par l'accroissement 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[2,19].

➤ Modélisation cinétique

1- Modèle de Lagergreen (pseudo-premier ordre)

La modélisation linéaire des cinétiques de sorption du colorant en utilisant le modèle de Lagergreen pour différentes concentrations initiales est présentée par les figures (II.30 et II.31). Les paramètres du modèle de Blanchard et les coefficients de corrélation sont présentés dans les tableaux (II-10, II-11).

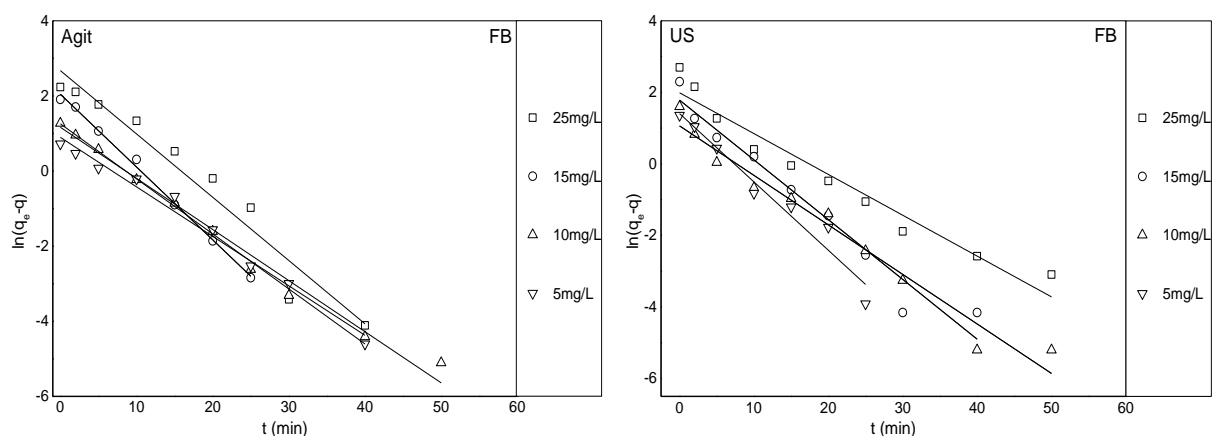


Figure II.30 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergreen pour différentes concentrations (FB).

Tableau II-10 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales de la FB

FB	C ₀ (mg/L)	K ₁ (1/min)	q _{etheo} (mg/g)	R ²	SSE
Agitation	25	0,1685	14,48	0,944	2,153
	15	0,1938	7,73	0,996	0,065
	10	0,1465	3,51	0,996	0,127
	5	0,1317	2,45	0,982	0,397
Ultrason	25	0,1140	7,29	0,944	1,647
	15	0,1670	5,94	0,952	1,798
	10	0,1384	2,89	0,962	1,608
	5	0,1910	4,07	0,948	0,875

Tableau II-11 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales de l'AB25.

AB 25	C ₀ (mg/L)	K ₁ (1/min)	q _{etheo} (mg/g)	R ²	SSE
Agitation	25	0,0517	23,17	0,785	111,892
	15	0,0464	12,17	0,813	75,301
	10	0,0237	1,74	0,956	0,965
	5	0,0361	1,02	0,974	0,451
Ultrason	25	0,0181	6,04	0,986	0,253
	15	0,0465	12,19	0,813	75,263
	10	0,0465	6,01	0,885	43,256
	5	0,0516	1,16	0,925	33,132

Dans les deux méthodes, les coefficients de corrélation, sont bons ($R^2 \geq 0,944$) pour la FB et sont mauvais ($R^2 \geq 785$) pour l'AB25. Aussi, les valeurs de la capacité de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont différentes par rapport aux valeurs expérimentales, ce qui montre que le modèle de Lagergreen n'est pas adéquatement à sorption des deux colorants par le biomatériau.

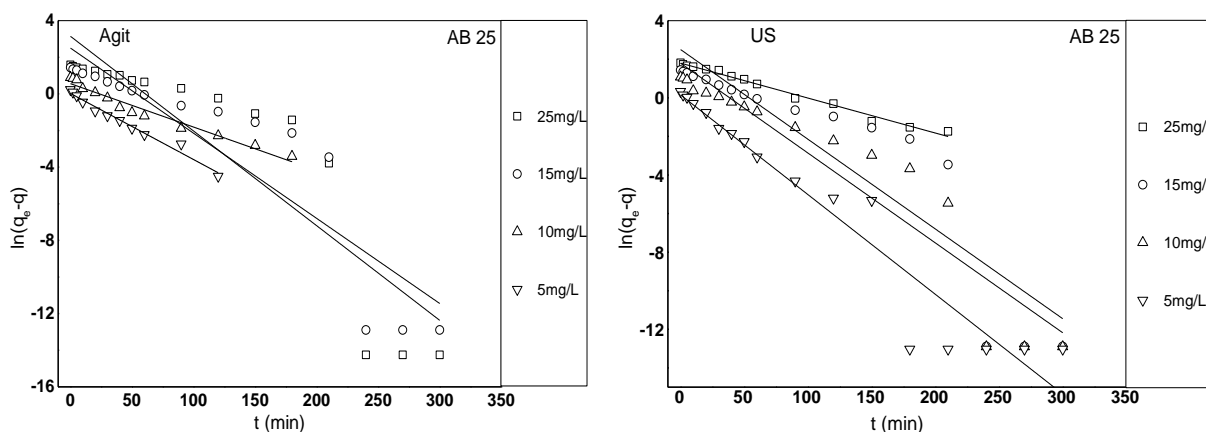


Figure II.31 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergreen pour différentes concentrations (AB25).

2- Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)

La modélisation linéaire des cinétiques de sorption du colorant en utilisant le modèle de Blanchard pour différentes concentrations initiales est présentée par les figures (II.32 et II.33). Les paramètres du modèle de Blanchard et les coefficients de corrélations sont présentés dans les tableaux (II-12 et II-13).

Les résultats consignés dans les tableaux (II-12 et II-13) montrent que :

- Le modèle de Blanchard est adéquat pour les deux colorants en absence et en présence des ultrasons puisque la linéarisation est de bonne qualité pour les concentrations initiales (5 et 25 mg/L),
- Les coefficients de corrélation sont très bons ($R^2 \geq 0,990$) et aussi les fonctions d'erreurs SSE sont faibles,
- Les valeurs de la quantité sorbée à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches aux valeurs expérimentales.

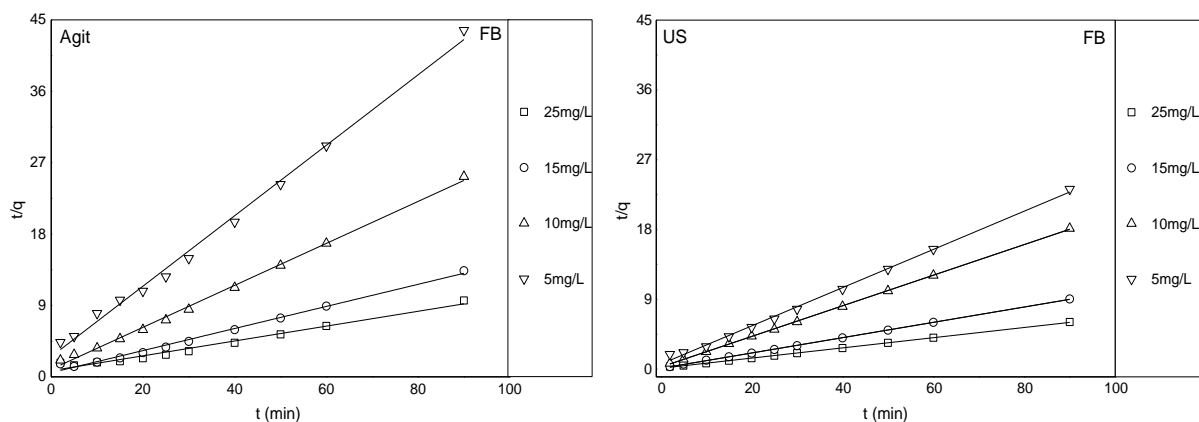


Figure II.32 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes concentrations (FB).

Tableau II-12 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélations pour différentes concentrations initiales (FB).

FB	C_0 (mg/L)	$K_2 \cdot 10^{-3}$ (g/mgmin)	h (mg/gmin)	q_{theo} (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	11,35	1,294	10,68	0,976	1,324
	15	37,28	1,922	7,18	0,992	1,083
	10	74,04	1,057	3,78	0,996	1,380
	5	77,69	0,393	2,25	0,994	6,759
Ultrason	25	40,95	9,472	15,21	0,998	0,012
	15	15,37	9,854	9,32	0,998	0,012
	10	148,46	3,808	5,06	0,998	0,047
	5	95,27	1,566	4,05	0,996	1,142

Tableau II-13 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales (AB25).

AB 25	C_0 (mg/L)	$K_2 \cdot 10^{-3}$ (g/mg min)	h (mg/g min)	q_{theo} (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	3,2	0,110	5,81	0,990	47,683
	15	7,2	0,161	4,71	0,998	12,786
	10	16,8	0,123	2,69	0,990	179,075
	5	71,9	0,126	1,32	0,998	44,065
Ultrason	25	2,7	0,144	7,32	0,982	47,499
	15	7,0	0,157	4,72	0,998	10,369
	10	13,9	0,144	3,21	0,994	80,147
	5	81,1	0,169	1,44	0,998	69,327

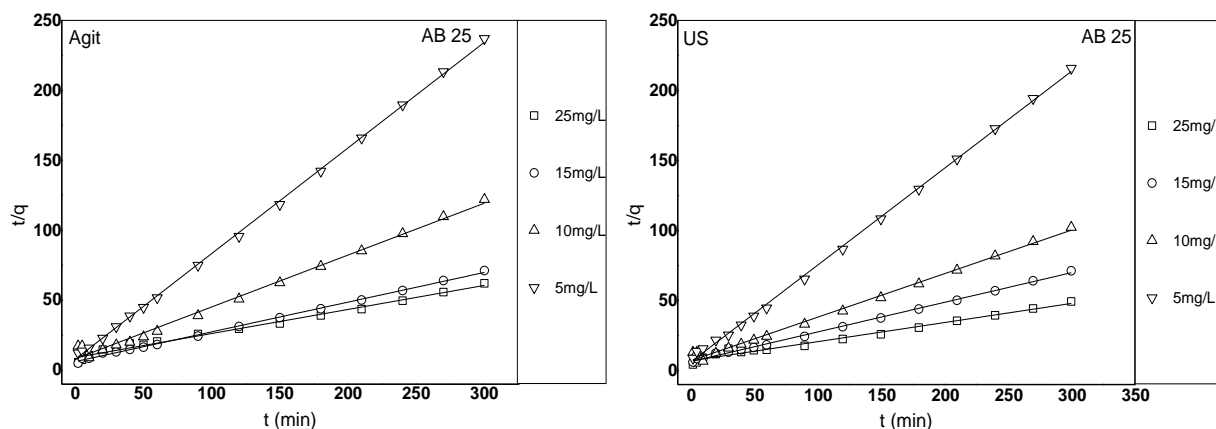


Figure II.33 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes concentrations de l'AB25.

3- Diffusion intraparticulaire

La modélisation des données expérimentales par le modèle de Weber et Morris est présentée par les figures (II.34 et II.35). L'ordonnée à l'origine renseigne sur l'effet de la couche limite et les constantes de diffusion dans les pores et les coefficients de corrélations sont présentés dans les tableaux (II-14 et II.15).

D'après les résultats présentés par ces figures, on observe que les droites obtenues ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus de sorption mais n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption, il paraît que d'autres mécanismes sont impliqués.

Pour la région linéaire, une augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

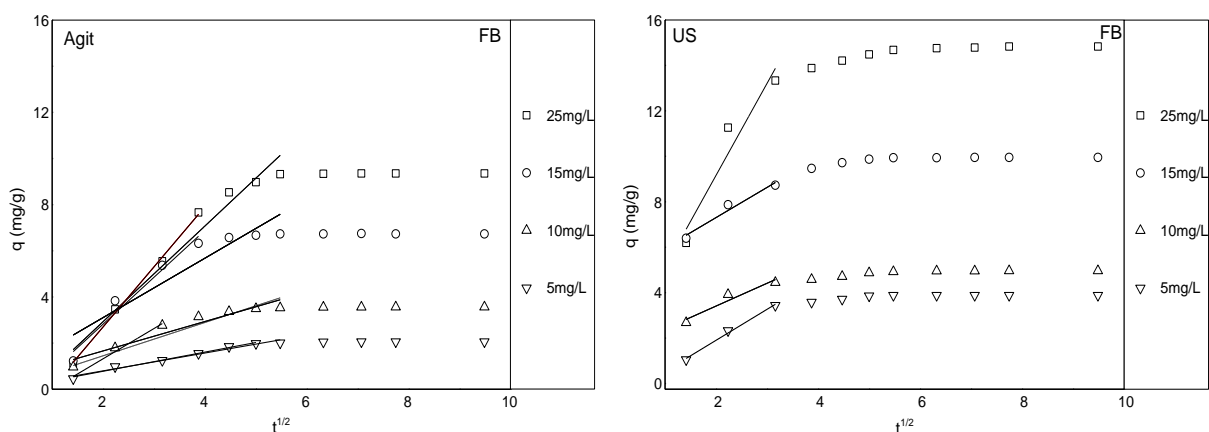


Figure II.34: Évolution de la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps pour diverses concentrations de la FB.

Tableau II-14 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales de la FB.

FB	C₀ (mg/L)	R²	C_a (mg/g)	K (mg/g min^{1/2})	SSE
Agitation	25	0,996	-2,508	2,605	0,063
	15	0,829	0,530	1,288	3,578
	10	0,902	0,385	0,638	0,469
	5	0,970	0,026	0,386	0,048
Ultrason	25	0,855	1,698	4,048	1,951
	15	0,931	4,650	1,687	0,093
	10	0,864	1,404	1,323	0,111
	5	0,988	-0,823	1,003	0,016

Tableau II-15 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales de l'AB25.

AB 25	C₀ (mg/L)	R²	C_a (mg/g)	K (mg/g min^{1/2})	SSE
Agitation	25	0,988	0,158	0,446	0,250
	15	0,982	0,253	0,363	0,174
	10	0,940	0,234	0,334	0,223
	5	0,939	0,023	0,165	0,0385
Ultrason	25	0,968	0,551	0,559	0,757
	15	0,982	0,285	0,448	0,173
	10	0,897	0,121	0,353	0,449
	5	0,982	-0,078	0,218	0,012

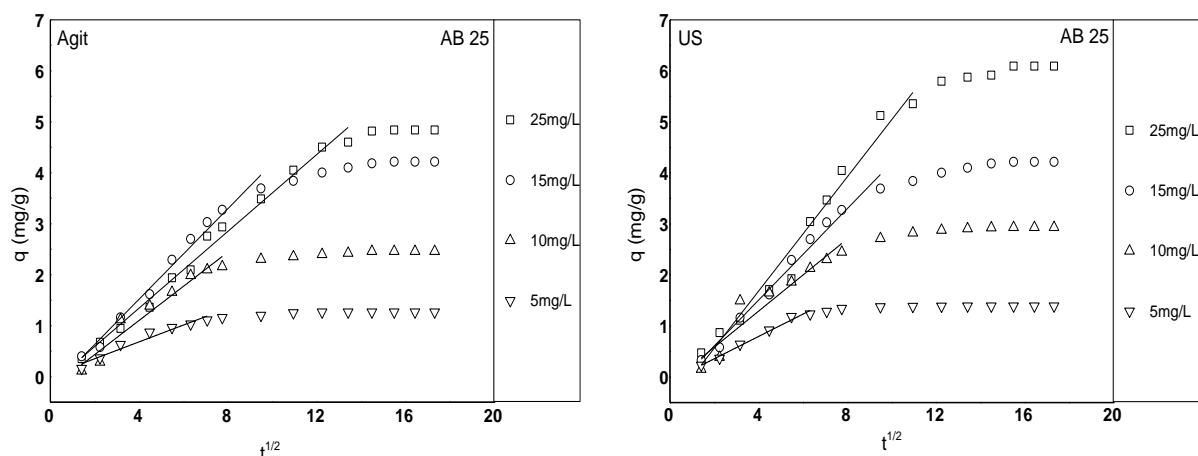


Figure II.35: Évolution de la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps pour diverses concentrations de l'AB25.

4- Modèle d'Elovich

La modélisation des données expérimentales par le modèle d'Elovich est présentée par les figures (II.36 et II.37). Les vitesses initiales d'adsorption, les constantes de la désorption et les coefficients de corrélation sont présentés dans les tableaux (II-16 et II-17).

Dans les deux cas, les coefficients de corrélation rassemblés dans les tableaux, sont satisfaisants pour la FB et les valeurs de SSE sont plus faibles contrairement pour la sorption de l'AB25 en présence et absence des ultrasons. Ce qui montre que les résultats expérimentaux pour la sorption de la FB à différentes concentrations sont adéquats par le modèle d'Elovich.

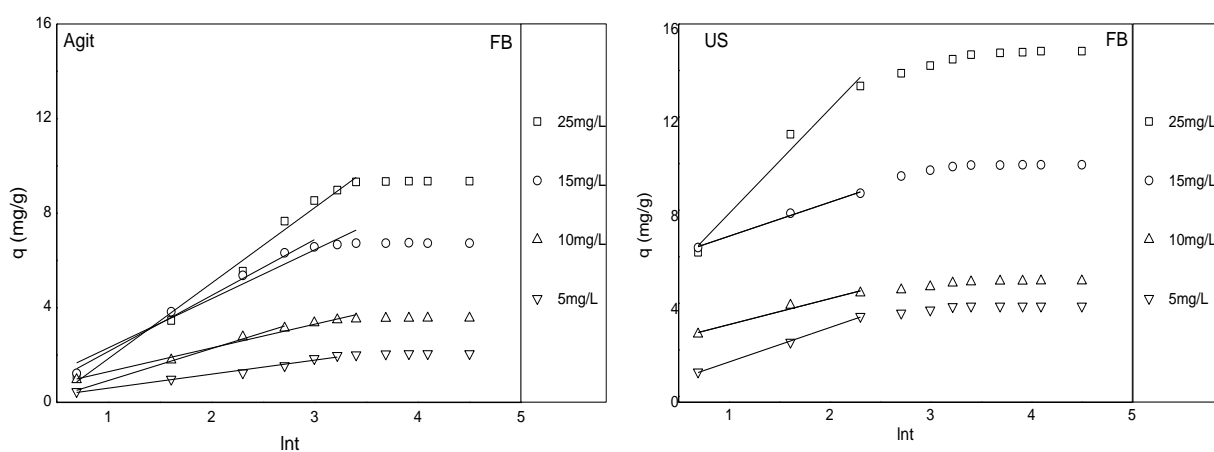


Figure II.36 : Représentation linéaire du modèle cinétique d'Elovich pour la sorption de la FB par l'ECP

Tableau II-16 : Paramètres du modèle d'Elovich et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales (FB)

FB	C ₀ (mg/L)	R ²	α (mg/g.min)	β (g/mg)	SSE
Agitation	25	0,994	2,095	0,313	0,660
	15	0,952	2,321	0,482	1,002
	10	0,980	1,345	0,996	0,095
	5	0,976	0,601	1,686	0,029
Ultrason	25	0,950	12,808	0,297	0,666
	15	0,990	7,098	0,184	0,013
	10	0,956	3,468	0,506	0,035
	5	0,996	4,031	0,718	0,004

Tableau II-17 : Paramètres du modèle d'Elovich et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales (AB25)

AB 25	C ₀ (mg/L)	R ²	α (mg/g.min)	β (g/mg)	SSE
Agitation	25	0,895	0,352	1,028	1,807
	15	0,947	0,425	1,065	0,663
	10	0,966	0,305	1,540	0,124
	5	0,994	0,240	3,312	0,004
Ultrason	25	0,962	0,565	1,836	0,039
		0,974	2,491	0,470	0,130
	15	0,908	0,426	1,418	0,171
		0,964	0,512	1,103	0,047
	10	0,638	1,490	0,506	0,184
		0,980	0,468	1,562	0,004
	5	0,929	0,267	3,277	0,013

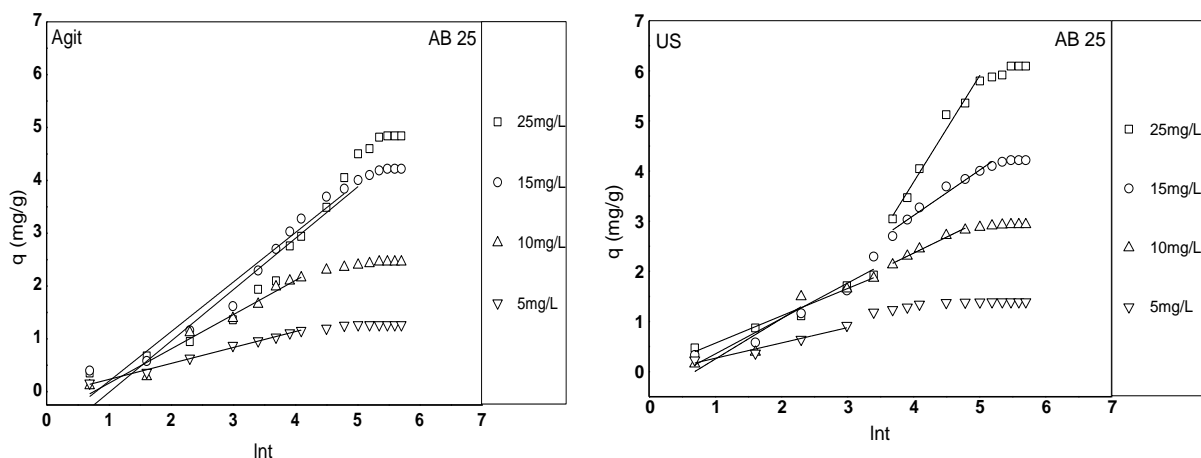


Figure II.37 : Représentation linéaire du modèle cinétique d'Elovich pour la sorption de l'AB25 par l'ECP

En se basant sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) reportés et de SSE par les tableaux et d'après les courbes de régression linéaire des différents modèles testés. Alors l'ordre de ces modèles est : Blanchard > Elovich > Weber et Morris > Lagergreen, et on peut conclure que la sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.

II.5. Etude et modélisation des équilibres isothermes de sorption de la FB et de l'AB 25 par les ECP

Les différents paramètres des modèles d'isothermes fournissent souvent des informations à la fois sur le mécanisme de la réaction de sorption, les propriétés de surface, l'affinité de sorption, ainsi que sur la nature du processus d'adsorption.

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

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{II-14})$$

Où

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L),

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

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

m : masse de sorbant (g),

V : volume de la solution (L).

Les isothermes de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP, à différentes températures obtenues en l'absence et en présence du champ ultrasonore sont présentées par les figures (II.38 et II.39). Les concentrations initiales de colorant ont été variées de 60 à 350 mg/L, la dose de sorbant utilisé est de 0,15 g/50 mL et la puissance électrique du bain à ultrason employé est de 250 W et de fréquence de 40 kHz.

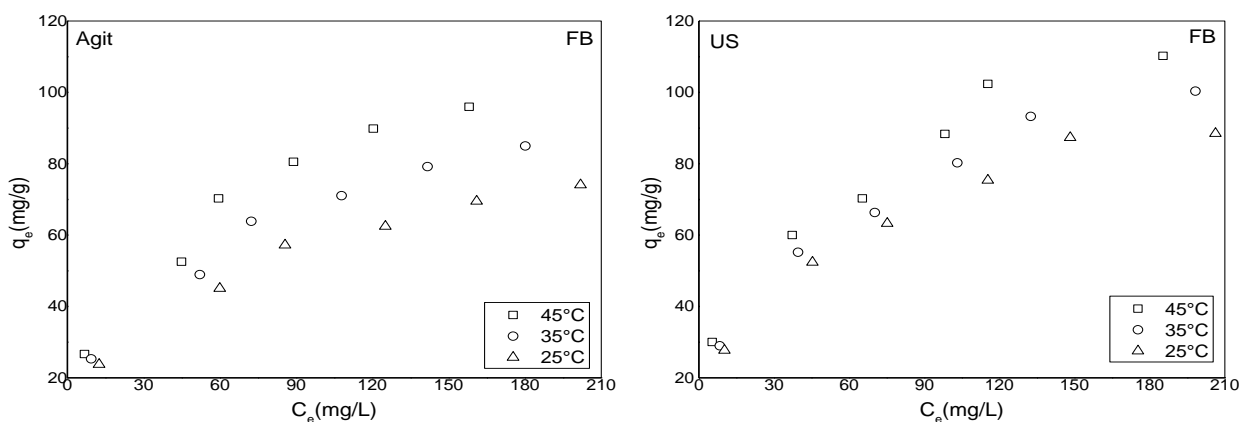


Figure II.38 : Isothermes de sorption de la FB par les ECP en l'absence et présence d'ultrasons($m=0.15g$, $v=50ml$, $w=300tr/min$, $p=250W$).

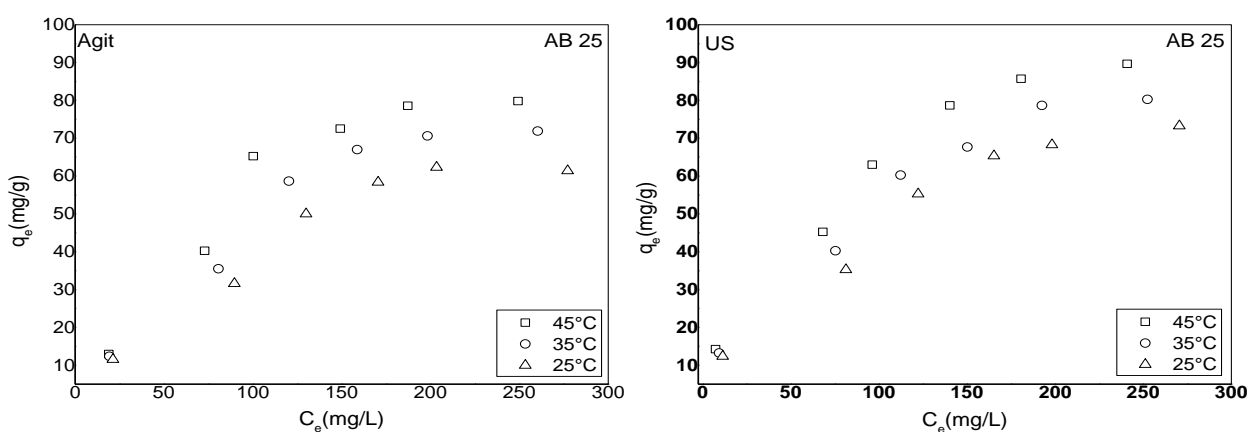


Figure II.39 : Isothermes de sorption de l'AB25 par les ECP en l'absence et présence des ultrasons($m=0.15g$, $v=50ml$, $w=300tr/min$, $p=250W$).

D'après la classification de Giles [22], 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 [2, 3, 23].

La comparaison des isothermes de sorption de la FB et de l'AB25 montre que les quantités sorbées à l'équilibre obtenues en présence des ultrasons sont élevées par rapport à celle déterminée par simple agitation, quelle que soit la concentration de la solution. Il paraît que les irradiations ultrasonores ne modifient pas le processus de sorption mais déplacent

l'équilibre vers des capacités de sorption plus élevées. L'amélioration de la capacité de sorption avec l'assistance des ultrasons est liée aux processus hydrodynamiques et thermiques produits par la cavitation acoustique et aux courants convectifs forts qui se produisent dans le réacteur le long de l'axe du transducteur. Ces actions mènent à une augmentation de la sorption du fait de l'intensification du transfert de matière dans la solution, dans la couche limite et dans pores du sorbant. Avec de tels événements de cavitation, les sites actifs disponibles pour la sorption et le nombre de cations de sorbat atteindront un nouvel état d'équilibre [2].

5.1. Modélisation

Dans cette étude, sept isothermes d'équilibre à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich, Redlich–Peterson, Sips et Koble-Corrigan ont été utilisés. La détermination des paramètres de ces isothermes a été réalisée pour la régression linéaire et non-linéaire.

Dans la modélisation des isothermes, on a choisi deux types de fonction erreur parmi les plus utilisés dans la littérature [13-15] on peut citer :

1. Une moyenne des pourcentages d'erreur (MPE) : qui indique une tendance à sous-estimer ou à surestimer les données expérimentales, tente de minimiser la distribution d'erreur fractionnaire sur l'ensemble de la concentration étudiée.

$$MPE(\%) = \frac{100}{N} \sum_t^n \left| \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \right| \quad (\text{II-15})$$

2. Chi-square test (χ^2) : est un outil statistique nécessaire pour le meilleur ajustement d'un système d'adsorption, obtenu en jugeant les différences de somme des carrés entre les données expérimentales et calculées, chaque différence au carré étant divisé par sa valeur correspondante (calculé à partir des modèles). Une petite valeur indique ses similitudes tandis qu'un nombre plus grand représente la variation des données expérimentales.

$$\chi^2 = \sum_t^n \left[\frac{(q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{q_{e,exp}} \right] \quad (\text{II-16})$$

5.1.1. Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple très répandu basé sur des hypothèses réactionnelles. Il suppose que l'élimination des espèces est réalisée par adsorption monocouche sur une surface homogène. Pour ce modèle tous les sites sont supposés identiques, ne pouvant retenir chacun qu'une seule molécule. Ce modèle suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules

adsorbées et l'énergie de liaison reste constante [24]. L'équation de ce modèle est représentée sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II-17})$$

L'équation de Langmuir peut être linéarisée en cinq types différents rassemblés dans le tableau II-18

Tableau II-18 : Différentes formes linéaires de l'équation de Langmuir.

Isotherme	Forme linéaire	Tracé
Langmuir-1	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e}$	$1/q_e = f(1/C_e)$
Langmuir-2	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	$C_e/q_e = f(C_e)$
Langmuir-3	$q_e = q_m - \frac{q_e}{K_L C_e}$	$q_e = f(q_e/C_e)$
Langmuir-4	$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_m - K_L q_e$	$q_e/C_e = f(q_e)$
Langmuir-5	$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$1/C_e = f(1/q_e)$

q_m est la capacité théorique d'adsorbant adsorbée (mg.g^{-1}) et K_L est la constante d'équilibre d'adsorption (L.g^{-1}) liée à l'énergie d'adsorption.

5.1.2. Modèle de Freundlich

C'est un modèle qui est aussi très utilisé pour décrire l'adsorption des solutés à l'interface liquide-solide. Il décrit l'adsorption hétérogène non-idéale sur une surface multicouche avec des niveaux d'absorption différents [24]. Le modèle est représenté par une équation empirique suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II-18})$$

K_F et $1/n$, sont les constantes de Freundlich. Elles se réfèrent respectivement à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption. Selon cette théorie, si $n > 1$, alors l'adsorption est favorable. La forme linéaire de cette équation, pour le traitement des données et l'évaluation des paramètres du modèle, est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II-19})$$

Les constantes K_F et $1/n$ sont déterminées à partir du tracé linéaire de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$.

5.1.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin est utilisée dans plusieurs processus d'adsorption. Ce modèle tient compte des interactions entre adsorbant et adsorbé [24]. Il suggère que la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec l'occupation des sites de l'adsorbant. Cette décroissance est due à l'interaction adsorbant-adsorbé. L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (\text{II-20})$$

K_T et b_T représentent les paramètres de ce modèle. K_T est la constante d'équilibre (L.mg^{-1}), elle correspond au maximum d'énergie d'interaction, b_T est la variation d'énergie d'adsorption (J.mol^{-1}), R est la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T est la température absolue (K).

La forme linéaire de l'équation (II-20) conduit à :

$$\ln C_e = \frac{q_e}{RT} b_T - \ln K_T \quad (\text{II-21})$$

5.1.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) est plus général que celui de Langmuir puisqu'il ne se base pas sur l'hypothèse d'une surface homogène et d'un potentiel d'adsorption constant [25]. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est liée au degré de remplissage des pores. L'équation de ce modèle est donnée par l'expression suivante:

$$q_e = q_s e^{-K_D \omega^2} \quad (\text{II-22})$$

q_s est la capacité théorique de saturation (mg.g^{-1}), K_D est une constante liée à l'énergie libre moyenne d'adsorption par mole d'adsorbé ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$) et ω est le potentiel de Polanyi (kJ.mol^{-1}) donnée par l'expression ci-dessous :

$$\omega = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{II-23})$$

K_D et q_s sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite donnant $\ln(q_e)$ en fonction de ω^2 donnée par l'expression suivante :

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

L'énergie libre moyenne d'adsorption (E_D) est calculée à partir de K_D en utilisant l'équation suivante :

$$E_D = \frac{1}{\sqrt{2K_D}} \quad (\text{II-25})$$

5.1.5. Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich–Peterson (R-P) est un modèle hybride combinant à la fois les éléments des équations des isothermes de Freundlich et de Langmuir [30]. C'est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est applicable sur une large gamme de concentration [26,27]. Il intègre trois paramètres dans une équation empirique, pour représenter l'équilibre d'adsorption. Il peut être appliqué aussi bien à des systèmes homogènes qu'hétérogènes. L'isotherme de Redlich–Peterson est donnée par l'équation :

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + A_R C_e^\alpha} \quad 0 < \alpha < 1 \quad (\text{II-26})$$

K_R , A_R et α sont les constantes d'équilibre de l'équation de Redlich–Peterson.

Ce modèle s'approche du modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de l'équation de Langmuir pour les faibles concentrations [28]. L'équation de Redlich–Peterson peut être linéarisée en prenant le logarithme de l'équation (II-26) :

$$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \alpha \ln C_e + \ln A_R \quad (\text{II-27})$$

Toutefois, il n'est pas possible d'obtenir les constantes de Redlich–Peterson en portant $\ln(K_R(C_e/q_e)-1)$ en fonction de $\ln C_e$ car il y a trois inconnues K_R , A_R et α . Par conséquent, une procédure de résolution non-linéaire s'impose pour minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées et obtenir les trois paramètres du modèle.

5.1.6. Modèle de Koble-Corrigan

C'est un autre modèle de trois paramètres [29]. Il combine les deux modèles Langmuir et Freundlich. Ce modèle est similaire à celui développé en 1948 par Sips [30]. Il est généralement applicable pour une large gamme de concentrations initiales en adsorbats et pour des surfaces hétérogènes d'adsorbants. L'équation de Koble–Corrigan (K-C) est de la forme suivante :

$$q_e = \frac{A_K C_e}{1 + B_K C_e^K} \quad 0 < K < 1 \quad (\text{II-28})$$

A_k , B_k et k sont les paramètres de l'équation de Koble–Corrigan. La forme linéaire de l'équation (II-28) s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{A_K C_e^K} + \frac{B_K}{A_K} \quad (\text{II-29})$$

5.1.7. Modèle de Sips

Le modèle de Sips pour de faibles concentrations est réduit au modèle de Freundlich. A de fortes concentrations, le modèle de Sips prédit la capacité d'adsorption en monocouche, qui est une spécificité de l'isotherme de Langmuir. Aussi, pour $m_s = 1$, l'équation de Sips est réduite au modèle de Freundlich. Le modèle de Sips est exprimé par l'équation suivante [30] :

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{m_s}}{1 + k_S C_e^{m_s}} \quad (\text{II-30})$$

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1})

m_s : paramètre de l'équation de Sips

K_S : constante d'équilibre d'adsorption ($(\text{l.mg}^{-1})^m$).

5.2. Résultats et discussions

5.2.1. Méthode linéaire

1. Modèle de Langmuir

A. Forme 1 de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP par la forme 1 de Langmuir en l'absence et en présence des ultrasons par la régression linéaire est illustré par les figures (II.40 et II.41) et les paramètres obtenus sont regroupés dans les Tableaux (II-19 et II-20).

D'après ces résultats on remarque que :

Les coefficients de corrélation obtenus par l'équation de Langmuir (forme 1) sont satisfaisants ($R^2 \geq 0,948$) pour la FB et ($0,852 \leq R^2 \leq 0,937$), pour l'AB25 et les résultats des capacités de sorption maximales sont en accord avec les capacités de sorption expérimentales ce qui confirme que les isothermes de sorption de la FB et l'AB 25 sont bien décrits par la forme 1 de modèle de Langmuir par les deux méthodes.

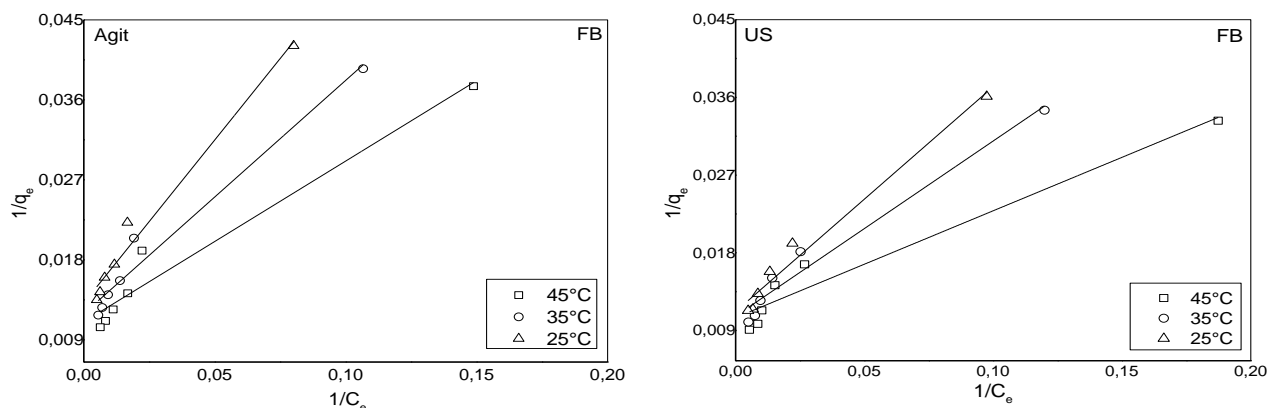


Figure II.40 : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en absence et présence des ultrasons par la forme 1 de l'équation de Langmuir.

Tableau II-19 : Coefficients de corrélation et paramètres de l'équation de Langmuir (forme 1) pour la sorption de la FB

FB	T (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	0,0054	80,71	0,980	0,047
	35	0,0051	85,98	0,970	0,044
	45	0,0037	98,20	0,956	0,039
Ultrason	25	0,0245	105,37	0,980	0,034
	35	0,0249	118,06	0,970	0,040
	45	0,0282	127,22	0,948	0,051

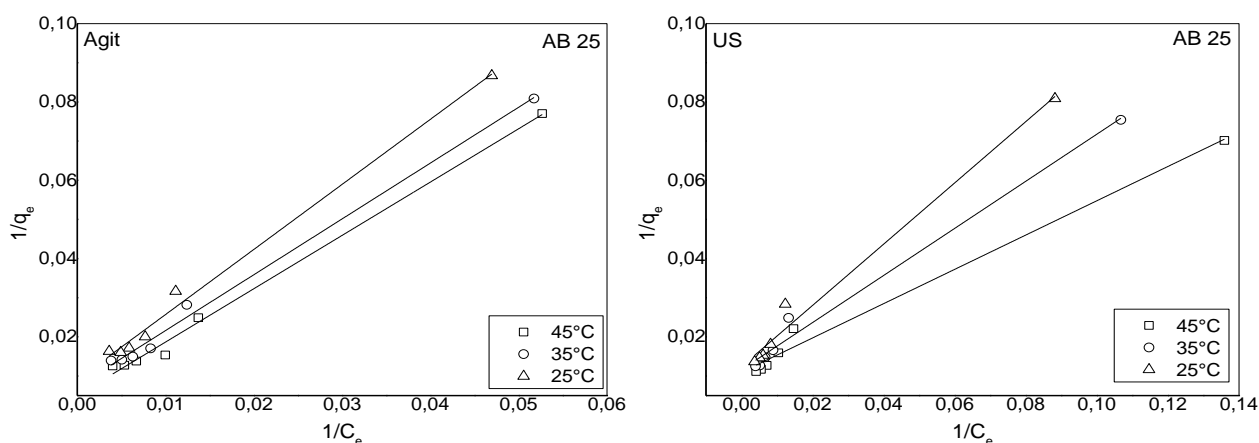


Figure II.41 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB25 en absence et présence des ultrasons par de l'équation de Langmuir (forme 1)

Tableau II-20 : Coefficients de corrélation et paramètres de l'équation de Langmuir (forme 1) pour la sorption de l'AB25

AB 25	T (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	0,0358	76,10	0,857	0,444
	35	0,0454	83,75	0,868	0,259
	45	0,0608	90,82	0,850	0,231
Ultrason	25	0,0430	89,28	0,910	0,298
	35	0,0525	93,80	0,927	0,188
	45	0,0847	95,33	0,937	0,128

B. Forme 2 du modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption de la FB et l'AB25 par les ECP par la forme 2 de Langmuir en l'absence et en présence des ultrasons par la régression linéaire est présentée par les figures (II.42 et II.43). Les paramètres obtenus sont regroupés dans les tableaux (II-21 et II-22).

Tableau II-21 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme 2) pour l'enlèvement de la FB par la régression linéaire.

FB	T (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	0,0057	107,87	0,994	1,202E-5
	35	0,0057	128,37	0,992	1,626E-5
	45	0,0061	142,24	0,988	2,149E-5
Ultrason	25	0,0158	110,01	0,986	9,830E-6
	35	0,0193	136,05	0,984	1,314E-5
	45	0,0250	198,02	0,988	1,946E-5

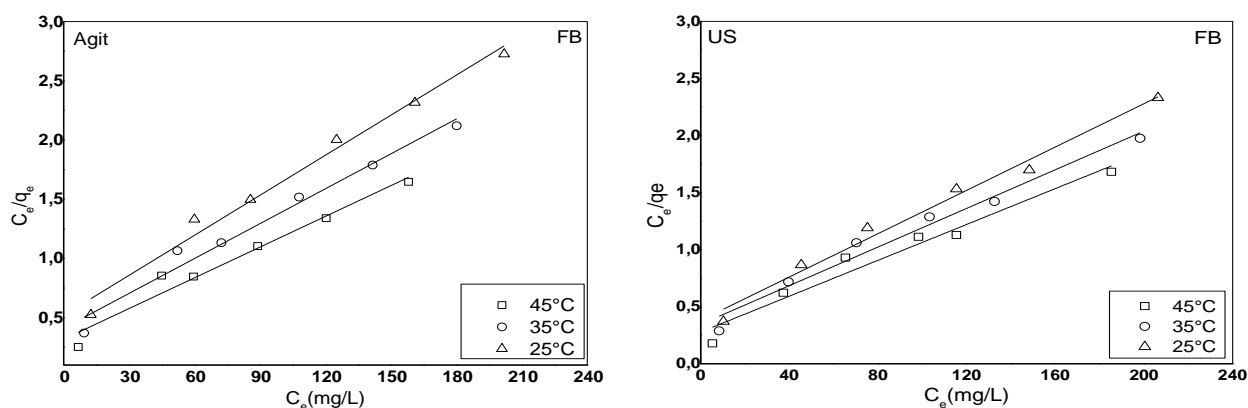


Figure II.42 : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en l'absence et en présence des ultrasons par l'équation de Langmuir (forme 2).

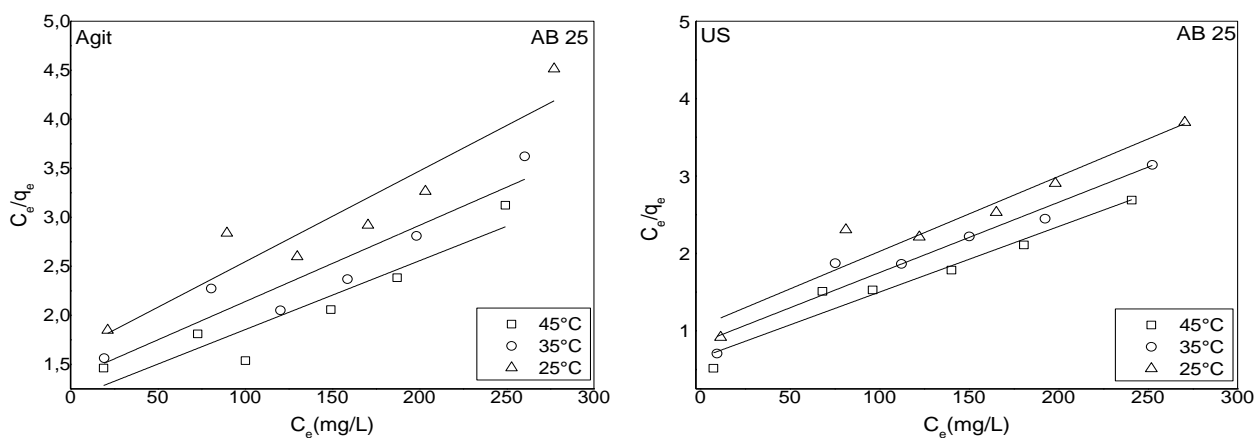


Figure II.43 : Modélisation des isothermes de sorption d'AB25 en l'absence et en présence des ultrasons par l'équation de Langmuir-2.

Tableau II-22 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme 2) pour l'enlèvement de l'AB25 en mode linéaire.

AB 25	T (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	0,0216	88,73	0,992	2,572E-5
	35	0,0239	101,83	0,992	1,790E-5
	45	0,0272	115,61	0,992	1,661E-5
Ultrason	25	0,0091	103,19	0,982	4,992E-5
	35	0,0107	110,01	0,984	3,497E-5
	45	0,0129	118,06	0,986	2,996E-5

Les coefficients de corrélation, rassemblés dans les tableaux, sont très bons ($R^2 \geq 0,982$) aussi la somme des carrés des écarts (SSE) sont très faibles pour la méthode d'agitation et en présence des ultrasons dans les deux colorants, ce qui confirme que les isothermes de sorption sont acceptablement décrites, d'où les résultats des capacités de sorption maximales sont proches à ceux des capacités de sorption expérimentales, donc, la forme 2 de Langmuir est favorable pour décrire les résultats expérimentaux de la sorption de la FB et l'AB 25 par les ECP.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir sont données par le nombre adimensionnel de Hall [1-3, 23] (R_L), appelé aussi facteur de séparation ou facteur d'équilibre.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{II-31})$$

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

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

Si :

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

Les résultats de l'évolution du paramètre de Hall, calculé à partir de la forme 2 pour les deux colorants, en fonction de la concentration initiale sont présentés par les figures (II.44 et II.45).

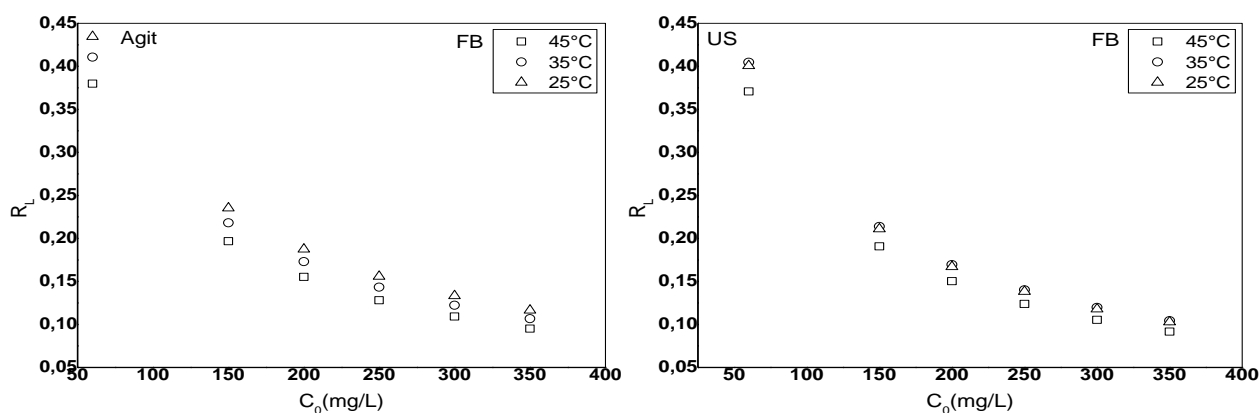


Figure II.44 : Evolution du paramètre de Hall pour la FB en fonction de la concentration initiale.

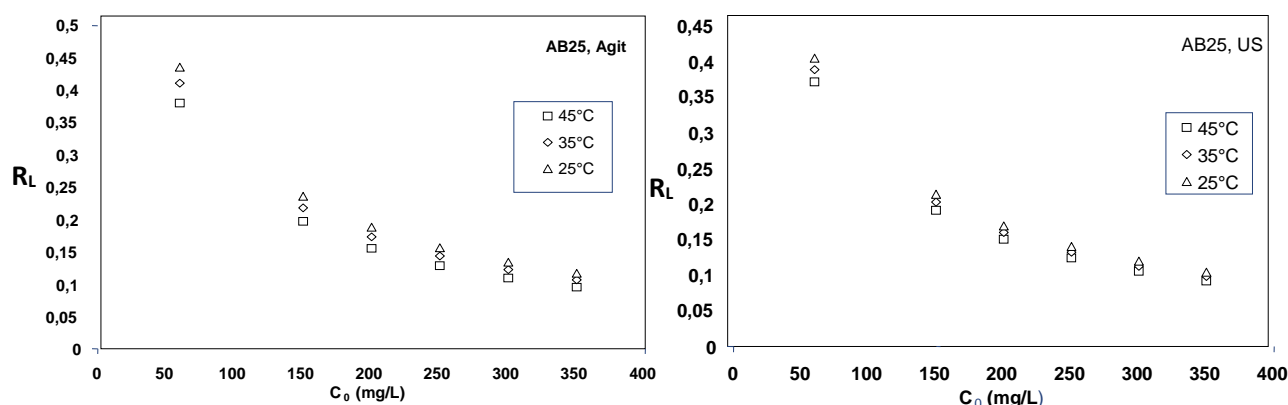


Figure II.45 : Evolution du paramètre de Hall pour l'AB25 en fonction de la concentration initiale.

Ces résultats montrent que les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1, traduisant une sorption favorable de la FB et de l'AB 25 par les ECP en présence et en absence des ultrasons. On remarque également que :

- L'augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution de la valeur de R_L , ce qui indique que l'augmentation de la concentration initiale favorise le processus de sorption de la FB et de l'AB 25 par les ECP.
- L'élévation de la température provoque un décroissement de la valeur de R_L , ce qui signifie que l'augmentation de la température est favorable à la sorption de deux colorants par ce biosorbant proposé pour cette étude.

C. Forme 3 de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP par la forme 3 de Langmuir est présentée par les figures (II.46 et II.47) et les paramètres obtenus sont regroupés dans les tableaux (II.23 et II.24).

D'après ces résultats on observe que:

Les coefficients de corrélation sont mauvais ($R^2 \leq 0,678$) pour les deux colorants par les deux méthodes (agitation et ultrason), et les valeurs de SSE qui sont très élevées. Ce qui confirme que les résultats expérimentaux des isothermes de sorption ne peuvent pas être décrits par la forme 3 de Langmuir.

Tableau II-23 : Coefficients de corrélation et paramètres obtenus par la forme 3 de l'équation de Langmuir pour la sorption de la FB.

FB	T (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	0,0328	78,76	0,863	185,835
	35	0,0412	87,29	0,808	372,069
	45	0,0546	95,43	0,741	692,766
Ultrason	25	0,0385	93,27	0,844	335,433
	35	0,0462	98,86	0,781	607,616
	45	0,0747	100,73	0,678	1135,050

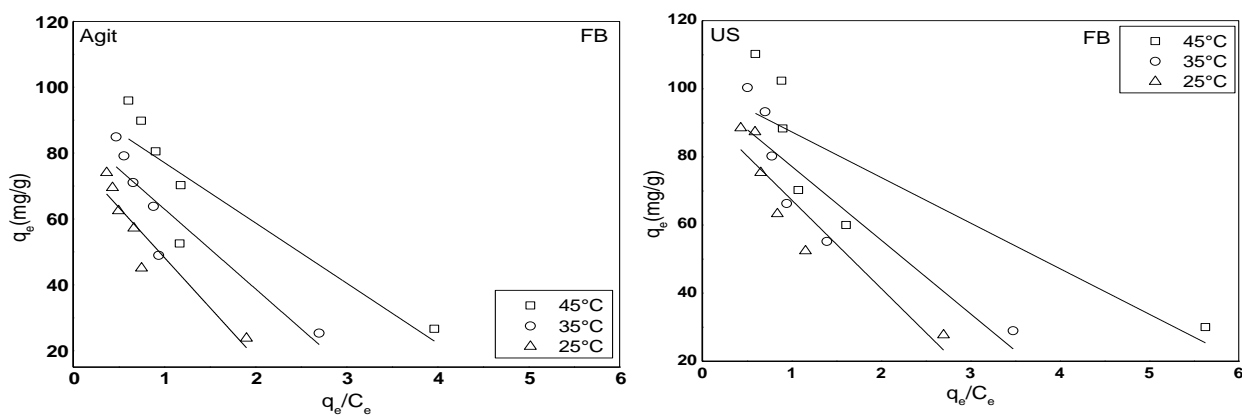
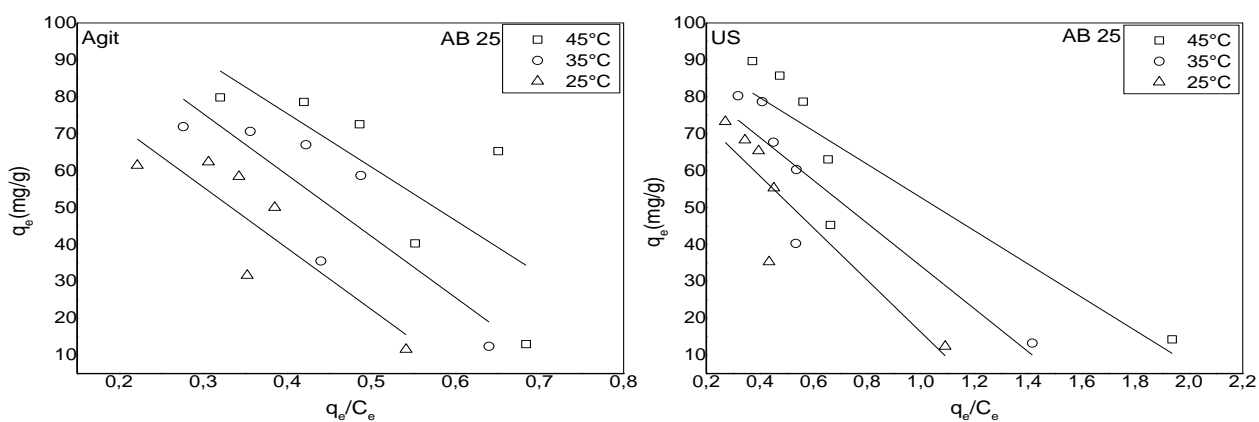
**Figure II.46** : Modélisation des isothermes de sorption de FB par la forme 3 de l'équation de Langmuir.**Figure II.47** : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB25 par la forme 3 de l'équation de Langmuir.

Tableau II-24 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 3 de l'équation de Langmuir pour la sorption de l'AB25.

AB 25	T (°C)	K_L (L/mg)	q_e (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	0,0060	105,25	0,677	532,357
	35	0,0060	125,23	0,672	744,867
	45	0,0069	133,32	0,467	1489,729
Ultrason	25	0,0141	86,72	0,749	550,513
	35	0,0172	92,15	0,774	597,802
	45	0,0221	97,78	0,772	754,025

D. Forme 4 de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP en appliquant la forme 4 du Langmuir est présentée par les figures (II.48 et II.49) et les paramètres obtenus sont regroupés dans les tableaux (II-25 et II-26).

Les coefficients de corrélation (R^2), rassemblés dans ces tableaux sont mauvais en présence et en absence des US pour les trois températures. Il semble que la forme 4 du modèle de Langmuir ne décrit pas les résultats expérimentaux des isothermes de sorption pour les deux colorants (agitation et irradiation).

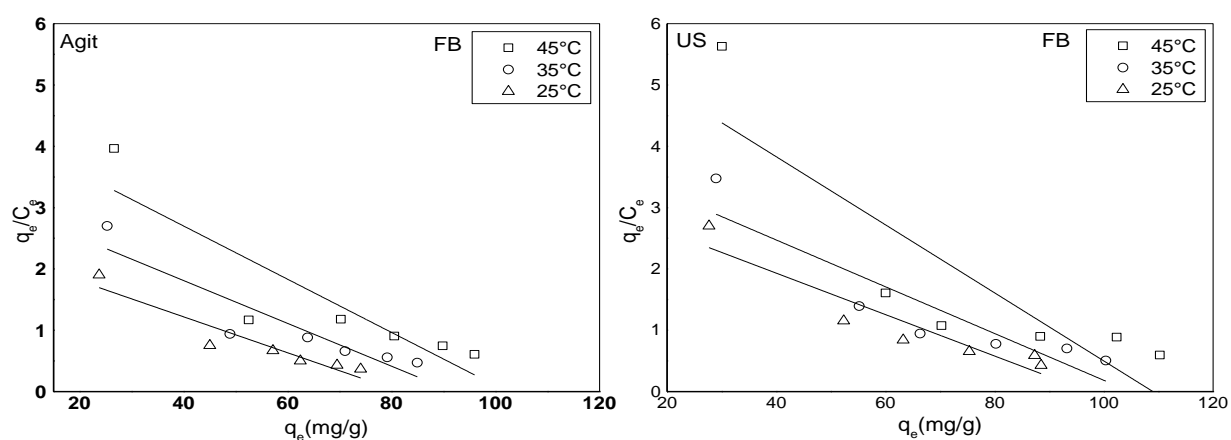


Figure II.48 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 4 de l'équation de Langmuir.

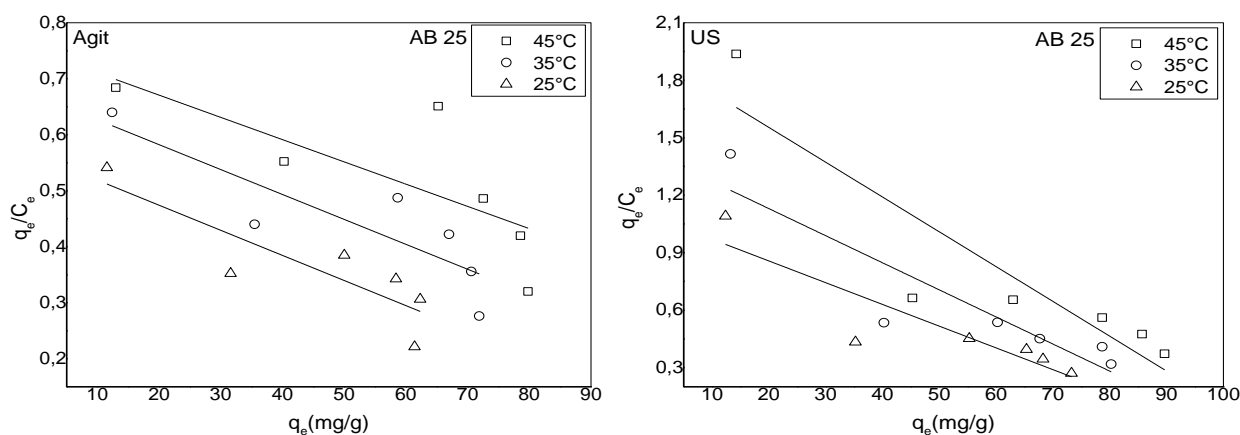


Figure II.49 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB25 par la forme 4 de l'équation de Langmuir.

Tableau II-25 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 4 de l'équation du Langmuir pour la sorption de la FB.

FB	T (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	0,0293	81,61	0,863	0,179
	35	0,0349	91,83	0,808	0,536
	45	0,0434	102,21	0,741	1,644
Ultrason	25	0,0337	97,15	0,786	0,437
	35	0,0381	104,82	0,857	1,071
	45	0,0555	108,99	0,826	4,707

Tableau II-26 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 4 de l'équation du Langmuir pour la sorption de l'AB25.

AB 25	T (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	0,0044	125,82	0,677	0,014
	35	0,0044	150,83	0,872	0,019
	45	0,0039	188,95	0,866	0,040
Ultrason	25	0,0113	95,47	0,749	0,088
	35	0,0141	99,90	0,774	0,145
	45	0,0181	105,55	0,772	0,303

E. Forme 5 du Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP à la forme 5 de Langmuir est présentée par les figures (II.50 et II.51) et les paramètres obtenus sont regroupés dans les tableaux (II-27 et II-28).

Les coefficients de corrélation, rassemblés dans les tableaux, sont satisfaisants ($R^2 \geq 0,948$) pour la FB et bons ($R^2 \geq 0,958$) pour l'AB25 et les valeurs de SSE sont faibles pour les deux méthodes, en revanche les capacités de sorption maximales (q_m) ne sont pas en accord avec les capacités de sorption expérimentales (endothermique). Alors, la forme 5 du modèle de Langmuir ne décrit pas adéquatement les résultats expérimentaux des isothermes de sorption des deux colorants par les ECP.

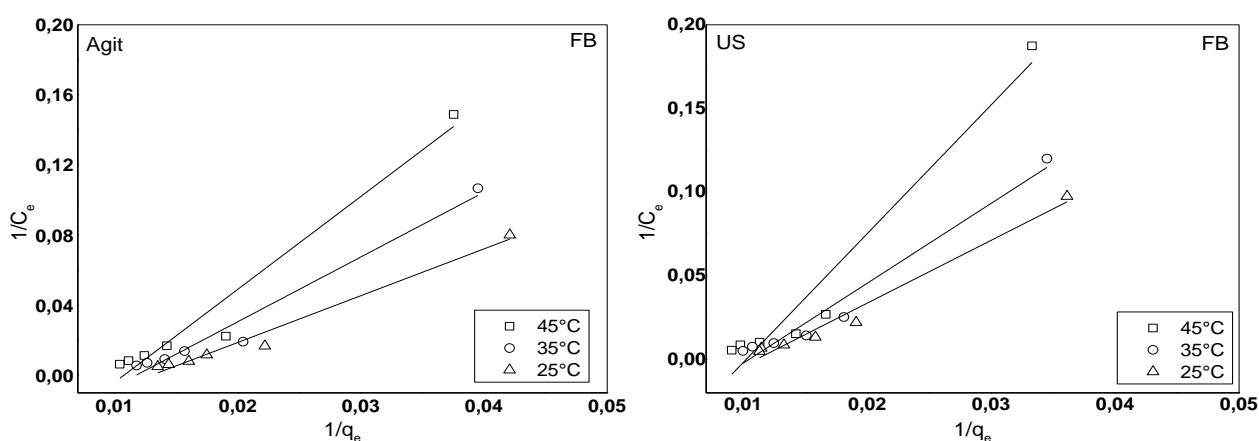


Figure II.50 : Modélisation des isothermes de sorption de la FB par la forme 5 de l'équation du Langmuir.

Tableau II-27 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 5 de l'équation du Langmuir pour la sorption de la FB.

FB	T (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	0,0346	315,36	0,974	0,008
	35	0,0433	85,25	0,962	0,022
	45	0,0569	93,11	0,948	0,006
Ultrason	25	0,0414	97,53	0,972	0,004
	35	0,0499	95,55	0,960	0,03
	45	0,0787	90,76	0,940	0,001

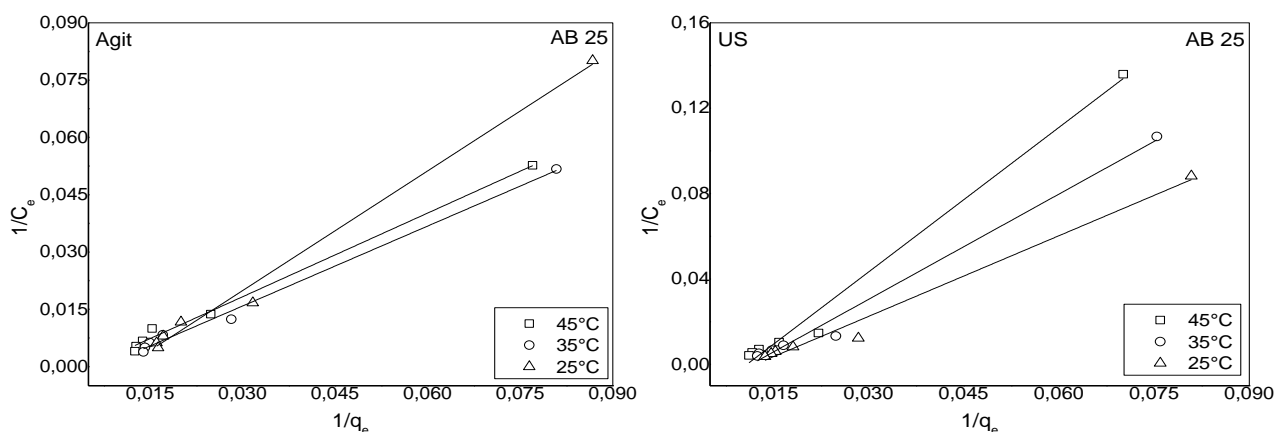


Figure II.51 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB25 par la forme 5 de l'équation du Langmuir.

Tableau II-28 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 5 de l'équation de Langmuir pour la sorption de l'AB25.

AB 25	T (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	SSE
Agitation	25	0,0036	202,29	0,968	0,033
	35	0,0050	138,14	0,952	0,009
	45	0,0114	91,39	0,972	0,008
Ultrason	25	0,0153	82,32	0,980	0,008
	35	0,0188	87,27	0,964	0,009
	45	0,0244	92,43	0,964	0,015

La comparaison des résultats obtenus de la modélisation des équilibres isothermes de sorption par les différentes formes de l'équation de Langmuir montre que la forme 2 est la plus convenable pour la sorption des deux colorants par les ECP en absence et en présence des US.

2. Modèle du Freundlich

La modélisation de Freundlich a été appliquée aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption de la FB et de l'AB25 en l'absence et en présence des ultrasons par la régression linéaire. Les résultats obtenus sont présentés par les figures (II.52 et II.53). Les paramètres du Freundlich et les coefficients de corrélation sont consignés dans les tableaux (II-29 et II-30).

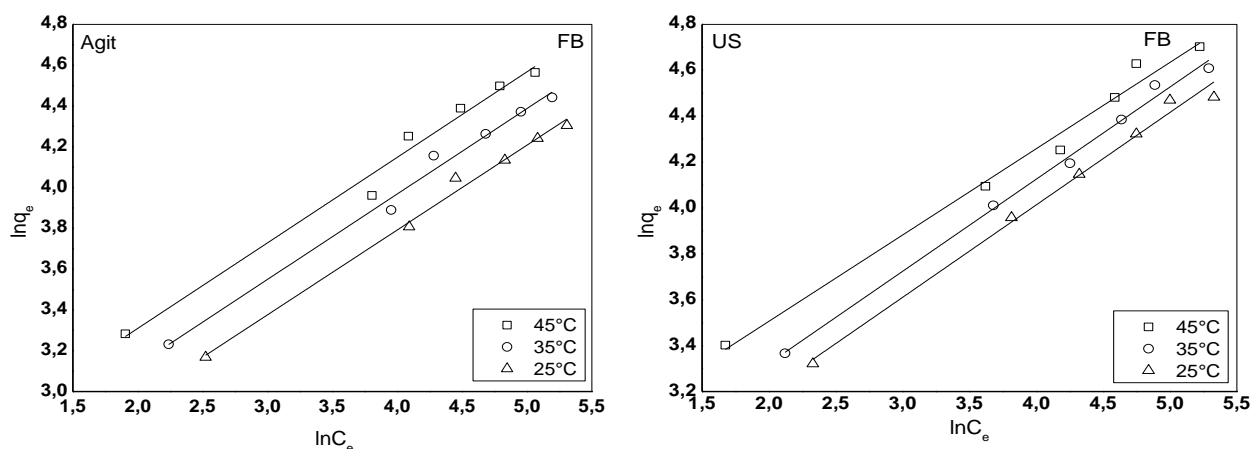


Figure II.52 : Modélisation des isothermes de sorption de FB en l'absence et en présence des ultrasons par l'équation de Freundlich.

Tableau II-29 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'enlèvement de la FB avec et sans l'assistance des ultrasons.

FB	T (°C)	k_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	n	R ²	SSE
Agitation	25	8,3987	2,41	0,990	0,006
	35	9,9066	2,38	0,988	0,009
	45	11,8343	2,40	0,978	0,018
Ultrason	25	11,0411	2,48	0,988	0,008
	35	12,4202	2,49	0,994	0,005
	45	15,7048	2,66	0,984	0,014

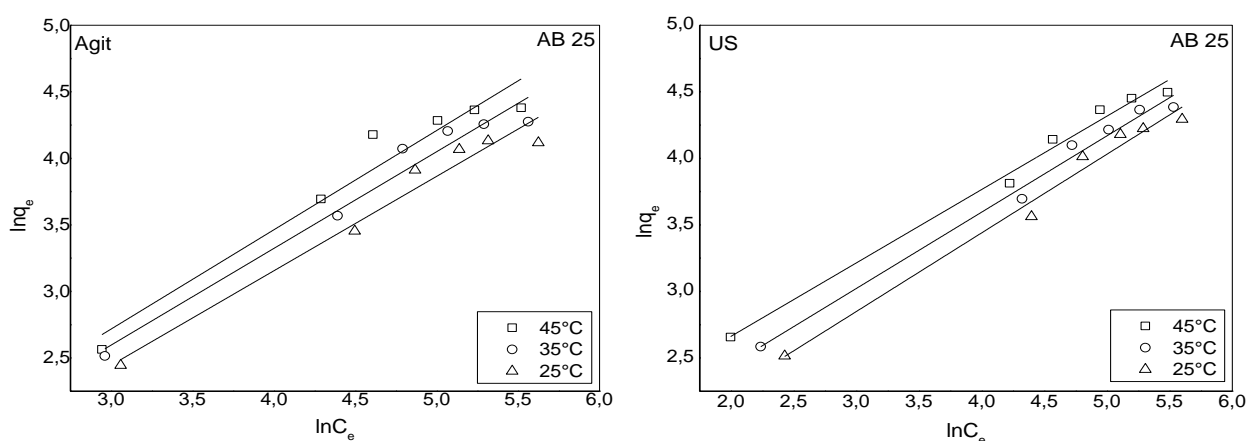


Figure II.53 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB25 en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de Freundlich.

Tableau II-30 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'enlèvement de l'AB25 avec et sans l'assistance des ultrasons.

AB 25	T (°C)	k_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	n	R^2	SSE
Agitation	25	2,0386	3,15	0,956	0,073
	35	2,0745	2,39	0,956	0,079
	45	2,1156	2,08	0,933	0,133
Ultrason	25	2,9305	1,69	0,978	0,037
	35	3,6889	1,74	0,986	0,026
	45	4,7674	1,81	0,986	0,024

Les résultats enregistrés dans les tableaux (II-29 et II-30) montrent que :

Les coefficients de corrélation obtenus sont bons ($R^2 \geq 0,978$) pour les deux méthodes avec $n > 2$ pour la sorption de la FB par les ECP, et ils sont satisfaisants ($R^2 \geq 0,933$) pour la sorption de l'AB25 par les ECP avec $n > 1$. Notant que les valeurs de SSE sont faibles pour les deux colorants en appliquant les deux méthodes. Ce qui montre que l'ECP est un sorbant favorable pour l'enlèvement de deux colorants proposés, basique et anionique. Cela signifie que le modèle de Freundlich est aussi acceptable pour décrire les résultats de sorption des deux colorants mais la forme 2 est mieux pour décrire les résultats expérimentaux de sorption pour la FB et l'AB25.

3. Modèle de Temkin

La modélisation de Temkin a été appliquée aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption en l'absence et en présence des ultrasons par la régression linéaire pour les deux colorants. Les résultats obtenus sont présentés par les figures (II.54 et II.55). Les paramètres de Temkin et les coefficients de corrélation sont consignés dans les tableaux (II-31 et II-32).

D'après les résultats rassemblés dans les tableaux, nous observons que les coefficients de corrélation obtenus par l'équation de Temkin sont faibles pour les deux colorants en comparant à ceux de Langmuir et Freundlich et les valeurs de SSE sont aussi faibles comme les deux premiers modèles. Alors aussi le modèle de Temkin peut décrire les résultats expérimentaux pour les deux colorants en présence et en absence des US.

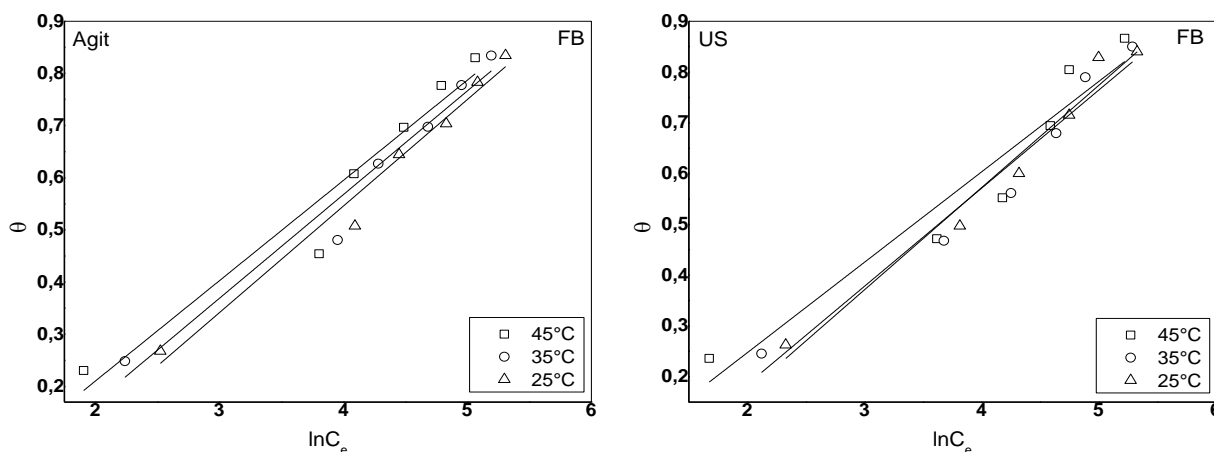


Figure II.54 : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de Temkin.

Tableau II-31 : Paramètres du modèle de Temkin pour l'enlèvement de la FB avec et sans l'assistance des ultrasons.

FB	T (°C)	b_t (J/mol)	K_t (L/mg)	R^2	SSE
Agitation	25	12,126	0,2648	0,972	0,004
	35	12,881	0,3186	0,954	0,008
	45	13,752	0,4044	0,929	0,014
Ultrason	25	12,312	0,3148	0,966	0,006
	35	13,262	0,3528	0,950	0,009
	45	14,858	0,5437	0,908	0,020

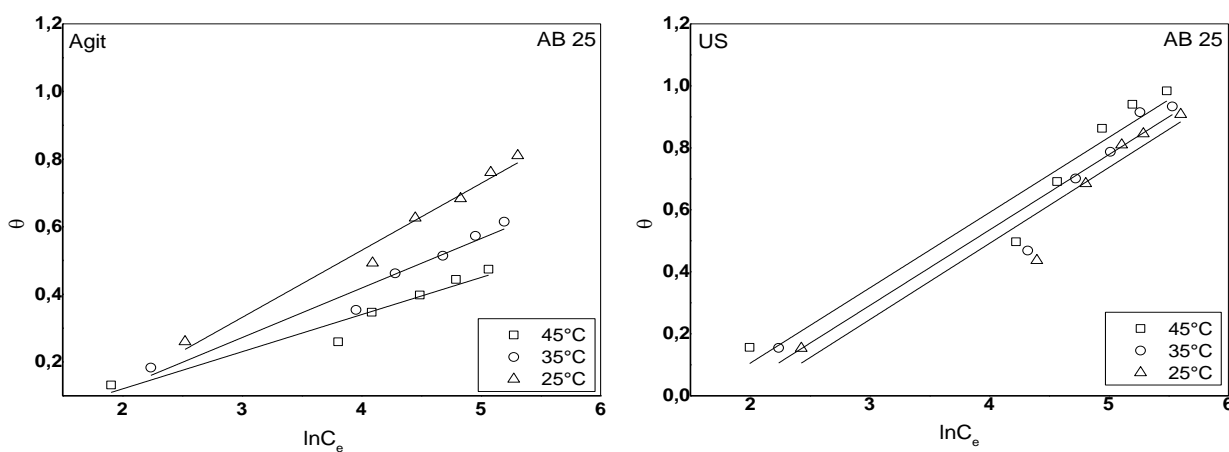


Figure II.55 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB25 en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de Temkin.

Tableau II-32 : Paramètres du modèle de Temkin pour l'enlèvement de l'AB25 avec et sans l'assistance des ultrasons.

AB 25	T (°C)	b_t (j/mol)	K_t (L/mg)	R^2	SSE
Agitation	25	12,489	0,2648	0,976	0,004
	35	17,478	0,3186	0,954	0,004
	45	13,752	0,5961	0,929	0,004
Ultrason	25	12,312	0,0874	0,912	0,029
	35	10,523	0,1648	0,917	0,029
	45	10,890	0,2088	0,917	0,032

4. Modèle de Dubinin-Radushkevich

La modélisation de Dubinin-Radushkevich a été appliquée aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption en l'absence et en présence d'ultrasons de régression linéaire. Les résultats obtenus sont présentés par les figures (II.56 et II.57). Les paramètres de D-R et les coefficients de corrélation sont consignés dans les tableaux (II-33 et II-34).

D'après les résultats rassemblés dans les tableaux, nous observons que les coefficients de corrélation obtenus par l'équation de D-R sont mauvais ($R^2 \leq 0,732$) ce qui confirme que les isothermes de sorption de deux colorants ne sont pas acceptablement à décrire par l'équation de D-R pour les deux méthodes.

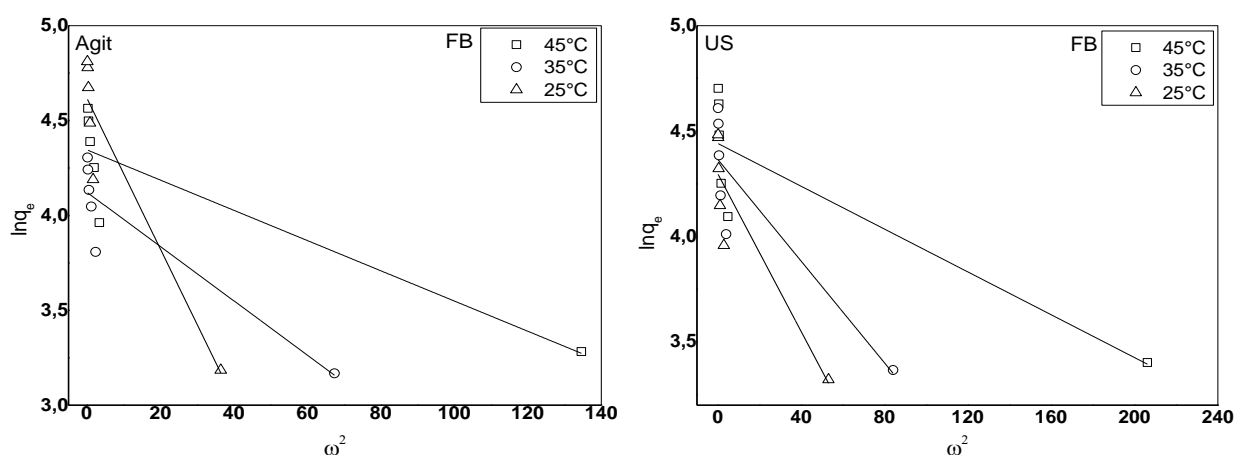
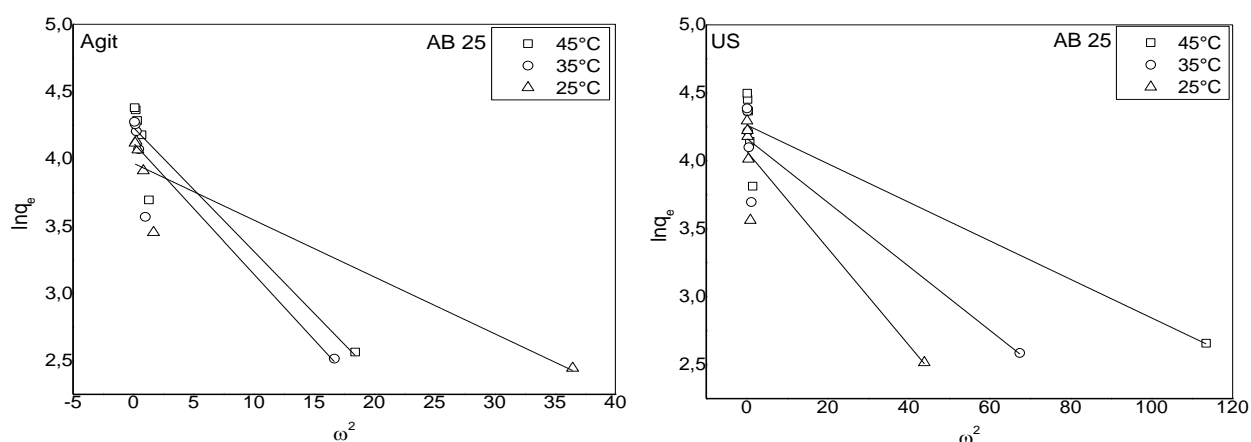
**Figure II.56** : Modélisation des isothermes de sorption de FB en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de D-R.

Tableau II-33 : Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de D-R pour l'enlèvement de la FB avec et sans l'assistance des ultrasons.

FB	T (°C)	$q_s(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_{D-R}(\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2})$	E_{D-R}	R^2	SSE
Agitation	25	101,25	0,0397	3,5475	0,857	0,214
	35	61,69	0,0143	5,9110	0,811	0,132
	45	77,14	0,0079	7,9205	0,770	0,209
Ultrason	25	73,52	0,0186	5,1722	0,781	0,166
	35	78,71	0,0120	6,4389	0,749	0,208
	45	84,90	0,0050	9,9209	0,732	0,243

**Figure II.57** : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB25 en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de D-R.**Tableau II-34** : Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de D-R pour l'enlèvement de l'AB 25 avec et sans l'assistance des ultrasons.

AB 25	T (°C)	$q_s(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_D(\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2})$	E_D	R^2	SSE
Agitation	25	52,86	0,0422	3,4397	0,846	0,265
	35	61,46	0,0974	2,2652	0,857	0,268
	45	68,94	0,0920	2,3308	0,883	0,229
Ultrason	25	58,48	0,0356	3,7466	0,828	0,317
	35	64,30	0,0235	4,6116	0,844	0,293
	45	71,00	0,0141	5,936	0,844	0,299

En comparant les résultats des coefficients de corrélation et SSE, le modèle le plus convenable pour décrire les résultats expérimentaux des isothermes de sorption pour la FB et pour l'AB25 par les ECP c'est le modèle de Langmuir (forme 2), puis le modèle de Freundlich, et après le modèle du Temkin.

Bien que la régression linéaire soit une méthode largement utilisée pour déterminer les paramètres des isothermes, Cependant au cours des dernières années, plusieurs chercheurs suggèrent la méthode non linéaire comme la meilleure pour déterminer les isothermes d'adsorption, en raison de sa minimisation d'erreur entre les résultats expérimentaux et calculés [31 ,32]. En fait, la linéarisation des équations des isothermes non-linéaires change leurs formes primitives, ce qui peut changer la structure de distribution d'erreur et par conséquent produire des résultats différents [33].

Pour cette raison et pour trouver le modèle le plus adéquat pour décrire la sorption de la FB et l'AB25 par les ECP, nous avons appliqué la méthode de régression non-linéaire sur les modèles suivants : Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Redlich–Peterson, Koble–Corrigan et Sips.

5.2.2. Modélisation non linéaire

1. Modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP par la forme 2 de Langmuir en l'absence et en présence d'ultrasons de régression non linéaire est présentée par les figure (II.58 et II.59) et les paramètres obtenus sont regroupés dans les tableaux (II-35 - II-36).

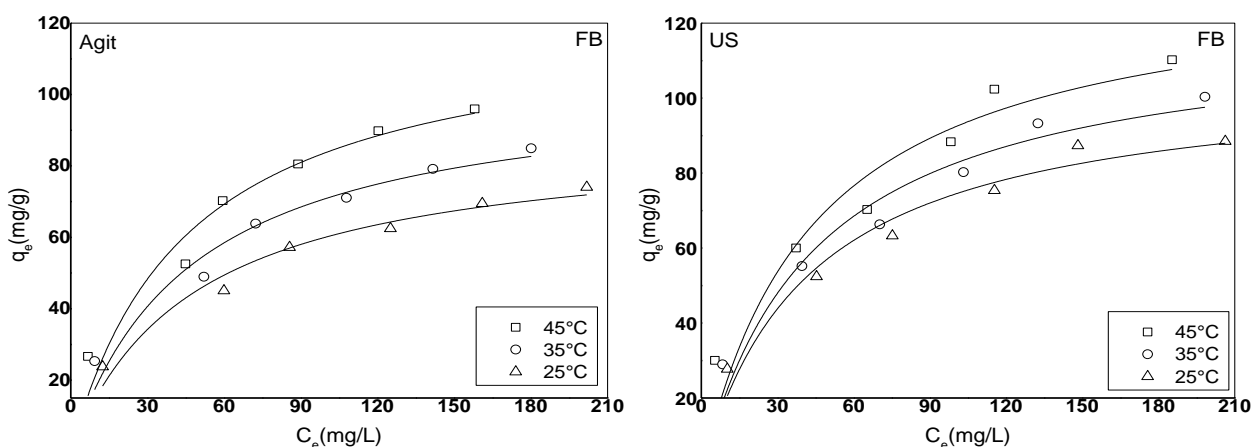


Figure II.58 : Modélisation des isothermes de sorption en absence et présence d'ultrason par la forme 2 de l'équation de Langmuir de régression non linéaire pour la FB.

Tableau II-35 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de Langmuir obtenues pour la régression non-linéaire (FB).

FB	T (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	r^2	χ^2	MPE (%)
Agitation	25	0,0207	89,02	0,956	14,317	8,80
	35	0,0213	104,22	0,944	26,803	6,43
	45	0,0217	122,31	0,927	47,377	4,84
Ultrason	25	0,0234	106,16	0,950	26,241	9,76
	35	0,0223	119,59	0,933	45,717	7,39
	45	0,0224	133,56	0,889	96,880	5,07

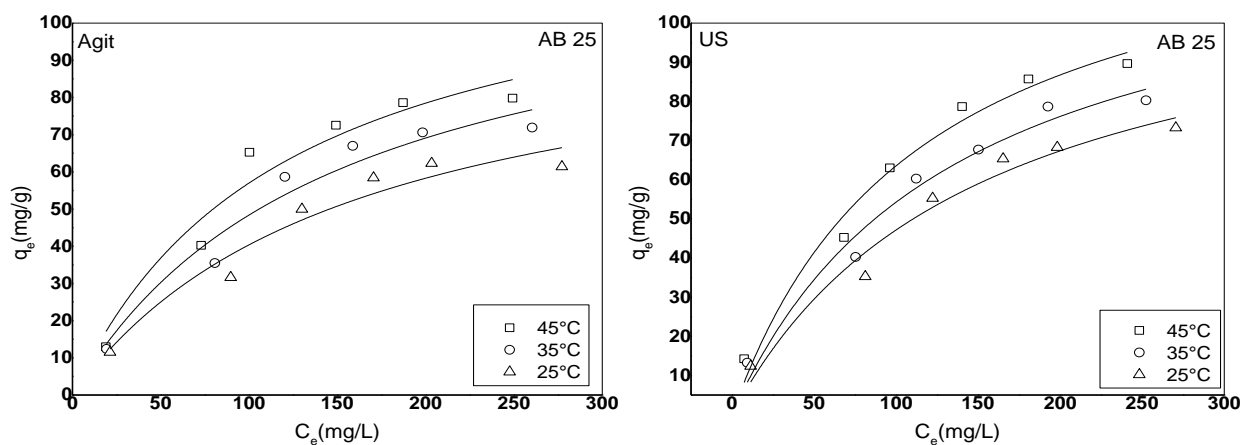


Figure II.59 : Modélisation des isothermes de sorption d'AB25 en absence et présence d'ultrason par la forme 2 de l'équation de Langmuir de régression non linéaire.

Tableau II-36 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de Langmuir obtenues pour la régression non linéaire pour l'AB25

AB 25	T (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	r^2	χ^2	MPE (%)
Agitation	25	0,0062	104,72	0,937	25,993	6,54
	35	0,0066	120,76	0,946	30,289	6,05
	45	0,0082	125,96	0,938	43,033	5,08
Ultrason	25	0,0066	117,82	0,962	20,160	7,42
	35	0,0073	127,67	0,968	20,402	7,37
	45	0,0086	136,68	0,970	23,597	6,86

Les résultats obtenus montrent bien que les coefficients de corrélation sont satisfaisants dans les deux cas ($r^2 \geq 0,937$), mais les valeurs des erreurs de $\chi^2 > 1$ et MPE sont faibles. Le mode de régression linéaire représente mieux les résultats expérimentaux que le mode de régression non linéaire.

2. Modèle de Freundlich

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption de la FB et l'AB25 par les ECP par l'équation de Freundlich en l'absence et en présence d'ultrasons de régression non linéaire est présentée par les figures (II.60 – II.61) et les paramètres obtenus sont regroupés dans les tableaux (II.37- II.38).

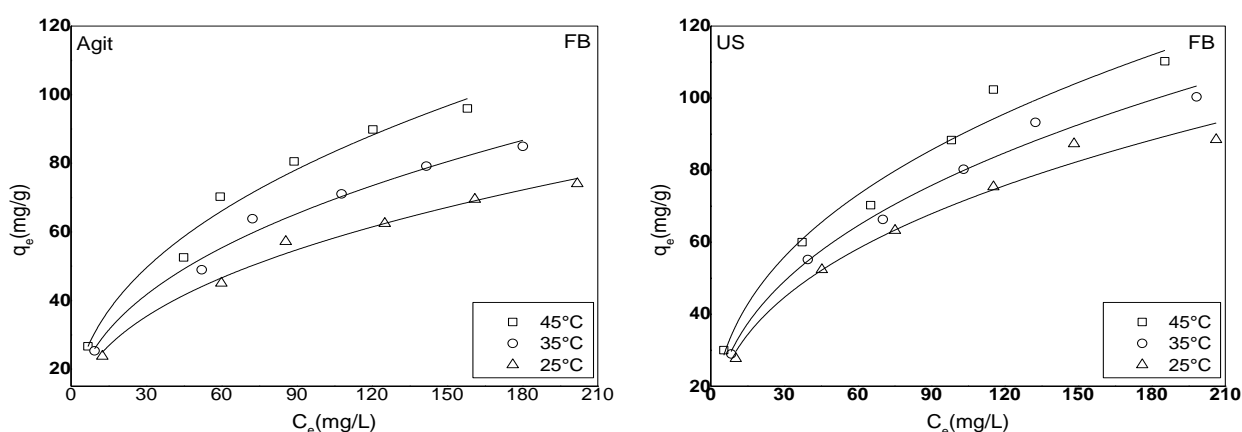


Figure II.60 : Modélisation des isothermes de sorption de FB en absence et présence d'ultrason par l'équation de Freundlich de régression non linéaire.

Tableau II-37 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de Freundlich obtenues pour la régression non-linéaire (FB)

FB	T (°C)	k_F ($\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$)	n	r^2	χ^2	MPE (%)
Agitation	25	9,1051	2,51	0,986	4,605	15,53
	35	10,3875	2,44	0,982	8,080	11,72
	45	12,0390	2,40	0,972	18,538	7,74
Ultrason	25	12,2168	2,62	0,974	13,302	9,14
	35	12,8603	2,54	0,984	10,165	10,45
	45	14,9499	2,58	0,970	26,526	6,47

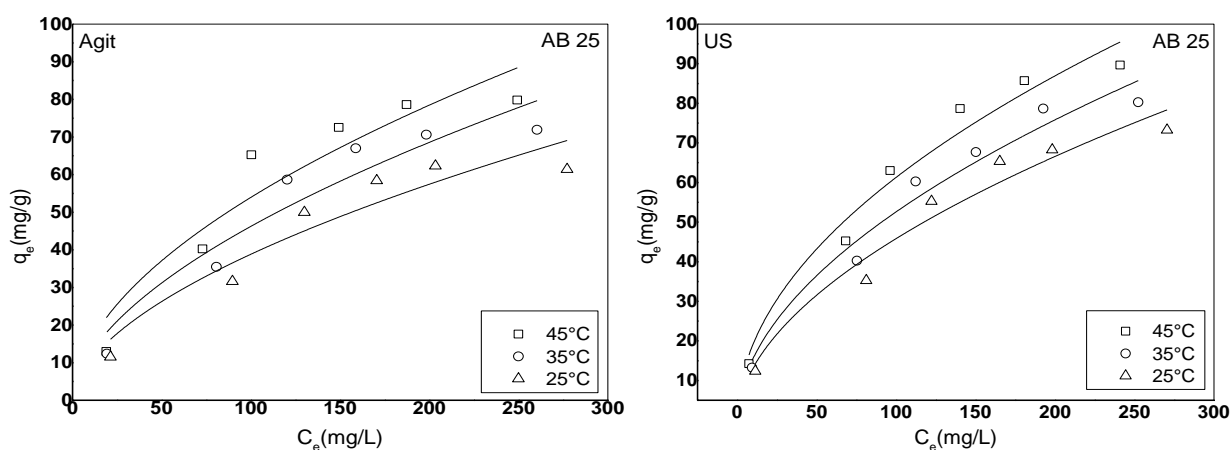


Figure II.61 : Modélisation des isothermes de sorption d'AB 25 en absence et présence d'ultrason par l'équation de Freundlich de régression non linéaire.

Tableau II-38 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de Freundlich obtenues pour la régression non-linéaire pour l'AB 25

AB 25	T (°C)	k_F ($\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$)	n	r^2	χ^2	MPE (%)
Agitation	25	2,8844	1,77	0,889	45,849	4,92
	35	3,3796	1,76	0,898	57,295	4,40
	45	4,4838	1,85	0,876	86,682	3,58
Ultrason	25	3,8375	1,85	0,958	27,799	6,32
	35	4,6278	1,89	0,960	25,597	6,59
	45	6,0169	1,98	0,964	30,048	6,08

Les résultats obtenus montrent que les coefficients de corrélation sont bons pour la FB ($r^2 \geq 0,974$) en présence et en absence des US ainsi que pour l'AB25 ($r^2 \geq 0,876$) en présence d'US, mais les valeurs des erreurs de $\chi^2 > 1$ et MPE sont grands pour les deux colorants. Alors, le mode de régression linéaire représente mieux les résultats expérimentaux que le mode de régression non linéaire.

3. Modèle de Temkin

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP par l'équation du Temkin en l'absence et en présence des ultrasons avec la régression non linéaire est présentée par les figures (II.62 et II.63) et les paramètres obtenus sont regroupés dans les tableaux (II.39 et II.40).

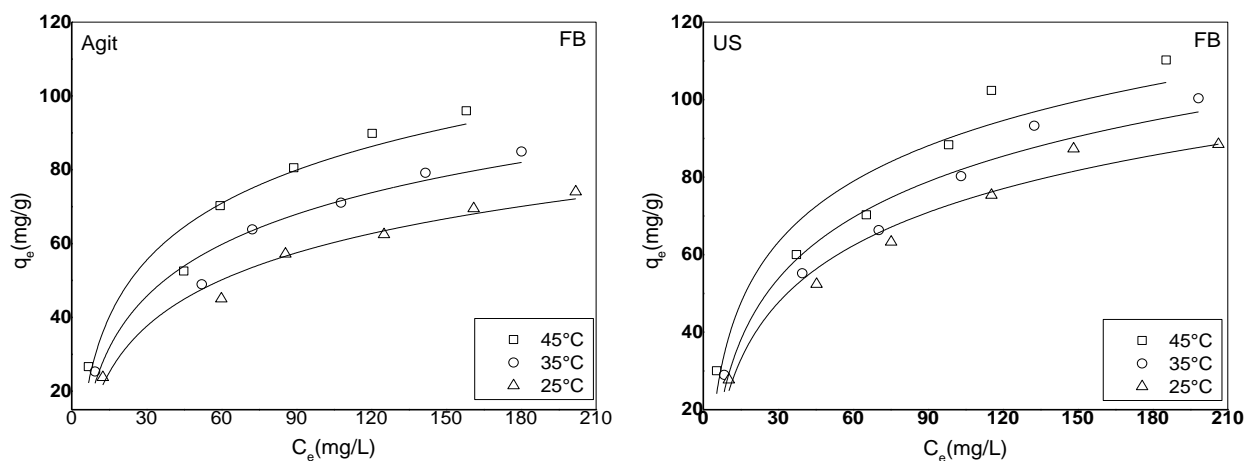


Figure II.62 : Modélisation des isothermes de sorption de FB en absence et présence d’ultrason par l’équation de Temkin de régression non linéaire.

Tableau II-38 : Valeurs des paramètres et des fonctions d’erreurs des isothermes du modèle du Temkin obtenues pour la régression non-linéaire pour la FB

FB	T (°C)	b _t (j/mol)	K _t (L/mg)	r ²	χ ²	MPE (%)
Agitation	25	137,580	0,2648	0,972	9,337	10,91
	35	123,212	0,3186	0,954	21,673	7,16
	45	112,219	0,4044	0,929	46,853	4,87
Ultrason	25	117,626	0,3148	0,966	18,416	35,76
	35	109,408	0,3528	0,950	34,233	48,75
	45	110,172	0,5437	0,906	81,025	75,01

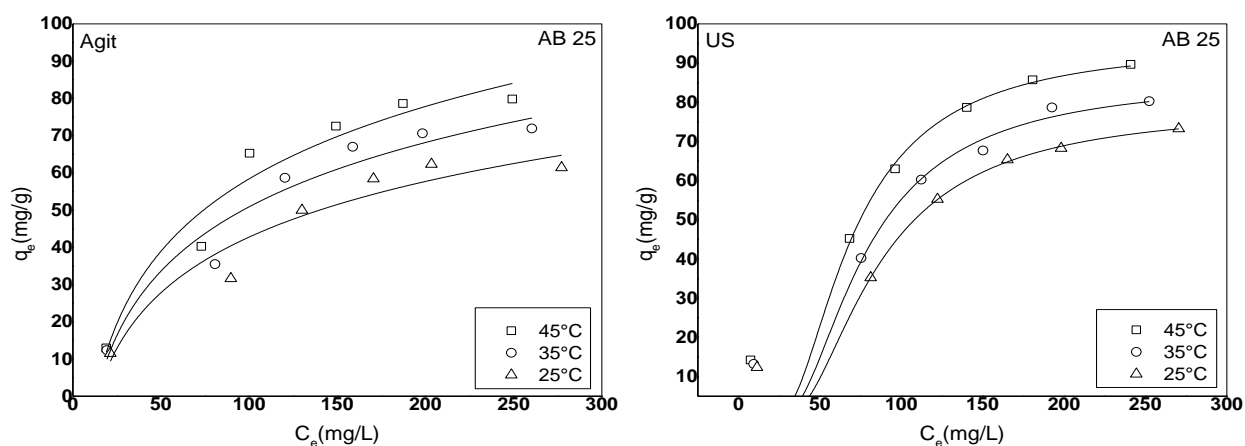


Figure II.63 : Modélisation des isothermes de sorption de l’AB 25 en absence et présence d’ultrason par l’équation de Temkin de régression non linéaire

Tableau II-40 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes du modèle du Temkin obtenues pour la régression non-linéaire pour l'AB25.

AB 25	T (°C)	b_t (j/mol)	K_t (L/mg)	r^2	χ^2	MPE (%)
Agitation	25	115,762	0,0727	0,931	32,745	47,68
	35	100,130	0,0771	0,933	38,218	51,51
	45	88,977	0,0803	0,940	41,613	53,75
Ultrason	25	125,953	0,1355	0,931	48,192	57,85
	35	119,205	0,1648	0,937	54,616	61,58
	45	112,706	0,2088	0,929	67,586	68,50

Les résultats obtenus montrent que les coefficients de corrélation sont assez satisfaisants par les deux méthodes ($r^2 \geq 0,906$) pour les deux colorants proposés comme polluants mais les valeurs des erreurs de χ^2 et MPE sont grands. Et par conséquent, le mode de régression linéaire représente mieux les résultats expérimentaux que le mode de régression non linéaire.

4. Modèle du Dubinin-Radushkevich

La modélisation du Dubinin-Radushkevich a été appliquée aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption en l'absence et en présence des ondes sonores (US) avec la régression non linéaire. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures (II.64 et II.65). Les paramètres de D-R et les coefficients de détermination sont consignés dans les tableaux (II.41 et II.42).

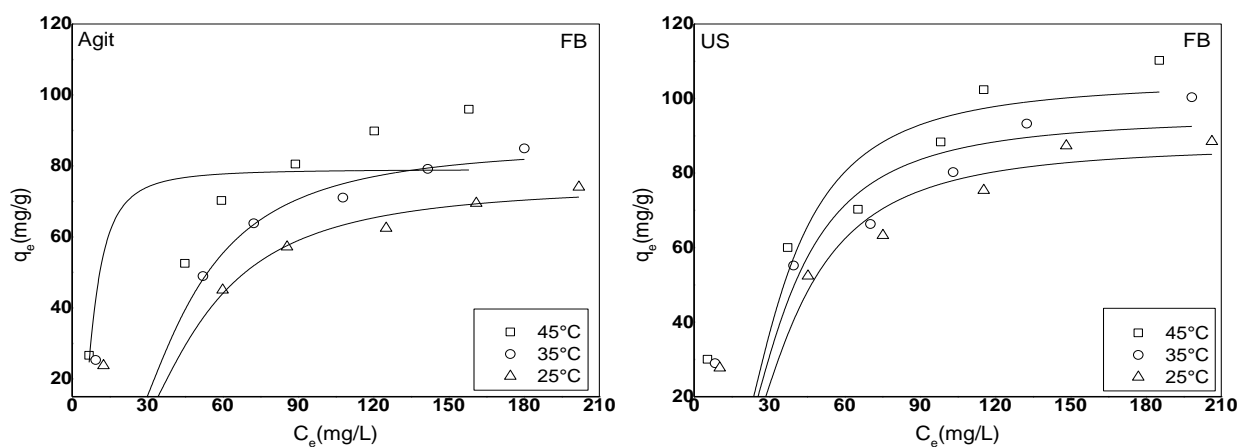
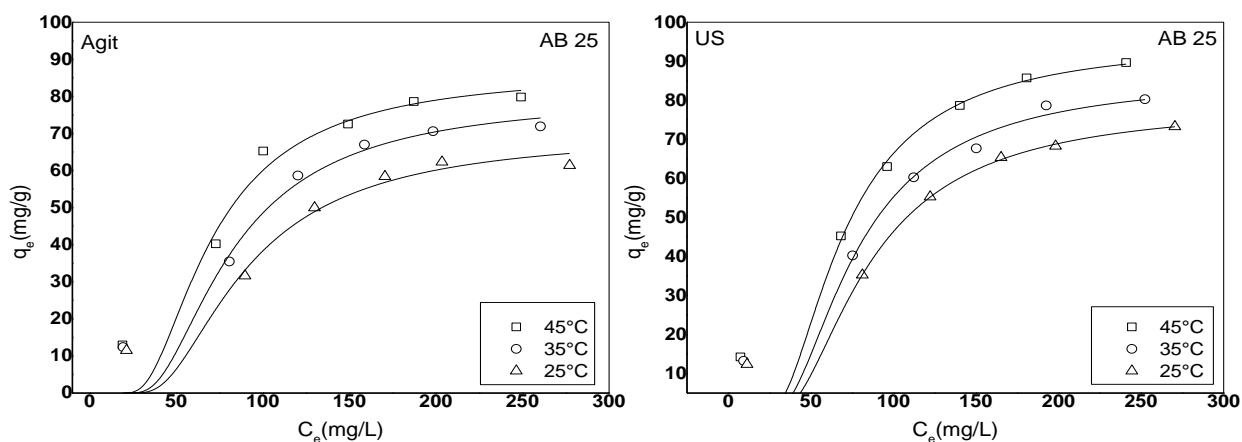
**Figure II.64** : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en absence et en présence des ultrasons par l'équation du D-R avec la régression non linéaire.

Tableau II-41 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes du D-R obtenues pour la régression non-linéaire (FB)

FB	T (°C)	$q_s(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_D ($\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$)	E_D (kJ/mole)	r^2	χ^2	MPE (%)
Agitation	25	74,66	3,101E-4	40,1504	0,801	146,697	100,93
	35	85,99	2,585E-4	43,9731	0,820	166,649	107,57
	45	79,03	9,716E-6	226,8444	0,855	266,893	136,14
Ultrason	25	87,55	1,999E-4	50,0042	0,835	221,709	77,79
	35	95,01	1,685E-4	54,4670	0,831	274,521	88,65
	45	104,64	1,560E-4	56,6082	0,799	316,925	57,61

**Figure II.65** : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB 25 en absence et présence d'ultrason par l'équation de D-R de régression non linéaire.**Tableau II-42** : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de D-R obtenues pour la régression non linéaire pour l'AB25.

AB25	T (°C)	$q_s(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_{D-R} ($\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$)	E_{D-R} (kJ/mole)	r^2	χ^2	MPE (%)
Agitation	25	69,90	9,752E-4	40,1512	0,923	38,250	51,54
	35	79,85	8,078E-4	43,9731	0,944	41,916	53,95
	45	86,61	5,953E-4	48,8917	0,935	52,488	60,37
Ultrason	25	78,75	8,605E-4	24,1038	0,929	38,367	32,36
	35	85,98	7,195E-4	26,3614	0,927	47,666	36,94
	45	94,99	5,820E-4	29,3102	0,956	51,897	23,31

D'après les résultats rassemblés dans le tableau II-43, nous observons que les coefficients de corrélation obtenus par l'équation du D-R sont mauvais ($r^2 \leq 0,794$) par les deux méthodes (agitation, ultrason), aussi les valeurs des erreurs de χ^2 et MPE sont grands. Par contre, les résultats dans le tableau II-44, ($r^2 \leq 0,923$) sont assez satisfaisants mais χ^2 et MPE sont grands. Ce qui confirme que les isothermes de sorption ne sont pas bien décrites par le modèle de Dubinin-Radushkevich pour les deux colorants par la régression non linéaire.

5. Modèle de Redlich et Peterson (R-P)

La modélisation de Redlich-Peterson a été appliquée aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption en l'absence et en présence des ultrasons avec la régression non linéaire. Les résultats obtenus sont présentés par les figures (II.66 et II.67). Les paramètres de R-P et les coefficients de détermination sont consignés dans les tableaux (II.43 et II.44).

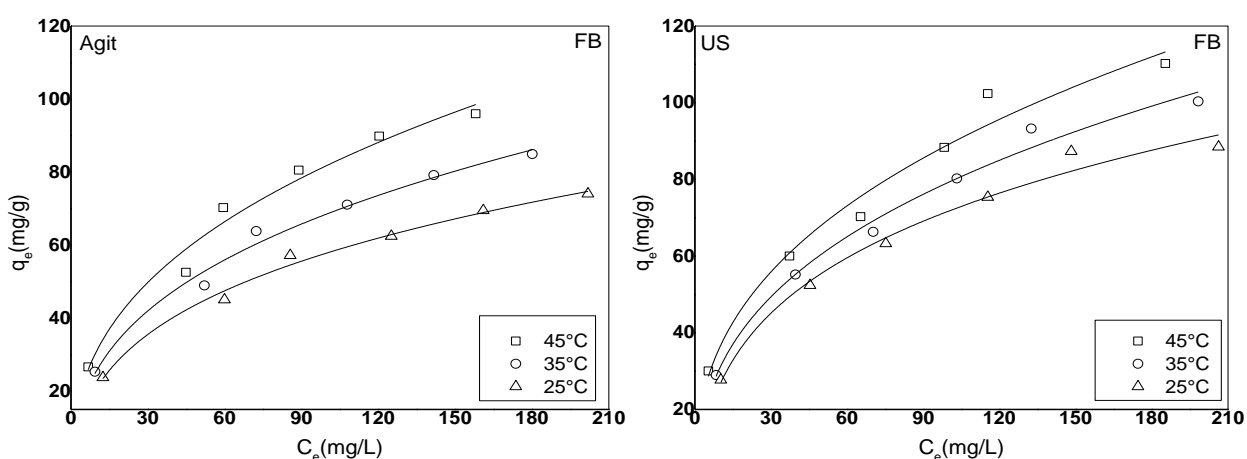


Figure II.66 : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en absence et présence d'ultrason par l'équation de R-P par la régression non linéaire.

Tableau II-43 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes du R-P obtenues par la régression non-linéaire pour la FB

FB	T (°C)	K_R	A_R	α	r^2	χ^2	MPE (%)
Agitation	25	6,4672	0,4332	0,685	0,986	4,627	13,42
	35	13,8862	1,0146	0,639	0,978	10,028	9,11
	45	35,8624	2,6118	0,607	0,964	24,440	5,84
Ultrason	25	7,5635	0,3523	0,716	0,978	13,566	7,83
	35	25,0155	1,6272	0,636	0,980	12,937	8,02
	45	46,7466	2,9445	0,612	0,964	35,369	4,85

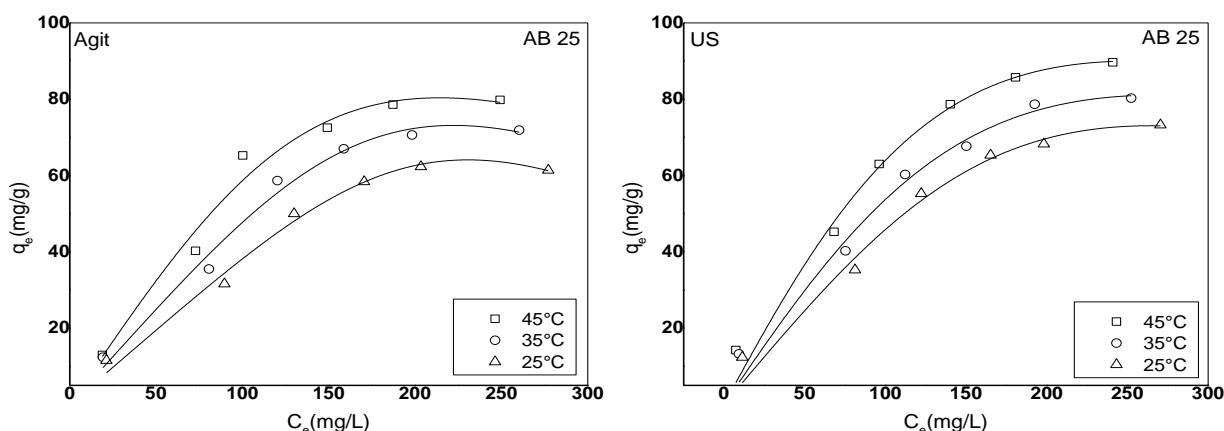


Figure II.67 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB25 en absence et présence des ultrasons par l'équation de R-P par la régression non linéaire.

Tableau II-44 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de R-P obtenues par la régression non-linéaire pour l'AB25

AB25	T (°C)	K_R	A_R	α	r^2	χ^2	MPE (%)
Agitation	25	3,48395	2,358E-9	0,389	0,982	7,603	10,46
	35	2,9035	8,048E-8	0,501	0,978	11,921	8,36
	45	2,2917	3,526E-6	0,665	0,964	24,769	5,80
Ultrason	25	2,2209	3,397E-6	0,501	0,962	20,283	6,41
	35	1,9329	2,132E-5	0,621	0,962	24,277	5,86
	45	1,8415	4,441E-5	0,776	0,966	27,143	5,54

D'après les résultats rassemblés dans les deux tableaux ci dessus, nous observons que les coefficients de détermination obtenus par l'équation de R-P sont bons ($r^2 \geq 0,964$), aussi les valeurs des erreurs de MPE sont faibles pour la FB et l'AB25. Et par conséquent, on constate que les isothermes de sorption sont bien décrites par le modèle de R-P.

6-Modèle de Koble-Corrigan (trois paramètres)

La modélisation de Koble-Corrigan (K-C) a été appliquée aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption de deux colorants en l'absence et en présence des ultrasons par la régression non linéaire. Les résultats obtenus sont présentés par les figures (II.68 et II.69). Les paramètres de K-C et les coefficients de détermination sont consignés dans les tableaux (II.45 et II-46).

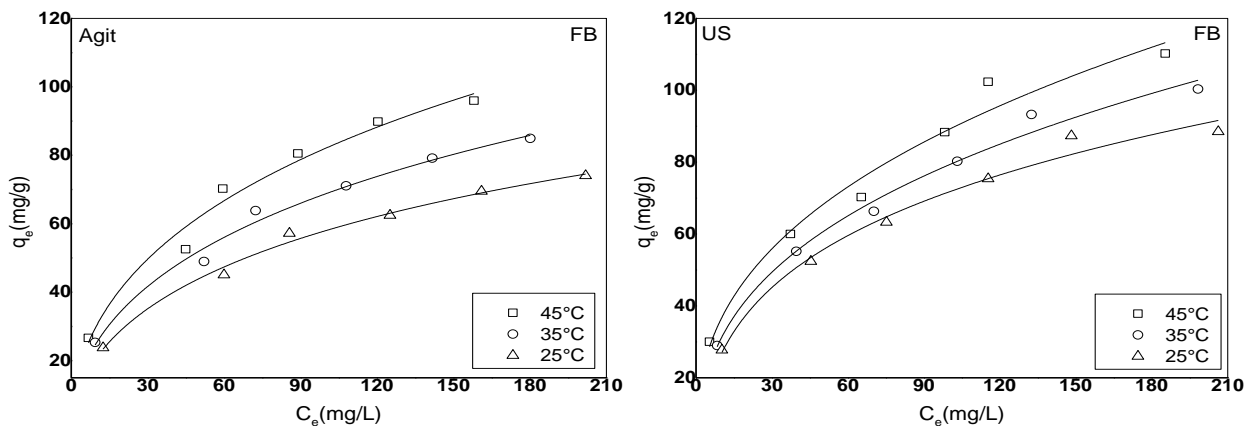


Figure II.68: Modélisation des isothermes de sorption de la FB en absence et présence des ultrasons par l'équation de K-C avec la régression non linéaire.

Tableau II-45 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de K-C obtenues par la régression non-linéaire pour la FB

FB	T (°C)	A _{K-C}	B _{K-C}	K	r ²	χ ²	MPE (%)
Agitation	25	6,6333	0,0355	0,5517	0,986	4,275	13,96
	35	8,5421	0,0294	0,5117	0,980	9,464	9,38
	45	10,4246	0,0258	0,4976	0,964	23,461	5,96
Ultrason	25	8,1977	0,0439	0,5779	0,980	12,105	8,29
	35	11,1648	0,0270	0,4728	0,982	12,273	8,24
	45	15,0089	-0,0014	0,3849	0,966	35,383	4,85

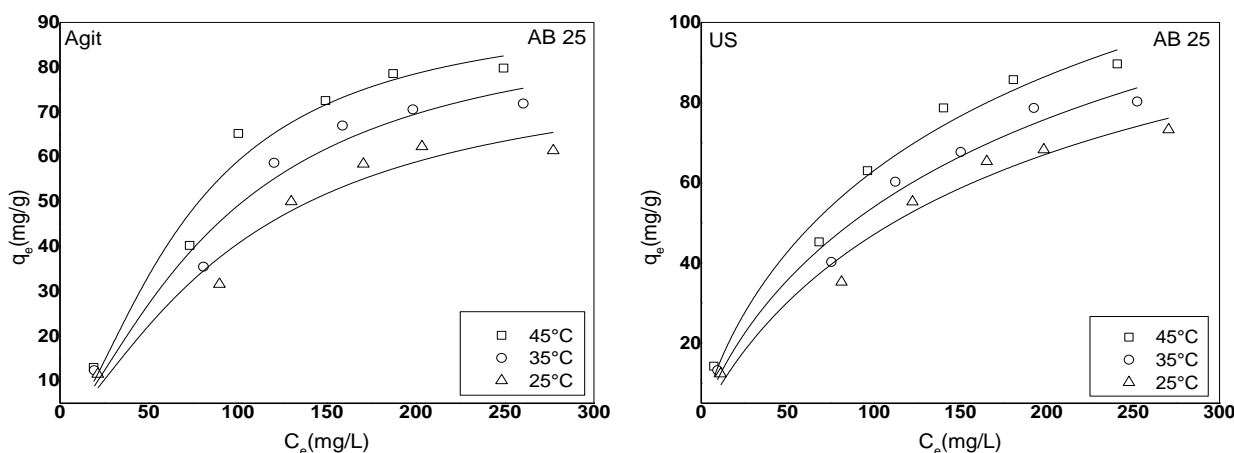


Figure II.69 : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB 25 en absence et présence des ultrasons pour l'équation de K-C par la régression non linéaire.

Tableau II-46 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de K-C obtenues par la régression non-linéaire de l'AB25

AB 25	T (°C)	A_{K-C}	B_{K-C}	K	r^2	χ^2	MPE (%)
Agitation	25	0,1325	0,0016	1,3937	0,950	28,702	5,38
	35	0,1339	0,0014	1,4490	0,948	30,922	5,19
	45	0,0964	0,0010	1,6098	0,948	36,278	4,79
Ultrason	25	1,1599	0,0087	0,8998	0,952	26,370	5,62
	35	1,8613	0,0114	0,8190	0,962	24,965	5,77
	45	2,5217	0,0142	0,7948	0,966	27,942	5,46

D'après les résultats rassemblés dans les tableaux, nous observons que les coefficients de détermination obtenus par l'équation de K-C sont satisfaisants ($r^2 \geq 0,964$) pour la FB ainsi que l'AB25 qui sont assez satisfaisants ($r^2 \geq 0,948$), aussi les valeurs des erreurs de χ^2 et MPE sont petits. Ce qui confirme que les isothermes de sorption sont bien décrites par le modèle (K-C).

7-Modèle de Sips

La modélisation de Sips a été appliquée aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption en l'absence et en présence des ultrasons par la régression non linéaire. Les résultats obtenus sont présentés par les figures (II.70 et II.71). Les paramètres de Sips et les coefficients de détermination sont consignés dans les tableaux (II-47 et II-48).

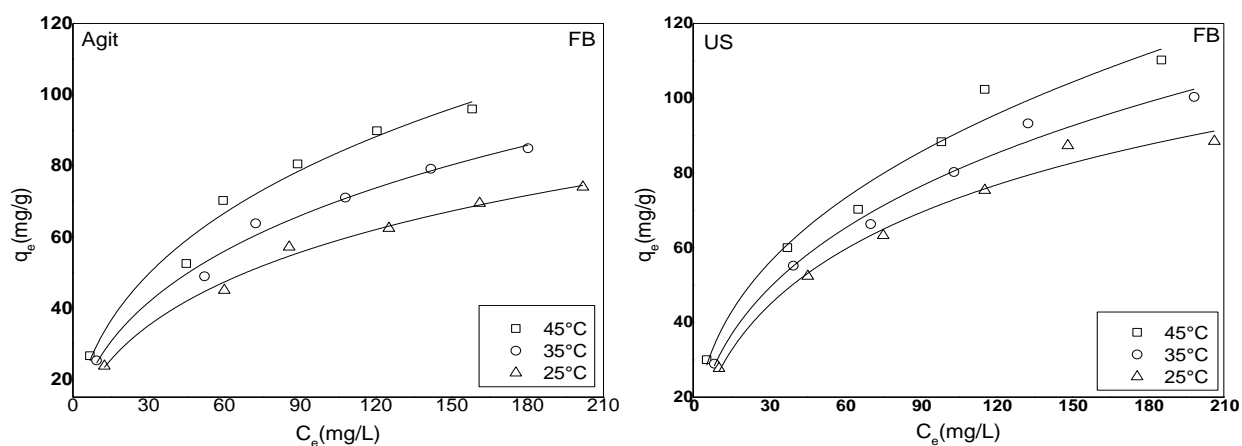
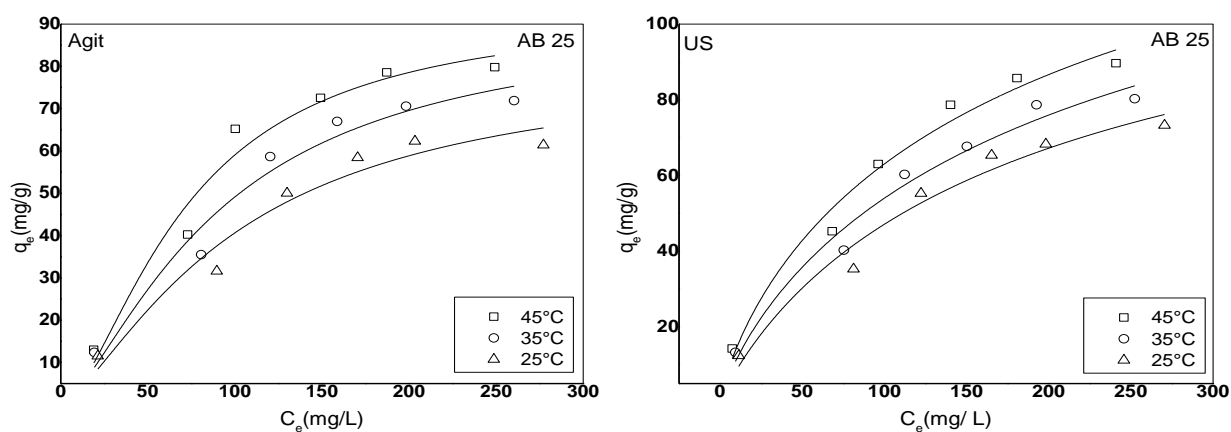
**Figure II.70** : Modélisation des isothermes de sorption de la FB en absence et présence d'ultrason par l'équation de Sips de la régression non linéaire.

Tableau II-47 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes de Sips obtenues pour la régression non-linéaire pour la sorption de la FB

FB	T (°C)	q_{smax} ($mg.g^{-1}$)	m_s	K_s (mgL^{-1})	r^2	χ^2	MPE (%)
Agitation	25	186,69	0,5517	0,0355	0,986	4,275	13,96
	35	290,34	0,5117	0,0294	0,978	9,464	9,38
	45	403,27	0,4976	0,0258	0,964	23,461	5,96
Ultrason	25	188,72	0,5779	0,0439	0,978	12,105	8,29
	35	413,38	0,4728	0,0270	0,982	12,273	8,24
	45	466,42	0,3923	0,0023	0,966	35,383	4,85

**Figure II.71** : Modélisation des isothermes de sorption de l'AB 25 en absence et présence des ultrasons pour l'équation de Sips par la régression non linéaire.**Tableau II-48** : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs obtenues pour le modèle de Sips par la régression non-linéaire de l'AB 25

AB 25	T (°C)	q_{smax} ($mg.g^{-1}$)	m_s	K_s (mgL^{-1})	r^2	χ^2	MPE (%)
Agitation	25	81,23	1,3947	0,0016	0,956	28,701	5,38
	35	91,56	1,45	0,0014	0,954	30,921	5,19
	45	93,62	1,6102	0,0010	0,956	36,277	4,79
Ultrason	25	132,27	0,9006	0,0087	0,962	26,369	5,62
	35	162,46	0,8190	0,0114	0,962	24,965	5,77
	45	176,61	0,7950	0,0142	0,964	27,941	5,46

D'après ces résultats nous observons que :

- Les coefficients de détermination obtenus par l'équation de Sips pour la sorption de la FB ($r^2 \geq 0,964$) et de l'AB25 ($r^2 \geq 0,952$) sont satisfaisants pour les deux méthodes,
- Aussi les valeurs des erreurs de MPE sont faibles pour la sorption des deux colorants,
- On remarque aussi que les coefficients de corrélation sont assimilés à ceux du modèle de Koble - Corrigan.

De ces constats, les isothermes de sorption de deux colorants par ECP sont bien décrites par le modèle Sips.

D'après ces résultats on peut constater le classement des modèles le plus convenable pour les isothermes de sorption pour l'enlèvement de la FB et de l'AB 25 par les ECP à partir des coefficients de corrélation (r) et les valeurs de fonction d'erreur (MPE et χ^2) comme suivis :

- Rédlich-Peterson > Koble-Corrigan = Sips > Freundlich > Langmuir > Temkin > Dubinin-Radushkevich pour la FB.

-Rédlich-Peterson > Langmuir > Koble-Corrigan=Sips > Freundlich > Temkin > Dubinin-Radushkevich pour l'AB 25.

5.3. Paramètres thermodynamiques

Cette étude permet de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'enthalpie libre standard (ΔG°). Expérimentalement, ces paramètres sont déterminés en utilisant les équations ci-dessous [34] :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{II-31})$$

$$k_d = \frac{V}{m} * \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{II-32})$$

K_d est le coefficient de distribution (mL.g^{-1}), R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T est la température absolue (K).

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont obtenues à partir de la pente et de l'abscisse à l'origine du tracé de la courbe donnant $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ (Figure II-72). L'enthalpie libre standard de la réaction d'adsorption est déterminée à partir de l'équation connue :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

(II-33)

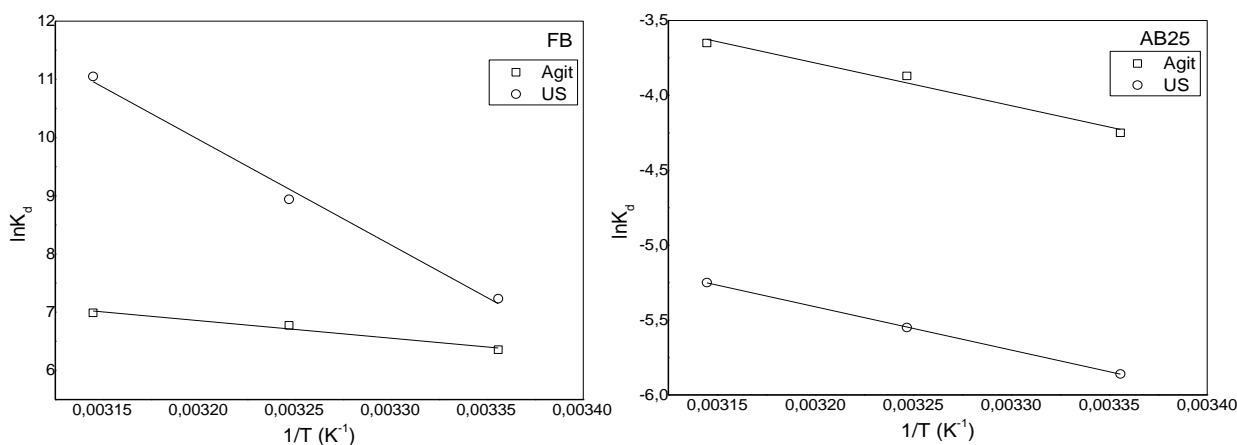


Figure II.72 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Tableau II-49 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de FB par les ECP.

	T(K)	$-\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ} \cdot 10^{-2}$ (kJ/mol)	R ²
Agitation	298	17,29	19,30	12,2	0,974
	308	18,52			
	318	19,75			
Ultrason	298	18,72	29,10	16,0	0,937
	308	20,32			
	318	21,93			

Tableau II-50 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de l'AB25 par les ECP.

AB 25	T(K)	$-\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	R ²
Agitation	298	6,4	3,01	29,5	0,992
	308	6,04			
	318	5,81			
Ultrason	298	5,95	1,42	22,3	0,996
	308	5,80			
	318	5,68			

Le tracé de la courbe $\ln(K_d) = f(1/T)$ présenté par la figure II.72, montre une linéarité entre $\ln K_d$ et $1/T$ avec des coefficients de corrélation ($R^2 = 0,974$) et ($R^2=0,937$) pour la FB, et ($R^2= 0,992$) et ($R^2=0,996$) pour l'AB25 respectivement en absence et en présence des ultrasons. Comme nous pouvons le remarquer, K_d augmente avec la température. Ceci

implique que l'augmentation de la température favorise la sorption de la FB et l'AB25 par les ECP. Le même phénomène a été observé par Nilchi et al.[35]. Les tableaux (II-49 et II-50) regroupent les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° pour différentes températures.

Les valeurs positives de ΔH° indiquent la nature endothermique du processus de sorption et suggère que le transfert des ions de la FB et de l'AB25 en phase aqueuse à la phase solide nécessite de l'énergie. Les valeurs négatives de ΔG° , suggèrent que le processus d'adsorption de la FB et l'AB25 par les ECP est spontané et que le degré de spontanéité de la réaction augmente avec la température. Les valeurs positives de ΔS° reflètent l'affinité d'adsorbat envers le biosorbant ECP et indiquent l'augmentation du désordre à l'interface solide/liquide durant la sorption. Des résultats similaires ont été reportés dans la littérature [36,37].

II.6. Désorption

La désorption est une réaction qui permet d'examiner l'efficacité de la sorption et d'avoir une idée sur la rentabilité économique de l'enlèvement du sorbat par le sorbant utilisé. Pour la réalisation de cette réaction, des réactifs désorbants (éluant) sont utilisés afin de récupérer l'adsorbat à désorber et libérer le matériau sorbant pour une nouvelle réutilisation.

Dans la présente étude, l'évaluation de la faisabilité des différents désorbants : l'eau distillée (ED), HCl, Na_2CO_3 , CH_3COOH , NaOH, H_2SO_4 et éthanol ont été utilisés pour la désorption de la FB et de l'AB25 afin de choisir l'éluant le plus adéquat pour désorber les ECP. La concentration des désorbants utilisés est égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, la méthode utilisée est sono-sorption à un volume 50 mL de chaque désorbant avec une masse des ECP de 0.15 g. La figure (II-73) montre les pourcentages de la FB et de l'AB25 libéré après désorption par les éluants testés.

L'analyse de la figure II.73 donne le pourcentage de désorption de la FB et de l'AB25 en fonction du type de désorbant et elle montre que la désorption de la FB et de l'AB25 de la surface des ECP chargée par ce colorant suit l'ordre suivant, respectivement :

- $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH} > \text{ED}$ pour la désorption de FB,
- $\text{NaOH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{ED} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{HCl}$ pour la désorption de l'acide bleu 25.

D'après ces résultats, nous constatons en présence des US que le réactif CH_3COOH (acide acétique) est le plus efficace pour la désorption de la FB avec un pourcentage de 54,29%, et NaOH (Hydroxyde de sodium) est le plus efficace pour la désorption de l'AB25

avec un pourcentage de 57,41 %. Ceci peut être expliqué par le fait que le CH_3COOH forme un complexe très stable avec la FB et de même pour NaOH avec l'AB25 [38].

Aussi, On observe que les réactifs, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2SO_4 et HCl présentent les pourcentages de désorption assez satisfaisante qui sont respectivement 36,63 %, 18,24 % et 15,04 % pour la FB, et pour la désorption de l'AB25 avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et ED (eau distillée) présentent 40,27% et 34,87%, respectivement.

Nous pouvons également apercevoir que l'effet de pH a une influence sur le taux de désorption de la FB et la l'AB25. En effet, les acides H_2SO_4 et HCl sont plus efficace en comparant avec Na_2CO_3 , NaOH et ED pour la FB et sont plus faible pour l'AB25.

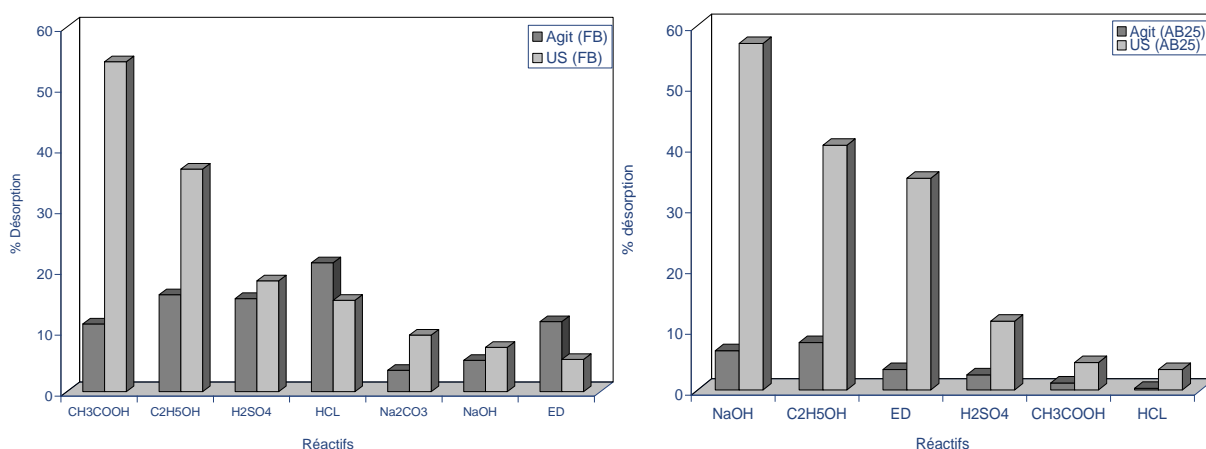


Figure II.73 : Pourcentage de désorption de deux colorants en présence des désorbants utilisés.

Conclusion

L'objectif de cette partie est d'étudier les effets de l'irradiation ultrasonore et de l'agitation simple sur la sorption de la fuchsine basique et l'acide bleu 25 à partir de solutions aqueuses par les écorces du cycas palmier.

Les principales caractéristiques des écorces du cycas palmier employées dans cette étude ont été déterminées. Les ECP misent en contact avec l'eau relarguent une petite quantité d'ions. Cette quantité d'ions contribuant à l'augmentation de la conductivité électrique est relarguée durant 120 minutes. Les valeurs déterminées pour les teneurs en fonctions de surface acides indiquent que les fonctions phénols et carbonyle et quinone sont prédominantes. Le total des fonctions acides est plus important que celui des fonctions basiques. Le point de charge zéro du sorbant est de 4,9.

Les vitesses initiales de sorption obtenues en présence de l'irradiation ultrasonore (250 W), sont supérieures à celles observées dans simple agitation (300 tr/min). Aussi, la capacité de sorption à l'équilibre augmente avec l'intensité des ultrasons de 125 à 250 W. Ce comportement est essentiellement dû à l'intensification des phénomènes de transfert de matière.

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. 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. Par contre pour la plus faible masse de sorbant, l'amélioration de la quantité sorbée à l'équilibre par agitation est significative.

L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'amélioration la température montre qu'il s'agit d'un processus d'adsorption endothermique. L'amélioration de la température favorisée à la vue des ultrasons était plus remarquable.

L'augmentation de la sorption avec la diminution de la granulométrie est due à l'augmentation de la surface spécifique et du nombre des sites de sorption.

La charge de la surface de biomatériau chargée négativement à des pH basiques, ce qui favorise l'attraction électrostatique entre les cations de FB et la surface de biosorbant. Par contre, dans les conditions des anions de l'AB 25 et la surface des ECP est chargée

négalement, ce qui entraîne des répulsions électrostatiques entre les anions d'AB 25 et la surface des ECP.

L'augmentation de la force ionique entraîne une augmentation de la sorption de la FB d'AB 25 et une diminution de la capacité et de la vitesse de sorption. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions (Na^+) entrent en compétition avec les cations du colorant pour occuper les sites actifs de sorption.

Pour toutes les concentrations initiales de chaque colorant, une sorption est importante s'est produite par les ultrasons que par la méthode conventionnelle (agitation simple). Cette amélioration peut être expliquée par l'augmentation des phénomènes de transfert de matière par la microagitation acoustique, les ondes de choc, les microjets dus à la cavitation acoustique. Lorsque la concentration initiale du colorant passe de 5 à 25 mg/L, la capacité de sorption augmente de 2,06 à 9,35 mg/g et de 3,88 à 14,83 mg/g pour la FB et de 1,26 à 4,84 mg/g et de 1,39 à 6,09 mg/g pour l'AB25, respectivement en absence et en présence des ultrasons. Et le temps d'équilibre augmente de 20 à 30 min et de 10 à 25 min pour la FB et de 50 à 210 min et de 40 à 150 min pour l'AB25, respectivement en absence (agitation) et en présence des ultrasons.

L'étude de la cinétique d'adsorption de la FB et l'AB 25 par les ECP montre que la sorption de deux colorants est mieux représentée par le modèle cinétique du deuxième ordre. Ce qui confirme la nature chimique du processus contrôlant le mécanisme d'adsorption (chimisorption). Les résultats du modèle cinétique du deuxième ordre indiquent que la concentration initiale de FB et l'AB 25 est inversement proportionnelle à la constante de vitesse d'adsorption.

Les isothermes de sorption de la FB et l'AB 25 par les ECP, à température 25, 35, 45 °C, obtenues en l'absence et en présence du champ ultrasonore de régression linéaire montrent que toutes les isothermes ont une allure du type L. ce qui signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption.

Les modèles de Langmuir et Freundlich concluent que la biosorption est favorable, grâce aux valeurs calculées de R_L (entre 0 et 1) et $1/n < 1$. Les valeurs de R_L sont calculées à partir de la forme 2 de l'équation du Langmuir pour les deux colorants. Ainsi, une capacité maximale de sorption à 25 °C de 107,87, et 110,01 mg/g pour la FB et de 88,73 et 103,19 mg/g pour l'AB 25 en absence et en présence des US respectivement.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption ont été adaptés par plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption décrits dans la littérature: les modèles à deux paramètres

(Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R)) et les modèles à trois paramètres (Redlich Peterson, Koble-Corrigan, Sips). Chaque modèle permet d'accéder à des informations importantes relatives aux mécanismes d'adsorption :

Les modèles de Langmuir et Freundlich nous ont permis de conclure que l'adsorption est favorable, grâce aux valeurs calculées de R_L (compris entre 0 et 1) et $1/n$ (< 1). Le modèle de Temkin nous a permis d'accéder aux valeurs de l'énergie d'adsorption. D'après les valeurs de trois types des erreurs adoptées, les modèles à trois paramètres décrivent mieux nos résultats expérimentaux relativement aux modèles à deux paramètres.

L'étude thermodynamique des isothermes de sorption indique que le processus de sorption de la FB et de l'AB25 est spontané ($\Delta G^\circ < 0$). La variation de l'enthalpie est positive, ce qui indique l'endothermicité du processus global de sorption. La valeur de l'entropie est petite et positive démontrant une légère augmentation du désordre à l'interface solide-solution durant la sorption du colorant.

Dans la désorption on va choisir des différents désorbants : l'eau distillée (ED), HCl, Na_2CO_3 , CH_3COOH , NaOH, H_2SO_4 et éthanol, alors à la présence des US le réactif CH_3COOH (acide acétique) est le plus efficace pour la désorption de la FB avec un pourcentage de 54,29%, et NaOH (Hydroxyde de sodium) est le plus efficace pour la désorption de l'AB25 avec un pourcentage de 57,41 %. Ceci peut être expliqué par le fait que le CH_3COOH forme un complexe très stable avec la FB et NaOH avec l'AB25 avec une constante de stabilité

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] GhodbaneIlhem, Sorption de quelques ions métalliques à partir de solutions aqueuses par les écorces d'eucalyptus, mémoire du Magister, Université De Badji Mokhtar (2007) ;
- [2] DjelloulChaouki, Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, mémoire du Magister, Université De Badji Mokhtar (2014) ;
- [3] Guechi .ElKhamssa, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, mémoire de thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar (2013) ;
- [4] Balistrieri L.S, MurryJ.W,The surface chemistry of goethite (FeOOH) in major ionseawater, Am. J. Sci. 281 788_806 (1981);
- [5] Deng H , Yang L, Tao G, Dai J, Preparation and characterization of activated charbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation – Application in methylene blue adsorption from aqueous solution, J. Hazard Mater. 166 1514-1521(2009) ;
- [6] Auta M, Hameed B.H, Preparation of waste tea activated charbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye, Eng. J 171 502_509 (2011);
- [7] GuechiEl-Khamssa.,HamdaouiOualid., Biosorption of methylene blue from aqueous solution by potato (*Solanum tuberosum*) peel: equilibrium modelling, kinetic, and thermodynamic studies, Desal. Water. Treat 57 10270-10285(2016);
- [8] Boehm H P. Chemical identification of surface groups. Advances in Catalysis 16, 179-274, (1966) ;
- [9] L. Nouri, O. Hamdaoui, Ultrasonication-assisted sorption of cadmium from aqueous phase by wheat Bran, J. Phys. Chem., 111 8456–8463 (2007);
- [10] Low, S. K., Tan, M. C., & Chin, N. L.. Effect of ultrasound pre-treatment on adsorbent in dye adsorption compared with ultrasound simultaneous adsorption. Ultrasonics Sonochemistry, 48, 64–70 (2018);
- [11] Roosta, M., Ghaedi, M., Shokri, N., Daneshfar, A., Sahraei, R., & Asghari, A. Optimization of the combined ultrasonic assisted/adsorption method for the removal of malachite green by gold nanoparticles loaded on activated carbon: Experimental design. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 118, 55–65 (2014);
- [12] Oveisi, M., Asli, M. A., & Mahmoodi, N. M. MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems. Journal of Hazardous Materials, 347, 123–140 (2018);

- [13] Ncibi M. C. 'Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis' *Journal of Hazardous Materials* 153 207–212(2008) ;
- [14] Papageorgiou S.K., Katsaros F.K, Kouvelos E.P, Kanellopoulos N.K 'Prediction of binary adsorption isotherms of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on calcium alginate beads from single adsorption data' *Journal of Hazardous Materials* 162 1347–1354 (2009);
- [15] John U. K. Oubagaranadin, Z. V. P. Murthy and P. S. Rao 'Applicability of Three-parameter Isotherm Models for the Adsorption of Mercury on Fuller's Earth and Activated Carbon' *Indian Chemical Engineer* 49 196-204(2007);
- [16] Ho Y.S, McKay G, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 76, p. 822-827 (1998) ;
- [17] Aharoni C, Tompkins F.C, Kinetics of adsorption and desorption and the Elvoich equation, in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), *Advances in Catalysis and Related Subjects*, Academic Press, New York, vol. 21, p. 1–49 (1970);
- [18] Chien S.H, Clayton W.R, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 44, p. 265-268 (1980);
- [19] Sana Haou, El KhamssaGuechi, SoulefBenabdesselam, Oualid Hamdaoui, Effect of ultrasound on biosorption kinetics of Acid blue 25 from aqueous media by using cycads palm bark as novel biosorbent, *Desalination and Water Treatment* 225, 413–421 (2021);
- [20] Acisli, O., Khataee, A., Karaca, S., Sheydaei, M.. Modification of nanosized natural montmorillonite for ultrasound-enhanced adsorption of Acid Red 17. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 116–121, (2016);
- [21] Khataee, A., Sheydaei, M., Hassani, A., Taseidifar, M., & Karaca, S..Sonocatalytic removal of an organic dye using $\text{TiO}_2/\text{Montmorillonite}$ nanocomposite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 404–411,(2015);
- [22] Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 10, 3973-3993, (1960) ;
- [23] Zamouche M., Utilisation d'un nouveau sorbant à faible coût, les pommes de cèdre, pour l'enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses. Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar- Annaba, (2010) ;

- [24] Hamdaoui O., Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147, 381-394, (2007);
- [25] M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich, Sorption and structure of active carbons.I. Adsorption of organic vapors, *Zh. Fiz. Khim.*, vol. 21, p. 1351-1362 (1947);
- [26] F. Gimbert, N. Morin-Crini, F. Renault, P.-M. Badot, G. Crini, Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, p. 34–46 (2008);
- [27] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, vol. 156, p. 2–10 (2010);
- [28] L. Jossens, J.M. Prausnitz, W. Fritz, E.U. Schlünder, A.L. Myers, Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 33, p. 1097–1106 (1978);
- [29] R.A. Koble, T.E. Corrigan, Adsorption isotherms for pure hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44, p. 383–387 (1952);
- [30] R. Sips, Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *J. Chem. Phys.*, vol. 16, p. 490–495 (1948);
- [31] K.V. Kumar, S. Sivanesan, Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, vol. 123, p. 288-292 (2005);
- [32] E. Eren, Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *J. Hazard. Mater.*, vol. 159, p. 235–244 (2008);
- [33] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, vol. 156, p. 2–10 (2010);
- [34] E. Eren, Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *J. Hazard. Mater.*, vol. 159, p. 235–244 (2008);
- [35] A. Nilchi, R. Saberi, M. Moradi, H. Azizpour, R. Zarghami, Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* vol. 172, p. 572-580 (2011);
- [36] I. Osasona, O. O. Ajayi, A. O. Adebayo, Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of the Removal of Nickel(II) from Aqueous Solution Using Cow Hooves, *Adv. Phys. Chem.*, vol. 2014, p. 1–8 (2014);

[37] S. A. M. Idris, Adsorption, kinetic and thermodynamic studies for manganese extraction from aqueous medium using mesoporous silica, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 440, p. 84–90 (2015);

[38] Jerdioui S, Elansari L.L, Bouammali B, Study of cobalt adsorption on an oxygenated apatite surface, *J. Mater. Environ. Sci.* Vol. 6, p. 852-860 (2015).

CONCLUSIONS

L'objectif des travaux proposés dans le cadre de cette thèse est de réaliser une étude détaillée sur la sorption en solutions aqueuses en mode discontinue, de la fuchsine basique (FB) et l'acide bleu 25 (AB25) par un nouveau matériau naturel abondant : les écorces du cycas palmier (ECP) et la comparaison entre la sorption par simple d'agitation et la sonosorption.

La caractérisation des ECP et l'étude des propriétés acido-basiques ont permis d'obtenir des informations sur la nature, la morphologie et les propriétés de surface de ce biosorbant testé. L'étude des différents facteurs influençant la réaction de sorption a permis également de déterminer les conditions opératoires pour la sorption de la FB et l'AB25 par les ECP. A travers l'étude de la modélisation, on a pu obtenir des informations sur le type et la nature de la réaction de sorption ainsi que sur les différentes constantes cinétiques, isothermes et thermodynamiques. Les principales caractéristiques des écorces du cycas palmier employées dans cette étude ont été déterminées. Les ECP misent en contact avec l'eau relarguent une petite quantité d'ions. Cette quantité d'ions contribuant à l'augmentation de la conductivité électrique est relarguée durant 120 minutes. Les valeurs déterminées pour les teneurs en fonctions de surface acides indiquent que les fonctions phénols, carbonyle et quinone sont prédominantes. Le total des fonctions acides est plus important que celui des fonctions basiques. Le point de charge zéro du sorbant est de 4,9. L'analyse IRTF du biosorbant testé a montré que les ECP présente de nombreuses bandes qui reflètent la nature complexe du biomatériau. La comparaison entre les spectres avant et après sorption indique que certaines bandes ont changé de place, d'autres ont disparu et d'autres ont apparu. Ce changement observé dans le spectre indique qu'il est possible que ces groupes fonctionnels présents à la surface du biosorbant peuvent contribuer dans le processus de sorption. La morphologie des ECP en utilisant (M.E.B) représentée obtenues avec un grossissement de 1500 X a permis de préciser la structure interne de l'ECP qui présente une morphologie opaque, rugueuse qui permette de mettre en évidence l'apparition d'une porosité irrégulière qui favorise la sorption.

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que les ECP efficace pour l'enlèvement d'un colorant cationique (FB) et d'un colorant anionique (AB25) comme modèles des polluants organiques en absence et présence des ultrasons avec une puissance électrique de 250 W et une fréquence de 40 kHz sous des conditions opératoires déterminés.

La sorption de la FB et l'AB25 augmente avec la masse du sorbant (ECP) 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 du biosorbant diminue quand la dose du biosorbant augmente. Cette diminution est due au gradient de concentration du soluté entre la solution et la surface du matériau biosorbant. Pour toutes les masses de sorbant employées, l'enlèvement de deux colorants est plus important en présence du champ ultrasonore.

Lorsque la concentration initiale du colorant passe de 5 à 25 mg/L, la capacité de sorption augmente de 2,06 à 9,35 mg/g et de 3,88 à 14,83 mg/g pour la FB et de 1,26 à 4,84 mg/g et de 1,39 à 6,09 mg/g pour l'AB25, respectivement en absence et en présence des ultrasons. Et le temps d'équilibre augmente de 20 à 30 min et de 10 à 25 min pour la FB et de 50 à 210 min et de 40 à 150 min pour l'AB25, respectivement en absence (agitation) et en présence des ultrasons. Notant que pour les deux colorants à différentes concentrations que le temps d'équilibre est inférieur pour la sorption en présence des US en comparant à celui de la sorption par simple agitation.

De plus, en présence d'ultrasons, on a observé que la vitesse initiale de sorption est élevée par rapport à celles obtenues dans les conditions conventionnelles (agitation seulement). Cette amélioration peut être expliquée par l'accroissement 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.

L'effet du pH a été étudié pour des pH allant de 2 à 8. Cet effet est expliqué par la charge de la surface du biomatériau qui est chargée négativement à des pH basiques ($pH_{pzc} = 4,9$), ce qui favorise l'attraction électrostatique entre les cations de la FB et la surface du biosorbant. Par contre, dans les conditions du pH acides, la surface des ECP est chargée positivement, ce qui entraîne des répulsions électrostatiques entre les cations de la FB et la surface d'ECP, contrairement à la sorption des anions de l'AB25. En diminuant la granulométrie du biosorbant, la quantité sorbée augmente en absence et en présence des US. Ceci est dû à l'augmentation de la surface spécifique et au nombre de sites actifs engendrée par les fines particules de biosorbant.

La salinité du milieu entraîne une augmentation de la force ionique qui entraîne une augmentation de la capacité et de la vitesse de sorption de l'AB25, par contre pour la FB, on observe une diminution de la capacité de sorption. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions (Na^+) entrent en compétition avec les cations du colorant FB pour occuper les sites actifs

de sorption. Aussi, peut être attribuer à la compétition des ions du sulfate et du chlorure avec celles des actions de la FB pour les sites actifs de sorption disponibles à la surface de l'ECP.

La comparaison des capacités de sorption théoriques obtenues par les transformées linéaires des modèles de Lagergren, Blanchard et Elovich avec celles des données expérimentales révèle que le modèle de Blanchard donne un meilleur ajustement des résultats expérimentaux. Ainsi, la cinétique de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP est de pseudo-second ordre.

Les isothermes de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP, à différentes températures (25, 35 et 45 °C), obtenues en absence et en présence du champ ultrasonore montrent que toutes les isothermes ont une allure du type L. ce qui signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption.

Les modèles de Langmuir et Freundlich concluent que la biosorption est favorable, grâce aux valeurs calculées de R_L (entre 0 et 1) et $1/n < 1$. Les valeurs de R_L sont calculées à partir de la forme 2 de l'équation du Langmuir pour les deux colorants. Ainsi, une capacité maximale de sorption à 25°C de 107,87, et 110,01 mg/g pour la FB et de 88,73 et 103,19 mg/g pour l'AB 25 en absence et en présence des US respectivement.

D'après les résultats obtenus par modélisation isothermes on peut constater le classement du modèle le plus adéquat pour les isothermes de sorption pour l'enlèvement de la FB et l'AB25 par les ECP à partir des coefficients de corrélation (r) et les valeurs de fonction d'erreur (MPE et χ^2) de la régression linéaire et non linéaire en présence et en absence des ultrasons est comme suit : Redlich-Peterson > Koble-Corrigan = Sips > Freundlich > Langmuir > Temkin > Dubinin-Radushkevich pour la sorption de la FB en présence et en absence des US.

Redlich-Peterson > Langmuir > Koble-Corrigan = Sips > Freundlich > Temkin > Dubinin-Radushkevich pour la sorption de l'AB 25 en présence et en absence des US.

D'après les valeurs de trois types d'erreur, les modèles de trois paramètres décrivent mieux nos résultats expérimentaux par rapport aux modèles de deux paramètres.

Les données thermodynamiques montrent que la réaction de sorption est spontanée et endothermique. Les valeurs positives de ΔH° indiquent la nature endothermique du processus de sorption et suggèrent que le transfert des ions de FB et de l'AB25 en phase aqueuse à la phase solide nécessite de l'énergie. Les valeurs négatives de ΔG° , suggèrent que le processus de sorption de la FB et de l'AB25 par les ECP est spontané et que le degré de spontanéité de

la réaction augmente avec la température. Les valeurs positives de ΔS° reflète l'affinité de sorbat envers les ECP et indique l'augmentation du désordre à l'interface solide/liquide durant la sorption.

L'étude de la désorption des deux colorants a montré que l'acide acétique est le plus efficace pour la désorption de la FB avec un pourcentage de 54,29 %, et l'hydroxyde de sodium est le plus efficace pour la désorption de l'AB25 avec un pourcentage de 57,41 %. Ceci peut être expliqué par le fait que le CH_3COOH forme un complexe très stable avec la FB et le NaOH avec l'AB25.