

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



*Faculté des Sciences de l'Ingéniorat
Année 2013*

Département de Génie des Procédés

THESE

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

**Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par
des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût**

Option :

Génie Chimique

Par

GUECHI El-Khamssa

DIRECTEUR DE THESE : **HAMDAOUI Oualid** Professeur **Université BM - Annaba**

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	SAMAR Mohamed El-Hadi	Professeur	Université BM - Annaba
EXAMINATEURS :	KHERRAT Rochdi	Professeur	Université BM - Annaba
	AFFOUNE Abed Mohamed	Professeur	Université 8 mai 45 - Guelma
	SATHA Hamid	Professeur	Université 8 mai 45 - Guelma
	BENOUNIS Messaoud	MCA	Université AL - Khenchela

REMERCIEMENTS

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

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Professeur HAMDAOUI Oualid pour m'avoir aidé à préparer et finaliser mon doctorat. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour tout ses efforts tout au long de cette thèse.

Je remercie le Professeur SAMAR Med El-Hadi 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 AFFOUNE Abed Mohamed, le Professeur SATHA Hamid, le Professeur KHERRAT Rochdi et le Docteur BENOUNIS Messaoud, les assurant que leurs critiques auront le plus grand intérêt de ma part et que leurs conseils seront suivis.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers tous celles et ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mon marie nedjem eddine, pour sa patience et son réconfort dans les moments de découragement, ainsi que à mes deux chères petites filles, Aridj et Ithar,

A mes amis et ma famille pour leurs conseils et leurs soutiens précieux.

Résumé

Ce mémoire a pour objet d'évaluer, d'étudier et de modéliser la sorption à partir de solutions aqueuses en mode batch :

- Un colorant basique, le vert de malachite (VM) par des déchets agricoles non conventionnels et à faible coût, (EPT), les (FM) et (FL), comme des matériaux biosorbants ;
- Un colorant anionique, l'acid blue 25 (AB25) par les (FM).

La caractérisation physicochimique des biosorbants testés, les EPT, les FM et le FL, montre que les teneurs en fonctions de surface acides sont plus importante que celles des fonctions basiques. Le point de charge zéro des EPT, des FM et de FL est de 5,5, 5,7, 7,3 respectivement.

Les effets des paramètres opératoires sur la biosorption du VM par les biomatériaux testés et la biosorption de l'AB25 par les FM ont été étudiés et discutés. L'augmentation de la concentration initiale des colorants entraîne un accroissement de la sorption. L'enlèvement des colorants augmente avec l'augmentation de la dose de biosorbant. Par contre, la quantité sorbée par unité de masse de biosorbant diminue quand sa dose augmente. La sorption des colorants est favorisée par les hautes températures car le processus global de sorption des colorants est endothermique. La force ionique défavorise la sorption du VM, en revanche pour la sorption de l'AB25 le favorise. Les pH basiques se sont avérés les plus favorables à la sorption du VM, par contre, les pH acides se sont avérés les plus favorables à la sorption de l'AB25. La quantité sorbée à l'équilibre la plus élevée est obtenue pour une vitesse d'agitation de 400 tr/min. La sorption des colorants augmente avec la diminution de la granulométrie.

Les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sont utilisés pour analyser les données cinétiques de sorption des colorants. Les résultats obtenus montrent que les cinétiques de sorption sont adéquatement décrites par l'équation de pseudo-second ordre. Les deux étapes limitantes des cinétiques de sorption des colorants sont le transfert à travers le film externe et la diffusion intraparticulaire. Les isothermes de sorption des colorants sont du type L, ce qui indique qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption. Les isothermes de sorption des colorants à différentes températures ont été établies et modélisées par les équations de Langmuir (les cinq formes linéaires), Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Harkins-Jura, Temkin, Elovich, Flory Huggins et Kiselev. De la modélisation des équilibres isothermes de sorption, il en ressort que la sorption des colorants est en monocouche sur la surface homogène des biosorbants.

Pour la sorption des deux colorants, la variation d'enthalpie est positive, ce qui montre que le processus global de sorption est endothermique. La variation de l'énergie libre est négative démontrant que le processus de sorption des colorants par les biosorbents est spontané et favorable. Pour la sorption du VM et l'AB25, les valeurs de la variation de l'entropie sont petites et positives indiquant l'affinité des colorants à la surface des matériaux biosorbants, et une augmentation du désordre à l'interface solide-solution durant la sorption des colorants.

Mots-clés : biosorption, Vert de malachite, L'acid blue 25, Cinétique, Isotherme, Modélisation.

Abstract

The aim of this manuscript was to evaluate, study and model the sorption from aqueous solutions in mode batch:

- A basic dye, the malachite green (MG) by the wastes agricultural non conventional and low cost, the (PP), the (CL) and the (FL) as the biosorbents materials;
- An anionic dye, the acid blue 25 (AB25) by (CL).

Physicochemical characterization of biomaterials shows that the concentrations of acidic surface functions are more important than basic functions. The point of zero charge of PP, CL and FL is 5.5, 5.7, et 7.3.

Effects of operating parameters on the biosorption of MG by the biosorbents tested and the biosorption of AB25 by CL have been studied and discussed. Increasing the initial concentration of the dyes leads to an increase of sorption. The removal of the dyes increases by increasing biosorbent dosage. On the other hand, the sorbed amount per unit mass of biosorbent decreased when the biosorbent dose increases. The sorption of the dyes is favored by higher temperatures because the global process of sorption is endothermic. The ionic strength disfavors the sorption of MG, but favors the sorption of AB25. Basic pHs are more favorable for MG sorption, but acidic pHs are more favorable for AB25 sorption. The more capacity of dyes is observed at stirring speed of 400rpm. The capacity of dyes increase with decreasing particle size of biosorbents.

Kinetics data of sorption dyes are analyzed by using the pseudo-first order and pseudo-second order models. The obtained results show that the sorption kinetics data are well described by the pseudo-second order equation. Analysis of sorption kinetic dyes results indicated that both film- and particle-diffusion are effective sorption mechanisms. Sorption dyes isotherms are of L type, which indicates that there is no strong competition between solvent and sorbate to occupy the sorption sites. Sorption isotherms of dyes at different temperatures have been established and modeled by the equations of Langmuir (five linear forms), Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Harkins-Jura, Temkin, Elovich, Flory-Huggins and Kiselev. From isotherm modeling, it appears that the sorption of dyes is conducted by monolayer coverage on the homogeneous surface of biosorbents.

The both sorption dyes, enthalpy variation is positive indicating that the sorption global process is endothermic. The change in free energy is negative showing that the sorption of dyes by biosorbents is spontaneous and favorable. For the sorption of MG and AB25, The low and positive value entropy changes correspond to the affinity of dyes molecules to the materials biosorbents surface and an increase in the degree of freedom of the sorbed species.

Keywords: biosorption, , Malachite green, Acid blue 25, Kinetics, isotherm, Modeling.

ملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى تقييم ودراسة ونمذجة عملية الإمتزاز في المحاليل المائية لـ :

- صبغ قاعدي وهو المرمر الأخضر (VM) باستعمال فضلات فلاحية غير مستخدمة سابقا وهي قشور البطاطا، أوراق النبات المائي و ثمرة اللوفا، كموايد بيومازة .
- استعمال أحد هذه الفضلات وهي أوراق النبات المائي في إزالة صبغ حمضي وهو Acid blue 25 (AB25).

الدراسة الفيزيائية الكيميائية لمميزات هذه المواد البيومازة ، أظهرت أن تراكيز الوظائف السطحية الحمضية أكبر من تراكيز الوظائف القاعدية ، و أن قيمة الشحنة المعدومة لقشور البطاطا ، أوراق النبات المائي و ثمرة اللوفا على الترتيب هي 5,5 , 5,7 و 7,3 .

لقد تمت دراسة مناقشة تأثير العوامل التجريبية على إمتزاز المرمر الأخضر بهذه المواد ، وكذلك استعمال أوراق النبات المائي لإمتزاز صبغ (AB25). أظهرت النتائج أن ارتفاع التركيز الأولي للمحاليل الملونة يؤدي إلى تحسين ظاهرة الإمتزاز. كما إن نسبة نزع المواد الملونة ترتفع بارتفاع كمية المادة المازة . و بالمقابل فإن كمية المادة الممتزة على وحدة الكتلة تتناقص عندما تتزايد كمية المادة المازة ، و أن إمتزاز الملونات في هذه الدراسة يحفز بزيادة درجات الحرارة مما يدل على أن ظاهرة الإمتزاز هي عملية ماصة للحرارة لما القوة الأيونية فلها تأثير سلبي على إمتزاز المرمر الاخضر بواسطة هذه المواد، ولكن تأثيرها ايجابي على إمتزاز AB25 بواسطة أوراق النبات المائي . كما أن أحسن قدرة إمتزاز تحصلنا عليها عند سرعة المزج 400 دورة/دقيقة . وان عملية الإمتزاز تزداد بتناقص حجم حبيبات المواد المازة المستعملة لقد استخدمنا نماذج شبه الدرجة الأولى و شبه الدرجة الثانية لمعاينة معطيات حركية الإمتزاز للصبغيين.

أظهرت النتائج أن حركية الإمتزاز توافق نموذج شبه الدرجة الثانية . أما مرحلتي تحديد الحركية هما: الإنتقال داخل الغشاء الداخلي و التحويل داخل المادة المازة.

كما بينت النتائج أن توازنات الإمتزاز للصبغيين عند درجات حرارة مختلفة هي من نوع L ، حيث أن المذيب لا يظهر منافسة عالية مع الملون لشغل مواقع الإمتزاز .

كما تم إنشاء توازنات الإمتزاز و تطبيق عدة معادلات على غرار الأشكال الخمسة لـ Langmuir ، Kiselev ، Dubinin-Radushkevich ، Harkins-Jura ، Elovich ، Temkin ، Freundlich ، و Flory Huggins . نمذجة الإمتزاز للصبغيين تظهر انه يتم على شكل طبقة أحادية على سطح متجانس للمواد المستعملة في هذه الدراسة .

الدراسة الحرارية لامتزاز الصبغيين بينت أن عملية الامتزاز تلقائي و ملائم لأن الطاقة الحرة سالبة ($\Delta G^{\circ} < 0$) و ماصة للحرارة ، لأن الأنتالبيا موجبة ($\Delta H^{\circ} > 0$) . القيمة الموجبة للأنتروبيا ($\Delta S^{\circ} > 0$) تشير إلى وجود ألفة بين الصبغيين و سطح المواد المازة .

الكلمات الدالة :

امتزاز ، الفضلات الفلاحية ، المرمر الاخضر ، Acid blue 25 ، الحركية ، توازنات الامتزاز، نمذجة.

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux.....	8
Liste des figures.....	10

INTRODUCTION.....	13
-------------------	----

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction.....	19
I.1.Les colorants.....	19
I.1.1.Définition.....	19
I.1.2.Classification.....	20
I.1.3.Vert de malachite.....	22
I.1.4. Acid blue25.....	23
I.1.5.Toxicité des colorants.....	24
I.1.5.1.Dangers évidents.....	24
❖ Eutrophisation.....	24
❖ Sous- oxygénation.....	24
❖ Couleur, turbidité, odeur.....	25
I.1.5.2.Dangers à long terme.....	25
❖ Persistence.....	25
❖ Bio-accumulation.....	25
❖ Cancer.....	25
❖ Sous-produits de chloration.....	25
I.1.6.Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux.....	26
✓ Physiques et physico-chimiques.....	26
✓ Chimique.....	26
✓ Biologique.....	26
I.2. Adsorption.....	26
I.2.1.Notion de sorption.....	27
I.2.2.Définition de l'adsorption.....	27
I.2.3.Application de l'adsorption.....	28
I.2.4.Adsorbants.....	29
I.2.4.1.Propriétés d'un adsorbant.....	29
I.2.4.2.Biosorbants.....	30
• Chitine.....	30
• Cellulose.....	30
• Lignine.....	31
I.2.4.3.Critères de sélection des adsorbants.....	31
✓ Cinétique.....	31
✓ Sélectivité.....	31
✓ Capacité.....	31
✓ Résistances mécanique, chimique et thermique.....	31
✓ Coûts de fabrication.....	31

✓ Régénérabilité.....	32
I.2.4.4. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants.....	32
<i>I.2.4.4.1. Capacité d'adsorption.....</i>	<i>32</i>
<i>I.2.4.4.2. Cinétique d'adsorption.....</i>	<i>32</i>
I.2.5. Cinétique d'adsorption.....	33
I.2.5.1. Mécanisme de transport.....	33
I.2.5.2. Modèles de la cinétique d'adsorption.....	34
❖ Modèle de Lagergren.....	34
❖ Modèle de Blanchard.....	34
❖ Modèle de Boyd.....	35
❖ Modèle de Weber et Morris.....	35
I.2.5.3. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption.....	36
I.2.5.4. Adsorption en système batch (mode statique).....	36
I.2.6. Isothermes d'adsorption.....	36
I.2.6.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	37
❖ Isothermes de type S.....	37
❖ Isothermes de type L.....	37
❖ Isothermes de type H (Haute affinité).....	37
❖ Isothermes de type C.....	38
I.2.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	38
<i>I.2.6.2.1. Isotherme de Langmuir.....</i>	<i>39</i>
<i>I.2.6.2.2. Isotherme de Freundlich.....</i>	<i>40</i>
I.2.6.3. Facteurs influençant la capacité d'adsorption.....	41
I.3. Paramètres thermodynamiques.....	41
I.4. Résultats de quelques travaux antérieurs sur la sorption du VM et l'AB25.....	42
• Influence du temps de contact.....	44
• Influence de la masse du sorbant.....	44
• Influence de la concentration initiale du soluté.....	44
• Influence des sels dissouts.....	44
• Influence de la vitesse d'agitation.....	44
• Influence de la granulométrie des particules de sorbants.....	45
• Influence du pH initial.....	45
• Influence de la température.....	45
• Cinétique d'adsorption.....	45
• Isotherme de sorption.....	46
• Paramètres thermodynamiques.....	46
CONCLUSION.....	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	47

**CHAPITRE II : EVALUATION DE QUELQUES DECHETS AGRICOLES
COMME BIOSORBANTS POUR L'ENLEVEMENT DU VERT DE
MALACHITE (VM)**

Introduction.....	54
--------------------------	-----------

II.1. Matériel et Méthodes	54
II.1.1.Préparation des biosorbants	54
II.1.2.Caractérisations des biosorbants	55
II.1.2.1.Relargage d'ions par les biosorbants	55
✚ <i>pH-métrie</i>	56
✚ <i>Conductimétrie</i>	56
II.1.2.2Point de charge zéro (PZC)	57
II.1.2.3.Détermination des fonctions de surface	57
✚ Protocole expérimental.....	59
II.1.2.4.Spectre infrarouge à transformé de fourier	60
✚ Les épluchures de pommes de terre.....	60
✚ Les feuilles de massettes (<i>Typha angustifolia</i>).....	61
✚ Le fruit de luffa.....	62
II.2.Sorbat	63
II.3.Méthode analytique	63
II.4.Procédure de sorption	63
II.5.Etude et modélisation de la cinétique de sorption du VM par	65
II.5.1.Effet de la masse des matériaux biosorbants	65
II.5.2.Effet de la vitesse d'agitation	68
II.5.3.Effet du pH initial	70
II.5.4.Effet de la température	72
II.5.5.Effet de la force ionique	74
II.5.6.Effet de la granulométrie	77
II.5.7.Effet de concentration initiale	79
II.5.7.1.Modélisation	81
❖ <i>Modèle de Weber et Morris (Diffusion intraparticulaire)</i>	81
❖ <i>Modèle de Boyd</i>	85
❖ <i>Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre)</i>	88
❖ <i>Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)</i>	90
II.6.Etude et modélisation des isothermes de sorption du VM	93
II.6.1.Modélisation	95
II.6.1.1.Modèle de Langmuir	95
❖ <i>Forme 1 de l'équation de Langmuir</i>	95
❖ <i>Forme 2 de l'équation de Langmuir</i>	97
❖ <i>Forme 3 de l'équation de Langmuir</i>	101
❖ <i>Forme 4 de l'équation de Langmuir</i>	104
❖ <i>Forme 5 de l'équation de Langmuir</i>	105
❖ <i>Comparaison entre les capacités maximales de sorption de quelques déchets agricoles</i>	108
II.6.1.2.Modèle de Freundlich	108
II.6.1.3.Modèle d'Elovich	111
II.6.1.4.Modèle de Temkin	113
II.6.1.5. Modèle de Dubinin et Radushkevich (D-R)	115
II.6.1.6.Modèle d'Hakins-Jura	118
II.6.1.7.Modèle de Kiselev	120
II.6.1.8 Modèle de Flory-Huggins	122
II.6.2.Paramètres thermodynamiques	125
Conclusion	127
Références bibliographiques	131

**CHAPITRE III : BIOSORPTION DE L'ACID BLUE 25 PAR LES FEUILLES DE
MASSETTES (*TYPHA ANGUSTIFOLIA*)**

Introduction	138
III.1.Cactéristiques des feuilles de massettes	138
III.2.Matériel et méthodes	139
III.2.1.Sorbat	139
III.2.2.Methode analytique	139
III.2.3.Procédure de sorption	139
III.3.Résultats et discussion	140
III.3.1.Effet de pH initial	140
III.3.2.Effet de la masse du biosorbant	141
III.3.3.Effet de la vitesse d'agitation	142
III.3.4.Effet de la température	144
III.3.5.Effet de la force ionique	145
III.3.6.Effet de la granulométrie	146
III.3.7.effet de la concentration initiale	147
III.3.7.1.Modélisation de la cinétique de sorption	148
❖ Modèle de Weber et Morris (Diffusion interparticulaire)	148
❖ Modèle de Boyd	150
❖ Modèle de lagergreen (pseudo- premier ordre)	151
❖ Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)	152
III.4.Isothermes de sorption du colorant anionique (AB25)	153
III.4.1.Modélisation	155
III.4.1.1.Modèle de Langmuir	155
☞ <i>Forme 1 de l'équation de Langmuir</i>	155
☞ <i>Forme 2 de l'équation de Langmuir</i>	156
☞ <i>Forme 3 de l'équation de Langmuir</i>	158
☞ <i>Forme 4 de l'équation de Langmuir</i>	159
☞ <i>Forme 5 de l'équation de Langmuir</i>	160
III.4.1.2.Comparaison entre les capacités maximales de sorption de quelques déchets agricoles	162
III.4.1.3.Modèle de Freundlich	162
III.4.1.4.Modèle d'Elovich	163
III.4.1.5.Modèle de Temkin	164
III.4.1.6. Modèle de Dubinin et Radushkevich (D-R)	165
III.4.1.7.Modèle d'Hakins-Jura	166
III.4.1.8. Modèle de Flory-Huggins	167
III.4.1.9.Modèle de Kiselev	168
II.5.Paramètres thermodynamiques	169
Conclusion	171
Références bibliographiques	173
 CONCLUSIONS	 178

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	20
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants.....	21
Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants.....	22
Tableau I.4 : Principales caractéristiques de sorption du VM par divers sorbants.....	42
Tableau I.5 : Principales caractéristiques de sorption de l'AB25 par divers sorbants.....	43

CHAPITRE II : EVALUATION DE QUELQUES DECHETS AGRICOLES COMMEBIOSORBANTS POUR L'ENLEVEMENT DU VERT DE MALACHITE (VM)

Tableau II.1 : Concentration de fonctions de surface des trois matériaux biosorbants.....	60
Tableau II.2 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour la sorption du VM par les EPT.....	84
Tableau II.3 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour la sorption du VM par les FM.....	84
Tableau II.4 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour la sorption du VM par le FL.....	85
Tableau II.5 : Valeurs des paramètres du modèle de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations.....	90
Tableau II.6 : Valeurs des paramètres du modèle de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations.....	91
Tableau II.7 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme 1) et Coefficients de corrélation.....	97
Tableau II.8 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme 2) et Coefficients de corrélation.....	98
Tableau II.9 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme 3) et Coefficients de corrélation.....	103
Tableau II.10 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme 4) et Coefficients de corrélation.....	105
Tableau II.11 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme 5) et Coefficients de corrélation.....	106
Tableau II.12 : Comparaison entre les capacités maximales de sorption de quelques déchets agricoles.....	108
Tableau II.13 : Paramètres du modèle de Freundlich et Coefficients de corrélation.....	109
Tableau II.14 : Paramètres du modèle d'Elovich et Coefficients de corrélation.....	113
Tableau II.15 : Paramètres du modèle de Temkin et Coefficients de corrélation.....	114
Tableau II.16 : Paramètres du modèle de Dubinin et Raduchkevich et Coefficients de corrélation.....	118
Tableau II.17 : Paramètres du modèle d'Harkins-Jura et Coefficients de corrélation.....	120
Tableau II.18 : Paramètres du modèle de Kiselev et Coefficients de corrélation.....	121
Tableau II.19 : Paramètres du modèle de Flory-Huggins et Coefficients de corrélation...	123
Tableau II.20 : Paramètres thermodynamiques de la sorption du VM.....	125

CHAPITRE III : BIOSORPTION DE L'ACID BLUE 25 PAR LES FEUILLES DE MASSETTES (*TYPHA ANGUSTIFOLIA*)

Tableau III.1: Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation ...	149
Tableau III.2 : Les paramètres du modèle de Lagegreen (pseudo-premier ordre) et coefficients de corrélation	151
Tableau III.3 : Les paramètres du modèle de Blanchard (pseudo-premier ordre) et coefficients de corrélation	153
Tableau III.4 : Coefficients de corrélation et Paramètres de la forme 1 de l'équation de Langmuir pour la sorption de l'AB25.....	156
Tableau III.5: Coefficients de corrélation et Paramètres de la forme 2 de l'équation de Langmuir pour la sorption de l'AB25.....	157
Tableau III.6 : Coefficients de corrélation et Paramètres de la forme 3 de l'équation de Langmuir pour la sorption de l'AB25.....	159
Tableau III.7 : Coefficients de corrélation et Paramètres de la forme 4 de l'équation de Langmuir pour la sorption de l'AB25.....	160
Tableau III.8 : Coefficients de corrélation et Paramètres de la forme 5 de l'équation de Langmuir pour la sorption de l'AB25.....	161
Tableau III.9 : Comparaison entre les capacités maximales de sorption de quelques sorbants.....	162
Tableau III.10: Coefficients de corrélation et Paramètres du modèle de Freundlich pour la sorption de l'AB25.....	163
Tableau III.11: Coefficients de corrélation et Paramètres du modèle d'Elovich pour la sorption de l'AB25.....	164
Tableau III.12: Coefficients de corrélation et Paramètres du modèle de Temkin pour la sorption de l'AB25.....	165
Tableau III.13: Coefficients de corrélation et Paramètres du modèle de Dubinin-Raduchkevich pour la sorption de l'AB25.....	166
Tableau III.14: Coefficients de corrélation et Paramètres du modèle d' Harkins-Jura pour la sorption de l'AB25.....	167
Tableau III.15: Coefficients de corrélation et Paramètres du modèle de Flory-Huggins pour la sorption de l'AB25.....	168
Tableau III.16: Coefficients de corrélation et Paramètres du modèle de Kiselev pour la sorption de l'AB25.....	168
Tableau III.17 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de l'AB25 par les FM.....	170

LISTE DES FIGURES
CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Structure moléculaire du vert de malachite (sel d'oxalate).....	23
Figure I.2 : Structure moléculaire de l'acid blue 25.....	24
Figure I.3 : Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité.....	33
Figure I.4 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide.....	38

**CHAPITRE II : EVALUATION DE QUELQUES DECHETS AGRICOLES
COMMEBIOSORBANTS POUR L'ENLEVEMENT DU VERT DE
MALACHITE (VM)**

Figure II.1 : Les trois déchets agricoles étudiées avant et après leurs utilisation comme biosorbants.....	55
Figure II.2 : Evolution du pH des suspensions des biosorbants dans l'eau distillée.....	56
Figure II.3 : Evolution de la conductivité des suspensions des biosorbants dans l'eau distillée.....	57
Figure II.4 : Principales fonctions oxygénées acides de surface.....	58
Figure II.5 : Classification des fonctions de surfaces acides.....	59
Figure II.6 : Représentation des fonctions de surface à caractère basique.....	59
Figure II.7 : Spectre infrarouge à transformé de Fourier pour les EPT.....	61
Figure II.8 : Spectre infrarouge à transformé de Fourier pour les FM	62
Figure II.9 : Spectre infrarouge à transformé de Fourier pour le FL.....	63
Figure II.10 : Réacteur fermé agité et thermostaté.....	64
Figure II.11 : Effet de la masse des biosorbants sur la quantité sorbée à l'équilibre.....	66
Figure II.12 : Effet de la masse des biosorbants sur le temps d'équilibre.....	66
Figure II.13 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes masse des biosorbants.....	67
Figure II.14 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation.....	69
Figure II.15 : Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité sorbée à l'équilibre.....	70
Figure II.16 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différents pH initiaux	71
Figure II.17 : Effet du pH initial sur la quantité sorbée à l'équilibre.....	72
Figure II.18 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps à différentes températures.....	73
Figure II.19 : Effet de la température sur la quantité sorbée à l'équilibre.....	74
Figure II.20 : Effet de la température sur le temps d'équilibre.....	74
Figure II.21 : Effet de la force ionique sur la capacité de sorption à l'équilibre.....	75
Figure II.22 : Effet de la force ionique sur le temps d'équilibre.....	75
Figure II.23 : Effet de la force ionique sur la quantité sorbée du VM en fonction du temps.....	76
Figure II.24 : Effet de la granulométrie sur la capacité de sorption à l'équilibre.....	77
Figure II.25 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes granulométrie des biosorbants	78

Figure II.26 : Effet de la granulométrie sur le temps d'équilibre.....	79
Figure II.27 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différents concentrations initiales du VM.....	80
Figure II.28 : Evolution de la quantité sorbée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale.....	81
Figure II.29 : Effet de la concentration initiale du colorant sur le temps d'équilibre.....	81
Figure II.30 : Evolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour diverses concentrations initiales du colorant.....	83
Figure II.31 : Evolution de Bt en fonction de temps pour la sorption des trois biosorbants..	86
Figure II.32 : Détermination de la constante de vitesse de sorption du modèle de Lagergren (pseudo- premier ordre).....	89
Figure II.33 : Détermination de la constante de vitesse de sorption du modèle de Blanchard (pseudo- second ordre).....	92
Figure II.34 : Equilibres isothermes de sorption du VM par les trois biosorbants.....	94
Figure II.35 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 1 de l'équation de Langmuir.....	96
Figure II.36 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 2 de l'équation de Langmuir.....	99
Figure II.37 : Evolution du paramètre de Hall, calculé à partir de la forme 2 de l'équation de Langmuir, en fonction de la concentration initiale.....	100
Figure II.38 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 3 de l'équation de Langmuir.....	102
Figure II.39 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 4 de l'équation de Langmuir.....	104
Figure II.40 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 5 de l'équation de Langmuir.....	107
Figure II.41 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Freundlich.....	110
Figure II.42 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation d'Elovich.....	112
Figure II.43 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Temkin.....	115
Figure II.44 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Dubinin et Raduchkevich.....	117
Figure II.45 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation d'Harkins-Jura.....	119
Figure II.46 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Kiselev.....	122
Figure II.47 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Flory-Huggins...	124
Figure II.48 : Variation de l'énergie libre en fonction de la température pour les trois biosorbants.....	126

CHAPITRE III : BIOSORPTION DE L'ACID BLUE 25 PAR LES FEUILLES DE MASSETTES (*TYPHA ANGUSTIFOLIA*)

Figure III.1 : Spectre infrarouge à transformé de Fourier pour la sorption de l'AB25 par les FM	139
Figure III.2 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différents pH initiaux de la solution.....	141
Figure III.3 : Effet du pH initial de la solution sur la capacité de sorption à l'équilibre...	141
Figure III.4 : Effet de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes masse du biosorbant.....	142
Figure III.5 : Effet de la masse de biosorbant sur la capacité de sorption à l'équilibre.....	142

Figure III.6 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation.....	143
Figure III.7 : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de sorption à l'équilibre.....	143
Figure III.8 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes températures.....	145
Figure III.9 : Effet de la température sur la capacité de sorption à l'équilibre.....	145
Figure III.10 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes masse de NaCl	146
Figure III.11 : Effet de la salinité sur la quantité sorbée à l'équilibre.....	146
Figure III.12 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes granulométrie de biosorbant.....	147
Figure III.13 : Effet de la granulométrie sur la quantité sorbée à l'équilibre.....	147
Figure III.14 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes concentrations initiales.....	148
Figure III.15 : Effet de la concentration initiale du colorant sur la capacité de sorption à l'équilibre.....	148
Figure III.16 : Evolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps ...	150
Figure III.17 : Evolution de Bt en fonction de temps pour différentes concentrations initiales de l'AB25.....	150
Figure III.18 : Modélisation des cinétiques de sorption de l'AB25 par le modèle de Lagergreen pour différentes concentrations initiales	152
Figure III.19 : Modélisation des cinétiques de sorption de l'AB25 par le modèle de Blanchard pour différentes concentrations initiales	153
Figure III.20 : Equilibres isothermes de sorption de l'AB25 par les FM.....	155
Figure III.21 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 1 de l'équation de Langmuir.....	156
Figure III.22 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 2 de l'équation de Langmuir.....	157
Figure III.23 : Evolution du paramètre de Hall, calculé à partir de la forme 2 de l'équation de Langmuir, en fonction de la concentration initiale.....	158
Figure III.24 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 3 de l'équation de Langmuir.....	159
Figure III.25 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 4 de l'équation de Langmuir.....	160
Figure III.26 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 5 de l'équation de Langmuir.....	161
Figure III.27 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Freundlich.....	163
Figure III.28 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation d'Elovich.....	164
Figure III.29 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Temkin.....	165
Figure III.30 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Dubinin et Raduchkevich.....	166
Figure III.31 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation d'Harkins-Jura...	167
Figure III.32 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Flory-Huggins..	168
Figure III.33 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Kiselev.....	169
Figure III.34 : Variation de l'énergie libre en fonction de la température	170

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Cette revue bibliographique est consacrée à la pollution par les colorants et leurs effets sur l'environnement et à la description de l'adsorption et les facteurs influant les cinétiques et les isothermes de sorption. Quelques travaux antérieurs sur la sorption de deux colorants, le vert de malachite et l'Acid Blue 25, par divers matériaux sorbants sont exposés.

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

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

Finalement, les résultats de quelques travaux récents de recherche sur la sorption du vert de malachite et de l'Acid Blue 25 en phase aqueuse sont revus.

I.1. LES COLORANTS

Les premières substances colorées ont été utilisées par l'homme dans les grottes décorées (Lascaux ou Altamira, vers 12000 av. J-C). Elles étaient constituées de charbon de bois ou d'argiles.

Les teintures les plus anciennes proviennent de textiles chinois datant de 3000 av. J-C. Vers 2000 av. J-C, on utilisait la garance ou l'indigo, en Inde, en Palestine ou en Egypte. Jusqu'au XIX^e siècle, les colorants utilisés ne sont qu'une quinzaine. Ils sont tous extraits de produits naturels et souvent d'origine végétale. Certains colorants sont d'origine animale comme la pourpre extraite d'un mollusque (le murex) ou le carmin obtenu à partir d'un insecte d'Amérique du Sud (la cochenille), d'autres sont d'origine minérale (ocres) [1].

I.1.1. DEFINITION

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [2-4]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible

(380 à 750 nm) [4]. En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques (Tableau I.1) [5]. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires,... etc.

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiques différents, sous 40000 dénominations commerciales. Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes solides (poudres, granulés) ou liquides (solutions concentrées, dispersions ou pâtes) [6].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [5].

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

I.1.2. CLASSIFICATION

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [5,6]. Le classement d'après la structure chimique (Tableau I.2) s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [4]. Cependant, les auxochromes définissent la classe tinctoriale (Tableau I.3) [5]. Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines.

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [2,5].

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.

Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants [4-6].

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. VERT DE MALACHITE

Le vert de malachite (vert de diamant B ou vert d'aniline) a été choisi comme un colorant modèle dans cette étude (chapitre II). C'est un colorant cationique (ou basique) de la classe chimique triphénylméthane. Le vert de malachite est un composé organique de formule brute $C_{52}H_{56}N_4O_{12}$ (Figure I.1). Sa masse molaire est de 929 g/mol. Il est soluble dans l'eau (110 g/L à 24 °C, sous forme d'oxalate). Il est utilisé dans divers domaines :

- ✓ Comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie [7] ;
- ✓ Il est utilisé intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton [8] ;
- ✓ Comme marqueur biologique, comme un fongicide et antiseptique pour la culture des poissons [9-11].

Le vert de malachite et tous les composés de la famille des triphénylméthanés sont reconnus comme des composés toxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères [12-17]. En 1992, au Canada, ils ont montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite, et s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Seulement, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture.

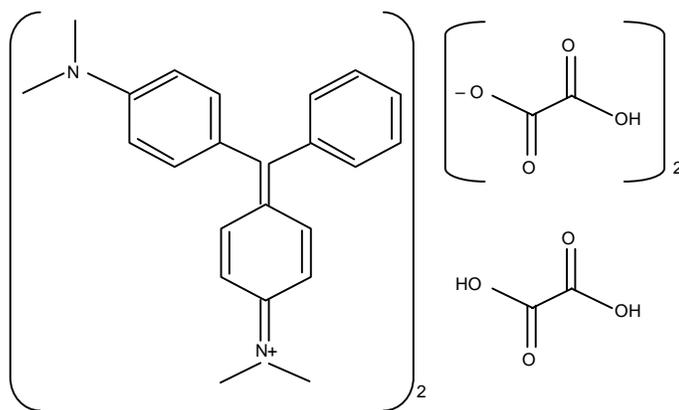


Figure I.1: Structure moléculaire du vert de malachite (sel d'oxalate) [18].

I.1.4. ACID BLUE 25

L'acid blue 25 a été choisi comme un deuxième colorant modèle dans cette étude (chapitre III). 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 (Figure I.2) est une teinture acide soluble dans l'eau, sa formule générale est C₂₀H₁₃N₂NaO₅S et son poids moléculaire est de 416,39 g/mol. Ce colorant est

très utilisé comme polluant modèle. Il est aussi largement utilisé pour teindre le papier, le nylon, l'aluminium et les détergents.

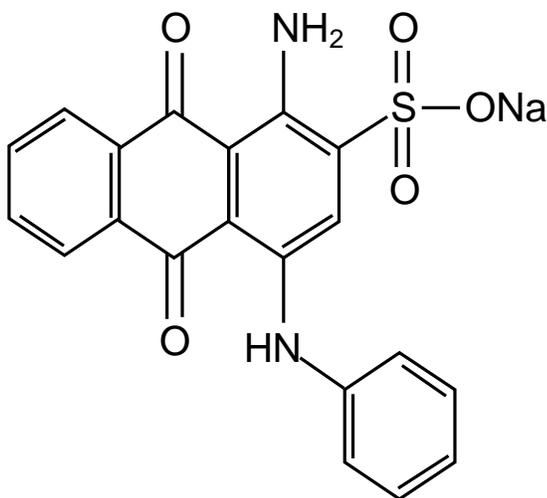


Figure I.2 : Structure moléculaire de l'Acid Blue 25 [19].

I.1.5. TOXICITE DES COLORANTS

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 [20].

❖ 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 [21] 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.* [22] 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.

I.1.5.2.Dangers à long terme

❖ **Persistence**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [23]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants 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 jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [23].

❖ **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [24]. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [15,25].

❖ **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 [23].

I.1.6. PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES COLORANTS DES EFFLUENTS AQUEUX

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [26] et Kurbus *et al.* [27] 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 [28].

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain [29].

I.2.1. NOTION DE SORPTION [30]

Le terme sorption désigne tout processus 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. 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. DEFINITION 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 [31-33].

Le phénomène est général pour toutes les surfaces (WEBER : « tout solide est un adsorbant potentiel »), mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solide à porosité élevée [34]. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement adsorbat la molécule qui s'adsorbe et adsorbant le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [35].

Ce phénomène s'explique par le fait que toute surface est constituée d'atomes dont certaines liaisons chimiques ne sont pas établies. Ces anomalies locales sont à l'origine d'interactions entre les atomes de surface et les constituants de l'environnement liquide ou gazeux : des molécules de liquide ou gaz sont piégées et stabilisent le système. Par conséquent, lorsqu'une phase liquide ou gazeuse et un solide entrent en contact, la concentration du fluide ou d'un de ses composants (le plus sensible aux interactions) croît à l'interface [36].

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.

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 Van der 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 [37,38].

I.2.3. APPLICATION DE L'ADSORPTION

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir [38].

- ✓ La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- ✓ La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- ✓ La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications industrielles diverses, on cite :

- la décoloration des jus sucrés ;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
- Le traitement des eaux : généralement en utilisant du charbon actif pour le traitement des eaux et la purification des jus sucrés ;
- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;

- La décoloration des liquides;
- La chromatographie.

I.2.4. ADSORBANT

I.2.4.1. Propriétés d'un adsorbant

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g [39].

La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores, certaines molécules ne peuvent être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur taille.

Les adsorbants industriels les plus courants sont : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires) [28].

I.2.4.2. Biosorbants [40]

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, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco et de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses 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 polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des biopolymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine et 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.* [41] 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 polyhydroxy-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 [40].

- **Chitine**

La chitine est un polymère linéaire contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés. Elle constitue le squelette de différents arthropodes, comme les crustacés et les insectes et dans la paroi des cellules de certaines espèces de champignons. La chitine possède une bonne capacité d'adsorption. Cependant, son dérivé deacétylé, le chitosane, est le plus utilisé dans les processus d'adsorption, en raison de l'existence de ses groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption. Le chitosane est obtenu soit chimiquement ou naturellement dans les parois cellulaires de certains champignons.

- **Cellulose**

La cellulose est un glucide. Elle est un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur terre (plus de 50 % de la biomasse).

- **Lignine**

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. La biomasse cumulée entre la cellulose et la lignine représente environ 70% de la biomasse totale. La lignine est un polymère constitué par trois types de monomères : le coniféryle, le p-coumaryle et les alcools sinapiques. La lignine, étant très résistante à la compression, confère aux cellules végétales de la solidité. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention des polluants [42].

I.2.4.3. 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 [28,39].

- ✓ **Cinétique**

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 de diminuer les investissements.

✓ **Sélectivité**

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

✓ **Capacité**

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

✓ **Résistances mécanique, chimique et thermique**

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

✓ **Coûts de fabrication**

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

✓ **Régénérabilité**

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

1.2.4.4. 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 des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbeur, en terme de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre le sorbant et les polluants [40].

1.2.4.4.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un biosorbant 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 (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec.

L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau passe par

I.2.4.4.2. 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.

Les vitesses d'adsorption sont beaucoup plus faibles en phase liquide qu'en phase gazeuse. Cette cinétique relativement lente se traduit par des délais assez importants pour atteindre l'équilibre d'adsorption [45].

I.2.5.2. Modèles de la 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. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre), le modèle cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

❖ Modèle de Lagergren

L'équation de Lagergren [46] est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle est représentée de la manière suivante :

$$(I.1)$$

L'intégration de l'équation (I.1) pour les conditions aux limites $q = 0$ à $t = 0$

et $q = q$ à $t = t$ donne :

$$(I.2)$$

où K_1 : constante de vitesse d'adsorption (1/min),

q : 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 K_1 .

❖ Modèle de Blanchard

La cinétique de sorption peut être analysée par l'expression de Blanchard [47] (de pseudo-second ordre) linéarisée par Ho [48] :

$$(I.3)$$

Avec K_2 : constante de vitesse de pseudo second ordre (g /mg min)

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

$$h = K_2 q_e^2 \quad (I.4)$$

❖ **Modèle de Boyd**

Pour déterminer l'étape limitante de la cinétique d'adsorption, Boyd a proposé un modèle basé sur la supposition que la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitante contrôlant le processus.

$$Bt = -0,4977 - \ln (1-F) \quad (I.6)$$

$$\text{où} \quad F = q/q_e \quad (I.7)$$

avec

F : fraction adsorbée du soluté aux différents temps

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

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

B : fonction mathématique de F .

Si l'évolution de Bt en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine alors l'hypothèse est vérifiée et la diffusion dans les pores est l'étape limitante, sinon c'est la diffusion externe qui tient le contrôle [49].

❖ **Modèle de Weber et Morris**

L'équation de Weber et Morris [50] permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores en utilisant l'équation suivante :

$$q = k_d \cdot t^{1/2} + C_d \quad (I.8)$$

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

C_d : ordonné à l'origine (mg/g).

Si $q = f(t^{1/2})$ est une droite, la pente de cette droite sera égale à K_d .

Si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, nous devons obtenir une droite. Cette étape est l'étape limitante si la droite passe par l'origine.

I.2.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Comme leurs noms l'indiquent, les isothermes n'ont de sens qu'à une température constante. Elles ne sont pas des modèles dynamiques car elles ne dépendent pas du temps. Les isothermes communément employées sont l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich.

Les isothermes permettent de déterminer la capacité d'adsorption du solide pour un soluté donné ; elles permettent donc de mettre en évidence si une purification est réalisable ou non. Elles permettent également d'estimer approximativement la quantité de solide nécessaire pour atteindre un rendement de traitement.

Les isothermes sont des courbes mettant en relation la quantité de polluants adsorbée par unité de masse de matériau (q_e) et la concentration de polluants restant en solution (C_e).

I.2.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

Giles *et al.* [52] ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide dans lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (Figure I.4).

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [53] :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

❖ Isothermes du type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une faible affinité aux argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement. Ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [54].

Ce type Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire (exemple : phénol sur alumine).

❖ Isothermes du type L

Les courbes de type L (dites de Langmuir) sont les plus fréquentes. Ce type indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [55]. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement est rencontré dans le cas où

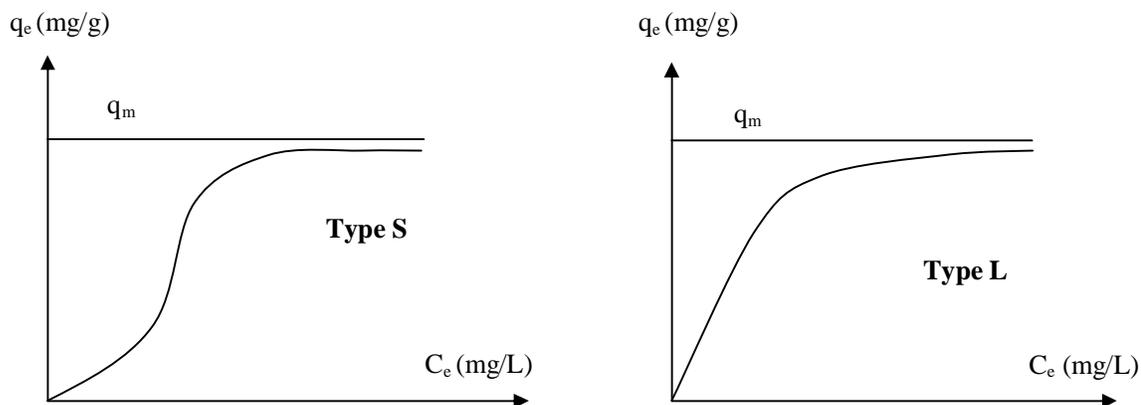
l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

❖ Isothermes du type H

C'est un cas particulier de l'isotherme du type L, où la pente initiale est très élevée. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique [53]. Elles s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions. L'adsorption initiale du soluté dans les pores, produit vraisemblablement, une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer.

❖ Isothermes du type C

Les courbes sont sous forme de ligne droite qui passe par l'origine (il y'a compétition entre le soluté et le solvant pour occuper les sites avec toujours le même partage). Ceci signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [53].



I.2.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

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

X : masse adsorbée à l'équilibre (mg)

m : masse d'adsorbant (g)

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

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_o et la concentration finale du soluté C. La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [53] :

(I.9)

avec :

V : volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

C_o : 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 n'exposerons que les plus utilisées.

1.2.6.2.1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est donnée par la relation suivante [56] :

(I.10)

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

q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

CHAPITRE II

Evaluation de quelques déchets agricoles comme biosorbants pour l'enlèvement du vert de malachite

INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est d'étudier les caractéristiques de trois déchets agricoles, les épluchures de pommes de terre, Spectre infrarouge à transformée de Fourier, puis évaluer ces déchets agricoles comme des biosorbants naturels pour l'enlèvement d'un colorant cationique, le vert de malachite, à partir de solutions aqueuses en mode discontinu (batch). Les effets des conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse des matériaux biosorbants, la vitesse d'agitation, le pH de la solution, la température, la salinité du milieu et la granulométrie sur la cinétique de sorption du vert de malachite sont examinés. L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de sorption permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de sorption en termes de vitesse et de capacités de sorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de sorption du vert de malachite par les matériaux biosorbants proposés.

II.1.MATERIEL ET METHODES

II.1.2.CARACTERISATION DES BIOSORBANTS

L'efficacité d'un procédé de sorption dépend essentiellement de la qualité de l'effluent à traiter et de la surface du biosorbant et de ses fonctions de surface. Il est donc essentiel, lorsqu'on veut prévoir les résultats d'un traitement par un biosorbant ou pour pouvoir expliquer les résultats, de procéder à des essais de laboratoire pour mieux comprendre la structure chimique de la surface des biomatériaux. Pour cela, le relargage des ions par les biosorbants dans l'eau distillée a été étudié par conductimétrie et pH-métrie. Le point de charge zéro (pzc) est aussi déterminé. La méthode de Boehm est appliquée dans le but de déterminer les fonctions de surface. Les spectres infrarouge à transformée de Fourier des biomatériaux étudiés sont également établis.

II.1.2.1.Relargage d'ions par les biosorbants

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

Afin de quantifier les éléments relargués par les biosorbants, des mesures de pH et de conductivité électrique sont réalisées à partir d'une suspension de 0,25 g de chaque biosorbant dans 100 mL d'eau distillée agitée à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 400 tr/min.

pH-métrie

L'évolution du pH d'une suspension de 0,25 g de chaque matériau biosorbants dans 100 mL d'eau distillée est présentée sur la Figure II.2. Les suspensions des matériaux biosorbants ont un caractère basique capable d'élever le pH de l'eau distillée de 5,7 à 6,3 pour les EPT, à 6 pour les FM et 6,8 pour les FL. Pour les FM durant la première minute à un caractère acide et puis le pH augmente après 10 minutes à la valeur initiale et il continue à augmenter jusqu'à avoir une valeur stable. La variation du pH n'est pas significative et il est difficile d'expliquer les résultats obtenus.

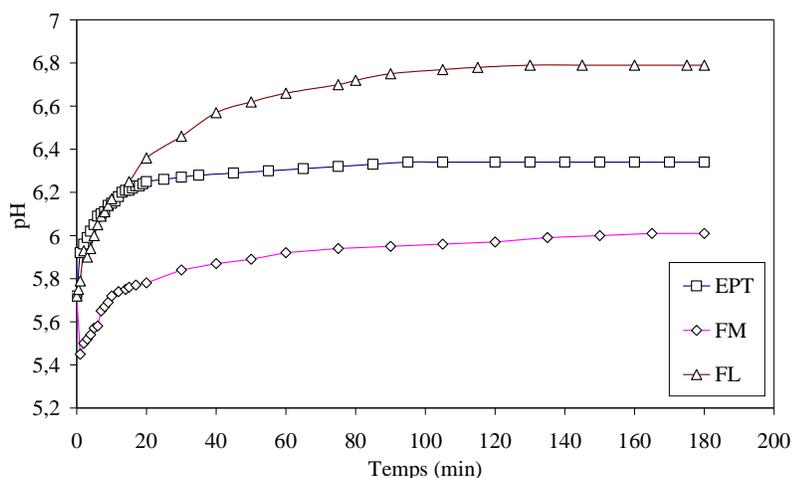


Figure II.2 : Evolution du pH des suspensions de biosorbants dans l'eau distillée

Conductimétrie

L'évolution de la conductivité des suspensions des EPT, des FM et des FL dans l'eau distillée est présentée sur la Figure II.3. Cette figure montre que la cinétique de relargage des ions est rapide ou la conductivité électrique se stabilise à une valeur de 16,32, 18,62 et 53

$\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les EPT, les FM et les FL respectivement. Des résultats similaires ont été obtenus par une suspension de pommes de cèdre [3]. On remarque que la quantité d'ions relargués par les fruits de Luffa est plus grande par rapport aux FM et aux EPT respectivement, mais elle reste faible par rapport à d'autres matériaux biosorbants ($197\mu\text{s}/\text{cm}$) [4].

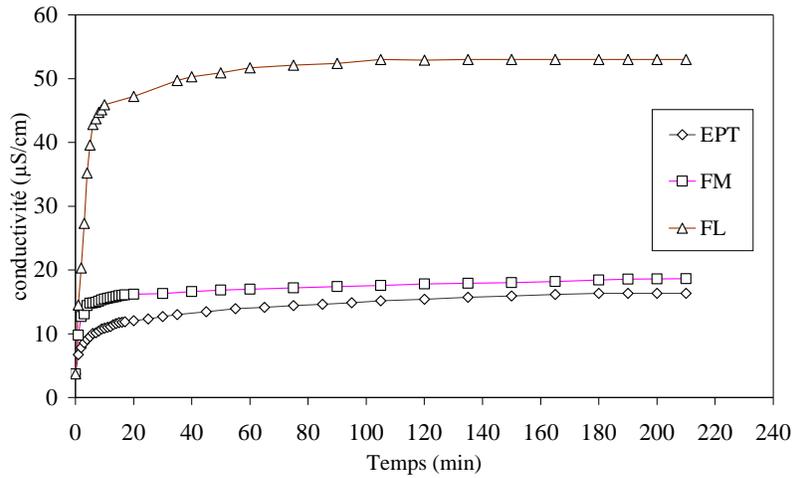


Figure II.3 : Evolution de la conductivité des suspensions des biosorbants dans l'eau distillée

II.1.2.2. Point de charge zéro (PZC)

Les phénomènes de sorption sont régis par des facteurs multiples, parmi lesquels les forces électrostatiques jouent un rôle important. Celles-ci dépendent bien entendu de la charge

Les valeurs déterminées pour les teneurs en fonctions de surface acides et basiques des trois biosorbants étudiés sont regroupées dans le Tableau II.1. D'après ces résultats, nous remarquons que :

II.1.2.4. Spectre infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse de la surface des trois biosorbants par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est présenté sur les Figures II.7 à II.9. D'après ces Figures, il est clair que les biosorbants présentent de nombreuses bandes qui reflètent la nature complexe des biomatériaux. La comparaison entre les spectres des biosorbants avant et après sorption indique que certaines bandes ont changé de place et d'autres ont apparu. Ce changement observé dans les spectres indique la complication de ces groupes fonctionnels présents sur la surface des biosorbants peuvent participer dans le processus de sorption.

II.2.SORBAT

Le sorbat utilisé est un colorant basique : le vert de malachite (VM) sous forme de sel d'oxalate ; produit pur (Merck) ; de formule chimique brute $C_{52}H_{56}N_4O_{12}$ et de masse molaire 929 g/mole.

Une solution mère à 1 g/L a été préparée et les solutions filles de différentes concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère.

II.3.METHODE ANALYTIQUE

Le colorant employé présente la propriété, du fait de sa couleur apparente, d'absorber sélectivement certaines radiations du spectre de la lumière blanche. Cette propriété est utilisée

pour mesurer la concentration en colorant dans l'eau. Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons.

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

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

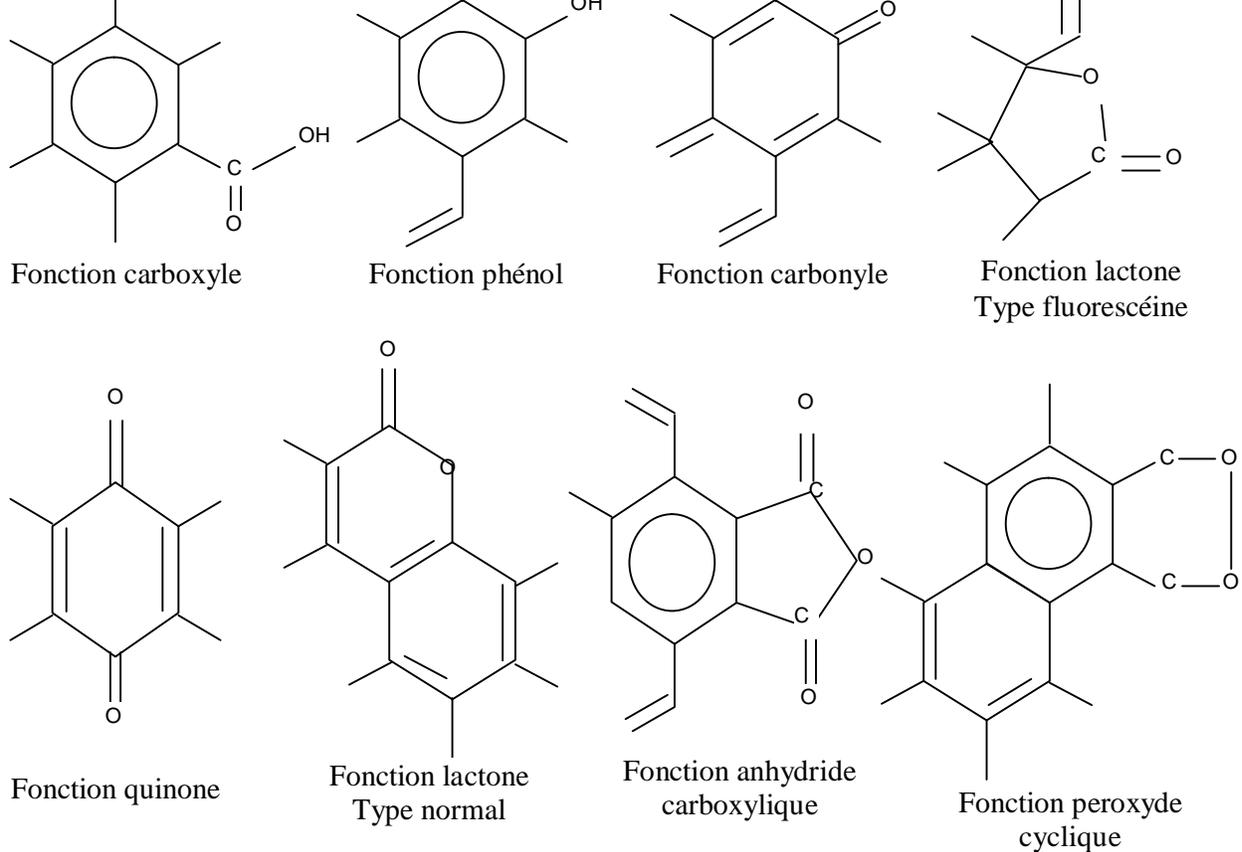
II.5.ETUDE ET MODELISATION DE LA CINETIQUE DE SORPTION DU VM

Le but de cette partie est d'étudier et de modéliser la cinétique de sorption du vert de malachite par les différents biosorbants (EPT, FM et FL) en mode discontinu (Batch). Les effets des conditions opératoires telles que la concentration initiale du colorant, la masse, la vitesse d'agitation, le pH de la solution, la température, la salinité du milieu et la granulométrie sur la cinétique de sorption du colorant sont examinés.

Dans l'objectif de générer une base de données de sorption du VM par les différents biosorbants en termes de vitesse et de capacités de sorption, diverses équations sont appliquées. L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques de sorption à différentes concentrations initiales permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de sorption du colorant.

II.5.1.EFFET DE LA MASSE DES MATERIAUX BIOSORBANTS

L'effet de la masse des matériaux biosorbants sur la sorption du vert de malachite a été



II.1.2.4. Spectre infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse de la surface des trois biosorbants par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est présentée sur les Figures II.7 à II.9. D'après ces Figures, il est clair que les biosorbants présentent de nombreuses bandes qui reflètent la nature complexe des biomatériaux. La comparaison entre les spectres des biosorbants avant et après sorption indique que certaines bandes ont changé de place et d'autres ont apparu. Ce changement observé dans les spectres indique la complication de ces groupes fonctionnels présents sur la surface des biosorbants peuvent participer dans le processus de sorption.

II.2.SORBAT

Le sorbat utilisé est un colorant basique : le vert de malachite (VM) sous forme de sel d'oxalate ; produit pur (Merck) ; de formule chimique brute $C_{52}H_{56}N_4O_{12}$ et de masse molaire 929 g/mole.

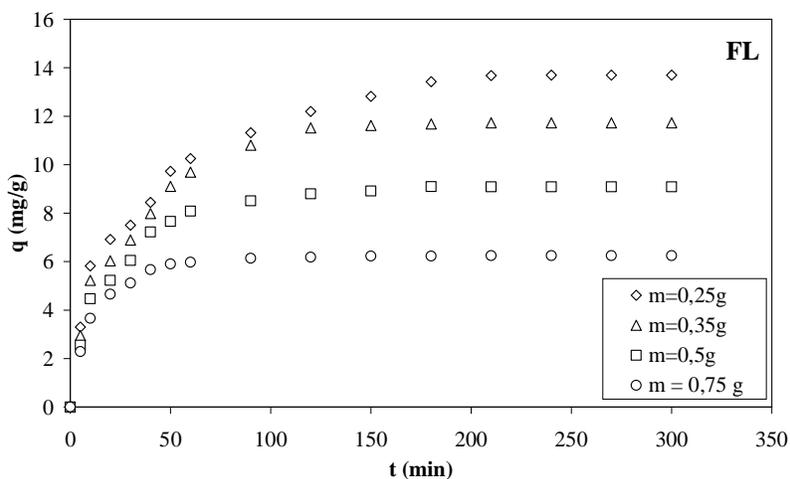
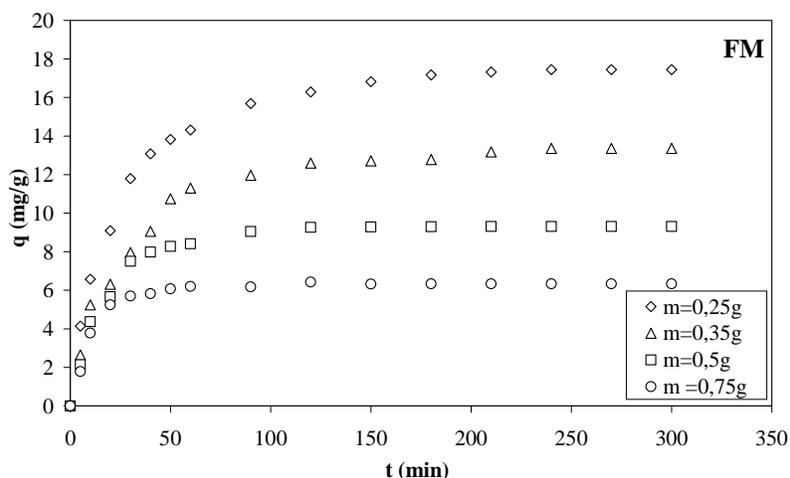
Une solution mère à 1 g/L a été préparée et les solutions filles de différentes concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère.

II.3.METHODE ANALYTIQUE

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

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

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



II.5.2.EFFET DE LA VITESSE D'AGITATION

L'effet de la vitesse d'agitation sur la sorption du vert de malachite par les trois matériaux biosorbants a été étudié en présence

été étudié en présence de de biosorbant dans 100 mL de solution. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre à une concentration initiale de 50 mg/L et une température de 25 °C. L'évolution de la quantité sorbée du VM par les trois matériaux est présentée sur les Figures II.14 et II.15. Les résultats présentés sur ces figures permettent de constater que :

La cinétique de sorption pour les trois biosorbants en l'absence d'agitation est lente. La quantité sorbée à l'équilibre pour les EPT, les FM et les FL

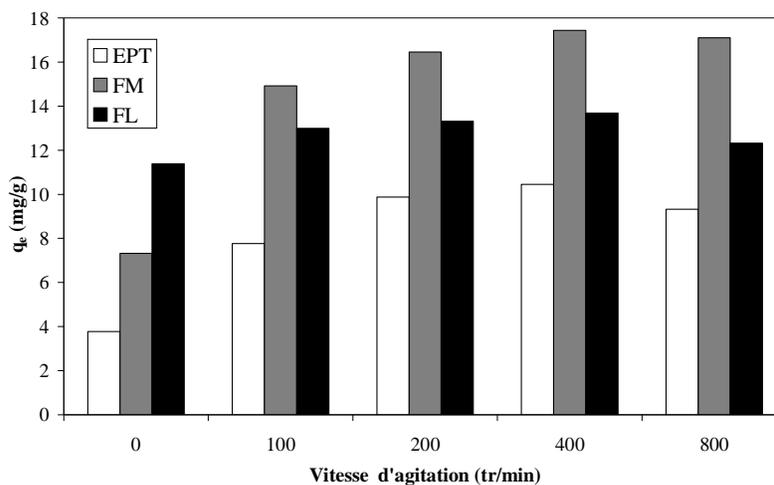


Figure II.15 : Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité sorbée à l'équilibre

II.5.3.EFFET DU PH INITIAL

Le pH du milieu représente un paramètre ayant une influence significative sur la capacité

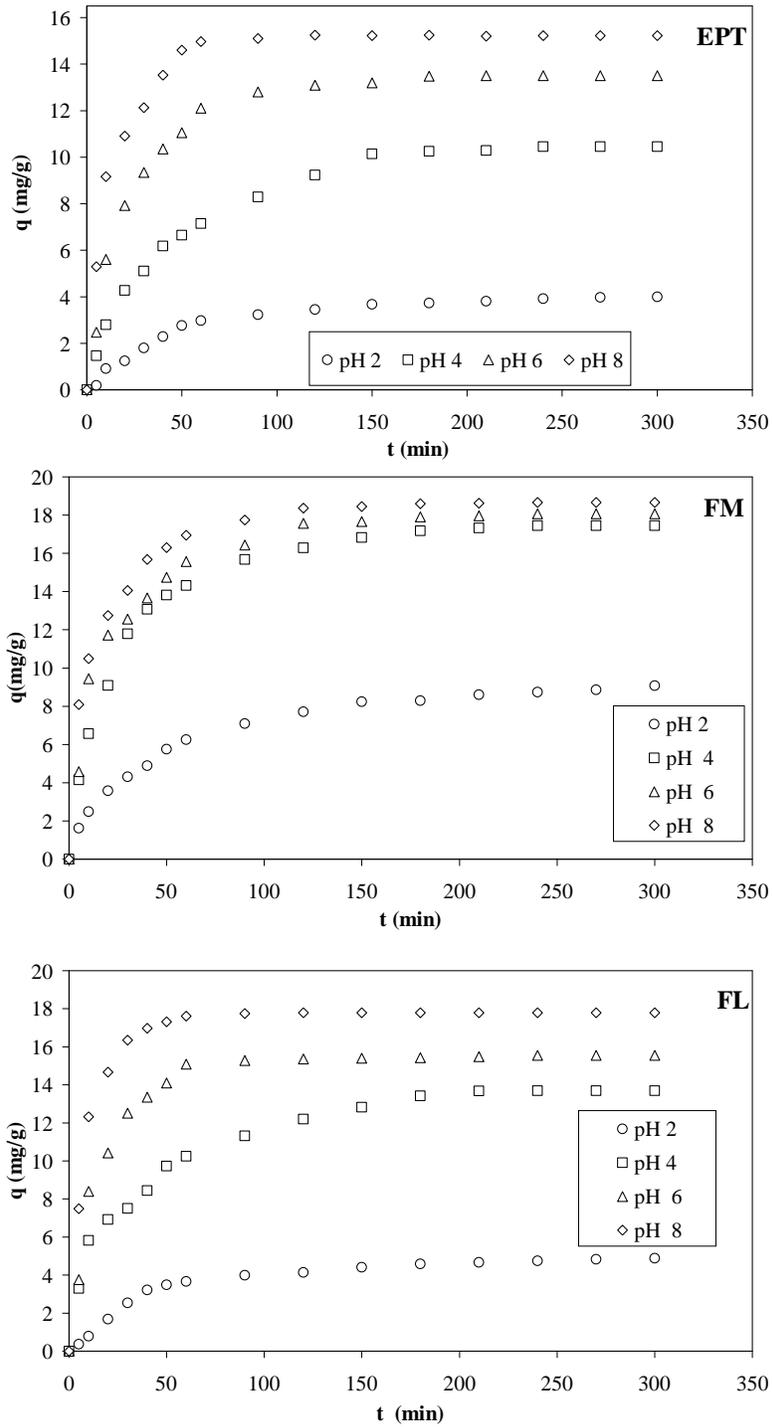


Figure II.16 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différents pH initiaux

II.5.4.EFFET DE LA TEMPERATURE

Afin d'examiner l'influence de la température de la solution sur la sorption du vert de malachite par les biomatériaux étudiés, nous avons examiné l'évolution de la quantité sorbée en fonction du temps à différentes températures (25, 35, 45 et 55°C) en utilisant une concentration initiale de

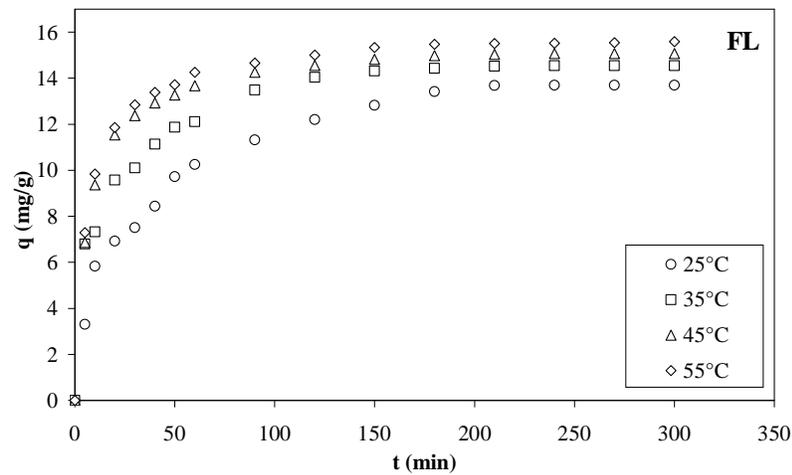
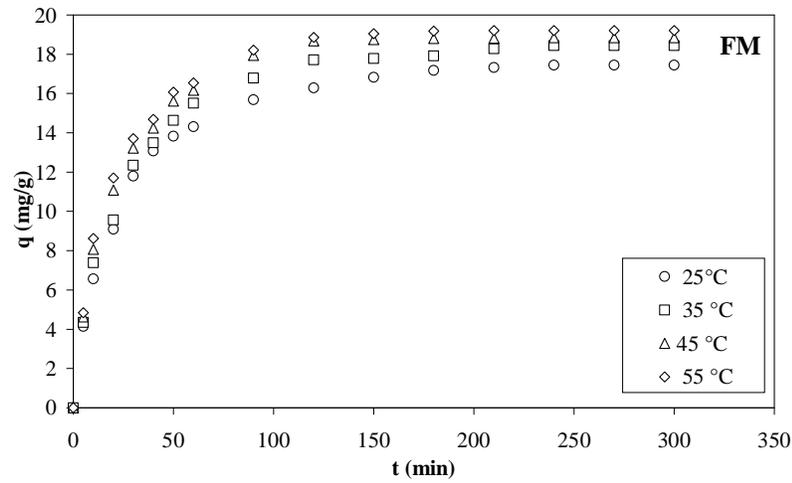
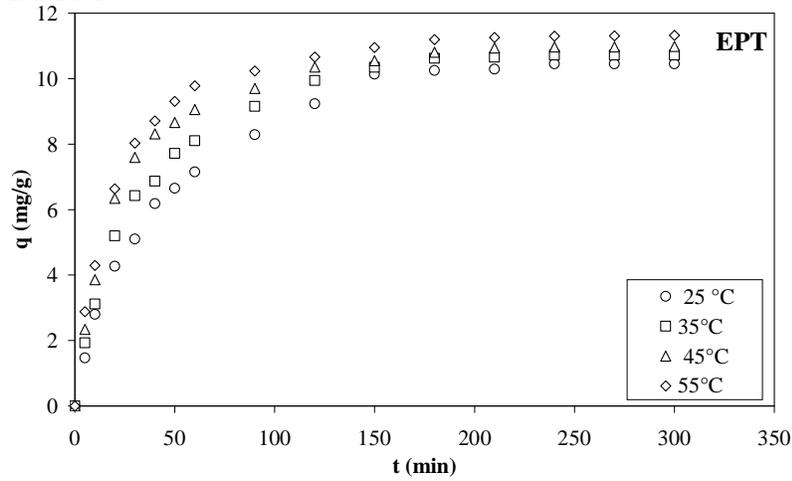


Figure II.18 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps à différentes températures

III.5.7.EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du vert de malachite sur la biosorption par les EPT, les FM et les FL, on a fait varier la concentration du sorbat

sorption du vert de malachite par les trois matériaux biosorbants (EPT, FM et FL) sont illustrés sur les Figures II.27 à II.29. Ces figures révèlent que :

- Une augmentation de la concentration de 5 à 50 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 1,65 à 10,45 mg/g par les EPT, de 1,84 à 17,44 mg/g par les FM et de 1,67 à 13,69 mg/g par les FL respectivement. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la force motrice augmente avec l'augmentation de la concentration, facilitant ainsi le passage du soluté de la solution vers les sorbants ;

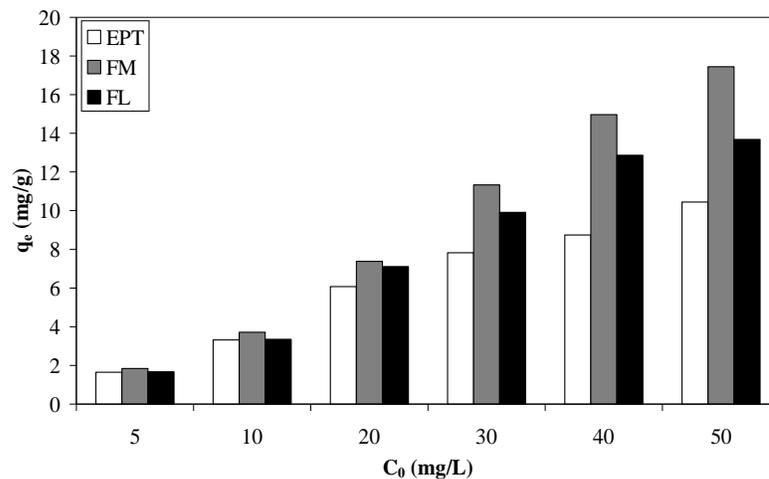
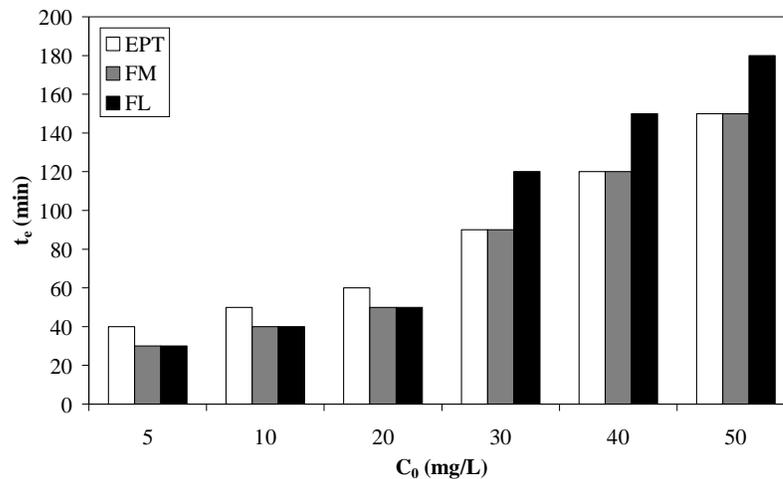


Figure II.28 : Evolution de la quantité sorbée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale



II.5.7.1. Modélisation

❖ *Modèle de Weber et Morris*

Weber et Morris [50] ont rapporté que si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption, en portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps, nous devons obtenir une droite. Cette étape est l'étape limitante si la droite passe par l'origine.

❖ *Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre)*

L'équation de Lagergren [53] est une expression de pseudo-premier ordre. Elle est représentée de la manière suivante : (II.5)

L'intégration de l'équation (I.5) pour les conditions aux limites $q = 0$ à $t = 0$ et $q = q$ à $t = t$ donne : (II.6)

où K_1 : constante de vitesse de sorption (1/min), q : quantité sorbée à l'instant t (mg/g),
 q_e : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g) et t : temps (min).

En traçant $\ln [(q_e - q)/q_e]$ en fonction du temps t , on peut déterminer la constante de vitesse de sorption K_1 .

La modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques de sorption du VM par les trois matériaux testés pour différentes concentrations initiales du colorant par le modèle de Lagergren est présentée sur la Figure II.32. Les paramètres du modèle de Lagergren et les coefficients de corrélation sont rassemblés dans le Tableau II.5.

Les coefficients de corrélation consignés dans le Tableau II.5 sont mauvais pour les trois biosorbants et les valeurs des capacités de sorption théoriques présentent un écart considérable par rapport aux valeurs expérimentales. Ceci confirme que le modèle de Lagergren n'est pas adéquat pour la description des cinétiques de sorption.

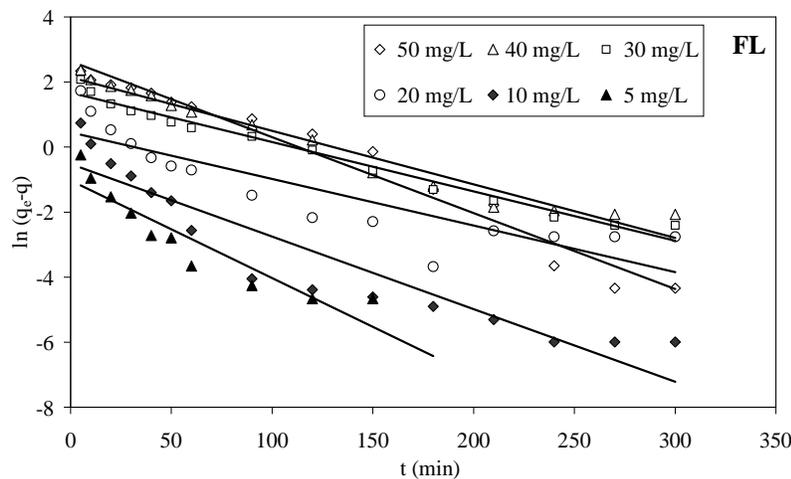


Figure II.32 : Détermination de la constante de vitesse de sorption du pseudo-premier ordre

❖ *Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)*

La cinétique de sorption peut être analysée par l'expression de Blanchard [54] (de pseudo-second ordre) linéarisée par Ho [55] :

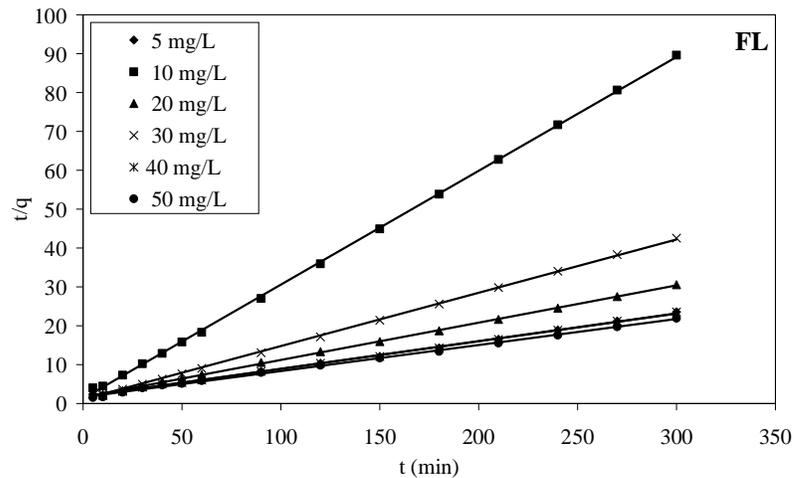
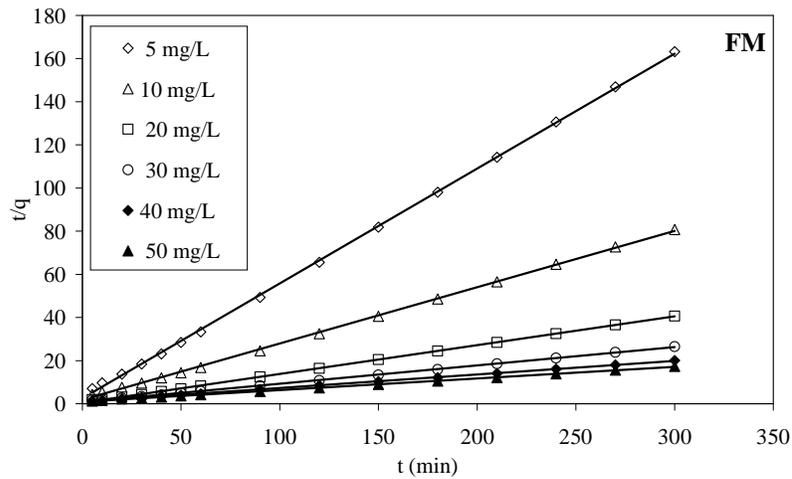


Figure II.33 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre

II.6. ETUDE ET MODELISATION DES ISOTHERMES DE SORPTION DU VM

Cette étude a pour objectif de trouver les modèles qui peuvent décrire avec précision les résultats expérimentaux des isothermes de sorption du vert de malachite par les trois biosorbants testés, et de bien préciser les grandeurs que nous pouvons déterminer.

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

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

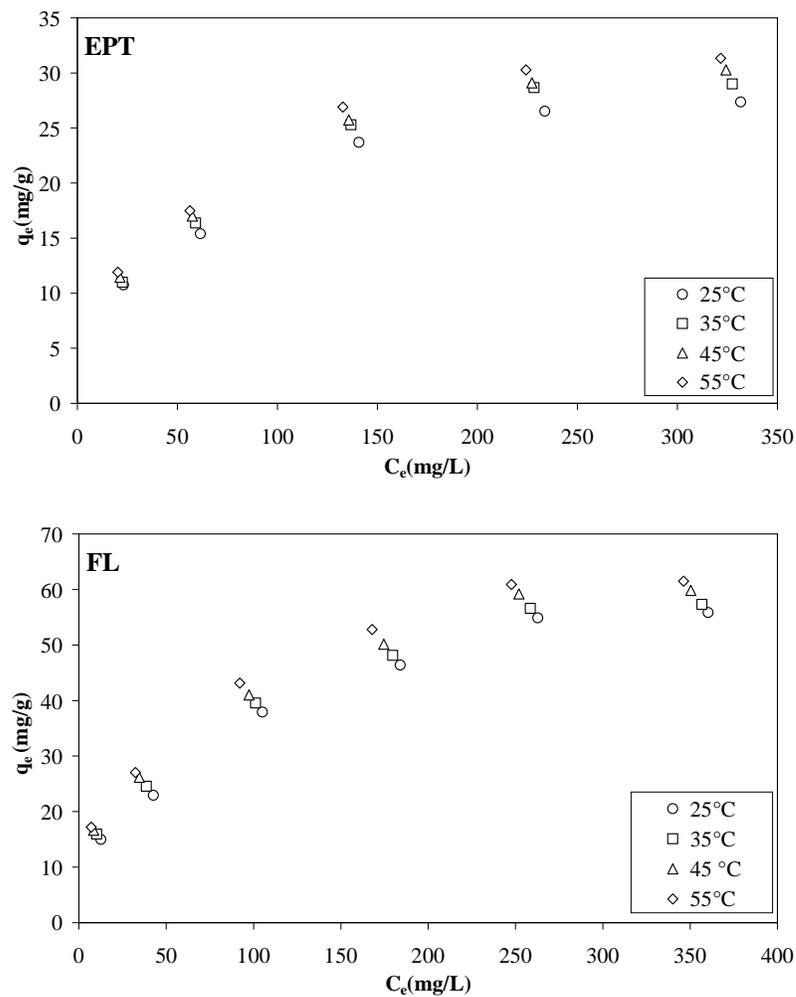


Figure II.34 : Equilibres isothermes de sorption du VM par les trois biosorbants

II.6.1.MODELISATION

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

Pour chaque modèle, une discussion sur la validité du modèle sera menée. Plusieurs modèles ont été testés et nous nous limiterons à la présentation de ceux qui ont donné les meilleurs résultats pour alléger le manuscrit.

II.6.1.1. Modèle de Langmuir

❖ Forme 1 de l'équation de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de Stumm et Morgan [57] (forme 1) comme suit :

$$(II.10)$$

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

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du VM par les trois biosorbants testés par la forme 1 de Langmuir est présentée sur la Figure II.35 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau II.7.

❖ Forme 2 de l'équation de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de Weber [58] (forme 2) comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} \times C_e \quad (II.11)$$

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

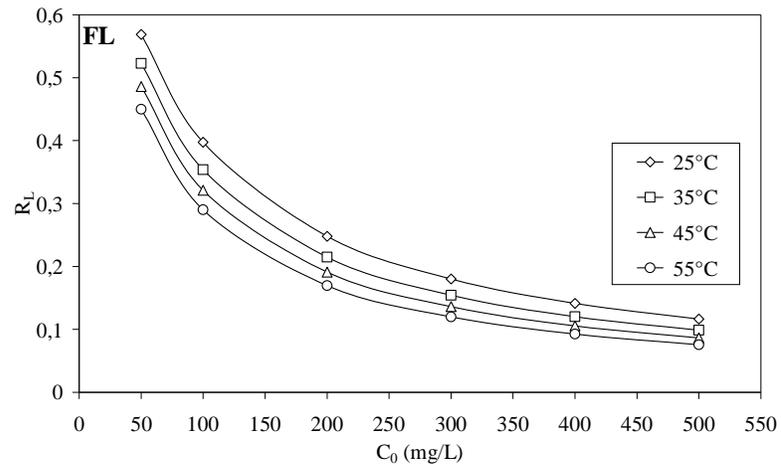
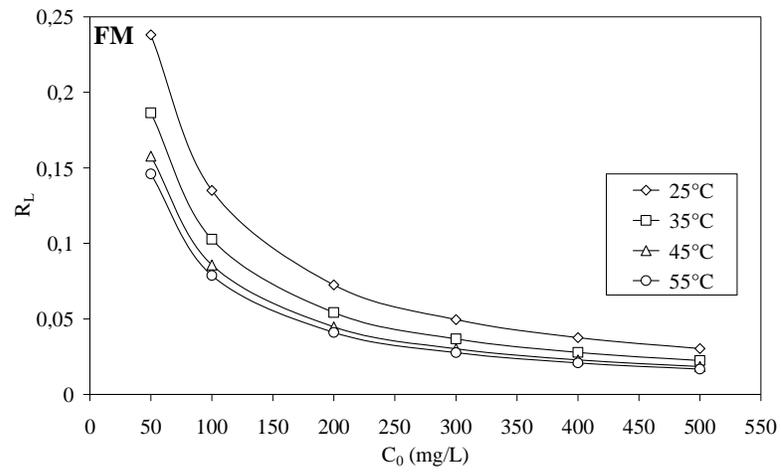
La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du VM par les trois biosorbants testés est présentée sur la Figure II.36 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau II.8.

Les résultats fournis par la deuxième transformée linéaire du modèle de Langmuir montrent que :

- ✓ La forme 2 du modèle de Langmuir donne un excellent ajustement des données expérimentales pour les trois biosorbants car les coefficients de corrélation obtenus sont très bons ($r \geq 0,993$).
- ✓ La capacité maximale de sorption (q_m) ainsi que la constante de Langmuir (b) augmentent avec l'élévation de la température selon l'ordre suivant : $FM > FL > EPT$.

Il semble que la forme 2 du modèle de Langmuir décrit adéquatement les résultats expérimentaux des isothermes de sorption du VM par les trois biosorbants.

Tableau II.8 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme 2) et coefficients de



Evolution du paramètre de Hall

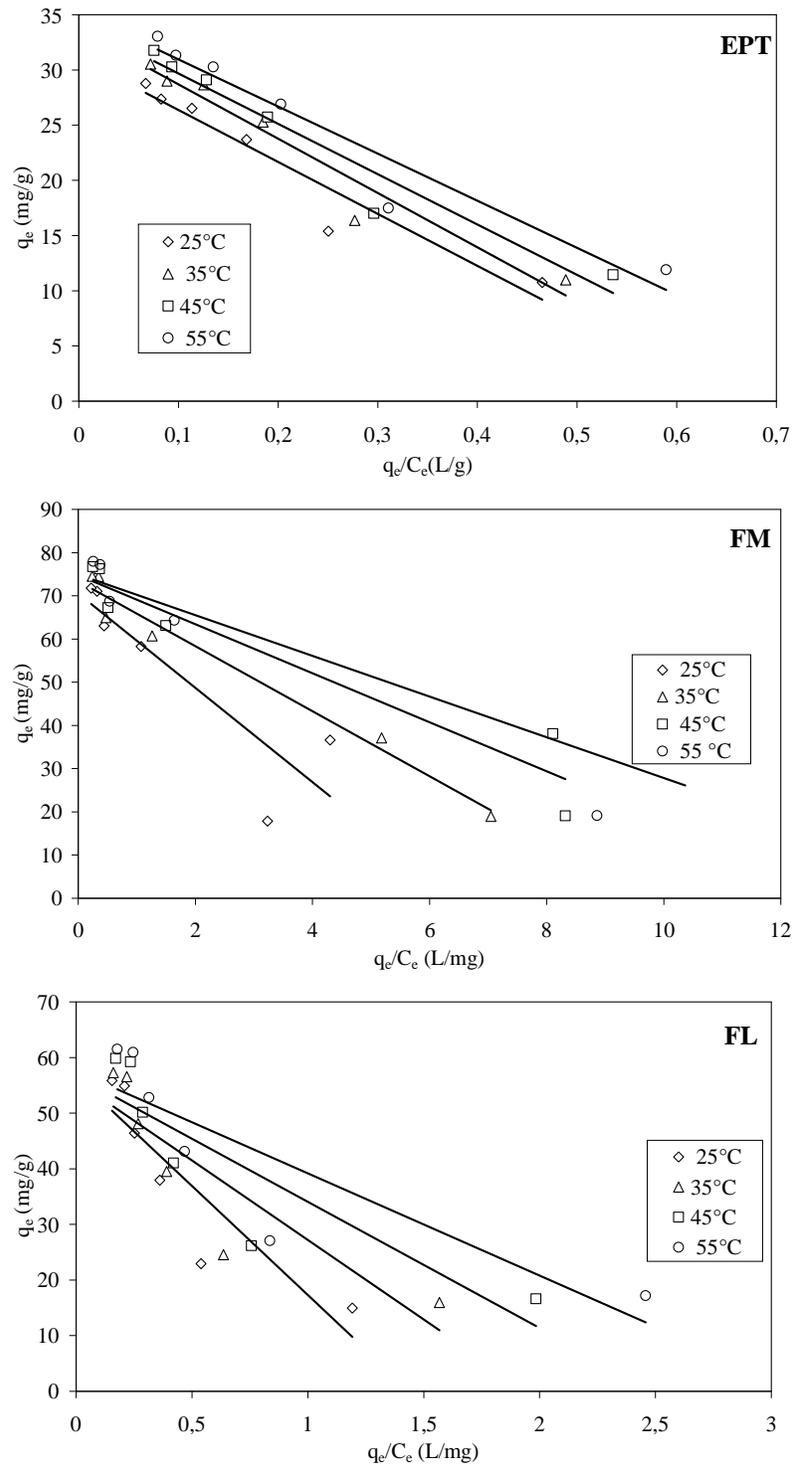


Figure II.38 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 3 de l'équation de Langmuir

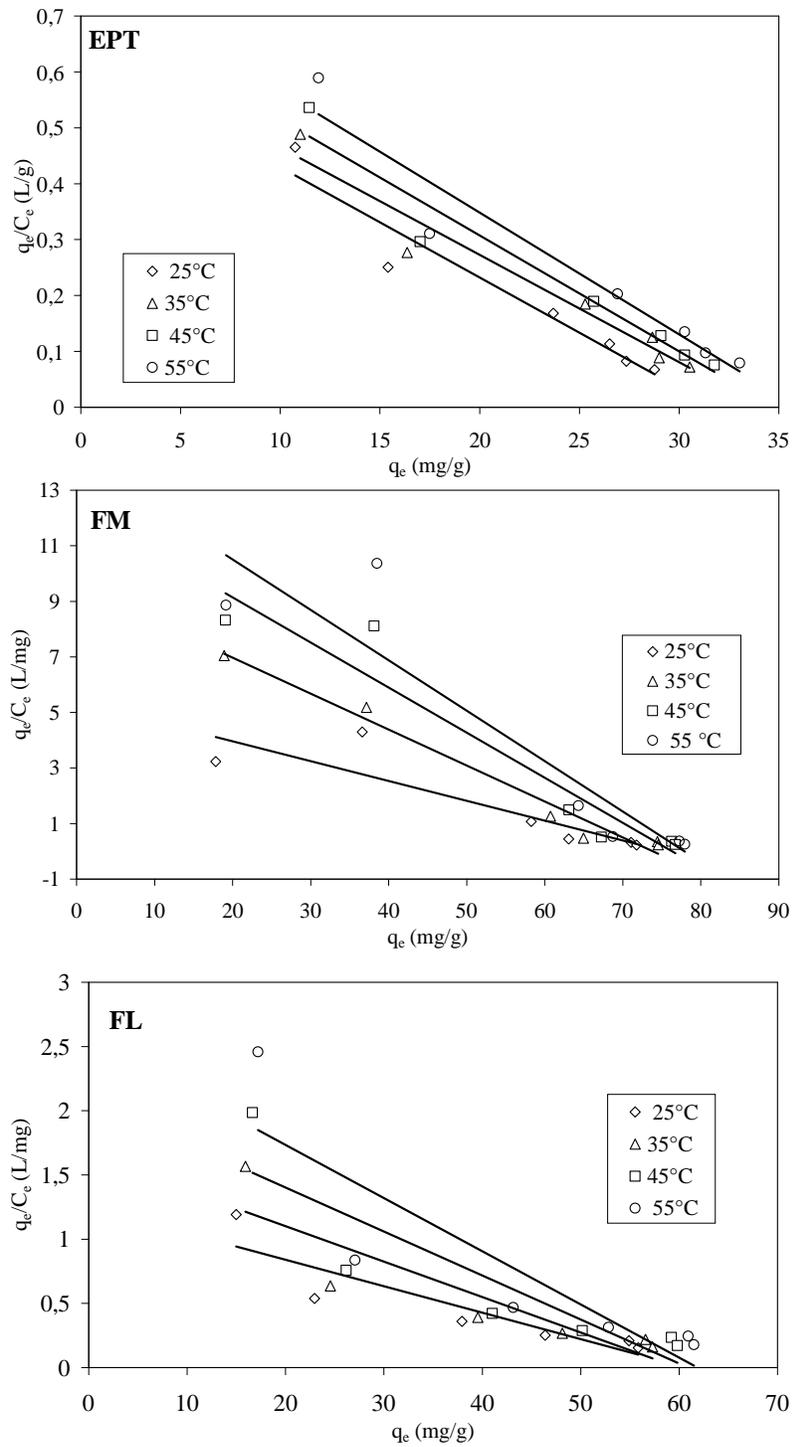


Figure II.39 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 4 de l'équation de Langmuir

Tableau II.11 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme 5) et coefficients de corrélation

Sorbant	T (°C)	q_m (mg/g)	b (L/mg)	r
FM	25	87,41	0,0501	0,949
	35	74,02	0,1289	0,998
	45	80,18	0,1415	0,986
	55	85,14	0,1428	0,969

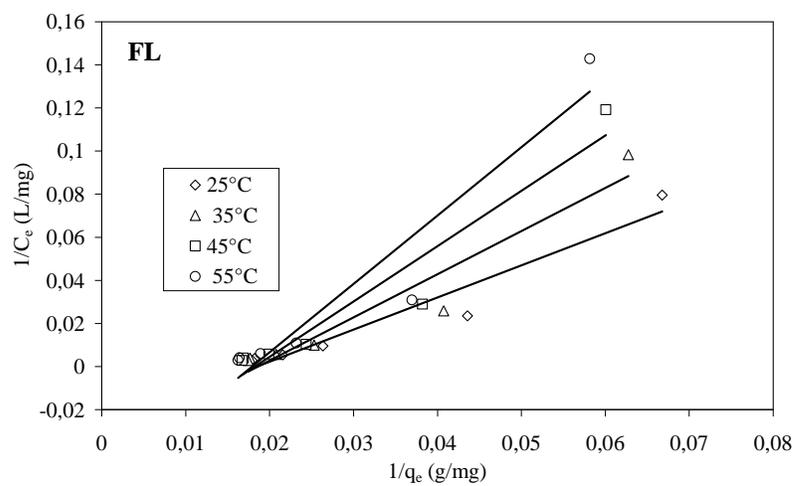
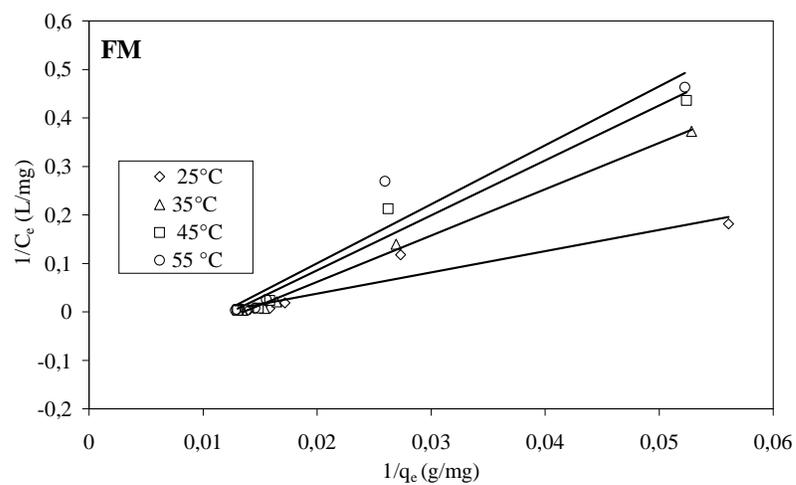
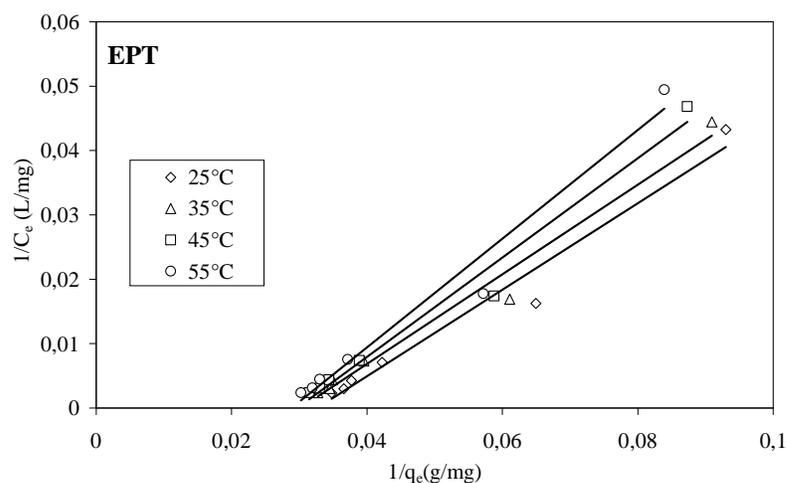
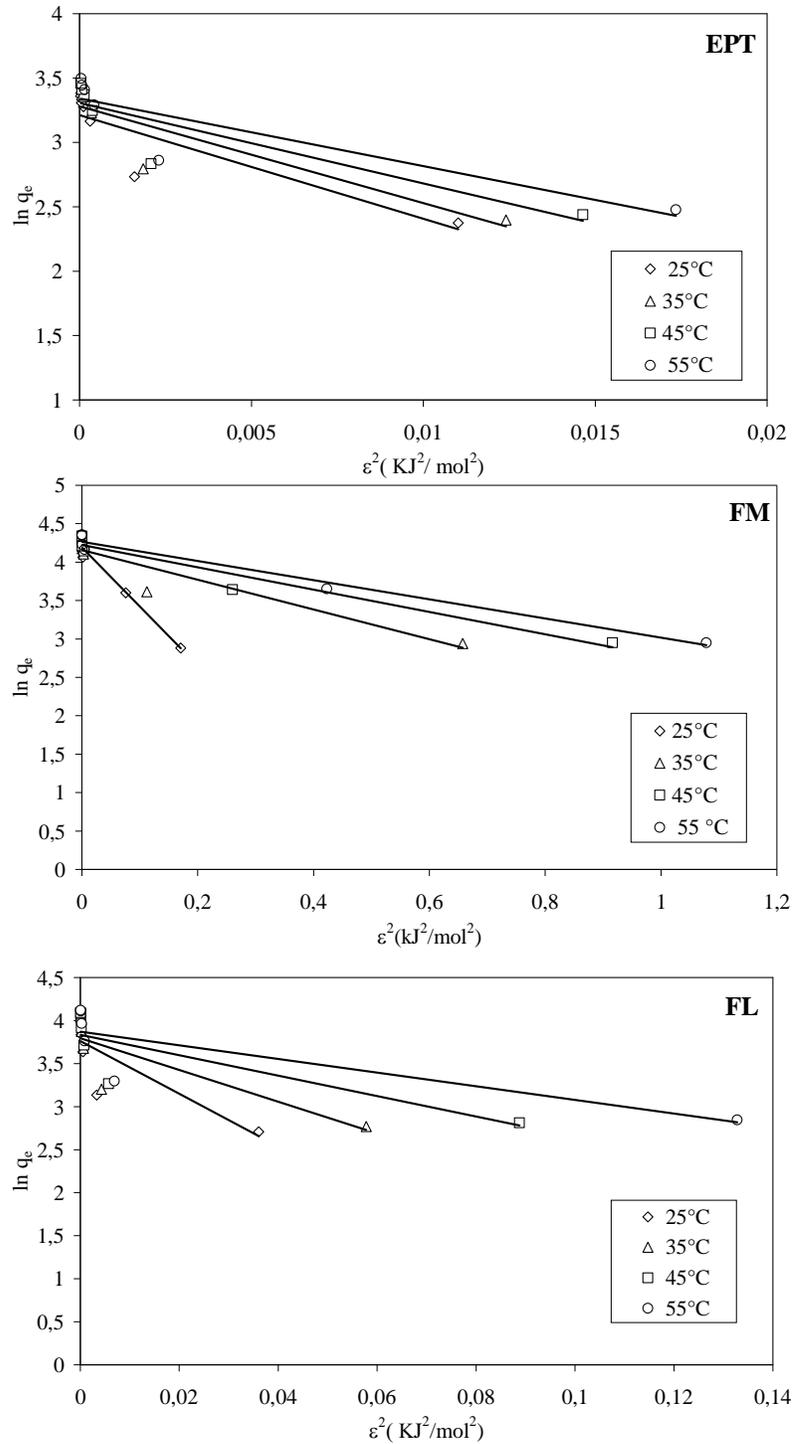


Figure II.40 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 5 de l'équation de Langmuir

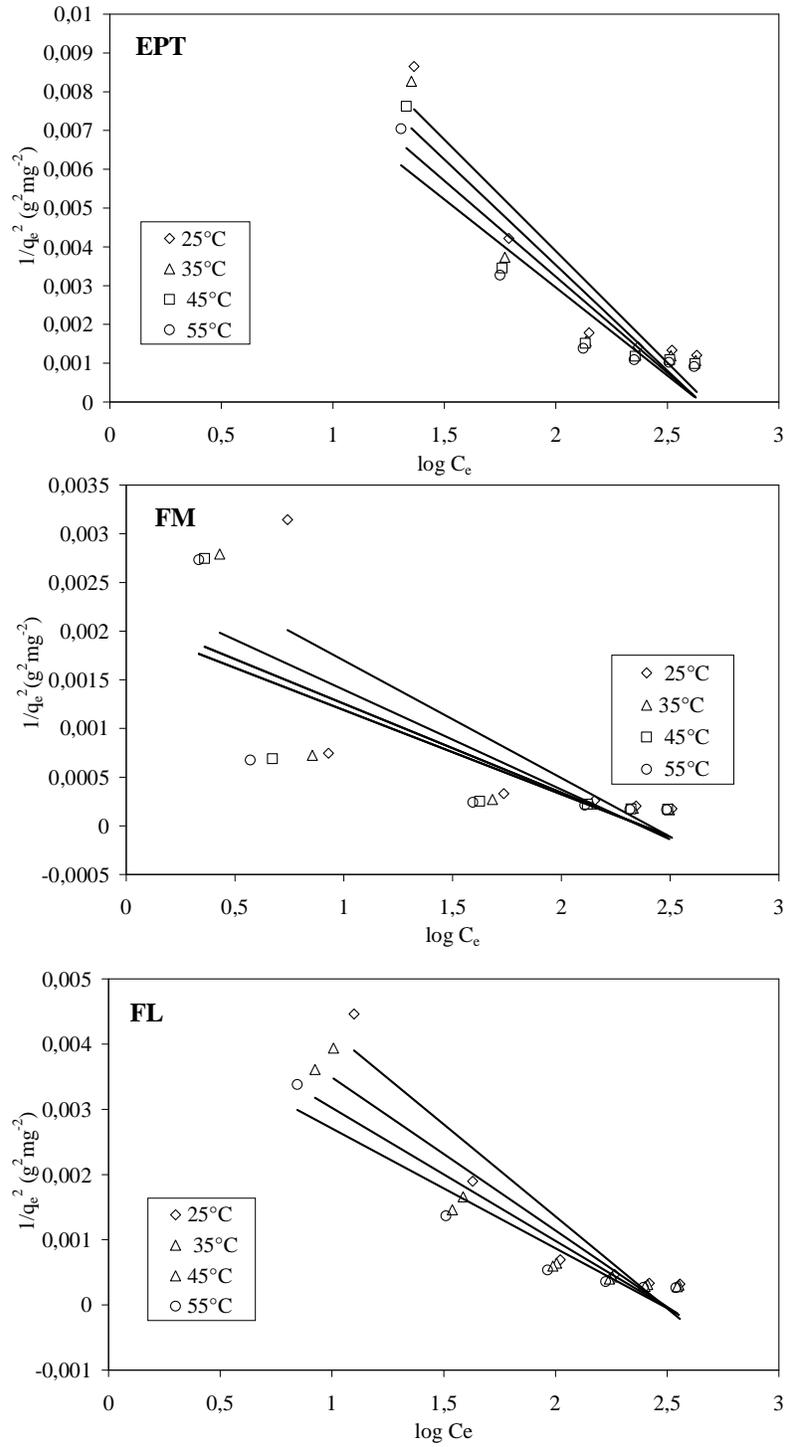
II.6.1.5. Modèle de Dubinin et Radushkevich (D-R)

L'isotherme de Dubinin et Radushkevich est un modèle empirique [77].



II.6.1.6. Modèle d'Harkins-Jura

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

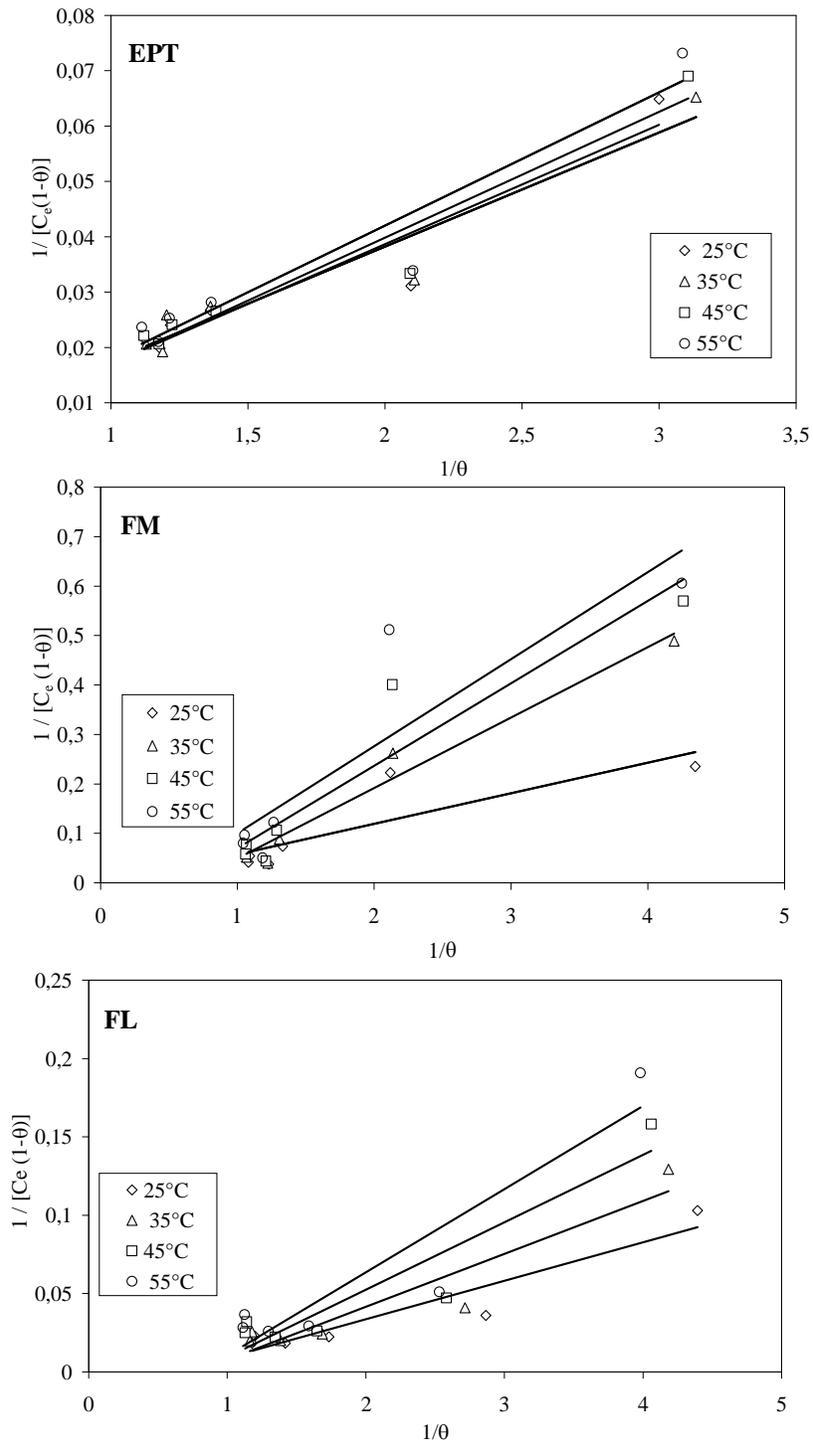


II.6.1.7.Modèle de Kiselev

La relation de Kiselev [87], dite équation

Tableau II.18: Paramètres du modèle de Kiselev et coefficients de corrélation

Sorbant	T (°C)	K ₁ (L/mg)	K _n	r
EPT	25	0,02	-0,21	0,954
	35	0,04	-0,15	0,962
	45	0,05	-0,25	0,970
	55	0,07	-0,26	0,960
FM	25	0,06	-0,07	0,851
	35	0,14	-0,65	0,984
	45	0,17	-0,58	0,944
	55	0,18	-0,43	0,897
FL	25	0,02	-0,63	0,944
	35	0,03	-0,77	0,944
	45	0,04	-0,78	0,940
	55	0,05	-0,80	0,930

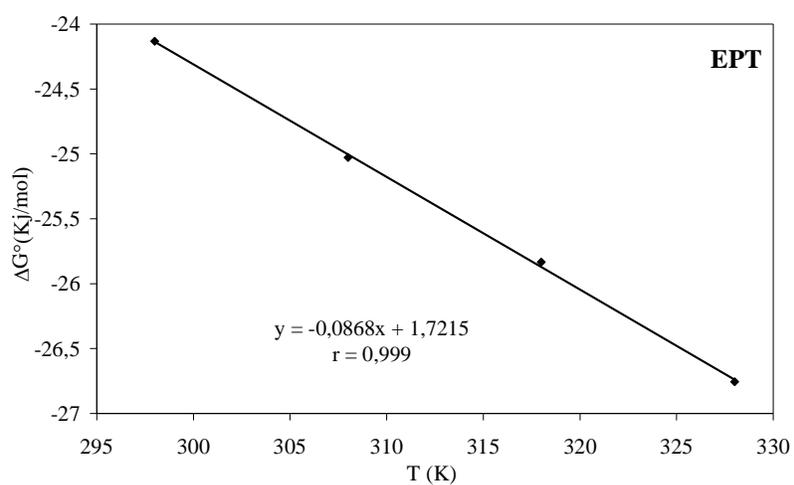


II.6.2. PARAMÈTRES THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° de la sorption du VM par les biosorbants proposés : sont calculés à partir des équations suivantes [59] :

Tableau II.20 : Paramètres thermodynamiques de la sorption du VM

Sorbant	T (°K)	ΔH° (kJ/mol)	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
EPT	298	1,72	24,13	86,80
	308		25,03	
	318		25,83	
	328		26,75	



CHAPITRE III

Biosorption de l'acid blue 25 par les FM

INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'aptitude des FM à l'enlèvement d'un colorant anionique anthraquinonique, l'acid blue 25 (AB25), à partir de solutions aqueuses en mode discontinu (batch). Les effets des conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse du matériau biosorbant, la vitesse d'agitation, le pH initial de la solution, la température, la salinité du milieu et la granulométrie sur la cinétique de sorption du colorant sont examinés. Aussi différents modèles sont appliqués pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de sorption. Cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de sorption de l'acid blue 25 par les (FM).

III.2.MATERIEL ET METHODES

III.2.1.SORBAT

Le sorbat utilisé est un colorant anionique de la classe chimique anthraquinonique : l'acid blue 25 (AB25) (Sigma-Aldrich) de formule chimique brute $C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$ et de poids moléculaire 416,39 g/mol.

Une solution mère à 1g/L a été préparée et les solutions filles de différentes concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère.

III.3.RESULTATS ET DISCUSSION

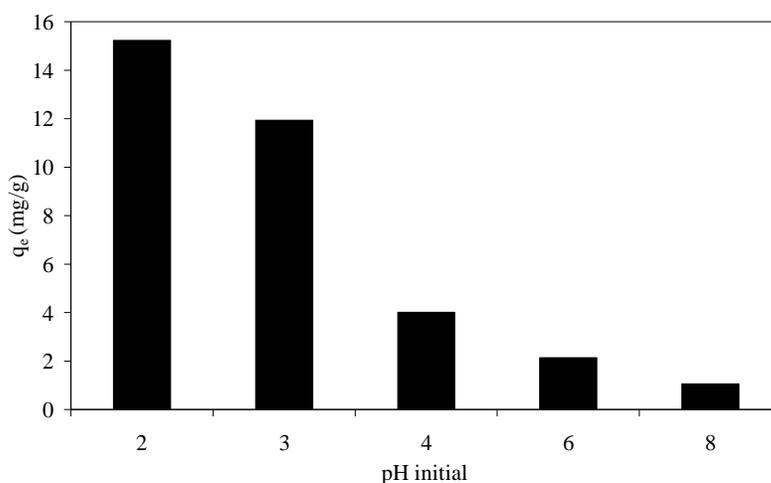


Figure III.3 : Effet de pH initial de la solution sur la capacité de sorption à l'équilibre

III.3.2.EFFET DE LA MASSE DU BIOSORBANT

L'effet de la masse du biosorbant sur la sorption de l'AB25 par les FM a été étudié en variant la masse du biosorbant de 0,25 à 0,75 g. Le volume de la solution, la concentration initiale, le pH et la granulométrie sont de 100 mL, 50 mg/L, 2 et 0,18 - 0,5mm respectivement. Les Figures III.4 à III.5 montrent l'effet de la masse du biosorbant sur la cinétique de sorption du colorant. Ces figures révèlent que l'augmentation de la masse de biosorbant de 0,25 à 0,75 g entraîne une diminution de la capacité de sorption de 15,23 à 6,07 mg/g respectivement et une diminution de la concentration du colorant en solution de 11,91 à 4,43 mg/L respectivement, c'est-à-dire une meilleure élimination du polluant. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface disponible et du nombre de sites actifs avec l'augmentation de la masse du sorbant [5, 9,10].

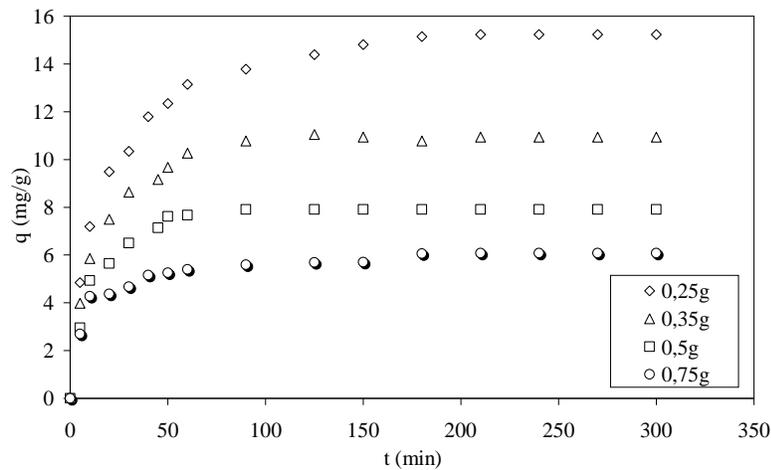


Figure III.4 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes masses de biosorbant

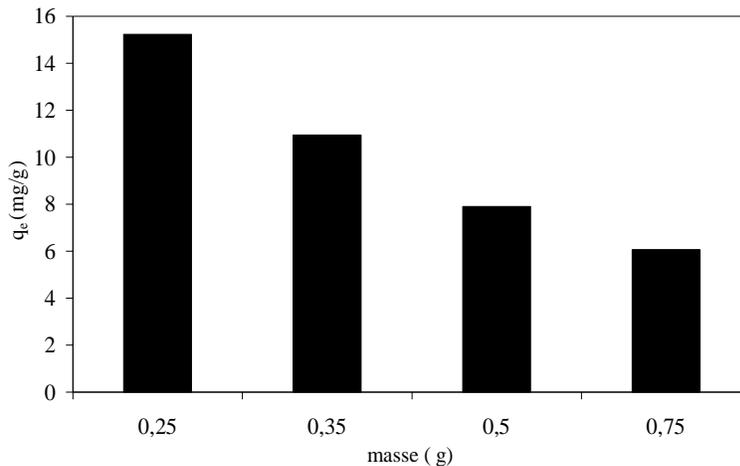


Figure III.5 : Effet de la masse de biosorbant sur la capacité de sorption à l'équilibre

III.5.PARAMÈTRES THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° de la sorption de l'AB25 par les FM sont calculés à partir des équations suivantes [37] :

-La variation de l'énergie libre ΔG° :
$$\Delta G^\circ = - R_g T \ln b_M \quad (\text{III.2})$$

-La variation de l'enthalpie ΔH° et de l'entropie ΔS° :
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{III.3})$$

où R_g : constante des gaz parfaits (J/mol K),

T : température de la solution (K),

Tableau III.17 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de l'AB25 par les FM

Température (K)	ΔH° (kJ/mol)	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
298	14,5	23,96	129,2
308		25,30	
318		26,66	
328		27,81	

Les résultats mentionnés dans le Tableau III.17 pour la sorption de l'AB25 par les FM montrent que :

CONCLUSION

Les objectifs fondamentaux de ce chapitre étaient d'étudier et de modéliser la sorption d'un colorant anionique, l'acid blue 25 (AB25), à partir de solutions aqueuses par les (FM).

L'étude de la modélisation des cinétiques de sorption de l'AB25 par les FM a permis de caractériser les deux étapes limitantes des cinétiques de sorption en mode batch : le transport à travers le film externe et la diffusion intraparticulaire.

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

Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du soluté, la masse de biosorbant, la vitesse d'agitation, la température du milieu, le pH initiale de la solution, la force ionique et la granulométrie sur la sorption du colorant par les FM ont été examinés. L'augmentation de la concentration d'AB25 de 5 à 50 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 1,4 à 15,23 mg/g respectivement. L'augmentation de la masse de biosorbant entraîne une diminution de la capacité de sorption. L'augmentation de la vitesse d'agitation conduit à une augmentation de la capacité de sorption à l'équilibre. La meilleure quantité sorbée à l'équilibre est obtenue pour une vitesse d'agitation de 400 tr/min assurant une bonne diffusion du soluté vers les particules de biosorbant. L'effet de la température du milieu sur les cinétiques de sorption du colorant par les FM montre que l'élévation de la température de la solution entraîne une légère augmentation de la sorption, ce qui confirme que le processus de sorption de l'AB25 par les FM est endothermique. L'augmentation de la salinité du milieu entraîne une légère augmentation de la quantité sorbée à l'équilibre de 15,23 à 16,29 mg/g respectivement, du fait que les sels augmentent le degré de dissociation des molécules de colorants.

L'effet du pH a été étudié pour des pH allant de 2 à 8. La quantité d'AB25 sorbée passe de 15,23 à 1,06 mg/g lorsque le pH augmente de 2 à 8 respectivement. Ces résultats peuvent être expliqués par la charge de la surface des FM ($pH_{pzc}=5,5$), qui est chargée positivement à des pH acides ce qui favorise l'attraction électrostatique entre le colorant anionique et la surface des FM. En revanche, dans les conditions de pH basiques, la surface du biosorbant est chargée négativement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions d'

AB25 et la surface des FM. Par conséquent, la sorption à pH acides est meilleure. En diminuant la granulométrie du biosorbant, la quantité sorbeé augmente.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Journal of Hazardous Materials B128, 150–157, 2000.

Pigments 66, 123-128, 2005.

Separation. Purification. Technology 43, 125-133, 2000.

. Journal of Hazardous Materials 164, 172–181, 2000

J. Chem. Technol. Biotechnol 35, 21–27, 1980.

, Journal of Hazardous Materials 119, 117–124, 2001.

Pigments 65, 251–259, 2007.

. Journal of Environmental Sciences 20, 760–768

Journal of Hazardous Materials 157, 34–46, 2000.

Interf. Sci 275, 72–78, 2000.

. Chemical Engineering Journal 143, 73– 84, 2000

[24], 2003.

[25] Journal of Hazardous Materials B128, 150–157, 2000.

. Dyes and Pigments 66, 123-128, 2001.