



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Amar Telidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : kersa mohammed Elamine

Bigaa Ismail

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : GÉNIE DES PROCÉDÉS

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Elimination par adsorption d'un colorant cationique
(Bleu de méthylène) par des résidus de l'agriculture**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
ABDELMOEZ AHMED	MAA	Président
GUERMIT MOUNIRA	MCB	Examineur
GHERBIA Abdelali	MCA	Rapporteur
TOUNSI Aissa	MCB	Co-rapporteur

Année Universitaire : 2022-2023

Dédicace

*C'est tout plein de joie que je dédie ce travail à ceux qui m'ont été une source
d'inspiration et de volonté;*

*A ma mère et mon père pour leurs encouragements et conseils durant la période de
mes études ;*

*Je le dédie à mes très chers frères: Abdelmadjid , Ben Ali, Abdessalam, Imad,
Oussama, Haroun , et mes très chères sœurs : Rabia, Iman. Rania
A toute ma grande famille BIGAA ;*

*Une dédicace à tous mes amis : Halmose Abdelmadjid , malikEt tous mes amis
sans exception ;*

*A la fin je dédie très chaleureusement ce mémoire
à mon binôme.*

Ismail

Dédicace

*C'est tout plein de joie que je dédie ce travail à ceux qui m'ont été une source
d'inspiration et de volonté ;*

*A ma mère et mon père pour leurs encouragements et conseils durant la période de
mes études ;*

*Je le dédie à mes très chers frères : Abdelmadjid ; Abdelmouhaimen
et mes très chères sœurs : Zineb ; Nour El Houda
A toute ma grande famille Kersa;*

Une dédicace à tous mes amis pour tous ceux qui me connaissent;

A la fin je dédie très chaleureusement ce mémoire à mon binôme.

Mohammed El Amine

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier DIEU tout puissant qui nous a donné la santé, le courage et la patience pour mener à bien ce modeste travail.

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et reconnaissance à notre encadreur **Mr/ Gherbia Abdelali** et Co-encadreur **Mr/ Tounsi Aissa** d'avoir suivi et dirigé notre travail et de faire profiter de leurs conseils, aide, ainsi leurs remarques constructives qui ont amélioré ce travail, et qui grâce à eux nous avons pu réaliser l'objectif de ce travail.*

*Nous remercions M^r/ **ABDELMOEZ Ahmed**, de nous avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire.*

*Nous remercions vivement M^r/ **GUERMIT MOUNIRA**, de nous avoir fait l'honneur de juger ce travail.*

Je tiens à remercier les responsables du laboratoire pour leur aide et la mise à disposition d'outils lors de la réalisation de travail.

Nous tenons à remercier spécialement et énormément, nos familles qui étaient toujours à nos côtés pas à pas pour nous soutenir et encourager constamment, nous remercions également tous nos amis pour leur aide, leur soutien et leur compréhension.

Merci beaucoup aussi à l'ensemble des enseignants du département de génie des procédés de AMAR TELIDJI et particulièrement ceux qui ont participé à notre formation.

SOMMAIRE

page

Dédicace	
Remerciements	
Sommaire	
Liste des abréviations	
Listes des tableaux et des figures	
Introduction générale	

CHAPITRE (I) POLLUTION DE L'EAU ET COLORANTS

I.1. Introduction	02
I.2. Cycle de l'eau	02
I.3. La pollution de l'eau	02
I.4. Sources de pollution	03
I.4.1. La pollution domestique et urbaine	03
I.4.2. La pollution industrielle	03
I.4.3. La pollution agricole	03
I.4.4. La pollution d'origine naturelle et l'eau de pluie	03
I.5. Types de pollution	04
I.5.1. Pollution physique	04
I.5.2. Pollution chimique	04
I.5.3. Pollution microbiologique	04
I.6. Les Colorants	05
I.6.1. Introduction	05
I.6.2. Colorant	05
I.7. Origine de la coloration d'une substance	06
I.8. Classification des colorants textiles	06
I.8.1. Classification chimique	06
I.8.2. Classification tinctoriale	08
I.9. Toxicité des colorants	10
I.10. Traitements des effluents colorés	11

CHAPITRE (II) PHENOMENE D'ADSORPTION

II.1. Introduction	16
II.2. Les types d'adsorption	16
II.2.1. Adsorption physique	16
II.2.2. Adsorption chimique	16
II.3. Cinétique d'adsorption	17
II.3.1. Modèles cinétique d'adsorption	18
II.3.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre	18
II.3.1.2. Modèle de pseudo-second ordre	19
II.3.1.3. Modèle de Diffusion intra-particulaire	19
II.4. Isotherme d'adsorption	20

II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption	21
II.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	21
II.4.2.1. Isotherme de Langmuir	22
II.4.2.2. Isotherme de Freundlich	23
II.5. Facteurs influençant l'adsorption	23
II.6. Utilisation de l'adsorption	24
II.6.1. Domaines d'application de l'adsorption	25

CHAPITRE (III) MATERIEL ET METHODES

III.1. Introduction	30
III.2. Matériel et méthodes	30
III.2.1. Matériels et appareillages	30
III.2.2. Produits Utilisés	31
III.2.2.1. Adsorbât (Bleu de méthylène)	31
III.2.2.2. Toxicité du bleu de méthylène	31
III.3. Protocole expérimental	33
III.3.1. Préparation de la solution de BM	33
III.3.2. Préparation de l'adsorbant	34
III.3.3. Traitement chimique de l'adsorbant	34
III.3.4. Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption ($\lambda_{\max}$)	35
III.3.5. Courbe d'étalonnage	35
III.3. Etude d'adsorption	36
III.3.1 Essais d'adsorption	36

CHAPITRE (IV) RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction	40
IV.2. Essais d'adsorption	40
IV.2.1 Effet de dose d'adsorbant (masse d'adsorbant)	40
IV.2.2 Effet du pH	41
IV.2.3 Effet du temps de contact	41
IV.2.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption du BM sur EPD-S	42
IV.2.3.2 Etude des isothermes d'adsorption du BM sur les épillets de palmier dattier	44
IV.2.3.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption	44
Conclusion générale et perspectives	49
Résumé ملخص Abstract	

Liste des abréviations

EPD : Epillets de palmier dattier

BM : Bleu de méthylène.

C₀ : Concentration initiale du soluté (mg/L).

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle du soluté à l'instant t.

K₁ : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

K₂ : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo second ordre.

K_i : Constante de vitesse de diffusion intra particulaire.

K_n : Constantes de Freundlich.

m : Masse de l'adsorbant en grammes.

V : volume de la solution (L).

q_e: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_{max}: Quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

q_t: Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t (mg/g).

C₁ : Concentration de la solution mère (mg/L).

C₂ : Concentration à préparer (mg/L).

V₁ : Volume à prélever de la solution mère.

V₂ : Volume de la solution à préparer.

R(%) : Rendement [%].

t : Temps de contact (min).

M : Masse molaire (g/mol).

K_F : Constante de Freundlich.

PPO : pseudo-premier ordre.

PSO : pseudo-second ordre.

R_L: Paramètre d'équilibre.

K_L : constante de Langmuir et 0 est la concentration initiale maximale de l'adsorbat. (mg/L)

b : Constante de Langmuir associée à l'énergie d'adsorption en (L/mg);

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique	05
Tableau I.2 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classes par intensité croissante	06
Tableau III. 1 : Propriétés physico-chimique du bleu de méthylène	33
Tableau III. 2 : Valeurs de l'absorbance pour différentes concentrations de BM	36
Tableau IV. 1 : Valeurs des paramètres cinétiques de tous les modèles cinétiques pour l'adsorption du BM	44
Tableau IV. 2 : Paramètres d'isotherme de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du BM.	47

Liste des figures

Figure (I.1) : Cycle de l'eau.	02
Figure (I.2) : Structure d'une molécule de groupement azoïque.	07
Figure (I.3) : Synthèse d'un colorant anthraquinoniques.	07
Figure (I.4) : La formule de rouge alizarine.	08
Figure (I.5) : Formule du phtalocyanine de cuivre.	08
Figure (I.6) : Structures d'un Colorants réactifs.	09
Figure (II.1) : Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité	19
Figure (II.2) : Les isothermes d'adsorption en phase liquide	22
Figure (II.3) : Application du modèle de Langmuir.	23
Figure (II.4) : Application du modèle de Freundlich.	24
Figure (III.1) : UV-visible.	31
Figure (III.2) : PH-mètre.	31
Figure (III.3) : Agitateur magnétique.	32
Figure (III.4) : Structure et différentes résonances du bleu de méthylène.	33
Figure (III.5) : Solution mère du bleu de méthylène.	34
Figure (III.6) : Épillets de palmier dattier (EPD-S) et sa poudre.	35
Figure (III.7) : Solutions étalons de BM.	36
Figure (III.8) : Courbe d'étalonnage de BM.	37
Figure (III.9) : Schéma simplifié de la procédure d'adsorption en système batch.	38
Figure (IV.1) : Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du BM.	41
Figure (IV.2) : Effet du pH sur la rétention du bleu de méthylène.	42
Figure (IV.3) : Effet du temps de contact du bleu de méthylène.	43
Figure (IV.4) : Application du modèle cinétique (a): Pseudo premier ordre et (b) : Pseudo second ordre.	44
Figure (IV.5) : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur EPD-S.	46
Figure (IV.6) : Linéarisations des isothermes d'adsorption de Langmuir (a) et de Freundlich (b) pour l'adsorption du BM sur EPD-S.	46

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est la source de la vie sur Terre. Cependant, différentes activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles provoquent leur pollution. Les colorants résultant de diverses activités industrielles causent de graves dommages à l'environnement aquatique. En raison de cette grande menace pour l'environnement, de grands efforts ont été faits pour contrôler ce phénomène. Plusieurs techniques de décontamination ont été développées, dont l'adsorption est parmi les plus utilisées.

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car il s'agit de la technique la plus favorable pour l'élimination des colorants, car elle est considérée comme un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse ou liquide.

Afin de contribuer à lutter contre les risques de pollution de l'eau, nous nous sommes fixé pour objectif d'étudier l'adsorption du bleu de méthylène par les épillets de palmier dattier sous forme de poudre traitée chimiquement par l'acide sulfurique.

Notre travail est partagé en quatre chapitres essentiels :

- Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la pollution de l'eau et aux colorants.
- Le second chapitre est consacré au phénomène d'adsorption.
- Le troisième chapitre est destiné essentiellement au matériel et méthodes.
- Le quatrième chapitre traite les résultats et discussion.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale et des perspectives relatant les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE (I)
POLLUTION DE L'EAU
ET
COLORANTS

I.1. Introduction

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants. En d'autres termes, c'est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore aquatique [1]. Par conséquent il est peut être utile de discuter, ne serait-ce que brièvement, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment [2].

I.2. Cycle de l'eau

L'eau recouvre 72 % de la surface de la terre, elle est indispensable au maintien de la vie. Les océans représentent le réservoir le plus important, avec un pourcentage de 97.2%, et seul 0,63% de cette eau est disponible dans les nappes souterraines qu'on appelle eau douce. Les lacs et les rivières n'en représentent que 0,02%. L'eau glacée ne représente, pour sa part, que 2,15% de l'eau potable [3].

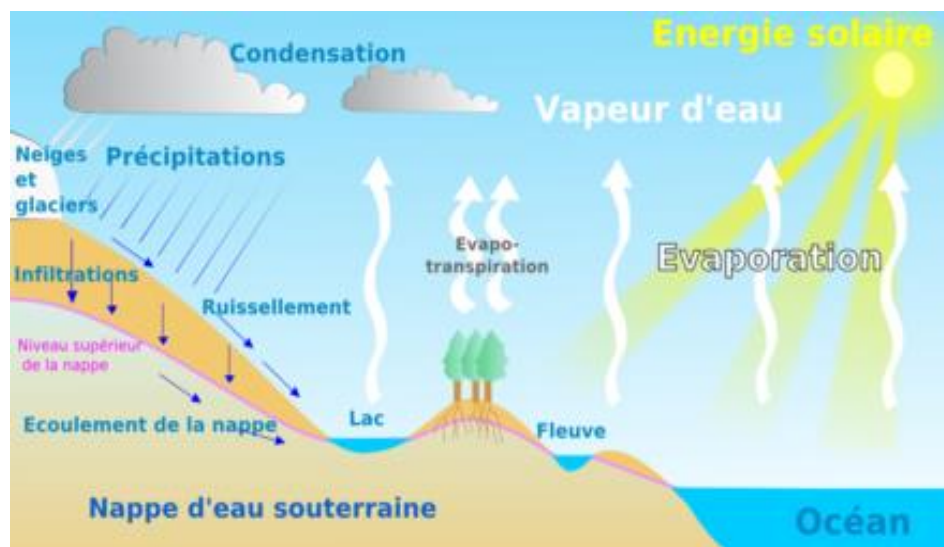


Figure (I.1): Cycle de l'eau [4].

I.3. La pollution de l'eau

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Par exemple, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines [2].

I.4. Sources de pollution

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole.

I.4.1. La pollution domestique et urbaine

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elles se répartissent en eaux ménagères, qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines, et sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques, etc. et en eaux "vannes" ; il s'agit des rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux.

I.4.2. La pollution industrielle

Le degré et la nature de la pollution générée par des rejets industriels varient suivant la spécificité de chaque activité industrielle. Certains rejets troublent la transparence et l'oxygénation de l'eau ; ils peuvent avoir un effet nocif sur les organismes vivants et nuire au pouvoir d'auto-épuration de l'eau. Ils peuvent causer aussi l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticides, radioactivité,...). Les eaux résiduaires industrielles (ERI) représentent une part importante des rejets arrivant aux stations d'épuration [5].

I.4.3. La pollution agricole

Ce type de pollution s'intensifie depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation. Les pollutions d'origine agricole englobent à la fois celles qui ont trait aux cultures (pesticides et engrais) et à l'élevage (lisiers et purins). Néanmoins, le problème de la pollution agricole est un peu différent, dans la mesure où cette source de pollution n'arrive qu'indirectement à la station. C'est le cas en particulier des engrais et pesticides qui passent d'abord à travers les milieux naturels (nappes phréatiques, rivières...). C'est aussi le cas des déchets solides issus des industries agro-alimentaires et des concentrations des élevages qui entraînent un excédent de déjections animales (lisiers de porc, fientes des volailles...) Par rapport à la capacité d'absorption des terres agricoles; celles-ci, sous l'effet du ruissellement de l'eau et de l'infiltration dans le sous-sol, enrichissent les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés et constituent aussi une source de pollution bactériologique [5].

I.4.4. La pollution d'origine naturelle et l'eau de pluie

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent y contribuer (contact de l'eau avec les

gisements minéraux, ruissellement des eaux de pluie, irrptions volcaniques,...). En ce qui concerne l'eau de pluie, bien que longtemps considérée comme propre, l'eau d'origine pluviale est en fait relativement polluée. L'origine de cette pollution peut provenir des gaz ou solides en suspension rejetés dans l'atmosphère par les véhicules, les usines ou les centrales thermiques. Ces polluants (oxyde de carbone, dioxyde de soufre, poussière) sont envoyés vers le sol à la moindre averse. Lorsqu'elle ruisselle, l'eau de pluie a un second effet nocif : elle transporte les hydrocarbures, les papiers, les plastiques et les débris végétaux accumulés sur la terre et les toitures. De plus, cette pollution est déversée sur de courtes périodes et peut atteindre des valeurs très élevées ce qui provoque un effet de choc sur le milieu biologique [5].

I.5. Types de pollution

Trois grandes familles caractérisent la pollution :

I.5.1.Pollution physique

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels. On distingue [6] :

- **Pollution solide** : elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert.
- **Pollution thermique** : causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en effet tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.
- **Pollution radioactive** : liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs.

I.5.2.Pollution chimique

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd,...), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc... [6].

I.5.3.Pollution microbiologique

Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes

(bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [6].

Tableau (I.1): Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique [7].

Type de pollution	Nature	Origines
Physique	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques, nucléaires
	M.E.S. (matières en suspension)	Rejets urbains, érosion des sols
chimique	Matière organique	Effluents domestiques, agricoles, agroalimentaires
	Fertilisants (nitrate, phosphate)	Agriculture, lessives
	Métaux (Cd, Pb, Hg, Al, As...)	Industrie, agriculture, déchets
	Pesticides (insecticides, herbicides, Fongicides)	Industrie, agriculture
	Organochlorés (PCB, solvants)	Industries
	Composés organiques de synthèse	industries
	Détergents	Effluents domestiques
	Hydrocarbures	Industrie pétrolière, transports
Biologique	Bactérie, virus, champignons...	Effluents urbains, agricoles

I.6. Les Colorants

I.6.1.Introduction

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes ^[8]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [9].

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [10].

I.6.2. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du XIX^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a

été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [11].

I.7. ORIGINE DE LA COLORATION D'UNE SUBSTANCE

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule qui les contient devient chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes [12]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans (tableau I-2). Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule ^[13].

Tableau (I.2): Principaux groupements chromophores et auxochromes, classes par intensité croissante [15].

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

I.8. CLASSIFICATION DES COLORANTS TEXTILES

I.8.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.1). Les classes chimiques les plus utilisées dans les

colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, puis les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines [16].

✓ Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [17,18]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non- ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15 (%) des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans préalable dans les effluents [18]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [19].

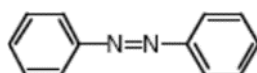


Figure I.2 : Structure d'une molécule de groupement azoïque [19].

✓ Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques ou la famille des dérivés de la garance représente 23% colorants de synthèse. La racine broyée de la garance servit de teinture rouge depuis l'antiquité égyptienne jusqu'à la première guerre mondiale. L'alizarine de synthèse obtenue dès la fin du XIXème siècle est chimiquement identique à la matière colorante tirée de garance. Les anthraquinones sont constituées de 2 noyaux benzéniques entourant un noyau porteur de 2 fonctions cétones. L'anthraquinone est de couleur jaune pâle, c'est l'introduction de substituants qui permet l'obtention d'orangés, rouges, bruns, verts et bleus.

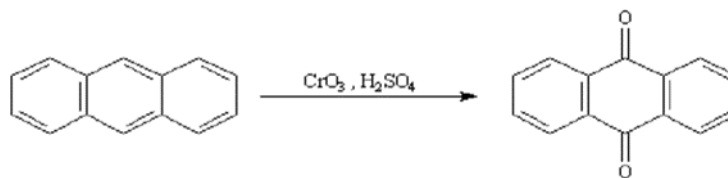


Figure (I.3): Synthèse d'un colorant anthraquinoniques.

Ils sont synthétisés par substitution d'atomes d'hydrogènes par des groupements hydroxyles (-OH) et aminos (-NH₂). On obtient des composés de toutes les teintes.

Exemple : le rouge alizarine s'obtient par substitution de 2 hydrogènes par 2 groupements OH :

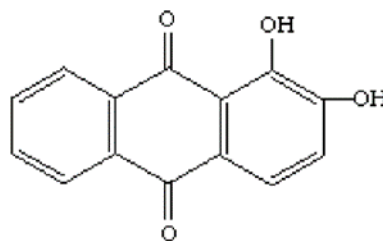


Figure (I.4): La formule de rouge alizarine.

✓ Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [16, 20,21].

On donne ci-dessous la formule du phtalocyanine de cuivre :

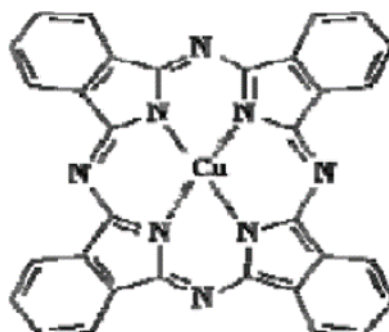


Figure (I.5): Formule du phtalocyanine de cuivre.

I.8.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

✓ Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement. Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [22]. Ces colorants ont les structures suivantes :

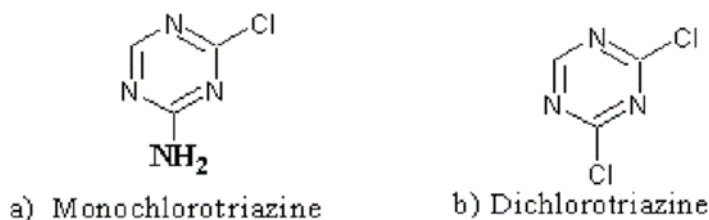


Figure (I.6): Structures d'un Colorants réactifs [22].

✓ Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. [23].

✓ Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintées en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente [24].

✓ Colorants acides ou anioniques

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

✓ Colorants basiques ou cationiques

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

✓ Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement 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

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé, c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [11]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière.

I.9. Toxicité des colorants**• Toxicité des milieux aquatiques**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [25].

- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/L et 2 mg/L respectivement [26].
- les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montrés que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5(%). Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide [27].
- La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il

existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [28].

- **Toxicité sur la santé humaine**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [29].

Les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [29].

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [30]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs: digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [31]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [31].

I.10. Traitements des effluents colorés

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [32].

- **Méthodes biologiques**

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes [33]:

- a-Traitement aérobie (en présence de l'oxygène)**

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [34]. Notons

cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants et résistent à ce mode de traitement [35,36].

La décoloration observée dans ces cas n'est attribuée qu'à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

b-Traitement anaérobie

Dans ce cas, les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène. Ce procédé utilisé sur les boues résiduelles des stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction, voire la disparition, de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [37,38], la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 (%) [39].

• Méthodes physico-chimiques

Lorsque les eaux usées ne se prêtent pas à une dépollution par voie biologique (effluent peu ou pas biodégradable, température trop faible, valeurs extrêmes de pH, présence de toxiques,...), des procédés physico-chimiques classiques permettent de compenser, soit en se substituant totalement à l'épuration par voie biologique, soit en traitement complémentaire.

On peut citer par exemple la coagulation-floculation suivie d'une décantation (clarification), l'adsorption, l'échange d'ions ou la filtration membranaire [39]. L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le kaolin considéré comme l'un des adsorbants les plus efficaces, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants du fait de la cherté du charbon actif. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [40]. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de l'adsorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Didier Gaujous, La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire (2^{ème} éd.) revue et augmentée Relié. Paris. 1999
- [2] Khalfaoui amel, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse de doctorat, Université Mentouri De Constantine Faculté Des Sciences De L'ingénieur Département De Chimie Industrielle, 2012.
- [3] Amourache Benazzouz Mounia, Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études, Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2019.
- [4] http://www.ecosociosystemes.fr/cycle_eau.html
- [5] Lazhar Graini, Contrôle de la pollution de l'eau par méthode acousto-optique, Mémoire de magister, Université ferhat abbas setif, 2011.
- [6] Batoul Benkaddour, Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie), Thèse de doctorat, Université De Perpignan VIA Domitia, et Université De Mostaganem, Préparée au sein de l'école doctorale ED305 et des unités de recherche, 2018.
- [7] Les Dossiers scientifiques du CNRS : l'eau, Chouteau, 2004
- [8] : J.A. Moore. « Chimie organique moderne, travaux pratiques ». Thèse de Doctorat Université de Delaware, traduit par Colette et A Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto. MASSON, 1975.
- [9] : K. Mehdjoubi, M. Belmimouni, « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités ». Mémoire de DEUA Chimie, Université de Tlemcen, 2010.
- [10] : F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Edi science International, Paris, 2000, P 110.
- [11] : R. Perrin, R. Scharef, J. P, Chimie Industrielle. Tome2. Edition Masson, Paris, 1995.
- [12] : A. Welham, «The theory of dyeing (and the secret of life) ». J. Soc. Dyers Colour, Vol 116, 2000, P140-143.
- [13] : M. Flandrin- Bletty. Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès, 1976.

- [14] : M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [15] : R. Calvet. Le sel, propriétés et chimiques: Applications agronomiques et environnementales. Edition France Agricole, 2003.
- [16] : M.N Crepy. « Dermatoses professionnelles aux colorants ». DMT. Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, INRS, 4^e trimestre, 2004.
- [17] : M. Laabd, A. El Jouhari. H. Chafaia, A. Albourine. « Elimination des colorants synthétiques par adsorption sur la polyaniline en solution aqueuse ». DEPA (Danish Environmental Protection Agency). Toxicity and fate of azo dyes, Survey of azo- colorants. Denmark, 2000.
- [18] : C. Bauer, P. Jacques, A. J Kalt. « Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂ ». Photobiol. A: chem, Vol 140, 2001, P 87-92.
- [19] : U. Pagga, D. Brown .« The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests ». Chemosphere. Vol 15(4), 1986, P 479-491.
- [20] : H. Zollinger, « Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments ». VCH, 1987.
- [21] : EPA, « Integrated Risk Information System, Azo benzene ». CASRN vol 103, 1998, P 03-33.
- [22] : N. Rosenberg, X. Rousselin. « Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs ». Document pour le médecin de travail. Vol 34, 1988, P 111-114.
- [23] : M. Hedyatullah, « Les colorants synthétiques ». 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, 1976.
- [24] : F.P. Vandeseer, « Anaerobic azo dye reduction ». Thèse de Doctorat. Université Wageningen, Pays-Bas, 2002.
- [25] : A. Rais, K. Rajeev. « Adsorptive removal of Congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon ». Applied Surface Science. Vol 257, 2010, P 1628–1633.
- [26] : F. Meink, H. Stoof, H. Kohschuter. « Les eaux résiduaires industrielles », Masson 2^{ème} édition, 1977, p14-15.
- [27] : N. Nait-Merzoug. « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques ». Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk- Ahras, 2014, P 14.
- [28] : S. Bouafia. « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de Doctorat. Université Paris-Est, 2010, P 75-101.

- [29] : A. Bouzaid. « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [30] : T. Norseth. « The carcinogenicity of chromium ». Environ. Health prespect, vol 15, 1981, P 255- 270.
- [31] : H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, « Précis de médecine du travail ». 5^{ème} Edition Masson, 1987, P 838-845.
- [32] : E. Zawlotski Guivarch. « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse de Doctorat. Université de Marne-La- Vallée, 2004.
- [33] : J.C. D'Oliveira, G. Al-Sayeed, P. Pichat. Environ. Sci. Technol. Vol 24(7), 1990, P 990-996.
- [34] : R.K. Sani, U.C. Banerjee. « Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by Kurthia sp ». Enzyme and Microbial Technology, vol 24, 1999, P 433- 437.
- [35] : U.Pagga, K. Taeger. « Development of a method for adsorption of. Dyestuff on activated sludge ». Water Res. Vol 28(5), 1994, P 1051-1057.
- [36] : H.R. Hitz, W.Huber, R.H. Reed. « The adsorption of dyes on activated sludge ». J of Soc. Vol 94(2), 1978, P 71-76.
- [37] : W. Lemlikchi. « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-precipitation ». Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri. Tizi Ouzou, 2012, P 29.
- [38] : C. M. Carliell, S. J. Barclay, N. Naidoo et al. « Microbial decolourization of a reactive azo dye under anaerobic conditions ». Water S.A vol 21(1), 1995, P 61-69.
- [39] : M.C. Venceslau, S. Tom. J.J. Simon « Characterization of textile ». Review. Environnemental Thecnology. Vol 15, 1994, P 917-929.
- [40] : Barclay, S.C Buckley. « Waste minimization guide for the textile industry ». University of Durban, South Africa. Water Research Commission. Vol 1, 2000, P 8.

CHAPITRE (II)
PHENOMENE D'ADSORPTION

II.1. INTRODUCTION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules peuvent s'accumuler à la surface d'un solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [1].

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [2,4].

II.2. LES TYPES D'ADSORPTION

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [3, 5,6].

II.2.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [2]. Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal mol^{-1} tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface absorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [3,7].

II.2.2. Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal

mol^{-1}) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques.

Elle est aussi favorisée à température élevée [5,8]. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface absorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption. Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique [9].

II.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée (q_t) à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e).

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où plus courants sont comme suit [10]:

- **Transfert de matière externe (résistance de surface) :** les molécules doivent traverser les couches limites (film) autour des grains de l'adsorbant pour arriver à la surface de ces derniers.
- **Transfert de matière internes macroporeux :** les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macroporeux formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide.
- **Transferts de matière internes microporeux :** les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé.
- **Cinétique d'adsorption intrinsèque :** les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie [11].

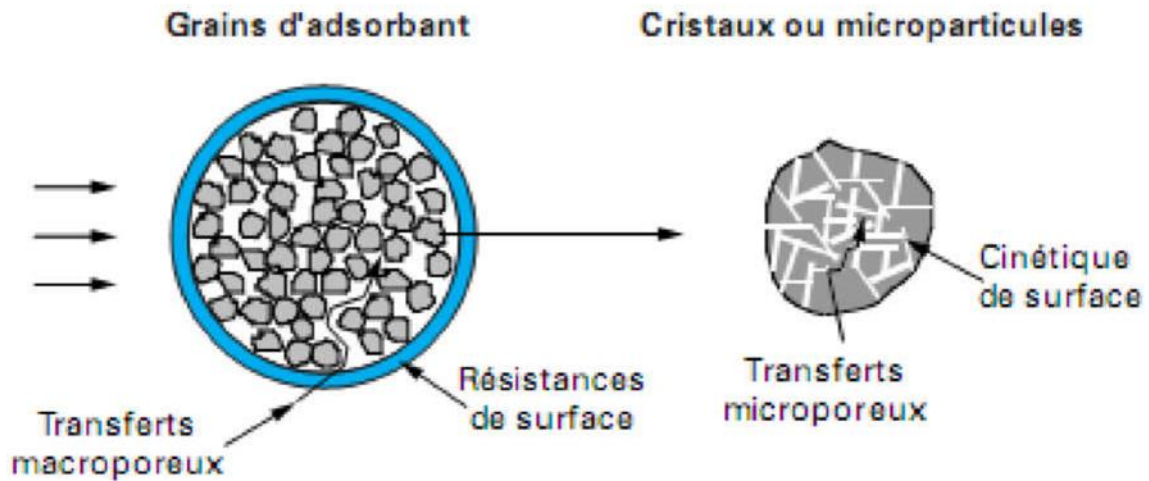


Figure (II.1): Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité [11].

II.3.1. MODELES CINETIQUE D'ADSORPTION

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales [12]. Les trois modèles de cinétique couramment utilisés sont : le modèle de pseudo-premier-ordre (PPO), le modèle de pseudo-second-ordre (PSO), et la diffusion intra particule.

II.3.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre

LAGERGREN (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.1}).$$

Avec : k_1 la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min^{-1}],

t le temps de contact (min),

q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t (mg d'adsorbât / g d'adsorbant) et à l'équilibre [mg d'adsorbât / g d'adsorbant], respectivement.

L'intégration de l'équation (II.1) donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.2}).$$

La valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de $\ln (q_e - q_t) = f(t)$.

II.3.1.2. Modèle de pseudo-second ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [13]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.3}).$$

Avec k_2 la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [g.mg⁻¹.min⁻¹], q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t [mg d'adsorbat / g d'adsorbant]) et à l'équilibre [mg d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement.

L'intégration de l'équation (II.3) conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.4}).$$

Le modèle de pseudo- second ordre est vérifié lorsque le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t donne une relation linéaire, avec une pente égale à $\frac{1}{q_e}$ et une ordonnée à l'origine égale à $\left[\frac{1}{K_2 q_e^2} \right]$

II.3.1.3. Modèle de Diffusion intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris (1963).

$$q_t = K_i t^{0.5} + C \quad (\text{II.5}).$$

Où k_i est la constante de vitesse de diffusion intra particulaire, et C le paramètre de l'équation de Weber et Morris. Le modèle de diffusion intra-particulaire est vérifié lorsque le tracé de q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne une relation linéaire, avec une pente égale à K_i et une ordonnée à l'origine égale à C . Si cette droite passe par l'origine, cette étape est dite limitante [12].

II.4. ISOTHERME D'ADSORPTION

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). Les isothermes d'adsorption ont été classées par GILES en quatre principales classes : **C**, **S**, **L** et **H**, pour différents solutés à solubilité limitée [14].

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (\text{II.6}).$$

Où :

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbé en mg/L ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre dans la solution en mg/L ;

m : masse de l'adsorbant en grammes ;

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en mg/g à l'équilibre

V : volume de la solution (L).

II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoidale), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure (II.2) présente cette classification [15].

Classe H (Haute affinité) :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [16].

Classe C :

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle 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 [17].

Classe L (Langmuir) :

Elles sont dites Langmuir et sont les plus fréquentes. Elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. L'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente.

Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et les molécules du solvant et du soluté sont en compétition pour l'occupation des sites d'adsorption [18,19].

Classe S (sigmoïde) :

Elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait qu'elle devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif à cause de l'attraction latérale, les molécules suivantes sont adsorbées facilement, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque les molécules de solvant rivalisent avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [20].

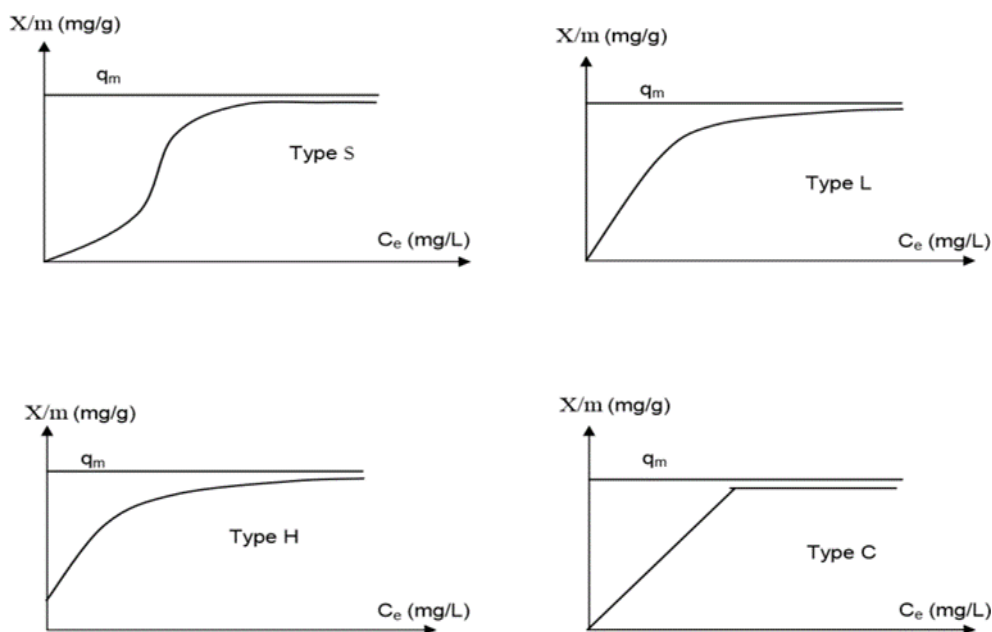


Figure (II.2): Les isothermes d'adsorption en phase liquide [21].

II.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

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

Soit : q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

Les modèles dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et Freundlich car leurs expressions mathématiques sont simples et permettent de représenter correctement les isothermes dans tous les cas.

II.4.2.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [21] :

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

Elle s'exprime par :

$$q_e = \frac{x}{m} = q_{\max} \frac{kC_e}{1 + kC_e} \quad (\text{II.7})$$

Où :

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre ;

$q_{\max}$: Quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant pour couvrir la surface d'une monocouche moléculaire ;

K : Constante d'équilibre thermodynamique. Elle dépend de l'énergie d'adsorption ;

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre.

En mettant l'équation précédente sous la forme linéaire :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Kq_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (\text{II.8})$$

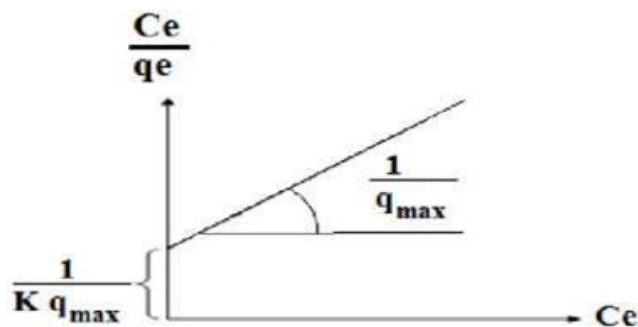


Figure (II.3): Application du modèle de Langmuir [22].

II.4.2.2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide [15]. Elle s'exprime par :

$$q_e = k C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.9})$$

Où :

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre ;

$K, \frac{1}{n}$: Constantes de Freundlich, ils dépendent des caractéristiques de l'adsorbat et de l'adsorbant concernés ;

C_e : Concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre (mg/g ou mmol/g).

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.10})$$

Théoriquement, c'est une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$. L'extrapolation de n

Cette droite pour $C_e = C_0$ donne la capacité maximale d'adsorption ou capacité à saturation $q_{\max}$ [15,22].

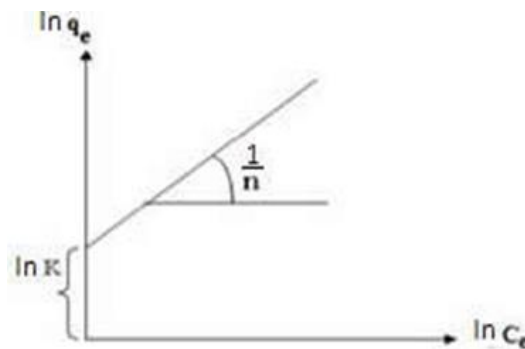


Figure (II.4): Application du modèle de Freundlich [23].

II.5. FACTEURS INFLUENCANT D'ADSORPTION

Les principaux facteurs influençant l'adsorption d'une substance sur un support, des quels nous citons :

- La surface spécifique :

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

- La température :

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [24].

- **Le pH :**

Est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations.

- **La polarité :**

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant.

- **La nature de l'adsorbat :**

D'après la règle de Lund-luis : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [24].

- **La solubilité de l'adsorbât :**

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

- **La nature de l'adsorbant :**

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel, mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple, des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants.

II.6. Utilisation de l'adsorption

L'adsorption a des applications pratiques nombreuses. On comprend que les phénomènes provoquant une modification de la composition d'un mélange gazeux, d'un mélange liquide, puissent avoir des développements industriels par contre, l'adsorption des gaz et vapeurs purs, présente moins d'intérêt pratique.

1. Application de l'adsorption en phase gazeuse

Dans l'utilisation pratique des phénomènes d'adsorption des mélanges gazeux en vue de leur fractionnement, il ne faut pas oublier que le fonctionnement d'une colonne d'adsorption ou adsorbant est par nature intermittent et doit comporter deux phases [25].

- Une phase d'adsorption, qui doit être stoppée quand la zone de transfert de masse atteint la pureté recherchée, en sortie de la colonne : point de rupture ou point de fuite.
- Une phase consécutive de désorption ou régénération de l'adsorbant pour le rendre apte à une nouvelle phase d'adsorption et pour récupérer éventuellement l'adsorbât.

2. Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines : celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agit toujours de séparation de composés chimiques. Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses [26]. Les traitements les plus importants :

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

II.6.1. Domaines d'application de l'adsorption

Les nombreuses applications de l'adsorption on cite :

- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La catalyse ;
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [27].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] : F. Ramade. « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Edi science International, Paris, 2000, P 110.
- [2] : R. Desjardins. « Le traitement des eaux ». 2ème édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal, 1990.
- [3] : M. El Azzouzi. « Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau ». Thèse d'état. Université Mouhammed, 1999.
- [4] : M. Arias, M. Barral, T. Mejuto J. C. J. Chemosphere 48, 2002, P 1081–1088.
- [5] : M. H. Rachidi. « Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques ». Mémoire de CEA, 1994.
- [6] : E. Mechrafi. « Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux ». Thèse de doctorat, 2002.
- [7] : M. El Madani. « Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron ». Thèse d'état, 2004.
- [8] : M. Mekaoui. « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau ». Thèse d'état, 2001.
- [9] : H. Montacer. « Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau ». Thèse Doctorat d'état, 1999.
- [10] : A. Kumar, S. Kumar, D.V. Gupta. (2007). Adsorption of phenol and 4- nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, Hazardous Materials, 147, 2007, P 155-166.
- [11] : L-M. Sun, F. Meunier. Adsorption. Aspects théoriques. Technique de l'ingénieur, J 2730, 2003.
- [12] : S. Lagergren. « Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe ». Kungliga Svenska Vetenskaps akademien, Handlingar, Band 24(4), 1898, P 1-39.
- [13] : S. Messeaouda. « Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels ». Thèse Université Mustapha Stambouli, Mascara (Algérie), 2016, p 55.
- [14] : C. Djelloul. « Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles ». Thèse Université Mohamed Khider de Biskra (Algérie), 2014, P 32.

[15] : N. Bouziane. « Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ». Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, (Algérie), 2007, p 22.

[16] : A. Tahar, J. M. Choubert, P. Molle et M. Coquery. « Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires-caractéristiques et éléments de choix ». Rapport bibliographique, Cemagref, 2010, P 14.

[17] : G. Limousin, J-P. gaudet, L. Charlet, S. Szenknet , V. Barthèse , M. Krimissa. « Sorption isotherms: à review on physical bases, modelling and measurement », Applied Geochemistry vol 22, 2007, P 294-275.

[18] : A. Dabrowski, p. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak. « Adsorption of phénolic compounds by activated carbon-a critical review ». Chemosphere, 58, 2005, P 1049-1070.

[19] : M. Belmoudene. « Contribution à l'étude de l'adsorption des ions Pb+II par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé ». Thèse de magistère. Université de Bejaïa, 2006.

[20] : Weber W.J. Mc Ginlet P. KTZ L. E. « Sorption in subsurface systems Concept, models and effects on contaminant fate and transport ». Water Research vol 25, 1991, P 499-528.

[21] : E. Malkoc. « Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of Thuja orientalis ». Journal of hazardous, Materials 137, 2006, P 899-908.

[22] : Ho, Y.S, and G. McKay. « Pseudo-second order model for sorption processes ». Process Biochemistry vol 34 (5), 1999, P 451-465.

[23] : R. Calvet, E. Barriuso, C. Benoit, M.P. Charnay, Y. Coquet. « Les pesticides dans le sol, conséquences agronomiques et environnementales ». Éditions France Agricole, 2005, P 196-197.

[24] : S. Bendou. « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture ». Mémoire de Magister, 2009, P 33.

[25] : F. Edline. « L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie ». Édition CEBEDOC Editeur 2ème édition, LIEGE, 1992, P 251- 271.

[26] : P.W. Atkins. « Physical Chemistry, 3rd edition. Oxford University Press, Oxford, 1986, P 777-782.

[27] : E. Koller. « Aide-mémoire Génie chimique ». 3ème édition, Dunod, Paris, 2009, P 636.

CHAPITRE
(III)
MATERIEL ET METHODES

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons le matériel, les appareillages, les réactifs utilisés, le protocole expérimental suivi pour préparer l'adsorbant ainsi que les conditions expérimentales qui doivent être appliquées afin d'étudier les différents facteurs qui jouent un rôle majeur dans l'adsorption du bleu de méthylène sur notre adsorbant.

III.2. Matériel et méthodes

III.2.1. Matériels et appareillages

- Béchers (200 - 250 ml).
- Fioles jaugée (50, 100 et 1000 ml).
- Éprouvettes graduée (50-100ml).
- Barreaux magnétique
- Spectrophotomètre UV-Visible
- pH-mètre.
- Agitateur magnétique



Figure (III. 1) : UV-visible.



Figure (III. 2) : PH-mètre.



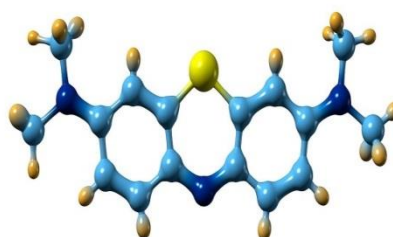
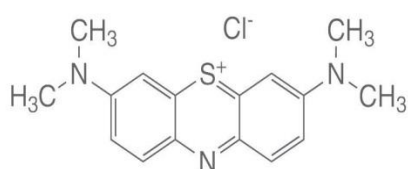
Figure (III. 3) : Agitateur magnétique.

III.2.2 Produits Utilisés

- Bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$).
- Hydroxyde de sodium (NaOH).
- Acide sulfurique (H_2SO_4)
- Acide Chlorhydrique (HCl).

III.2.2.1 Adsorbât (Bleu de méthylène)

Le bleu de méthylène (MB) utilisé dans ce travail en tant que adsorbât a été synthétisé pour la première fois par Heinrich Caro en 1800, il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone, sa formule moléculaire est $C_{16}H_{18}N_3ClS$, Son nom selon l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) est [chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénothiazine chlorure de tétraméthylthionine], ayant un poids moléculaire de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$, son pic d'absorption se situe à 663 nm. Il est très soluble dans l'eau et stable à la température ambiante. Les propriétés, sa Structure et les différentes résonances du bleu de méthylène sont présentés dans la Figure et le tableau suivants [1].



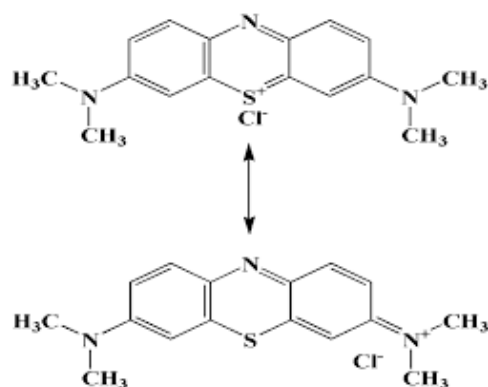


Figure (III. 4) : Structure et différentes résonances du bleu de méthylène [1].

Tableau (III. 1) : Propriétés physico-chimique du bleu de méthylène.

Nom	Bleu de méthylène
Famille	Colorants Basiques
Nom Chimique	3,7-Bis(Diméthylamino)-Phenazathionium Chloride
Classe	diarylméthane - thianizinique ; colorant cationique
Formule Chimique	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure	
Etat physique	Solide
Colore index	Basic Blue 9
Masse molaire (g/mol)	319,85
Hydro solubilité	Soluble (à 20°C)
Point de fusion °C	180
pH	5,9

III.2.2.2. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament dont la dose totale administrée qui ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [1].

III.2.2.3. Domaines d'application du bleu de méthylène

Les principaux domaines d'application du bleu de méthylène sont [1]:

- Teinture de la soie et de la laine (0,3 à 2(%) environ), des fibres cellulosiques;
- Cuirs et peaux;
- Coloration du papier;
- Teintes à l'alcool;
- Coloration de produits chimiques: acide sulfurique (jusqu'à 20 g/l), acide acétique (pur ou dilué), acide phosphorique, acide formique...;
- Réactif de laboratoire et d'analyse médicale;
- Coloration fugace de poudres destinées à la cuisson (le colorant disparaît à la chaleur);
- Produits phytosanitaires;
- Aquariophilie : traitement de la maladie des points blancs des poissons (ichtyol), à raison de 0,5 à 2 mg/L d'eau maximum.

III.3. Protocole expérimental

III.3.1. Préparation de la solution de BM

La solution mère a été préparée en dissolvant 5,0 g de bleu de méthylène (BM) fourni par Sigma-Aldrich dans 1 L d'eau distillée utilisée comme solvant, le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation pendant 1h. Les solutions d'essai ont été préparées en diluant la solution mère aux concentrations souhaitées. Le pH initial des solutions expérimentales a été ajusté en utilisant l'acide chlorhydrique HCl 0,1 M ou l'hydroxyde de sodium NaOH 0,1 M. La longueur d'onde maximale de ce colorant est de 667 nm.



Figure (III. 5) : Solution mère du bleu de méthylène.

III.3.2. Préparation de l'adsorbant

- Les déchets de palmiers (les régimes) ont été collectés de la wilaya de Laghouat, les épillets de palmier dattier ont été lavés plusieurs fois à l'eau du robinet puis à l'eau distillée pour éliminer les impuretés solubles et les poussières dues à leurs expositions à l'air libre, séchée pendant 24h, les épillets de palmier dattier ont été coupés en petits morceaux puis broyés à l'aide d'un broyeur électrique, la poudre obtenue a été lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour enlever les matières organiques soluble et les matières flottantes présentes dans l'eau. La poudre par la suite est séchée à l'étuve à 60°C pendant 24h puis, tamisée à travers un certain nombre de tamis de différentes mailles, différentes classes de granulométrie ont été obtenus (Fig. 6). La granulométrie comprise entre 315-500µm a été retenue pour nos différents essais et ensuite le traité chimique.



Figure (III. 6) : Épillets de palmier dattier (EPD-S -S) et sa poudre.

III.3.3 .Traitement chimique de l'adsorbant

Le traitement chimique de l'adsorbant par l'acide sulfurique (H_2SO_4) consiste à mélanger 10 g de poudre obtenue avec un volume de 200mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) 0.05M. Les mélanges sont mis sous agitation pendant 4h, puis filtrés à l'aide d'une membrane Wattman N° 4, suivi d'un lavage plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition complète des traces de l'acide. Par la suite, les particules traitées chimiquement sont séchées à une température de 60°C, jusqu'à l'obtention d'un poids constant, et à la fin tamisés pour l'obtention d'une poudre dont le diamètre des grains reste compris entre 315 et 500µm.

III.3.4 Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption ($\lambda_{\max}$)

Avant d'entamer les essais d'adsorption du BM, il est nécessaire de déterminer ($\lambda_{\max}$) pour laquelle l'absorbance est maximale en se basant sur la validité de la loi de Beer- Lambert pour la gamme de concentration étudiée. La longueur d'onde $\lambda_{\max}$ à laquelle l'absorbance du BM sera maximale est observée à 667 nm.

III.3.5. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du colorant a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles en colorant, pour cela on a préparé plusieurs solutions à partir de la solution mère selon l'équation simple de dilution suivante:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (\text{III. 1})$$

Avec :

C_1 : Concentration de la solution mère (mg L^{-1}).

C_2 : Concentration à préparer (mg L^{-1}).

V_1 : Volume à prélever de la solution mère.

V_2 : Volume de la solution à préparer.



Figure (III. 7) : Solutions étalons de BM.

En utilisant le spectrophotomètre UV-visible et en fixant la longueur d'onde pour la solution colorée, on obtient la courbe d'étalonnage suivante :

Tableau (III. 2) : Valeurs de l'absorbance pour différentes concentrations de BM.

Absorbance	0	0.018	0.042	0.091
C_{BM} (mg/L)	0	01.66	03.33	06.66

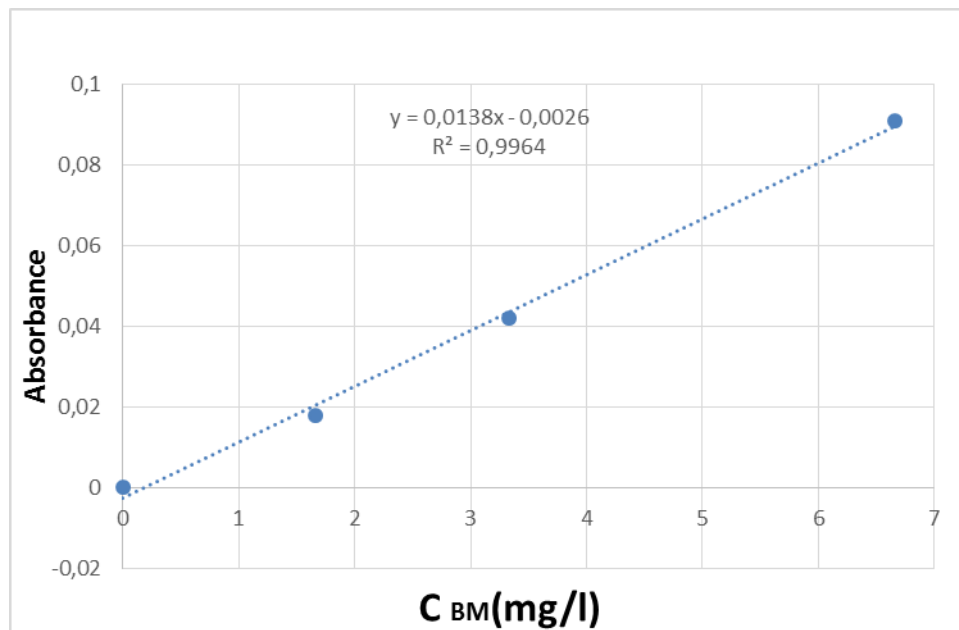


Figure (III. 8) : Courbe d'étalonnage de BM.

III.3. Etude d'adsorption

III.3. 1 Essais d'adsorption

Les tests d'adsorption ont été effectués en système batch, suivant le schéma donné par la figure (III. 9), en mélangeant l'adsorbant (EPD-S -S) avec la solution à traiter du bleu de méthylène et avec un rapport solide-liquide (g/L) bien déterminé. Toutes les expériences ont été réalisées sous agitation à 50 tours par minute à l'aide d'un agitateur.

L'effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène est réalisé pour les différents rapports masse/ volume allant de 0.2 à 1.0 g /L pour un pH égal à 6, avec une concentration initiale en bleu de méthylène égale à 100 mg L⁻¹ et une température de 25°C.

L'effet du temps de contact a été étudié dans la gamme de 5 à 120 min. Les expériences, le pH étant maintenu constant (pH=6) avec une concentration initiale en bleu de méthylène égale à 100 mg L⁻¹ et une température de 25°C.

L'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène a été étudié dans la gamme de pH de 2.0 à 10.0 à 25°C , avec une concentration initiale en bleu de méthylène égale à 100 mg L⁻¹, avec un rapport masse de l'adsorbant sur le volume de la solution de (0.2 g/100mL). Le pH de la solution à traiter est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna (Model: 211).

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de la solution du bleu de méthylène de 50 à 500 ppm avec un rapport masse de l'adsorbant sur le

volume de la solution de (0.2 g/100mL), pendant une durée de 24h. Le pH étant maintenu constant à 6 et à une température de 25°C durant toutes ses expériences.

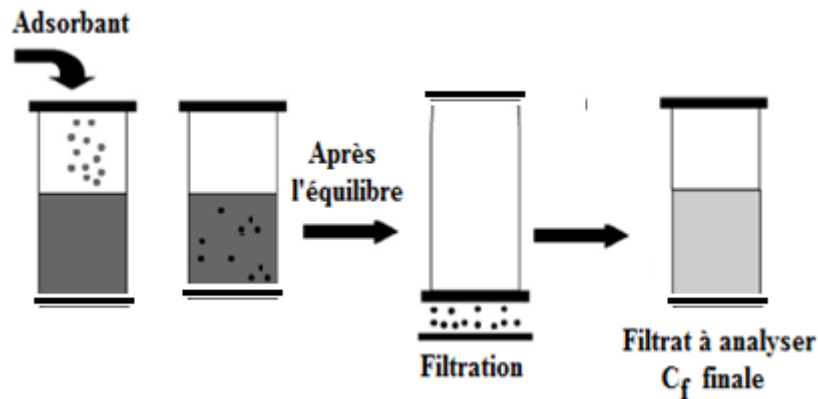


Figure (III. 9) : Schéma simplifié de la procédure d'adsorption en système batch.

La concentration du bleu de méthylène dans la solution a été déterminée par spectrophotomètre UV-Visible à une la longueur d'onde λ_{max} (nm)= 664. La quantité du bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre (q_e) a été calculée par la relation suivante [2]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (\text{III. 2})$$

Avec :

q_e : Capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg L^{-1}).

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg L^{-1}).

m : Masse de l'adsorbant utilisée (g).

V : Volume de la solution à traiter (L).

Le taux d'élimination $R(\%)$ du bleu de méthylène a été calculé par la relation suivante [2]:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{III. 3})$$

Références:

- [1] A. K. Sarkar Phyllis, G. Tortora, and I. Johnson, “Photodegradation,” *Fairchild Books Dict. Text.*, 2022, doi: 10.5040/9781501365072.12105.
- [2] I. Khan *et al.*, “Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation,” *Water (Switzerland)*. 2022, doi: 10.3390/w14020242.

CHAPITRE
(IV)
RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les différents résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de divers paramètres influençant l'adsorption du BM sur l'adsorbant (EPD-S) à savoir la dose de l'adsorbant, le pH initial de la solution à traiter, le temps de contact, la concentration initiale du BM, ainsi que l'interprétation et l'application des modèles cinétiques et isothermes.

IV.2. Essais d'adsorption

IV.2.1 Effet de dose d'adsorbant (masse d'adsorbant)

La masse d'adsorbant fait partie des facteurs importants affectant l'adsorption. Dans cette expérience on a étudié l'influence de la variation de la masse d'adsorbant (EPD-S) sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène. Le tracé de la quantité de BM adsorbée par rapport à la masse d'adsorbant est illustré par la Figure (IV. 1). Il est clair qu'avec l'augmentation de la masse de (EPD-S) de 0,2 à 1,0 g la capacité d'adsorption diminue de 46,46 à 07,78 mg/g cela peut être dû à l'augmentation de la surface et le nombre de sites actifs disponible contre un nombre fixe d'adsorbât (BM), ceci est similaire aux études rapportées dans d'autres travaux. D'autre part on note également un décroissement du taux d'élimination de 92,93 (%) à 77,87 (%) lorsque la masse de l'adsorbant (EPD-S) passe de 0,2 à 1,0 g cela peut être dû à l'ajout supplémentaire d'adsorbant qui entraîne la formation des agglomérations de particules d'adsorbant excluant certaines particules d'adsorbant du processus d'adsorption[1].

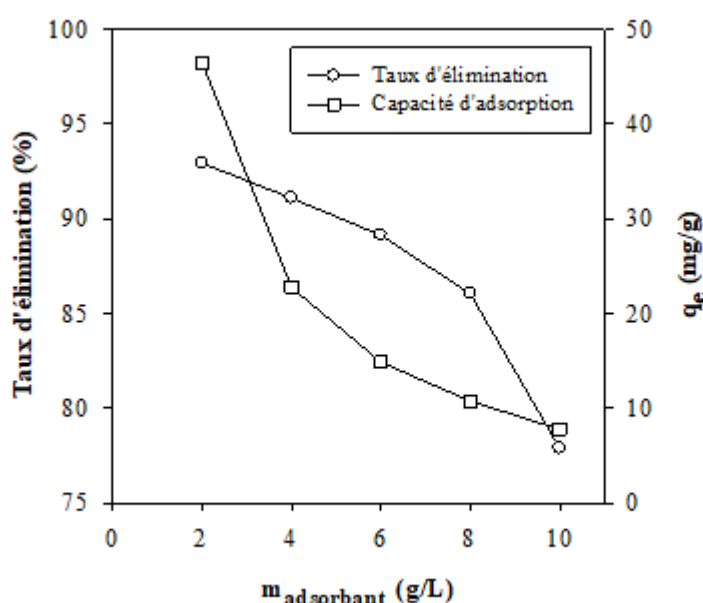


Figure (IV. 1): Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du BM.

IV.2.2 Effet du pH

Le pH est un facteur très important dans le processus d'adsorption, en général, il a un effet sur la quantité adsorbée, il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbât et le degré de dissociation des groupements fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Comme le montre la (IV. 2), à des valeurs de pH faibles, l'adsorption des molécules de bleu de méthylène était relativement faible ($7,5 \text{ mg g}^{-1}$) en raison de la compétition du colorant MB cationique avec les protons (H^+) présents en grande quantité en milieu acide, d'autre part, lorsque le pH passe au milieu basique, la capacité d'adsorption du bleu de méthylène change de manière significative de $07,65$ à $19,50 \text{ mg g}^{-1}$, cela peut être attribué à la réduction de l'effet de (H^+), cela améliore l'attraction électrostatique entre les groupes fonctionnels sur la surface de l'adsorbant (EPD-S) et le colorant cationique BM pour des valeurs de pH plus élevées[2][3].

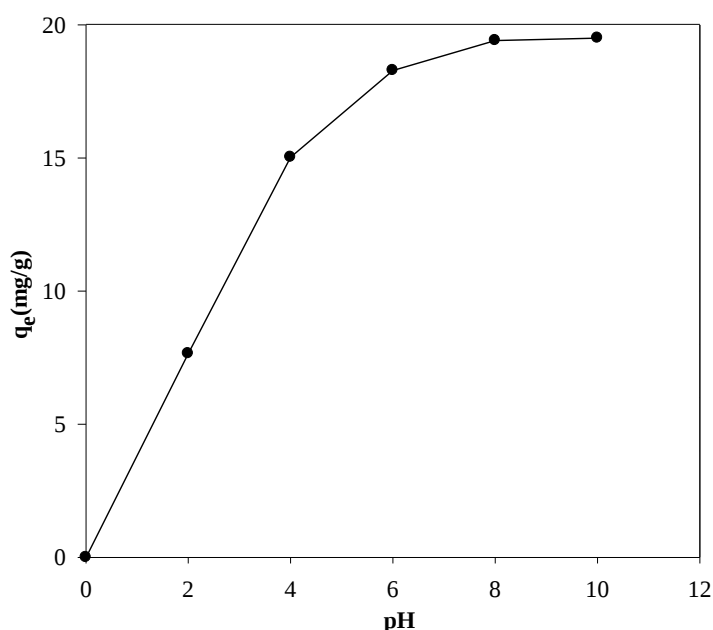


Figure (IV. 2): Effet du pH sur la rétention du bleu de méthylène.

IV.2.3 Effet du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène sur EPD-S, est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre, il s'agit du temps à partir duquel la concentration du soluté (BM) dans la solution ne varie plus. La Figure (IV. 3) présente l'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM, il est clair que la quantité du bleu de méthylène adsorbée sur EDP-S

augmente avec l'augmentation du temps de contact et d'après l'allure de la courbe on remarque trois phases importantes du processus d'adsorption:

- Dans la première phase, la vitesse d'adsorption du bleu de méthylène est rapide dans les 15 premières minutes;
- Dans la deuxième phase, la vitesse de l'adsorption commence à ralentir;
- Dans la troisième phase, l'équilibre est atteint après environ 80 min, enfin se stabiliser autour de $19,5 \text{ mg g}^{-1}$.

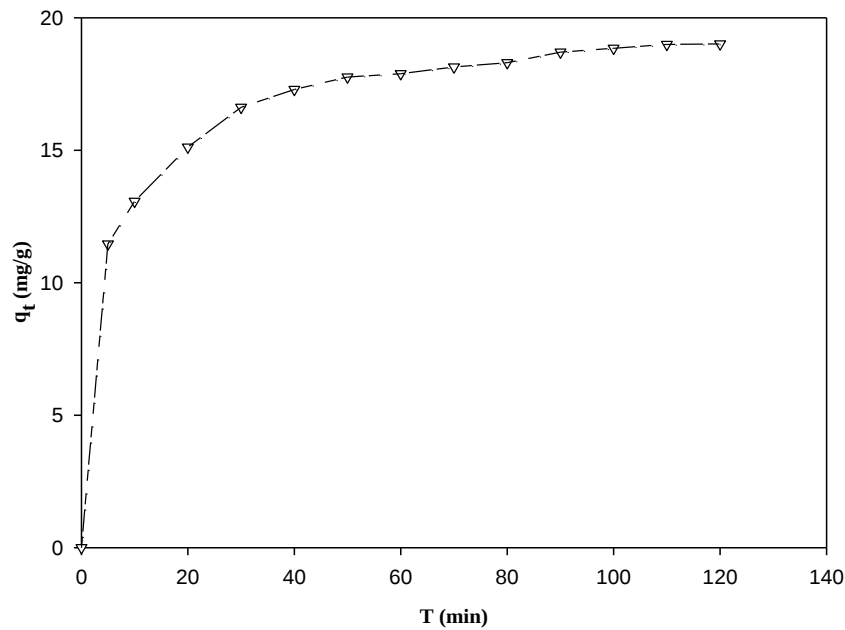


Figure (IV. 3): Effet du temps de contact du bleu de méthylène.

IV.2.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption du BM sur EPD-S

Le but de cette étude est de modéliser la cinétique d'adsorption du BM sur EPD-S. Deux modèles cinétiques d'adsorption ont été appliqués à savoir le modèle du pseudo-premier ordre (PPO) et le modèle du pseudo-second ordre (PSO).

Le modèle du pseudo-premier ordre (PPO) et le modèle du pseudo second ordre (PSO) sont présentés par les équations suivantes, respectivement [4].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{IV. 1})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{IV. 2})$$

Où :

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g) à

l'équilibre;

q_t : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t (mg/g);

k_1 : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre ;

k_2 : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre ;

t : temps de contact (min).

Les paramètres des modèles PPO et PSO ont été calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes linéaires de la Figure (IV. 4), les paramètres des deux modèles sont résumés dans le tableau (IV. 1), les coefficients de corrélation confirment l'applicabilité du modèle PSO ($R^2 = 0,999$) aux données expérimentales d'adsorption du MB par l'EDP-S par rapport au PPO ($R^2 = 0,953$). De plus, la valeur d'adsorption ($q_{e, cal}$) calculée à l'aide du modèle PSO est proche à la valeur expérimentale ($q_{e, exp}$) indiquant que le modèle PSO peut être utilisé pour décrire l'adsorption du MB sur EDP-S.

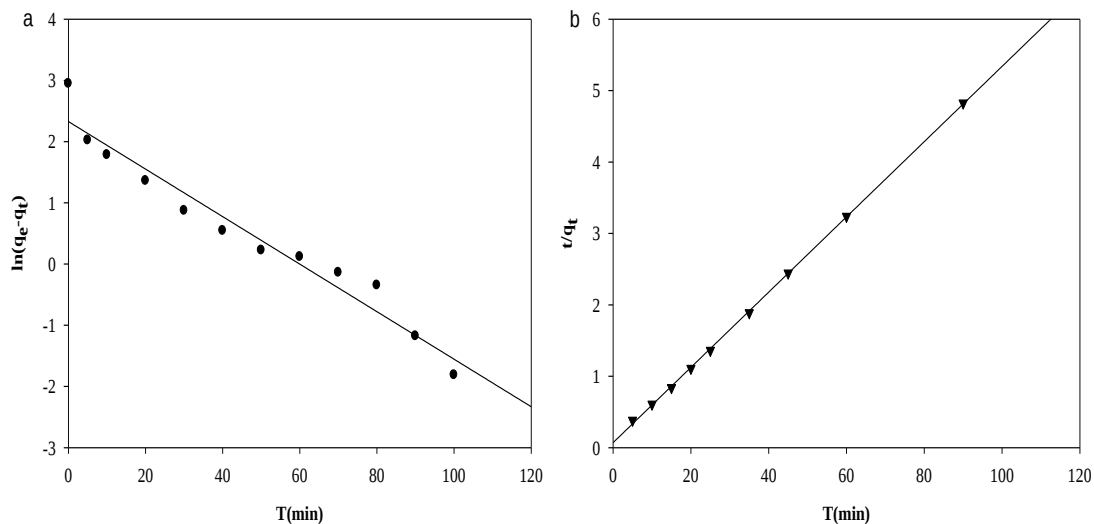


Figure (IV.4) : Application du modèle cinétique (a): Pseudo premier ordre et (b) : Pseudo second ordre.

Tableau (IV. 1) : Valeurs des paramètres cinétiques de tous les modèles cinétiques pour l'adsorption du BM.

C_0 (mg L ⁻¹)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
100	19.01	10.25	0,0388	0.953	19.80	0.009	0.999

IV.2.3.2 Etude des isothermes d'adsorption du BM sur les épillets de palmier dattier

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant et l'adsorbât, il permet de déterminer le type d'adsorption (adsorption chimique ou adsorption physique) et la capacité d'adsorption maximale ($q_{\max}$) de l'adsorbant à l'équilibre.

Afin d'étudier l'isotherme d'adsorption on trace l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration résiduelle dans la phase aqueuse (C_e) à l'équilibre et pour différentes concentrations initiales du colorant (BM). Les résultats obtenus sont représentés par la Figure (IV. 4) ci-dessous.

IV.2.3.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Afin de choisir le meilleur modèle d'isotherme représentant les données expérimentales des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène BM à l'équilibre, deux modèles mathématiques ont été testés à savoir le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

Le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich sont présentés ci-dessous par les équations suivantes, respectivement[4][5].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (\text{IV. 3})$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV. 4})$$

Où :

C_e : Concentration du BM à l'équilibre dans la solution en (mg/L);

q_e : quantité du BM adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g) à l'équilibre;

q_m : quantité maximal du BM adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g) à l'équilibre;

b : Constante de Langmuir associée à l'énergie d'adsorption en (L/mg);

K_F et $(1/n)$: Constante de Freundlich et le facteur d'hétérogénéité respectivement.

Le facteur de séparation de Langmuir R_L est donné par la relation suivante [4]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{IV. 5})$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant.

R_L : détermine si l'adsorption est favorable pour ($0 < R_L < 1$), défavorable pour $R_L > 1$, irréversible pour $R_L=0$ et linéaire pour ($R_L=1$).

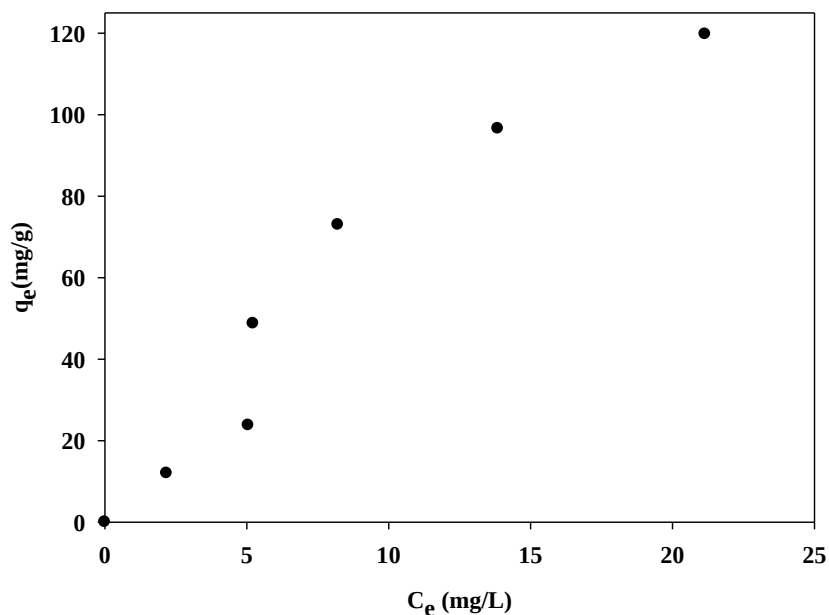


Figure (IV. 5): Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur EPD-S.

Les paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich ont été calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes linéaires de la Figure (IV. 5), les paramètres des deux modèles sont regroupés dans le tableau (IV. 2).

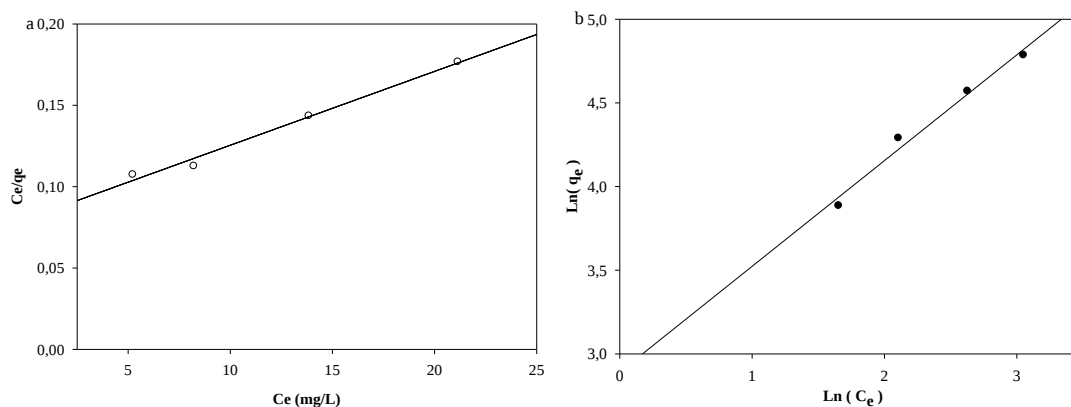


Figure (IV. 6): Linéarisations des isothermes d'adsorption de Langmuir (a) et de Freundlich (b) pour l'adsorption du BM sur EPD-S.

Tableau (IV. 2): Paramètres d'isotherme de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du BM.

Adsorbent	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	b (L/mg)	R_L	R^2	K_F (L/g)	1/n	R^2
EPD-S	119.04	0.007	0.735	0.988	18.01	0.6318	0.980

Le modèle de Langmuir (LANGMUIR. 1918) décrit une capacité d'adsorption limitée (q_m), il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées et les sites actifs sont identiques ne peuvent pas complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche), tandis que le modèle simple et empirique de Freundlich (FREUNDLICH. 1909) décrit une adsorption multicouche avec la possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées [6][7]. Les coefficients de corrélation R^2 obtenues lors de l'application des isothermes de Langmuir ($R^2=0.988$) et de Freundlich ($R^2=0.980$) pour l'adsorption du BM sur EPD-S sont très proches, elles ne doivent pas être utilisés comme un indicateur unique pour déterminer l'applicabilité des modèles et décrire le type et la nature d'adsorption, et afin d'éviter une mauvaise interprétation des données expérimentales, il est préférable d'analyser profondément les données expérimentales par d'autres fonctions non linéaires.

Références:

- [1] S. A. Ansari, F. Khan, and A. Ahmad, "Cauliflower Leave , an Agricultural Waste Biomass Adsorbent , and Its Application for the Removal of MB Dye from Aqueous Solution : Equilibrium , Kinetics , and Thermodynamic Studies," vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/8252354.
- [2] J. A. B. Tech, E. Am, A. E. Wm, and A. A. A. Oudah, "Analytical & Bioanalytical Techniques Methylene Blue Dye Removal from Aqueous Solution Using Several Solid Stationary Phases Prepared from Papyrus Plant," no. 13, 2015, doi: 10.4172/2155-9872.S13-003.
- [3] M. Zubair, N. D. Mu'azu, N. Jarrah, N. I. Blaisi, H. A. Aziz, and M. A. Al-Harthi, "Adsorption Behavior and Mechanism of Methylene Blue, Crystal Violet, Eriochrome Black T, and Methyl Orange Dyes onto Biochar-Derived Date Palm Fronds Waste Produced at Different Pyrolysis Conditions," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 231, no. 5, 2020, doi: 10.1007/s11270-020-04595-x.
- [4] N. H. M'sakni and T. Alsufyani, "Removal of cationic organic dye from aqueous solution by chemical and pyrolysis activated ulva lactuca," *Water (Switzerland)*, vol. 13, no. 9, 2021, doi: 10.3390/w13091154.
- [5] M. R. Khan, S. I. Mozumder, A. Islam, D. M. R. Prasad, and M. M. Alam, "Methylene blue adsorption onto water hyacinth: Batch and column study," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 223, no. 6, pp. 2943–2953, 2012, doi: 10.1007/s11270-012-1078-8.
- [6] M. Sathishkumar, A. R. Binupriya, K. Swaminathan, J. G. Choi, and S. E. Yun, "Arsenite sorption in liquid-phase by *Aspergillus fumigatus*: Adsorption rates and isotherm studies," *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 24, no. 9, pp. 1813–1822, 2008, doi: 10.1007/s11274-008-9675-9.
- [7] E. Annan, G. K. Arkorful, D. S. Konadu, B. Asimeng, D. Dodoo-Arhin, and M. Egblewogbe, "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite- (HAP-) Clay Composites and Adsorption Studies on Methylene Blue for Water Treatment," *J. Chem.*, vol. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/3833737.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Cette étude a montré la possibilité d'éliminer un contaminant organique (le bleu de méthylène) par un déchet agricole local largement disponible en Algérie à savoir les épillets de palmier dattier sous forme de poudre traité chimiquement par l'acide Sulfurique (0,1 M). L'adsorbant EPD-S a montré une bonne efficacité de rétention du bleu de méthylène, la capacité maximale de fixation du BM est de l'ordre de 119.04 mg g⁻¹.

Les résultats de l'effet du temps de contact ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène sur EPD-S est rapide dans les 15 premières minutes et que le temps d'équilibre est atteint après 80 min, les données cinétiques sont mieux décrites par le modèle de pseudo-deuxième ordre (PSO).

La capacité d'adsorption du BM par EPD-S augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène et le pH initial de la solution à traiter (BM).

En fin, la possibilité de valoriser les épillets de palmier dattier a été confirmée, l'adsorbant issu de ces épillets de palmier dattier peut jouer un rôle important dans la dépollution des eaux contaminées par les colorants cationiques.

Sur le plan des perspectives, il serait intéressant :

- de travailler sur d'autres micropolluants (métaux lourds).
- de caractériser l'adsorbant par IR, MEB, DRX,etc.
- de préparer un charbon actif issu des épillets de palmier dattier.

عنوان المذكرة: القضاء عن طريق امتصاص الصبغة الموجبة (الميثيلين الأزرق) من المخلفات الزراعية .

اللقب: بيقع . قرسة الاسم: اسماعيل . محمد الامين المؤطر: غربية عبد العالي.تونس عيسى

ملخص تم التحري عن امكانية استعمال سنبيلات نخيل التمر على شكل مسحوق كمادة مازة منخفضة الكلفة لإزالة صبغة المثلين الأزرق من المحاليل المائية. اجريت تجارب الامتزاز في نظام غير مستمر و لمعرفة سلوك المادة المازة تحت ظروف تجريبية مختلفة تم دراسة تأثير عدة عوامل على سعة الامتزاز كتأثير الاس الهيدروجيني، وقت الاتصال، جرعة المادة المازة وتأثير التركيز الابتدائي للمادة المازة. تم نمذجة بيانات التوازن باستعمال نموذج لنجمير و نموذج فرنديلتيش، بلغت سعة الامتزاز الاعظمية 119,04 مغ/ غ.

بيّنت النتائج توافق بيانات الدراسة الحركية لإمتزاز الصبغ مع نموذج شبه الرتبة الثانية بمعامل تصحيح ($R^2=0,99$). مسحوق سنبيلات نخيل التمر المستخدم في هذه الدراسة كمادة مازة تعد فعالة في القضاء على الأصباغ الموجبة من المحاليل المائية.

كلمات مفتاحية: الكلمات المفتاحية: الامتزاز، أزرق الميثيلين، ايزوثرم، سنبيلات نخيل التمر.

Memory title : Elimination by adsorption of a cationic dye(Methylene blue) from agricultural residues

Name: BIGAA.KERSA **First name:** ISMAIL.MOHAMMED ELAMINE **Directed by:** GHERBIA Abdelali.TOUNSI AISSA

Abstract The possibility of using date palm spikelets in powder form as a low-cost adsorbent for the removal of methylene blue MB from aqueous solutions was studied. Adsorption experiments were carried out in a batch system. The behavior of the adsorbent was studied under different experimental conditions such as the effect of pH, contact time, dose of the adsorbent, and the effect of the initial concentration of the adsorbate (MB). Equilibrium data were modeled using Langmuir model and Freundlich model, the maximum adsorption capacity was 119.04 mg/g. The data of kinetic study agreed with the pseudo second order model with correlation coefficient value ($R^2 = 0.99$). The date palm spikelets in powder form used in this study as an adsorbent is effective in eliminating cationic dyes from aqueous solutions.

Key words: Adsorption, methylene blue, Isotherm, date palm spikelets

Titre du mémoire : Elimination par adsorption d'un colorant cationique (Bleu de méthylène) par des résidus de l'agriculture

Nom : BIGAA. KERSA **Prénom :** ISMAIL. MOHAMMED ELAMINE **Encadreur :** GHERBIA Abdelal. TOUNSI AISSA

Résumé: La possibilité d'utiliser les épillets de palmier dattier sous forme de poudre comme adsorbant à faible coût pour l'élimination du bleu de méthylène MB en solution aqueuse a été étudiée. Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un système discontinu (Batch). Le comportement de l'adsorbant a été étudié sous différentes conditions expérimentales telles que l'effet du pH, temps de contact, de la dose d'adsorbant et l'effet de la concentration initiale de l'adsorbât (MB). Les données d'équilibre ont été modélisées à l'aide du modèle de Langmuir et de Freundlich, la capacité d'adsorption maximale était de 119,04 mg/g. Les données de l'étude cinétique concordaient avec le modèle du second ordre avec coefficient de correction ($R^2 = 0,99$). Les épillets de palmier dattier sous forme de poudre utilisés dans cette étude comme adsorbant sont efficaces pour éliminer les colorants cationiques en solutions aqueuses.

Mots clés : Adsorption, bleu de méthylène, Isotherme, épillets de palmier dattier.