

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Dr. Tahar Moulay SAIDA
Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés



جامعة د الطاهر مولاي سعيدة
كلية التكنولوجيا
قسم : هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE
Pour l'obtention du diplôme Master
En Génie des procédés
Option: Génie des procédés des matériaux

Présenté par :

Mariem BOUKHECHA & Hayet ZIANE

**Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption
d'un colorant sur un biosorbant en mode batch**

Soutenu le 25juin2024

Devant le jury :

Sofiane DAOUDI	Université de Saida	MCA	Président
Mokhtar OUAZENE	Université de Saida	MCA	Examineur
F . Z. CHOUMANE	Université de Saida	MCA	Encadrant

Promotion : 2023-2024

Remerciements

Nous tenons tous d'abord à remercier le Bon Dieu de nous avoir accordé la foi, le courage, la volonté, et le bon entourage afin d'accomplir dans les meilleures conditions ce modeste travail.

Nous tenons à remercier vivement notre encadrant Dr F. CHOUMANE, professeur au département de génie des procédés, pour la confiance qu'elle nous a accordé en acceptant de nous encadrer et pour les précieux conseils nous a donné pour l'élaboration de ce travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre étude,

Nous remercions,

Dr Daoudi d'avoir accepté de présider le jury et Dr Ouazene d'avoir accepté d'examiner ce travail

Nous remercions les responsables de laboratoire de génie des procédés qui nous ont donné toute assistance pour réaliser ce travail.

Nous remercions Dr Daoudi pour son aide dans la réalisation des analyses par spectroscopie IRTF.

Nous exprimons notre gratitude au chef de département de génie des procédés Mr AMMAM, et à tous nos enseignants qui ont contribué à notre formations depuis l'école primaire jusqu'aux études universitaires.

Enfin nous remercions, tous les amis, les collègues et toutes les personne qui nous ont encouragé et soutenu de près ou loin durant la réalisation de notre travail.

MERCI À TOUS ET TOUTES...

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mon très cher défunt père ; l'homme de qualité, aux horizons illimités, à qui je tiens toutes les reconnaissances et qui mérite tout le respect.

Que Dieu aie son âme dans son vaste paradis.

A la sublime dame de ma vie, mon trésor que ni des perles ni des diamants l'étincèlent ;

« Ma Maman » qui m'a offert l'amour,
les conseils, la tendresse et le sens de la vie.

A mes très chers (es) frères et sœurs.

A mon encadrant **D^R CHOUMANE**, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,
l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour elle.

A ma chère copine : **Mariem** qui m'a accompagné tout au long de mon cursus universitaire.

A toutes mes amies et toutes les personnes qui m'estiment.

Hayet

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mon très cher défunt père ; l'homme de qualité, aux horizons illimités, à qui je tiens toutes les reconnaissances et qui mérite tout le respect.

Que Dieu aie son âme dans son vaste paradis.

A la sublime dame de ma vie, mon trésor que ni des perles ni des diamants l'étincèlent ;

« Ma Maman » qui m'a offert l'amour,
les conseils, la tendresse et le sens de la vie.

A mes très chers (es) frères et sœurs.

A mon encadrant **D^R CHOUMANE**, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,
l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour elle.

A ma chère copine : **Hayet** qui m'a accompagné tout au long de mon cursus universitaire.

A toutes mes amies et toutes les personnes qui m'estiment.

Mariem

SOMMAIRE	
Liste des abréviations	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	IV
Introduction générale	1
Références	2
Chapitre 1 Les Colorants	
I. Les colorants	
I.1 Définition	3
I.2 Types des colorants	3
I.2.1 Les colorants naturelles	3
I.2.2 Colorants synthétiques	3
I.3. Classification des colorants	3
I.3.1 Classification chimique	3
I.3.1.1. Les colorants azoïques	3
I.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques	4
I.3.1.3. Les colorants indigoïdes	4
I.3.1.4. Les colorants xanthènes	5
I.3.1.5. Les colorants phtalocyanines (métallifères)	5
I.3.2 Les classifications tinctoriales	6
I.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques	6
I.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques	6
I.3.2.3. Les colorants de cuves	6
I.3.2.4. Les colorants à mordants	6
I.3.2.5. Les colorants directs (substantifs)	6
I.3.2.6. Les colorants réactifs	7
I.3.2.7. Les colorants développés (ou azoïques insolubles)	7
I.3.2.8. Les colorants dispersés	7
I.3.2.9. Les colorants au soufre	7
I.3.3. Colorants alimentaires	7
I.3.4. Autres classifications	8
I.4. Les applications des colorants	9

I.5. Aspect toxicologique et impact environnemental	9
I.6.Toxicité sur la santé humaine	9
I.7.Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels	10
I.8. Impacts Environnementaux	10
Références	11
Chapitre II Adsorption	
II. Adsorption	
II.1. Définition	14
II.2. Type d'adsorption	15
II.2.1. Adsorption physique (physisorption)	15
II.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)	16
II.3. La différence entre les deux types d'adsorption	17
II.4. Application de l'adsorption	17
II.5. Mécanisme d'adsorption	18
II.5.1. Migration en solution	18
II.5.2. Diffusion dans le film	18
II.5.3. Diffusion interne ou diffusion dans les pores	18
II.6. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption	20
II.6.1. La Température	20
II.6.2. Le PH	20
II.6.3. La Masse	20
II.6.4. La Concentration	20
II.6.5. Le temps d'équilibre	20
II.6.6. Facteurs caractérisant d'adsorbat	20
II.6.7. Facteurs caractérisant d'adsorbant	21
II.7. Les modèles d'adsorption	21
II.7.1. Modèle de Langmuir	22
II.7.2. Modèle de Freundlich	23
II.7.3. Modèle de Temkin	24
II.8. Les différents types d'isothermes	24
II.9. La cinétique d'adsorption	26
II.9.1.Modèle du pseudo-premier ordre	26
II.9.2.Modèle du pseudo-second ordre	27

II.9.3.Modèle d'Elovich	
II.9.4.Modèle de diffusion intraparticulaire	28
II.10. Paramètres thermodynamiques	29
II.11. Application de l'adsorption	29
II.12. Principaux adsorbants	30
II.12.1. Chitosane	30
II.12.1.1. Propriétés de chitosane	31
II.12.2. L'argile	32
II.12.2.1. Les propriétés d'argile	33
II.12.3. La coquille d'escargot	33
Références	35
Chapitre III Suivi de l'adsorption du colorant BBT par un biomatériau	
III.1. Introduction	41
III.2. Echantillonnage et préparation de l'adsorbant	41
III.2.1. Les coquilles d'escargot	41
III.2.2. La bentonite	41
III.2.3. Le chitosane	41
III.2.4. Synthèse du matériau composite	42
III.3. Caractérisation et analyse	42
III.4. Le colorant choisi : Bleu de Bromothymol « BBT »	46
III.4.1. Détermination de la longueur d'onde maximale	47
III.5. Cinétique d'adsorption du colorant BBT par le matériau composite	48
III.6. Effet de différents paramètres sur l'adsorption du colorant BBT sur le matériau composite	50
III.6.1. Effet de la température	50
III.6.2. Effet de la masse	51
III.6.3. Effet de la concentration	51
III.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption	52
III.7.1. Le modèle du pseudo second ordre	53
III.7.2. Le modèle de diffusion intra-particulaire	53
III.8. Isothermes d'adsorption	55

III.8.1. Détermination des isothermes d'adsorption	55
III.8.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	55
III.9. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du colorant sur le biomatériau	59
Références	61
Conclusion générale	63

Liste des abréviations

PCE	Poudre Coquille d'Escargot
BBT	Bleu de Bromothymol
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
MC	Matériau Composite
T	Température
V	Volume
m	masse
C	concentration
R	Rendement
pH	potentiel d'hydrogène
t	temps

Liste des figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	Structure des colorants azoïques	4
Figure I.2	Structure des colorants anthraquinoniques	4
Figure I.3	Structure des colorants indigoides	5
Figure I.3	Structure des colorants xanthènes	5
Figure I.4	Structure des colorants phtalocyanines	5
Figure I.5	Vert acide lumineux (E.142)	8
Figure I.6	Bleu patenté V (E.131)	8
Figure II.1	Procédé d'adsorption	14
Figure II.2	Présentation schématique de l'adsorption physique	15
Figure II.3	Présentation schématique de l'adsorption chimique	16
Figure II.4	Structure d'un bon adsorbant (a) Zone accessible aux molécules de solvant et aux molécules dissoutes (b) Zone accessible seulement aux molécules de solvant.	19
Figure II.5	Classification de Giles et al	25
Figure II.6	structure chimique de la chitine et du Chitosane. R=H ou COCH	31
Figure II.7	structure de l'argile (la couche tétraédrique formées de tétraèdres Si et quatre(O)	32
Figure II.8	structure de l'argile (la couche octaédrique formée d'Al, et de six OH)	33
Figure II.9	la coquille d'escargot	33
Figure III.1	Spectre infrarouge de la bentonite	43
Figure III.2	Spectre infrarouge de la poudre des coquilles d'escargot	44
Figure III.3	Spectre infrarouge de chitosane.	44
Figure III.4	Spectre infrarouge de matériau composite	45
Figure III.5	Détermination de λ_{max} du colorant bleu de bromothymol	47
Figure III.6	Courbe d'étalonnage du colorant bleu de bromothymol	48
Figure III.7	Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant par le biomatériau	49
Figure III.8	Influence de la température sur l'adsorption du colorant sur le	50

	biomatériau	
Figure III.9	Influence de la masse de biomatériau sur l'adsorption du colorant sur le biomatériau	51
Figure III.10	Influence de la concentration initiale du colorant sur la capacité d'adsorption par le biomatériau	52
Figure III.11	Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant sur le biomatériau	53
Figure III.12	Détermination des constantes de vitesse du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du colorant sur le biomatériau	54
Figure III.13	Isotherme d'adsorption du colorant par le biomatériau	55
Figure III.14	Application du modèle de Freundlich dans l'élimination du colorant par le Biomatériau	56
Figure III.15	Application du modèle de Langmuir dans l'élimination du colorant par le Biomatériau	57
Figure III.16	Application du modèle de Temkin dans l'élimination du colorant par le Biomatériau	57
Figure III.17	Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du colorant sur le biomatériau	59

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau II.1	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	17
Tableau III.1	Propriétés du colorant le bleu de bromothymol	46
Tableau III.2	Le rendement (%), la quantité du colorant fixée à l'équilibre par le biomatériau en (mg/g),	50
Tableau III.3	Résultats des Constantes des modèles cinétiques	54
Tableau III.4	Résultats des Constantes des isothermes d'adsorption	58
Tableau III.5	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant sur le matériau composite	59
Tableau III.6	Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption du colorant sur le matériau composite	59

Introduction générale

Introduction générale

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.). [1]

Ces colorants constituent une source de contamination majeure des eaux et peuvent occasionner des dégâts non négligeables à la faune et à la flore.

Récemment, un grand intérêt a été observé pour le traitement des eaux usées par des procédés simples ou hybrides tels que l'oxydation chimique, la photocatalyse, les séparations membranaires, les ultrasons, les procédés optiques et électrochimiques et l'adsorption. [2]

L'adsorption est un procédé qui trouve des applications dans plusieurs domaines. Ces dernières années, les biosorbants sont de nouveaux adsorbants développés dans la protection de l'environnement. Ils sont abondants, moins coûteux et permettent une très bonne élimination des polluants organiques [3].

Dans ce contexte, le présent travail consiste à étudier l'élimination d'un colorant bleu de bromothymol sur un matériau composite synthétisé à partir de chitosane, d'une argile et d'une poudre des coquilles d'escargots, le processus du traitement utilisé est l'adsorption en batch à pH naturel de la solution.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres

Le premier chapitre porte sur quelques généralités sur les colorants, alors que Le deuxième chapitre donne une description sur le phénomène d'adsorption, où on y trouve les différents types d'isothermes d'adsorption, les modèles appliquées, l'aspect thermodynamique de l'adsorption, ainsi une synthèse sur les adsorbants surtout les biomatériaux.

Le troisième chapitre décrit la partie expérimentale réalisée dans la présente étude, avec une interprétation des résultats trouvés et finalement une récapitulation des principales conclusions issues de ce travail.

Références

- [1] Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosratin « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods », Revue des Sciences de l'Eau 24(3) (2011) 209-238.
- [2] Aichour Amina, DjaferKhodja Hakim and Zaghouane-Boudiaf Hassina, « Textile dyesremovalfromwastewaterusingrecentpromisingcomposites: A review », Algerian Journal of Chemical Engineering, 02 (2021) 49–65.
- [3] Sancey ,Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents derejets Bertrand industriels : abattement chimique et gain environnemental, Ecologie, Environnement, Université deFranche-Comté,2011,Français.

Chapitre 1

Les colorants

I.1 Définition des colorants

Un colorant est une substance utilisée pour apporter une couleur à un objet à teinter. En chimie, un groupement d'atomes dont l'absorption lumineuse cause la couleur s'appelle un chromophore. Un colorant soluble se désigne comme teinture, sinon c'est un pigment [1].

I.2 Types des colorants

I.2.1 Les colorants naturelles

Les colorants naturels sont des substances qui proviennent de plantes et de fibres animales. Les colorants naturels sont utilisés depuis l'Antiquité, comme l'indigo.

L'avantage des colorants naturels est que leur utilisation les rend moins dangereux, mais leurs inconvénients sont essentiellement économiques, car leur production est coûteuse et leur disponibilité est limitée [2].

I.2.2 Colorants synthétiques

Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir de produits pétroliers, en particulier le benzène et ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène, anthracène). Les propriétés des colorants synthétiques peuvent être adaptées précisément à leur utilisation. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de la coloration et du textile grâce à leur synthèse relativement facile, leur production rapide et la variété de leurs couleurs par rapport aux colorants naturels [3].

I.3. Classification des colorants:

Les principaux modes de classification des colorants sont basés soit sur la constitution chimique des colorants, soit sur leur mode d'application sur différents supports (textile, papier, plastique, cuir, etc.) [4].

I.3.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [5].

I.3.1.1. Les colorants azoïques

Sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques (figure 1) ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) [06]

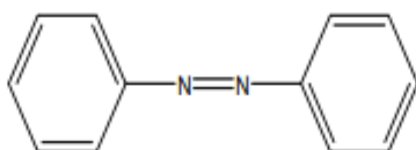


Figure I.1: Structure des colorants azoïques.

I.3.1.2 Les colorants anthraquinoniques

L'anthraquinone est un dérivé de l'anthracène dont la molécule de base est l'anthraquinone. Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante et constituent la classe des colorants présentant les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. Ils représentent 20 à 25% du marché des colorants textiles [07].

Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

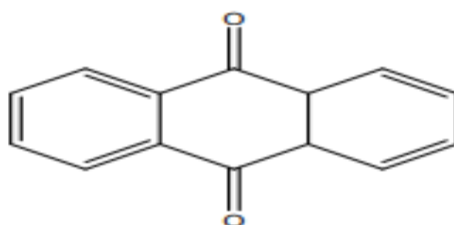


Figure I.2: Structure des colorants anthraquinoniques.

I.3.1.3. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes dérivent de l'indigo. Les homologues sélénié, soufré, et oxygéné, du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Ils sont utilisés dans divers secteurs tels que le textile, la pharmaceutique et les diagnostics médicaux [08].

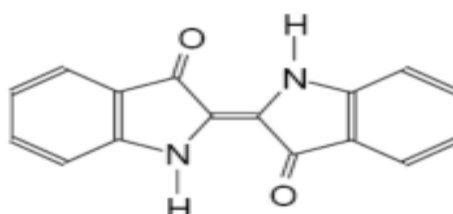


Figure I.3: Structure des colorants indigoïdes .

I.3.1.4. Les colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques fluorescents. Leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [09].

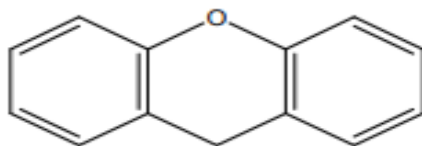


Figure I.4: Structure des colorants xanthènes.

I.3.1.5. Les colorants phtalocyanines (métallifères)

Les colorants phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central et sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique [10].

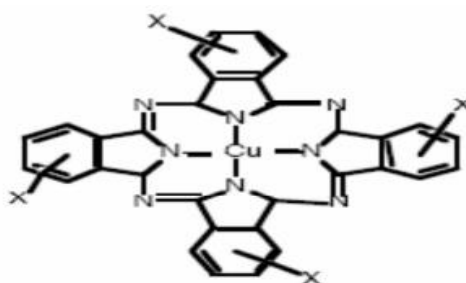


Figure I.5: Structure des colorants phtalocyanines.

I.3.2 Les classifications tinctoriales

Les différentes classes tinctoriales des colorants se définissent par leurs auxochromes, ces auxochromes sont des groupements ionisable qui permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, ainsi que de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat.

I.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides ou anioniques teignent les fibres animales (laine et soie) et certaines fibres acryliques modifiées (nylon, polyamides) en bain légèrement acide. Ils sont très solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates [11].

I.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques ou basiques sont reconnus pour leurs nuances brillantes et sont essentiellement constitués de sels d'amines organiques. Cette classe de colorants porte des ions positifs capables de se lier aux sites anioniques des fibres [12].

I.3.2.3. Les colorants de cuves

Ils sont surtout employés pour la teinture des fibres cellulosiques ainsi que pour celles des polyamides. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre [13].

I.3.2.4. Les colorants à mordants

Un grand nombre de colorants naturels nécessitent un traitement préalable des fibres textiles avec un hydroxyle métallique pour établir une liaison entre la fibre textile et le colorant. Deux types peuvent être distingués [14]:

- **Les colorants à complexe métallifère type 1** : Ce sont des colorants qui ont un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire qui nécessitent l'utilisation de l'acide sulfurique.

- **Les colorants à complexe métallifère type 2** : Ce sont des colorants de la deuxième génération des colorants acides traités avec les métaux de mordantage tel que le chrome. Ce type teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides, soit en pH 4,5 à 5.

I.3.2.5. Les colorants directs (substantifs)

Ce sont des colorants à caractères anioniques (RSO_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. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [15].

I.3.2.6. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont solubles dans l'eau et contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines [11].

I.3.2.7. Les colorants développés (ou azoïques insolubles)

Appelés aussi colorants au naphtol, ceux-ci sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, la fibre textile est trempée dans une solution basique de naphtol ou couplant puis imprégnée dans une solution froide d'un sel de diazonium afin de former le

colorant, le colorant insoluble est directement synthétisé puis adhère grâce aux forces d'adsorption [16].

I.3.2.8. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont caractérisés par une certaine lenteur dans la montée des teintures, ce qui oblige à opérer à haute température et même sous pression [17].

I.3.2.9. Les colorants au soufre

Les colorants au soufre sont des composés macromoléculaires. Ces derniers sont insolubles dans l'eau mais après réduction en milieu alcalin par le sulfure de sodium, ils sont convertis en espèces solubles. Ces colorants sont principalement utilisés pour les coloris foncés dans les tons noir, brun et vert étant donnée leurs procédés de fabrication peu coûteux [18].

I.3.3. Colorants alimentaires

Les colorants alimentaires sont largement utilisés dans les produits alimentaires, en particulier les colorants azoïques. Compte tenu de leur toxicité et des risques qu'ils peuvent entraîner chez l'homme, les autorités concernées se sont efforcées d'encadrer leur utilisation et les ont classés.

La classification la plus ancienne de ces colorants est le C.X-Rose Color Index de 1924 ; puis celle de Shultz en 1931. Actuellement, les pays européens ont placé les colorants dans la classification générale des additifs. Ils portent les numéros de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 193).

Leur utilisation touche des domaines tels que [19] :

- La sucrerie pour les bonbons, les dragées, les pâtes de fruits.
- Les liqueurs telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc.
- La pâtisserie, tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits.
- La fabrication de sirop et la fabrication de limonade.
- Fromage, beurre et margarine (colorant jaune).

Les figures 6 et 7 représentent les structures chimiques de deux colorants alimentaires, le vert acide brillant (E.142) et le vert patenté (E.131).

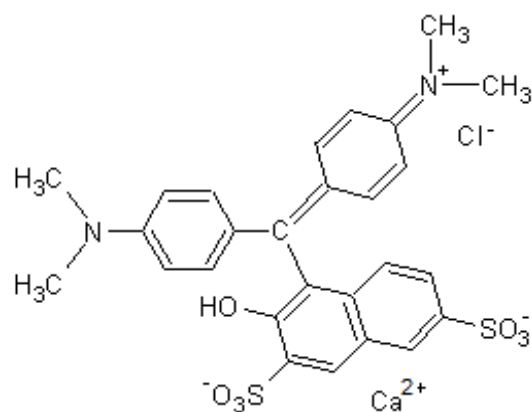


Figure I.6: Vert acide lumineux (E.142)

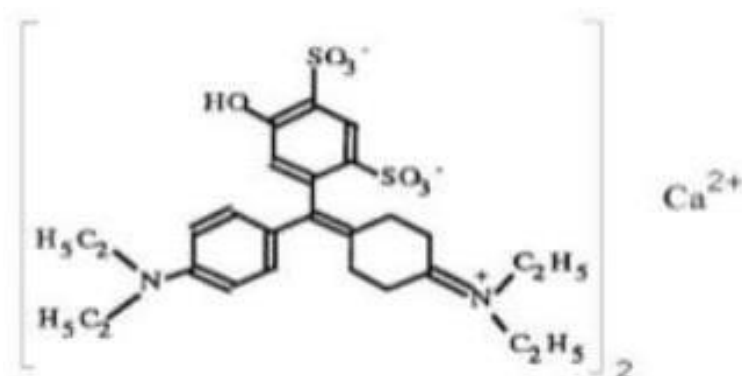


Figure I.7: Bleu patenté V (E.131)

I.3.4. Autres classifications

La mauveine est la première teinture synthétique. Elle était appliquée au coton et à la soie, son nom est inspiré de sa couleur. Depuis, de nombreux autres colorants ont été synthétisés et ont été désignés par des noms de plantes au départ (amarante, fuchsine, garance, mauveine etc...), par des noms de minerais (vert malachite, auramine etc...) et enfin selon leurs structures chimiques (bleu de méthylène, violet de méthylène etc...).

Les colorants peuvent être classés en fonction de leur couleur, de leur marque, de leur procédé d'application et de leur code.

Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B = bleuâtre, R = rougeâtre, Y ou G ou J = jaunâtre [20, 21].

I.4. Les applications des colorants

Les colorants peuvent être utilisés dans de nombreux domaines tels que :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du Bâtiment, du transport, textiles à usage médical...).
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).

- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...
- Dans l'imprimerie (encres, papier).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) [22].

I.5. Aspect toxicologique et impact environnemental

Les colorants sont des composés toxiques ou nocifs, difficilement biodégradables par les microorganismes, ils peuvent entraîner des dangers sur l'environnement, l'être humain et les animaux. L'impact de la pollution des eaux par rejet sont différents selon le niveau de développement des pays.

L'effet des polluants organiques est assez particulier à cause de leur bioaccumulation, leur toxicité et leur persistance dans l'environnement [23].

I.6. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [24].

En effet, des chercheurs [25] ont montré que 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 [24].

Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chéilite de rouge) [25]. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [25].

En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie: ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [23].

D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de l'hépatomes chez l'homme [26].

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 [27].

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 [25].

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [25].

I.7.Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [28].

La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [28].

Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que: l'augmentation de la DBO5 et la DCO, diminuant la capacité de ré aération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [29].

I.8. Impacts Environnementaux

Les colorants rejetés par les industries textiles, les laboratoires, les officines de nettoyage des vêtements, ... etc., sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration [30].

Dans l'écosystème, ces eaux résiduaires constituent une source dramatique de pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques, d'eutrophisation des eaux donc une asphyxie des microorganismes et de perturbation de la vie aquatique [31].

Les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière à l'eau. Cette interférence inhibe la photosynthèse des végétaux aquatiques. Par ailleurs, l'élimination des colorants résiduels des eaux usées constitue actuellement une préoccupation écologique majeure. Cette préoccupation se traduit par le danger potentiel de bioaccumulation des sous-produits dans la chaîne alimentaire pouvant affecter l'homme [32].

Liste des références

- [1] Welham Arthur, The Theory Of Dyeing (And The Secret Of Life), Journal Of The Society Of Dyers And Colourists, 2000.
- [2] G. Simont, "Guide to textile finishing techniques," Chapter 11, Edition Industry Textile, (1982)
- [3] R. Perrin, J.P. Scharef, « Chimie industrielle », (1995). Volume 2, Edition Masson Paris,
- [4] SWAMY.J. "The Biodecoloration of Textile by the White Rot Fungus *Trametes Versicolor*", PhD Thesis, University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).
- [5] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, 2004
- [6] Guillard, Chantal, Lachheb Hinda, Houas Ammar, Influence Of Chemical Structure Of Dyes Of Ph And Of Inorganic Salts On Their Photocatalytic Degradation By TiO_2 Comparison Of The Efficiency Of Powder And Supported TiO_2 Journal Of Photochemistry And Photobiology, A: Chemistry, 2003.
- [7] I. Lansari, « Élimination des colorants textiles par des sorbants naturels », thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen, (2021).
- [8] S. Wang, Li. H, « Dye Adsorption on Unburned Carbon-Kinetics and Equilibrium, » Journal of Hazardous Materials B, (2005) 126 : 71-77
- [9] D. Kornbrust, T. Barfknecht, "Testing Dyes in HPC/DR systems," Environmental Mutagenesis. 1985, vol. 7, pp. 101-120
- [10] Y. Bentahar, "Physic-chemical characterization of Moroccan clays: application to the adsorption of arsenic and cationic dyes in aqueous solution", Doctoral thesis, University of Nice-Sofia Antipolis, (2016).

- [11] Hammami.S,«Etudededégradationdescolorantsdetextileparlesprocédésd'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels » Thèse de doctorat de l'université Paris-Est et Tunis El manar, 2008.
- [12] ChungK.T.,CernigliaC.E,«Mutagenicityofazodyes:Structure-activityrelationships»,Mutat. Res.1992.277: 201-220
- [13] S. Hammami, « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. application à la dépollution des rejets industriels, » Thèse de doctorat, université Paris Est Et Tunis El Manar, 2008.
- [14] Benmanour. H, Boughzala. O, Dridi. D, Barillier. D, Chekir6Ghedira. L, Masrati. R, «Les colorants textiles sources de contamination de l'eau CRIBLAGE de la toxicité ET des méthodes de traitement»Revue des sciences de l'eau ; 2011 24 : 209-238
- [15] ROSENBERGN,ROUSSELINX.,Rhiniteetasthmeprofessionnelsauxcolorants réactifs.(1988)vol 34, pp111-114.
- [16] Z.Smahi,“Essaidevalorizationd'undéchetcellulosique:tigedecharondansl'élimination d'un colorant basique a partir de solutions aqueuses synthétique,” Thèse de doctorat, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen,(2017).
- [17] H. Zollinger, “Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes And Pigments,”Colorchemistry, (1987).
- [18] Teinures précieuses de la méditerranée (Carcassonne-2000) : Les fiches d'exposition de l'encyclopédie universalise, (2000).
- [19] Lederer, J., Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Volume IV Edition Nauwewearts. MaloneS.A. Edition (1986).
- [20] Kebich, O., Biodégradabilité, adsorbabilité et échange de certains colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couverte d'Ain. DJASSEUR. Mémoire de maîtrise de l'Université Mentouri Constantine(1996).
- [21] Walsh G.E., Bahner L. H., et Hounining W. B., Toxicity of textile mill effluents tofreshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes, Env. pollut. (1980) Ser., A, 21,169-179
- [22] M.Crepy,“Dermatoses professionnellesAux Colorants,”Inrs,,(2004)100:565-576.

- [23] BliefertClaus , Perraud Robert, Chimie De L'environnement: Air, Eau, Sols, Déchets. DeBoeck2ème Edition, Bruxelles, 2008.
- [24] Abouzaid, Amina,Etude De Différents Traitements Des Effluents De L'industrie Textile: Coagulation-Floculation-Adsorption-Nanofiltration, Thèse De Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [25] Desoille Henri, Scherrer Jean, Truhaut Rene, Précis De Médecine Du Travail. 5 Eme Edition Masson,1987.
- [26] LHansser,Tartrazine OnTrial ,Food Chemistry Toxicol Research, 1984.
- [27] Norseth Tor, The Carcinogenicity Of Chromium, Environmental Health Perspectives,1981.
- [28] Bringmann G Et Kühn, R. Vergleichen de Wasser toxikologische Untersuchungen AnBakterien,Algen UndKleinkrebsen,Gesundheits-Ingenieur, 1959.
- [29] Poots, V. J. P., Mckay, G, Et Healy, J. J. Removal Of Basic Dye From Effluent UsingWoodAs An Adsorbent, Journal (WaterPollutionControl Federation), 1978.
- [30] Husain,Qayyum,PotentialApplicationsOfTheOxidoreductiveEnzymesInTheD ecolorizationAndDetoxificationOfTextileAndOtherSyntheticDyesFromPollutedWat er:A Review, Critical ReviewsIn Biotechnology, 2006.
- [31] Yuan, Rusheng, Rongbo Guan, Wenzhong Shen, and Jingtang Zheng. "Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by a Combination of TiO₂ and Activated Carbon Fibers." Journal of Colloid and Interface Science.2005 282 (1): 87– 91. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.143>.
- [32] M,KhouhaddouA,Caractérisationd'unColorantNaturel,MémoireDeMagister,U niversitéCadi AyyadMarrakech, 2006.

Chapitre 02

L'adsorption

II.1.Définition :

L'adsorption est un processus de séparation par lequel certaines molécules d'une espèce (adsorbat) d'une phase fluide (liquide ou gaz) sont attirées à la surface d'un solide, appelé adsorbant, et forment des attaches par le biais de liaisons physiques ou chimiques, éliminant ainsi ces molécules de la phase fluide. [1]

Plus précisément, les processus d'adsorption se produisent généralement dans les couches interfaciales, qui sont considérées comme deux régions : la couche de surface de l'adsorbant (souvent appelée simplement la surface de l'adsorbant) et l'espace d'adsorption, dans lequel l'enrichissement de l'adsorbant peut se produire (appelé les pores d'adsorbant). [2]

Dans tout solide ou liquide, les atomes à la surface sont soumis à des forces d'attraction déséquilibrées normales au plan de la surface. Ces forces ne sont que des prolongements des forces agissant à l'intérieur du corps du matériau et sont en fin de comptes responsables du phénomène d'adsorption.[3]

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

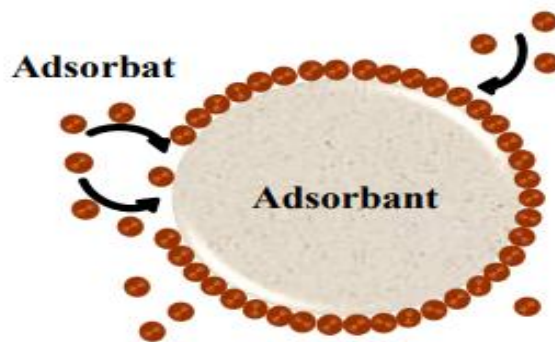


Figure II.1: Procédé d'adsorption. [1]

II.2.Type d'adsorption :

La nature des liens entre l'adsorbant et la substance adsorbée, et la grandeur de l'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types d'adsorption. [4]

II.2.1. Adsorption physique (physisorption) :

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase fluide (gazeuse ou liquide) se trouvant au contact du solide. [5]

Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). [6,7]
interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. [5, 8]

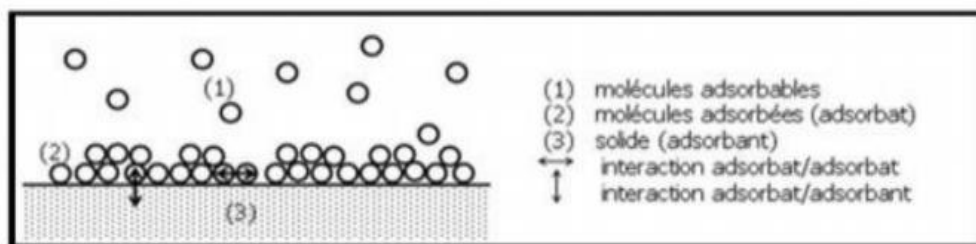


Figure II.2 : Présentation schématique de l'adsorption physique. [9]

Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le gaz sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules).

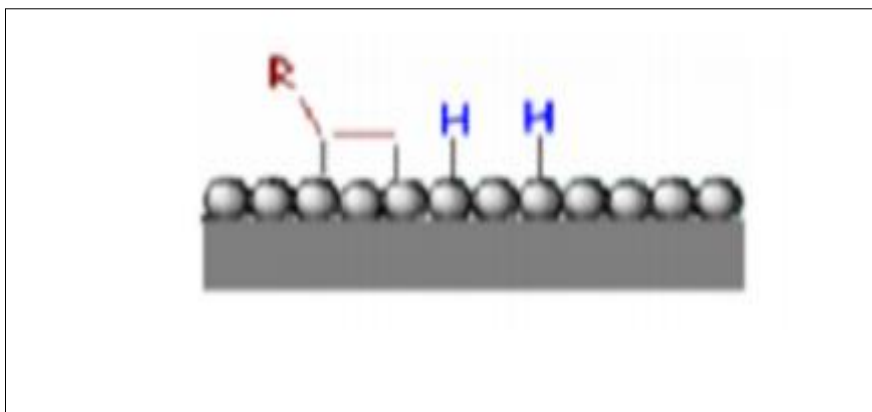
Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. [5]

La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique.

II.2.2. Adsorption chimique (chimisorption) :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées.

Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide. [10]



FigureII.3 :Présentation schématique de l'adsorption chimique.[11]

II.3. La différence entre les deux types d'adsorption :

Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont regroupées dans le tableau 1 :

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [5]

Propriétés	Adsorption Physique	Adsorption Chimique
Type de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparée à T d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la T d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de T	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

II.4. Application de l'adsorption [12,13]:

On peut citer quelques exemples d'application de l'adsorption, notamment :

- Le traitement d'air chargé en composés organiques volatils
- La récupération des métaux lourds des eaux résiduaires industrielles.
- Le séchage, la purification et la désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.

- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'absorption de diverses substances sur un adsorbant donné).

II.5. Mécanisme d'adsorption :

5.1. Migration en solution

Le soluté doit être transporté jusqu'à la surface de l'adsorbant. Ce déplacement dépend de la taille de la particule autant que de l'agitation qui règne dans la solution, mais il est généralement rapide. [14]

5.2. Diffusion dans le film

Le soluté doit encore diffuser à travers le film d'eau qui enveloppe la particule adsorbant. La vitesse du transfert de matière à travers le film d'eau est directement proportionnelle à la surface développée par l'ensemble des particules adsorbants et donc proportionnelle à la taille de chacune de celles-ci. [14]

5.3. Diffusion interne ou diffusion dans les pores

La substance adsorbée à la surface d'une particule peut l'être au sein même des pores de la particule. Il y a, en effet, diffusion à travers le film vers la surface de la particule mais aussi dans les pores de celle-ci.[14]

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées (Figures II.3) :[15]

- 1/-Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule.
- 2/-Transfert de la couche limite vers la surface de l'adsorbant (diffusion externe).
- 3/-Transfert de la surface vers les sites d'adsorption (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores).
- 4/-Fixation, complexation ou précipitation des solutés.

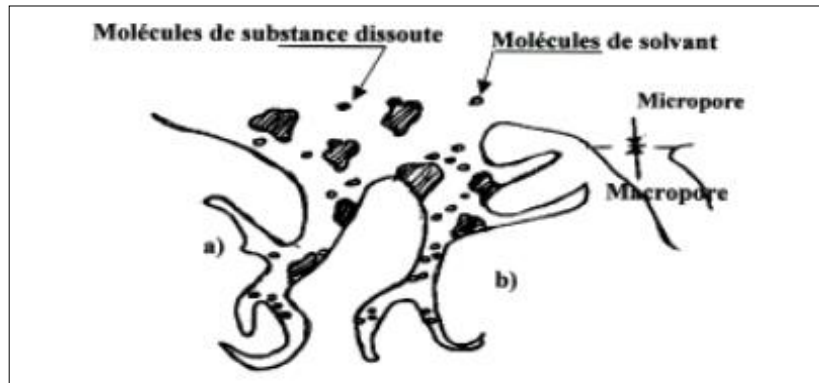


Figure II.4 : Structure d'un bon adsorbant (a) Zone accessible aux molécules de solvant et aux molécules dissoutes (b) Zone accessible seulement aux molécules de solvant.[15]

La vitesse d'adsorption est d'autant plus grande que : [16,17]

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

La vitesse d'adsorption est gouvernée par :

- La diffusion des molécules vers la surface de l'adsorbant à travers le film liquide.
- La diffusion des molécules au sein des micropores de l'adsorbant et l'adsorption sur les sites internes.

Du fait que les deux étapes contrôlant le processus global d'adsorption sont le transport externe et la diffusion intra particulaire, trois différentes situations peuvent donc être considérées :[18]

- Le transport externe est supérieur au transport interne où la vitesse globale d'adsorption est gouvernée par la diffusion intra particulaire.
- Le transport externe est inférieur au transport interne où la vitesse globale d'adsorption est gouvernée par la diffusion à travers la couche limite.

- Les transports externe et interne ont des grandeurs comparables, cette situation est beaucoup moins probable.

II.6. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption :

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption, les plus importants sont :

II.6.1.La Température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique) alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ceci nécessite de fixer la température du processus dès le départ. [19]

II.6.2.Le pH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. [20]

II.6.3.La Masse

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption, car elle joue un rôle très important sur le mécanisme d'adsorption et sur le coût de l'adsorbant. [20]

II.6.4.La Concentration

La concentration initiale de polluant est un paramètre qui influe sur la capacité d'adsorption.[21]

II.6.5.Le temps d'équilibre

Le temps de contact est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées.[22]

II.6.6. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables de la même manière. La capacité de rétention d'un polluant est fonction de:

- l'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- La structure et la taille des molécules (un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbât).
- La solubilité (moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée). [23]

II.6.7. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques :

- La surface spécifique : plus la surface est grande, plus on aura une meilleure adsorption.
- La structure de l'adsorbant: l'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille—des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.
- La polarité : les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. [23]

II.7. Modèles d'adsorption :

La relation d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat est expliquée par diverses isothermes pour quantifier la quantité d'adsorbat à une température constante. Les modèles d'isothermes les plus couramment utilisés sont les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin.[24]

II.7.1. Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir issu de considérations thermodynamiques et cinétiques, est basé sur l'existence de sites libres à la surface du matériau adsorbant où l'adsorption du soluté se réalise. L'utilisation de ce modèle implique une adsorption réversible supposée monocouche et physique, une énergie d'adsorption identique pour tous les sites et indépendante de la présence d'autres molécules au voisinage des sites. Enfin chaque site impliqué est identique et occupé par une seule sorte de soluté. Le modèle est défini par la relation suivante : [25]

$$Q_e = \left(\frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right) \quad (1)$$

Avec :

Q_e : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g) ;

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

Q_{max} : la quantité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g) ;

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $K \cdot C_e$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que Q_e tend vers Q_{max} ;

K : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption (L/mg) ;

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $K \cdot C_e$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$Q_e = Q_{max} \cdot K \cdot C_e \quad (2)$$

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_{\max}} \right) \times \left(\frac{1}{C_e} \right) + \left(\frac{1}{Q_{\max}} \right) \quad (3)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/Q_{\max} \cdot K$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_{\max}$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : $Q_{\max}$ et K . [26,27]

II.7.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich (1926) permet une représentation dans la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il existe peu de restrictions à l'utilisation de ce modèle, l'adsorption pouvant être physique et/ou chimique et concerne plusieurs sites d'adsorption (Surface d'adsorption hétérogène : sites d'adsorption énergétiquement différents). La relation de Freundlich est définie par : [25]

$$Q_e = k \cdot c_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Avec :

Q_e: la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g) ;

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

K et **n**: les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité.

La linéarisation de cette relation par passage à une échelle logarithmique :

$$\ln Q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n} \right) \cdot \ln C_e \quad (5)$$

La représentation graphique donne une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$. Ces deux paramètres définissent des termes liés à l'intensité de l'adsorption et à la capacité de l'adsorbant. L'extrapolation de cette équation pour $C_e = C_0$, à condition que C_0 est constante (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption ($q_{\max}$) dans le domaine de concentration étudié.

II.7.3.Modèle de Temkin :

Slying et Frumkin, supposèrent que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique, comme dans le cas du système conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire. Cette supposition est raisonnable pour de nombreux systèmes et notamment à faible et à moyen taux de recouvrement. Cette linéarité peut provenir de plusieurs causes différentes :

- ✓ La répulsion entre les espèces adsorbées sur la surface uniforme ;
- ✓ L'hétérogénéité de la surface. [28]

Plusieurs auteurs ont proposé d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant q_e en fonction de $\ln C_e$ selon l'expression suivante :

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln(k_t \cdot c_e) \quad (6)$$

Avec :

$R = 8,314 \text{ J/mole.K}$; T : température absolue (en K) ;

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (en J/mole) ;

KT : constante de Temkin (en L/mg).

Ce tracé permet de déterminer la pente $B_t = \frac{Q_{\max} \times RT}{\Delta Q}$, puis en introduisant une valeur de $Q_{\max}$ (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ . [29,30]

II.8.Les différents types d'isothermes :

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour décrire la relation mathématique entre la concentration d'adsorbât présente dans la phase liquide et celle présente dans la phase solide, à l'équilibre et à une température constante. Il existe différents profils d'isothermes.

L'allure de la courbe d'isotherme d'adsorption varie selon le couple adsorbât-adsorbant. D'après Giles, Brunauer et al., et selon la pente de la partie initiale de la courbe, les isothermes d'adsorption expérimentales peuvent être subdivisées en quatre classes nommées par convention : S, L, H et C (Figure III.7). [31,32]

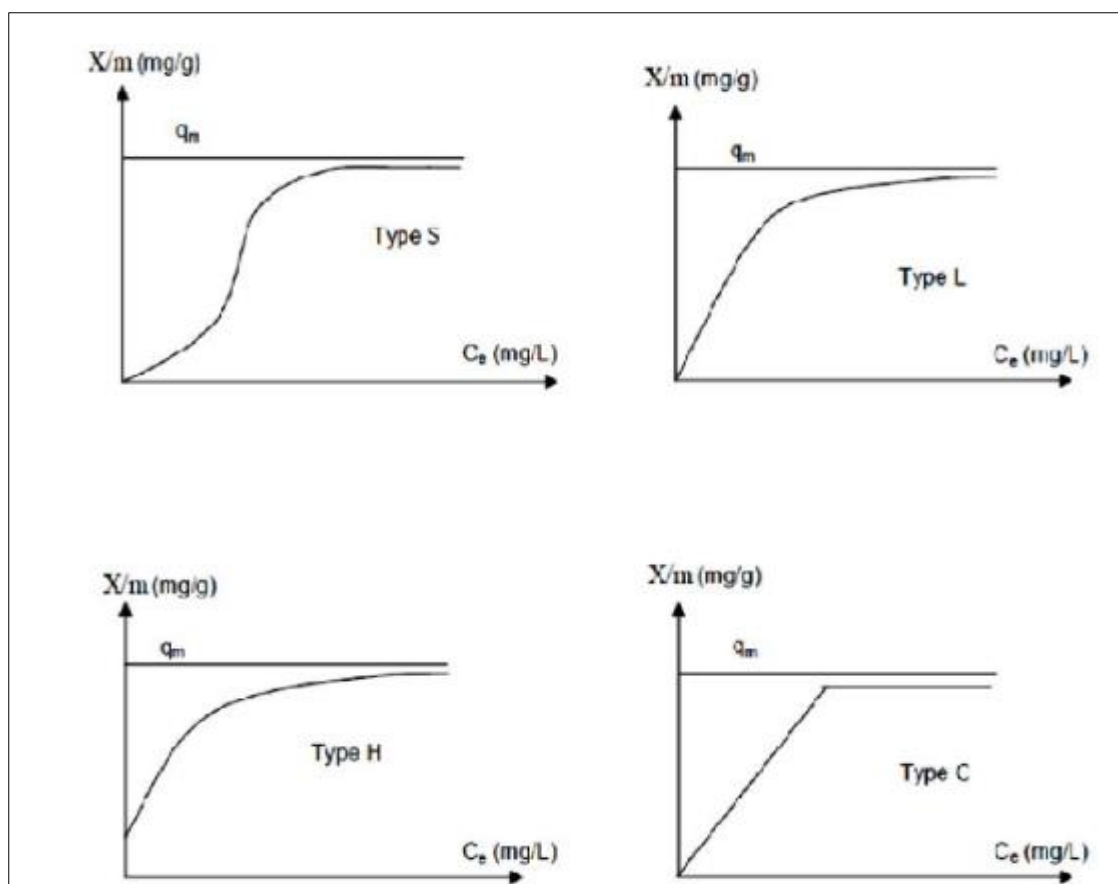


Figure II.5 : Classification de Giles et al

- Les courbes de type S Les isothermes de types S sont obtenues lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

L'adsorption du solvant est appréciable du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée augmente. L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de

l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement.

- Les courbes de type L Les isothermes de type L, aussi appelées isothermes de Langmuir sont les plus fréquentes. La présence d'un palier indique que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré du recouvrement augmente et est caractéristique de l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles. [33]. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible. [34,35]

- Les courbes de type H Les isothermes de type H, a très faibles concentrations ces isothermes ne débutent pas à zéro sur l'axe des quantités adsorbées à l'équilibre mais à une valeur positive, ce qui signifie qu'il y a une grande affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant. Elles sont obtenues lorsqu'il y a chimisorption du soluté et lorsque les micelles adsorbées sur la surface de l'adsorbant sont en opposition de signe avec celle qui se trouve en solution. [35,36]

- Les courbes de type C On rencontre ce type d'isotherme lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption, avec toujours le même coefficient de partage. Dans ce cas, les molécules flexibles de soluté peuvent pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant. Elles sont caractéristiques de l'adsorption de solutés ayant une grande affinité pour le solide. [35,37]

II.9.La cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption peut fournir plusieurs informations concernant le mécanisme de l'adsorption et le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Les modèles cinétiques d'adsorption dépendent de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. [38]

II.9.1.Modèle du pseudo premier ordre :

Lagergrén (1898) a été créé ce modèle cinétique du pseudo-premier ordre, la relation est :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (7)$$

L'intégration de cette équation pour t allant de 0 à t et qt de 0 à qt conduit à:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 t \quad (8)$$

D'où :

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre en(mg/g)

q_t : la capacité d'adsorption à instant t en (mg/g)

k_1 : la constant de vitesse d'adsorption (heurs-1)

$$\ln(Q_e - Q_t) = f(t) \quad (9)$$

II.9.2.Modèle du pseudo second ordre :

Le modèle de deuxième ordre permet de suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide, [39]

la relation de ce modèle est :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

L'intégration de cette équation pour t allant de 0 à t et qt de 0 à qt conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (11)$$

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

II.9.3.Modèle d'Elovich :

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption. Ce modèle s'exprime selon l'équation suivante dite équation d'Elovich, qui est donnée par: [40]

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{(\beta qt)} \quad (12)$$

Avec :

α : est le taux initial d'adsorption. (mg. g⁻¹ min⁻¹)

β : est la constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption. (g mg⁻¹)

Afin de simplifier l'équation d'Elovich, Chien et Clayton (1980) ont appliqué les conditions aux limites (qt = 0 à t = 0) et (qt = qt à t = t), ce qui a donné l'équation suivante :

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (13)$$

On trace qt= f(ln t) on peut déterminer les valeurs de α et β .

II.9.4.Modèle Diffusion interne ou intraparticulaire :

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient généralement sur des travaux de WEBER et MORRIS (1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur du charbon actif. Ces travaux montrent que la concentration en adsorbat (Ct) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{\frac{1}{2}}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (Kint). [41]

$$qt = k_{int} \sqrt{t} + c \quad (14)$$

Avec :

k_{int} : Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (g. mg⁻¹ .min^{-1/2}).

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

La représentation de qt en fonction de $t^{\frac{1}{2}}$ permet de calculer la constante de vitesse k_{int} .

II.10. Paramètres thermodynamiques [42]:

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (15)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_e \quad (16)$$

$$\ln K_e = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (17)$$

Où :

ΔG° : l'énergie libre ; ΔH° : l'enthalpie ; ΔS° : l'entropie ;

R: la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J/ mol K}$) ;

K_e : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption.

II.11. Application de l'adsorption [43]

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- 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).

II.12. Principaux adsorbants :

Les principaux adsorbants sont : [44]

- Le charbon actif
- Les argiles
- Les zéolithes
- Les adsorbants minéraux : les alumines et les oxydes métalliques
- Les adsorbants organiques :
 - ✓ les résines macromoléculaires
- Les biosorbants : désignent un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale (morts ou vivants) ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption permettant de piéger des polluants organiques.

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables [45], à titre d'exemple :

- ✓ l'écorce de pin
- ✓ Les fibres de jute
- ✓ Noix de coco et de coton
- ✓ Les noyaux de tamarin
- ✓ La coquille d'escargot

Donc, il y a plusieurs types d'adsorbants, dans le présent travail, on a choisi les biomatériaux suivants : le chitosane, l'argile de Maghnia et la poudre des coquilles d'escargot.

II.12.1. Chitosane

Le chitosane est un bio polymère, c'est la dérivé principale de la chitine, c'est le produit des acétylé de la chitine, c'est un polysaccharide naturel présent dans le crabe, les crevettes, le homard, les méduses de corail, etc. [46]

Le Chitosane est de nature cationique, cette propriété lui permet de former des complexes électrostatiques ou des structures multicouches . [47]

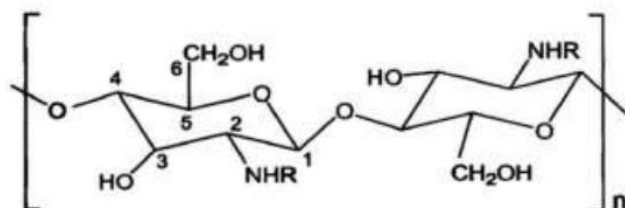


Figure II.6 : structure chimique de la chitine et du Chitosane. R=H ou COCH. [48]

II.12.1.1. Propriétés de chitosane

a. Degré de Désacétylation (DD)

Le degré de dés acétylation est le principal paramètre qui distingue la chitine du Chitosane. Il est défini comme le rapport molaire des unités D-glucosamine et N-acétyle-D glucosamine dans la structure du polymère.

il est donc essentiel de caractériser le Chitosane en déterminant son DD avant son utilisation.

b.Cristallinité

Le Chitosane est une substance semi-cristalline, il cristallise dans le système orthorhombique, deux types de structure sont connus : le Chitosane I (sous forme de sel) correspondant à un faible degré de dés acétylation DD (60%). Il est plus désordonné que le Chitosane II (forme amine libre) qui possède un fort degré de dés acétylation DD (90%). [49,50].

II.12.2. L'argile :

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes, leur faible coût de conditionnement, leur abondance sur tous les continents, leur propriété d'échange d'ions et leur surface spécifique élevée. [51]

Il existe des différentes classifications d'argile. On distingue quatre classes :

- ✓ **Minéraux à 7Å** : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique ou de type 1/1.
- ✓ **Minéraux à 10 Å** : le feuillet est constitué de deux couches tétraédrique et d'une couche octaédrique de type 2/1.
- ✓ **Minéraux à 14Å** : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T et de couche octaédrique inter foliaires.
- ✓ **Minéraux inter stratifiés** : l'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultant du mélange régulier ou irrégulier d'argile.

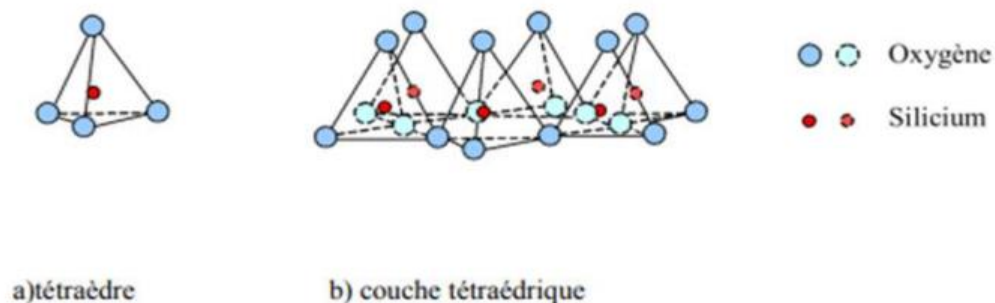


Figure II.7 : structure de l'argile (la couche tétraédrique formées de tétraèdres Si et quatre(O). [52]

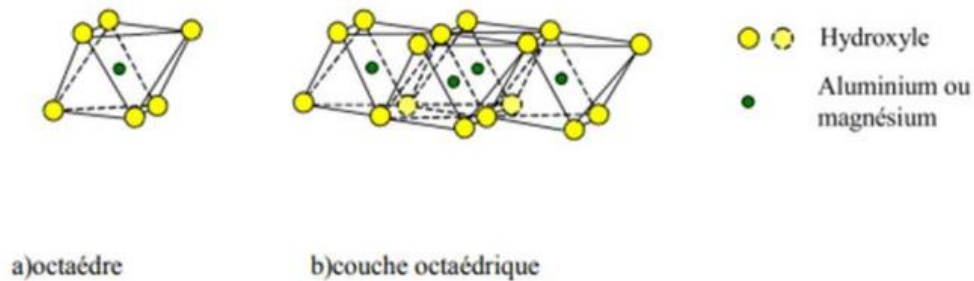


Figure II.8 : structure de l'argile (la couche octaédrique formée d'Al, et de six OH). [53]

II.12.2.1. Les propriétés d'argile :

- Structure d'argile
- L'épaisseur de la couche
- Capacité d'échange de cations (CEC)
- Surface spécifique
- Densité de charge de la couche
- Gonflement

II.12.3. La coquille d'escargot

C'est un squelette externe sécrété par la surface dorsale et le bord libre du manteau. La coquille est une partie très importante de l'escargot, qui le protège des prédateurs et de la sécheresse. Elle est principalement constituée de carbonate de calcium, ce qui explique que les escargots vivent dans des environnements calcaires (roches, plantes, etc.). [54]



Figure II.9 : la coquille d'escargot. [55]

Les coquilles d'escargots commencent tout juste à être utilisées dans nos produits quotidiens. La coquille broyée peut être utilisée comme agent anti-cavité, selon certaines astuces de grand-mère. On la retrouve aussi parfois dans les sirops contre la toux. Certains lui prêtent même des vertus contre le bégaiement. De ses antennes à sa carapace, ce petit animal est un véritable allié pour votre santé. La coquille est constituée de trois couches principales superposées : [56]

Le périostracum ou cuticule (A) : cette couche externe est constituée de conchyoline, une substance azotée à consistance cornée, et protège les couches plus profondes. Les colorants de la coquille se trouvent généralement dans cette couche.

L'ostracum ou couche prismatique (BC) : cette couche moyenne, plus ou moins épaisse, est, comme son nom l'indique, constituée de prismes de calcite hexagonaux empilés en colonnes, disposés perpendiculairement à la surface de la coquille et enchâssés dans des cellules formées de fibres de conchyoline.

La couche lamellaire ou nacre (D) : elle est formée par l'empilement régulier de couches de conchyoline et de couches calcaires de paillettes d'aragonite cristallisée. Toutes les couches sont parallèles entre elles et à la surface de la coquille, imbriquées les unes dans les autres comme des tuiles. Entre la couche prismatique et la couche nacrée, il y a une couche intermédiaire où les fibres de conchyoline passent progressivement de la forme dispersée à la forme nacrée.

Les trois biomatériaux choisis ont été appliqué comme bio composite dans l'élimination d'un colorant par adsorption.

Références Bibliographiques

- [1] FooKY, Hameed BH Anover view of land file achate treatment via activated carbonadsorption process. JHazarMater .
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.038>. (2009)171:54
- [2] PatrickJ.Sinko,Lippincott Williams and Wilkins. Martin's Physical Pharmacy and Pharmaceutical Sciences 5th Edition .(page 39,40)
- [3] AlexanderTFlorenceandDavidAttwood.PhysiocochemicalPrinciplesofPharmacy 4th Ed Palgrave. USA.
3.http://www.slideshare.net/ionizer_88/adsorption-from-solutions-acetic-acid-on-charcoal-14522884 (2006), (page194-197).
- [4] Boudries N, Biosorption des métaux lourds sur une biomasse Mycélienne, Thèse de magistère, ENP, 1997 .
- [5] Bahloul N , Etude De L'adsorption Du Colorant Anionique Rouge 2 Sur Charbons Actifs Et Argiles Modifiées. Mémoire De Master, Université Des Sciences Et De La Technologie d'Oran, 2014 .
- [6] Kenneth N, E Gounaris, Vassilios, Et Hou, Wain-Sun, Adsorption Technology For Air And Water Pollution Control. Lewis, Chelsea, Mi, 1992 .
- [7] Montgomery, James M, Engineers, Consulting, Et Al. Inc: Water Treatment Principles And Design, New York: Wiley, 1985 .
- [8] Calvet, R, Terce, M, Arvieu, J. C, Et Al. Bibliographical Review. Adsorption Of Pesticides By Soils And Their Constituents. I. Description Of The Phenomenon Of Adsorption, In: Annales Agronomiques. 1980 .

- [9] Mekaoui M, 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, Université De Mentouri de constantine, 2001.
- [10] Rocher Vincent, Synthèse Et Caractérisation De Billes D'alginat Magnétiques Pour L'élimination De Polluants Organiques Dans Les Effluents Par Séparation Magnétique. Thèse De Doctorat, Université Pierre Et Marie Curie-Paris Vi, 2008 .
- [11] Perrat C, Devenir Des Pesticides Dans Les Sols : Validation Des Méthodes D'analyse Et Isothermes D'adsorption, Mémoire De DEA, Université De Paris 2001.
- [12] SEDIRA, N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option environnement et traitement des eaux .université de Souk Ahras, 2013, pp : 37-39 – 149 .
- [13] GUEDIDI, H. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Thèse de doctorat : chimie. Université de Grenoble : l'École Doctorale SISEO, 2015, 230p.
- [14] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chem. Eng. J., (2010) vol. 156, p. 2–10 .
- [15] Khataee, A., Sheydaei, M., Hassani, A., Taseidifar, M., & Karaca, S.. Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO₂/Montmorillonite nanocomposite. Ultrasonic sonochemistry, (2015), 22, 404–411.
- [16] Balistrieri L.S, Murry J.W, The surface chemistry of goethite (FeOOH) in major ion sea water, Am. J. Sci. (1981). 281 788_806 .
- [17] E. Eren, Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, J. Hazard. Mater., (2008). vol. 159, p. 235–244.
- [18] A. Nilchi, R. Saberi, M. Moradi, H. Azizpour, R. Zarghami, Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchange from aqueous solution, Chem. Eng. J. (2011) vol. 172, p. 572-580 .

- [19] YAHIAOUI N .Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister en chimie , option chimie de l'environnement, université de TIZI OUZOU, (2012). pp : 33-45 .
- [20] NAIT MERZOUG N .Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option traitement des eaux et environnement, université de SOUK AHRAS, (2014). pp : 50.
- [21] AARFANE A, SALHI A, EL KRATI M, TAHIRI S, MONKADEM and all.Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers. J. Mater. Environ. Sci. (2014). 5 (6) :1927- 1939 .
- [22] FAYOUD N, ALAMI YOUNSSI S, TAHIRI S ALBIZANE A .Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. J. Mater. Environ. Sci. (2015). 6 (11): 3295-3306 .
- [23] BOULKRAH H .Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de magister en chimie, option pollution chimique et environnement, université de SKIKDA, (2008). pp : 51-53 .
- [24] Gupta V.K., Mittal A., Jharec D. and Mittal J. Batch and bulkremoval of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottom ash as adsorbent, RSC Adv., (2012). 2, p: 8381–8389 .
- [25] Scacchi C., Bouchy M., Foucaut J.F., O. Zahraa et Fournet R. Cinétique et catalyse, 2ème Edition, Lavoisier, (2011). p : 373 .
- [26] AKSU Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the Batch biosorption of lead (II) ions onto *Chlorella vulgaris*, Process Biochem., (2002), 38, p : 89–99 .
- [27] Chouchane T. Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytique, thèse de doctorat, Université BADJI MOKHTAR –ANNABA (2009).

- [28] Chitour C.E., Physico-chimie des surfaces (l'adsorption gaz-solide et liquide solide), 2ème Edition, Tome 2, (2004). p : 344.
- [29] Limousin G., gaudet J.-P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M. "Sorption isotherms : areview on physical bases, modelling and measurement", AppliedGeochemistry, (2007), 2, pp : 294-275 .
- [30] Gimbert F., Crini N.M., Renaut F., BadotP.M. and Crini G. Adsorption isothermmmodels for dyeremoval by cationized starch-based material in a single component system:Erroranalysis, Journal of Hazardous Materials (2008).
- [31] Hamaidi N, Modélisation Etoptimisation Du Procédé D'adsorption Du Phénol Dans Un Réacteur Batch Par Les Plans D'expériences, Thèse Doctorat, Université A,Mira-Bejaia 2012.
- [32] Meski Samira, Comparaison Des Performances De Charbons Actifs Pour L'adsorption De Polluants Organiques, Thèse De Doctorat, Université Abderrahmane Mira De Béjaia, 2007 .
- [33] Nigro Sabrina Et Sihali Louiza, Elimination Des Ions Pb^{2+} Par Adsorption Sur Des Charbons Actifs Préparés Et Encapsulés Dans Un Réacteur Agité Fermé, Mémoire De Magister En Génie Chimique, Université A. Mira-Bejaia ,2007 .
- [34] Mandjiny S, Zouboulis A et Matis K, Removal Of Cadmium From Dilute Solutions By Hydroxyapatite, Sorption Studies, Separation Science And Technology,1995 .
- [35] Giles Charles H, Smith David, Et Huitson, Alan, General Treatment And Classification Of The Solute Adsorption Isotherm, Theoretical, Journal Of Colloid And Interface Science, 1974 .
- [36] Ourari H, Karim S, Modélisation Du Procède D'adsorption Du Phénol Sur Le Charbon Actif Valorisation D'un Déchet Solide Pour La Dépollution Des Eaux Phénolique, Mémoire D'ingénieure D'état En Génie Chimique, Université A.Mira-Bejaia , 2003 .
- [37] Hazourli S, Caractecterization Of Activated Carbom Prepared From Ligmocellulosic Natural Residue Exemple Of Date Stone, Physics Procedia, 2009 .

- [38] Chouchane Toufik, Chouchane Saliha, Boukarai Atman, Elimination Du Plomb En Solution Par La Sciure De Bois, Revue Des Energies Renouvelables, 2011 .
- [39] Trejo-O'Reilly, J.-A.Cavaille,J.Y.,Belgacem, N.M., and Gandini, A., 'Surface energy and wettability of modified cellulosic fibers for use in composite materials" (1998). 1-4: p.359-374. Journal of Adhesion, 67.
- [40] Ikhllass.M. "Étude De L'élimination Du Chrome (Vi) Par Adsorption Sur L'alumine Activée Et Par Dialyse Ionique Croisee". Thèse De Doctorat, Université De Tunis El-Manar, Tunis (2012).
- [41] Ferguene.N. "Modélisation Des Phénomènes De Transfert De Matière/Adsorption Dans Les Particules Poreuses". Thèse De Magister, Université Abde Rrahmane Mira, Bejaia(2012).
- [42] Abd El-Rahman K.M., El-Kamash A.M., El-Sourougy M.R., Abdel-Moniem N.M. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, (2006). 268, p: 221.
- [43] Koller E, Aide-Mémoire Génie Chimique, 2ème Edition Dunod, Paris.2005.
- [44] Vedula, Flexible Nano-feeds of Carbide-derived Carbon (2011).
- [45] Sun Lian-Ming, Meunier Francis, Et Baron, Gino, Adsorption: Procédés Et Applications. Techniques De L'ingénieur, Génie Des Procédés, 2005.
- [46] T. W. Wong, L.W.Chan, S. B. Kho, and P.W. SiaHeng, —Design of controlled-release solid dosage forms of alginate and chitosan using microwave, Journal of Controlled Release, 2002. vol. 84, no. 3, pp. 99–114.
- [47] Abdelkrim Hakem, Etude de l'adsorption du colorant Vert Malachite (VM) Sur une argile modifiée par Chitosane, diplôme en master en chimie, université de Saida- Algeria 2019.
- [48] Younes, I., & Rinaudo, M. (). Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. Marine Drugs, 13(3), 1133–1174.
- [49] G.Jak.winter owdand.A. Paul.Sandford, chitin and Chitosane, edited by Alistair.M. Stephen.food polysaccharides and their application. Edition Marcel. Dekker. New York. 1995.

- [50] DAHMANI Khalida, ZADI Khadra Synthèse, caractérisation et modification du Chitosane. Application dans l'élimination du bleu de méthylène par adsorption, mémoire de master, université de BOUIRA Algérie, 2018.
- [51] Abdellahi E. L. Y, Synthèse Et Propriétés De Biosorbants A Base D'argiles Encapsulées Dans Des Alginates: Application Au Traitement Des Eaux, Thèse Doctorat, Université De Limoges, 2010.
- [52] M.Harrat, Contribution du procédé de fabrication de la céramique, mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah-Ouargla-Algérie, 2007.
- [53] H.Ali, E. Khan, Environmentale chemistry in the twenty-first century, environmentale chemistry Letters, 15 (2017) 329-346.
- [54]<http://blog.maisonroyer.fr/1231-secrets-de-coquille-descargot.html>.
- [55]<https://www.walter-ets.com/article/25702-coquille-escargot-de-bourgogne-belle-grosseur-60>
- [56]<http://www.gireaud.net/coquille.htm>.

Chapitre 03

Suivi de l'adsorption du colorant BBT par un biomatériau

III.1.Introduction

Le présent chapitre présente en détail les différentes procédures utilisées pour la préparation d'un biomatériau utilisé comme adsorbant dans l'élimination d'un colorant bleu de bromothymol par des essais d'adsorption. Les essais sont réalisés au niveau du laboratoire de génie des procédés de la faculté de technologie de notre université de Saida.

Une caractérisation du matériau sera exposée afin de déterminer leurs propriétés. Afin d'apprécier l'efficacité du traitement par adsorption à l'échelle du laboratoire en batch, l'étude paramétrique a été réalisée afin de déterminer les paramètres optimaux influents sur le traitement par adsorption tel que le temps du contact, la concentration, la masse, et la température.

III.2.Echantillonnage et préparation de l'adsorbant

III.2.1. Les coquilles d'escargot

Les coquilles d'escargots vides abandonnés dans la nature utilisés dans cette étude est un squelette externe sécrété par la face dorsale et le bord libre du manteau, ces coquilles ont été lavées jusqu'à l'élimination de toutes impuretés, ensuite séchées à l'air libre, puis réduites en poudre à l'aide d'un broyeur domestique, et tamisées afin d'avoir des particules de même taille

III.2.2. La bentonite

L'argile brute utilisée dans cette étude est une bentonite appartenant à la famille de la montmorillonite extraite du gisement de Hammam Boughrara (Tlemcen), elle nous a fourni à l'état finement broyé par la société ENOF.

III.2.3. Le chitosane

L'exosquelette de crevettes collectées est la matière première utilisée pour préparer et obtenir du chitosane. On nettoie les carapaces et on les lave plusieurs fois puis les sèche à l'air libre pendant 48 heures, puis sont broyés et triés sur un tamis.

La méthode d'extraction implique la déminéralisation acide et la déprotéinisation basique.

Vu que la quantité et le rendement du chitosane obtenue par synthèse est trop faible, on a utilisé dans notre étude du chitosane commercial.

Le chitosane commercial a été fourni par la société Sigma-Aldrich, C3646n,c'est un Chitosane issu de carapace de crevette, avec un dosage $\geq 75\%$ (désacétylé)



Photo. Flacon de chitosane- 10g

III.2.4. Synthèse du matériau composite

Un matériau composite est un matériau qui est constitué d'au moins deux matériaux de nature différente.

➤ **Préparation de la solution n°1**

Dans un bécher de 150ml, on a introduit 1g de chitosane commercial avec 50ml d'acide acétique (4%), La solution est mise en agitation pendant 1 heure.

➤ **Préparation de la solution n°2**

Dans un bécher de 250ml, on a introduit 10g d'argile (montmorillonite) avec 1g de poudre des coquilles d'escargot « PCE » dans 150ml d'eau distillée, la solution est mise en agitation pendant 1heure.

Les deux solutions préparées sont mélangées et mises en contact sous agitation pendant 30min, ensuite, le mélange obtenu est filtré, après séchage à l'air libre pendant 72h, le biomatériau obtenu est broyé à l'aide d'un broyeur domestique, puis tamisées afin d'avoir des particules de même taille.

III.3.Caractérisation et analyse

Plusieurs méthodes d'investigations peuvent être utilisées pour la caractérisation des matériaux dans notre étude, les matériaux préparés sont analysés par IRTF,

Les échantillons étudiés ; la bentonite, la poudre des coquilles d'escargots, le chitosane et le matériau composite sont préparées avec un mélange de KBr et analysés à l'état solide sous forme des pastilles fines. Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Infrarouge à transformée de fourrier modèle SHIMADZU, les figures (III.1- III.3) présentent les spectres IR.

En effet, en se basant sur les données bibliographiques, le spectre de la bentonite (figure 3.1) montre une bande d'absorption qui s'étale entre 3200- 3700 cm^{-1} avec deux épaulements

correspond aux vibrations d'élongations du groupement hydroxyle –OH lié de l'eau de constitution. La bande située entre $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de déformation de la liaison O-H dues aux molécules d'eau adsorbées entre les feuillets. Une bande d'absorption entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ de la liaison Si-O, Ce qui confirme la présence des composés siliceux. Les bandes de vibration de ces liaisons Si-O-M^{VI} (M désigne les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédrique) apparaissent dans l'intervalle $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. Les bandes caractéristiques d'impureté apparaissent à 1034, 915, 798 et 694 cm^{-1} . Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz.

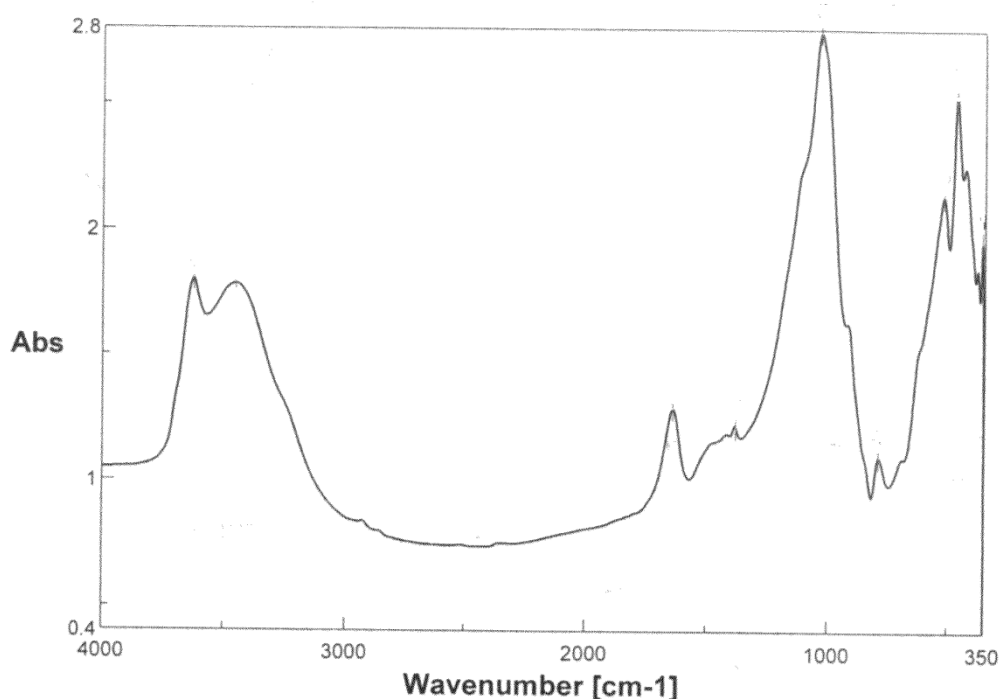


Figure III.1 : Spectre infrarouge de la bentonite

Le spectre IRTF des coquilles d'escargot (**figure III.2**) montre que le composé majoritaire de la coquille d'escargot est le carbonate de calcium, il comporte trois bandes caractéristiques du radical CO_3^{2-} aux alentours de 1475 cm^{-1} et 705 cm^{-1} . L'apparition d'une bande à environ de 1789 cm^{-1} correspond au groupement carbonyle (C=O) du carbonate de calcium. La bande aux alentours de 3415 cm^{-1} est attribuable à la molécule d'eau que renferme ce matériau.

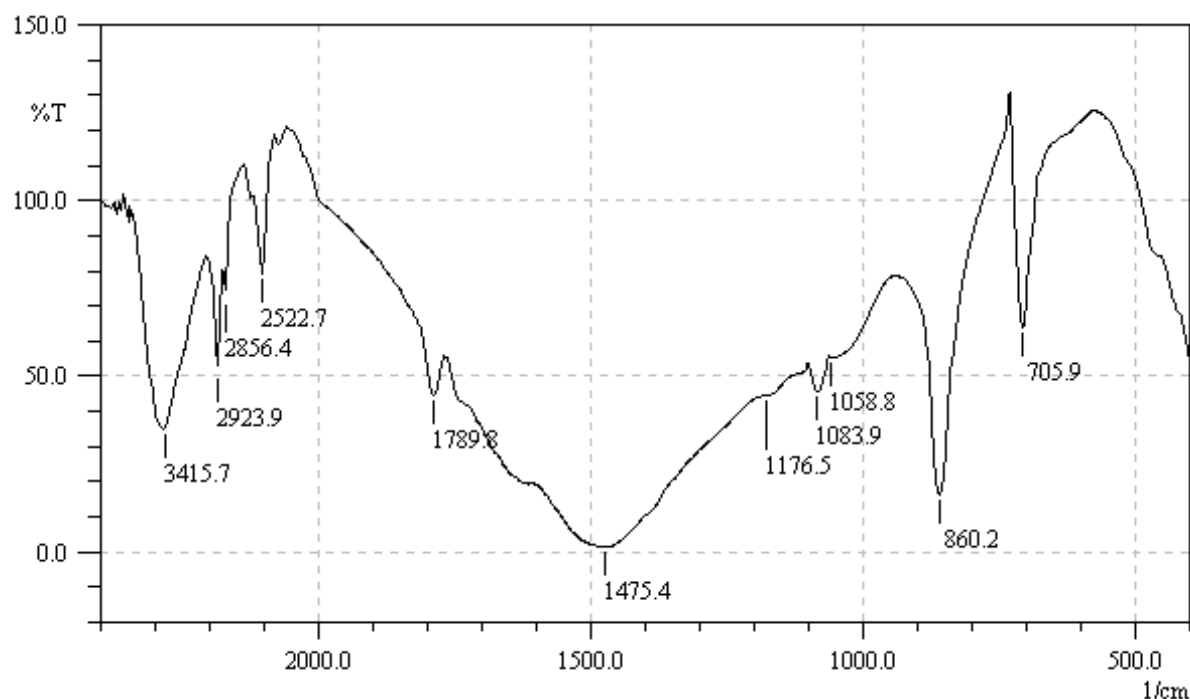


Figure III.2 : Spectre infrarouge de la poudre des coquilles d'escargot

Le spectre infrarouge de chitosane (**Figure III.3**) montre une large bande caractéristique des groupements OH à $3337,48 \text{ cm}^{-1}$ et autres bandes caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements C-H à $2889,45 \text{ cm}^{-1}$. On observe un épaulement caractéristique des groupements NH_2 situé à $1646,58 \text{ cm}^{-1}$.

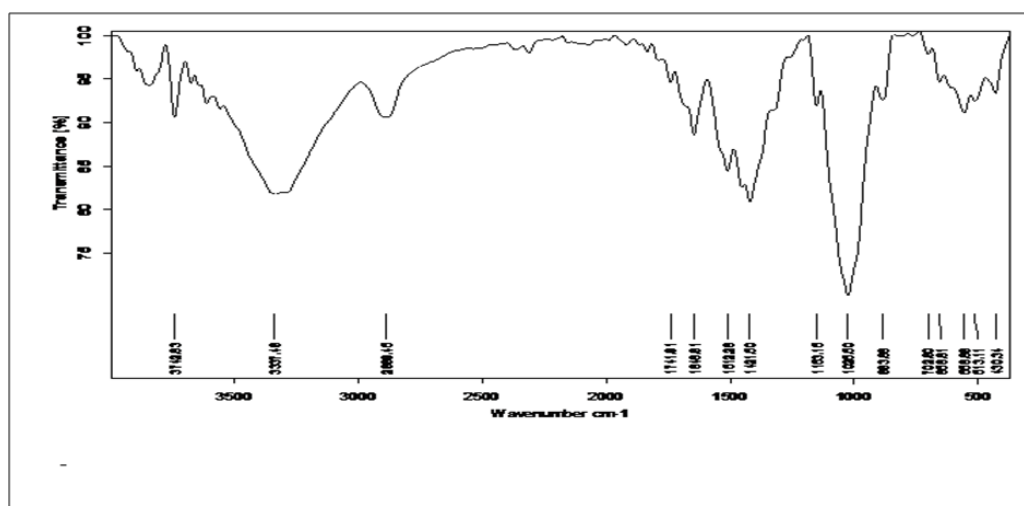


Figure III.3 : Spectre infrarouge de chitosane.

Nous signalons aussi la présence d'une bande caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison N-H à $1548,03\text{ cm}^{-1}$. Le spectre nous a révélé la présence de deux bandes à $1024,36\text{ cm}^{-1}$ et $1375,08\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des groupements C-O-C et C-O-H respectivement. Quand à la bande située à 1083 cm^{-1} , elle correspond aux vibrations vibrations C-N. Aux basses fréquences à 895.15 cm^{-1} , on observe une bande caractéristique d'un composé cyclique. [1]

Le spectre infrarouge du matériau composite (**figure III.4**) montre une large gamme de vibrations allant de $2856,4\text{ cm}^{-1}$ à $3367,5\text{ cm}^{-1}$ caractérisant le groupement OH et les groupements C-H. Une autre bande caractéristique à $1566,1\text{ cm}^{-1}$ désigne la présence du groupement carbonyle C=O du carbonate de calcium (CO_3^{2-}) présent dans le composite. Ainsi, une bande caractéristique à $1404,1\text{ cm}^{-1}$ indique la présence du groupement OH d'eau dans les feuillets, alors que le groupement C-O-C est observé à $1029,9\text{ cm}^{-1}$. Deux bandes caractéristiques du radical CO_3^{2-} sont signalées à $626,8\text{ cm}^{-1}$ et $788,8\text{ cm}^{-1}$. Deux épaulements à $462,9$ et $522,7\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux vibrations des liaisons Si-O-M^{VI} en position octaédrique.

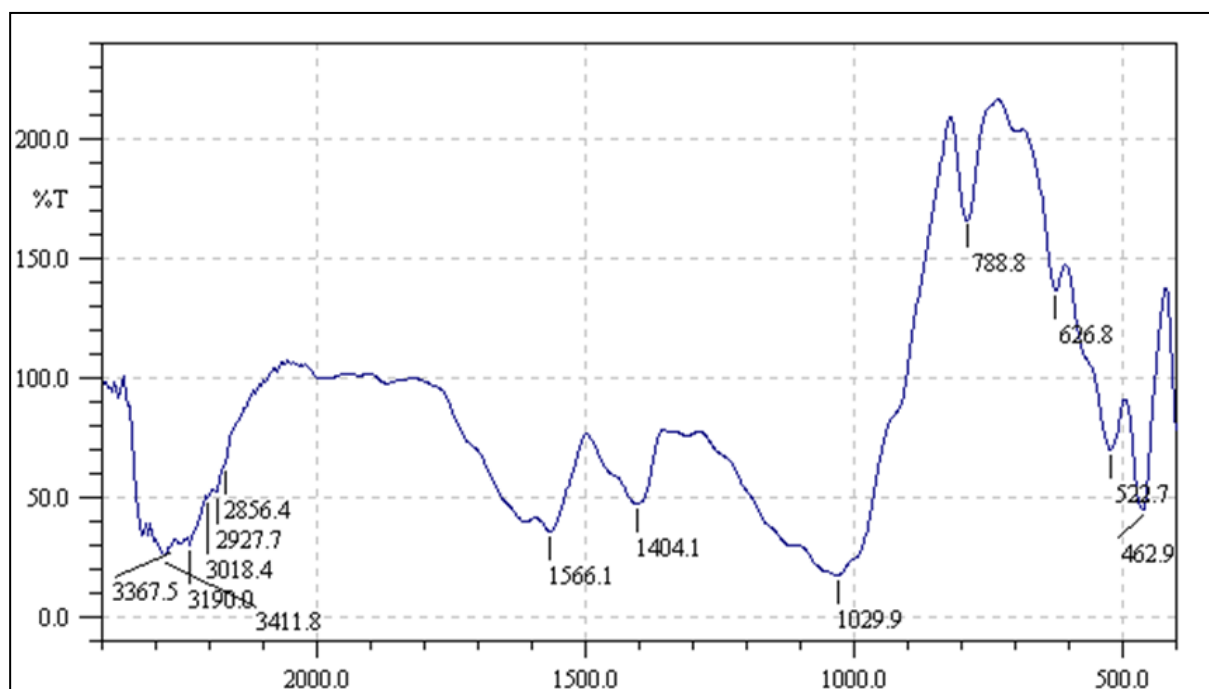


Figure III.4 : Spectre infrarouge de matériau composite

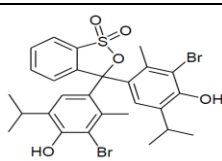
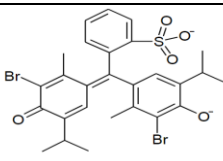
III.4. Le colorant choisi : Bleu de BromoThymol « BBT »

Dans cette étude, nous nous sommes intéressées à l'élimination d'un polluant organique, il s'agit d'un colorant le bleu de bromothymol ou BBT de la famille des sulfonephtaléines souvent utilisé comme indicateur coloré de pH. En effet, il possède des propriétés halochromiques.

Cette espèce chimique possède deux formes : pour un $\text{pH} < 6$, le bleu de bromothymol est présent sous la forme acide de couleur jaune, pour un $\text{pH} > 7,6$, le bleu de bromothymol est présent sous sa forme basique de couleur bleu. Dans la zone de virage, pour un pH compris entre 6 et 7,6 en milieu neutre, le bromothymol est de couleur verte [2-4].

Le tableau 3.1 présente les propriétés physique et chimique du colorant bleu de bromothymol

Tableau III.1 : Propriétés du colorant le bleu de bromothymol [3].

Propriétés physiques		
T° de fusion	204°C	
Solubilité	10g/l dans l'eau à 19.85°C Très soluble dans l'éthanol à 19,85°C	
Masse volumique	1,25g.cm ⁻³ (liquide)	
Propriétés chimiques		
Formule : C₂₇H₂₈Br₂O₅S	 pK_a=7.1 ⇌   pH>8  1<pH<6	
Masse molaire	624,381g/mol	
pka	7,1	
λ _{max}	1<PH<6 : λ _{max} = 432	PH>8 : λ _{max} = 616

Avant de procéder à la cinétique d'adsorption, il est essentiel de déterminer les propriétés spectrophotométriques du colorant étudié BBT par UV-Visible : détermination de la longueur d'onde maximale (figure 3.5) et la vérification de la loi de Beer-Lambert.

III.4.1.Détermination de la longueur d'onde maximale

Le spectre d'absorption UV-visible montre la présence d'une bande structurée avec un maximum d'absorption à 432 nm (**Figure 3.5**).

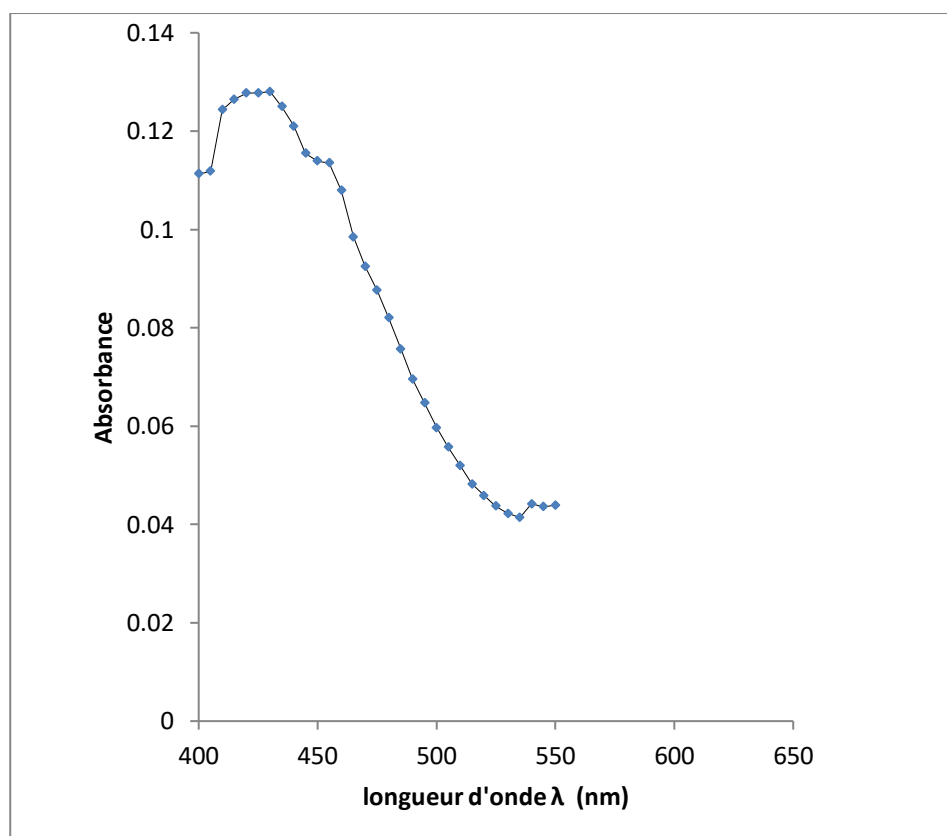


Figure III.5 : Détermination de $\lambda_{\max}$ du colorant bleu de bromothymol ($\text{pH}_{\text{BBT}}=4.59$)

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la courbe d'étalonnage (**figure III.6**)

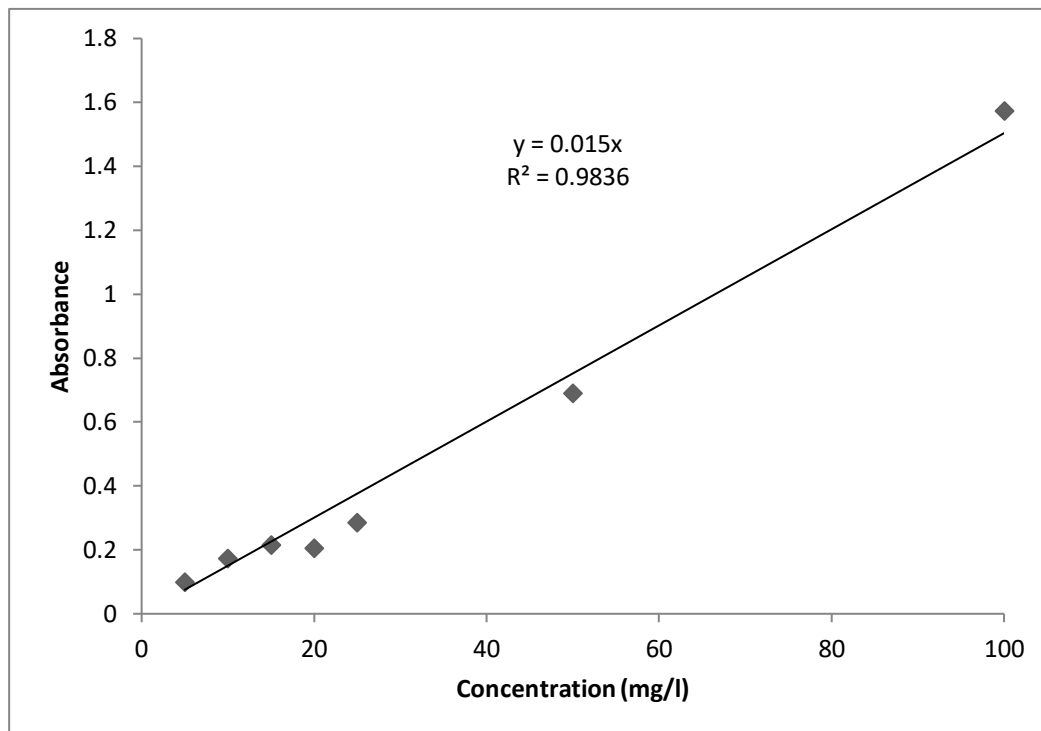


Figure III.6 : Courbe d'étalonnage du colorant bleu de bromothymol

III.5. Cinétique d'adsorption du colorant BBT par le matériau composite

L'expérience est effectuée en mode batch, à température ambiante et au pH naturel de la solution. Dans un erlenmayer, on introduit un volume de 150ml de la solution du colorant d'une concentration de 20 mg/l ensuite, on ajoute 0,5g de l'adsorbant matériau composite sec. Le mélange est agité, les prélèvements sont effectués à des intervalles du temps allant d'une minute à 120 mn, puis centrifuger. La partie surnageant a été analysée en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible et enfin analysés par spectroscopie UV-visible à λ_{max} déjà déterminé.

Le taux d'élimination R (%) et la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant sont donnés par les équations suivantes :

$$q_t = \frac{C_i - C_e}{m} V \quad (01)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (02)$$

Avec :

q_t : Capacité d'adsorption donnée par (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du soluté (mg/L).

C_t ou C_e : Concentration instantanée du soluté (mg/L).

m : Masse de l'adsorbant (mg).

V : Volume de la solution (L)

R (%) : Le taux d'élimination

L'équilibre de sorption est atteint lorsque le maximum de sorption possible est obtenu.

Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure (3.7):

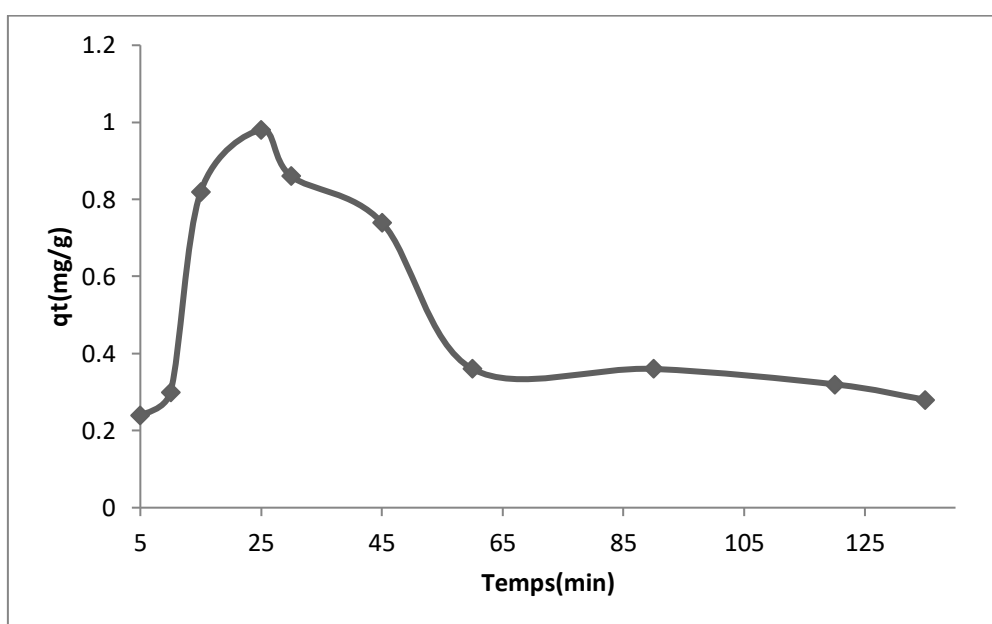


Figure III.7 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant par le biomatériau biomatériau ($V=150\text{ml}$, $[\text{BBT}]=20\text{mg/l}$, $m=0,5\text{g}$, $\text{pH}_{\text{BBT}}=4,59$)

Ces résultats montrent que la capacité d'adsorption du colorant BBT par le matériau composite augmente rapidement avec le temps de contact, ensuite, elle devient plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre après l'occupation de la majorité des sites par les ions de BBT.

Le taux d'élimination du colorant BBT est faible, il est obtenu à 25 premières minutes avec 17% et la capacité d'adsorption est de l'ordre de 0,99 mg/g pour une concentration initiale de 20 mg/L.

Tableau III.2 : Le rendement (%), la quantité du colorant fixée à l'équilibre par le biomatériau en (mg/g),

Temps du contact	25 min
la quantité du colorant fixée q_e (mg/g)	0,99
Le rendement (%)	17 %

III.6.Effet de différents paramètres sur l'adsorption du colorant BBT sur le matériau composite

Afin d'évaluer l'impact de divers paramètres expérimentaux sur l'adsorption du colorant BBT par le matériau composite, des expériences en batch ont été réalisées, parmi les paramètres qui peuvent influencer le phénomène de l'adsorption, on peut mentionner la masse de l'adsorbant, la concentration du colorant et la température.

III.6.1.Effet de la température

L'effet de la température a été étudié dans l'intervalle de 20-30°C, les expériences ont été réalisées en mélangeant 0,5g du biomatériau avec une solution de 150ml du colorant BBT, de concentration de 25mg/l, les résultats sont donnés dans la figure 3.8.

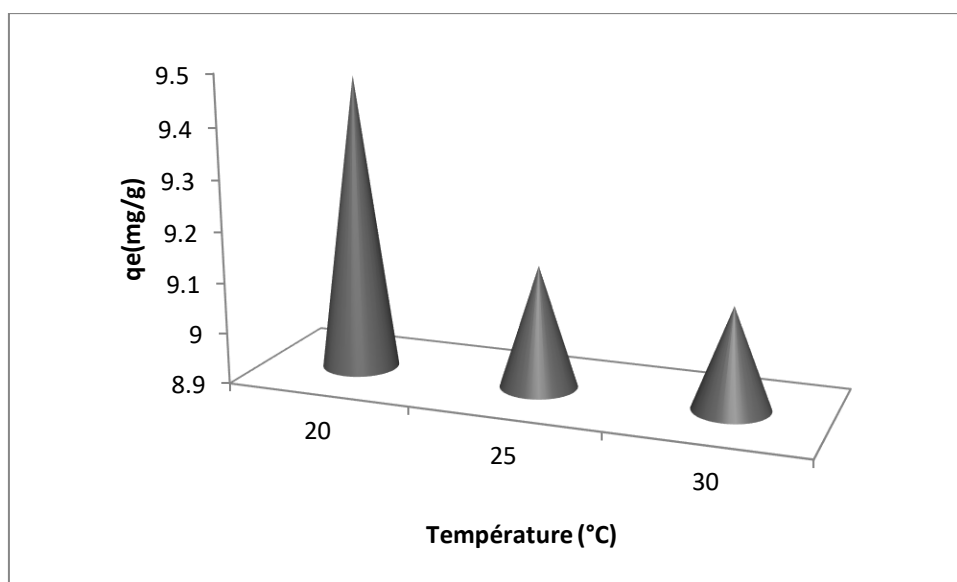


Figure III.8 : Influence de la température sur l'adsorption du colorant sur le biomatériau
($V=150\text{ml}$, $[\text{BBT}]= 25\text{mg/l}$, $m=0,5\text{g}$, T (20-30°C), $\text{pH}_{\text{BBT}}=4,59$)

L'augmentation de la température favorise le processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [6]. Lorsque la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique, alors que l'adsorption est exothermique lorsque la quantité adsorbée diminue avec l'élévation de la température. Les résultats montrent que l'adsorption est meilleure avec une température de 20°C avec un taux d'élimination de l'ordre de 63,2%.

III.6.2.Effet de la masse

L'influence de la dose initiale de matériau composite sur l'élimination du colorant Bleu de Bromohymol a été étudiée à température ambiante, en mettant en contact chaque solution de 150ml du colorant BBT avec différentes masses du matériau composite allant de 0,2g jusqu'à 1g.

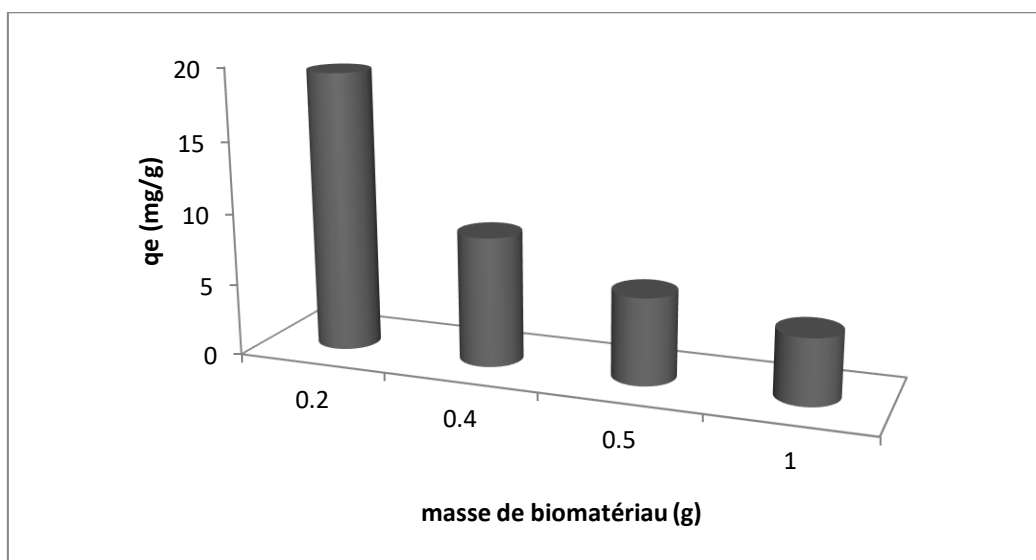


Figure III.9 : Influence de la masse de biomatériau sur l'adsorption du colorant sur le biomatériau ($V=150\text{ml}$, $[\text{BBT}]=25\text{mg/l}$, $m=(0,2\text{g}-1\text{g})$, $\text{pH}_{\text{BBT}}=4,59$)

Les résultats indiquent que le taux d'adsorption du colorant BBT par le biocomposite diminue avec une augmentation de la masse, la meilleure quantité du colorant adsorbée est de l'ordre de 19mg/g avec une dose de 0,2g de matériau composite.

III.6.3.Effet de la concentration

Les concentrations initiales du colorant BBT choisies varient de 15mg/l à 50mg/l. Les suspensions du matériau composite de 0,5g ont été agitées pour une durée de temps d'équilibre

déterminé par l'étude cinétique d'adsorption. Après centrifugation, les solutions obtenues ont été analysés par spectrométrie UV-visible à une longueur d'onde de 432 nm.

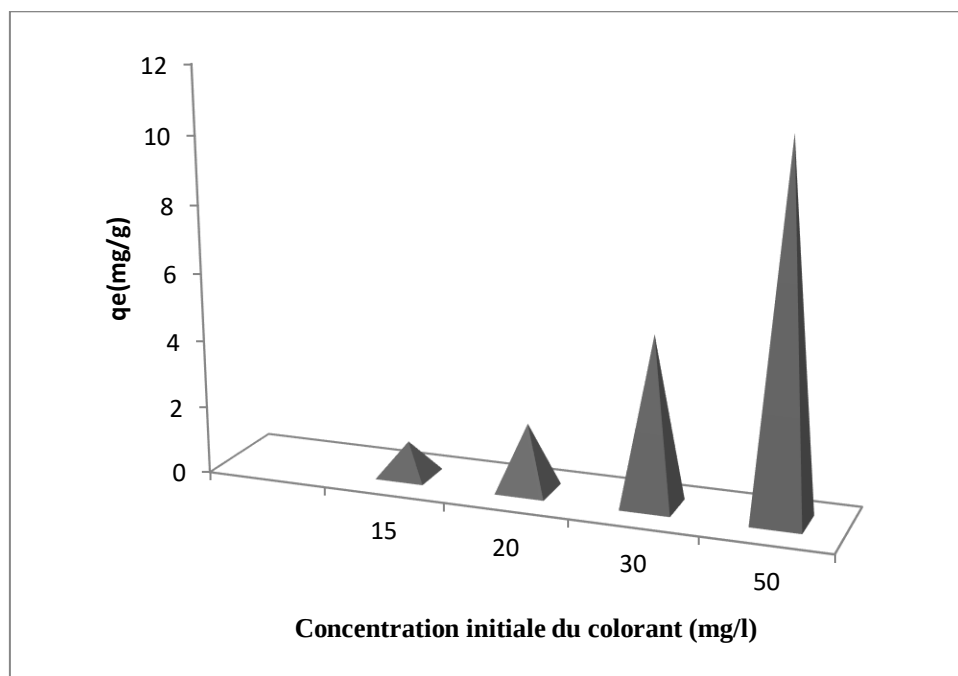


Figure III.10 : Influence de la concentration initiale du colorant sur la capacité d'adsorption par le biomatériau ($V=150\text{ml}$, $[\text{BBT}]=[15\text{-}50\text{mg/l}]$, $m=0,5\text{g}$, $\text{pH}_{\text{BBT}}=4,59$)

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat jouent un rôle important lors de son rétention sur une surface solide de l'adsorbant, plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. [5] les résultats montrent que la quantité du colorant adsorbée augmente avec la concentration en solution, la quantité maximale du colorant adsorbée par le matériau composite est de l'ordre de 10,7mg/g pour une concentration de 50mg/l.

III.7.Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption. Dans cette étude, trois modèles cinétiques ont été choisis pour étudier le comportement cinétique du colorant BBT à la surface du matériau composite, à savoir le modèle cinétique pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

III.7.1. Le modèle du pseudo second ordre

La cinétique d'adsorption caractérisée par ce modèle admet une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible. [5]

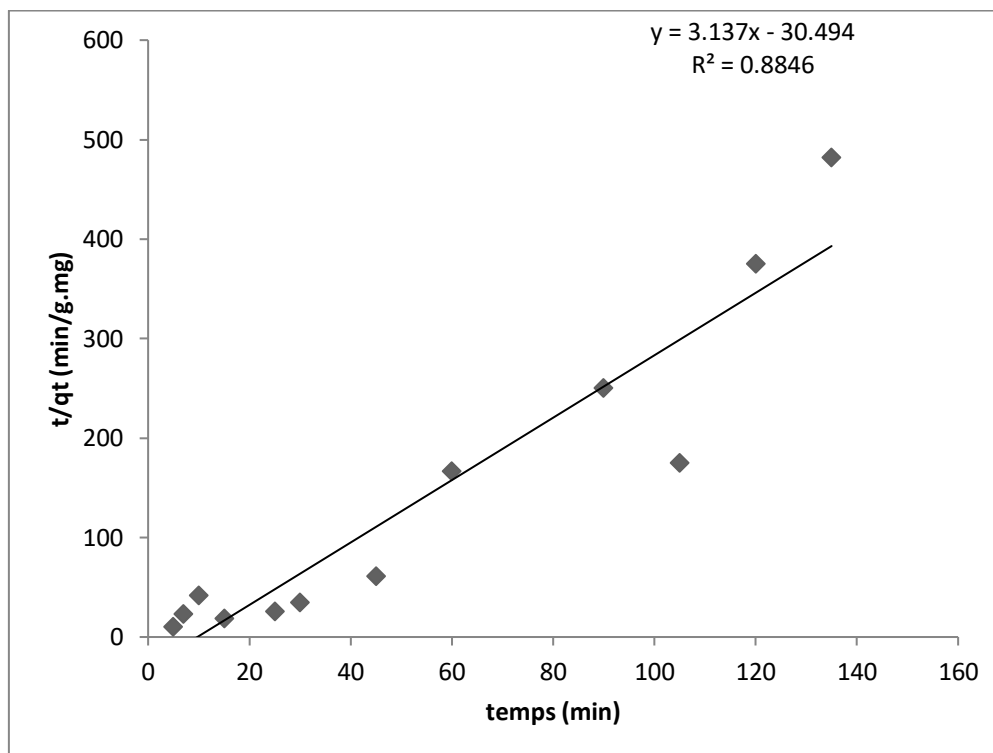


Figure III.11 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant sur le biomatériau

III.7.2. Le modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption [7].

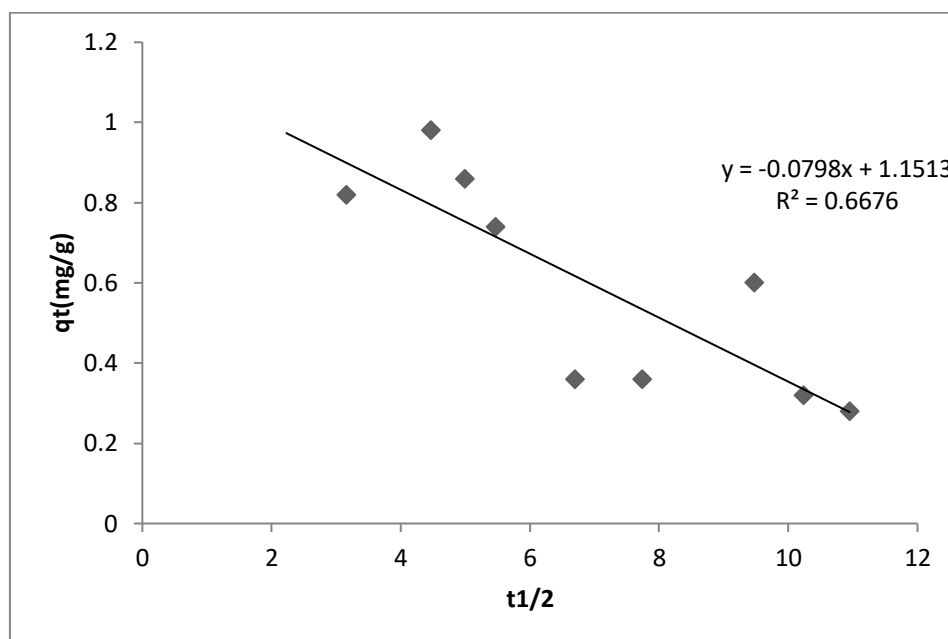


Figure III.12 : Détermination des constantes de vitesse du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du colorant sur le biomatériau

D'après le tableau 3.3 ; Le meilleur coefficient de corrélation des modèles testés est de l'ordre de 0,884. Le modèle pseudo-second ordre est le plus adapté pour prédire le comportement cinétique.

Tableau III.3 : Résultats des Constantes des modèles cinétiques

Modèles cinétiques	Constantes		
Modèle du pseudo second ordre	$K_2(\text{min}^{-1}, \text{g/mg})$	$q_e (\text{mg/g})$	R^2
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	0,324	0,318	0,884
Modèle de diffusion intraparticulaire	K_3	C	R^2
$q_t = k_3 t^{0,5} + C$	-0,079	1,151	0,667

Pour le modèle de diffusion intraparticulaire, les paramètres calculés sont la constante de diffusion K_3 et la constante C qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Une valeur élevée de C correspond à un grand effet de la couche de diffusion [10]

Le modèle du pseudo-second-ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption de colorant sur l'adsorbant et qui donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption par rapport au modèle de diffusion intraparticulaire.

III.8. Isothermes d'adsorption

III.8.1. Détermination des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des moyens les plus appliqués dans les études de caractérisation des surfaces des solides, la figure 3.13 présente l'isotherme d'adsorption du colorant BBT par le matériau composite dans le domaine de concentration étudiée.

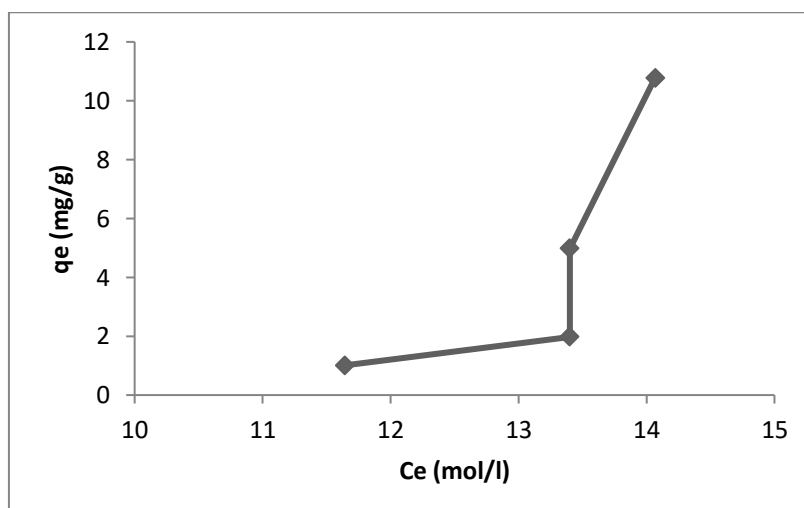


Figure III.13 : Isotherme d'adsorption du colorant par le biomatériau

D'après les figures, nous observons que l'isotherme d'adsorption du colorant BBT est de type III, d'après la classification de Brunauer et coll, les isothermes de ce type sont assez rares. Elles montrent une faible adsorption. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées et l'adsorption sur la surface est encore limitée. [11,12]

III.8.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre, Dans

cette étude, les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été appliquées pour décrire le processus d'adsorption.

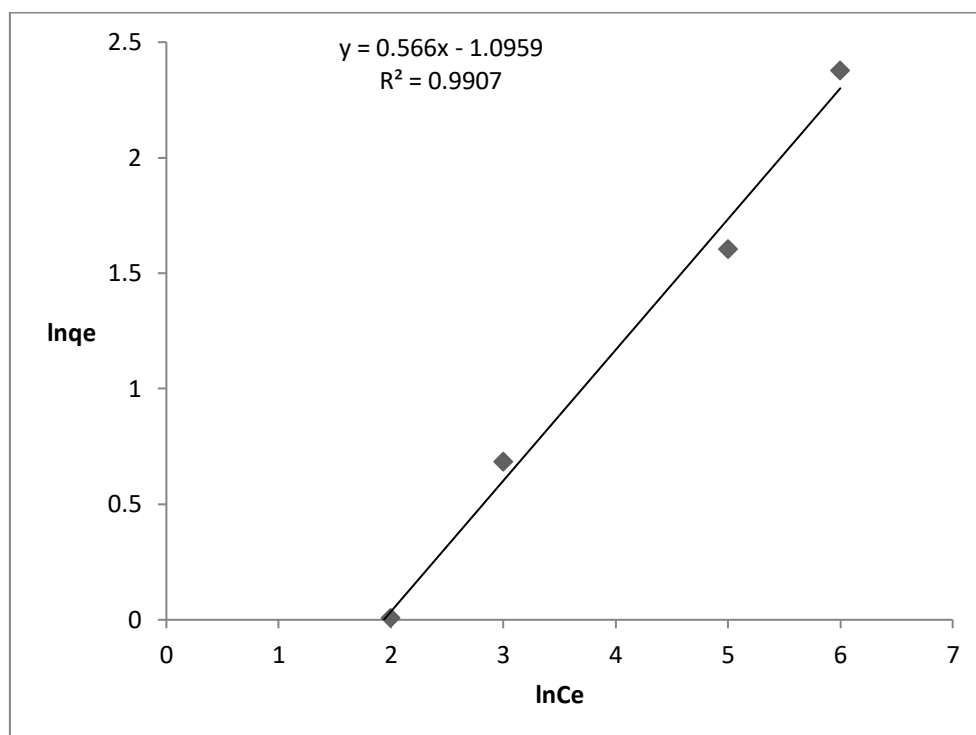


Figure III.14 : Application du modèle de Freundlich dans l'élimination du colorant par le biomatériau

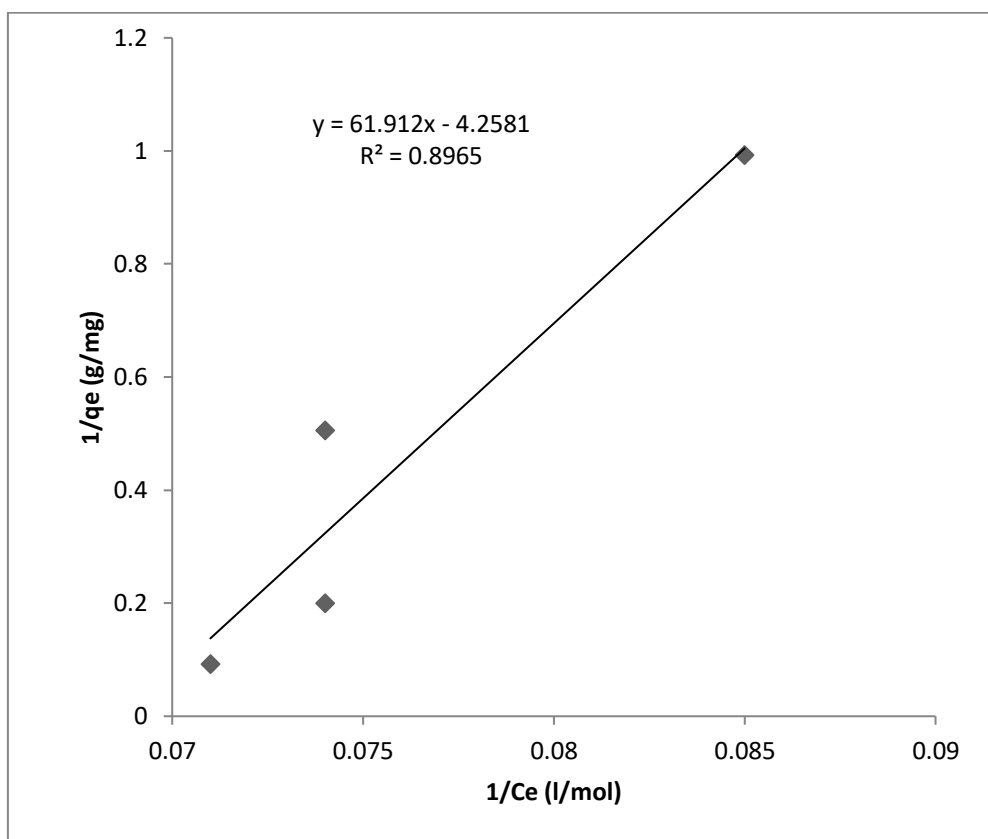


Figure III.15 : Application du modèle de Langmuir dans l'élimination du colorant par le biomatériau

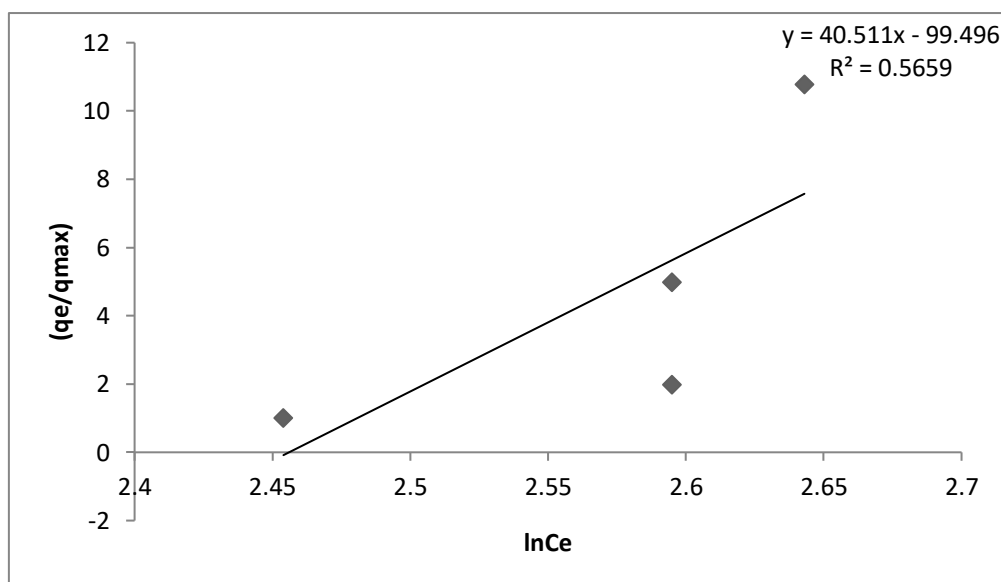


Figure III.16 : Application du modèle de Temkin dans l'élimination du colorant par le biomatériau

Grâce à l'application des modèles d'adsorption de Freundlich, Langmuir et Temkin, nous avons pu déterminer leurs constantes. Les résultats enregistrés dans le tableau (3.4)

Le paramètre n lié à l'intensité de l'adsorption et indique que l'adsorption est favorable. La valeur de n est supérieure à 1 ($n \geq 1.766$), Cela signifie que l'adsorption est physique.

Le résultat du coefficient de détermination R^2 trouvé par le modèle de Temkin confirme que ce modèle n'est pas valide.

D'après ces résultats, nous constatons qu'il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Freundlich pour le paramètre étudié. Ce qui indique que le modèle de Freundlich est le plus probable pour caractériser l'adsorption du bleu de bromothymol sur l'adsorbant et décrit mieux l'adsorption par rapport à l'isotherme de Langmuir et Temkin avec d'excellent coefficient de régression linéaire R^2 supérieur à 0,95.

Tableau III.4 : Résultats des Constantes des isothermes d'adsorption du colorant sur le biomatériau.

Freundlich		
$\ln q_e = \ln K + 1/n \ln C_e$		
n	$K(l/g)$	R^2
1,766	0,334	0,990
Langmuir		
$1/q_e = 1/q_m + 1/b q_m \cdot 1/C_e$		
$q_m (mg/g)$	$b (l/g)$	R^2
0,234	0,0690	0,896
Temkin		
$Q_e/Q_{max} = (RT/\Delta Q) \ln(K_T \cdot C_e)$		
$\Delta Q (J/mol)$	$K_T (L/mg)$	R^2
61,130	0,085	0.565

III.9. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du colorant sur le biomatériau

D'une façon générale, le processus d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique. Ce mécanisme peut être exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$).

La détermination de la chaleur d'adsorption ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Les résultats sont donnés dans les tableaux (3.5 et 3.6). et sur la figure (3.17)

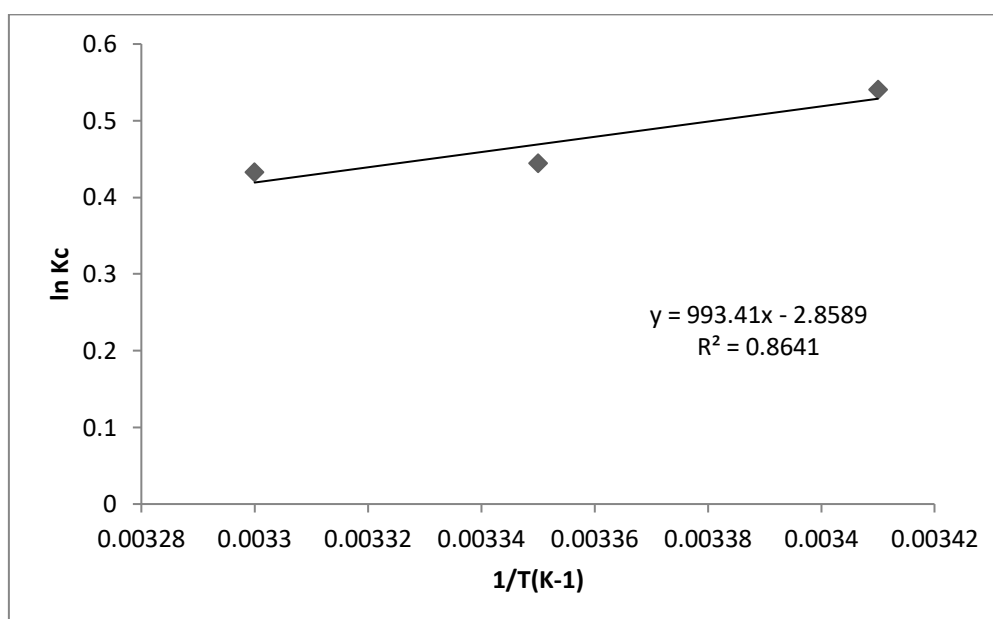


Figure III.17 : Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du colorant sur le biomatériau

Tableau III.5 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant sur le matériau composite

ΔH (KJ/mole)	ΔS (J/mole,K)	R^2
-8,255154	-0,02375	0,864

Tableau III.6 : Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption du colorant sur le matériau composite

ΔG (KJ/mole) à 293°K	ΔG (KJ/mole) à 298°K	ΔG (KJ/mole) à 303°K
-1,2964099	-1,17766	-1,0589101

Selon les valeurs du tableau (3.4), la valeur négative de ΔH° démontrent que l'adsorption du BBT sur le composite est un processus exothermique.

ΔH° et ΔS° sont tous deux négatifs. Cette condition décrit un processus exothermique qui implique une diminution de l'entropie du système.

Les basses valeurs de cette chaleur montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique. La valeur négative de ΔS indique une diminution du désordre.

L'énergie libre de réaction est négative $\Delta G \leq 0$, ce qui explique que la réaction est spontanée et le processus se déroule spontanément.

Références

-
- [1] ARAREM Faïza . Synthèse et caractérisation des biopolymères-application à l'adsorption des colorants ; Thèse de Magister, Université d'Oran Es-Sénia ; 2011.
- [2] Doubla A, Bouba Bello L, Fotso M, Brisset J L, Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure. Dyes and pigments, 2008,118-124.
- [3] Bleu de bromothymol+BBT-forum de science physiques -245976https : [www.ilephysique.net /sujet-bleu-de-bromothymol-bbt-245976.html](http://www.ilephysique.net/sujet-bleu-de-bromothymol-bbt-245976.html).
- [4] Bleu bromothymol-Dictionnaires et Encyclopédies sur 'Academic' fracademic.com/dic.nsf/frwiki/220524.
- [5] Yassine BENTAHAR, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis - UFR Sciences, 2016.
- [6] Errais E: Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg, 2011,
- [7] Weber WJ, Morris JC: Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering Division 1963;89:31-60.
- [8] Rania Farouq and N. S. Yousef Equilibrium and Kinetics Studies of adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent , International Journal of Chemical Engineering and Applications, October (2015). Vol. 6, No. 5.
- [9] O. Ferrandon, H. Bouabane and M. Mazet. Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, Revue des sciences de l'eau, Volume 8, Number 2, (1995).
- [10] Banerjee S, Chattopadhyaya MC: Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. Arabian Journal of Chemistry 2013

[11] Douglas M. Ruthven. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley Interscience (1984).

[12] Roop Chand. Bansal, Meenakshi Goyal. Activated Carbon Adsorption, 10630-10630, · August (2006).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le but de porter une contribution à la protection de l'environnement en général, et aux traitements des effluents en particulier, nous avons orienté ce travail vers la rétention d'un colorant bleu de bromothymol par un biomatériau composite synthétisé à l'aide de l'adsorption comme un mode du traitement.

Nous avons effectué une recherche bibliographique qui nous a apporté des informations sur les colorants, leur classification, leur impact sur l'environnement, ainsi que sur le procédé de traitement par adsorption,

Dans cette étude, la préparation du biomatériau composite a été réalisé à partir de mélange de trois biomatériaux le chitosane commercial, l'argile de Maghnia « bentonite » et une poudre issue des coquilles d'escargots.

Nous avons procédé à la caractérisation physico-chimique des matériaux utilisés et le matériau synthétisé par spectroscopie IRTF.

L'ensemble des résultats de l'étude montre que :

Le dosage du colorant bleu de bromothymol BBT par spectrophotométrie UV-visible est lié au pH de la solution.

L'équilibre d'adsorption du colorant BBT sur le biomatériau composite est atteint au bout de 25min de contact entre le polluant et l'adsorbant.

La modélisation de la cinétique du colorant BBT a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre.

Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du soluté, la masse du sorbant, et la température ont été examinés.

L'étude de l'effet de la température montre que le colorant BBT adsorbé diminue avec l'augmentation de la température, ce qui suggère qu'on est en présence d'un phénomène exothermique. Les résultats montrent que l'adsorption est meilleure avec une température de 20°C avec un taux d'élimination de l'ordre de 63,2%.

L'étude thermodynamique a montré que le processus de rétention du colorant BBT par le biomatériau est spontané (l'énergie libre négative).

Les résultats indiquent que le taux d'adsorption du colorant BBT par le biocomposite diminue avec une augmentation de la masse, la meilleure quantité du colorant adsorbée est de l'ordre de 19mg/g avec une dose de 0,2g de matériau composite.

L'examen de l'effet de la concentration initiale du colorant montre que la quantité du colorant adsorbée augmente avec la concentration en solution, la quantité maximale du colorant adsorbée par le matériau composite est de l'ordre de 10,7mg/g pour une concentration de 50mg/l.

Les isothermes d'adsorption de BBT sur le biomatériau est de "type III" ; Elles montrent une faible adsorption. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées

Les résultats expérimentaux de l'isotherme de sorption du BBT obtenues par l'équation de Freundlich est plus adéquat que le modèle de Langmuir et Temkin.

Comme perspectives,

- tester autres biomatériaux et les modifier à fin d'améliorer la capacité de rétention de chaque matériau.
- Tester la rétention du colorant sur ces trois matériaux séparément
- Tester l'élimination d'autre polluant par ces matériaux
- Traiter un rejet réel par ce biomatériau

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو التخلص من صبغة البروموثيمول الزرقاء عن طريق الامتزاز باستخدام مادة حيوية مركبة تم تصنيعها من الطين الكيتوزان ومسحوق قوقعة الحلزون؛ يتم تحقيق توازن الامتزاز لصبغة البروموثيمول الزرقاء على المادة الحيوية المركبة بعد 25 دقيقة. تظهر جميع النتائج التي تم الحصول عليها أن حركية امتزاز الصبغة على المادة الحيوية (الكيتوزان / الطين / قشرة الحلزون) موصوفة جيدًا بواسطة نموذج الدرجة الثانية الزائفة. أظهرت دراسة تأثير درجة الحرارة والكتلة تبين أن صبغة البروموثيمول الزرقاء الممتزة تتناقص مع زيادة درجة الحرارة والكتلة، بينما دراسة تأثير تركيز الصبغة الأولي تبين أن كمية الصبغة الممتزة تزداد مع التركيز في المحلول. تم وصف متساوي درجة حرارة الامتزاز لنظام الممتز / الممتز الذي تمت دراسته بشكل مرض من خلال نموذج فروندليتش الرياضي. أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الاحتفاظ بالصبغة تتم بشكل عفوي وطارد للحرارة.

الكلمات المفتاحية: الصبغة، الماص الحيوي، الامتزاز، الحركية، النمذجة، متساوي الحرارة.

Résumé

L'objectif de cette étude est d'éliminer un colorant le bleu de bromothymol par adsorption en utilisant un biomatériau composite synthétisé à partir de l'argile, le chitosane et la poudre des coquilles d'escargots ; L'équilibre d'adsorption du colorant BBT sur le biomatériau composite est atteint au bout de 25min. L'ensemble des résultats obtenus montrent que la cinétique d'adsorption de colorant sur le biomatériau (chitosane /argile/coquille d'escargot) est bien décrite par le modèle du pseudo- second- ordre.

L'étude de l'effet de la température et de la masse montre que le colorant BBT adsorbé diminue avec l'augmentation de la température et de la masse, alors que l'examen de l'effet de la concentration initiale du colorant montre que la quantité du colorant adsorbée augmente avec la concentration en solution. L'isotherme d'adsorption système adsorbant/adsorbât étudié est décrite de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Freundlich. L'étude thermodynamique a montré que le processus de rétention du colorant est spontané et exothermique.

Mots-clés : colorant, biosorbant, adsorption, cinétique, modélisation, isotherme.

Abstract

The objective of this study is to eliminate a dye bromothymol blue by adsorption using a composite biomaterial synthesized from clay, chitosan and snail shell powder; the equilibrium adsorption of the BBT dye on the composite biomaterial is achieved after 25 min. All the results obtained show that the kinetics of dye adsorption on the biomaterial (chitosan/clay/snail shell) is well described by the pseudo-second-order model.

Studying the effect of temperature and mass shows that the adsorbed BBT dye decreases with increasing temperature and mass, while examining the effect of initial dye concentration shows that the amount of dye adsorbed increases with the concentration in solution. The adsorption isotherm of the adsorbent/adsorbate system studied is described satisfactorily by the Freundlich mathematical model. The thermodynamic study showed that the dye retention process is spontaneous and exothermic.

Keywords: dye, biosorbent, adsorption, kinetics, modeling, isothermal.