

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 :

Mohamed KADA & Boumediene HAKEM

***Elimination des polluants organiques en
milieux aqueux par différents matériaux
naturels***

Soutenu le 13 /10/2021

Devant le jury :

D ^R M. BOUDINAR	Maître de Conférences B	Université de Saida	Président
M ^{me} F. O. BELARBI	Maitre Assistant A	Université de Saida	Examinatrice
D ^R F. Z. CHOUMANE	Maître de Conférences A	Université de Saida	Rapporteur

Promotion : 2020-2021



Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire de génie de procédés de l'université de Saida - Dr Moulay Tahar.

Avant tout, nos remerciements infinis sont adressés à «Dieu le tout Puissant» de nous avoir donné la volonté et la santé pour arriver à ce niveau et réussir dans nos études.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à notre encadrant D^r F. *CHOUMANE* de son encadrement, son aide, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et de ses conseils judicieux qui nous ont amené à réaliser ce travail.

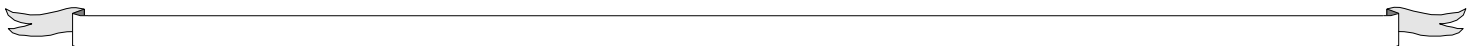
Nous tenons à exprimer nos profonds remerciements au Membres de jury Dr BOUDINAR et Mme BELARBI qui ont accepté d'examiner et d'évaluer ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont à notre chère enseignante Mme O. *BELARBI* et à l'ensemble des enseignants : M^r M. ADJDIR, M^R A. AMEUR et messieurs N. GHALI, M. BOUDINAR, B. GUEZZEN et A. *BENHELIMA*, bref à tous les enseignants qui ont participé à notre formation pendant le cycle universitaire.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté de nous rencontrer et de répondre à nos questions.

Que nous remercions Mme S. *LAHRECHE* responsable du laboratoire de génie des procédés pour sa disponibilité et son soutien permanent.

Nous tenons à remercier du fond du cœur, tous ceux et toutes celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de notre présent travail.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail a mon très cher père.

A mes frères et mes sœurs.

A toute ma famille

A tout mes chères amis bachir, tahar ,

karim , hamid, ali , touhami, abdellah

et mimoune , mohamed et surtout

mon beau frère boualem , mes collègues

A tous ceux qui me sont chers

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour.

boumediène

Dédicaces

Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi.

Je remercie mes sœurs, et mon frère, pour leurs encouragements.

Enfin, je remercie mes amis qui ont toujours été là pour moi. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Mohamed KADA

Sommaire

Liste des abréviations et symboles.....	I
Liste des figures.....	III
Liste des tableaux.....	V
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les colorants	
I.1. Historique des colorants.....	3
I.2. Définition des colorants.....	3
I.3. Domaines d'utilisation des colorants	4
I.4. Rôle des colorants	4
I.5. Classification des colorants	4
I.5.1. Classification technologique ou (appellation usuelle).....	5
I.5.2. Classification technique.....	5
➤ Colorants naturels	5
➤ Les colorants synthétiques.....	5
I.5.3. Classification chimique.....	5
I.5.4. Classification tinctoriale.....	6
a) Colorants solubles dans l'eau.....	6
b) Colorants insolubles dans l'eau.....	6
I.6. Toxicité des colorants.....	7
I.7. Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	7
I.8. Etude des colorants choisis	8
I.8.1. Colorant Méthyle Violet.....	8
a) Définition.....	8
b) Utilisation.....	9
c) Toxicité	10
Référence bibliographiques.....	11
Chapitre II : Aspects théoriques sur l'adsorption	
II.1. Introduction	13
II.2. Définition de l'adsorption.....	13
II.3. Types d'adsorption	13
II.3.1. L'adsorption physique (physisorption)	13
II.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption).....	14
II.4. Description du mécanisme d'adsorption	14
II.5. Cinétique d'adsorption.....	15
➤ L'équation de pseudo premier ordre	15
➤ L'équation de pseudo second ordre	15
➤ L'équation cinétique de diffusion intra particulaire.....	16
II.6. Modélisation de l'adsorption.....	16

a) Modèle de Freundlich.....	16
b) Modèle de Langmuir.....	16
II.7. Isothermes d'adsorption.....	17
II.7.1.Les isothermes de type I	18
II.7.2.Les isothermes de type II	18
II.7.3.Les isothermes de type III.....	18
II.7.4.Les isothermes de type IV	19
II.7.5.Les isothermes de type V.....	19
II.7.6.Les isothermes de type VI	19
II.8. Les facteurs influençant l'adsorption.....	19
II.8.1.Surface spécifique.....	19
II.8.2.Porosité.....	19
II.8.3.Nature de l'adsorbat.....	20
II.8.4.Polarité.....	20
II.8.5.L'effet du pH.....	20
II.8.6. Température.....	20
II.9. Application de l'adsorption.....	20
II.10. Les adsorbants.....	21
II.10.1. Les différents adsorbants	21
a) Adsorbants minéraux.....	22
➤ Le charbon actif	22
➤ Les argiles.....	22
➤ La zéolithe.....	22
➤ Les alumines activées.....	22
➤ Les gels de silice.....	23
b) Le bio adsorbant.....	23
II.11. Aperçue bibliographiques sur les travaux antérieurs	23
II.12. Les bios adsorbants utilisés	24
II.12.1. Les épluchures de pomme de terre (EPT)	24
Référence bibliographiques.....	25
 Chapitre III : Elimination du colorant sur un matériau naturel	
III.1. Introduction.....	28
III.2.Matériels et méthodes.....	28
III.2.1.Préparation du matériau choisi.....	28
III.2.2.Détermination du point de chargenulle (PCN) des matériaux étudié EPT.....	28
III.2.3.Colorants utilisés.....	29
III.2.4.Protocole de dosage.....	30
a) Détermination de la longueur d'onde maximale.....	30
b) Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	30
III.3.L'effet de différents paramètres sur l'adsorption du colorant	31
III.3.1.Cinétique d'adsorption.....	31
III.3.2.Influence des conditions opératoires sur les cinétiques d'adsorption.....	33
a) Effet de la masse.....	33
b) Effet du pH	34
c) Effet de température	35
d) Effet de la concentration	36
e) Etude rapport solide-solution	37

III.4.Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	39
a) Le modèle du pseudo premier ordre.....	40
b) Le modèle du pseudo second ordre.....	40
III.5.Isothermes d'adsorption.....	41
III.5.1.Détermination des isothermes d'adsorption.....	41
III.5.2.Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	42
III.6.Etude thermodynamique.....	44
III.6.1.Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du colorant sur le matériau EPT	44
III.7.Conclusion	46
Référence bibliographiques.....	47
Conclusion générale.....	48

Liste des abréviations & symboles

E.P.T	épluchures de pomme de terre
MV	Méthyle Violet
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
pH	potentiel d'hydrogène
PCN	Point de Charge Nulle
A	Absorbance
λ	Longueur d'onde
T	Température
p	Pression
°C	Celsius
°K	Kelvin
t	Temps
min	minute
m	Masse
C	Concentration
G	Gramme
V	Volume
nm	nanomètre
R(%)	Rendement
Kcal	kilocalories
IRTF	Infra Rouge à Transformée de Fourier
UV	UltraViolet
b	constante de Langmuir (L/mg)
q_e	quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
q_t	quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)
K1	Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})
K2	Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)
Kd	Coefficient de distribution pour l'adsorption

K_c	Constante d'équilibre
ΔH°	Variation de l'Enthalpie (J/mole)
ΔS°	Variation de l'Entropie (J/mole. K)
ΔG°:	L'enthalpie libre (J/mol)
R²	Coefficient de corrélation
R	Constante des gaz parfaits (8,314 J/K.mole),

:
:
:

Liste Des Figures

N°	Titre	Pages
Figure (1)	Structures chimiques de quelques colorants	6
Figure (2)	Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement	8
Figure (3)	Structure du Méthyle Violet 2B	9
Figure (4)	Les types de grande majorité des isothermes d'adsorption	18
Figure (5)	les épluchures de pomme de terre	24
Figure (6)	Détermination de la longueur d'onde maximale du colorant méthyle violet	29
Figure (7)	La courbe d'étalonnage du colorant méthyle violet	30
Figure (8)	Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant méthyle violet sur le matériau EPT	31
Figure (9)	Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du colorant méthyle violet sur le matériau EPT	32
Figure (10)	Influence de la masse sur l'adsorption du colorant méthyle violet sur le matériau EPT	32
Figure (11)	Influence de la masse sur le rendement d'élimination du colorant méthyle violet sur le matériau EPT	33
Figure (12)	Influence du pH sur l'adsorption du colorant méthyle violet sur le matériau EPT	34
Figure (13)	Point de charge nulle des EPT	35
Figure (14)	Influence de la température sur l'adsorption du colorant méthyle violet sur le matériau EPT	36
Figure (15)	Influence de la concentration sur l'adsorption du colorant méthyle violet sur le matériau EPT	36
Figure (16)	Influence de la concentration sur le rendement d'élimination du colorant méthyle violet sur le matériau EPT	37
Figure (17)	variations du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant méthyle violet sur le matériau EPT	38
Figure (18)	Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption du MV sur le matériau EPT	40
Figure (19)	Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de MV sur le matériau EPT	40
Figure (20)	Isotherme d'adsorption du colorant MV par les EPT	42

Figure (21)	Application du modèle de Freundlich dans l'élimination du colorant MV par les EPT	43
Figure (22)	Application du modèle de Langmuir dans l'élimination du colorant MV par les EPT	43
Figure (23)	Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du MV sur le matériau EPT	45

Liste Des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableaux (1)	Les principaux groupes chromophores et auxochromes	4
Tableau (2)	Propriétés physico - chimiques du Méthyle Violet 2B	9
Tableau (3)	Comparaison entre des adsorptions physique et chimique	14
Tableau (4)	les propriétés physique et chimique de l'adsorbant	21
Tableau (5)	Quelques caractéristiques des colorants utilisés	29
Tableau (6)	Les valeurs des quantités fixées (qt) des colorants à l'équilibre sur le matériau (EPT) en (mg/g).	33
Tableau (7)	Influence du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant MV par les EPT	38
Tableau (8)	constantes de vitesse du pseudo premier et second ordre de l'adsorption de MV sur le matériau EPT	41
Tableau (9)	Constantes des deux isothermes d'adsorption du colorant MV par les EPT	44
Tableau (10)	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant sur les EPT	46
Tableau (11)	Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption du colorant sur le EPT	46

Introduction Générale

Introduction générale

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement [1].

Un effluent coloré est obligatoirement pollué et dangereux. Chaque année et d'après notre Ministère de l'Environnement plus de 100 millions de m³ d'eaux usées contenant des colorants ont été rejetés en Algérie [2].

Les colorants constituent une source de contamination majeure des eaux et peuvent occasionner des dégâts non négligeables à la faune et à la flore [3].

Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physique, chimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives [1].

L'élimination des colorants organiques ainsi que celles d'autres polluants organiques ou inorganiques des eaux usées s'avère donc nécessaire. Divers traitements physico-chimiques sont couramment utilisés pour réduire la pollution par ces colorants (coagulation/floculation, précipitation, adsorption, etc.). L'adsorption s'avère être efficace. Plusieurs travaux sont menés par de nombreux scientifiques du monde entier pour la préparation des matériaux adsorbants en utilisant des matériaux précurseurs peu coûteux, disponibles localement à partir des sources naturelles [4].

Dans ce travail, nous avons tenté d'éliminer un colorant méthyle violet par adsorption en utilisant un matériau naturel abondant les épluchures de pomme de terre. Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre porte sur les généralités des colorants, ainsi que leurs impacts sur l'environnement, nous exposerons également un aperçu sur le colorant de méthyle violet,
- Le second chapitre représente une partie théorique sur l'adsorption, ainsi que le matériau naturel utilisé dans cette étude.
- Le dernier chapitre est consacré à la partie expérimentale, ce chapitre rassemble les résultats expérimentaux de l'application des épluchures de pomme de terre dans l'élimination du colorant méthyle violet. Enfin, ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale résumant l'essentiel du travail.

Références bibliographiques

- [1]H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati. « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ». Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 24, 3 (2011) 209-238.
- [2]BelkacemBenguella, « valorisation des argiles algeriennes : Application à l'adsorption des colorants textiles en solution », thèse de Doctorat, université de Tlemcen, (2009).
- [3]ChouikretLamis, LaifaHazar, « Etude de la dégradation du Bleu de méthylène et de la production de l'énergie par le procédé GalvanoFenton », mémoire de Master, Université badjimokhtar- Annaba, (2020).
- [4]KiflineMilebudiKifuani , Anatole Kifuani Kia Mayeko, Philippe NokiVesituluta, Bernard IlingaLopaka, GracienEkokoBakambo, Blaise Mbala Mavinga et Jérémie MuswemaLunguya, «Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de Cucumeropsismannii Naudin », Int. J. Biol. Chem. Sci. 12(1): 558-575, (2018).

Généralités Sur Les Colorants

I.1. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisées. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo [1].

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste Anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1].

I.2. Définition des colorants

On désigne par le terme de colorant toute substance colorée utilisée pour changer la couleur d'un support (textile, papier, aliment...). Un colorant peut être une teinture s'il est soluble dans le milieu qu'il colore ou un pigment s'il est insoluble dans ce milieu [2].

Les colorants sont des substances d'origine naturelles, animale ou végétale. Depuis que l'industrie des colorants synthétiques était née, les colorants synthétiques se retrouvent dans tout les domaines : les aliments, les cosmétiques, les textiles, les peintures, les médicaments [2].

D'autre part, un colorant désigne un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est caractérisé par un assemblage de groupements chromophores, autochromes et des structures aromatiques conjuguées.

Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent ou moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. Ces groupements sont les responsables de la coloration de la molécule [3].

Tableau(1) :Les principaux groupes chromophores et auxochromes [4]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes Groupes donneurs d'électrons
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino(-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂)ou methine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

I.3. Domaines d'utilisation des colorants [5]

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire),
- décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.4.Rôle des colorants [6]

Les colorants sont des additifs essentiels pour la consommation et sont ainsi utilisés à différents niveaux par l'industrie alimentaire:

- pour redonner l'apparence originale à un aliment.
- pour assurer l'uniformité de la couleur
- pour intensifier la couleur naturelle de l'aliment qui a une influence sur le consommateur.

I.5.Classification des colorants

Il existe en effet, différents types de colorants : qui peuvent être classés : en fonction de leur utilisation (colorant réactif, dispersé, mordant ... etc.) ; de leur appartenance à un groupe chimique (azoïque, anthraquinonique.....) ou de leur propriété (nuance des couleurs) [4].

I.5.1. Classification technologique ou (appellation usuelle) [7]

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments suivant :

- Le nom générique de la classe d'application.
- La couleur.
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "coloré index ".

I.5.2. Classification technique [7]

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- **Colorants naturels** : ou pigment naturel, est une substance capable de teindre les fibres végétales et animales. Les colorants naturels ont été utilisés depuis la nuit des temps, Ces colorants naturels ont été à la base de l'impression de tissus apparus en Provence au début du XVIIème siècle, appelés "indiennes" et ancêtres de nos actuels tissus provençaux., de plantes ornementales donnant des teintures, d'animaux et de différents minéraux comme l'ocre.[8]
- **Les colorants synthétiques** : ont des avantages sur les colorants naturels, beaucoup de ces derniers sont sensibles à la lumière, à l'oxygène ou à l'action des bactéries. Donc, ils ne sont pas stables. Les colorants synthétiques, plus stables, ont une durée de vie plus longue, et donnent des couleurs plus intenses. Ils sont ainsi utilisés en plus petite quantité et sont souvent moins onéreux que les colorants naturels [9].

I.5.3. Classification chimique [7]

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore :

- Les Colorants azoïques
- Les Colorants anthraquinoniques
- Les colorants triphénylméthanes
- Les colorants xanthènes
- Phtalocyanines
- Les colorants indigoïdes
- Les colorants nitrés et nitrosé.

I.5.4. Classification tinctoriale [7] :

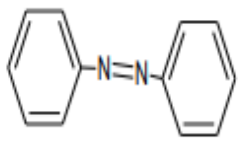
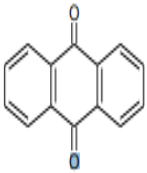
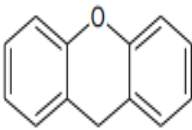
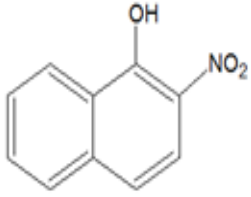
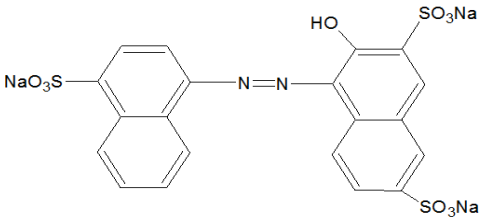
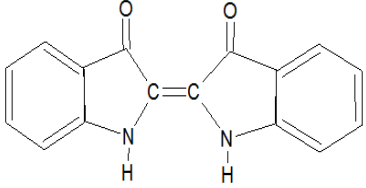
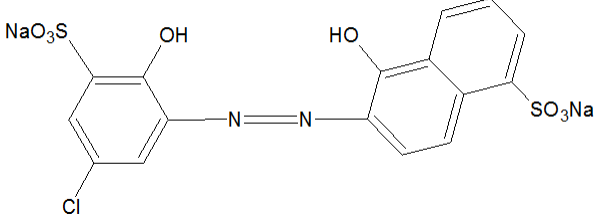
Il existe différentes classes tinctoriales définies par les auxochromes. Dans cette classe, on distingue deux catégories : les colorants solubles dans l'eau et les colorants insolubles dans l'eau.

a) Colorants solubles dans l'eau :

- Colorants acides ou anioniques
- Colorants basiques ou cationiques
- Colorants à mordants
- Colorants réactifs

b) Colorants insolubles dans l'eau :

- Colorants développés ou azoïques insolubles
- Colorants de cuve
- Colorants dispersés.

 colorant azoïque	 l'anthraquinone	 de xanthene
 Jaune Maritus	 Rouge acide	
 Indigo	 Bleu mordant	

Figure(1) : Structures chimiques de quelques colorants[10-13]

I.6.Toxicité des colorants

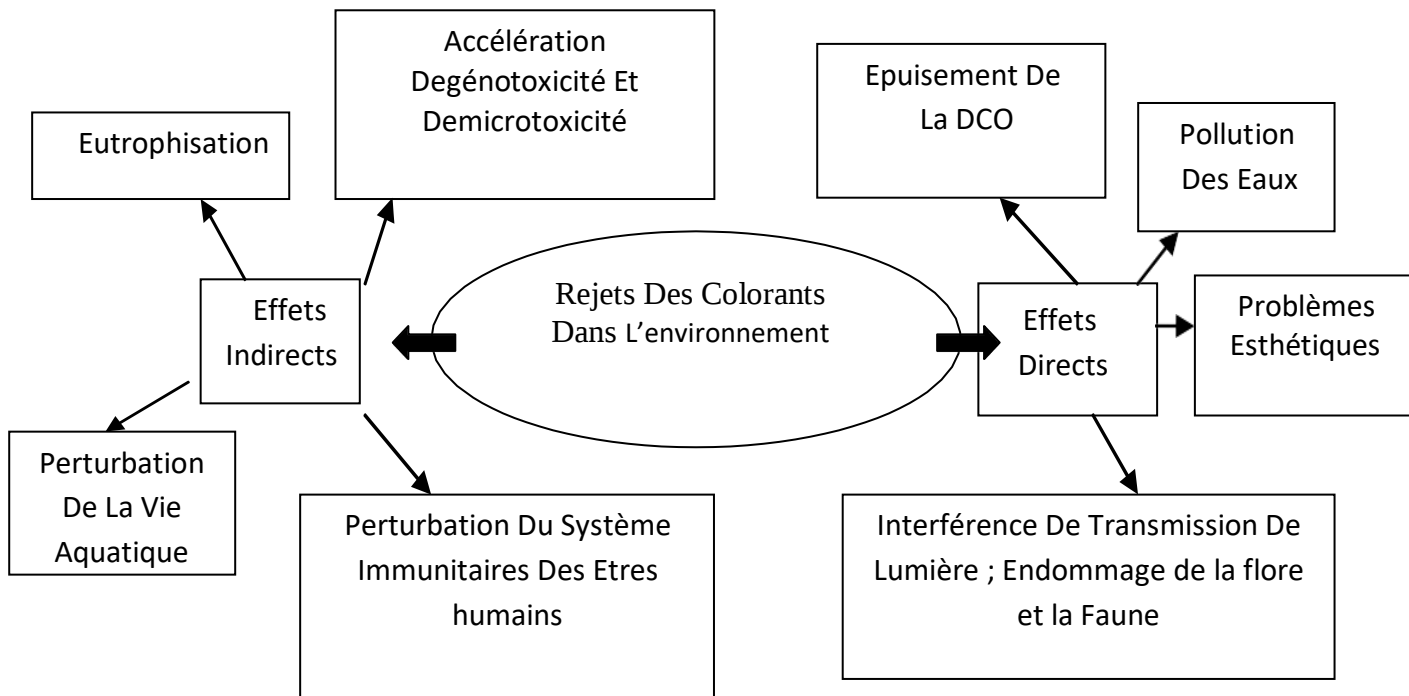
La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet muta génique et Cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires [14].

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues, ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques.[14]

Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est liée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [14].

I.7.Impact des colorants sur l'environnement et la santé

Les colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement, les problèmes environnementaux associés à la teneur en colorants résiduels dans les eaux usées constituent une préoccupation importante aussi bien pour l'industriel que pour le législateur environnementaliste. Les effets polluants des colorants dans l'environnement aquatique peuvent être toxiques en raison de leur accumulation dans les sédiments, les poissons et d'autres formes de vie aquatique (bioaccumulation) [15].



Figure(2) : Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement [14]

I.8. Etude des colorants choisis

Dans cette étude, nous avons choisi le colorant méthyle violet,

I .8.1.Colorant Méthyle Violet

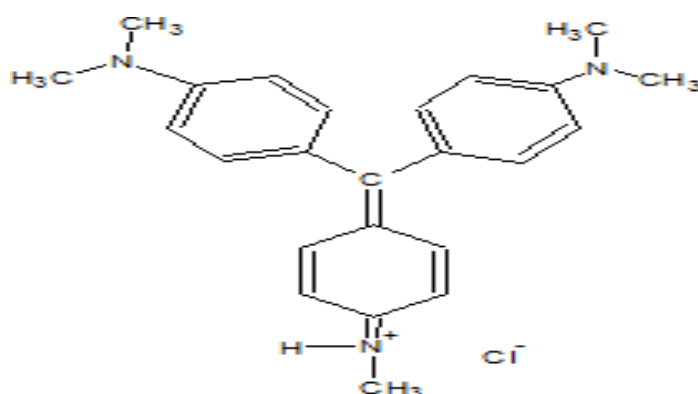
A. Définition :

Le méthyle violet 2B (MV2B) est un colorant basique appartenant à la classe des triphénylméthanes, est un solide vert foncé et se dissout dans l'eau pour donner une couleur violette intense. [17]

Tableau (2) : Propriétés physico - chimiques du Méthyle Violet 2B. [16]

Formule brute	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ HCl
Nom IUPAC	Methyl violet 2B , N-(4- (bis(4(dimethylamino) phenyl)methylene)cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene) methanaminium chloride
Synonymes.	Basic Violet 1, C.I. 42535
Masse molaire.	393.96 g/ mol
Apparence.	Poudre verte à vert foncé
Température de fusion.	137,0°C
Pression d'ébullition.	/
Solubilité	Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et non soluble dans le xylene

La structure de MV2B est représentée sur la figure 3. [16]



Figure(3) Structure du Méthyle Violet 2B[16]

B. Utilisation

Le colorant Méthyle Violet 2B est utilisé dans les domaines de peintures, textiles (comme le coton et la soie) et l'encre d'impression. Il est utilisé aussi comme indicateurs de pH (jaune à violet avec la transition à un pH = 1,6).

Le Méthyle violet 2B a de larges applications comme colorant dans l'industrie alimentaire ou les produits cosmétiques, par exemple E127 (érythrosine), E131 (brevet bleu V), E133 (bleu brillant FCF), E142 (vert S) .

En microbiologie, il est l'ingrédient actif dans la tache de Gram, utilisée pour classifier les bactéries [12].

C. Toxicité :

Le colorant Méthyle violet 2B pourrait être toxique pour l'être humain, car il peut causer des sévères irritations de la peau, des voies respiratoires, tractus gastro-intestinal et des irritations des yeux [17].

La pollution continue de s'accroître à cause de ces colorants synthétiques qui sont largement utilisés dans les industries du papier, des cosmétiques et de l'agroalimentaire. Ces déchets sont jetés en quantité énorme chaque année [18].

Les colorants synthétiques sont chimiquement stables et résistants à la biodégradation et ainsi persisteront dans les plans d'eau pendant une longue période si on les ignore[19]. L'élimination incorrecte de ces colorants causerait des dommages à la flore et la faune [18].

Dans ce contexte, Ces colorants sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adéquate pour protéger l'environnement.

[Références bibliographiques]

- [1] **H.Zeghache**, « Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux: charbon actif », Thèse de Doctorat. université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi, **(2019)**.
- [2] **k.Ghaouti, Ch.Souidi** , « Etude bibliographique de la dégradation d'un colorant organique par photocatalyse hétérogène (Exemple du Bleu de Méthylène (BM) », Mémoire de master, Université Larbi Ben M'Hidi -Oum El Bouaghi, **(2020)**.
- [3] **Y.Bentahar**, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse de Doctorat. De l'université de Nice-Sophia Antipolis, **(2016)**.
- [4] **R.Boudia**, « Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active », Université Djillali Liabes, **(2021)**.
- [5] **Belattar, S., &Debbache, N.**. Contribution à l'étude de la dégradation photochimique de polluants organiques par les oxyhydroxydes de Fe (III) en solution aqueuse en phase hétérogène. Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine. **(2018)**.
- [6] **H.Abid** , « Adsorption de colorant cationique (bleu de méthylène) par la plante Chardon d'Espagne (Scolymus hispanicus) », memoire de master,université Saad dahleb de blida 1,**(2018)**.
- [7] **A.khalidi, F.dahmane**, « Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par adsorption », mémoire de master Université Ahmed Draïa Adrar, **(2020)**.
- [8] <https://www.aquaportail.com/definition-3149-colorant-naturel.html>, Définition colorant naturel publiée le 15/11/2008 (mise à jour le 27/08/2020).
- [9] **N. Benselka** , « Synthèses d'argiles anioniques ($MgFeCO_3$) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles »,thèse de doctorat de l'université USTO « Mohamed Boudiaf » **(2015)**
- [10] **Guillard, Chantal, Lachheb, Hinda, Houas, Ammar, Et Al.**Influence Of Chemical Structure Of Dyes, Of Ph And Of Inorganic Salts On Their Photocatalytic Degradation By Tio2 Comparison Of The Efficiency Of Powder And Supported Tio2. Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry, **(2003)**.
- [11] **Fatima Zahra Saidi**, Elimination Du Bleu De Méthylène Par Des Procédés d'Oxydation Avancée, Mémoire De Magister, Université Abou Bakr Belkaid -Tlemcen, **(2013)**.
- [12] **Zawlotzki Guivarch E**, Traitement Des Polluants Organiques En Milieu Aqueux Par Procédé Electrochimique D'oxydation Avancée, Electro-Fenton, Application A La

Minéralisation Des Colorants Synthétiques, Thèse De Doctorat, Université De Marne- La-Vallée, (2004).

[13] **Belkacem Benguella**, « valorisation des argiles algeriennes : Application à l'adsorption des colorants textiles en solution », thèse de Doctorat, université de Tlemcen, (2009).

[14]. **Kone. Mariam** cinetique d'élimination du bleu de methylene (bm) par échange ionique. Université badji mokhtar annaba (2018).

[15] **Tarkwa, J. B.** Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-Fenton: optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants. Thèse de Doctorat. Université Paris-Est et l'Université de Yaoundé I. (2019).

[16] **Hedi.Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati**, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », Revue des sciences de l'eau, Volume 24, numéro 3, (2011).

[17] **Saidi. M , Tebsi .M**, Dégradation photocatalytique du méthyl violet 2B en solution aqueuse. Mémoire En vue de l'obtention du diplome de master. Université Abou Bekr Belkaid . (2017).

[18] **k.Dahri, M. R.Rahimi Kooh, L.B.L. Lim**, Adsorption of Toxic Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using Art ocarpusheterophyllus (Jackfruit) Seed as an Adsorbent, American Chemical Science Journal 15 (2016).

[19] **S. Mendes, M.P. Robalo, L.O. Martins**, Bacterial enzymes and multi-enzymatic systems for cleaning-up dyes from the environment. In: Singh NS, editor, Chap: Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters, Environmental Science and Engineering, (2014) page 27-55.

Aspects Théorique Sur L'adsorption

II.1. Introduction

Plusieurs traitements physico-chimiques traditionnels sont couramment utilisés pour la dépollution des effluents industriels; bien qu'elles soient rapides. Dans ce contexte, il apparaît donc intéressant de mettre au point des traitements moins coûteux, moins polluants et plus efficaces, l'élimination des colorants par adsorption, qui fait l'objet de notre travail, sera abordée plus spécifiquement parmi ces traitements physico-chimiques.

II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces. Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent. [1].

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption. [2].

II .3.Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

II.3.1.L'adsorption physique (physisorption)

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (force de Van Der Waals) entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible et aucune modification de la structure de la molécule adsorbée n'en résulte. Ce phénomène se produit se à basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. Cependant Matson et Mark préfèrent utiliser le terme

d'adsorption non spécifique, due aux forces de Van Der Waals (attraction) et qui interviennent essentiellement entre la surface carbonée du support et le soluté. [3].

II.3.2.L'adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 Kcal/mole. Ce processus se produit à hautes températures, de plus, il est caractérisé par son irréversibilité.

Cependant, la distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles. [3].

Tableau (3) : Comparaison entre des adsorptions physique et chimique [4].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	< 10 Kcal/mole	> 10 Kcal/mole
Energie mis en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

II.4.Description du mécanisme d'adsorption

La dynamique d'adsorption peut être interprétée suivant un mécanisme diffusionnel ou encore à partir d'un traitement cinétique. Ces deux interprétations doivent conduire bien évidemment à des vitesses égales pour le processus. Le processus de transfert de matière (substrat) d'une phase liquide vers la phase solide (support) comprend cinétiquement trois étapes importantes, si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité: [5].

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée - encore « diffusion externe » ou transfert de masse externe ; elle correspond au transfert du soluté de la phase fluide (liquide) jusqu'au voisinage de la surface externe de la particule.
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire » ou— transfert de masse interne dans les pores ; cette étape se développe dans la phase fluide contenue à l'intérieur des pores.
- La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ou diffusion de surface » ; elle correspond à la fixation des molécules du soluté sur toute la surface du solide. Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitant). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions de film externe.

II.5.Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant- adsorbat. [5].

L'étude cinétique de l'adsorption est souhaitable car elle fournit des informations au sujet du mécanisme de l'adsorption importante pour l'efficacité du processus.

Il y'a trois modèles de cinétiques. [5].

- **L'équation de pseudo premier ordre** : exprimée par l'équation de Lagergren est donnée par :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,3} t \quad (1)$$

Où q_e et q_t sont les quantités du colorant adsorbé à l'équilibre et en temps t , en mg/g, et K_1 est la constante de premier ordre.

- **L'équation de pseudo second ordre** : exprimé par l'équation (HO et MCKAY),

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

Où

q_t : est la quantité de colorant adsorbée au temps t (mg/g),

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

K_2 : est la constante de taux de l'adsorption de pseudo deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

- **L'équation cinétique de diffusion intra particulaire** est souvent présentée simplement par l'équation :

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C(3)$$

Où

C , l'ordonnée à l'origine ;

K_{id} , la constante de taux de diffusion intra particulaire [6].

II .6. Modélisation de l'adsorption

a) Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique, permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas d'adsorption non idéale) et la formation de multicouches. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide.[7,8].

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Où ;

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

C_e : concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

K et n sont des constants expérimentaux associés à la capacité relative d'adsorption et à l'affinité du système respectivement. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est sous la forme :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e(5)$$

b) Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isotherme de type L en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses.[9].

- Seul une couche mono moléculaire se forme sur le solide ;
- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (6)$$

Où ;

q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre (mg /g)

q_m : quantité maximale adsorbées (mg/g)

b: constante de Langmuir (L/mg)

C_e : concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg/g).

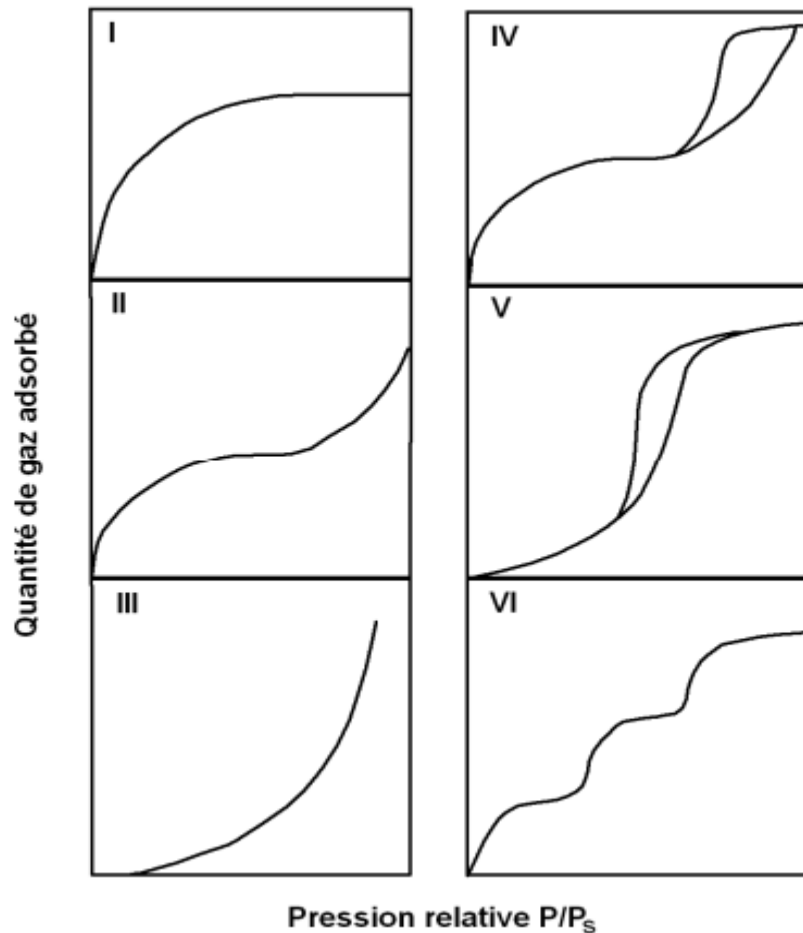
La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (4) en 1/q_e en fonction de 1/C_e permettent de déterminer q_m et b.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} \quad (7)$$

II.7. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T, de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide. **$N_a = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide})$. [10].**

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression. Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure [10].



Figure(4) : type les Isothermes d'adsorption[11]

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

II.7.1 Les isothermes de type I : sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes [10].

II.7.2 Les isothermes de type II : au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe) [10].

II.7.3 Les isothermes de type III : reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de

l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène) [10].

II.7.4 Les isothermes de type IV : peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène[10].

II.7.5 Les isothermes de type V : reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

II.7.6 Les isothermes de type VI : présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène[10].

II.8.les facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Parmi lesquels on distingue les paramètres suivants [12].

II.8.1.Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux, elle représente la surface totale par unité de masse (exprimée en m^2/g).

La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface absorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [13].

La surface spécifique comprend deux surfaces .la première est la surface interne ou microporeuse représentées par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carré par gramme. La deuxième est la surface externe (non microporeuse) qui comprend les parois des mes pores et des macroporeux, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Généralement, la surface spécifique externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption [14].

II.8.2.Porosité

La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide, ces vides sont remplis par des fluides (liquide ou gaz). La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [15].

Une structure poreuse peut être :

- Ferme, lorsque les pores ne sont pas reliés entre eux.
- ouverte, lorsque les pores sont reliés entre eux et forment des canaux très fins.

II.8.3. Nature de l'adsorbat

La taille de molécules (ou la masse molaire) de l'adsorbat peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile [16].

D'après la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". La solubilité joue un rôle important, puisque plus elle est forte plus l'adsorption est facile [16].

II.8.4. Polarité

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires [17].

II.8.5. L'effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [18].

De nombreux auteurs affirment que le pH de milieu à traiter influe sur l'adsorption des ions métalliques sur divers supports [19].

II.8.6. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature de molécules adsorbées [20].

L'adsorption physique est généralement un processus exothermique et par conséquent son déroulement est favorisé à basse température. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. Alors que la chimisorption est endothermique [20].

II.9. Application de l'adsorption [21,22]

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que :

- La pétrochimie, la chimie, la pharmacie.
- 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-10. Les adsorbants

On peut classer les adsorbants en :

- Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.).
- Adsorbant polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés. [23]

Un adsorbant se caractérise par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques présentées ici de manière non exhaustive [24]

Tableau (4) : les propriétés physique et chimique de l'adsorbant [24]

Propriétés physiques	Propriétés chimiques
■ forme (poudres, granulés...) ■ dimensions ■ surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) ■ distribution des diamètres de pores ■ volume poreux ■ densités (apparente, réelle...) ■ tenue mécanique ■ tenue en température, etc.	■ affinités polaires (hydro-phile/phobe) ■ teneur en eau ■ teneur en composés solubles ■ taux de cendres ■ tenue aux gaz vecteurs ($\text{O}_2...$) ■ désorbabilité ■ propriétés catalytiques, etc.

II.10.1. Les différents adsorbants

Tous les solides sont considérés comme adsorbants, mais ceux utilisés pour l'adsorption industrielle doivent avoir une surface spécifique importante ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$), reflétant une grande porosité.[25].

Les matériaux adsorbants sont des solides microporeux (ayant des pores de tailles < 2 nm) ou méso poreux (ayant des pores de tailles allant de 2 à 50 nm). Ils peuvent être naturels ou synthétique et sous forme de granulé, poudre, d'extrudés ou tissu [25].

Le choix d'un adsorbant dépend principalement de son but d'application. D'une façon générale, un adsorbant industriel doit avoir les caractéristiques suivantes:

- Une capacité d'adsorption importante ;
- Une régénération facile ;
- Une bonne sélectivité ;
- Une cinétique rapide ;
- Une bonne résistance mécanique, chimique et thermique ;
- Un faible coût. [26,27]

a) Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

- **Le Charbon actif** :est l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement. Il est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une grande surface de contact avec le milieu extérieur [28].
- **Les argiles** :sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants, leur faible coût de conditionnement, leur abondance sur tous les continents, leur propriété d'échange d'ions et leur surface spécifique élevée [29].
- **La zéolithe** :sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de "n" et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbants. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité [30].
- **Les alumines activées** : sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants

amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m² /g [31].

- **Les gels de silice** : sont préparés à partir de Si(OH)₄ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice: les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m² /g [32].

b) Le bio adsorbant

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables.

Le terme biosorbant désigne 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 ou inorganiques sans transformation préalable [28].

II.11. Aperçue bibliographiques sur les travaux antérieurs

L'élimination de colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux (CHOY *et al.*, 1999; FARIA *et al.*, 2004; GOMEZ *et al.*, 2007; JOHN KENNEDY *et al.*, 2007; KANNAN *et al.*, 2002). L'adsorption de molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif [33].

Durant les deux dernières décennies, de nombreux chercheurs se sont focalisés sur la préparation de certains adsorbants à partir de déchets naturels d'arbres fruitiers (ARAMI *et al.*, 2005; FORGACS *et al.*, 2004), de palmiers (HAZOURLI *et al.*, 2007) ou encore la sciure de bois (PEKKUZ *et al.*, 2008), pour les utiliser en qualité d'adsorbants, en vue de remplacer le charbon actif. Ces bio adsorbants qui sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire. À ce titre, nous citons les noyaux de dattes (HAZOURLI *et al.*, 2007), la pulpe d'olive traitée (BANAT *et al.*, 2007), le bois (HO et MCKAY, 1998), la fougère d'arbres (HO *et al.*, 2005), le kudzu (ALLEN *et al.*, 2005) et la fibre des palmiers (OFOMAJA, 2007)[33].

Dans ce contexte, les adsorbants choisis et qui constituent le sujet principal de cette étude sont des matériaux naturels, ci-dessous la description du matériau choisi.

II.12. Les bios adsorbants utilisés

Dans cette étude, nous avons choisi un matériau naturel en poudre fine: les épluchures de pomme de terre (EPT), ces déchets peuvent être valorisés dans l'élimination des colorants en milieux aqueux.

II.12.1. Les épluchures de pomme de terre (EPT)

Le résidu alimentaire issu de la pomme de terre peut représenter la source de l'amidon d'origine végétale, ce type d'amidon gonfle bien, et donne une viscosité élevée. L'adsorption du colorant bleu de méthylène dans une solution aqueuse, sur un adsorbant de faible coût, Epluchure de pomme de terre, a été étudiée par l'auteur S. Boumchita et al (2016), les résultats ont montré que le pourcentage d'élimination passe de 61.4% à 87.6% lors d'une augmentation de la masse d'adsorbant. Tous ces résultats révèlent que les épluchures de pomme de terre pourraient être utilisé efficacement comme un adsorbant à faible coût, pour l'élimination du colorant bleu de méthylène d'une solution aqueuse [34-36].



Figure(6) : les épluchures de pomme de terre

Avant de nous intéresser aux expériences d'adsorption, nous allons, dans ce qui suit, étudier l'adsorption des colorants sur l'adsorbant choisi.

Références bibliographiques

- [1] Bouanimba.N., Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution aqueuse, Mémoire de magister, Université de Mentouri –Constantine, (2009).
- [2] Namraoui. F, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif -1 UFAS (Algérie).(2014).
- [3] Gouarir. B, Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux, Mémoire de magister, Université Constantine 1.(2017).
- [4] Hamouche, A., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse de doctorat, Université de Boumerdes. (2013).
- [5] Kermiche ch, Etude de l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon préparé à partir des coques des noyaux d'olives, mémoire de master, Université de Biskra. (2020).
- [6] ZIDANI. L , Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photo catalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (Poas) , mémoire en magister, université de Batna.(2009).
- [7] N.Kannan, M. M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study, Dyes and pigment 51 (2001) 25- 40.
- [8] L. Lian, L. Gue, C. Gue, , adsorption of Congo red from aqueous solution onto Cabentonite , journal of hazardous Materials 161 (2009) 126-131.
- [9] Rouquerol F et coll., Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Technique de l'ingénieur, p1050,(2003).
- [10] Slasli. M.a , Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approches théorique et expérimentale, thèse du doctorat, université de Neuchâtel. (2002).
- [11] International Union of pure and Applied Chemistry (IUPAC),. Manuals of symbols and terminology for physico chemical quantities and units. Butterworth, London, U.K. (1972)
- [12] M. Mekaoui, « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo de gradation du (tbm) dans le sol et l'eau ». Thèse de Doctorat, Université de Rabat, 2001.
- [13] E. Fernandez Ibanez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Neuchatel, p.12-16. (2002).
- [14] Errat C, Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA (2001).
- [15] W. J. MESSCHELEIN. Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Tec et Doc, CEBEDOC Editeur, Lavoisier,(1996).

- [16] Yaacoubi A, Mazet M, Dusart O., Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phenols, Water Research, (1991), 25, p. 929-937.
- [17] Cookson J.T., Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, (1978). Vol 7, Ann Arbor Science Publishers-USA, , p. 241-279.
- [18] Nourdine N, Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifier. Analyse cinétique et thermodynamique. Thèse de Doctorat, Université de Sidi bel Abbes. (2018).
- [19] E. Demirbas, M. Kobya, E. Senturk et T. Ozkana. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. Water SA, (2004), Vol. 30(4), p. 533-539.
- [20] AFNOR. La qualité des sols, thermologie, l'échantillonnage, contrôle et qualité. Tome 1. Editor AFNOR, (1996), Paris, p 299-310.
- [21] Julien REUNGOAT; (2007) « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels ». Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse.
- [22] Hazourli .S Et Al. Caractérisation of Activated Carbon Prepared From Lignocellulosic Natural Residue Example of Date Stone. Physics Procedia. (2009).
- [23]. B. Chadli , H. M. Alqarhami. « Etude De L'élimination Du Chrome (Vi) Par Adsorption Sur Un Organo-Argile », mémoire de master, université de Saida, (2019).
- [24] Stéphanie Marsteau , Traitement Des Gaz Dangereux Captés Sur Les Lieux De Travail .adsorption , Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles , ED 4263, p.6 (2005).
- [25] Ortega, Deyaniraricaurte. Étude Du Traitement Des Siloxanes Par Adsorption Sur Matériaux Poreux: Application Au Traitement Des Biogaz. Thèse De Doctorat, Université De Nantes, (2009).
- [26] Sun, Lian-Ming, Meunier, Francis, Et Baron, Gino. Adsorption: Procédés Et Applications. Techniques De L'ingénieur. Génie Des Procédés, (2005).
- [27] Rocher, Vincent. Synthèse Et Caractérisation De Billes D'alginate Magnétiques Pour L'élimination De Polluants Organiques Dans Les Effluents Par Séparation Magnétique. Thèse De Doctorat, Université Pierre Et Marie Curie-Paris Vi, (2008).

- [28] 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).
- [29] Fiani, Emmanuel. Adsorption De Polluants Gazeux Sur Des Filtres De Charbon Actif. Modélisation Des Echanges Couples De Matière Et De Chaleur. Thèse De Doctorat, Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne, (2000).
- [30] Barrer, Richard Maling. Zeolites And Clay Minerals As Sorbents And Molecular Sieves. Academic Press, (1978).
- [31] Misra, Chanakya. Industrial Alumina Chemicals, American Chemical Society Monograph 184. Washington, Dc, (1986).
- [32] Zhu, Shenmin, Yang, Na, Et Zhang, Di. Poly (N, N-Dimethylaminoethyl Methacrylate) Modification Of Activated Carbon For Copper Ions Removal. Materials chemistry And Physics, (2009).
- [33] Kumar Djamel Belaid et Smaïl Kacha, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois », Revue des sciences de l'eau, Volume 24, numéro 2, (2011)
- [34] Bouhana Maachou et Fatma Kandouci., « Application des épluchures de pomme de terre et des coquilles d'escargots dans le traitement des eaux usées par Coagulation-floculation », mémoire de master, université de saïda, (2017).
- [35] S. Boumchita et al., « Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre [Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel », J. Mater. Environ. Sci. 7 (1) 73-84.(2016)
- [36] Edeline,; Epuration physico-chimique des eaux, 2ème édition, Ed. Cebedoc, France. (1992).

*Elimination Du Colorant Sur
Un Matériau Naturel*

Chapitre III Elimination du colorant sur un matériau naturel

III.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'élimination d'un colorant méthyle violet sur un matériau naturel, dans cette étude, nous avons choisi les épluchures de pomme de terre (EPT) comme adsorbant.

III.2.Matériels et méthodes

III.2.1.Préparation du matériau choisi

Le matériau épluchures de pomme de terre (EPT) utilisé dans cette étude a été lavé jusqu'à l'élimination de toutes impuretés, ensuite séchées à l'air libre, puis broyées et tamisées afin d'avoir des particules de même taille.

Pour expliquer le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de charge nulle.

III 2.2.Détermination du point de charge nulle (PCN) du matériau étudié EPT

Les résultats obtenus montrent que le point de charge nulle « PCN » des EPT est de 6,8, ce qui signifie que la surface d'adsorbant est chargée positivement au pH inférieur à 6,8, et négativement à un pH supérieur à 6,8.

Le point de charge nulle correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives charge nette de la surface d'adsorbant est nulle. Le pH_{PZC} est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les biomasses.

Le PCN est déterminé par une méthode électrochimique simple en ajoutant dans une série de béchers de 50 ml de NaCl (0.05M), le pH_i de chacun a été ajusté à des valeurs précises de 2 à 12 (par addition de NaOH et HCl 0.1M) ensuite 0,1g d'adsorbant ont été ajouté à chaque béchers. Les suspensions ont été maintenues en agitation constante à température ambiante pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. Le point de charge nulle (PCN) correspond à l'intersection de la courbe portant $\Delta pH = pH_f - pH_i$ en fonction de pH_i avec l'axe des abscisses. [1.2]

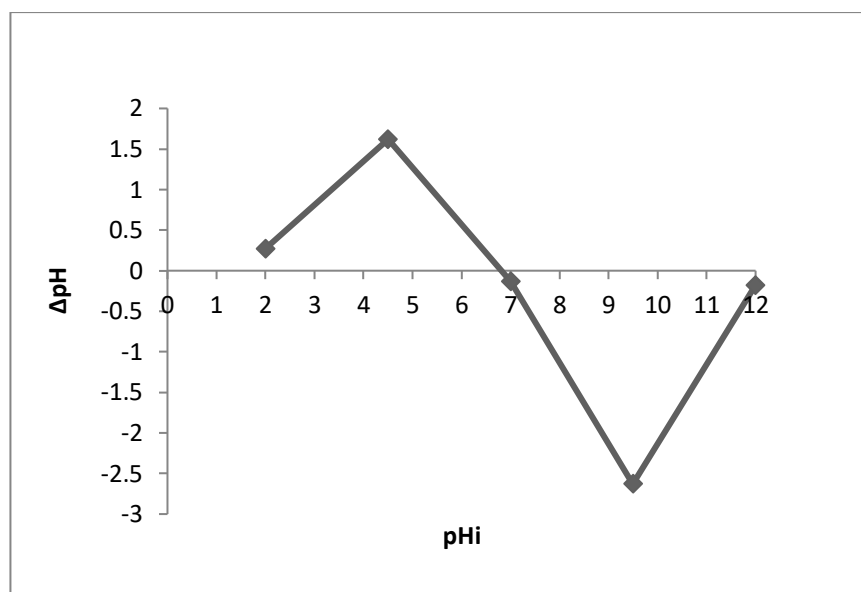
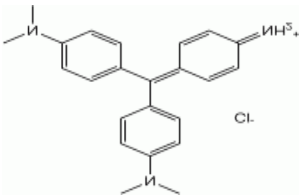


Figure (6) : point de charge nulle des EPT

III 2.3. Colorants utilisés

Le colorant utilisé dans cette étude comme adsorbats est le méthyle violet (MV), leur caractéristique est regroupée dans le Tableau 5.

Tableau (5) : Quelques caractéristiques des colorants utilisés [3]

Colorant	Méthyle Violet (MV)	
Structure		
Formule chimique	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	
Masse molaire (g/mol)	393.94	
Type/ classe	Colorant cationique (basique),	

Avant d'effectuer les études cinétiques et d'équilibres d'adsorption du colorant méthyle violet sur le matériau naturel choisi, la première étape consiste à déterminer $\lambda_{\max}$ pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert.

III.2.4. Protocole de dosage

a). Détermination de la longueur d'onde maximale

Dans cette étude, les mesures spectrophotométriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ». L'adsorption du colorant a été suivie à cette longueur d'onde, le spectre est représenté ci-dessous.

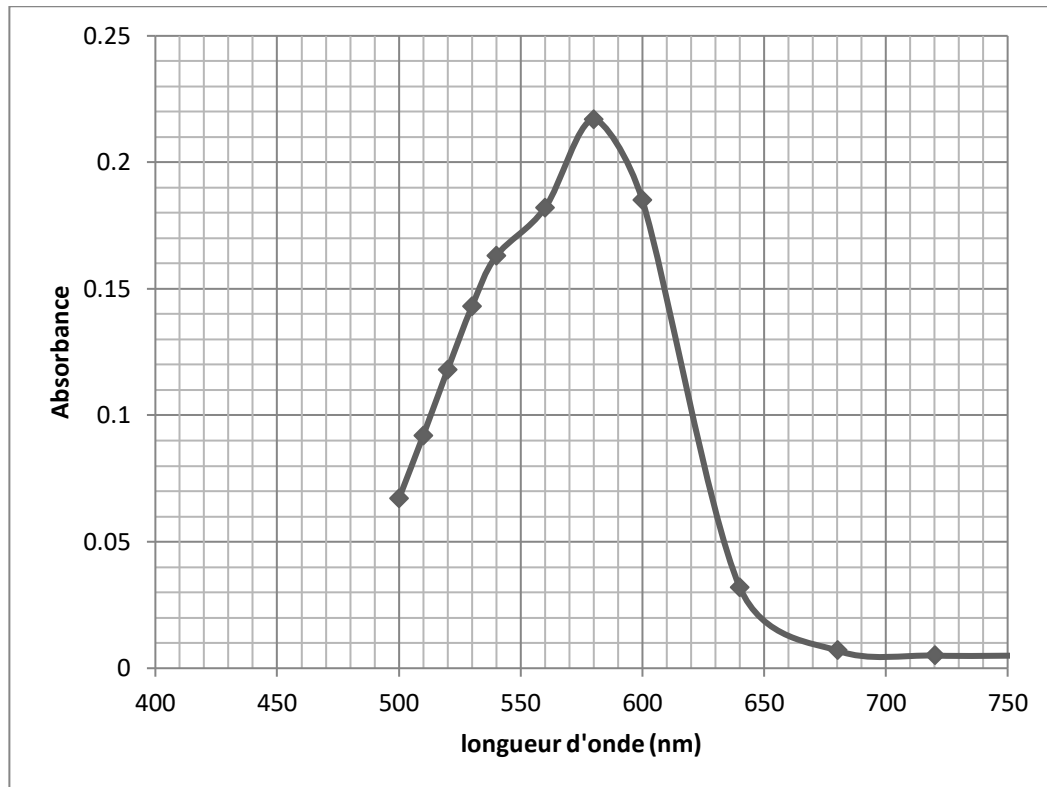


Figure (7) : Détermination de la longueur d'onde maximale du colorant méthyle violet

b). Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour vérifier la loi de BEER – LAMBERT, une courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance du colorant étudié en fonction des différentes concentrations a été tracée (figure 8)

L'obtention d'une droite avec une équation de type ($A=b.C$) et d'origine (0,0) nous a confirmé que la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée pour ces concentrations du colorant étudié.

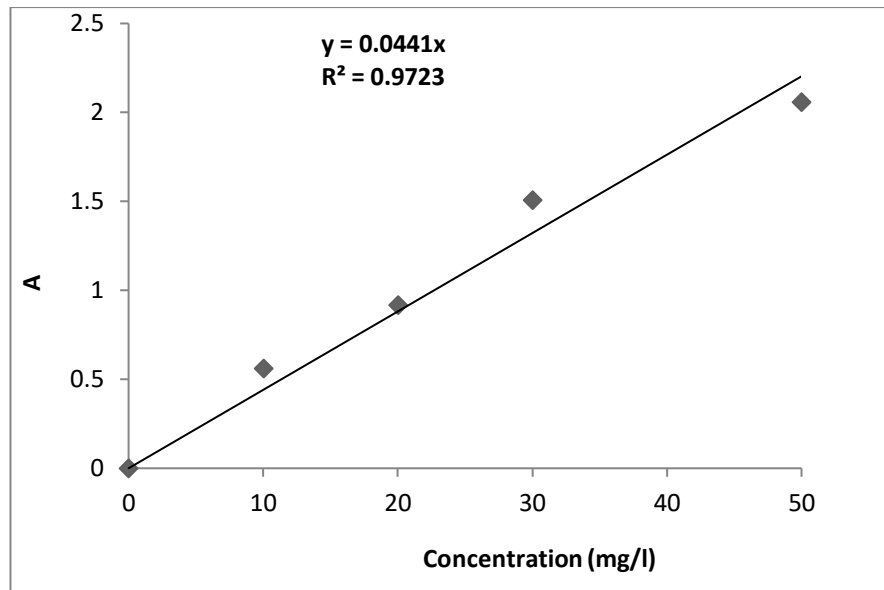


Figure (8) : La courbe d'étalonnage du colorant méthyle violet

III.3. L'effet de différents paramètres sur l'adsorption du colorant

L'étude consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse de matériau et un volume déterminé d'adsorbat en solution de concentration connue. Afin de déterminer les paramètres optimums.

III.3.1. Cinétique d'adsorption

Afin de déterminer le temps du contact entre le colorant et le matériau à l'équilibre, l'étude cinétique de l'adsorption du colorant sur l'adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis de 5 à 120min.

Dans un erlenmeyer de 250ml, un volume de 100ml de solution contenant le colorant de concentration 100 mg/l est mis en contact avec une quantité de 0.1g d'adsorbant en suspension à pH naturel du colorant, le mélange est mis sous agitation constante. Ensuite l'échantillon est centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse, puis le surnageant est dosé par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max}$) déjà déterminée.

Le taux d'élimination R (%) et la capacité d'adsorption du colorant à l'instant tq_t (mg g^{-1}) sont calculés à partir des équations suivantes

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Chapitre III Elimination du colorant sur un matériau naturel

D'où

C_0 (mg L^{-1}) est la concentration initiale du colorant;

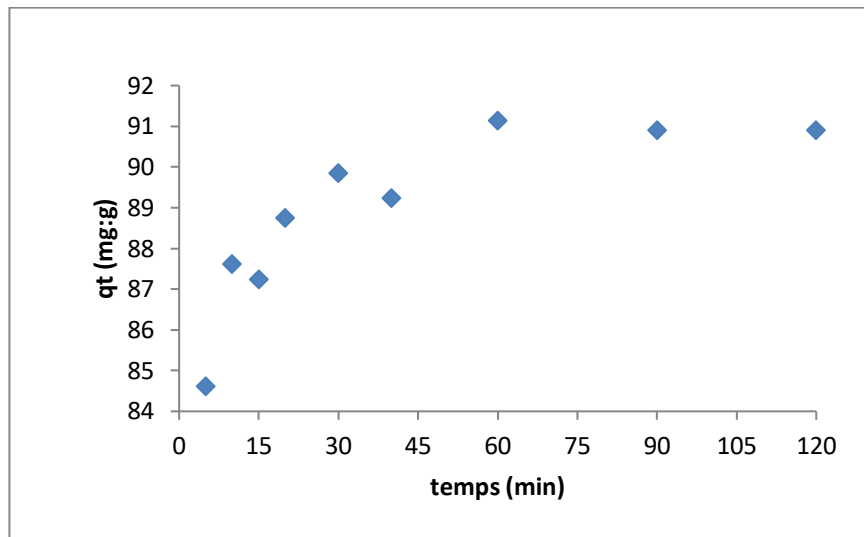
C_t (mg L^{-1}) est la concentration du colorant à l'instant t ;

V (L) est le volume de la solution;

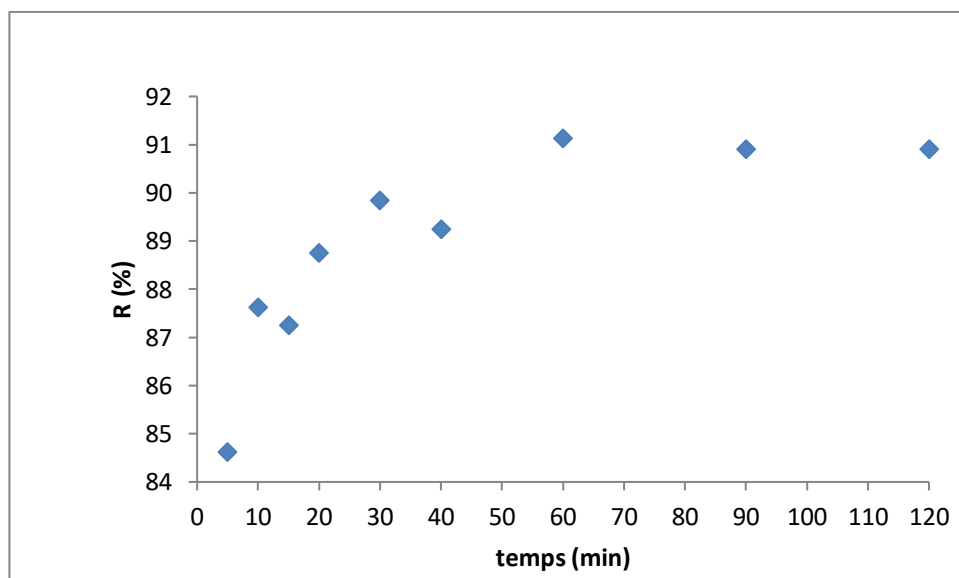
m (g) est la masse de l'adsorbant.

q_t : capacité d'adsorption du colorant à l'instant t (mg g^{-1})

Les résultats de cette étude pour le colorant avec les EPT sont tracés dans les figures 9 et 10.



Figure(9) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant méthyle violet sur les EPT($V=100\text{ml}$, $[C]=100\text{mg/l}$, $m=0,1\text{g}$)



Figure(10) : Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du colorant méthyle violet sur les EPT.($V=100\text{ml}$, $[C]=100\text{mg/l}$, $m=0,1\text{g}$)

Chapitre III Elimination du colorant sur un matériau naturel

L'examen des figures montre que les courbes de la cinétique d'adsorption du colorant méthyle violet avec les EPT présentent une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps au quel les EPT fixent le maximum du colorant méthyle violet est de 60min, le rendement de fixation peut atteindre plus de 90%. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau (6) : Les valeurs des quantités fixées (q_t) des colorants à l'équilibre sur les matériaux (EPT et PCE) en (mg/g).

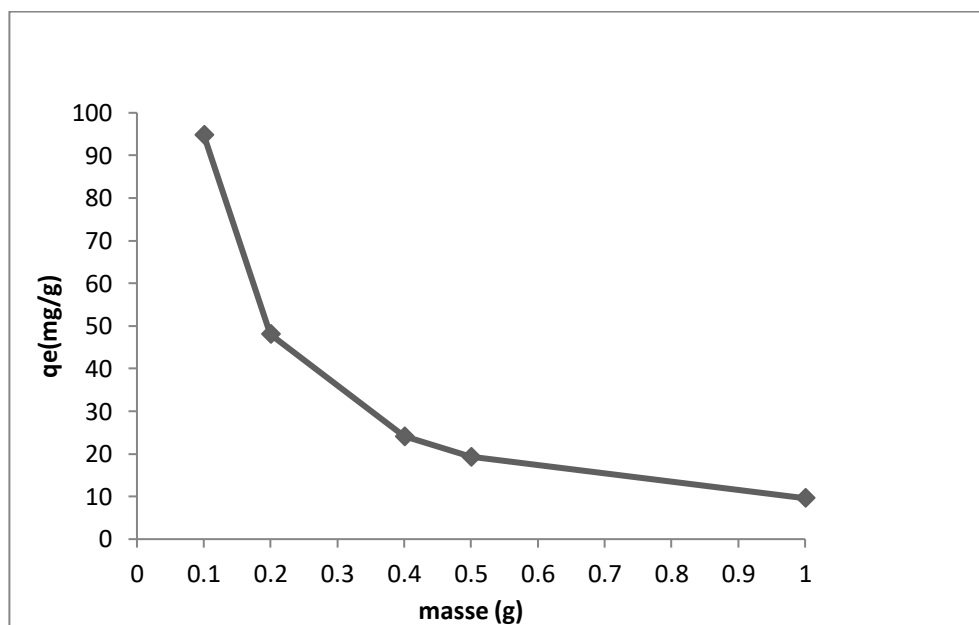
	Méthyle violet (MV)	temps (min)
Epluchures de pomme de terre	91,14	60

III.3.2. Influence des conditions opératoires sur les cinétiques d'adsorption

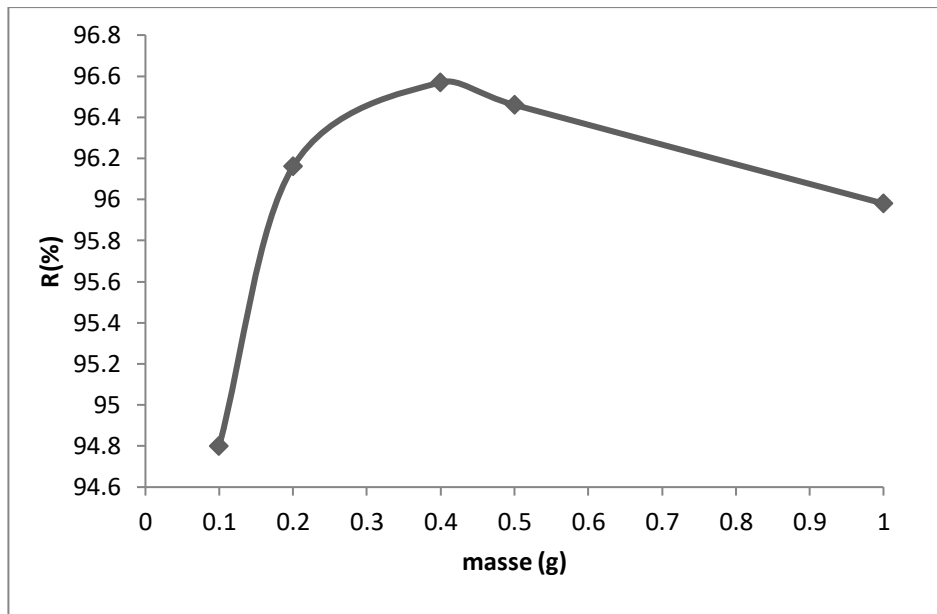
Quelques paramètres expérimentaux peuvent avoir un impact sur le déroulement de l'adsorption du colorant par le matériau choisis. Dans cette étude, nous avons choisi les paramètres les plus influents comme: la masse, le pH, la température et la concentration.

a) Effet de la masse

L'influence de la masse de l'adsorbant EPT a été étudiée dans l'intervalle 0,1 - 1g sous une agitation constante pendant 60 min, à pH naturel de la solution (Figures 11 et 12).



Figure(11) : Influence de la masse sur l'adsorption du colorant méthyle violet sur le matériau EPT
($V=100\text{ml}$, $[C]=100\text{mg/l}$, $m= 0,1- 1\text{g}$)



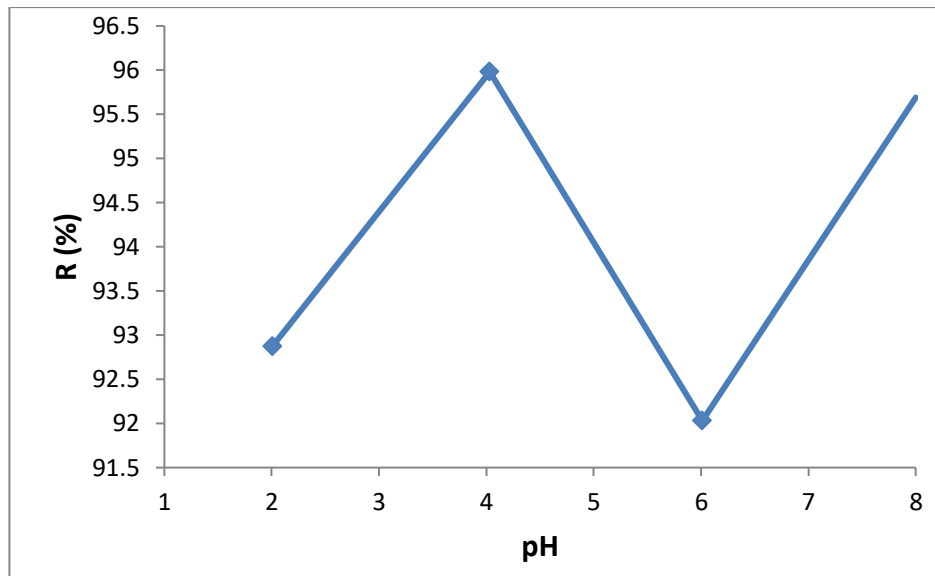
Figure(12) :Influence de la masse sur le rendement d'élimination du colorant méthyle violet sur le matériau EPT (V=100ml, [C]=100mg/l, m= 0,1- 1g)

La courbe montre qu'une masse de 0,1 g des EPT est capable de fixer un maximum de colorant MV. Les quantités du colorant fixées dépassent 90mg/g. Cependant, les quantités fixées commencent à diminuer en augmentant la masse d'adsorbant, Cela est dû à la diminution des sites d'adsorption attribués à l'augmentation de la masse d'adsorbant.

b) Effet du pH

Afin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption du colorant par les EPT, nous avons mené une série d'expériences à différents pH compris entre 2 et 8 en ajoutant HCl 0.1N ou NaOH 0.1N.

Cette étude permet de déterminer le pH dans lequel l'adsorbant est le plus efficace, les résultats obtenus présentent la quantité fixée à l'équilibre (q_e) en fonction du pH (figure13)



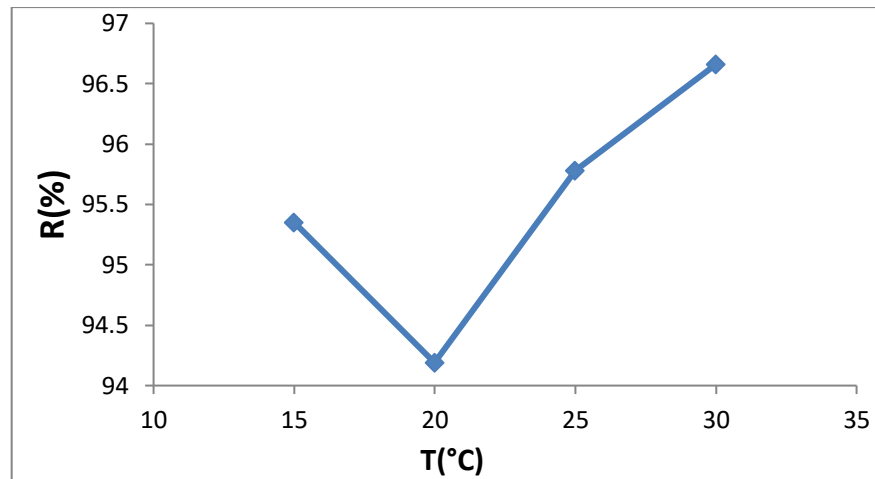
Figure(13) : Influence du pH sur le rendement d'élimination du colorant méthyle violet sur le matériau EPT($V=100\text{ml}$, $[C]=100\text{mg/l}$, $m= 0,1$)

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du colorant méthyle violet par le matériau EPT dépend du pH. La figure montre que la quantité maximale du colorant méthyle violet adsorbée par les EPT est enregistrée à pH 4, à des pH inférieur et supérieurs à 4, les taux d'élimination du colorant MV diminuent. On peut conclure que le pH joue un rôle important dans l'adsorption des colorants.

L'influence du pH sur la variation du taux d'élimination du colorant peut être expliquée par les forces de liaisons qui interviennent et qui regroupent les forces de Van Der Waals avec les interactions ion-dipôle, entre la surface du matériau et les composés organiques, ou les forces Coulombiennes: entre une surface chargée négativement et les composés chargés positivement.

c) Effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du colorant MV sur le matériau EPT est réalisée dans un intervalle de température allant de 15°C à 30°C .

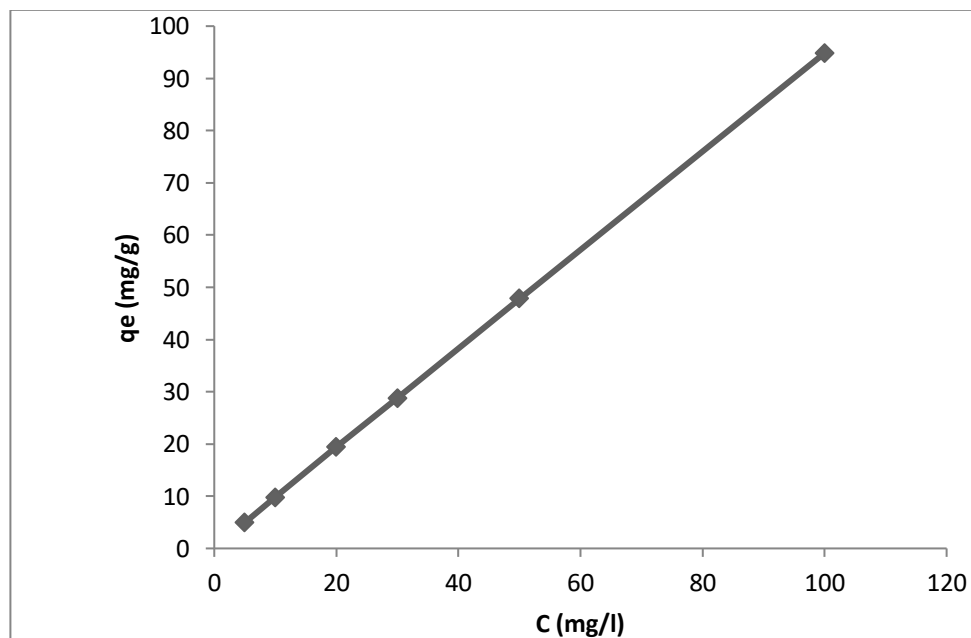


Figure(14) : Influence de la température sur le rendement d'élimination du colorant méthyle violet sur le matériau EPT ($V=100\text{ml}$, $[C]=100\text{mg/l}$, $m=0,1$)

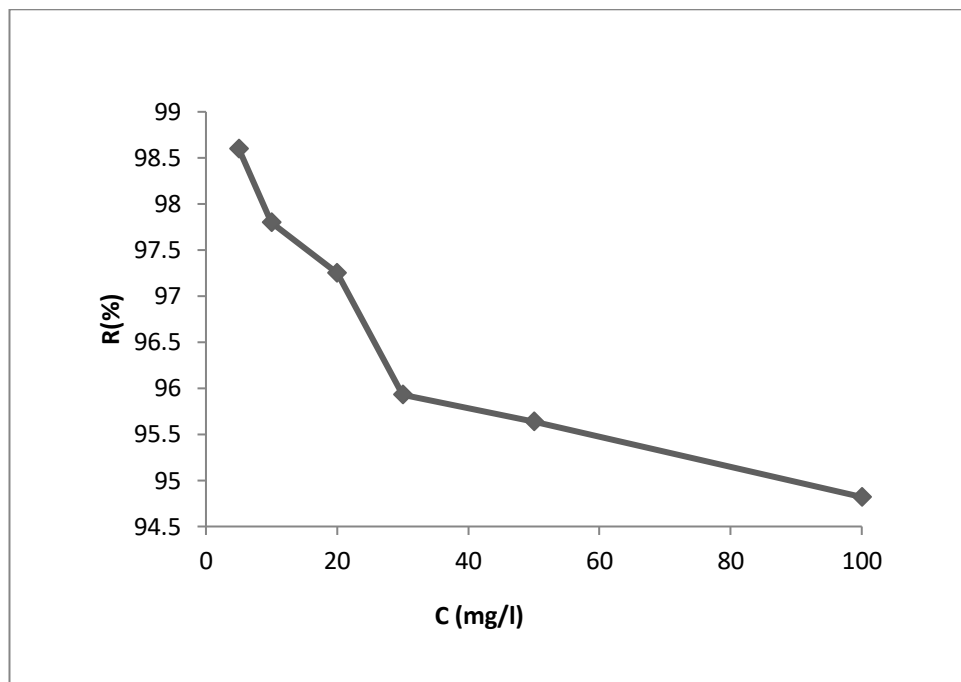
Lorsque la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique, alors que lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue avec l'élévation de la température. D'après la figures, les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la température et ceci en présence des EPT.

d) Effet de la concentration

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale des MV a été étudié à différentes concentrations allant de 5 jusqu'à 100mg/l , avec une masse constante d'EPT de $0,1\text{g}$ pendant un temps de contact de 60 min. (Figures 15 et 16).



Figure(15) : Influence de la concentration sur l'adsorption du colorant méthyle violet sur le matériau EPT ($V=100\text{ml}$, $[C]=5-100\text{ mg/l}$, $m=0,1\text{g}$)



Figure(16) : Influence de la concentration sur le rendement d'élimination du colorant méthyle violet sur le matériau EPT($V=100\text{ml}$, $[C]=5\text{-}100\text{mg/l}$, $m=0,1\text{g}$)

D'après ces résultats, on observe que le taux d'élimination du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale, ceci est du probablement à la saturation de la surface adsorbant.

e) Etude du rapport solide-solution

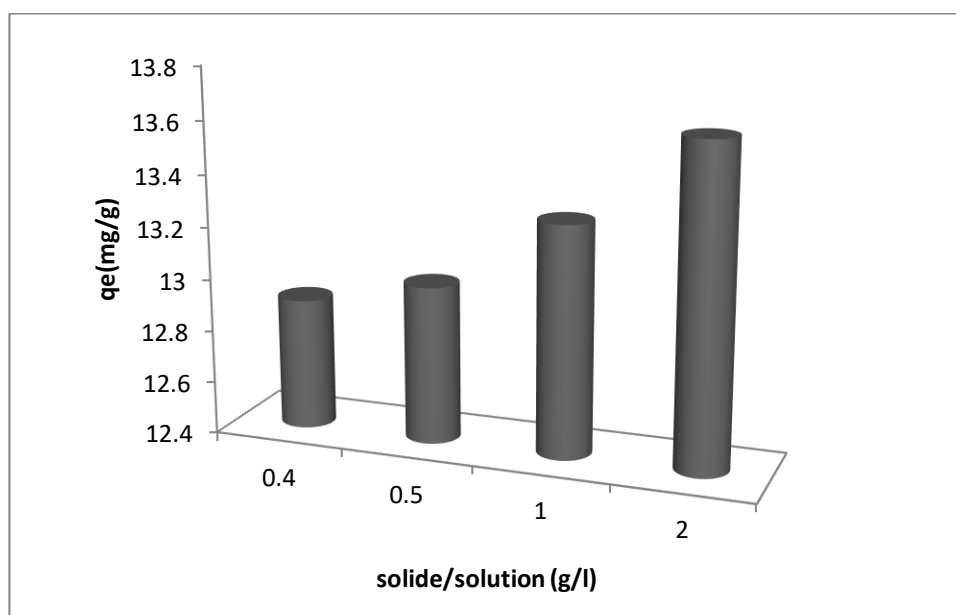
Cette étude nous a permis de déterminer la masse de solide optimale exprimée en gramme par litre de la suspension à traiter.

Dans une série d'erlenmeyer, on met des suspensions de matériau testé, 0,1g pour les EPT dans des volumes différents du colorant, avec la concentration initiale du colorant est constante, le mélange est agité pendant le temps du contact déjà déterminé, puis séparés par centrifugation, et analysés à la longueur d'onde déjà déterminée.

Chapitre III Elimination du colorant sur un matériau naturel

Tableau (7) :Influence du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant MV par les EPT

Volume (ml)	250	200	100	50
Masse (g)	0,1	0,1	0,1	0,1
Rapport solide/solution (g/l)	0,4	0,5	1	2
Concentration initiale (mg/l)	15	15	15	15
Abs	0,091	0,088	0,076	0,061
Ce (mg/l)	2,07	2	1,72	1,38
qe(mg/g)	12,9	13	13,28	13,62
R (%)	86,2	86,66	88,53	90,8
pHi	5,4	5,51	6,85	5,9



Figure(17) :Variation du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant méthyle violet sur le matériau EPT

Chapitre III Elimination du colorant sur un matériau naturel

L'examen des histogrammes du couple colorant MV-EPT montre que le rapport solide sur solution optimum est de 2g/l, pour un volume optimum du colorant MV de 50ml contenant une masse de 0,1g des EPT.

III.4.Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer les constantes de vitesse d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant des modèles cinétiques, le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2 .

❖ Pour le modèle du **pseudo premier ordre** proposé par Lagergren: la constante de vitesse d'adsorption k_v et R^2 ont été déterminés après représentation de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps (min), selon la relation:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,3} t \quad (3)$$

❖ Le modèle du **pseudo second ordre** de Ho et Mc Kay, la représentation de t/q_t en fonction du temps t a permis de déterminer R^2 selon la relation suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

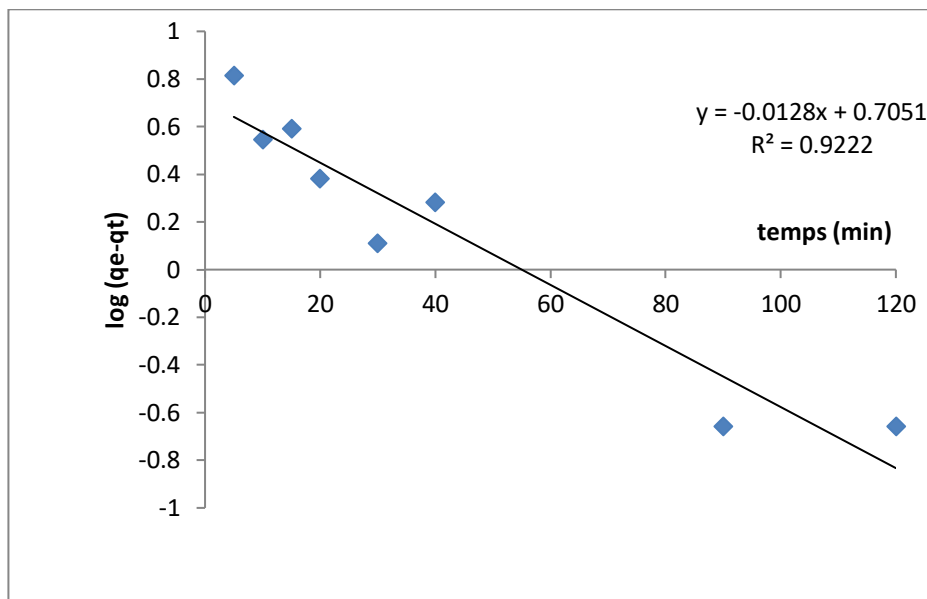
q_t : Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant au temps t (mg/g)

t : Temps de contact (min)

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g.min/mg).

a) Le modèle du pseudo premier ordre



Figure(18) :Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption du MV sur le matériau EPT

b) Le modèle du pseudo second ordre

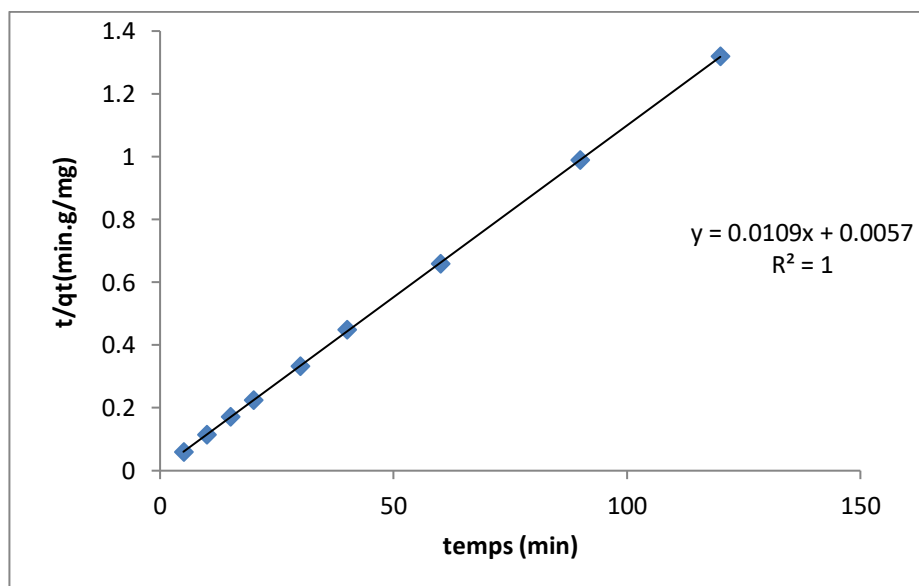


Figure (19) :Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de MV sur le matériau EPT.

Les figures 18, 19 montrent que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre, et les valeurs pour la constante k , R^2 pour le colorant MV en présence du matériau EPT sont montrées dans le tableaux 8.

Chapitre III Elimination du colorant sur un matériau naturel

Tableau (8) : constantes de vitesse du pseudo premier et second ordre de l'adsorption de MV sur le matériau EPT

Constantes des vitesses du pseudo premier ordre				
Adsorbats	Adsorbants	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	
MV	EPT	0,029	0.922	
Constantes des vitesses du pseudo second ordre				
Adsorbats	Adsorbants	q _e (mg/g) cal	K ₂ (min ⁻¹ .g/mg)	R ²
MV	EPT	91,74	0,0208	1

D'après le tableau précédent, la valeur de facteur de corrélation du pseudo second ordre est plus élevée que celle du modèle pseudo premier ordre, et à partir de la régression linéaire des tests précédents, on remarque que les résultats se rapprochent des données du modèle cinétique du pseudo second ordre mieux que celles du modèle cinétique du pseudo premier ordre.

III.5..Isothermes d'adsorption

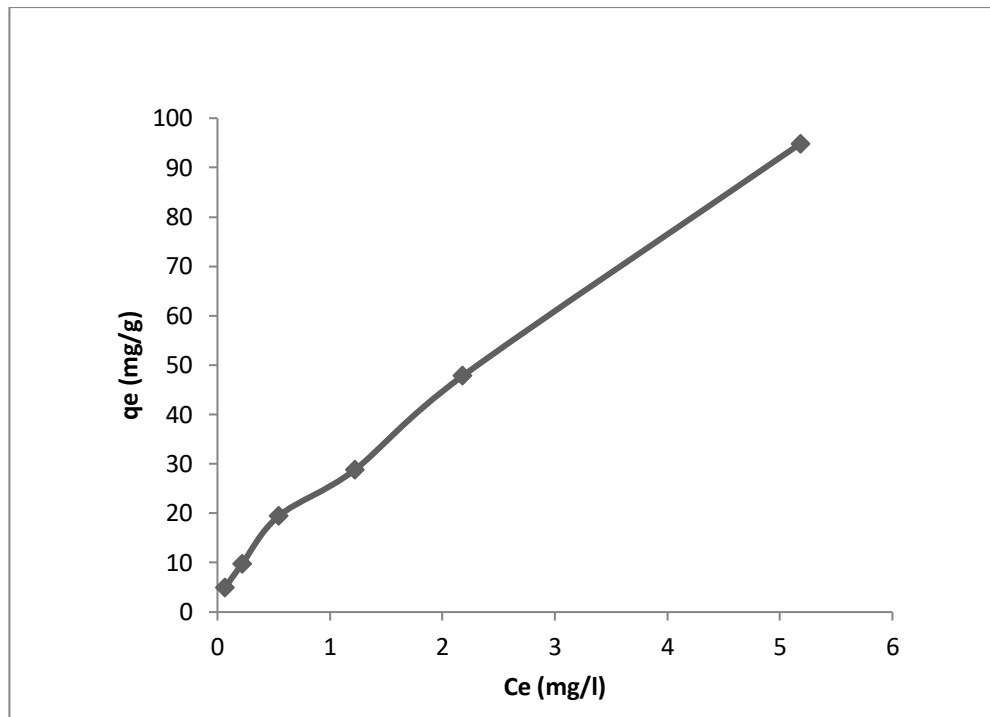
Pour étudier les isothermes d'adsorption du colorant méthyle violet par l'adsorbant épluchures de pomme de terre, des volumes de 100ml de concentrations différentes de colorant allant de (5 à 100 mg/l) sont mis en contact avec une masse de 0,1 g de l'adsorbant.

Les conditions expérimentales sont analogues à celles des cinétiques d'adsorption. La quantité du colorant adsorbée à l'équilibre par l'adsorbant est déterminée comme suit :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (5)$$

III.5.1.Détermination des isothermes d'adsorption

La figure suivante présente l'isotherme d'adsorption du colorant MV par le matériau EPT dans le domaine de concentration étudiée.



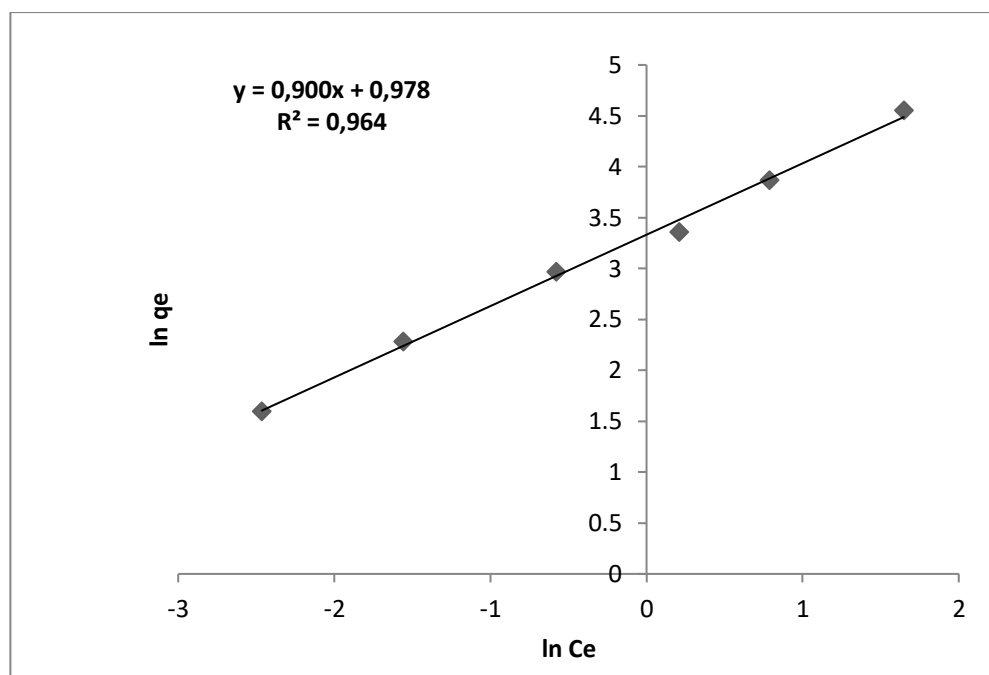
Figure(20) : Isotherme d'adsorption du colorant MV par les EPT

Selon le couple adsorbat – adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente, le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

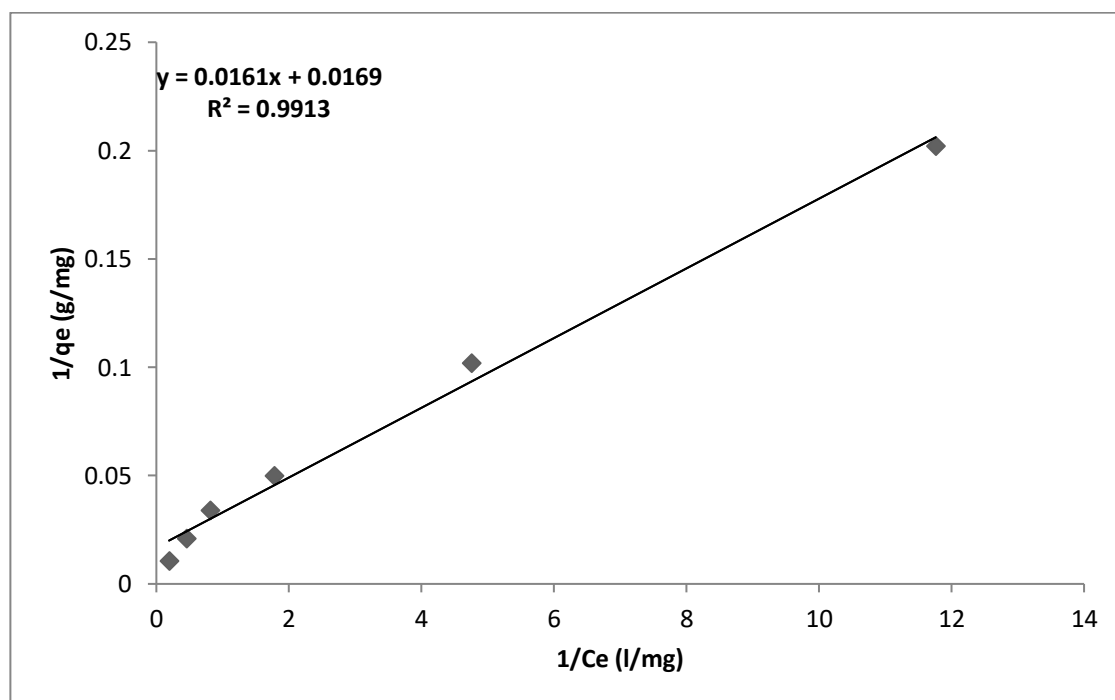
la figure 20 présente l'isotherme d'adsorption du colorant MV sur le matériau testé EPT, la quantité du colorant augmente avec les concentrations en solution, l'isotherme obtenue avec le couple (MV-EPT) est de type II, d'après Brunauer et coll, les isothermes de ce type correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. [4].

III.5.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Nous avons également appliqué les deux modèles d'adsorption, Freundlich et Langmuir, pour le matériau EPT. Les tracés linéaires de ces modèles sont présentés sur les figures (21, 22).



Figure(21) : Application du modèle de Freundlich dans l'élimination du colorant MV par les EPT



Figure(22) : Application du modèle de Langmuir dans l'élimination du colorant MV par les EPT

Chapitre III Elimination du colorant sur un matériau naturel

à partir de ces graphes, nous avons déterminé leurs coefficients qui sont regroupés dans le tableau 9.

Tableau (9) : Constantes des deux isothermes d'adsorption du colorant MV par les EPT

Matériaux / modèle d'isothermes	Freundlich			Langmuir		
	$\text{Ln } q_e = \text{Ln}K + 1/n \text{ Ln}C_e$			$1/q_e = 1/q_m + 1/b q_m * 1/C_e$		
constantes	n	K(l/g)	R ²	q _m (mg/g)	b (l /g)	R ²
EPT	1,111	2,65	0,964	62,5	1	0,991

D'après le tableau 9, en se basant sur les valeurs du coefficient de corrélation empiriques R², on constate que le modèle de Langmuir est adéquat pour une bonne description de l'isotherme d'adsorption du colorant MV par les EPT.

III.6. Etude thermodynamique

III.6.1. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du colorant MV sur le matériau EPT

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par [1]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat -adsorbant envisagé.

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention.

A partir de la constante d'équilibre K_c, qui peut être calculé par la relation suivante:

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (7)$$

$$\Delta G = -R T \text{Ln} K_c \quad (8)$$

Chapitre III Elimination du colorant sur un matériau naturel

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

Avec:

K_c : Constante d'équilibre

ΔG : L'enthalpie libre (joule/mole)

ΔH : L'enthalpie (joule/mole)

ΔS : L'entropie (joule/mole.K)

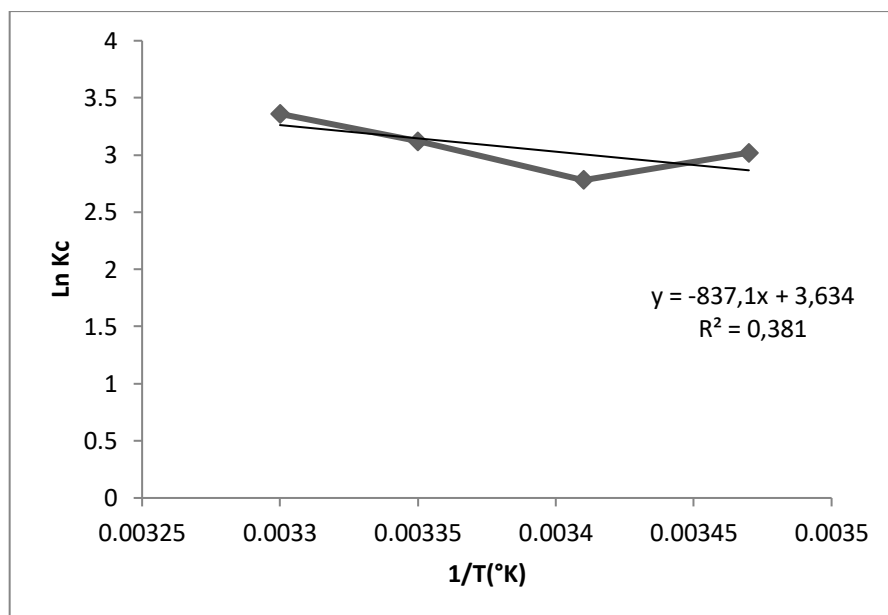
T : Température absolue (K)

C_o : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

R : Constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole K)

Les chaleurs d'adsorption ΔH et les entropies ΔS du colorant MV sur le matériau naturel EPT sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin.



Figure(23) :Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du MV sur le matériau EPT

Chapitre III Elimination du colorant sur un matériau naturel

Tableau(10) : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant sur les EPT

Colorants	matériaux	ΔH° (KJ/mole)	ΔS° (J/mole.K)	R^2
MV	EPT	6,959	30,19	0,381

Les valeurs positives des ΔH trouvées confirment que l'adsorption du colorant MV sur le matériau EPT est un processus endothermique. L'adsorption du colorant MV sur le matériau EPT est accompagnée par des entropies positives, Néanmoins, l'entropie est une mesure du désordre, de ce point de vue, les valeurs positives de l'entropie impliquent que le degré d'ordre diminue.

Tableau(11) : Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption du colorant sur les EPT

colorants	matériaux	ΔG (K.J/mole) à 288 °K	ΔG (K.J/mole) à 293°K	ΔG (K.J/mole) à 298°K	ΔG (K.J/mole) à 303°K
MV	EPT	-1.738	-1.889	-2.040	-2.191

Cependant, l'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption du colorant MV sur l'adsorbant EPT se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$).

III.7.Conclusion

Dans cette partie, nous avons utilisé les EPT dans l'élimination du colorant méthyle violet. La caractérisation du biomatériau utilisé est nécessaire pour comprendre le phénomène d'adsorption. Les résultats montrent que le biomatériau abondant a des capacités d'adsorption des colorants, ceci est confirmé par l'étude paramétrique et thermodynamique de l'adsorption.

Références bibliographiques

- [1] **S. Boumchita et al.**, « Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre [Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel », J. Mater. Environ. Sci. 7 (1) (2016) 73-84.
- [2] **El Haddad M., Slimani R., Mamouni R., El Antri S., Lazar S.**, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 14(1) (2013) 51-59.
- [3] **Abou-Mesalam, M.M.**, Sorption kinetics of copper, zinc, cadmium and nickel ions on synthesized silico-antimonate ion exchange. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 225, 85–94,(2003).
- [4] **Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.**, Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society 60, 309-319,(1938).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce manuscrit s'inscrit dans l'axe de recherche « dépollution et rétention des polluants ». Le présent travail ayant pour objectif l'étude de la performance d'un matériau naturel les épluchures de pomme de terre dans l'adsorption d'un colorant Méthyle Violet (MV) en milieu aqueux.

D'après une étude bibliographique, et au cours de notre travail, de l'ensemble des résultats obtenus, on retiendra que:

- Le temps au quel le matériau EPT fixe le maximum du colorant méthyle violet est de 60min
- La modélisation de la cinétique du colorant étudié a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre.

Dans cette étude, différents paramètres ont été étudiés, soient la concentration, le pH, la température et la masse. Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Le taux d'élimination du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale, ceci est du probablement à la saturation de la surface adsorbant.
- Une masse de 0,1 g des EPT est capable de fixer un maximum de colorant MV.
- Le pH joue un rôle important dans l'adsorption des colorants, les meilleurs rendements d'adsorption du colorant méthyle violet par les EPT ont été obtenus en milieu acide (pH = 4).
- En présence des EPT, l'adsorption, le taux d'élimination du colorant MV augmente avec l'augmentation de la température.
- Le rapport solide sur solution du couple (MV –EPT) montre que le rapport solide sur solution optimum est de 2g/l, pour un volume optimum du colorant MV de 50ml contenant une masse de 0,1g des EPT.
- Le point de charge nulle « PCN est de 6, pour les EPT, ce qui signifie que la surface d'adsorbant est chargée positivement aux pH inférieurs à cette valeur, et négativement aux pH supérieurs de cette valeur enregistrée.
- le modèle de Langmuir est adéquat pour une bonne description de l'isotherme d'adsorption du colorant MV par les EPT.
- L'étude thermodynamique sur l'élimination du colorants MV sur le matériau EPT a montré que le processus d'adsorption est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$),

accompagnée par des entropies positives, le processus d'adsorption du colorant MV sur l'adsorbant EPT se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$).

Les résultats obtenus après notre étude expérimentale confirment que le matériau testé est efficace pour l'adsorption des colorants.

Dans cette étude, nous avons tenté de tester un autre matériau naturel, mais à cause du temps limité, cette partie restera pour les prochaines études.

Comme perspectives :

- Nous incitons à mettre en pratique ces résultats pour traiter des effluents réels par le même matériau utilisé,
- Tester le matériau EPT dans l'adsorption d'autres polluants organiques et inorganiques.
- Modifier le matériau EPT afin d'améliorer la capacité de rétention.
- Tester le matériau EPT dans l'élimination des polluants par d'autre méthode du traitement.

Résumé

Le but de notre travail est l'élimination de colorant méthyle violet (MV) par un matériau naturel (les épluchures de pomme de terre (EPT)). La cinétique d'adsorption montre que le temps au quel le matériau EPT fixe le maximum du colorant MV est de 60min. Différents paramètres expérimentaux tels que le pH initial, la masse des adsorbants, la température, la concentration d'adsorbats et le rapport solide sur solution ont été étudiés, les études sur l'adsorption du colorant par les EPT ont montré qu'elle est influencée principalement par ces paramètres, les résultats obtenus montrent qu'une masse de 0,1 g des EPT est capable de fixer un maximum de colorant MV, le taux d'élimination du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale, les résultats ont montré que le processus d'adsorption est contrôlé par modèle cinétique du pseudo second ordre. Le modèle de Langmuir est adéquat pour modéliser l'isotherme d'adsorption du colorant MV par les EPT ($R^2=0,991$). Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG° ont été également évalués pour prédire la nature d'adsorption. Les résultats indiquent que le processus d'adsorption de colorant MV sur le matériau EPT est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) accompagnée par des entropies positives. Le processus d'adsorption du colorant MV sur adsorbants EPT se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). Les résultats des tests nous ont permis de confirmer l'efficacité du matériau EPT pour l'adsorption.

Mots clés : Colorants, dépollution, Adsorption, isothermes, cinétique, biosorbant.

Abrats:

The aim of our work is the elimination of methyl violet dye (MV) by a natural material (potato peelings (EPT)). The kinetics of adsorption shows that the time at which the EPT material and fixes the maximum of the dye MV is 60min. Different experimental parameters such as the initial pH, the mass of adsorbents, the temperature, the concentration of adsorbates and the solid to solution ratio have been studied, studies on the adsorption of dyes by EPTs have shown that it is influenced mainly by these parameters, the results obtained show that a mass of 0.1 g of the EPTs is capable of fixing a maximum of MV dye, the dye elimination rate decreases with the increase in the initial concentration, the results showed that the adsorption process is controlled by a pseudo second order kinetic model. The Langmuir model is adequate to model the adsorption isotherm of the MV dye by the PTEs ($R^2=0.991$). Thermodynamic parameters such as enthalpy ΔH° , entropy ΔS° and free enthalpy ΔG° were also evaluated to predict the nature of adsorption. The results indicate that the process of adsorption of MV dye on EPT material is endothermic ($\Delta H^\circ > 0$) accompanied by positive entropies. The process of adsorption of MV dye on EPT adsorbents is done with spontaneous and favorable reactions ($\Delta G^\circ < 0$). The test results allowed us to confirm the effectiveness of the EPT material for adsorption..

Keywords: Dyes, depollution, Adsorption, isotherms, kinetics, biosorbent.

المخلص

الهدف من عملنا هو التخلص من صبغة الميثيل البنفسجي (MV) بواسطة مادة طبيعية (قشور البطاطس (EPT)). تظهر حركية الامتزاز أن الوقت الذي يتم فيه تثبيت مادة EPT والحد الأقصى للصبغة MV هو 60 دقيقة مختلفة تمت دراسة المعلمات التجريبية مثل الأس الهيدروجيني الأولي، وكتلة الممتزات، ودرجة الحرارة، وتركيز الممتزات ونسبة المواد الصلبة إلى المحلول، وقد أظهرت الدراسات حول امتزاز الأصباغ بواسطة EPTs أنه يتأثر بشكل أساسي بهذه المعلمات، أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن كتلة 0.1 جم من EPTs قادرة على تثبيت حد أقصى من صبغة MV، وينخفض معدل إزالة الصبغة مع زيادة التركيز الأولي، وأظهرت النتائج أن عملية الامتزاز يتم التحكم فيها بواسطة حركية زائفة من الدرجة الثانية نموذج Langmuir مناسب لنموذج متساوي الامتزاز لصبغة MV بواسطة EPTs ($R^2=0.991$). كما تم تقييم الدقة الديناميكية الحرارية مثل المحتوى الحراري ΔH° والنتروبيا ΔS° والمحتوى الحراري الحر ΔG° للتنبؤ بطبيعة الامتزاز. تشير النتائج إلى أن عملية امتصاص صبغة MV على مادة EPT ماصة للحرارة ($\Delta H^\circ > 0$) مصحوبة بانتروبيا إيجابية. تتم عملية امتزاز صبغة MV على مواد ماصة EPT بتفاعلات عفوية ومواتية ($\Delta G^\circ < 0$). سمحت لنا نتائج الاختبار بتأكيد فعالية مادة EPT للامتصاص.

الكلمات المفتاحية : الأصباغ، إزالة التلوث، الامتزاز، متساوي الحرارة، الخواص الحركية، مادة الامتصاص الحيوي.