

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE: SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE: CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE: CHIMIE PHYSIQUE

THEME

*Élimination d'un colorant textile par le procédé
d'adsorption : Etude cinétique.*

Présenté par : **BAGHBAGHA djaber**

Déposé le 30 /11/ 2020, devant le Jury composé de :

<i>M^{me} BEKDA</i>	<i>Hamida</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>PRESIDENTE</i>
<i>M^{me} HOCINE</i>	<i>Ouahiba</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>EXAMINATRICE</i>
<i>M^{elle} ANNANE</i>	<i>Kahina</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>ENCADREUR</i>

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Ma mère et mon père qui m'ont indiqué la bonne voie en me rappelant que le secret de la réussite est la présence et que la volonté fait les grands hommes et femmes. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mes profonds sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, tous les sacrifices consentis et leurs précieux conseils et pour toute leur assistance et leur présence dans ma vie.

Ma grande mère et grand père que le bon DIEU vous gardes encore longtemps devant nous.

Mes chers frères : Abdelmadjid, Yacine et Anes à qui je souhaite beaucoup de réussite et de bonheur, Sans oublier mon adorable neveu Rafik.

Ma chère sœur et son mari pour leur appui et leurs encouragements.

Mes oncles et tantes ; mes cousines et cousins ; A mes chères amis(e) chacun à son nom en particulier : Aziz, Oussama, Abdo, Mouhamed, Amina, Chico, Brahim, Amine, Anis, Farid, Madjid, rabeli, houcine, Kahina.....

Toute ma famille et à toute personne que j'estime, que Dieu le tout puissant vous préserve tous et vous procure sagesse et bonheur.

B. Djaber

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail,

Je veux exprimer par ces quelques lignes de remerciements ma gratitude envers tous ceux en qui par leur présence, leur soutien, leur disponibilité et leurs conseils j'ai eu le courage de terminer ce projet.

D'abord je remercie le bon DIEU qui nous a donné santé, courage, volonté et beaucoup de force pour que nous puissions mener à bien ce modeste travail.

*Je voudrais exprimer toute ma profonde gratitude à ma promotrice **M^{me} kahina Annane (MCB)** d'avoir accepté de m'encadrer et pour son accompagnement au cours de ce travail non seulement pour sa direction scientifique et sa patience, mais aussi, pour ses conseils sincères, sa confiance, sa grande disponibilité, l'encouragement inestimable, son suivi et ses orientations,*

Je tiens à remercier les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

*Je remercie très chaleureusement **M^{me} BEKDA Hamida (MCA)** de l'UMMTO pour l'honneur qu'elle m'a fait de présider ce jury et à **M^{me} HOCINE Ouahiba (MCB)** de l'UMMTO pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de juger ce travail.*

En fin, J'adresse aussi mes remerciements à mes collègues et tout le personnel du laboratoire pédagogique (bastos) et à tous les responsables du département de chimie, ainsi à tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 1

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES COLORANTS

I.1. Introduction.....3
I.2.Définition..... 3
I.3.Classification des colorants4
I.3.1. Classification chimique..... 4
I.3.2.Classification tinctoriale 5
I.4. Application des colorants.....7
I.5. Toxicité des colorants..... 7
I.5.1. Toxicité sur la santé humaine..... 7
I.5.2. Impact environnemental 7
I.6. Procédés de traitement8
Références bibliographiques9

CHAPITRE II : PHENOMENE D’ADSORPTION

II.1.Introduction11
II.2.Définition..... 11
II.3.Type d’adsorption..... 11
II.4. facteur influençant le processus d’adsorption 12
II.5.Modèle cinétique.....14
II.5.1.Modèle cinétique du pseudo-premier ordre14
II.5.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre 14
II.5.3.Modèle de diffusion intra-particulaire..... 14
II.6.Mécanisme d’adsorption15
Références bibliographiques17

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1.Introduction18
III.2. Produits chimiques..... 18
III.2.1 .Composés inorganiques.....18

III.2.2. Le colorant.....	18
III.2.2.a. Préparation des solutions de colorant.....	19
III.2.2.b. Détermination de longueur d'onde maximal (λ_{\max}).....	19
III.3. L'adsorbant.....	20
III.3.1. Introduction.....	20
III.3.2. Préparation de l'adsorbant.....	21
III.3.3. Rappels bibliographiques sur l'élimination des polluants par les coquillages.....	22
III.4. Dispositif expérimental.....	23
III.5. Expérience d'adsorption.....	23
III.6. Facteurs influençant le processus d'adsorption.....	24
III.6.1. Effet de la masse d'adsorbant.....	24
III.6.2. Effet du PH.....	24
III.6.3. Effet du temps de contact.....	24
III.6.4. Effet du temps de contact.....	24
III.7. Techniques d'analyses et caractérisation.....	25
III.7.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	25
III.7.2. Spectroscopie Infrarouge.....	26
Références bibliographiques	27

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction.....	28
IV.2. Caractérisation de l'adsorbant.....	28
IV.2.1. Détermination du pH point zéro charge.....	28
IV.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	29
IV.3. Optimisation des paramètres d'adsorption.....	30
IV.3.1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	30
IV.3.2. Effet du pH	31
IV.3.3. Effet de la granulométrie.....	32
IV.3.4. Effet du temps de contact et étude cinétique.....	32
IV.3.4.a. Effet du temps de contact.....	32
IV.3.4.b. Etude cinétique.....	33
Références bibliographiques	38
CONCLUSION GENERALE	39

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Au fil des années, la qualité de l'eau se détériore principalement en raison des activités anthropiques, de la croissance démographique, de l'urbanisation non planifiée, de l'industrialisation rapide et de l'utilisation non qualifiée des ressources naturelles en eau. Celle-ci peut être chargée de polluants organiques, organométalliques, inorganiques et autres micropolluants toxiques.

Actuellement, de nombreuses industries textiles génèrent une quantité considérable d'eaux usées polluées en raison de la consommation de grandes quantités d'eau et de l'emploi de produits chimiques lors de la fabrication et de la teinture de leurs produits, ce qui entraîne toutefois de graves problèmes environnementaux et avoir des effets néfastes sur la santé humaine. Parmi ces polluants, les colorants, sont considérés comme très dangereux et toxiques pour la faune ainsi que la flore et la vie environnementale.

Diverses technologies de traitement sont disponibles, avec des taux de réussite variables, pour contrôler et minimiser la pollution de l'eau. Toutefois, la plupart de ces méthodes présente des inconvénients, à savoir des coûts d'exploitation et de maintenance élevés, la production de boues toxiques et la complexité des procédures de traitement. En effet, le procédé d'adsorption est considéré comme une meilleure alternative pour le traitement des eaux usées en raison de sa facilité d'utilisation, sa simplicité, son efficacité et de la disponibilité d'une grande variété d'adsorbants à faible coût.

Une grande variété d'adsorbants peu coûteux ont été examinés pour leur capacité à éliminer divers types de polluants de l'eau et des eaux usées. En général, le but est de remplacer le charbon actif qui est couramment utilisé, cependant, son utilisation généralisée dans le traitement des eaux usées est parfois limitée en raison de son coût élevé, ainsi que d'autres problèmes tels que la capacité de sa régénération.

Parmi ces matériaux notre choix s'est focalisé sur la poudre de coquillages (CaCO_3) qui a fait l'objet de diverses études et qui est caractérisée par sa capacité d'adsorption élevée.

Dans ce travail, nous avons utilisé cet adsorbant pour éliminer le colorant bleu turquoise des solutions aqueuses.

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres:

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les généralités sur les colorants textiles, leur classification et leur impact environnemental.

Le chapitre II est consacré aux notions de base concernant le phénomène d'adsorption ainsi que les modèles utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption.

Le troisième chapitre présente la description du mode de préparation de l'adsorbant, l'adsorbat ainsi que les différentes méthodes expérimentales et les techniques de caractérisation.

Le chapitre IV rassemble les résultats expérimentaux réalisés ainsi que leurs discussions.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats de cette étude.

PARTIE THEORIQUE

Dans le chapitre I nous présenterons les généralités sur les colorants et leur impact sur l'environnement.

Dans le deuxième chapitre, un intérêt particulier sera porté sur le phénomène d'adsorption qui est considéré comme une méthode économique, simple à mettre en œuvre et très facile à appliquer à faible coût.

***CHAPITRE I: GENERALITES SUR
LES COLORANTS***

I. GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1. Introduction :

Les colorants organiques sont des composés rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne et sont largement utilisés dans de nombreuses industries telles que le domaine automobile, chimique, cosmétique, pharmaceutique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile [1-2].

La production mondiale est estimée à 700000 tonnes par an, dont environ 140000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'utilisation, tandis que le secteur textile représente 70 % de l'utilisation des colorants [3]. Les colorants sont non biodégradables et potentiellement cancérigènes et toxiques, même à de faibles concentrations [4]; par conséquent, leur rejet dans l'environnement pose de graves problèmes pour la majorité des organismes vivants.

I.2. Définition :

Les colorants sont des substances responsables de couleur et qui sont capables de colorer durablement le support sur lequel sont appliqués. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [5]. La coloration est principalement due à la présence des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes [6].

Chromophores: Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.

Auxochromes: Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{\max} et l'intensité du maximum d'absorption.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés dans le tableau I.1

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitro(-NO ₂ ou =NO-OH)	Hydroxyl (-OH)
Thio (>C=S)	Methoxy (-OCH ₃)
Ethényl (-C=C-)	Groupements donneurs d'électrons

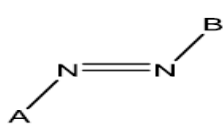
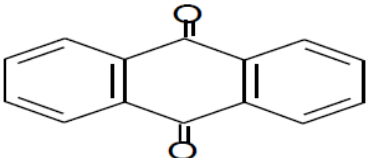
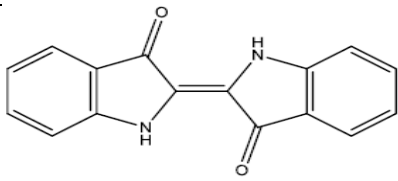
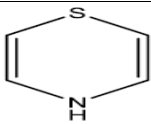
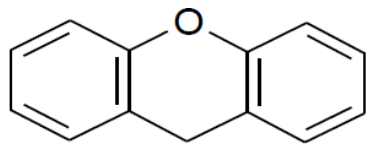
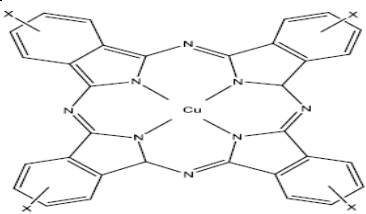
Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.

I.3. Classification des colorants:

Les colorants peuvent être classés par leur structure chimique et par leurs modes d'application.

I.3.1. Classification chimique:

Le classement des colorants selon la structure chimique s'appuie sur la nature du chromophore, nous allons citer dans cette partie les groupes de colorants les plus répandus.

Colorants	Utilisations	Structures
Azoïques : Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) unissant deux noyaux benzéniques (A et B).	Teinture des fibres cellulosiques.	
Anthraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH ₂ , NR ₂ .	Teinture de textile	
Indigoïdes : Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel.	Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.	
Thiazines : Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.	-Textile, peinture - médecine - pharmacie	
Xanthènes : Le composé le plus connu est la fluorescéine. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.	- Colorant alimentaire - textile et impression - Cosmétiques,	
Phtalocyanines : Le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).	- Colorants - pigments	

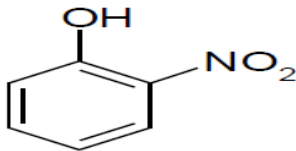
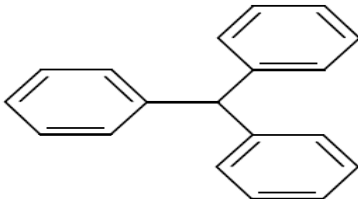
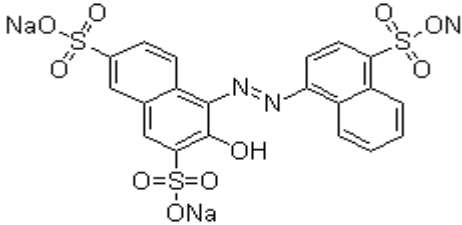
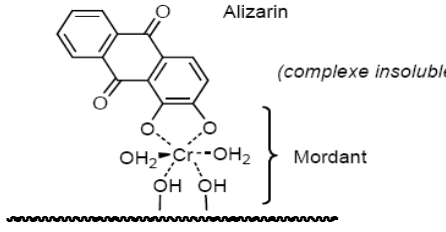
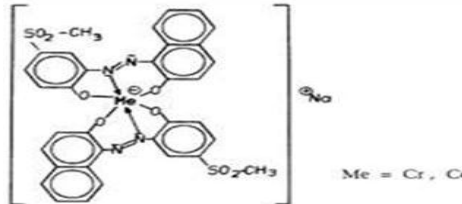
<p>Nitrés et nitrosés : Leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>	<p>Coloration de papier.</p>	
<p>Triphénylméthanés : Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés a un carbone central.</p>	<p>-Indicateur de pH. -industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la soie et le coton.</p>	

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [7].

I.3.2. Classification tinctoriale

C'est une classification par domaine d'application qui s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes (acide, basique, réactif, direct, mordant, dispersé, cuve, pigment, métallifères, etc.).

Colorant	application	Systèmes	exemple
Acides	-Teindre les fibres animales (laine et soie) -Fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide)	Ce sont des colorants anioniques, solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates.	
Mordant	- Laine - Soie	Contient un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt pour donner différents complexes colorés.	
Métallifères	- Fibres polyamides	Azoïques contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni,Cu).	

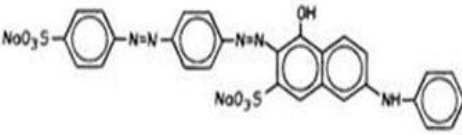
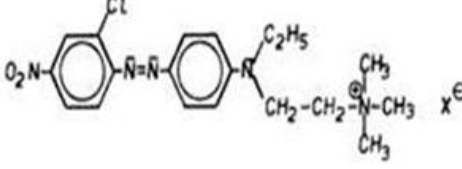
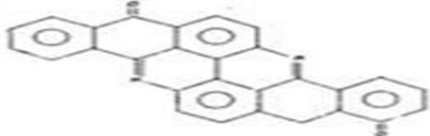
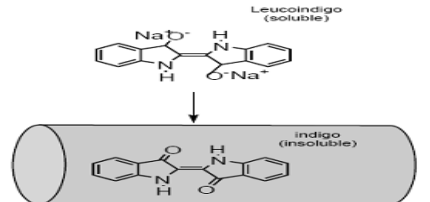
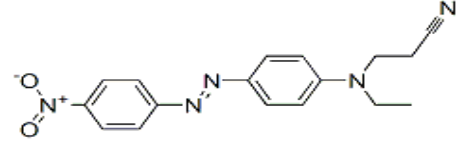
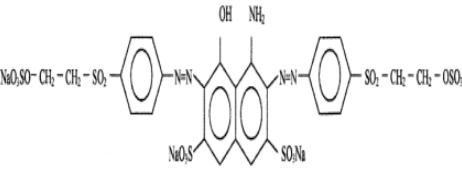
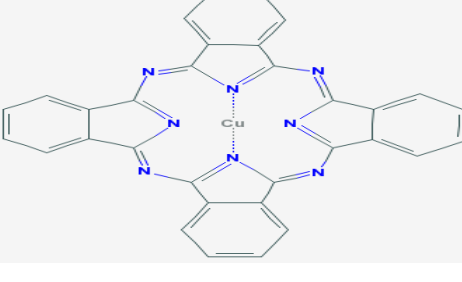
<p>Directs</p>	<p>- Viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton</p>	<p>Ce sont des colorants anioniques (R-SO₃Na); ils sont solubles dans l'eau.</p>	
<p>Basiques (cationiques)</p>	<p>Fibres : acryliques, polyamide</p>	<p>Ce sont des sels d'amines organiques, qui présentent une bonne solubilité dans l'eau.</p>	
<p>Cuve et leurs Leuco-esters</p>	<p>Teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques</p>	<p>Indigoïdes et anthraquinoniques</p>	<p>Colorant de cuve</p>  <p>Colorant leuco-esters</p> 
<p>Dispersés</p>	<p>Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique</p>	<p>Les colorants dispersés sont non-ioniques, insolubles dans l'eau</p>	
<p>Réactifs</p>	<p>Teinture du coton et de la laine et des polyamides</p>	<p>Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile.</p>	
<p>Pigments</p>	<p>Utilisés dans les procédés d'impression</p>	<p>Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd, Cr.</p>	

Tableau I.3: Classification tinctoriale des colorants synthétiques [8].

I.4. Application des colorants [9]:

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

- L'industrie textile: teinture du cuir et des fourrures.
- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- L'industrie du bâtiment: peintures, pigments et matériaux de construction.
- L'industrie pharmaceutique (colorants).
- L'industrie des cosmétiques, colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.
- L'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier, colorants pour l'impression des papiers peints).

I.5. Toxicité des colorants :**I.5.1. Toxicité sur la santé humaine :**

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

Plusieurs travaux de recherche ont été développés pour montrer la toxicité des différents types de colorants sur la santé humaine. Ils ont montré que les colorants aminés provoquent des irritations de la peau, des dermatites et d'eczéma [10]. Ils ont remarqué que les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie qui ont été observés chez des ouvriers d'usine de fabrication des colorants [11-12].

Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [13].

En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques et dermatologiques.

I.5.2. Impact environnemental :

Les effluents des industries textiles, chargés en colorants concernent essentiellement les rejets dans l'eau ainsi que les émissions dans l'air, peuvent persister longtemps dans le milieu, vu leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs

structures complexes ce qui engendrent des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore et la faune.

Les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans l'environnement. Ces ions minéraux peuvent devenir toxiques et perturber la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques provoque une accélération de leur croissance anarchique et entraîne un appauvrissement en oxygène en empêchant la photosynthèse dans les couches les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [14-15].

L'accumulation de matière organique dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, la prolifération bactérienne, des odeurs désagréables et des colorations anormales. La présence de ces espèces dans l'eau, même à de faibles quantités, est très visible et indésirable [16].

I.6. Procédés de traitement

La protection de l'environnement et l'amélioration de la qualité de l'eau par l'élimination des colorants dans les effluents ont pris une importante croissance ces dernières années. Dans ce contexte, plusieurs procédés physico-chimiques ont été utilisés pour la décontamination de l'eau, notamment l'adsorption, la coagulation/floculation, le processus d'oxydation, l'ozonation, la filtration sur membrane et le traitement biologique [17-20]. Ces méthodes ont largement été étudiées et ont révélées une grande efficacité, mais dans la plupart des cas, elles sont très coûteuses.

Parmi ces méthodes, l'adsorption avait été souvent préférée car en plus de, l'utilisation d'adsorbants à prix réduit pour la décontamination de l'eau, elle est intéressante pour le traitement des effluents de colorants en raison de son faible coût, de sa simplicité de fonctionnement, de sa grande disponibilité et elle est viable économiquement car on peut exploiter des supports naturels ou synthétiques[21-24].

- [1] Ai, L.H., Zhou, Y., Jiang, J, Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance. *Desalination*. 266 (2011)72–77.
- [2] Moussavi, G., Mahmoudi, M, Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles, *J Hazard. Mater*, 168 (2009) 806–812.
- [3] Zollinger, H., *Colour chemistry : synthesis properties, and applications of organic dyes and pigments*, VCH publishers.Inc, New York, (2003)367.
- [4] Wan D, Li W, Wang G, Chen K, Lu L, Hu Q, Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material, *Appl Surf Sci*, 349 (2015) 988–996 .
- [5] Macounova K, Krysova H, Ludvik J, Jirkovsky J, Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solution of Q-TiO₂ particles, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 156 (2003) 273-282.
- [6] Witt O.N., *ber.deutsch.chem*, 9(1876) 552.
- [7] Hunger, K., *Industrial dyes chemistry, property, Application*, WILEY-VCH-Verlag GmbH & C0KGaA, Weinheim, (2003)168
- [8] Nozet, H., *Textiles chimiques - Fibres modernes*, Edition Eyrollès, Paris 1976.
- [9] Crepy M.N "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle hôpital Cochin (2004).
- [10] Degremont E.G, *Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique: Application au traitement des eaux : Etude préliminaire*. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France (1996).
- [11] Pillière F., Galey J.F, and Maison A, *Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologies allergiques liées à leur utilisation*, document pour le médecin du travail, (2001)85.
- [12] Rosenkranz, H.S, Klopman,G., Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis* 5 (1990) (2) 137-146.
- [13] Chiou HY, Hsueh YM, Liaw KF, Horng SF, Chiang MH, Pu YS, Lin J SN, Huang CH, Chen Cl- Incidence of internal cancers and ingested inorganic arsenic: a seven-year follow-up study in Taiwan, *Cancer Res*, 55 (1995) 1296-1300.
- [14] Siedlecka E M, Wieckowska A, Stepnowski P, Influence of inorganic ions on MTBE degradation by fenton's reagent, *Hazardous. J Materials* (2007).
- [15] Cardoso N.F, Lima E.C, Pinto I.S, Amavisca C.V, Royer B, Pinto R.B, Alencar W.S, Pereira S.F.P, *Environ J Manage* 92 (2011) 1237-1247.

- [16] Capon M, Courilleu V, Valette C, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, **1999**.
- [17] Fatimah I, Wang S, Wulandari D., ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 553–560.
- [18] Cottet L, Almeida C.A.P, Naidek N, Viante M.F, Lopes M.C, Debacher N.A, Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. *Appl. Clay Sci.* 95(2014) 25–31.
- [19] Peng Y.G, Chen D.J, Ji J.L, Kong, Y, Wan H.X, Yao C, Chitosan-modified palygorskite: preparation, characterization and reactive dye removal, *Appl. Clay Sci.* 74(2013) 81–86.
- [20] Latif A., Noor, S., Sharif, Q.M., Najeebullah, M., Different techniques recently used for the treatment of textile dyeing effluents: a review, *J. Chem. Soc. Pak* , 32 (2010) 115-124.
- [21] Tiwari, J.N., Mahesh, K., Le, N.H., Kemp, K.C., Timilsina, R., Tiwari, R.N., Kim, K.S., Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions. *Carbon*, 56(2013)173–182.
- [22] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Hazard, J., Mater.* 177 (2010) 70–80.
- [23] Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption, a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014)172–184.
- [24] Duman, O., Tunc, S., Polat, T.G., Adsorptive removal of triarylmethane dye (Basic Red 9) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbent. *Microporous Mesoporous, Mater.* 210(2015)176–184.

***CHAPITRE II: PHENOMENE
D'ADSORPTION***

II. PHENOMENE D'ADSORPTION

II.1. Introduction :

La technique d'adsorption est l'un des procédés qui est largement utilisé pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans différents domaines d'industries. C'est une méthode très efficace, facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas de grands investissements pour l'élimination de composés toxiques dans notre environnement [1-3].

II.2. Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface dont la propriété de fixer sur la surface d'un solide appelé adsorbant les molécules d'un gaz ou un liquide appelé adsorbat par des interactions physiques ou chimiques.

II.3. Type d'adsorption:

Selon la nature des liaisons formées ainsi que l'énergie libérée lors de la fixation d'une molécule à la surface d'un solide, on distingue deux types d'adsorption: adsorption physique et adsorption chimique.

✓ Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est un processus qui se produit à basse température avec des chaleurs d'adsorption inférieure à 20 KJ.mol^{-1} , mettant en jeu des forces électrostatiques de type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [4].

Lors de la physisorption, la fixation des molécules de l'adsorbat peut s'effectuer sur plusieurs couches (multicouches), la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Ce type d'adsorption s'agit d'un processus réversible et rapide, qui se produit sans modification chimique des molécules adsorbées.

✓ Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées, c'est un phénomène qui met en jeu des liaisons chimiques covalentes ou ioniques. Ce type d'adsorption est généralement limité à une seule couche d'adsorbat (mono couche) lié chimiquement à la surface de l'adsorbant.

Ce processus a lieu à haute température et les énergies mises en jeu sont importantes (supérieure 40 KJ.mol^{-1}) [5].

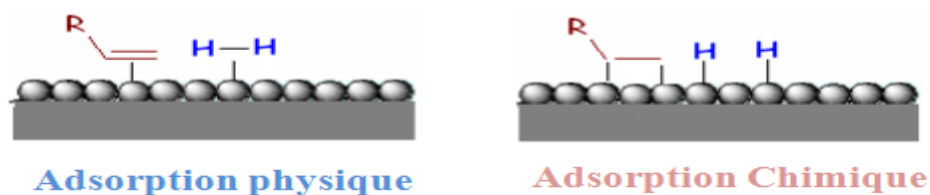


Figure II.1: Schématisation des deux types d'adsorption (physique et chimique)

Une étude comparative entre les deux types d'adsorption est résumée dans le tableau suivant [6]:

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Types de liaison	Van Der Waals	Ionique ou covalente
Température du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, dépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 20 Kcal.mol ⁻¹	Supérieure à 40 Kcal.mol ⁻¹
Energie de liaison	Faible	Forte
Type de couche	Formation en multicouches	Formation en monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

Tableau II.1 : Comparaison des deux types d'adsorption.

II.4. Facteur influençant le processus d'adsorption

La capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant, de l'adsorbât et celles du milieu [7-8]. Il s'agit des paramètres suivants:

➤ **Porosité :**

La taille des pores est un facteur important dans la cinétique du processus d'adsorption. L'adsorption d'une substance augmente avec la diminution de la taille des particules et l'augmentation des pores de l'adsorbant.

➤ **Surface spécifique**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Elle désigne la surface accessible par rapport à l'unité de poids de l'adsorbant. Il est clair que l'objectif est de fournir des adsorbants avec une grande surface spécifique.

➤ **La polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.

➤ **pH initial:**

Le pH est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats sur les adsorbants. Dans la plupart des cas, le pH acide favorise l'adsorption des anions tandis que le pH basique favorise celle des cations.

➤ **La température :**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. L'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption tandis que son abaissement favorise la physisorption.

➤ **Nature de l'adsorbat :**

La capacité d'adsorption d'une substance est fonction de l'énergie de liaison de la molécule à adsorber, de sa structure et sa taille, de sa solubilité et de sa concentration. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par les solides est difficile ainsi que les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

➤ **Nature de l'adsorbant :**

Si la taille des pores de l'adsorbant est inférieure au diamètre des molécules de l'adsorbat, l'adsorption de ce composé sera limitée, même si la surface de l'adsorbant a une forte affinité pour ce composé.

II.5. Modèles cinétiques :

La cinétique donne des informations sur les mécanismes d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide vers la phase solide. Afin d'étudier les processus d'adsorption du colorant sur l'adsorbant, trois modèles cinétiques ont été appliqués à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

II.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre:

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre, également connu sous le nom d'équation de Lagergren [9], est décrit par la formule linéaire suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (1)$$

Où q_e et q_t représentent les capacités d'adsorption en mg.g^{-1} à l'équilibre et au temps t , respectivement, K_1 est la constante de vitesse d'adsorption pour le modèle pseudo premier ordre (min^{-1}).

II.5.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre :

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre [10-11] est représenté par la formule linéaire suivante :

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

Avec: q_e et q_t représentent la capacité d'adsorption (en mg.g^{-1}) à l'équilibre et au temps t respectivement;

K_2 : est la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t/q en fonction du temps t .

II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Les modèles cinétiques pseudo premier et second ordre ne permettant pas de déterminer le mécanisme de diffusion, les résultats cinétiques ont été examinés par le modèle de diffusion intra-particulaire ou de transfert de masse à travers le film externe proposé par Weber et Morris [12]. Il peut être exprimé sous la forme suivante :

$$q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3)$$

où : K_i ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{0.5}$) est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire, q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est la quantité du colorant adsorbée au moment t et C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est l'interception qui représente une constante liée à l'épaisseur de la couche limite. La constante de vitesse d'adsorption élevée peut être attribuée à l'épaisseur accrue de la couche limite.

Le tracé de la capacité d'adsorption (q_t) en fonction de la racine carrée du temps ($t^{\frac{1}{2}}$) permet de déterminer les paramètres du processus d'adsorption. Si la droite passe par l'origine, on dit que cette étape est limitante. Dans le cas où la droite ne passe pas par l'origine, cela indique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption. Il y a d'autres mécanismes qui sont impliqués.

Si la courbe de ce modèle présente une multi linéarité cela indique l'existence de plusieurs types d'adsorption qui sont :

- La première étape de la courbe est légèrement concave est attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide.
- La deuxième étape de la courbe est linéaire et correspond à une adsorption contrôlée par le phénomène de diffusion intra-particules.
- La troisième étape de la courbe forme un plateau qui correspond à l'équilibre.

II.6. Mécanisme d'adsorption :

Le processus d'adsorption se produit en quatre étapes [12] :

Étape 1: Transfert externe du soluté (colorant) de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

Étape 2: Diffusion de l'adsorbat à l'intérieur des pores du solide.

Étape 3 et 4: Transferts internes correspond à la diffusion de l'adsorbat dans les micropores, les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie.

La figure II.2 représente ces différentes étapes, lors d'adsorption du soluté sur un matériau solide microporeux.

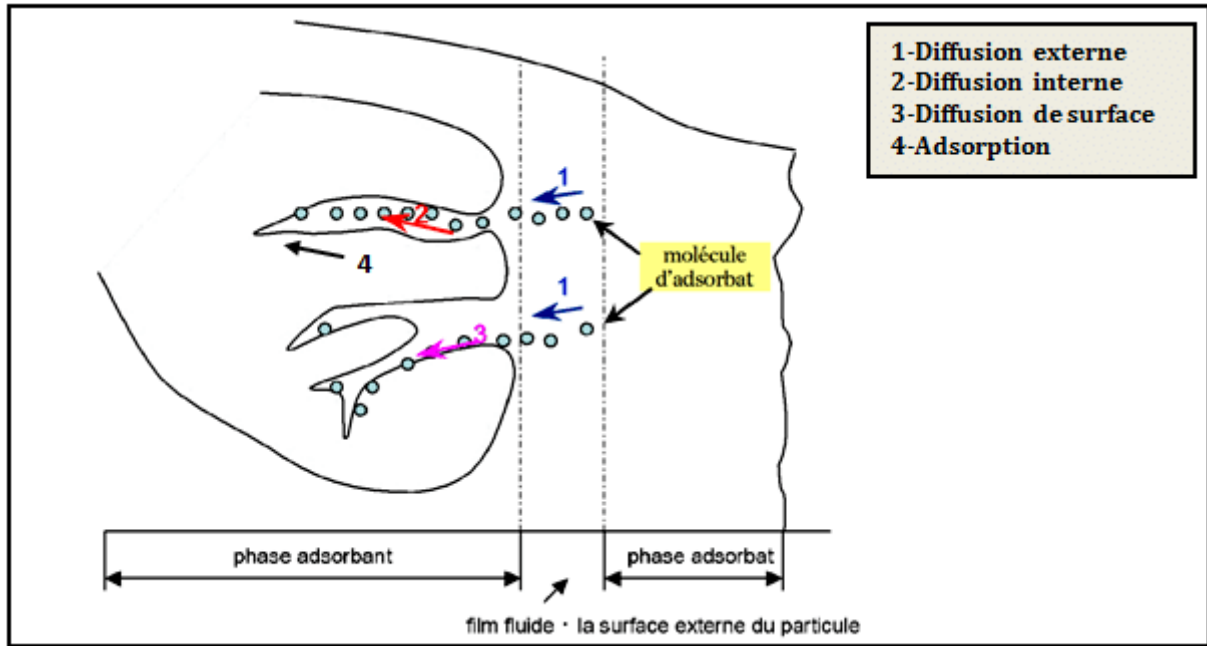


Figure II.2: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbate au sein d'un adsorbant.

- [1] Garg, V.K., Kumar, R., Gupta, R., Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*. *Dyes Pigments*, 62(2004)1–10.
- [2] Singh, V., Sharma, A.K., Tripathi, D.N., Sanghi, R., Poly(methylmethacrylate) grafted chitosan: an efficient adsorbent for anionic azo dyes. *Hazard, J Mater*, 161(2009)955–966.
- [3] Forgacs, E., Cserhádi, T., Oros, G., Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int*, 30(2004)953–971.
- [4] Bouchemal, N., adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de datte, *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, 2011.
- [5] Moumenine, S., Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire d'ingénieur Université Abou Bekr Belkaid, TLEMCEM, 2011.
- [6] Bisson, R., Interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium : réalisation du système expérimental, caractérisation et premiers résultats et premiers résultats, thèse de doctorat école polytechnique, Palaiseau ile de France, 2004.
- [7] Perrat C. Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA (2001).
- [8] Mekaoui M, Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état (2001).
- [9] Lagergren, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven.Vetenskapsak, Handlingar* 24 (4) (1898) 1–39.
- [10] Ho, Y.S., McKay, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70, (1998)115–124.
- [11] Ho, Y.S., McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34(1999) 451–465.
- [12] Weber, W.J., Morris, J.C., Kinetics of adsorption of carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div.* 89 (1) (1963)31–60.

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES

III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous exposons les produits chimiques, les propriétés physico-chimiques du colorant bleu turquoise et le protocole expérimental concernant la préparation de l'adsorbant suivie d'une description du dispositif expérimental utilisé. Nous décrivons ensuite les techniques d'analyse et les méthodes de caractérisation mises en œuvre.

III.2. PRODUITS CHIMIQUES

Les produits et les réactifs commerciaux ont été utilisés sans purification.

III.2.1. Composés inorganiques

Les produits chimiques utilisés au cours de notre étude expérimentale sont récapitulées dans le tableau III.1.

Réactif	Formule brute	Fournisseur
Chlorure de sodium	NaCl	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma-Aldrich
Acide nitrique	HNO ₃	Cheminova
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich

Tableau III.1: Récapitulatif des réactifs utilisés

III.2.2. Le colorant

Le bleu turquoise est un colorant acide appartenant à la famille des colorants anionique. C'est un solide vert bleu, soluble dans l'eau, il est utilisé dans le domaine du textile et il provient de l'industrie COTITEX de Draa Ben Khedda (wilaya de Tizi-Ouzou). Les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant sont résumées dans le tableau III.2.

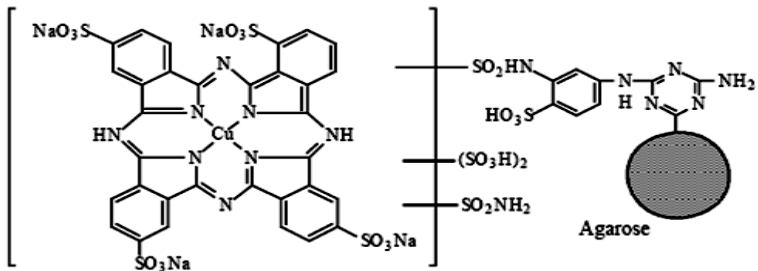
<p align="center">Structure du bleu turquoise (BT)</p>	
<p>Nom commercial</p>	<p>Bleu turquoise</p>
<p>Nom chimique</p>	<p>Reactive blue 72</p>
<p>Formule chimique</p>	<p>C₁₆H₁₈ClN₃S</p>
<p>Poids moléculaire (g/mole)</p>	<p>320 g.mol⁻¹.</p>
<p>Solubilité</p>	<p>Soluble dans l'eau</p>
<p>Classe tinctoriale</p>	<p>Réactif</p>

Tableau III.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu turquoise.

III.2.2.a. Préparation des solutions de colorant

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption, on a préparé la solution mère en colorant à une concentration $C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ par dissolution de 1 g de colorant dans un litre d'eau distillée. Après une bonne agitation on obtient une solution homogène. Les solutions filles à différentes concentration sont ensuite préparées par dilution d'un certain volume de la solution mère.

III.2.2.b. Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max})

La longueur d'onde maximale d'adsorption (λ_{max}) du bleu de turquoise (BT) correspond à $\lambda = 632 \text{ nm}$ à une concentration de 50 mg.L^{-1} en colorant comme le montre la figure III.1. La courbe d'étalonnage établie à partir de solutions diluées de ce colorant sur la base de la longueur d'onde indiquée, montre une bonne linéarité. La loi de Beer-Lambert est respectée (figure III.2).

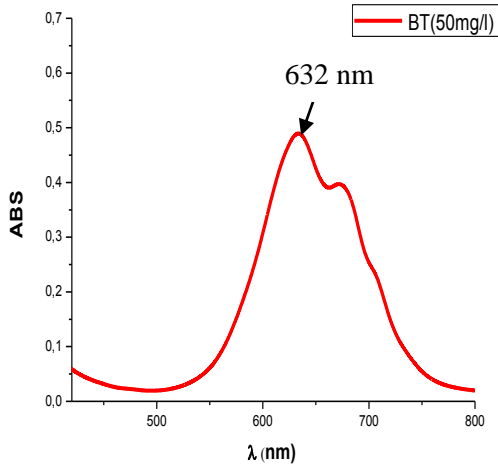


Figure III.1: Spectre visible du colorant BT ($\lambda = f(\text{Abs})$)

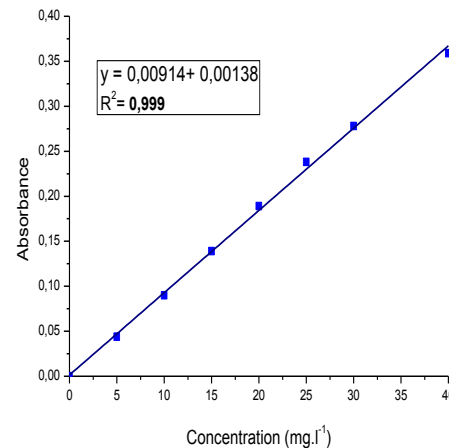


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du colorant BT

III.3. L'ADSORBANT

III.3.1. Introduction

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé pour éliminer les polluants des eaux usées en raison de sa grande surface spécifique, de sa nature microporeuse, de sa grande capacité d'adsorption [1], de sa grande pureté et disponibilité et il est utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration de fluides. Cet adsorbant reste très coûteux en raison de son coût de fabrication élevé et la nécessité d'un système de régénération coûteux, ce qui limite son utilisation [2-4]. Il est donc important de rechercher un adsorbant peu coûteux et facilement disponible pour sa capacité à éliminer divers types de polluants de l'eau et des eaux usées.

Les coquillages sont apparus comme une alternative pour remplacer l'utilisation d'adsorbants conventionnels coûteux tels que le charbon actif. Un coquillage est un matériau naturel dérivé de la biomasse animale. Il est constitué de 89 à 99% de carbonate de calcium (CaCO_3) qui se compose d'un ion carbonate (CO_3^{2-}) et d'un ion calcium (Ca^{2+}). Le carbonate de calcium (CaCO_3) est insoluble dans l'eau.

Concernant le choix du déchet utilisé comme adsorbant dans ce présent travail, on a pris en considération les paramètres suivants :

- ✓ La disponibilité locale de ce matériau en grande quantité ;
- ✓ faible coût



Figure III.3: Photo des coquillages

III.3.2. Préparation de l'adsorbant

La préparation de l'adsorbant est réalisée comme suit :

- **Lavage et séchage :**

Les coquillages lavés avec l'eau de robinet pour éliminer les impuretés puis à l'eau distillée. Ils sont coupés en petits morceaux, puis séchés à l'air libre pendant plusieurs jours, ensuite dans une étuve à 100°C pendant 24 heures.

- **Broyage:**

Le broyage a été réalisé à l'aide d'un broyeur afin d'obtenir des matériaux homogènes donnant des grains de petite taille.

- **Tamisage**

Les particules ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond aux diamètres suivants : 0,09; 0,25 et 0,7 mm. La poudre obtenue a été stockée dans un dessiccateur jusqu'à son utilisation.

La figure III.4 schématise toutes ces étapes de préparation de l'adsorbant.

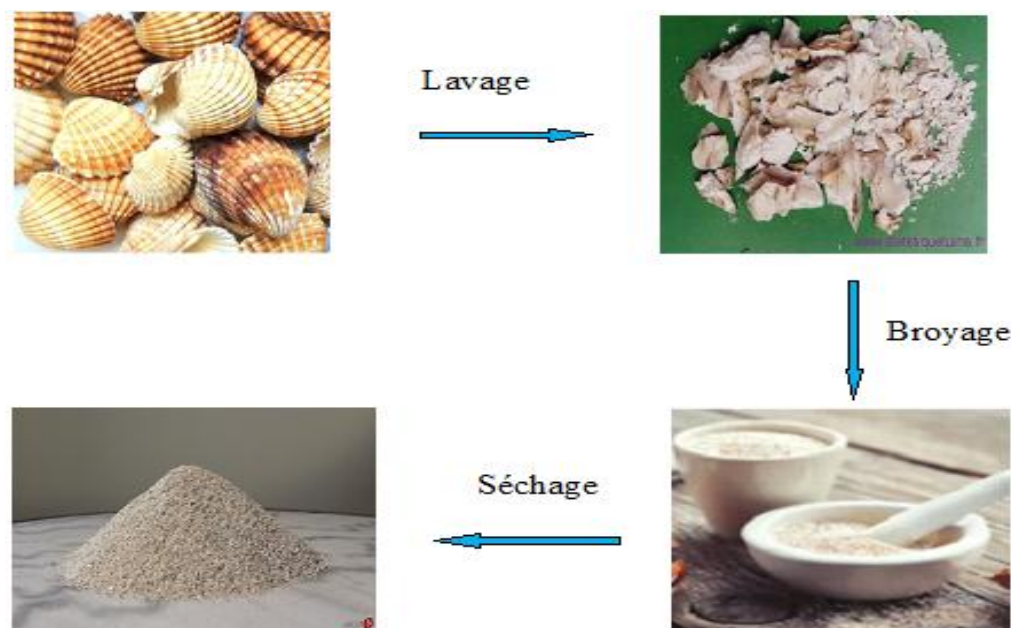


Figure. III.4. Les différentes étapes de la préparation de l'adsorbant

III.3.3. Rappels bibliographiques sur l'élimination des polluants par les coquillages :

L'utilisation des coquillages comme adsorbant naturel pour l'élimination des colorants et des métaux lourds a suscité un immense intérêt dans le domaine de la chimie inorganique. **Mohamed Allaoui** et al [5] ont effectué une étude sur l'adsorption du nickel par les coquillages. Ils ont montré que le maximum d'adsorption (93%) est observé à $\text{pH} = 6$ en un temps égal à 2 heures.

Bouguerra et al [6] ont fait l'étude de la cinétique et les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les coquillages, ils ont constaté que le modèle de Freundlich décrit mieux les résultats expérimentaux et que le modèle du pseudo second ordre et le mieux adapté.

L'utilisation de ce même adsorbant pour l'élimination des colorants comme le colorant cationique basic green 4 [7], le colorant basique bleu brillant [8] et le rouge brillant HE-3B [9] a été développée. Ces auteurs ont constaté que ce procédé d'adsorption, d'application simple et économique, est de plus en plus étudié pour récupérer des polluants et améliorer les performances de l'adsorption. La grande disponibilité de ce matériau dans l'environnement, sa faible toxicité et son efficacité élevée en font un adsorbant de colorants textiles prometteur et respectueux de l'environnement.

III.4. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les expériences d'adsorption ont été effectuées à l'aide d'un agitateur va et vient qui est composé de trois barres horizontales recouvertes de caoutchouc pour maintenir les récipients en verre, elles peuvent accueillir des erlenmeyers de différentes tailles. La vitesse et minuterie sont réglables.

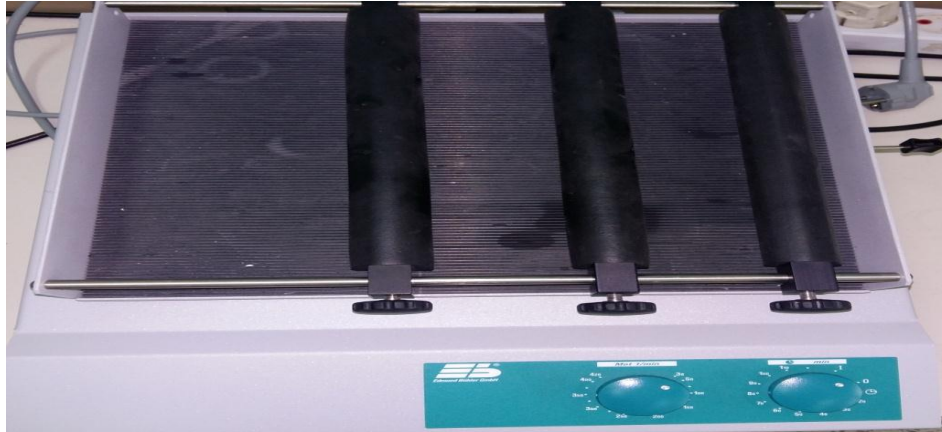


Figure III.5 : Agitateur va et vient utilisé pour les expériences d'adsorption

III.5. EXPERIENCE D'ADSORPTION :

Les expériences d'adsorption ont été menées en mélangeant une masse bien déterminée de la poudre de coquillage à 25ml de la solution colorée de concentration donnée. Après agitation à une vitesse de 250 tr/min et à une température constante (22°C), la suspension a été filtrée et la concentration résiduelle du bleu turquoise (BT) a été mesurée à 632 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible. Les quantités du colorant adsorbées par unité de masse de l'adsorbant au temps (t) et au temps d'équilibre (t_e) sont calculées respectivement par les équations 1 et 2.

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \times V \quad (2)$$

Les rendements d'élimination du colorant à un instant (t) et au temps d'équilibre sont donnés respectivement par les équations 3 et 4.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

q_t et q_e (mg.g^{-1}): quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant au temps t et à l'équilibre (t_e) respectivement.

C_0 , C_t et C_{eq} sont respectivement les concentrations de BT initiale, résiduelle à l'instant t et à l'équilibre en mg.L^{-1} .

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

III.6. FACTEURS INFLUENÇANT LE PROCESSUS D'ADSORPTION

Pour étudier le processus d'adsorption du colorant bleu turquoise sur la poudre de coquillages, nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes: masse d'adsorbant, pH, granulométrie et le temps de contact.

III.6.1. Effet de la masse d'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du bleu turquoise a été étudiée à température $T = 22^\circ\text{C}$ et à pH acide, à une vitesse de 250 tr/min, une concentration en colorant de 25 mg.L^{-1} et en agitant pendant un temps maximal de deux heures. Les masses de la poudre de coquillages étudiées varient de 0.07g à 0.5g.

III.6.2. Effet du pH

L'effet du pH sur l'adsorption du colorant BT a été étudié en faisant varier le pH du colorant de 1,6 à 12 avec une concentration initiale en colorant égale à 25 mg.L^{-1} , une masse d'adsorbant de 0.3g et à une température égale à 22°C . Le pH de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl (0.1N) ou de NaOH (0.1N).

III.6.3. Effet de la granulométrie

L'effet de la granulométrie du matériau adsorbant sur l'élimination du BT a été réalisé en utilisant trois diamètres: $d=0,09\text{mm}$, $0,25\text{mm}$ et $0,7\text{mm}$. Cette expérience a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales citées précédemment.

III.6.4. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du BT a été étudié à une vitesse d'agitation de 250 tr/min, et un pH égal à 1,6. La masse d'adsorbant est fixée à 0,3 g et la concentration initiale en colorant est de 25 mg.L^{-1} . Le temps de contact varie entre 5 et 120 minutes.

III.7. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATION

III.7.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 - 400 nm), du visible (400 - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 - 1400 nm). Les mesures d'absorbance sont effectuées avec un appareil spectrophotomètre de type **SHIMADZU UV mini- 1240** (figure III.6). Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible; la loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert qui s'exprime comme suit:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C$$

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent.

C : concentration de la solution à analyser.

ϵ : coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

l : épaisseur de la cuve.



Figure III.6: photo du spectrophotomètre UV-visible

III.7.2. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IR) est une technique utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} qui correspond au domaine d'énergie vibrationnel des molécules. L'échantillon sous forme de poudre a été analysé par spectrophotométrie infrarouge muni d'un système ATR de marque **FTIR-8400s** et est déposé à la surface d'un cristal en diamant.

- [1] Macías-García, A., Gómez Corzo, M., Alfaro Domínguez, M., Alexandre Franco, M., Martínez Naharro, J, Study of the adsorption and electro-adsorption process of Cu (II) ions within thermally and chemically modified activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 328 (2017) 46-55.
- [2] Lin, S., Song, Z., Che, G., Ren, A., Li, P., Liu, C., Zhang, J., Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution, *Microporous Mesoporous Mater.* (2014).
- [3] Duman, O., Ayranci, E., Adsorptive removal of cationic surfactants from aqueous solutions onto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy, *J. Hazard Mater.* (2010)174.
- [4] Fan, S., Wang, Y., Wang, Z., Tang, J., Tang, J., Li, X., Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5(2017) 601-611.
- [5] Allaoui, M, Berradi, M, Taouil, H, Es-sahbany, H, Kadiri, L, Ouass, A, Bensalah, J and Ibn Ahmed, S, Adsorption of Heavy Metals (nickel) by the Shell Powder of the Coast of Mehdiya-Kenitra (Morocco), *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 11(2019)1547-1558
- [6] Bouguerra M, Ali Azouaou Islem, Etude d'adsorption d'un biosorbant naturel à base de coquillage de moule comme support fixateur du rouge congo, université de blida , mémoire de master, (2017).
- [7] ShamikChowdhury, PapitaSaha, Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 164(1) (2010)168-177.
- [8] Tarsila Maíra Nogueira de Paiva, Tiago José Marques Fraga, Davyson Cesar S. Sales, Marilda Nascimento Carvalho, Maurício Alves da Motta Sobrinho, shellfish shells as a novel and ecofriendly adsorbent of Nylosan Brilliant Blue acid dye , *Water Sci Technol* (2018) 78 (7): 1576–1586
- [9] Daniela Suteu ,Doina Bilba, Florica Doroftei & Teodor Malutan, Sorption of Brilliant Red HE-3B Reactive Dye from Aqueous Solution onto Seashells Waste: Equilibrium and Kinetic Studies, *Separation Science and Technology*, 46(2011)1462-1471

***CHAPITRE IV: RESULTATS ET
DISCUSSIONS***

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude de l'adsorption du colorant bleu turquoise (BT) par la poudre de coquillages.

Dans un premier temps, nous avons étudié la caractérisation par la technique infra-rouge du matériau adsorbant ainsi que la détermination de son pH point zéro charge.

Une étude expérimentale a été menée en considérant l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du colorant par la poudre de coquillages, à savoir la masse de l'adsorbant, le pH, la granulométrie et le temps de la mise en équilibre ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

IV.2. Caractérisation de l'adsorbant

IV.2.1. Détermination du pH point zéro charge

Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (**pH_{pzc}**) qui définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle, il est calculé pour confirmer la charge de surface de l'adsorbant. Le pH_{pzc} de la poudre de coquillages a été déterminée selon la procédure décrite par Altenor et al.[1], en ajoutant 0,05 g d'adsorbant à une série de solutions de NaCl (50 ml) de concentration 0,01 M pour différentes valeurs de pH allant de 2 à 12. Le pH de la suspension a été ajusté à l'aide de solutions de HCl et de NaOH 0,1N et mesuré après agitation de la solution à 250 tours/minute pendant 6 heures à température ambiante (25°C). Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH final = f (pH initial) intercepte la ligne pH_{final} = pH_{initial}. D'après la figure IV.1, le pH_{pzc} des coquillages est égal à **8,4**, ce qui implique qu'à un pH inférieur à pH_{pzc}, la surface des coquillages est chargée positivement alors qu'à un pH supérieur à pH_{pzc}, la surface est chargée négativement.

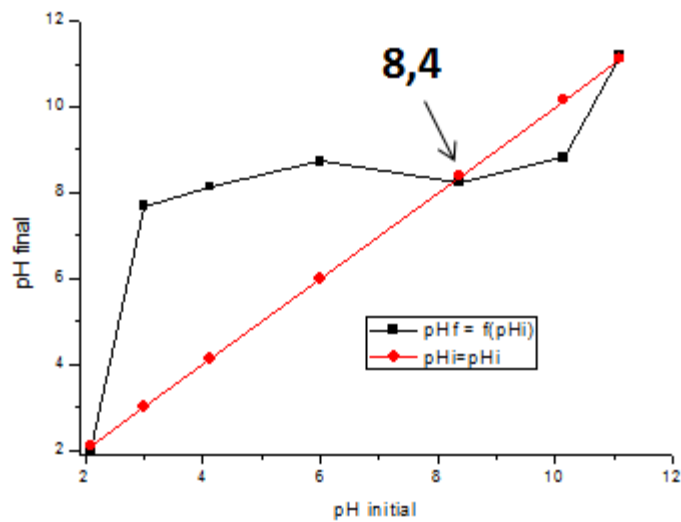


Figure IV.1: Détermination du point de charge nulle de la poudre de coquillages

IV.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La figure IV.2 représente le spectre IRTF de l'adsorbant avec des bandes entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , ce dernier a été analysé en mode transmittance. En examinant le graphique, on constate qu'un pic d'absorption significatif du minéral carbonate est présent à 1450 cm^{-1} . Les deux autres pics observés à 700 et 866 cm^{-1} correspondant respectivement aux groupements Ca-O et C-O.

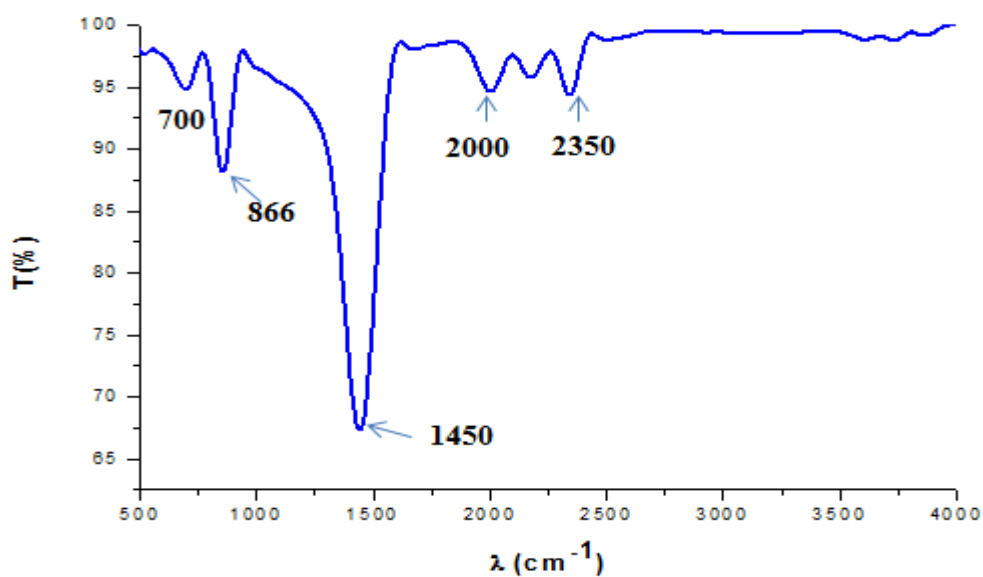


Figure IV.2: Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTf) de la poudre de coquillages.

IV.3. Optimisation des paramètres d'adsorption

Nous avons procédé à l'optimisation du processus d'adsorption du colorant BT sur la poudre de coquillages en fonction des paramètres physico-chimiques suivants: la masse d'adsorbant, le pH initial et le temps de contact.

IV.3.1. Effet de la masse de l'adsorbant

Le pourcentage d'élimination du colorant BT a été étudié en faisant varier la dose d'adsorbant dans la gamme de 0.07 à 0.5 g pour une expérience d'adsorption fixée à 120 minutes à un pH de 1.6 ,une vitesse d'agitation de 250 tr/mn et une concentration en colorant égale à 25mg/l. La figure IV.3 montre que le pourcentage du colorant BT augmente de 25% à 80 % lorsque la quantité de la poudre de coquillages passe de 0.07 à 0.5 g, l'élimination maximale de BT qui est égale à 80% est obtenue pour une masse d'adsorbant égale à 0.3g. Pour les masses supérieures à 0.3g, le pourcentage d'élimination du colorant reste constant et cela peut s'expliquer par la saturation des sites actifs de l'adsorbant.

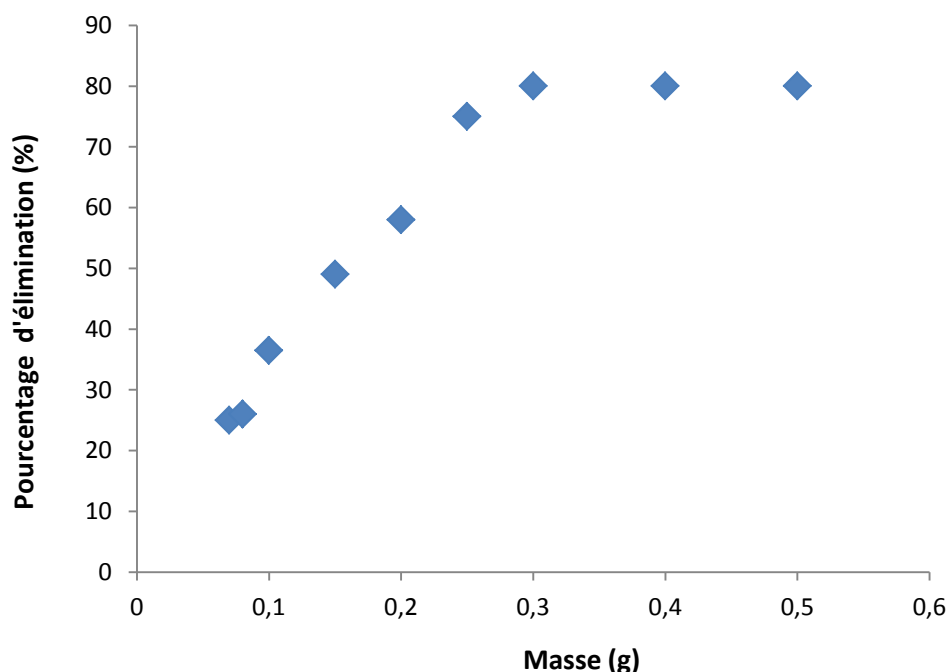


Figure IV.3 : Influence de la masse de la poudre de coquillages sur l'élimination du colorant bleu turquoise (BT). ($C_{BT}=25 \text{ mg.L}^{-1}$; pH= 1.6 ; T =22°C; t=2h; granulométrie = 0.09 mm, vitesse d'agitation=250tr/mn).

IV.3.2. Effet du pH

Le pH est un paramètre important dans le processus d'adsorption des colorants des solutions aqueuses. Dans ce travail nous avons étudié l'efficacité d'adsorption du colorant BT en variant le pH de 1,6 à 11,5 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl ou de l'hydroxyde de sodium NaOH selon le pH voulu. Les solutions ont été agitées pendant 120 minutes à la température ambiante et avec une vitesse d'agitation égale à 250 tours par minute (tpm). La figure IV.4 montre l'effet du pH sur le pourcentage du colorant BT adsorbé. On constate qu'à des faibles valeurs de pH (pH=1,6) le pourcentage d'élimination est élevé et atteint une élimination maximale de 80%.

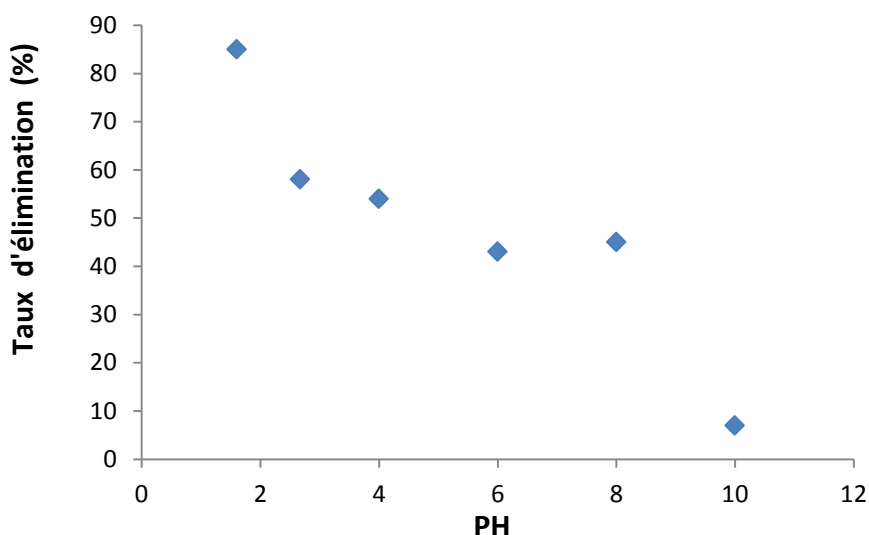


Figure IV.4 : Effet de pH de la solution sur le taux d'élimination de colorant BT ($C_{BT}=25 \text{ mg.L}^{-1}$; $t= 2\text{h}$; $T =22^{\circ}\text{C}$; $m =0.3\text{g}$; granulométrie = 0.09 mm).

Ce comportement peut être expliqué en examinant le pH au point de charge nulle de la poudre de coquillages qui se trouve aux environs de 8,38. Au dessous de ce pH, la surface des coquillages est chargée positivement ce qui augmente l'attraction électrostatique du colorant chargé négativement, tandis qu'aux valeurs de pH plus élevées (basique), la surface de l'adsorbant sera chargée négativement ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions de BT et la surface des coquillages. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature [2-3].

IV.3.3. Effet de la granulométrie :

Afin d'étudier l'effet de la granulométrie de la poudre de coquillages sur le l'adsorption du colorant BT, nous avons choisi trois diamètres : $d=0.09\text{mm}$, $d=0.25\text{mm}$ et 0.7mm .

D'après la figure IV.5, nous constatons que le pourcentage d'élimination du BT augmente avec la diminution de la taille des particules, ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente plus l'adsorption augmente.

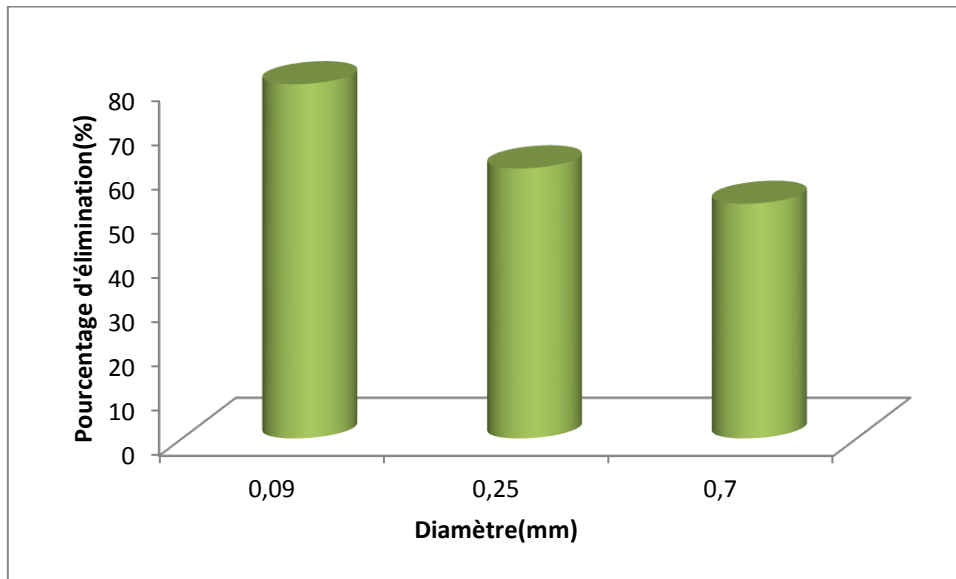


Figure IV.5: Influence de la granulométrie sur l'élimination du colorant BT sur la poudre de coquillages ($C_{\text{Colorant}}=25\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=1.6$; $T=22\text{ }^{\circ}\text{C}$; $m=0,3\text{g}$; $t=2\text{h}$)

IV.3.4. Effet du temps de contact et étude cinétique

Afin d'étudier l'influence du temps de contact et l'étude cinétique de l'adsorption du colorant BT sur la poudre de coquillages, des solutions de 25 ml avec une concentration de 25 mg L^{-1} , sont mises en contact avec une masse précise de l'adsorbant qui est égale à $0,3\text{g}$, à la température 22°C et à des intervalles de temps allant de 5 jusqu'au 120 minutes.

Des échantillons pour analyse ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers en vue de déterminer les concentrations résiduelles du colorant par spectrophotométrie UV-Visible.

IV.3.4.a. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du bleu turquoise par la poudre de coquillages a été étudié et les résultats sont illustrés sur la figure IV.6.

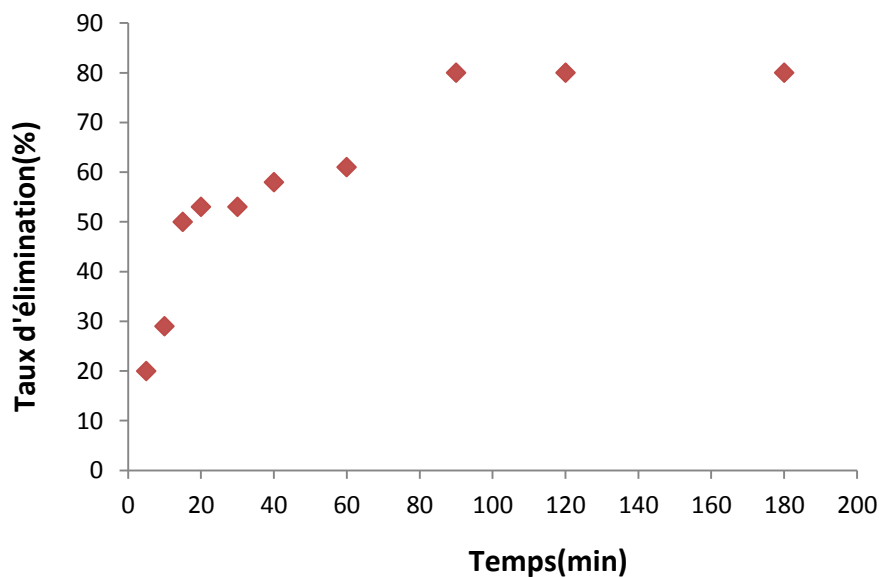


Figure IV.6: Taux d'élimination du colorant BT sur la poudre de coquillages en fonction du temps ($C_{BT}=25 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}= 1.6$; $T =22^{\circ}\text{C}$; $m =0.3\text{g}$; granulométrie = 0.09 mm).

D'après la figure, on observe que le pourcentage d'élimination augmente rapidement au cours des 60 minutes et atteint les 60%, ensuite il augmente jusqu'à 90 minutes pour atteindre un taux d'élimination de 80 %. La rapidité d'adsorption au cours de la première étape pourrait être due à la disponibilité des sites actifs sur la surface de coquillage, et à l'occupation de la majorité de ces sites par le colorant, l'adsorption devient moins efficace dans la deuxième étape qui est considérée comme lente.

IV.3.4.b. Etude cinétique :

Les paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier ordre, du pseudo deuxième ordre et de la diffusion intraparticulaire, les données expérimentales et calculées ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) sont résumés dans le tableau IV.1.

Modèles	Paramètres
	q_{\max} (expérimentale) (mg.g^{-1}) = 1,5
Pseudo premier ordre	q_{\max} (calculée) (mg.g^{-1}) = 0,93 $K_1(\text{min}^{-1}) = 0.0017$ $R^2 = 0.89$
Pseudo second ordre	q_{\max} (cal) (mg.g^{-1}) = 1,67 $K_2 (\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}) = 0.0287$ $R^2 = 0,989$
Diffusion intra particulaire	Etape I
	$K_i (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-\frac{1}{2}}) = 0.051$
	$C (\text{mg.g}^{-1}) = 0,678$
	$R^2 = 0.952$
	Etape II
	$K_i (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-\frac{1}{2}}) = 0.011$
	$C (\text{mg.g}^{-1}) = 1,344$
	$R^2 = 0.613$

Tableau IV.1 : Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intra-particulaire.

Comme le montrent le tableau IV.1 et les figures IV.7 et IV.8, il a été conclu, à partir de ces résultats, que l'ajustement avec le modèle pseudo second ordre montrait un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2 = 0,99$) que l'équation du pseudo premier ordre ($R^2 = 0,89$). En outre, les valeurs théoriques q_e ($q_e = 1,67 \text{ mg.g}^{-1}$) et expérimentales ($q_e = 1,5 \text{ mg.g}^{-1}$) sont très proches, on peut donc affirmer que le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre décrit les données d'adsorption.

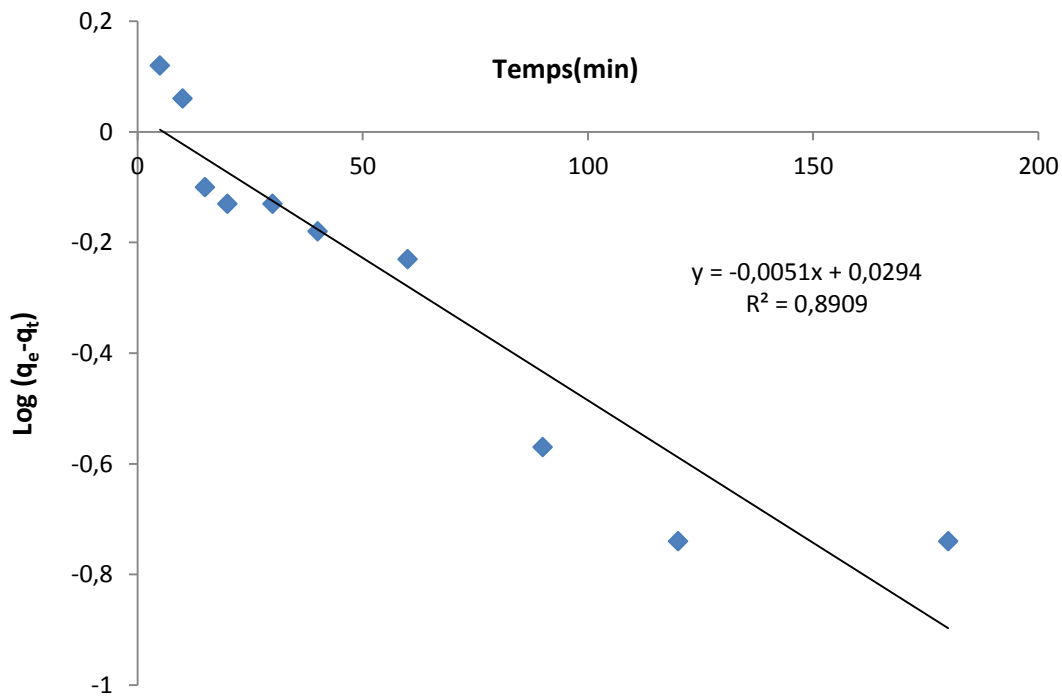


Figure IV.7: Représentation du modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du colorant BT par la poudre de coquillage.

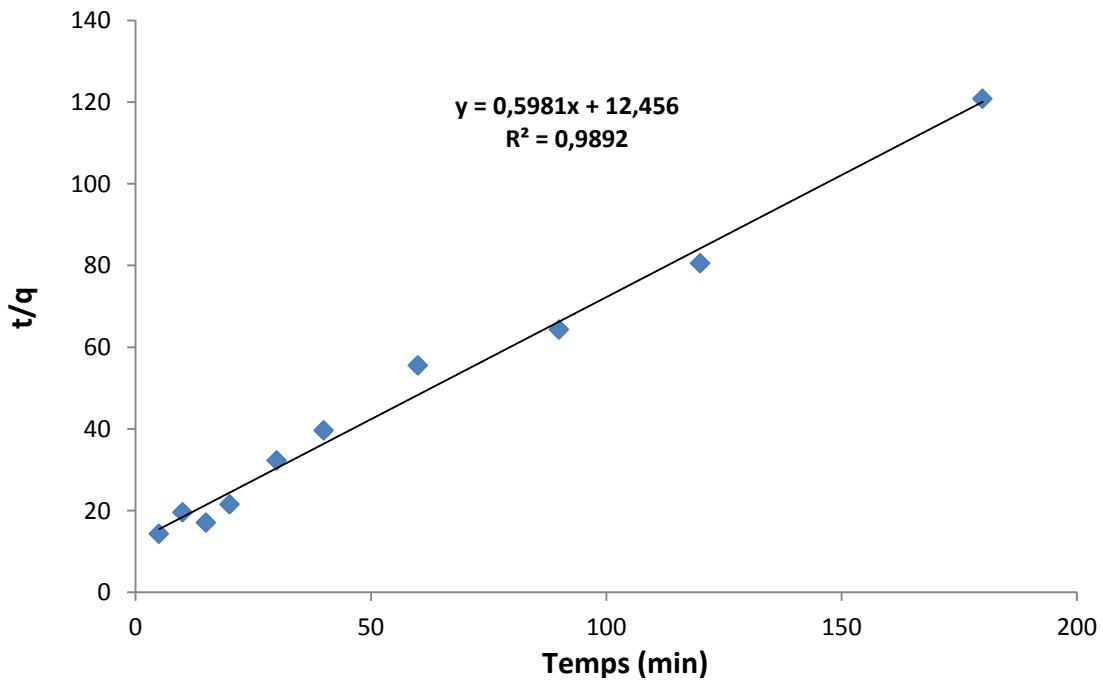


Figure IV.8: Représentation du modèle cinétique pseudo second ordre pour l'élimination du colorant BT par la poudre de coquillage.

Le modèle de diffusion intra-particulaire a été utilisé pour vérifier si la diffusion intra-particulaire est une étape de contrôle du processus ou non de l'adsorption du bleu turquoise sur les coquillages.

En général, si le tracé de q_t en fonction de $t^{0,5}$ donne une droite, le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion intra-particulaire ; et si les résultats présentent un tracé multilinéaire, on peut donc conclure que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape du contrôle de la vitesse du processus d'adsorption mais elle peut être divisée en deux ou plusieurs étapes.

La figure IV.9 représente les résultats du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du bleu turquoise sur la poudre des coquillages. D'après la figure, le graphique de q_t en fonction de $t^{0,5}$ est multilinéaire, ils représentent deux étapes avec des pentes différentes, ce qui implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante [4]. La constante de diffusion intra-particulaire (K_i et C) pour toutes les étapes sont illustrées sur le tableau IV.1. La première courbe linéaire est attribuée à la diffusion intra-particulaire à travers le micropore laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre: la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbant dans la solution.

Les résultats suggèrent que le mécanisme d'adsorption du pseudo deuxième ordre était prédominant et ce modèle est basé sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est contrôlée par l'adsorption chimique qui inclut l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant ou le transfert d'électrons.

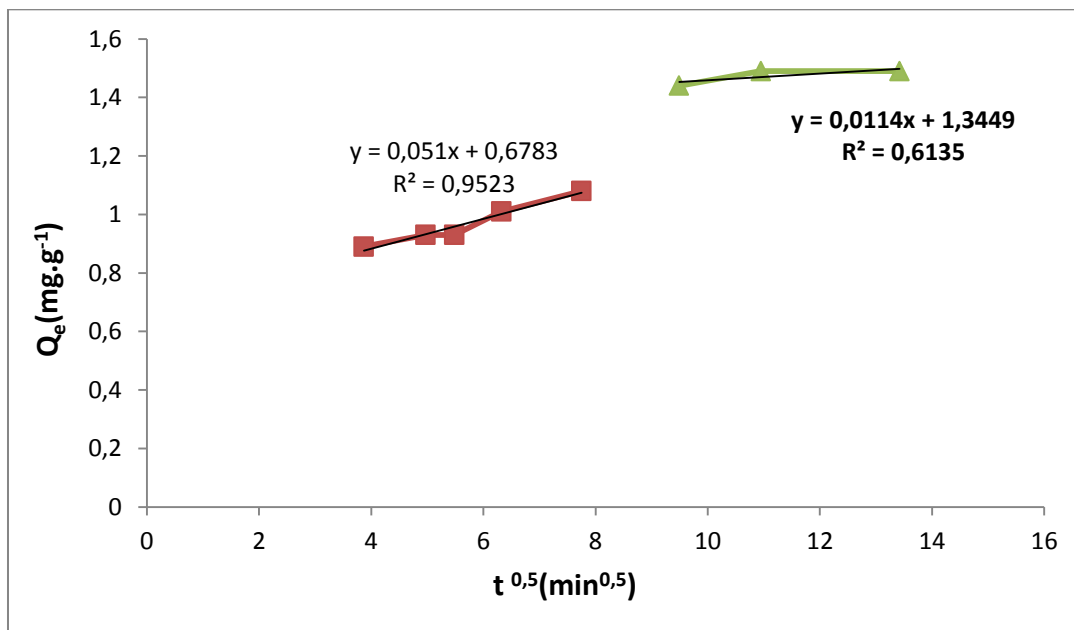


Figure IV.9 : Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du BT sur la poudre de coquillage.

- [1] Altenor S., Carene B., Emmanuel E., Lambert J., Ehrhardt J.J., Gaspard, S., Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *J. Hazard. Mater.*, 165(2009)1029-1039.
- [2] Hussain I., Yang L ., Junwen Q ., Jiansheng L., Wang L., Nitrogen-enriched carbon sheet for Methyl blue dye adsorption, *Journal of Environmental Management* 215 (2018) 123-131.
- [3] Aseel M ., Aljeboree Abbas N, Alshirifi F., Alkaim A., Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017)3381–3393.
- [4] Srivastav R.K., Gupta S.K., Nigam, K.D.P, Vasudevan P., Use of aquatic plants for the removal of heavy metals from waste waters, *Int J Environ Stud*, 45(1993) 43–50.

CONCLUSION GENERALE

Notre étude a pour objectif principal l'application de la poudre de coquillages dans l'adsorption d'un colorant anionique (bleu turquoise) présent dans les eaux résiduaires de l'industrie textile.

Nous avons d'abord caractérisé la surface de l'adsorbant par la technique spectroscopique IR, les résultats obtenus confirment l'existence des groupements caractéristiques du carbonate de calcium (CaCO_3). Le point de charge zéro (PZC) de la poudre de coquillages est de 8,4.

L'influence des différents paramètres tels que la masse d'adsorbant, le pH de la solution, la granulométrie et la cinétique d'adsorption ont été étudiés pour établir les conditions optimales d'adsorption du BT sur la poudre de coquillages.

On a constaté que le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre est environ 90 minutes pour une masse d'adsorbant de 0,3g. Le pH le plus favorable pour une meilleure adsorption est acide, avoisine la valeur de 1,6 ceci est due aux attractions électrostatiques élevées entre les charges négatives du colorant et les charges positives de l'adsorbant dans le domaine de pH acide.

La capacité d'adsorption maximale a été obtenue dans le cas d'une granulométrie égale à 0,09mm qui correspond à un taux d'élimination de 80%.

La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption du BT dans la poudre de coquillage et que le coefficient de corrélation est proche de 0.99.

On a constaté que la diffusion intra-particulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption du BT sur la poudre de coquillages.

D'après ces résultats, la poudre de coquillages est considérée comme un matériau très disponible, peu coûteux et avec une grande capacité de rétention des colorants.

En perspectives, des études sur la possibilité de réduire le temps d'adsorption et la masse d'adsorbant seront menées. D'autre part, une étude d'activation du matériau adsorbant sera initiée afin d'améliorer la capacité d'adsorption.

ANNEXES

LISTES DES TABLEAUX

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes3

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants5

Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants synthétiques6

CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION

Tableau II.1 : Comparaison des deux types d'adsorption.....12

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

Tableau III.1: Récapitulatif des réactifs utilisés.....18

Tableau III.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu turquoise.....19

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.1 : Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intra-particulaire.....34

LISTES DES FIGURES

CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION

Figure II.1: Schématisation des deux types d'adsorption (physique et chimique).....12

Figure II.2: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un adsorbant....16

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

Figure III.1:Spectre visible du colorant BT ($\lambda = f(\text{Abs})$).....20

Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du colorant BT.....20

Figure III.3: Photo des coquillages.....21

Figure III.4. Les différentes étapes de la préparation de l'adsorbant.....22

Figure III.5 : Agitateur va et vient utilisé pour les expériences d'adsorption.....23

Figure III.6: photo du spectrophotomètre UV-visible.....25

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure IV.1: Détermination du point de charge nulle de la poudre de coquillages.....29

Figure IV.2: Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de la poudre de coquillages...29

Figure IV.3 : Influence de la masse de la poudre de coquillages sur l'élimination du colorant bleu turquoise (BT).....30

Figure IV.4 : Effet du pH de la solution sur le taux d'élimination de colorant BT31

Figure IV.5: Influence de la granulométrie sur l'élimination du colorant BT sur la poudre de coquillages32

Figure IV.6: Pourcentage d'élimination du colorant BT sur la poudre de coquillages33

Figure IV.7: Représentation du modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du colorant BT par la poudre de coquillage.....35

Figure IV.8: Représentation du modèle cinétique pseudo second ordre pour l'élimination du colorant BT par la poudre de coquillage.....35

Figure IV.9 : Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du BT sur la poudre de coquillage.....37

Élimination d'un colorant textile par le procédé d'adsorption : Etude cinétique.

Résumé

L'objectif de ce travail porte sur l'étude de l'adsorption du colorant bleu turquoise (BT) par la poudre de coquillages considérée comme un matériau adsorbant issu de la biomasse animale très disponible, abondants et très prometteur pour le traitement à moindre coût des rejets textiles. Les divers paramètres qui affectent le processus d'adsorption comme la masse d'adsorbant, le pH, la granulométrie et le temps de contact ont été déterminés dans ce travail.

Les résultats expérimentaux ont montré une élimination remarquable dès les 90 minutes et que l'adsorption du colorant BT sur la poudre de coquillages a atteint 80% à pH=1,6 et pour une concentration initiale de 25mg.L⁻¹. Nous avons constaté que le pourcentage d'élimination du BT augmente avec la diminution de la taille des particules (d=0,09). La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo seconde-ordre avec un coefficient de corrélation proche de 0.99.

Mots clés: **Adsorption, poudre de coquillages, bleu turquoise, cinétique.**

Removal of a textile dye by the adsorption process: Kinetic study.

Abstract

The objective of this work concerns the study of the adsorption of the dye turquoise blue (BT) by shellfish powder considered as an adsorbent material from animal biomass, which is very available, abundant and highly promising for the low-cost treatment of textile waste. The various parameters that affect the adsorption process such as adsorbent mass, pH, particle size and contact time were determined in this work.

The experimental results showed a remarkable elimination as early as 90 minutes and that the adsorption of the BT dye on the shellfish powder reached 80% at pH=1.6 and for an initial concentration of 25mg.L⁻¹. We noted that the percentage of elimination of the BT increases with the decrease of the size of the particles (d=0.09). The kinetics modeling obeys the pseudo-second order model with a correlation coefficient close to 0.99.

Keywords: **Adsorption, shell powder, turquoise blue, kinetics.**