

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 : **SCIENCE DE LA MATIERE**

Filière : **CHIMIE**

Spécialité : **CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT**

Mémoire de Master

Thème

Adsorption de deux colorants sur un matériau naturel brut et activé

Présenté par : **CHELLALI**

Naima

CHOUBANE

Amel

Soutenu , le 17/10/2021 devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
M^r. KADOUCHE Slimane	MCA	UMMTO	Président
M^{me} AZIRI Sabrina	MCB	UMMTO	Examinatrice
M^{me} HOCINE Ouahiba	MCB	UMMTO	Promotrice
M^r.GRABI Hocine	Docteur	UMMTO	Co-promoteur

Session 2020 / 2021



Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de pédagogie de Master chimie de l'environnement et au laboratoire de chimie appliquée et génie chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

*Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur **Mme Hocine Ouahiba**, maître de conférences classe B à l'UMMTO d'avoir accepté, orienter et aider à mener à bien notre travail, de nous avoir encouragé, soutenu et d'avoir toujours été présente. Nous avons particulièrement apprécié le soutien moral, les précieux conseils et les incessants encouragements quand on ne savait plus avancer.*

*Nos remerciements s'adressent également à notre Co-promoteur **M^r Grabi Hocine** pour sa disponibilité, son aide précieuse et les efforts fournis pour mener à bien ce travail.*

*Nous remercions **M^r Kadouche Slimane**, maître de Conférences classe A à l'université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant notre jury.*

*Nous tenons également à remercier **M^{me} Aziri Sabrina**, maître de Conférences classe B à l'université de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de l'enrichir.*

Nous adressons nos vifs remerciements aux ingénieurs du laboratoire de pédagogie et aux membres du Laboratoire LCAGC pour les moyens mis à notre disposition.

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Naima et Amel



Dédicaces

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail réalisé grâce à l'aide de Dieu tout puissant à mes très chers parents **PAPA** et **MAMA** qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui et qui m'ont soutenue tout au long de mon parcours, en leur souhaitant une longue et heureuse vie, je les remercie infiniment pour leur aide, sacrifice et conseils.

A mon cher mari **Redouane**, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde pour moi.

A mon **bébé** qui viendra au monde après un certain temps, mon cœur embaumé d'une force d'un amour nouveau.

A vous mes frères (**Sofiane, Ahmed et Mohamed**), **ma belle mère** et mes **belles sœurs** qui m'avez toujours soutenue et encouragé.

Et ma chère binôme **Amel** et à toute sa famille.

A toutes mes chères **amies**, en témoignage de leurs sincères amitiés qui nous ont liées et à tous ceux que je connais qui m'ont souhaité la réussite.

Naima



Dédicace

Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté et le Courage à mettre en lumière ce modeste travail.

Je dédie ce travail :

À ma chère et douce **Maman** et À mon très cher **Papa**. 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.

À mes très chers frères : **Ahmed** et **Abdelkrim**

À mes adorables sœurs : **Dahbia** et **Tassadit**

À toute mes **cousines** et **cousins** et mes **tantes**.

À tous mes amis avec lesquels j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur et qui mon beaucoup soutenue : **Fatiha**, **Fairouz**, **Naima**, **Hana**, **Nawal**.

À celle qui ma partager le travail **Naima** et sa famille.

À toute personne qui m'ont encouragé et aidé au long de mes études.

Amel

Liste des symboles et abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre 1 : Partie bibliographique I

I. Généralités sur les colorants	4
I.1. Définition	4
I.2. Origines des colorants	4
I.3. Classification des colorants.....	5
I.3.1. Classification Chimique.....	5
a. Colorants azoïques.....	5
b. Colorants anthraquinoniques.....	6
c. Colorants nitrés et nitrosés	6
d. Colorants phtalocyanines	6
e. Colorants Indigoïdes.....	7
f. Colorants xanthènes	7
I.3.2. Classification tinctoriale	7
a. Colorants réactifs.....	7
b. Colorants acides ou anioniques	8
c. Colorants basiques ou cationiques.....	8
d. Colorants à mordant	8
e. Colorants dispersés.....	8
I.4. Application des Colorants.....	8
I.5. Toxicité des colorants	8

I.6. Procédés d'élimination des colorants.....	9
I.6.1. Traitement biologique.....	9
I.6.2. Traitement chimique	10
a. Procédés d'oxydation classique.....	10
b. Procédés d'oxydation avancé	10
c. Procédés fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	10
d. Peroxydation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	10
e. Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV}-\text{H}_2\text{O}_2$).....	10
f. Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)	10
I.6.3. Traitement physico-chimique	11
a. coagulation –floculation	11
b. Filtration sur membrane	11
c. Echange d'ions	11
II. Adsorption	11
II.1. Définition.....	11
II.2. Types d'adsorption	11
II.2.1. Adsorption physique « La physisorption ».....	12
II.2.2. Adsorption chimique « la chimisorption »	12
II.3. Mécanisme d'adsorption.....	13
II.4. Classification des isothermes d'adsorption	13
➤ Isothermes de type S.....	14
➤ Isothermes de type L.....	14
➤ Isothermes de type H	14
➤ Isothermes de type C	14
II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	14
a. Modèle de Langmuir	15

b. Modèle de Freundlich.....	15
c. Modèle de Temkin.....	16
II.6. Cinétique d'adsorption	16
II.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	16
II.6.2. Modèle du pseudo-second ordre.....	17
II.6.3. Modèle d'Elovich	17
II.7. Etude thermodynamique.....	18
II.8. Facteur influençant le phénomène d'adsorption.....	19
III. Adsorbant	20
IV. Biosorbant	20
IV.1.Sciures de bois	20
V. Préparation des charbons actifs	21
V.1.carbonisation (Pyrolyse).....	21
V.2.Activation	21
Chapitre 2 : Matériel et méthodes	
I. Réactifs et matériel utilisés	26
I.1. Préparation du biomatériau	26
a. Lavage et séchage de la sciure.....	26
b. Broyage de la sciure de bois.....	26
c. Stockage de la poudre.....	26
I.2. Colorants	27
I.2.1. Préparation des solutions du colorant	27
I.2.2. Analyse des solutions colorées par spectrophotométrie UV-Visible.....	29
I.2.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) des deux colorants	30
I.2.3.Courbe d'étalonnage	30

I.3.Caractérisation de la sciure de bois	31
I.3.1. Teneur en humidité	31
I.3.2. Matières volatiles et teneur en cendres	32
II.3.3. Détermination du point de zéro charge.....	32
II. Protocole des expériences d'adsorption.....	33
III. Activation de matériau	34

Chapitre3 : Résultats et discussion

I. Caractérisation de la sciure de bois	35
I.1.Caractéristique physico-chimique	35
I.2.Point de charge nulle pH_{pzc}	35
II. Adsorption du BC et JC par la sciure de bois brute.....	36
II.1. Effet de la masse d'adsorbant	36
II.2. Effet de la granulométrie des particules	37
II.3.Effet du pH	38
II.4. Etude cinétique	39
II.4.1. Effet du temps de contact	39
II.4.2. Modèles cinétiques	40
a. Cinétique du pseudo-premier ordre	40
b. Cinétique du pseudo-second ordre	41
c. Modèle d'Elovich	42
II.5. Effet de la concentration initiale.....	43
II.5.1.Isotherme d'adsorption	43
II.5.2. Modélisation d'isotherme d'adsorption.....	44
II.6. Effet de la température	46

II.7. Etude thermodynamique.....	47
III. Adsorption de jaune cibacron sur le matériau activé	49
III.1. PH de point de charge nulle pH_{pzc}	49
III.2. Effet de la masse	49
III.3. Influence de pH	50
Conclusion générale	53
Références bibliographiques	52

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Structure de colorants azoïque	5
Figure I.2	Structure de colorant anthraquinone	6
Figure I.3	Structure de colorant nitrosé	6
Figure I.4	Structure de colorant phtalocyanines de cuivre	6
Figure I.5	Structure de colorant indigoïdes	7
Figure I.6	Structure de colorants Xanthènes	7
Figure I.7	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	13
Figure I.8	Classification des isothermes d'adsorption des gaz selon l'IUPAC	14
Figure I.9	Sciure de bois	21
Figure II.1	Procédure de préparation de la poudre des sciures de bois	26
Figure II.2	Tamiseur à vibration utilisé dans cette étude	27
Figure II.3	Spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans cette étude	29
Figure II.4	Spectres visible des deux colorants BT, JC	30
Figure II.5	Courbes d'étalonnage des colorants (a) bleu turquoise (b) jaune cibacron.	31
Figure II.6	Agitateur va et via utilisé dans les expériences d'adsorption	33
Figure II.7	Matériau obtenu après pyrolyse	34
Figure III.1	Détermination de point de charge nulle (pH_{zpc}) de la sciure de bois brut	36
Figure III.2	Effet de la masse de Scb sur l'adsorption du BT et JC	37
Figure III.3	Effet de la taille de l'adsorbant sur la rétention du colorant BT et JC	38
Figure III.4	Influence de pH de la solution sur l'adsorption du colorant BT et JC sur la Scb	39
Figure III.5	Cinétique d'adsorption du BT et JC	40
Figure III.6	Modèle cinétique du pseudo premier ordre du BT et JC	41

Figure III.7	Modèle du pseudo second ordre	41
Figure III.8	Modèle d'Elovich	42
Figure III.9	Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du BT et JC sur la Scb	43
Figure III.10	Isotherme d'adsorption des colorants BT et JC sur la Scb	44
Figure III.11	Modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin pour le BT et le JC	45
Figure III.12	Influence de la température sur l'adsorption du colorant BT et JC sur la Scb	47
Figure III.13	Détermination des grandeurs thermodynamiques de colorant BT et JC	48
Figure III.14	Détermination de point de charge nulle (pHpzc) du matériau activé	49
Figure III.15	Effet de la masse de Scb activée sur l'adsorption de JC	50
Figure III.16	Effet du pH sur l'adsorption du JC sur la Scb activée	51

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants organique	5
Tableau I.2	Caractéristique d'adsorption physique et chimique.	12
Tableau I.3	Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	20
Tableau II.1	Propriétés chimiques et physiques du bleu turquoise	28
Tableau II.2	Propriétés chimiques et physique du jaune cibacron	28
Tableau II.3	Absorbance des colorants en fonction des concentrations des solutions étalons.	31
Tableau III.1	Caractéristiques physico-chimiques de la sciure de bois	35
Tableau III.2	Paramètre cinétiques d'adsorption de deux colorants (BT et JC)	43
Tableau III.3	Paramètre des différentes modèles d'isotherme d'adsorption.	46
Tableau III.4	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des deux colorants	48

BT : bleu turquoise

JC: jaune cibacron.

Scb : sciure de bois.

ScbA : sciure de bois activé avec la pyrolyse.

HCl : acide chlorhydrique.

NaCl : chlorure de sodium.

NaOH : hydroxyde de sodium.

pH : potentiel d'hydrogène.

pH_{zpc} : pH point de zéro charge.

λ_{\max} : longueur d'onde du colorant.

A : absorbance.

UV : ultra violet.

V : volume (ml).

t : temps (mn).

T : température (°C).

m : masse (g).

E: rendement d'élimination des colorants (%).

q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹).

k₁ : constante de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption (mn⁻¹).

k₂ : constante de vitesse du pseudo-second-ordre de l'adsorption (g/mg.mn).

K₁ : constante de Langmuir.

K_f : constante de Freundlich 1/n : l'intensité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich.

C₀ : concentration initiale du soluté (mg.l⁻¹).

C_e : concentration du colorant à équilibre (mg.l⁻¹).

C : la concentration du soluté.

I : intensité du faisceau émergent (A).

I₀ : intensité du faisceau incident (A).

ε : constante de proportionnalité.

L : épaisseur de la cuve (cm).

PPO : pseudo-premier ordre.

PSO : pseudo-second ordre.

ΔG^0 : variation de l'enthalpie libre standard (kJ/mol).

ΔH^0 : variation de l'enthalpie standard (kJ/mol).

ΔS^0 : variation de l'entropie standard (J/mol k).

K_d : constante d'équilibre.

R : constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K).

Introduction générale

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité, de nombreuses activités industrielles continuent à générer de divers polluants (colorants textiles et métaux lourds...). Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreuses recherches ont été réalisées sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années.

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter les effluents pollués tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques [1,2]. Ces méthodes se sont révélées efficaces mais dans la plupart des cas, très onéreuses. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant [3].

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

Ce travail a pour but d'étudier une méthode pratique et économique pour l'élimination des colorants anioniques (bleu turquoise et jaune cibacron) en solution aqueuse, par adsorption sur les sciures de bois. L'approche utilisée est l'étude de l'influence de différents paramètres (masse des poudres des sciures, concentration initiale de BT et JC, pH et température ...) en mode batch.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique sur les colorants et leurs effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement, ainsi que les généralités sur l'adsorption.
- le deuxième chapitre présente les différentes méthodes et le matériel utilisé. La description des techniques de mesure et d'analyse utilisées pour l'étude de la réaction d'élimination de BT et JC par les sciures de bois.

- le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats, ainsi qu'à leur interprétation. Enfin une conclusion générale englobe les résultats de ce travail.

Chapitre 1

Eude bibliographique

I. Généralité sur les colorants

I.1 Définition

Les colorants sont définis comme étant des produits capables de teindre une substance d'une manière durable, ce sont des composés généralement organiques naturels ou synthétique, ils ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions [1].

Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. L'industrie moderne a défini un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation. Les colorants sont différents des pigments, les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués [2].

I.2 Origine des colorants

Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude.) ou même animales, à l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [2].

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores (**tableau I.1**) [3]. Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support, ces radicaux sont issus des groupes NH_2 , COOH , SO_3H , les auxochromes sont acides ou basique et donnent des sels de colorants

Tableau I .1 principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyl (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.3 Classification des colorants

Une classification rationnelle de matières colorantes organiques présente de grandes difficultés, certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent, d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application des colorants sur les substrats (classification tinctoriale) [4].

I.3.1 Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore.

a. Les colorants azoïques : ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux groupements alkyles identiques (figure I.1). Suivant le nombre de chromophores azoïques rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les biazoïques et les poly azoïques [5].

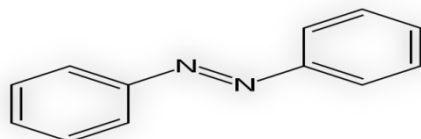


Figure I.1 : Structure d'un colorant azoïque

b. Colorants anthraquinoniques : sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique (figure I.2) [4].

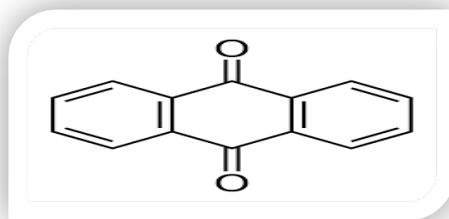


Figure I.2: Structure de l'anthraquinone

c. Colorants Nitrés et nitrosés : les colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur [4]. (Figure I.3).

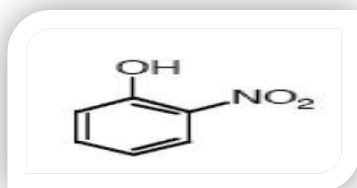


Figure I.3 Structure du squelette nitrosé

d. Colorants phtalocyanines : Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central (**figure I.4**). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [4].

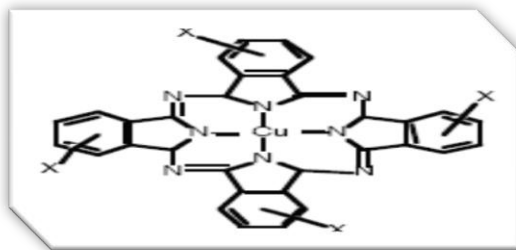


Figure I.4: Structure de la phtalocyanines de cuivre

e. **Colorants Indigoïdes** : les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent, ces colorants ont une résistance remarquable aux traitements de lavage et une faible solidité à la lumière [4], le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ [6].(figure I.5)

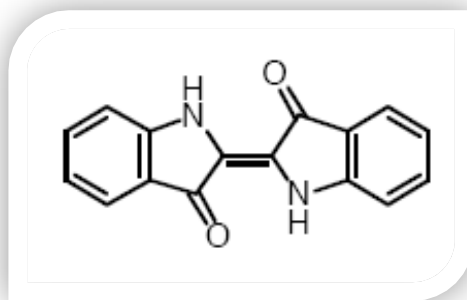


Figure I.5 Structure de l'indigo

f. **Colorants Xanthènes** : les xanthènes sont des composés organiques tricycliques (figure I.6). Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants en industries alimentaire, textile et pour l'impression [4].

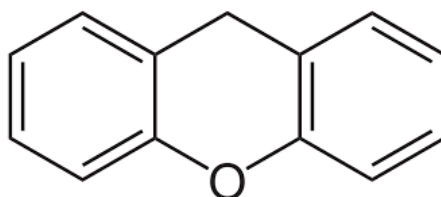


Figure I.6 : Structure du xanthène

I.3.2. Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

a. Colorants réactifs : ces colorants contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanines. Leur désignation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive. Soluble dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [4].

b. Colorants acides ou anionique : très soluble dans l'eau grâce à leur groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [7]. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaison ionique entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [6].

c. Colorants basiques ou cationique : ce sont des sels d'amines organiques. Ils sont solubles dans l'eau, ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres. Ils ont une faible résistance à la lumière [4].

d. Colorants à mordant : ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec des sels (Al, Fe, Cr, Co) pour donner différents complexes très solides et stables [4].

e. Colorants dispersés : les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont applicables sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ces derniers sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester [4].

I.4. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont [8] :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- Préparation des encres.

- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques

I.5. Toxicité des colorants

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leur structures complexe et les poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation. Les diazo sont considérés les plus toxiques. D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérigènes pour l'homme [9-10]. Cet cancérigènes est due principalement à la formation des amines aromatique par rupture chimique ou enzymatiques des liaisons azoïques [4-5-11].

La toxicité des colorants azoïques et leurs dérivés est aggravée par la substitution dans le noyau aromatique notamment par le groupement méthyle, nitro et halogène. En revanche la présence d'autres substitutions telles que les groupes sulfonates diminue leur toxicité [12].

Les colorants indigoïdes peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires [13].

En plus du problème de la toxicité que posent les colorants dans l'industrie textile, s'ajoute le problème de leur élimination soit par traitement physico chimique ou biologique à cause de leur non biodégradabilité.

I.6. Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développés au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques les plus couramment utilisées dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [14] et Kurbus et al [15]. Se divisent en trois catégories :

I.6.1. Traitement biologique

L'élimination des polluants organiques par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature utilise toujours pour l'épuration des milieux naturels. Ce traitement se produit selon deux modes [16].

- En mode aérobie : la dégradation de la matière organique par les microorganismes est effectuée en présence de l'oxygène.
- En mode anaérobie : la matière organique est dégradée sous l'action des microorganismes en absence d'oxygène.

I.6.2. Traitement chimique

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et aussi pour les polluants organiques dangereux présents en faible concentration. On distingue deux types d'oxydation : l'oxydation classique et l'oxydation avancée.

- **Procédés d'oxydation classique** : consiste à ajouter un agent oxydant dans l'eau à traiter. Parmi les oxydants les plus utilisés, on trouve le chlore, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'oxygène (O_2) et l'ozone (O_3). Il s'est avéré que ce procédé est parfois insuffisant pour éliminer certains colorants persistants [17]
- **Procédés d'Oxydation avancé** : ce procédé est basé sur la génération d'un radical $\cdot OH$ qui est un oxydant très fort ($E^\circ=2,8$ V/ESH à $25^\circ C$) et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires. Ces principales méthodes de génération sont [17] :
 - ❖ **Procédés fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)** : ce procédé est une combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} (réactif fenton). Il en résulte la formation du radical hydroxyle. Selon de nombreuses études ce procédé possède une grande efficacité pour l'élimination des colorants synthétiques. Mais il est influencé par plusieurs paramètres comme le temps de contact, la température, la concentration en peroxyde d'hydrogène et en fer et le pH [17].
 - ❖ **Peroxonation (O_3/H_2O_2)** : C'est la décomposition de l'ozone (O_3) en présence du peroxyde d'hydrogène qui favorise la formation du radical hydroxyle. Ce procédé est considéré plus efficace que l'ozonation simple. Il est capable de fonctionner même dans les eaux de forte turbidité [17].

❖ **Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV-H₂O₂)** : ce procédé consiste à irradier le peroxyde d'hydrogène par des rayons UV (longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm) afin de générer le radical hydroxyle [17].

❖ **Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène (TiO₂/UV/H₂O₂)** : plusieurs facteurs sont à l'origine de la large utilisation du TiO₂ comme photocatalyseur tels que son faible coût et son stabilité aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. En outre, ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte [17].

I.6.3 Traitement physico-chimique :

➤ **La coagulation-floculation** : Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration [18].

➤ **Filtration sur membrane** : dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer [19].

➤ **Echange d'ions** : l'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe [20].

II. Adsorption

II.1 Définition

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc. BAIN, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [21]. Le phénomène d'adsorption ne doit pas être confondu avec le phénomène d'absorption. L'adsorption fait référence aux phénomènes de surface alors que l'absorption indique une pénétration de l'espèce dans la matrice du solide.

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxique dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [22].

II.2. Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique. Il s'agit de l'adsorption chimique ou chimisorption et de l'adsorption physique ou physisorption.

II.2.1. Adsorption physique (physisorption)

Elle met en jeu des attractions secondaires, dites les forces de VAN DER WAALS qui sont des forces attractives, ces dernière sont dues aux interactions électrostatiques de polarisation [21]. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

II.2 .2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption implique des liaisons chimiques (covalentes ou ionique), à celles se produisant lors d'une réaction chimique, et impliquent un transfert d'électrons entre le solide, appelé adsorbant et le gaz appelé adsorbat [21]. Ce phénomène intervient, par exemple, dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes telles que l'adsorption d'oxyde de soufre sur l'oxyde de cuivre conduisent à la formation de sulfate de cuivre [23].

Tableau II.2 : Caractéristiques de l'adsorption physique et chimique.

Caractéristique adsorption	Adsorption physique	Adsorption chimique
Prise de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouche
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation	Peut-être impliqué

Température	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbant	L'adsorption a lieu même à une plus haute température
Nature du support	Le rendement dépend de l'adsorbant plus que l'adsorbat	Dépend du support et de l'adsorbat
Chaleur d'adsorption	De l'ordre de 40 Kcal/mole	50-100 kcal/mole

II.2.3 Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère en plusieurs étapes (figure I.7) [24] :

- ✓ *Diffusion externe* : qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présent autour du grain d'adsorbant ;
- ✓ *Diffusion de surface* : Les molécules adsorbées sur les parois des pores peuvent migrer en passant d'un site actif à un autre.
- ✓ *Diffusion interne* : les molécules migrent à l'intérieur des pores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain.

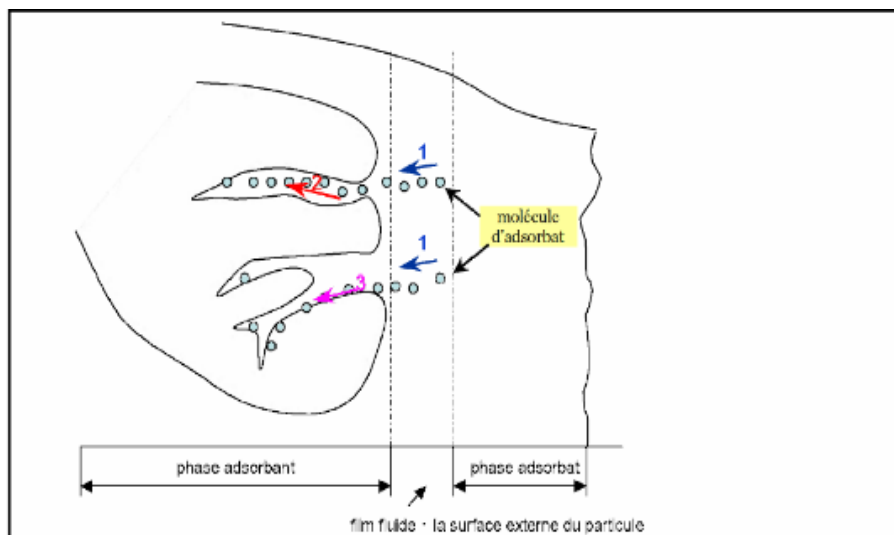


Figure I.7 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain : 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- diffusion de surface [25].

II.5. Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/ adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classées par Giles et al. En quatre principales classes (figure I.8) [26].

- **Isothermes de type S (dite sigmoïde)** : Les isothermes de cette classe présentent à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
- **Isothermes de type L (dite Langmuir)** : elle présente, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat.
- **Isothermes de type H (haute affinité)** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.
- **Isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

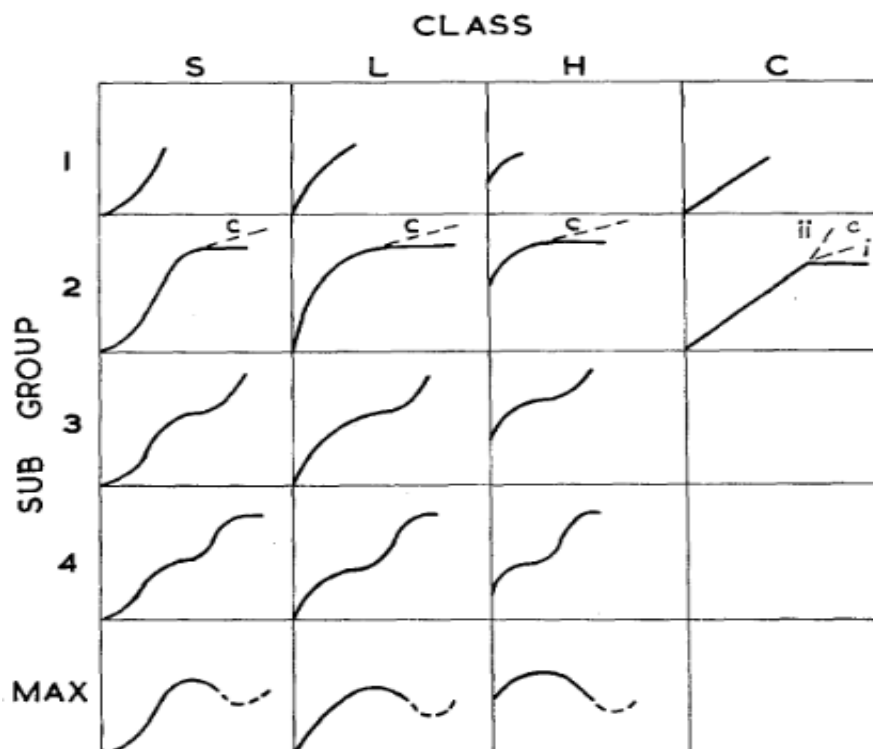


Figure I.8 Classification des isothermes d'adsorption des gaz selon l'IUPAC [27].

II.5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour décrire les performances d'un système adsorbat/ adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés. Ces modèles décrivent la relation entre la masse d'adsorbat fixé à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle en lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption [28].

Dans ce travail, les isothermes les plus utilisées pour décrire l'adsorption des colorants sont les suivantes :

a. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les approximations suivantes [28] :

- ✓ La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre le soluté adsorbé et celui en solution.
- ✓ L'adsorption est limitée à la monocouche.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.1})$$

q_e : quantité adsorbée (mg. g^{-1}).

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}).

K_L : constante de Langmuir (L.mg^{-1}).

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg. L^{-1}).

Les deux constantes K_L et q_m peuvent être calculées à partir de la forme linéaire suivante [28]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{I.2})$$

b. Isotherme de Freundlich

Ce modèle suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface. Dans de nombreux articles publiés, l'isotherme de Freundlich a été appliquée pour représenter l'adsorption multicouche sur des surfaces hétérogènes. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique. Ce modèle est décrit par l'équation suivante [28] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I.3})$$

q_e : quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}).

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg. L^{-1}).

K_F : constante de Freundlich (L/g)

$1/n$: constante de Freundlich.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

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

c. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement θ , en raison des interactions entre les molécules adsorbées sur la surface uniforme. Ce modèle est une application de la relation de Gibbs [29].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(1 + k_T \cdot C_e) \quad (I.5)$$

q_e : quantité du colorant adsorbé à l'équilibre

C_e : concentration du colorant à l'équilibre (mg/l)

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹)

T : température absolue (K)

K_T : constante de Temkin (l/mg)

II.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption est le mode de transfert entre les deux phases liquides et solides. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption [28]. Dans cette étude, les modèles les plus répandus dans littérature tels que le modèle du pseudo premier et pseudo second ordre ainsi que le modèle d'Elovich sont appliqués.

II.6.1. Modèle du pseudo premier ordre

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t . La loi de vitesse s'écrit [30] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (I.6)$$

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg.g⁻¹).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

K_1 : constante de vitesse du premier ordre

Avec l'application des conditions ($t = 0, q_t = 0, t = t_e$ et $q_t = q_e$) et intégration on trouve l'équation linéaire suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2,303}t \quad (I.7)$$

II.6.2. Modèle du pseudo- second ordre

Ce modèle suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. La loi de vitesse est donnée par la relation suivante [31] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.8})$$

Après l'intégration, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.9})$$

II.6.2. Modèle d'Elovich

Le modèle cinétique d'Elovich est une équation de vitesse basée sur la capacité d'adsorption. Il a été utilisé pour décrire des réactions impliquant la chimisorption de gaz sur une surface solide, mais aussi pour modéliser l'adsorption de polluants à partir d'une solution aqueuse. L'équation du modèle d'Elovich est généralement exprimée comme suit [32] :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta - q_t) \quad (\text{I.10})$$

Où :

α : est la constante de vitesse d'adsorption initiale (mg/g.min).

β : est une autre constante de désorption liée l'étendue de la couverture de surface, (g.mg⁻¹).

q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg/g).

Après l'intégration, l'équation devient

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{I.11})$$

II.7. Etude thermodynamique

Elle permet de calculer les paramètres thermodynamiques tels que : l'entropie (ΔS°), l'enthalpie (ΔH°), et l'enthalpie libre (ΔG°) sur la nature de l'adsorption (chimique ou physique). Ces derniers mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d , qui est défini comme étant

le rapport de la concentration adsorbé de soluté sur la concentration restante en mg par litre de solution.

Il est donné par la relation suivante [33] :

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (I.12)$$

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg.l^{-1})

C_{ads} : concentration de l'espèce adsorbée a l'équilibre (mg.L^{-1})

La variation de l'enthalpie libre standard (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est définie comme suit, en fonction des variations d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I.13)$$

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln k_d \quad (I.14)$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G=0$, par conséquent :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (I.15)$$

L'enthalpie libre standard est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard par la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (I.16)$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (I.17)$$

Connaissance de la valeur de l'entropie standard (ΔS°) nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard (ΔH°) du processus nous informe sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption. La valeur de ΔG° nous renseigne sur la spontanéité, et la faisabilité du processus d'adsorption [34]

II.8. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'adsorption des liquides par les solides, peut être influencée par de nombreux facteurs dont [35] :

❖ *pH de la solution* : Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations [35] .

❖ *Température* : L'adsorption physique s'effectue à basse température (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique), ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C [36].

❖ *Surface spécifique* : la dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [37]

III. Adsorbants

Les adsorbants industriels les plus courants sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées. Dont ces caractéristiques de ces adsorbants sont récapitulées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : caractéristiques des principaux adsorbants industriels [38].

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2500	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4

Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

IV. Biosorbants

Le terme biosorbant ou biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable [39]. Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables. Les biosorbants sont généralement disponibles au niveau des exploitations agricoles (déchets verts) et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche. En raison de leur abondance et leur faible coût. La recherche s'est orientée ces dernières années vers ces biomatériaux biodégradables qui répondent aux exigences de l'aspect environnemental. Plusieurs biosorbants ont été utilisés dans l'adsorption de colorants, à savoir dans cette étude nous sommes intéressés à la sciure de bois pour son abondance [40].

IV.1. Sciure de bois

La sciure de bois désigne l'ensemble des petites particules et fins copeaux issus du sciage de bois (figure I.1).

Les principaux composés structuraux du bois sont la cellulose, l'hémicellulose et la Lignine. A ces trois composés viennent s'ajouter des substances mineures telles que les extractibles de nature organique et les cendres. Les sciures de bois représentent l'une des principales biomasses étudiées pour l'adsorption des métaux [41].



Figure I.9 Sciure de bois

V. Préparation des charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [42]. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface [43]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de la méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation). De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [44]

Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique.

V.1. Carbonisation (pyrolyse)

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [45]

V.2. Activation : l'activation assure un meilleur développement de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [44]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. En générale l'activation physique est opérée à des températures élevées et à des temps d'activation très longs. Par ailleurs, lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs, le matériel ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisés dans l'adsorption de deux colorants sur la sciure de bois.

I. Réactifs et matériel utilisés

I.1. Biomatériau

Le matériau utilisé dans cette étude comme biosorbant est la sciure de bois provenant de l'entreprise Leader Meuble Taboukert de Tizi Ouzou. Elle se présente sous forme de petits copeaux. Dans cette étude, Son utilisation comme adsorbant est sous forme de poudre fine. La préparation de la poudre se fait selon le mode opératoire suivant :

a- Lavage et séchage de la sciure: la sciure est lavée plusieurs fois avec l'eau de robinet pour éliminer la poussière et les impuretés ensuite avec de l'eau distillée. Elles sont ensuite séchées dans une étuve à 60 °C pendant 24 heures.

b- Broyage de la sciure de bois : la sciure de bois est broyée à l'aide d'un broyeur électrique. La poudre obtenue à la fin est très fine et homogène (figure II.1).

c- Tamisage : la poudre obtenue est tamisée à l'aide d'un tamiseur à vibration de différentes granulométries (0.08 mm, 0.16 mm, 0.200 mm, 0.315 mm) (Figure II.2).

d- Stockage de la poudre : la poudre est ensuite stockée dans un récipient en plastique hermétique pour une utilisation ultérieure.

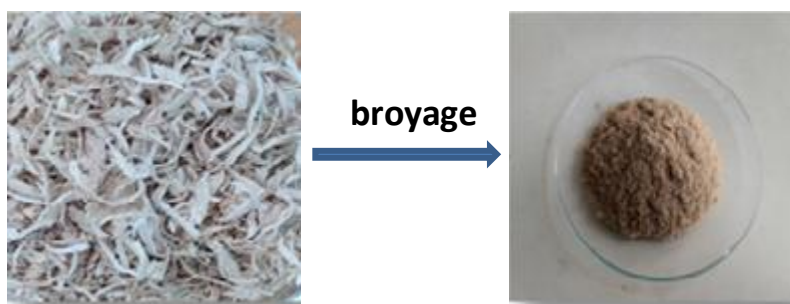


Figure II. 1 : Procédure de préparation de la poudre des sciures de bois



Figure II.2 : Tamiseur à vibration utilisé dans cette étude.

I.2. Colorants

Les colorants étudiés sont le bleu turquoise (BT) et le jaune cibacron (JC), ce sont des colorants anioniques. Ils proviennent de l'industrie textile COTTEX DE DRAA BEN KHEDDA (wilaya de TIZI OUZOU). Ces colorants sont très utilisés dans la teinture du coton. Ils sont choisis dans étude leur haute solubilité dans l'eau et leur analyse simple et rapide.

Les propriétés chimiques et physiques du BT et JC sont résumées dans le tableau II.1

I.2.1 Préparation des solutions du colorant

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

Tableau II.1.a : Propriétés chimiques et physiques du bleu turquoise

Structure du bleu turquoise (BT)	
Nom commercial	Bleu turquoise
Nom chimique	Reactive blue 72
Formule chimique	$C_{32}Cu H_{14}Na_4O_{12}S_4$
Poids moléculaire (g/mole)	981 g.mol^{-1}
Solubilité	Soluble dans l'eau
Classe tinctoriale	Réactif

Tableau II.2.b: Propriétés chimiques et physique du jaune cibacron

Structure du jaune cibacron (JC)	
Nom commercial	Jaune cibacron
Nom chimique	Jaune 2G
Formule chimique	$C_{25}H_{15}N_9Na_3O_{10}S_3Cl_3$
Poids moléculaire (g/mole)	828 g.mol^{-1} .
Solubilité	Soluble dans l'eau
Classe tinctoriale	Réactif

I.2.2. Analyse des solutions colorées par spectrophotométrie UV-visible

La technique la plus utilisée pour la détermination de la teneur des colorants en solution est la spectrophotométrie UV-visible. C'est une technique basée sur la capacité de certaines molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Elle est généralement utilisée pour déterminer quantitativement la concentration des métaux de transition et les composés organiques fortement conjugués en utilisant la loi de Beer Lambert. La lumière monochromatique traverse une cuve contenant une solution absorbante. Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise.

La loi de Beer Lambert est donnée par l'équation suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot L \quad (\text{II.1})$$

A : Densité optique (ou absorbance).

I_0 : Faisceau de la lumière monochromatique incident.

I : Faisceau de la lumière sortant.

L : Epaisseur de la cuve d'analyse.

C : Concentration de la substance absorbante.

ε : Coefficient d'extinction molaire.

Dans ce travail, un spectrophotomètre UV-Visible de marque Shimadzu UV-1280 a été utilisé (figure II.3).



Figure II.3: Spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans cette étude.

I.2.3 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) des deux colorants

Le spectre d'absorption d'une substance permet de déterminer la longueur d'onde correspondant à son maximum d'adsorption. Les valeurs des longueurs d'onde d'absorption maximales sont 632 nm et 415 nm pour le bleu turquoise et le jaune cibacron respectivement.

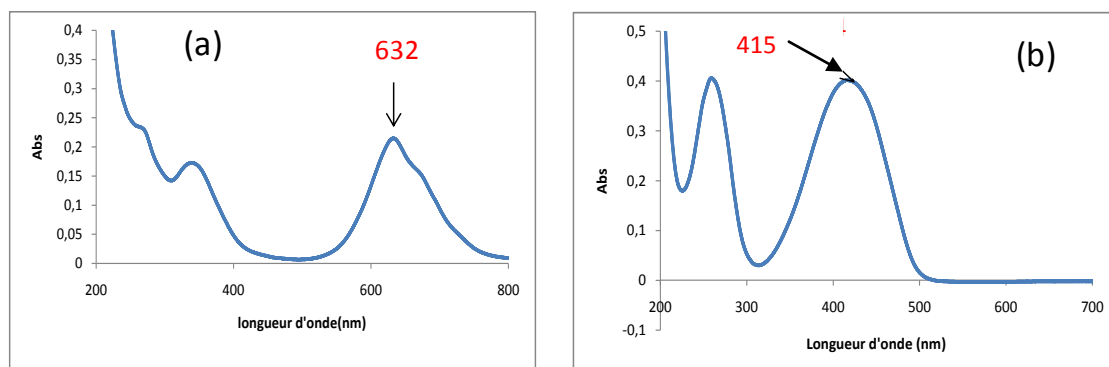


Figure II.4 : Détermination de la longueur d'absorption maximale des deux colorants :
(a) BT, (b) JC.

I.2.3 Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est nécessaire pour déterminer la concentration de l'élément analysé dans un échantillon inconnu. A partir des solutions mères des colorants, une série de solutions de concentrations variant de 5 à 50 ppm ont été préparées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible, Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à 632 pour le bleu turquoise et 415 pour le jaune cibacron. Les valeurs des absorbances sont résumées dans le tableau II.2 et les courbes d'étalonnage sont présentées sur la figure II.5.

Tableau II.2: Absorbance des colorants en fonction des concentrations des solutions étalons.

C (mg/L)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Abs (BT)	0,143 7	0,281 8	0,413 4	0,557 8	0,693 7	0,886 2	1,030 7	1,170 4	1,302 3	1,438 3
Abs (JC)	0,085	0,173	0,259	0,352	0,432	0,529	0,619	0,700	0,787	0,873

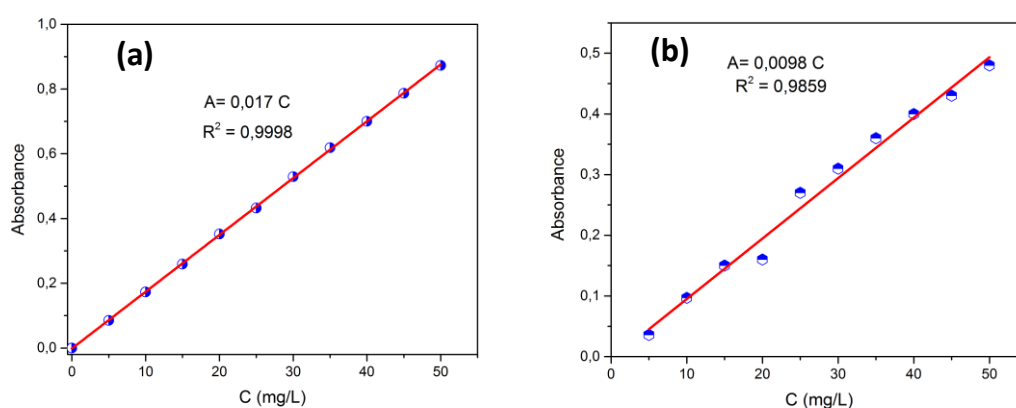


Figure II.5 : Courbes d'étalonnage des colorants ; (a) bleu turquoise, (b) jaune cibacron.

I.3. Caractérisation de la sciure de bois

I.3.1. Teneur en humidité

La teneur en humidité nous renseigne sur la masse réelle du matériau. Elle est déterminée par séchage dans une étuve portée à 105°C d'une prise d'essai de 10 g de poudre jusqu'à l'obtention d'un poids constant, conformément à la norme AFNOR NF V 03-921 (Norme française homologuée NF, 1967). La teneur en eau, notée H (% massique), est calculée suivant la relation:

$$H(\%) = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

m_0 : masse de l'adsorbant avant séchage (g).

m_1 : masse de l'adsorbant après séchage (g).

I.3.2. Matières volatiles et teneur en cendres

La teneur en cendres et en matières volatiles, nous renseigne sur la quantité de matières inorganiques qui se trouve dans le matériel végétal. Pour déterminer les valeurs de ces caractéristiques, une prise d'essai de 2 g du matériau est placée dans un four à 550°C pendant 2 heures.

La teneur en cendres est calculée comme suit :

$$Cendre(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

Et la teneur en matières volatiles est donnée par la relation suivante :

$$Matière\ volatiles\ (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

m_1 : masse de l'adsorbant (g).

m_2 : masse de l'adsorbant après calcination (g)

I.3.3. Détermination du point de zéro charge

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans le phénomène d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 50 ml de NaCl (0,01M) à différents pH initiaux variant de 2 à 12 par ajout de HCL (0.1N) ou de NaOH (0.1N) à température ambiante. Après avoir noté les pH initiaux, on ajoute dans chaque flacon 0,05 g d'adsorbant, les suspensions sont laissées sous agitations pendant 24 heures. Après 24 heures d'agitation, le pH final de chaque flacon est noté. Le pH_{pzc} est alors déterminé en portant sur un graphe $\text{pH}_i = f(\text{pH}_f)$ et $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$. Le point d'intersection entre les deux courbes, correspond au pH_{pzc} du matériau.

II. Protocole des expériences d'adsorption

Les expériences d'adsorption sont été réalisées en mettant en contact une masse définie la sciure de bois avec 25 ml d'une solution de colorant (BT)et (JC) de concentration connue à température et à vitesse d'agitation constantes de 250 tr/min .Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur va et vient type Edmund Buhler GmbH (figure II.6).

Le pH initial désiré de la solution est ajusté par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1M) ou de soude NaOH (0.1M). Après un temps de contact déterminé, la suspension est centrifugée, la solution recueillie est dosée par spectrophotométrie UV-Visible.

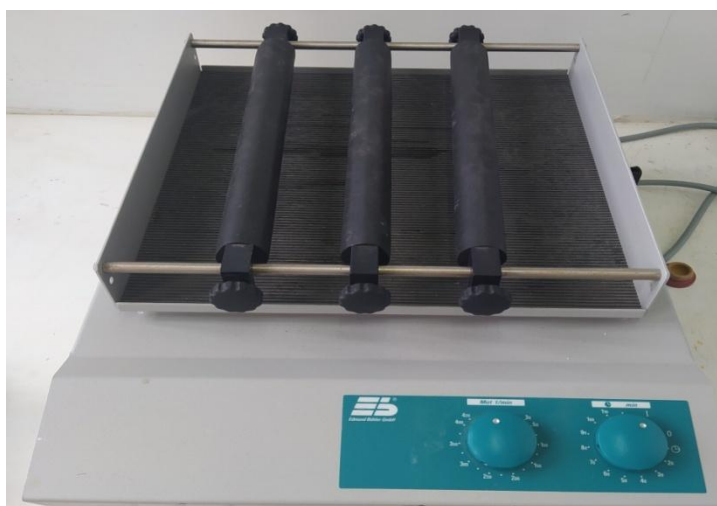


Figure II.6 : Agitateur va et vient utilisé dans les expériences d'adsorption.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée soit par détermination du taux d'élimination noté E (%), où par le calcul de la capacité d'adsorption, notée « q » exprimée en mg de colorant par gramme d'adsorbant. Le rendement d'adsorption est calculé à l'aide de la relation :

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.5})$$

La quantité de colorant adsorbé est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (\text{II.6})$$

C_0 : concentration initiale du colorant (mg.l^{-1}).

C_e : concentration à l'équilibre du colorant (mg.l^{-1}).

m : masse du biosorbant (g).

V : volume de la solution du colorant (L).

III. Activation de matériaux

La sciure de bois est activée par pyrolyse. Elle a été effectuée dans un four à moufle type SELECT HORN en prenant 12 g de matériau dans un creuset en porcelaine en prenant la précaution de bien couvrir le creuset. Le système est chauffé progressivement à une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{m}$ jusqu'à la température d'activation choisie. Après un temps de séjours de deux heures correspondant au temps d'activation, le système est refroidi et la poudre obtenue est pesée.

Des essais sont réalisés à différentes températures (de 350 à 600°C). Les matériaux obtenus sont testés pour l'adsorption du jaune cibacron. Un meilleur rendement est obtenu à 500° d'activation. Cette température est alors choisie pour l'activation du matériau.

L'utilisation de la sciure de bois activée (SBa) est limitée dans cette étude à l'adsorption du jaune cibacron. L'effet de la quantité de l'adsorbant et du pH à été étudié.

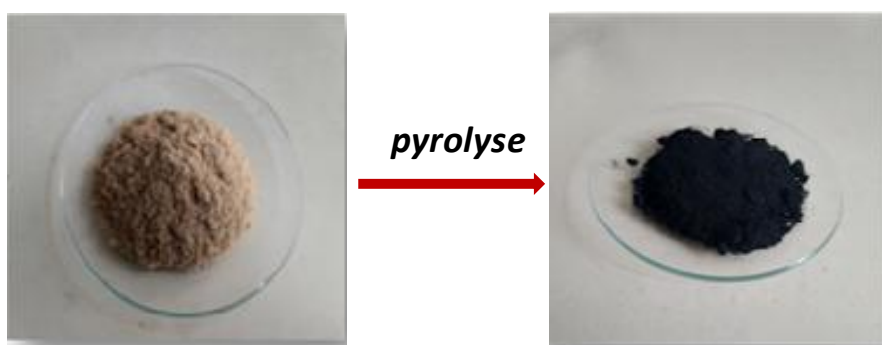


Figure II.7 : image du matériau obtenu après pyrolyse

Chapitre 3

Résultats et discussions

L'objectif de ce chapitre est de présenter et d'interpréter les différents résultats obtenus de l'élimination de BT et JC par la poudre de la sciure de bois. Cette dernière été utilisée à l'état brut et à l'état activé. L'optimisation de différents paramètres tels que : la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en colorant, la température et le pH a été effectuée.

I. Caractérisation de la sciure de bois

I.1. Caractéristiques physico-chimiques

Le tableau III.1 récapitule les caractéristiques physico-chimiques de la sciure de bois. Il ressort de l'analyse un faible taux de cendre et un bon pourcentage d'élément carbone. Le matériau choisi est donc convenable à être utilisé pour l'obtention d'un bon charbon actif.

Tableau III.1 : caractéristiques physico-chimiques de la sciure de bois

Paramètres	Valeurs (%)
Teneur en humidité	3,28
Matières volatiles	99,505
Cendre	0,48

I.2. Point de charge nulle

Le point de charge nulle est une caractéristique importante à déterminer dans le processus d'adsorption. En effet la connaissance de ce paramètre pour les adsorbants nous permet de prévoir la possibilité de l'adsorption dans un domaine de pH donné.

Les résultats obtenus pour déterminer le pH_{zpc} du biosorbant étudié a été représenté dans la figure III.1. La valeur obtenue est de 7.11. Essentiellement, à un pH de la solution supérieur au pH_{zpc} , la surface du biosorbant est chargée négativement, ce qui favorise l'adsorption des colorants cationiques. Tandis qu'à un pH inférieur au pH_{zpc} la surface du biosorbant est chargée positivement, le support est attracteur des colorants anioniques [1].

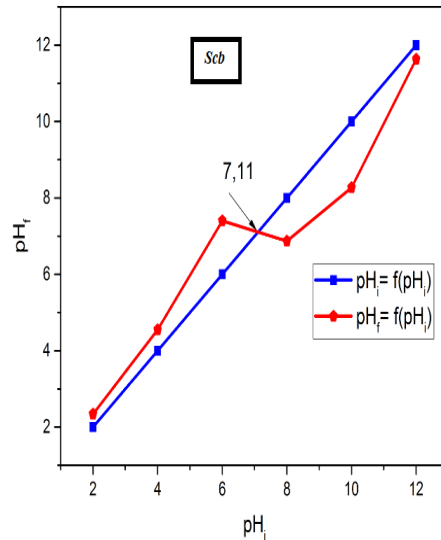


Figure III.1: détermination du point de charge nulle (pH_{zpc}) de la sciure de bois brute

II. Adsorption du bleu turquoise et du jaune cibacron par la sciure de bois brute

II.1. Effet de la masse de l'adsorbant

L'optimisation de la masse de l'adsorbant est nécessaire pour éliminer un maximum de colorants d'une solution aqueuse de concentration connue [2]. Les expériences ont été réalisées en faisant varier la masse de l'adsorbant (Scb) de 0.01 à 0.45 g pour le BT et de 0.01 à 0.6 g pour le JC. Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de la dose de l'adsorbant influe positivement sur le rendement d'élimination des deux colorants. Nous remarquons qu'une masse de 0,3 g de Scb est capable de fixer un maximum de colorants de l'ordre de 93% pour le BT et 52% pour le JC. Au-delà de cette quantité, le rendement devient constant.

La figure III.2 montre que l'augmentation de la dose du biomatériau conduit à une diminution de la capacité de la biosorption par unité de masse (mg/g) en raison de l'instaurance des sites d'adsorption [1].

La capacité de biosorption est inversement proportionnelle à la dose de l'adsorbant. Ainsi, son augmentation entraîne une diminution directe de la capacité d'adsorption. Cette diminution de la capacité de la sorption est due à la superposition et l'agrégation des sites de biosorption [1].

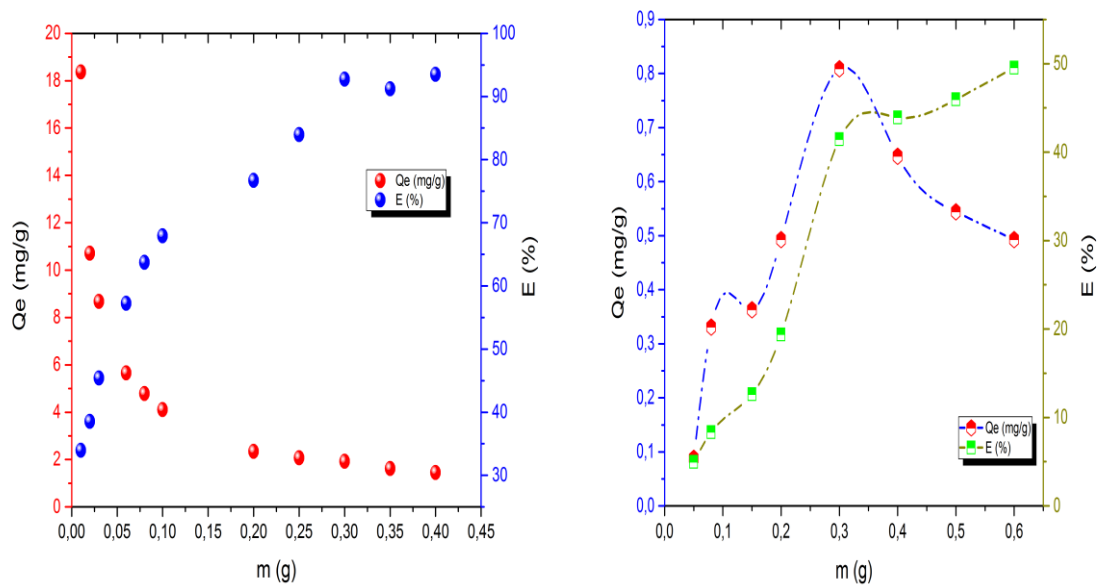


Figure III.2 : Effet de la masse de Scb sur l'adsorption de : a) BT et b) JC.
($pH_{BT} = 2,05$; $pH_{JC} = 2,14$; $C = 25 \text{ mg/l}$, $T = 25 \text{ C}^\circ$, $V = 25 \text{ ml}$ et $v = 250 \text{ tr/min}$)

II.2. Effet de la granulométrie des particules

Plusieurs études soulignent l'importance de la granulométrie des particules de la sciure du bois dans le processus d'adsorption. Elles ont montré que plus les particules de l'adsorbant sont fines, plus le matériau adsorbe mieux [3].

Afin d'étudier l'effet de la granulométrie du support sur le phénomène d'adsorption, nous avons utilisés quatre diamètres : 0,315 ; 0,200 ; 0,16 et 0,08mm. La figure III.3 montre que les quantités adsorbées augmentent légèrement quand la taille des particules diminue.

Le rendement d'élimination passe de 92 à 83 % dans le cas du BT et passe de 50 à 38% dans le cas du JC.

Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que la surface spécifique est d'autant plus grande que les particules sont plus petites et que l'accès dans leurs pores sera plus facile [3].

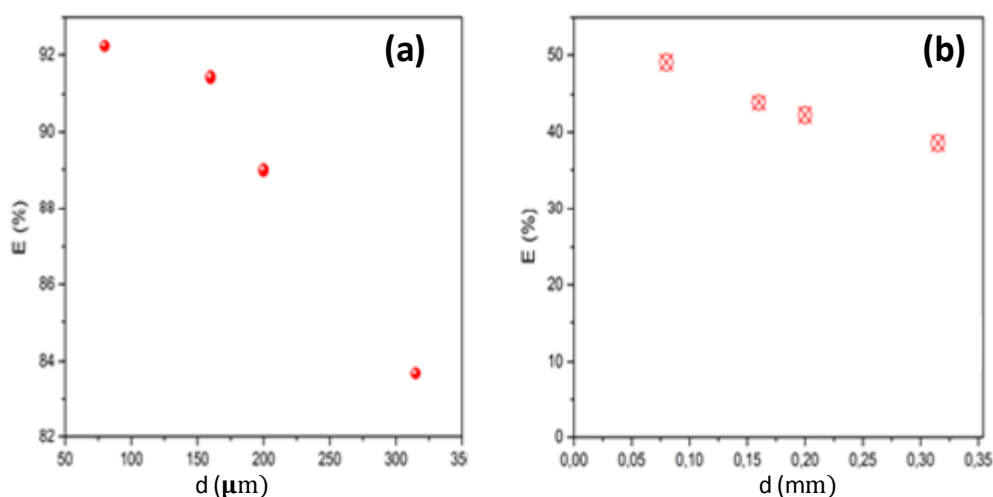


Figure III.3 : Effet de la taille de l'adsorbant sur la rétention du colorant ; a) BT, b) JC ($C_0=25\text{mg/L}$, $\text{pH}=2.14$, $V=25\text{ml}$, $m=0.3\text{ g}$, $T=25^\circ\text{C}$).

II.3. 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'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [4].

Dans notre étude, nous avons suivi l'influence du pH sur la fixation des deux colorants (BT et JC) à différentes valeurs (2,05 à 10). Les expériences ont été réalisées à une concentration initiale de 25mg/L et avec une masse de 0,3 g d'adsorbant à température ambiante.

Pour des valeurs de pH supérieures à 7,11 correspondant au pH de charge nulle, la surface de l'adsorbant est chargée négativement et à des valeurs de pH inférieures à 7,11, la surface est chargée positivement, ce qui engendre des attractions électrostatiques entre les anions du colorant et la surface de l'adsorbant. Comme le montre la figure III.4, le pourcentage d'élimination diminue avec l'augmentation du pH.

Dans le cas du BT, nous remarquons que le pourcentage de décoloration sur le Scb diminue de 95 % à $\text{pH}=2,05$, jusqu'à 12% à $\text{pH}=5$, puis augmente avec le pH pour atteindre 22% à $\text{pH}=10$. Dans le cas du JC le pourcentage de décoloration sur le Scb diminue de 75% à $\text{pH}=2,05$, jusqu'à 22% à $\text{pH}=3$. Au-delà de ce pH le JC ne s'adsorbe pas.

A cette valeur de pH (2,05) la surface de l'adsorbant (Scb) est chargée positivement, ce qui est responsable d'une bonne adsorption du BT et JC dans ce domaine de pH. La diminution des rendements peuvent être attribuée aux répulsions des forces électrostatiques à des pH supérieurs à 7,11[4].

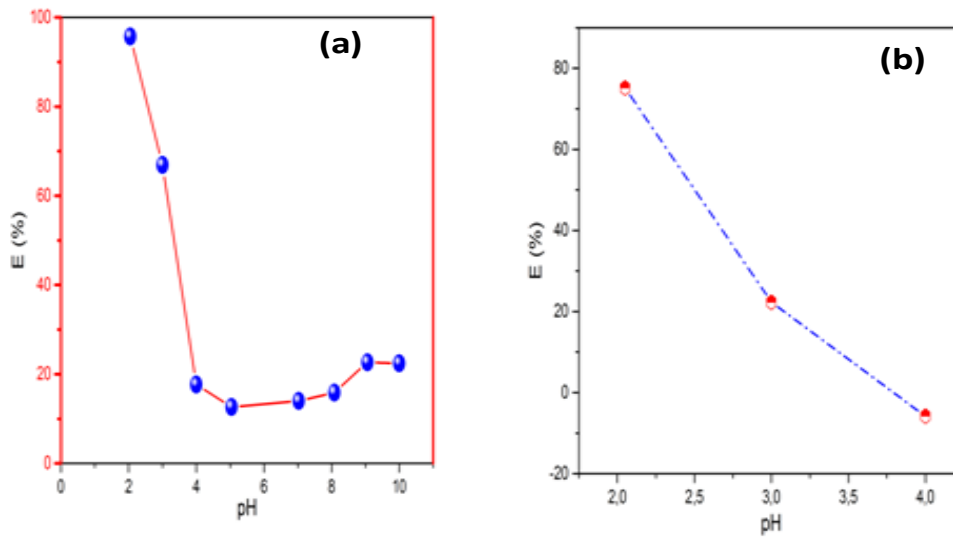


Figure III.4: Influence du pH de la solution sur l'adsorption des colorants sur la Scb : a) BT et b) JC ($C_0=25$ mg/l, $V=25^\circ\text{C}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=0.3\text{g}$, $t=2$ heures)

II.4. Etude cinétique

II.4.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact est un facteur très important dans le processus d'adsorption. L'effet du temps de contact sur le taux d'élimination de BT et JC par le biosorbant (Scb) a été suivi entre 5 min et 360 min. La figure III.5 illustre les résultats obtenus. L'étude cinétique montre que le processus d'adsorption s'est déroulé en deux étapes. Dans la première étape, l'adsorption est rapide pour les deux colorants, elle est atteinte au bout de 30 et 45 minutes pour les deux colorants BT et JC respectivement. Cela est dû probablement à la grande disponibilité des sites d'adsorption présents à la surface des particules de l'adsorbant.

Dans la deuxième étape, l'évolution de l'élimination du BT et JC par l'adsorbant Scb est de plus en plus lente jusqu'à atteindre la valeur du rendement à l'équilibre. Ceci s'explique par le fait qu'au fur et à mesure de l'occupation de ces sites par l'adsorbat, le processus d'adsorption devient moins efficace et plus lent [5]. L'équilibre est atteint après un temps de contact d'environ 90 min pour le BT et 105 min pour le JC.

La quantité adsorbée à l'équilibre est de 1,48 mg/g pour le BT et 1,14 mg/g pour le JC.

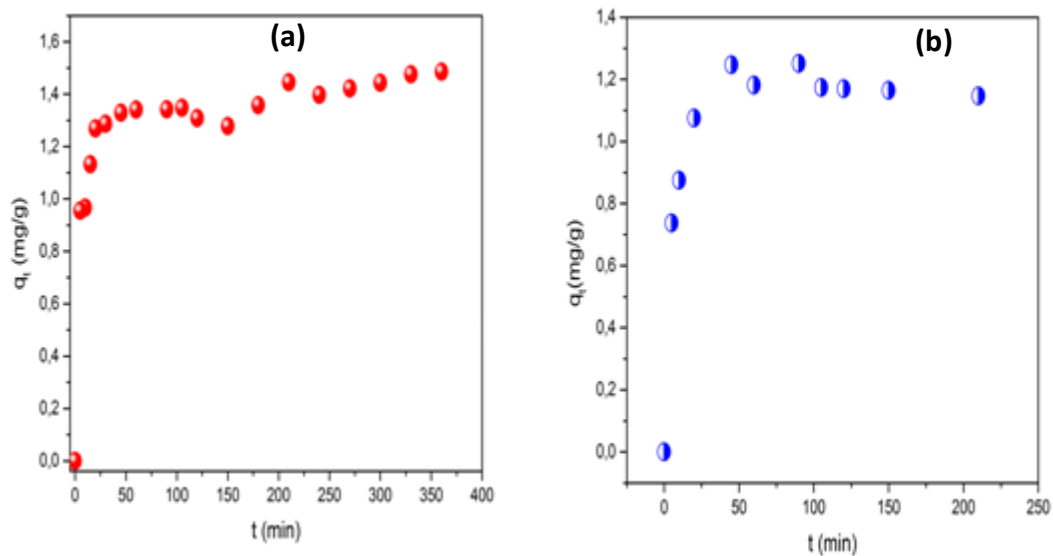


Figure III.5: cinétique d'adsorption : a) BT, b) JC
 ($\text{pH}_{\text{BT}}= 2.08$, $\text{pH}_{\text{JC}}=2.05$, $m=0.3$ g, $C_0=25\text{mg/l}$, $V=25\text{ml}$, $T=25^\circ\text{C}$).

II.4.2. Modèles cinétiques

Afin d'examiner le mécanisme d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été utilisés, à savoir le pseudo premier ordre (PPO), le pseudo second ordre (PSO) et le modèle d'Elovich.

a. Cinétique du pseudo-premier ordre

La figure III.6 présente la cinétique de PPO pour les deux colorants, il s'avère que le modèle du pseudo-premier ordre ne traduit pas la réaction d'adsorption. Ce modèle n'est pas applicable dans le cas de la décoloration des solutions du BT et JC par le matériau étudié (SCb). En effet, le coefficient de détermination (R^2) est loin de l'unité pour les deux colorants (tableau III.2) et les quantités adsorbées déterminées expérimentalement sont très différentes de celles calculées.

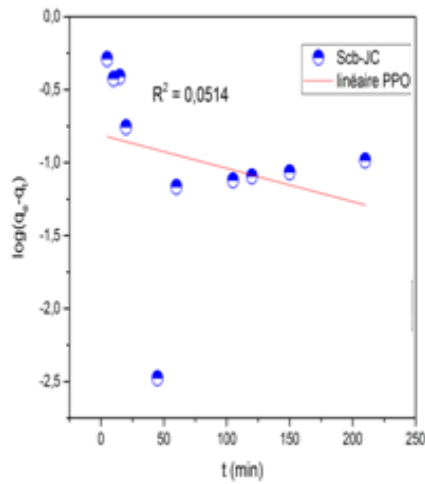
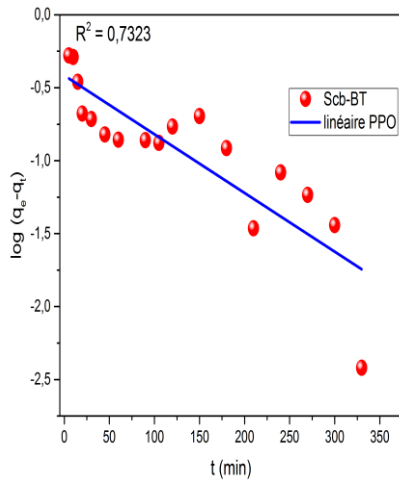


Figure III.6: modèle cinétique du PPO.

(a) :BT

(b) :JC

b. Cinétique de pseudo-second ordre

La figure III.7 présente l'application de ce modèle aux résultats obtenus expérimentalement. Nous pouvons dire que le modèle du pseudo-second ordre traduit de manière efficace le processus d'adsorption. Les valeurs des quantités adsorbées « q_e » calculées pour les deux colorants utilisés, sont proches de celles obtenues expérimentalement (tableau III.2). Le coefficient de détermination est très proche de l'unité ($R^2=0.99$ pour le BT et $R^2=0.98$ pour le JC).

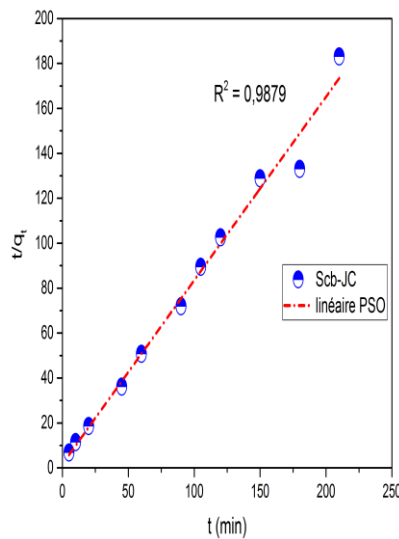
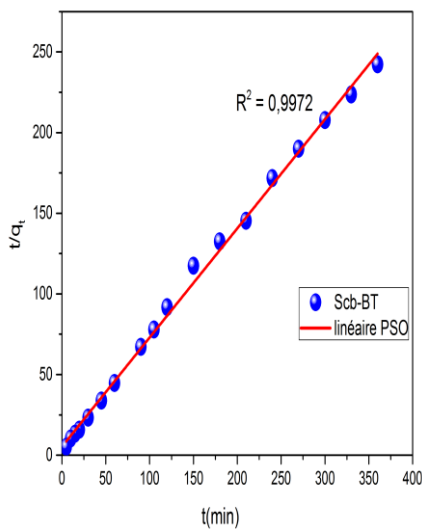


Figure III.7: modèle du pseudo-seconde-ordre

(a) :BT

(b) :JC

c. Modèle d'Elovich

La figure III.8 montre que ce modèle n'est pas satisfaisant pour la description des résultats expérimentaux, la valeur du coefficient de détermination est loin de l'unité ($R^2=0.8416$ pour le BT et $R^2=0.706$ pour le JC).

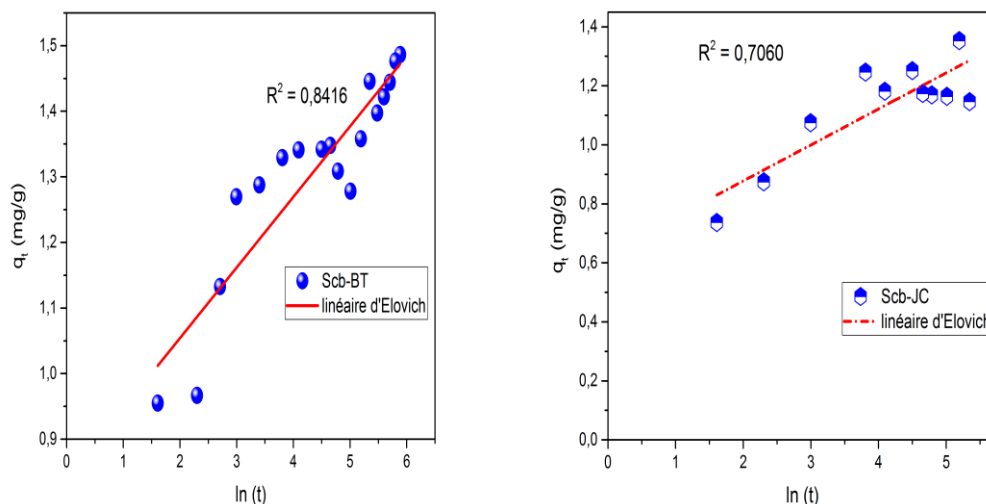


Figure III.8 : modèle d'Elovich

(a) :BT (b) : JC

Tableau III.2 : paramètres cinétiques d'adsorption des deux colorants (BT et JC)

Colorant	Pseudo 1 ^{er} ordre				Pseudo 2 ^{eme} ordre			<i>modèle d'Elovich</i>		
	Q_e exp (mg/g)	Q_e cal (mg/g)	K_1 (g/mg.min)	R^2	Q_e cal (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	α (mg/g.min ⁻¹)	β (g/mg)	R^2
BT	1,48	0,68	0,00852	0,7323	1,47	0,0875	0,9972	260,09	9,29	0,8416
JC	1,24	0,43	0,0078	0,0514	1,22	0,38	0,9879	21,85	8,19	0,7060

II.5. L'effet de la concentration initiale

Le processus d'adsorption a été effectué à des concentrations initiales du BT et JC allant de 10 à 300 mg/l. La figure III.9 montre que le meilleur pourcentage d'élimination pour les deux colorants est obtenu à des faibles concentrations (10-20 mg/l) cela peut s'expliquer par le fait que le rapport entre la surface disponible et le volume des molécules du colorant est faible. Quand la concentration augmente de (20 à 300 ppm) le rendement d'élimination des deux colorants diminue. Le meilleur rendement obtenu pour le BT atteint 90%, et pour le JC atteint 88%. Les rendements d'éliminations élevés obtenus pour de faibles concentrations initiales en colorant sont dus à la grande disponibilité des sites actifs sur la surface adsorbante. Cependant, tous les adsorbants ont un nombre limité de sites d'adsorption, qui deviennent saturés à une certaine concentration initiale [6]

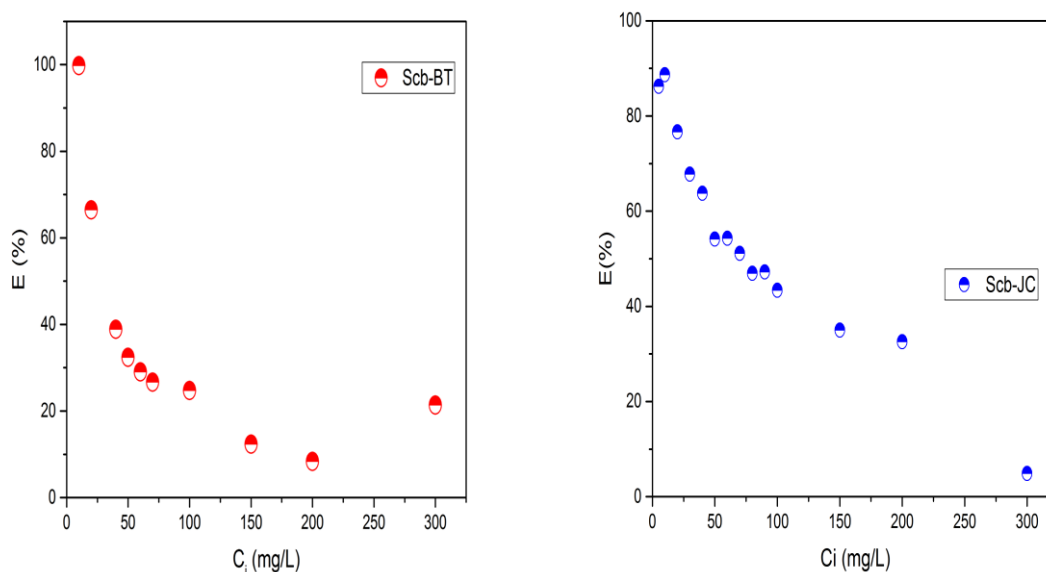


Figure III.9: influence de la concentration initiale sur l'adsorption du BT et du JC sur la Scb ($V=25\text{ml}$, $\text{pH}_{\text{BT}}=2.14$, $\text{pH}_{\text{JC}}=2.08$, $m=0,3\text{g}$, $t= 2$ heures)

II.5.1. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. L'analyse de l'isotherme d'adsorption est utilisée pour décrire les interactions des molécules d'adsorbat avec la surface adsorbante [7]:

Les isothermes d'adsorption obtenues dans notre étude sont représentées dans la figure III.10. Elles indiquent que lorsque la concentration initiale des deux colorants augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface de l'adsorbant. Selon la classification des isothermes d'adsorption adoptée par Giles et al[8] l'isotherme du BT et de JC est de type L. Cela indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

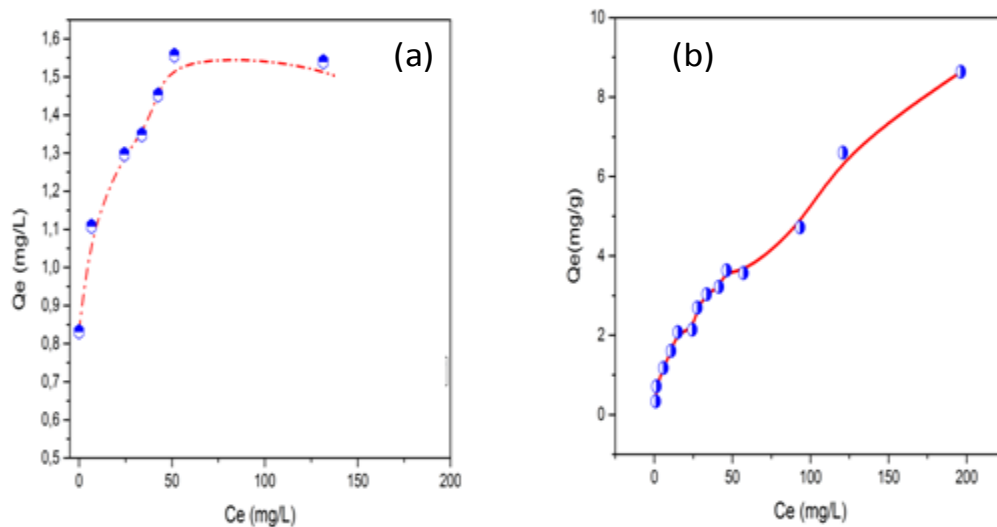


Figure III.10 : isothermes d'adsorption des colorants sur la sciure de bois ; a) BT, b)JC

II.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir, Freundlich et Temkin nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption de chaque type d'isotherme.

La figure III.12 montre que dans le cas du BT, le modèle de Langmuir décrit mieux les résultats obtenus. Les résultats consignés dans le tableau III.4, montrent que la valeur du coefficient de détermination obtenu ($R^2 = 0,997$) est très proche de l'unité. La quantité maximale adsorbée calculée est $q_m = 1.44$ mg/g.

Par contre, dans le cas de l'adsorption du jaune cibacron, le modèle de Freundlich est le mieux adapté ($R^2 = 0.978$). Cependant, nous remarquons que le modèle de Temkin ne convient à aucun des colorants, les coefficients de détermination obtenus sont loin de l'unité.

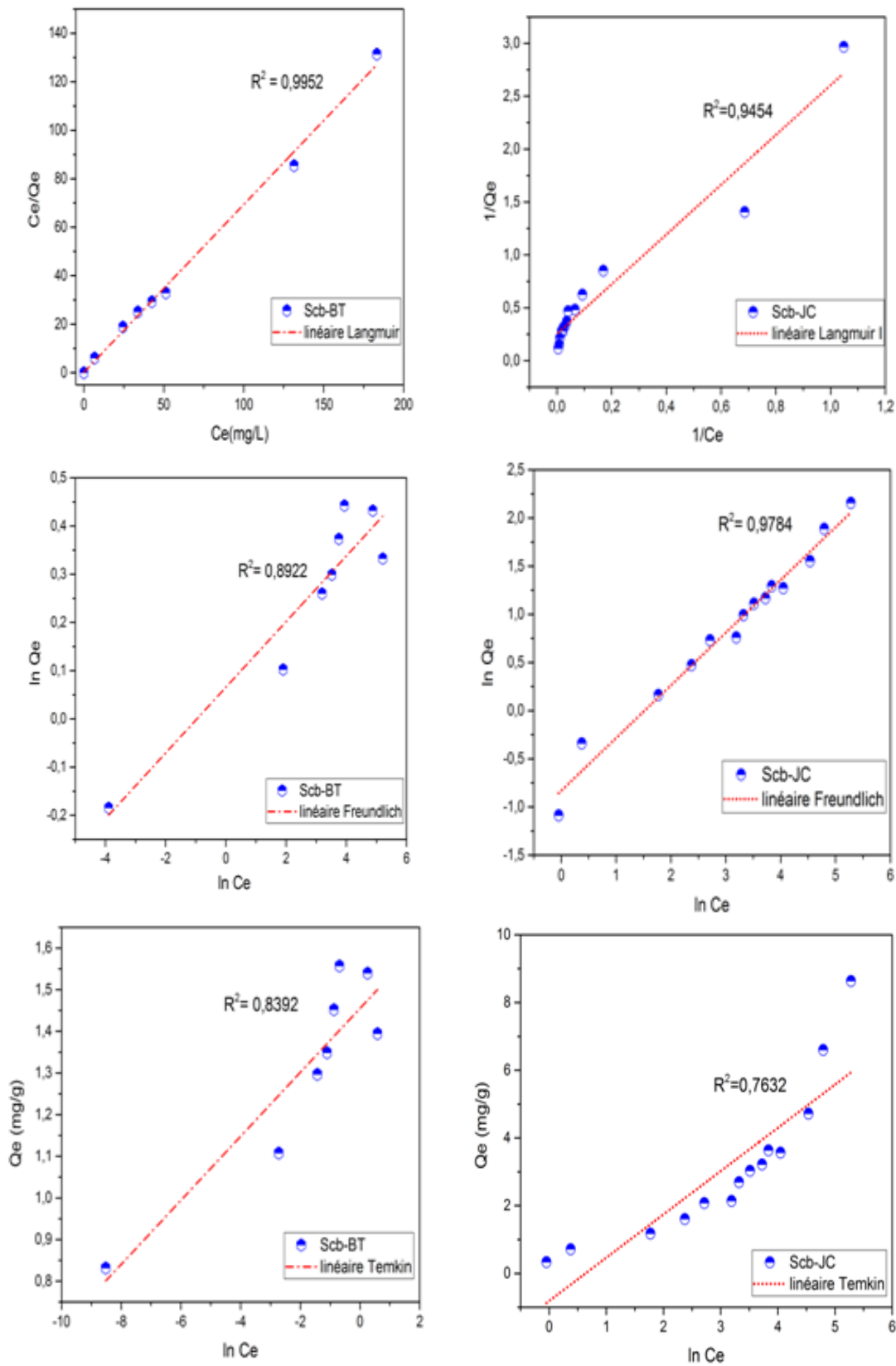


Figure III.11 : modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption de BT et le JC

Tableau III. 3: paramètres des différents modèles d'isothermes d'adsorption

Modèle	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$Q_m(\text{mg/g})$	K_L (L/mg)	R^2	n	$K_f(\text{L/g})$	R^2	$\Delta Q(\text{KJ/mol})$	$K_T(\text{L/g})$	R^2
BT	1,44	4,36	0,9952	14,68	1,067	0,8922	32,26	1,014	0,8392
JC	0,42	9,33	0,9454	1,82	0,4354	0,9784	1,938	0,99	0,7632

II.6. Effet de la température

Dans beaucoup de cas, la température provoque des effets importants sur le phénomène de l'adsorption. Son augmentation favorise non seulement la mobilité des ions en solution, mais permet aussi aux molécules de l'adsorbat de pénétrer le plus loin possible dans les pores internes des particules de l'adsorbant. Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption [4]. L'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption a été évalué en faisant varier la température de 301 à 323 K pour le colorants BT et e 303 à 323 K pour le JC. D'après la courbe (figure III.12.b), on constate que la rétention du colorant bleu turquoise augmente avec l'augmentation de la température en allant de 57% à 78%. Ce qui nous amène à dire que le processus de l'adsorption serait endothermique.

Par contre pour le colorant jaune cibacron (figure III.12.b), on constate qu'une augmentation de la température provoque une diminution de rendement d'adsorption, il passe de 67% à 52%. Ce résultat révèle que l'adsorption du JC sur les Scb est de nature exothermique.

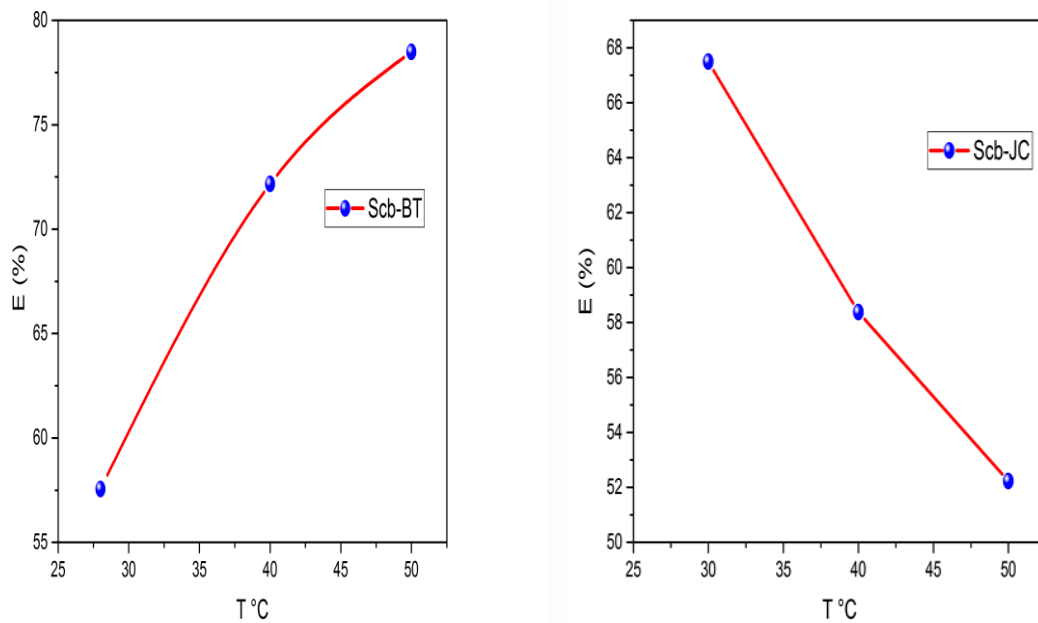


Figure III.12 : Influence de la température sur l'adsorption du BT et JC sur la sciure de bois
($C_0= 25\text{mg /l}$, $V= 25\text{ml}$, $m= 0.03$, $\text{pH}_{\text{BT}}=2.05$, $\text{pH}_{\text{JC}}=2.05$ $t=2\text{h}$)

II.7. Etude thermodynamique

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [9-10]. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques : chaleurs d'adsorption ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 des colorants (BT et JC) sur la sciure de bois sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin (figure III.13).

Les valeurs de l'énergie libre (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) sont déduites à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\ln k_d = f(1/T)$ et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.3.

La valeur de l'énergie de Gibbs pour les différentes températures est inférieure à zéro ($\Delta G^0 < 0$), ce qui prouve que le processus d'élimination des deux colorants par la Scb est spontané. Cela veut dire que les forces attractives adsorbat-adsorbant sont suffisamment fortes pour s'établir sans apport de source d'énergie extérieure.

La valeur négative de la chaleur d'adsorption signifie que le processus d'adsorption du jaune cibacron sur la sciure de bois est exothermique.

Dans le cas de l'adsorption du bleu turquoise la valeur positive de la chaleur d'adsorption confirme que le processus est endothermique.

En outre, on constate que la valeur de la chaleur d'adsorption est inférieure à 40 KJ/mol pour les deux colorants, ce qui indique que l'adsorption est de nature physique.

Les résultats montrent également que la variation de l'entropie est négative pour les deux colorants. Ceci suggère une diminution du désordre à l'interface adsorbat-adsorbant pendant l'adsorption.

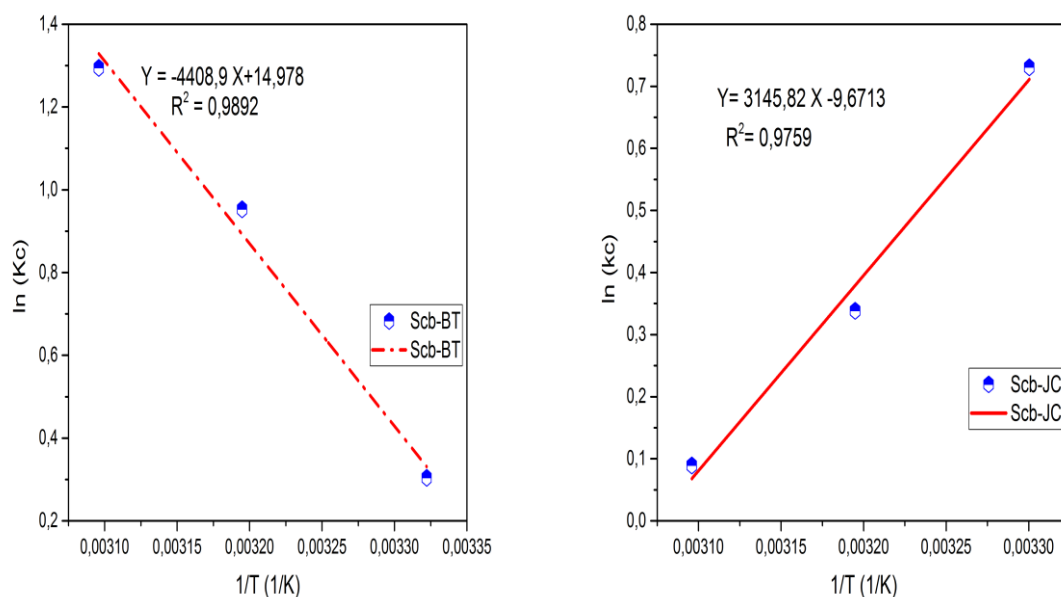


Figure III.13 : Détermination des grandeurs thermodynamique de colorant BT et JC

Tableau III.4 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption des deux colorants

Colorants	Température (K)	ΔG^0 (kJmol ⁻¹)	ΔH^0 (kJmol ⁻¹)	ΔS^0 (kJmol ⁻¹ k ⁻¹)
BT	301	-0,76	36,63	0,1244
	313	-2,47		
	323	-3,46		
JC	303	- 1,839	-20,06	-0,06072
	313	-0,8798		
	323	-0,23		

III. Adsorption du jaune cibacron sur le matériau activé

La sciure de bois brute a donné des résultats satisfaisants pour l'adsorption des deux colorants bleu turquoise et jaune cibacron à un pH très acide (pH=2). Le Jaune cibacron ne s'adsorbe pas au-delà de pH=3. Afin d'améliorer les capacités d'adsorption de ce matériau à des valeurs de pH plus élevées, une activation du matériau est nécessaire.

Dans cette étude la sciure de bois a été activée par pyrolyse à une température de 500°C. Les expériences d'adsorption sont limitées au jaune cibacron uniquement.

III.1. pH de point de charge nulle pH_{pzc}

D'après le graphe ci-dessous, la valeur de $pH_{pzc}=7,28$, ainsi pour des valeurs de pH supérieures à cette valeur, la surface est chargée négativement, par contre, pour des pH inférieurs à la valeur de pH_{pzc} , la surface est chargée positivement.

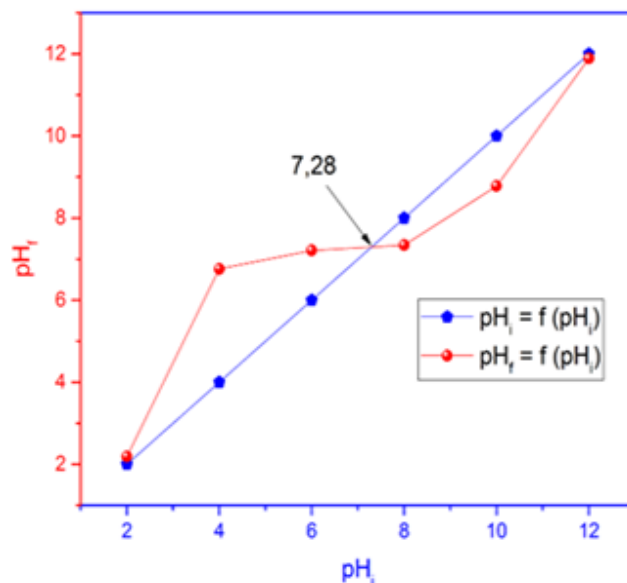


Figure III.14: détermination de point de charge nulle (pH_{pzc}) du matériau activé

III.2. Effet de la masse

L'influence de la masse de la sciure de bois activée a été également étudiée. La figure III.15 montre que le rendement d'élimination du jaune cibacron augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Un meilleur rendement (83 %) est obtenu à partir d'une masse $m=0.2$ g. Nous constatons une nette amélioration du rendement par rapport au matériau brut. Ceci est

du essentiellement à l'augmentation la surface spécifique et donc le nombre de sites disponibles.

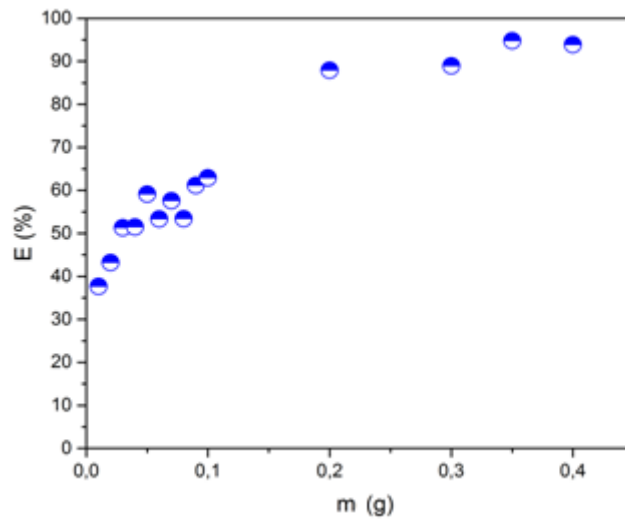


Figure III.15 : Effet de la masse de la sciure de bois activée sur l'adsorption du JC

($C_0=25\text{mg/l}$, $\text{pH}_{\text{JC}}=2.04$, $V= 25 \text{ ml}$, $T=28^\circ\text{C}$, $t= 2\text{h}$)

III.3. Influence de pH

La figure III.16 représente l'effet du pH sur l'adsorption du jaune cibacron par la sciure de bois activée. Dans ce cas également un meilleur rendement d'élimination est obtenu pour une valeur de pH égale à 2. Cependant, une adsorption du jaune cibacron à des valeurs de pH supérieures à 3 est constatée, contrairement au matériau brut. Le rendement passe de 45 à 20 lorsque le pH varie de 3 à 10.

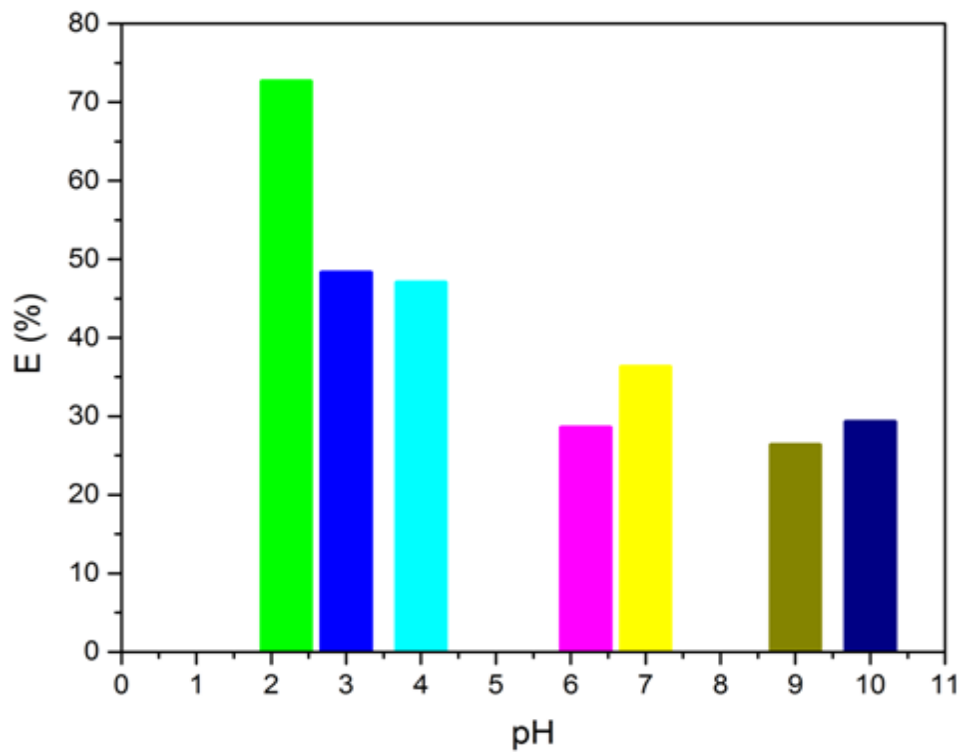


Figure III.16: Effet du pH sur l'adsorption du JC sur la sciure de bois activée ($C_0 = 25 \text{ mg/l}$, $V = 25 \text{ ml}$, $m = 0.3 \text{ g}$, $t = 2 \text{ h}$, $T = 28^\circ \text{C}$)

Conclusion générale

Ce travail avait pour principal objectif de démontrer l'intérêt du traitement des eaux contaminées par les colorants, Le procédé sélectionné est l'adsorption sur la sciure de bois de deux colorants anioniques ; le bleu turquoise et le jaune cibacron, Ce biosorbant a été caractérisé par différentes techniques physico-chimiques afin de connaître ses propriétés. Les caractéristiques examinées sont l'humidité, la teneur en cendres, les matières volatiles et le pH de charge nulle.

Pour atteindre notre objectif, plusieurs paramètres ont été étudiés tels que : le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale des solutions et le temps de contact. Ceci afin d'optimiser l'adsorption des deux colorant BT et JC sur les Scb.

L'étude cinétique a montré que l'équilibre s'établit au bout de 50 minutes pour les deux colorants. Des quantités de 1.48 et 1.14 mg/g ont été adsorbées pour le BT et le JC respectivement. Le modèle du pseudo second ordre est bien adapté pour décrire le processus de leur fixation.

L'effet du pH a montré une efficacité de rétention maximale à $\text{pH} = 2.05$ avec des taux d'élimination de 95% pour le BT et 75 % pour le JC.

L'isotherme d'adsorption du BT et du JC sur la Scb est de type L selon la classification de Giles ceci est en corrélation avec le modèle de Langmuir.

La valeur négative de ΔH^0 confirme que l'adsorption du JC sur la Scb est un processus exothermique, et dans le cas du BT la valeur de ΔH^0 est positive, ce qui suggère que l'adsorption est endothermique.

L'activation du matériau a amélioré le pouvoir adsorbant d'une façon considérable du JC, le rendement d'élimination augmente de 52 % dans le cas du matériau brut à 90 % pour le matériau activé pour la même quantité d'adsorbant ($m = 0.3$ g). L'étude de l'effet du pH a montré également l'amélioration de la fixation du JC pour des valeurs de pH supérieures à 3.

Les résultats obtenus lors de cette étude montrent l'efficacité de la sciure de bois brute et activée pour la décoloration des eaux contenant le BT et le JC.

La sciure de bois brute et activée se sont avérées comme un support qui a une affinité d'adsorption généralement importante vis-à-vis des colorants Bleu turquoise et jaune cibacron. L'abondance de ce matériau, généré par les industries du bois et les menuiseries, peut offrir un matériau d'adsorption à faible coût qui peut éventuellement contribuer au traitement des effluents de textile.

- [01] : H. Sadki, k. Ziat, M. Saidi. Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution) Mater. Environ. Sci, 5, (2014), 2060-2065.
- [2]: S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. J. of Envir. Chem. Engin. 1 ,(2013) , 629-641.
- [3] : N. Berkane. Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat(2019).
- [4]: A. Auta, B.H. Hameed, Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, Chemical Engineering journal, 273, (2014), 352-361.
- [5] : INRS, Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail (2004) N°100 4^{ème} trimestre.
- [6]: D. ROBERT., S. PARRA., C. PULGARIN, A.KRZTON and WEBER JV. Chimisorption de phénols et d'acides sur la surface TiO₂. Appl. Surface Sci, 167, (2000), 51-58.
- [7] : H. Ben Mansour, OU. Boughzala, D. Dridi, D. Brillier, L. Chekir-Ghedira, R. Masrali. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Griblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau/journal of water science. 24, (2011), 209-238.
- [8]: U. Pagga, D. Brown. The degradation of dyestuffs: Part ii behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere ; 15, (1986), 479-491.
- [9] : E. Errais. Réactivité de surface d'argile naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse université de Strasbourg, France, (2011).
- [10] : S. Shore. Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, society of dyers and colorist's, Manchester, Angle Terre. (1990).
- [11]: Aylari, Journal of Hazardous Materiels, 48, (1996).
- [12]: RD. Combes, RB. Haveland-Smith. A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylméthane and xanthene dyes. Mutation Research/Reviews ingenetic toxicology; 98, (1982), 101-243.

- [13]: Heiss GS, Gowen B, Dabbs ER: Cloning of DNA from a rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. *FEMS Microbiology letters*, 99, (1992), 221-226.
- [14]: MA. Brown, De vito SC. Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology*; 23, (1993), 249-324.
- [15]: R. Jung, D. Steinle, R. Anliker. A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids. *Food and chemical Toxicology*; 30, (1992), 635-660.
- [16] : S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology*; 66, (2004), 319-329.
- [17]: S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south Africa. Water Research commission (2000).
- [18]: T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, *Dyes Pigments*, 54, 2002, 67-78.
- [19] : F. Ararem. Synthèse et caractérisation de biopolymères (Application au piégeage de colorants ; Mémoire de Magister (2010).
- [20] : 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, université de nice- sophia antipolis. (2016)
- [21] : S. Papic, N. Koprivanac, N., A. Bozic, L. C, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 116, (2000), 352-358.
- [22]: C. Anselme, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw Hill, New York (1996).
- [23]: T. Robinson, G. Memulian, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77, (2001), 247-255.
- [24] : CH.E. CHITOUR, *PHYSICO-CHIMIE DES SURFACES : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*, EDITION, (2004).

- [25]: J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadj. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*. 162, (2009), 616-645.
- [26]: P. Gaudin, S. Dorge, H. Nouali, M. Vierling, E. Fiani, M. Molière, J. Brillhac, J. Patarin. SO_x trapping performances of CuO based silica mesoporous adsorbents for desulfurization of industrial flue gas stream. *Engineering Conferences International*. 181, (2016), 379-388.
- [27]: C.M. Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique, thèse de doctorat (2007).
- [28]: N. Baraka : L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté, Thèse (2008).
- [29]: C. Giles, D. Smith, *J. Colloid interf. Sci.* 47, (1974), 755-765.
- [30]: CHARLES H. Giles and David S. and Alan. Huitson, A General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *Journal of colloid and interface Science*, 147, (1947). 755-765.
- [31]: B. GILOT, R. GUIRAUD, génie chimique : cinétique et catalyse hétérogènes, Edition Marketing S. A., 2004.
- [32]: Temkin, M. I. Kinetics of ammonia synthesis promoted iron catalysts. *Acta physiochim. URSS*, 12, (1940), 327-356.
- [33]: Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, (1898), 1-39.
- [34]: Ho, Y. S., & McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34, (1999), 451-465.
- [35]: Low, M. J. D. Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews*, 60, (1960), 267-312.
- [36]: Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç. SariciOzdemir. Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 146, 2007, 194-203.

[37] : C. Mezit. Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile, Mémoire de magister (2009).

[38]: M. Lopez-Ramon V. Stoeckli., F. Moreno-castilla., C. Carasco-Marin F. on the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, carbon, 37, (2000), 1215-1221.

[39]: I.I. SALAM et T.J. BANDOZ, Rol of chemistry in adsorption of phenol on activated carbon. Journal of colloid,264, (2005),37-312.

[40] : F. Messemeche. Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif ; Mémoire de Master (2013).

[41] : L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Technique de l'ingénieur, (2007). J 2730.

[42] : N. Oubagha, W. Lemlikchi, Y. Zidane, K. Boughadjra, M.O. Mcherri. Elimination du colorant direct (bleu solophényle GL) en solution aqueuse par matériaux biodégradables, 2, (2016).

[43] : K. ZEMOURI, D. ZOUGAGH. Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco. Mémoire de Master en Génie des Procédés (2019).

[44] : A. Hammar, Th. Maibeche. Adsorption de colorants et de métaux lourds par des bioadsorbants, Mémoire de Master. Université A. MIRA -Bejaïa (2020).

[45] S. Langergren, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga svenska, Vetenskapsakademiens Handlingar, 24, (1898), 1-39.

[46] : J. Osnick. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de doctorat (2009).

- [47]: M.A. Barakat. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal*, 226, (2013),377-383.
- [48]: M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 409, (2013), 112–122.
- [49]: H. Grabi. Purification d'une eau usée industrielle par des matériaux naturels et valorisation de la boue résultante. Thèse de doctorat(2021).
- [50]: P. D. Saha, S. Chowdhury, M. Mondal,& Sinha, K. Biosorption of Direct Red 28 (Congo Red) from aqueous solutions by eggshells: Batch and column studies. *Separation Science and Technology*, 47, (2012),112-123.
- [51]: K. BOUHADJRA, W. LEMLIKCHI, N. OUBAGHA : Valorisation des pelures de pommes de terre pour le traitement d'une solution aqueuse contenant un colorant textile (Reactive blue 72). *J.WAT ENV. Sci.* 1, (2007), 219-229.
- [52]: F. Mekhalef Benhafsa, S. Kacha, A. Leboukh, & K. D. Belaid: Etude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois. *Revue Des Sciences de L'eau*, 31, (2018), 109-126.
- [53]: M. Iqbal, & A. Saeed, A. Biosorption of reactive dye by loofa sponge-immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Process Biochemistry*,42, (2007),1160-1164.
- [54]: F. Deniz, & S. D. Saygideger. Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. *Desalination*, 268, (2011), 6-11.
- [55]: N. Berkane. Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat (2019).
- [56]: A. Demirbas, A. Sari, O. Isildak, *Journal of Hazardous Materials B*,135, (2006), 226-231.

Résumé

Dans la présente étude, nous avons étudié l'élimination par adsorption, en mode batch, de deux colorants anioniques, le bleu turquoise (BT) et le jaune cibacron (JC) sur un biosorbant, à savoir la sciure de bois brute et activée.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'équilibre est atteint au bout de 50 minutes pour les deux colorants avec des quantités adsorbées de 1,48 et 1,14 mg/g pour le bleu turquoise et le jaune cibacron respectivement. La modélisation de la cinétique pour BT et JC obéit au modèle de pseudo-second ordre.

La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que l'équation de Langmuir décrit de manière très satisfaisante la fixation du bleu turquoise. Par contre, dans le cas du jaune cibacron, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont adéquats pour la description du processus d'adsorption. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption du bleu turquoise est endothermique et exothermique pour le jaune cibacron.

L'activation du matériau a permis d'améliorer considérablement les capacités d'adsorption de la sciure.

Mots clés : adsorption, bleu turquoise, jaune cibacron, isotherme, Langmuir, Freundlich.

Summary

In the present study, we investigated the removal by adsorption, in batch mode, of two anionic dyes, turquoise blue (BT) and cibacron yellow (JC) on a biosorbent, namely raw and activated sawdust.

Experimental results showed that equilibrium is reached after 50 minutes for both dyes with adsorbed amounts of 1.48 and 1.14 mg/g for turquoise blue and cibacron yellow respectively. Modeling of the kinetics for BT and JC follows the pseudo-second order model.

Modeling of the adsorption isotherms showed that the Langmuir equation describes the fixation of turquoise blue very well. On the other hand, in the case of cibacron yellow, the Langmuir and Freundlich models are adequate for the description of the adsorption process. The thermodynamic study showed that the adsorption of turquoise blue is endothermic and exothermic for cibacron yellow.

Activation of the material significantly improved the adsorption capabilities of the sawdust.

Key words: adsorption, turquoise blue, cibacron yellow, isotherm, Langmuir, Freundlich.