

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

**EVALUATION D'UN MATERIAU
NATUREL POUR L'ADSORPTION D'UN
COLORANT ANIONIQUE**

Présenté par : MESSAOUDENE Fatma

Soutenu publiquement, le 07/ 01 / 2021, devant le Jury composé de :

M^r KADOUCHE SLIMANE **Maître de conférences Classe A, UMMTO** **PRESIDENTE**

M^{me} HOCINE OUAHIBA **Maître de conférences Classe B, UMMTO** **ENCADREUR**

M^{me} ANNANE KAHINA **Maître de conférences Classe B, UMMTO** **EXAMINATRICE**

Remerciements

Le présent travail a été sous la direction de Mme HOCINE Ouahiba, Maître de conférences classe B à l'UMMTO. Je lui exprime ma profonde reconnaissance de m'avoir constamment guidé et orienté, ainsi que l'intérêt constant qu'elle a apporté à mon travail, qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude pour son aide précieuse et sa disponibilité, qu'elle trouve ici mes sincères remerciements.

Je remercie M^r KADOUCHE Slimane, Maître de conférences classe A, à l'UMMTO, pour avoir bien voulu présider le jury de mon travail.

Mes remerciements vont aussi à M^{me} ANNANE Kahina, Maître de conférences classe B, à l'UMMTO pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également toute l'équipe du laboratoire de master chimie physique pour leur accueil et d'avoir mis à ma disposition tout le matériel et produits nécessaires à la réalisation de ce travail.

Dédecace

Je dédie ce travail :

A mes parents (HOCINE et MELKHIR) qui me sont très chers et dont le soutien m'a toujours aidé à réussir dans la vie. j'espère qu'ils sont fiers de moi et de mon travail.

A

Mon cher frère Mokrane

Mes chères sœurs

A tous mes amis et mes collègues.

A tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.

A tous ceux qui m'ont aidés, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.

fatma

Figure I.1 :	Structure d'un colorant azoïque	3
Figure I.2 :	Structure chimique de la phtalocynine de cuivre.	3
Figure I.3 :	Structure de l'anthraquinone.	4
Figure I.4 :	Structure d'un squelette nitrosé	4
Figure I.5 :	Représentation des différentes isothermes d'adsorption selon Giles et al	10
Figure I.6 :	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	10
Figure I.7	Structure d'une lignine	12
Figure II.1 :	Procédure de préparation de la poudre des coquilles de noix	18
Figure II.2 :	Agitateur mécanique va et vient utilisé dans les expériences d'adsorption	20
Figure III.1 :	(a) Spectre visible du colorant BC (b) Courbe d'étalonnage du Bleu Cibacron.	23
Figure III.2 :	Détermination du point de charge nulle (pH_{0c}) des coquilles de noix	24
Figure III.3 :	Effet de la masse du matériau sur l'adsorption du BC sur les coquilles de noix	25
Figure III.4 :	Effet du pH sur le taux d'adsorption du B C sur les coquilles de noix	26
Figure III.5:	Effet du temps de contact sur l'adsorption du BC sur les coquilles de noix	27
Figure III.6 :	Modèle cinétique du pseudo premier ordre	28
Figure III.7 :	Modèle cinétique du pseudo second ordre	29
Figure III.8 :	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du BC sur les coquilles de noix	30
Figure III.9 :	Isotherme de l'adsorption du BC sur les coquilles de noix	31
Figure III.10 :	Modèle de Langmuir	32
Figure III.11 :	Modèle de Freundlich	33
Figure III.12 :	Influence de la température sur l'adsorption du colorant BC sur les coquilles de noix	34
Figure III.13 :	Détermination des grandeurs thermodynamiques	36

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Principaux groupements chromophores et auxochromes	3
Tableau I. 2:	Caractéristiques de l'adsorption physique et chimique	8
Tableau II.1 :	Caractéristiques du colorant bleu cibacron	18
Tableau III.1:	Absorbance du colorant BC en fonction de la concentration	23
Tableau III.2:	Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier et second ordre	29
Tableau III.3:	Constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich	34
Tableau III.4:	Paramètres thermodynamiques	36

λ_{max} : Longueur d'onde maximale d'absorption du colorant

Abs : Absorbance

BC : bleu cibacron

C : Concentration

C_e : concentration à l'équilibre.

C_0 : concentration initiale

pH_i : pH initial

pH_f : pH final

pH_{0c} : Point de charge nulle

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre

q_t : quantité adsorbée à l'instant t

R : pourcentage d'élimination

tr.min : tour par minute

T : Température

t : Temps

V: Volume

v : Vitesse

K_l : constante de Langmuir

K_f : constante de Freundlich

HCl : Acide chlorhydrique

NaOH : Hydroxyde de sodium

NaCl : Chlorure de sodium

Dédicace	
Remerciement	
Liste des figures	
Listes des tableaux	
Introduction générale	1

CHAPITRE 1 :BIBLIOGRAPHIE

I- les colorants	3
I-1-Définition	3
I-2- Origine des colorants	3
I-3-Classification des colorants	3
I-3-1-Classification chimique.....	4
a-Colorant azoïque	4
b- Les colorants phtalocynines	4
c. Colorants anthraquinoniques	5
d. Les colorants nitrés et nitrosés	5
I-3-2-Classification tinctoriale	5
a-Les colorants à mordant.....	5
b- Les colorants acides ou anioniques.....	5
c- Les colorants basiques ou cationiques.....	6
d- Les pigments	6
e- Les colorants de cuve.....	6
f- Les colorants dispersés.....	6
g- Les colorants directs.....	6
I-4- toxicité des colorants	7
I.5. Procédés de traitement des colorants..	7
 Traitement biologique.....	7
 Traitement chimique.....	7
 Traitement physico-chimique	7
II-Adsorption	7

Sommaire

II-1- Définition de l'adsorption	7
II-2- Les type d'adsorption.....	8
II-2-1 L'adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals.....	8
II-2-2 Adsorption chimique.....	8
II-3-Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	9
II-4- Isothermes d'adsorption en phase liquide	9
II-5-Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide	9
III- Mécanisme d'adsorption.....	11
IV-Adsorbants	11
IV-1-Les principaux adsorbants	11
* Le charbon actif	11
* Les argiles	12
* Les zéolithes.....	12
IV.2. Biadsorbants.....	12
IV.3.1. Les noix.....	12
IV.3.2. Coquille de noix	13
IV.3.3. Coquilles de noix comme adsorbants	13

CHAPITRE 2 : MATERIELS RT METHODES

I.Adsorbant	18
I .1.Séchage	18
I.2.Broyage	18
I .3.Lavage.....	18
I .4.Tamisage	18
II .Colorant	19

Sommaire

II .1. Préparation des solution du colorant	19
II.2.Détermination de $\lambda_{\max}$	20
II .3.Etalonnage du colorant	20
III.Techniques d'analyses et de caractérisation.....	21
III .1.Analyse du colorant par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	21
III.2. Caractérisation des coquilles de noix	21
III.2.1. Détermination du point de zéro charge	21
III.3.Expériences d'adsorptions.....	22

Chapitre 3 : Résultats et discussions

I. Caractérisation de l'adsorbant.....	25
I.1. Point de charge nulle.....	25
II-Adsorption du bleu cibacron sur les coquilles de noix	26
II.1. Effet de la quantité d'adsorbant.....	26
II-2. Effet du Ph.....	26
II-3. Effet du temps de contact	27
II.4. Modèles cinétiques	28
a. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren.....	28
b. Modèle du pseudo-second-ordre	29
II-5. Effet de la concentration initiale	30
II.5.1. Isotherme d'adsorption	31
II.5.2. Modèles théoriques.....	32
a. Modèle de Langmuir	32
b. Modèle de freundlich.....	33
II.6. Effet de la température.....	35
II.7. Etude thermodynamique.....	36
Conclusion générale	39

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement et ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des composés organiques.

Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, l'utilisation d'un déchet d'origine naturel en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son abondance en quantité importante souvent non valorisée.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption d'un colorant anionique en phase aqueuse par un déchet naturel à savoir les coquilles de noix.

Cette étude est constituée de trois parties principales, une partie théorique, une partie expérimentale et une partie regroupant les résultats et discussions.

La partie théorique est constituée de toutes les définitions et notions générales relatives aux colorants et au phénomène d'adsorption.

Dans la deuxième partie, le matériel et les techniques utilisés ainsi la méthodologie expérimentale suivie pour l'adsorption du colorant sont décrits. Plusieurs facteurs seront examinés pour optimiser le procédé étudié.

La troisième partie est consacrée à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

I. les colorants

I.1.Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance de façon durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelés auxochromes. . Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. L'industrie moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation

I.2. Origine des colorants

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 [1].

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 , OH , COOH , SO_3H .

Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants. L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur. Au final, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes.

Un composé est bleu s'il absorbe toutes les ondes électromagnétiques de la lumière à l'exception de celles qui correspondent à la couleur bleu. Le tableau I.1 présente les différents groupes chromophores et auxochromes.

I.3. Classification des colorants

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques [2]. Les colorants sont classés par leur structure chimique et par leur domaine d'application [3].

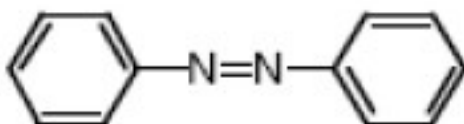
Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes (1)

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (C=S)	Groupements donneurs d'électrons (les métaux et les groupes alkyles)

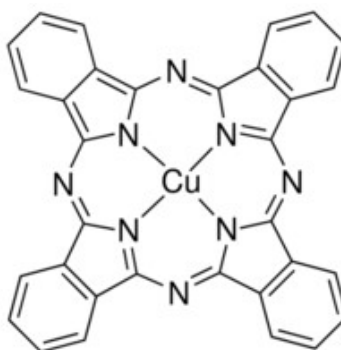
I.3.1. Classification chimique

La classification chimique est établie selon la nature de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.

- a. Colorant azoïque:** Ils sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) (figure I.1) [4].

**Figure I.1** : Structure d'un colorant azoïque.

- b. Colorants phtalocyanines :** Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [3].

**Figure I.2** : Structure de la phtalocynine de cuivre.

c. Colorants anthraquinoniques : Ce sont les dérivés du 9,10-anthraquinone. L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂ (figure I.3) [5].

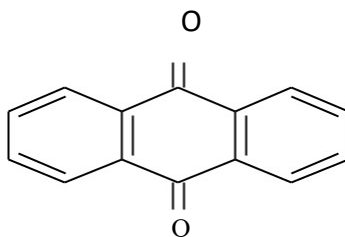


Figure I.3 : Structure de l'antraquinone.

d. Colorants nitrés et nitrosés: Ces composés constituent une classe de colorants très limités en nombre et relativement ancienne, ils sont actuellement utilisés grâce à leur coût modéré. Les colorants nitrosés sont nommés ainsi suite à la présence dans leurs molécule d'un ou plusieurs groupes nitroso (-NO) ou nitro (-NO₂) en ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

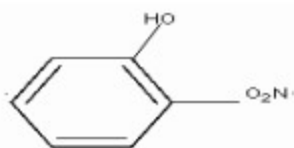


Figure I.4 : Structure du squelette nitrosé

I.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [4].

a. Colorants à mordant: Ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel susceptible de réagir fortement avec un sel d'aluminium, chrome, cobalt, cuivre, nickel ou de fer, pour former différents complexes colorés avec le textile [6].

b. Colorants acides ou anioniques: Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ces colorants permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) au bain légèrement acide [4].

c. Colorants basiques ou cationiques: Ce sont des colorants constitués essentiellement de sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ils sont principalement utilisés pour colorer la laine, la soie ainsi que quelques nylons et polyester [7].

d. Pigments: Les pigments sont des molécules insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite d'ajouter des liants pour assurer la cohésion avec le support [7].

e. Colorants de cuve : Ce sont des colorants insolubles qui doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Cette classe de colorants est réputée pour sa bonne résistance aux agents de dégradation [8].

f. Colorants dispersés: Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture [8].

g. Colorants directs : Des colorants solubles dans l'eau présentant une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Ces colorants contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives qui sont électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Leur affinité est due aussi à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques.

I.4. Toxicité des colorants

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation [9]. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas, indirectement par leurs dérivés aminés [10]. La liaison azo est la partie la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre, chez des organismes mammifères incluant l'homme, sous l'action enzymatique d'une azoréductase exprimée au niveau du foie ou d'une azoréductase exprimée par des microorganismes intestinaux strictement anaérobie [11,12], pour se transformer en composés aminés cancérigènes. Ainsi l'azoréduction peut donc augmenter ou diminuer la toxicité du colorant d'origine.

La toxicité des azoïques et de leurs dérivés est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique, notamment des groupes méthyles [13], nitro ($-\text{NO}_2$) et halogènes, particulièrement le chlore [14]. D'autres substitutions telles que celles des groupes sulfonates ($\text{SO}_3 \text{H}$) permettent d'augmenter, d'une part, l'hydrosolubilité du colorant et sa fixation sur le tissu et, d'autre part, de diminuer la toxicité aussi bien des colorants d'origine que des métabolites issus de l'azoréduction.

I.5. Procédés de traitement des colorants :

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement. Il est donc nécessaire de traiter les eaux chargées en colorants. Les techniques de dépollution les plus couramment utilisées dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [15] et kurbus et al. [16] se divisent en trois types :

Traitements biologiques

- Traitement aérobie;
- Traitement anaérobie.

Traitements chimiques

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl , H_2O_2);
- Méthode complexométrique.

Traitements physico-chimiques

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation);
- Adsorption;
- Osmose inverse;
- filtration sur membrane

Parmi ces procédés de traitement, l'adsorption qui fait l'objet de ce travail reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation.

II. Adsorption

II.1. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène qui se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées.

II.2. Types d'adsorption :

Selon la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption :

II.2.1. Adsorption physique (physisorption):

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase liquide ou gaz. Ce type d'adsorption est fondé sur l'attraction mutuelle des molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant sous l'action des forces de Van der Waals, lesquelles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés [7].

La physisorption est rapide, et n'entraînant pas la modification des molécules adsorbées. Les forces d'interaction mises en jeu sont faibles ($< 40 \text{ kJ/mol}$) [17].

II-2-2 Adsorption chimique :

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons covalentes ou ioniques entre les cations (ou anions) de l'adsorbat et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants [7]. La couche adsorbée est monomoléculaire.

Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation élevée. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces

d'interaction variant entre 40 et 400 kJ/mol. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées.

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant :

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

Adsorption chimique	Adsorption physique
Formation de la monocouche seulement	Formation de monocouche ou de Multicouches
Formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons	Pas d'échange d'électrons
Chaleur d'adsorption élevée (>40 KJ/mol)	Chaleur d'adsorption basse (< 40 KJ/mol)
Peut être lente et irréversible	Rapide, réversible
Très spécifique	Non spécifique

II.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- ✚ Les caractéristiques de l'adsorbant telles que: la polarité, le volume poreux, la surface spécifique et les fonctions superficielles.
- ✚ Les caractéristiques de l'adsorbat telles que : la polarité, la solubilité et le poids moléculaire [18]
- ✚ Les conditions opératoires : La concentration en adsorbat, la quantité d'adsorbant, le temps de contact adsorbat-adsorbant, le pH du milieu, la vitesse d'agitation et la température [18].

II.4. Isothermes d'adsorption en phase liquide :

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase liquide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant (q_e en mg/g) en fonction de la concentration en solution à l'équilibre (C_e en g/L).

II.5. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide :

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classées par Giles et al. en quatre principales classes S, L, H et C (figure I.5). Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [19]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
 - Le nombre de sites susceptible d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
 - L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
 - Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.
- **Classe S (Sigmoid):** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Elles correspondent à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat. On peut donc observer une adsorption coopérative de molécules.
- **Classe L (Langmuir):** Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.
- **Classe H (haute affinité):** la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Classe C (partition constante):** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

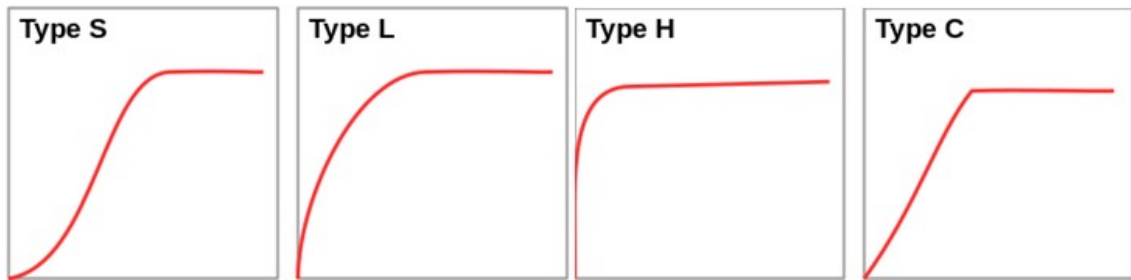


Figure I.5: Représentation des principales isothermes d'adsorption selon Giles et al.

III. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière à lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes [20] :

- * Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant
- * Le transfert de matière interne macroporeux: les molécules migrent à l'intérieur des macro-pores de l'adsorbant de la surface vers l'intérieur du grain.
- * Transfert de matière interne microporeux: les molécules diffusent dans les micropores.

La figure suivante montre le schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain de l'adsorbant.

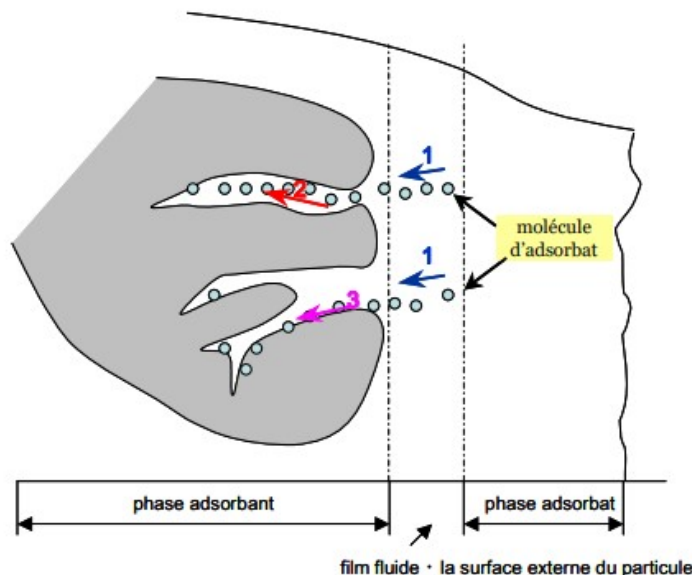


Figure I.6 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain :

1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface

IV. Adsorbants

IV.1. Les principaux adsorbants

- ❖ **Le charbon actif** : C'est l'adsorbant le plus classique, particulièrement et couramment utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption et de la cinétique rapide [21]. Il est produit à partir de matières organiques (bois, tourbes...) carbonisées puis activées. Il peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores, soit sous forme de grain. Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) et une porosité également très élevée [22].
- ❖ **Les argiles** : L'intérêt accordé aux argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [23]. Ces derniers confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles. Les argiles les plus fréquemment étudiées en tant qu'adsorbant sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite [23, 24].
- ❖ **Les zéolithes** : Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants [25].

IV.2. Bioadsorbants

Les bioadsorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ils ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ces déchets constituent donc un gisement de masse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années et plusieurs chercheurs ont indiqués l'importance économique de leur exploitation potentielle [26].

Parmi les déchets végétaux utilisés, citons l'écorce de pin, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave, noix de coco, les noyaux de dattes et d'olives, peaux de banane et de pomme de terre, le sagou, les coquilles des amandes et d'arachides...etc. [27-32].

IV.2.1. Les noix :

La noix est un fruit comestible à coque. Elle est produite par les noyers, arbres du genre (*Juglans* L.), de la famille des juglandacées. Ces arbres sont présents à l'origine en milieu tempéré sur le continent eurasiatique et en Afrique.

La noix du commerce comprend une coquille, ou coque, qui est l'endocarpe lignifié et un noyau comestible appelé *cerneau*, qui est la graine.

IV.2.2. Coquille de noix :

La coquille de noix est composée essentiellement de lignine qui est une biomolécule, appartenant à une famille de macromolécules polymères polyphénoliques. La lignine est un des principaux composants du bois avec la cellulose et l'hémicellulose (figure I.7). La lignine est présente principalement dans les plantes vasculaires et dans quelques algues. Ses principales fonctions sont d'apporter de la rigidité, une imperméabilité à l'eau et une grande résistance à la décomposition. Toutes les plantes vasculaires, ligneuses et herbacées, fabriquent de la lignine.

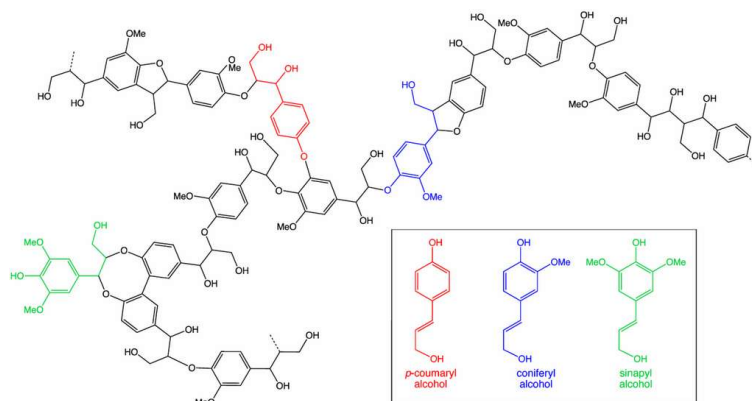


Figure I.7 : Structure d'une lignine

IV.2.3. Coquilles de noix comme adsorbants :

Plusieurs travaux ont été effectués sur l'adsorption de polluants organiques ou inorganiques sur des coquilles de noix, parmi ces travaux, on peut citer les travaux utilisant cet adsorbant naturel pour l'élimination de colorants ;

- Les travaux de Kumar et al qui ont adsorbé du bleu de méthylène sur des coquilles de noix activées [34].
- les travaux de Almasi et al qui ont utilisé les coques de noix pour l'adsorption du colorant Reactif rouge 2 [35].

Références bibliographiques

- [1] : A. Auta et 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*, 237, 352–361, 2014.
- [2] : E. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 2004.
- [3] : A.K. Kushwaha, N. Gupta, et M. C. Chattopadhyaya, Removal of cationic methylene bleu and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 200-207, 2011.
- [4] : E.G. Solozhenko, N.M. Soboleva et V.V. Goncharuk, Decolorization of azo dye solutions by Fenton's oxidation. *Water Research*, 29, 2206-2210, 1995.
- [5] : F.Meink, H. Stoof et H. Kohschuter, Les eaux résiduaires industrielles. *Masson 2^{ème} Edition*, 1977.
- [6] : C.Galindo, P. Jacques et A. J. Kalt, *Photochemistry and Photobiology*, A. Chem, 141, 47-56, 2001.
- [7] : C. Djelloul, Experimentation, modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, *Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra*, 2014.
- [8] : K. Venkataraman, The analytical chemistry of synthetic dyes, *National Chemistry Laboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5*, 1901.
- [9] : M.A. Brown, et S.C. Devito, Predicting azo dye toxicity, *Critical Reviews in Environmental Science and technology*, 12, 405-414, 1993.
- [10] : H. Zollinger, Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments, *VCH Publishers Inc., New York, NY, USA*, 1987.
- [11] : F. Raffi, J.D. Hall et C.E. Cerniglia, Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by *Clostridium* species from the human intestinal tract. *Food Chem. Toxicol.*, 35, 897-901, 1997.
- [12] : H. Ben Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati, *Journal of water science*, 24(3), 209-238, 2011.

- [13] : P. Sandhu et J.K. Chipman, Bacterial mutagenesis and hepatocyte unscheduled DNA synthesis induced by chrysoidine azo-dye components, *Mutation Research*, 240, 227-236, 1990.
- [14] : E. Guivrach et M.A. Oturan, Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire? *Actualité chimique*, 277/238, 65-68, 2004.
- [15] : S. Barclay et 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 African. *Water Research Commission*, 1, 2000.
- [16] : T. Kurbus, Y.M. Slokar et A.M. Le Marechal, The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: Part II, *Dyes and Pigments*, 54, 67-78, 2002.
- [17] : W. J. Weber et J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-60, 1963.
- [18] : S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, *Handlingar*, 24, 1-39, 1898.
- [19] : C.H. Giles, D. Smith et A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765, 1974.
- [20] : Creanga-Manole Carmen. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), *PhD, Institut National Polytechnique de Toulouse*, 2007.
- [21] : K. Michal, D. Bruno et C. Ewa, Synthesis of Mesoporous Carbons Using Ordered and Disordered Mesoporous Silica Templates and Polyacrylonitrile as Carbon Precursor, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 9216-9225, 2005.
- [22] : L. D. Benefield, J.F. Judkins et B. L. Weand, Process chemistry for water and waste water treatment, *Prentice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J)*, 1982.
- [23] : L. Scrano, Transformations photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. *Doctorat Européen (chimie industrielle)*, 1997.
- [24] : C. Perrat, Devenir des pesticides dans les sols: Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. *Mémoire de DEA*, 2001.

- [25] : M. W. Munthali, E. Johan, H. Aono et N. Matsue, Cs⁺ and Sr²⁺ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(3), 2015.
- [26] : M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno –Castilla et F. Carasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, 37, 1215-1221, 2000.
- [27] : S. Lairini, K. El Mahtal, Y. Miyah, K. Tanji, S. Guissi, S. Boumchita et F. Zerrouq, The adsorption of Crystal violet from aqueous solution by using potato peels (*Solanum tuberosum*): Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8(9), 3252-3261, 2017.
- [28] : N. A. Dahlan, L.W. Lee, J. Pushpamalar et S.L. Ng, Adsorption of methylene blue onto carboxymethyl sago pulp-immobilized sago waste hydrogel beads, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 2047–2058, 2019.
- [29] : H. Ait Ahsaine, M. Zbair, Z. Anfar, Y. Naciri, R. El haouti, N. El Alem et M. Ezahri, Cationic dyes adsorption onto high surface area “almond shell” activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling. *Materials Today Chemistry*, 8, 121–132, 2018.
- [30] : A.U. Isah, G. Abdulraheem, S. Bala, S. Muhammad et M. Abdullahi, Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 102, 265–273, 2015.
- [31] : K. Y. Foo et B. H. Hameed, Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 338–341, 2011.
- [32] : S. Singh, N. Parveen, et H. Gupta, Adsorptive decontamination of rhodamine-B from water using banana peel powder: A biosorbent. *Environmental Technology and Innovation*, 12, 2018.
- [33] : J. Liu, Z. Wang, H. Li, C. Hu, P. Raymer, et Q. Huang, Effect of solid state fermentation of peanut shell on its dye adsorption performance. *Bioresource Technology*, 249, 307–314, 2018.

[34] : Hugo H.C. Lima, Rogério S. Maniezzo, Maria E.G. Llop, Vincente L. Kupfer, Pedro A. Arroyo, Marcos R. Guilherme, Adley F. Rubira, E. M. Girotto et A.W. Rinaldi, Synthesis and characterization of pecan nutshell-based adsorbent with high specific area and high methylene blue adsorption capacity, *Journal of Molecular Liquids*, 276 (15), 570-576, 2019.

[35] : A. Almasi, S. A. Mousavi, A. Hesari et H. Janjani, Walnut shell as a natural adsorbent for the removal of Reactive Red 2 from aqueous solution, *International Research Journal of Applied and Basic Sciences*, 10 (5), 551-556, 2016.

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs, le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisés dans l'adsorption du colorant Bleu cibacron (BC) sur les coquilles de noix.

I. Adsorbant

Dans le but de la valorisation des matériaux abondants, moins coûteux et efficaces, les coquilles de noix sont utilisées dans cette étude. Ces dernières ont été utilisées dans l'adsorption d'un colorant acide anionique : le Bleu Cibacron (BC). Ceci a permis d'examiner la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution de milieux aqueux.

La préparation de la poudre des coquilles de noix comprend quatre étapes principales : lavage, séchage, broyage et tamisage (figure II.1).

I.1.Lavage

Le lavage a été effectué par mise en contact d'une masse de matériau obtenu avant broyage avec une quantité d'eau distillée (10 g/l). Le matériau a été à nouveau séché à une température modérée entre 50 et 60°C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

I.2. Séchage

Après lavage à l'eau distillée, le déchet est séché à l'air libre, ensuite dans une étuve entre 50 et 60°C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques du matériau [1].

I.3.Broyage

Pour les essais d'adsorption, les coquilles de noix ont été broyées afin d'obtenir des matériaux homogènes et afin d'augmenter leur capacité d'adsorption. En effet, l'utilisation de matériaux en poudre est préconisée par beaucoup d'auteurs [2].

I.4.Tamisage

La poudre obtenue est tamisée à l'aide d'un tamiseur de différentes granulométries. Les grains utilisés dans ce travail est la fraction dont le diamètre est inférieur à 1 mm.

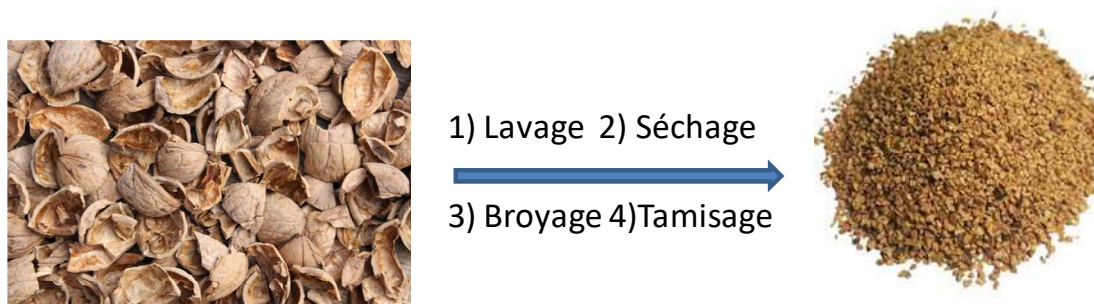
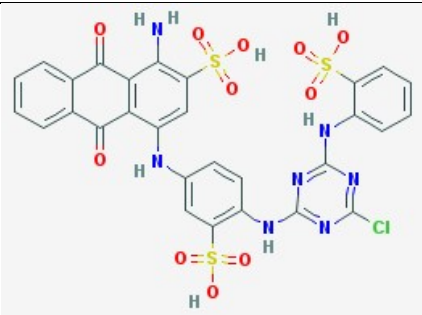


Figure II.1 : Procédure de préparation de la poudre des coquilles de noix

II. Colorant

Le colorant étudié ; le bleu cibacron *Reactive Bleue 49* (BC), provient de l'industrie COTITEX de DRAA BEN KHEDDA (wilaya de TIZI OUZOU), il est choisi pour sa grande solubilité dans l'eau et son analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible. Les propriétés chimiques et physiques du colorant sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Caractéristiques du colorant bleu cibacron

Structure moléculaire	
Nom	Reactive blue 49
Formule moléculaire	$C_{29}H_{20}ClN_7O_{11}S_3$
Poids Moléculaire (g/mol)	774 ,147
Solubilité dans l'eau	Soluble
Nom IUPAC	1-amino-4-[3-[[4-chloro-6-(3-sulfoanilino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-2,4,6-trimethyl-5-sulfoanilino]-9,10-dioxoanthracene-2-sulfonic acid

II .1. Préparation des solutions du colorant et étalonnage

La solution mère du bleu cibacron 1000 ppm a été préparée par dissolution de son sel dans de l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées qui vont de 3 à 40 ppm pour l'étalonnage et qui vont de 5 à 100 ppm pour les essais d'adsorption.

II.2. Détermination de λ_{max}

La détermination de la longueur d'onde du colorant est une étape préliminaire, dans ce but, un balayage des longueurs d'onde a été effectué. La longueur d'onde choisie pour la quantification du colorant bleu cibacron est 625 nm.

III. Analyse du colorant par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La technique la plus utilisée pour la détermination de la teneur des colorants en solution est la spectroscopie UV-Visible. C'est une technique basée sur la capacité de certaines molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Elle permet de déterminer quantitativement la concentration des composés organiques fortement conjugués en utilisant la loi de Beer Lambert :

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

A : Absorbance

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté

L: Epaisseur de la cellule optique

C: Concentration molaire du composé dosé (mol/L)

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée

I : Intensité de la lumière transmise

Dans ce travail la détermination de la concentration du colorant Bleu cibacron a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV modèle UV-mini-124 SHIMADZU.

IV. Détermination du point de zéro charge des coques de noix

On appelle le point de charge nulle (pH_{0c}) le pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. La surface du matériau est chargée négativement à pH supérieur à pH_{0c} et positivement à pH inférieur à pH_{0c} .

La méthode utilisée pour la détermination du point de charge nulle des coquilles de noix est celle décrite par Ferro-Garcia [3]. Elle consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml, à température ambiante. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05 g

d'échantillon de matériau à caractériser. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures, et le pH final est alors noté.

Nous avons tracé l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté (valeurs comprises entre 1 et 13). Le point d'intersection entre la courbe pH final en fonction du pH initial et la courbe pH initial en fonction du pH initial, correspond au pH_{0c} de notre matériau.

V. Expériences d'adsorptions

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mettant en contact une masse définie des coquilles de noix avec 25 ml de la solution de bleu de cibacron (BC) de concentration donnée. La dispersion des particules solides est assurée par une agitation mécanique (figure II.2). Après une agitation de 2 heures à une vitesse de 250 tr/min, la suspension est filtrée et la concentration résiduelle de BC a été mesurée par spectrophotométrie à 625 nm.



Figure II.2: Agitateur mécanique *va et vient* utilisé dans les expériences d'adsorption.

Le pH des différentes solutions du colorant a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide chlorhydrique HCl et de la soude NaOH. Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type HI 98128 HANNA Instruments.

Les quantités de bleu de cibacron adsorbées par unité de masse de l'adsorbant au temps (t) et au temps d'équilibre (t_e) sont calculées respectivement par les équations (2) et (3).

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (3)$$

q_e et q_t sont les quantités adsorbées du BC à l'équilibre et à l'instant « t » respectivement.

C_0 : Concentrations initiale du colorant dans la phase aqueuse (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle de la solution de BC à l'instant t (mg/L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

V : Volume initial de solution de colorant (ml).

Les rendements d'élimination du colorant à un instant (t) et au temps d'équilibre sont donnés respectivement par les équations 4 et 5

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

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

Références bibliographiques

- [1] : k.kang.C.kim ,W.Kwon ,Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 14, 131-135, 2006.
- [2] : J.S.Mattson, H.B.Mark,Activated Carbone Surface Chemistry Adsorption form aqueous solution. Marcel Dekker Inc. New york ,1970.
- [3] : M.A.Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions, Langmuir, 14, 1880-1886,1998.

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats obtenus lors de l'élimination du BC par adsorption sur ce support. En adsorption, plusieurs paramètres gouvernent la cinétique de rétention. Nous avons examiné l'influence de quelques paramètres sur la rétention du bleu cibacron (BC) par les coquilles de noix. Nous rapporterons également le calcul de quelques paramètres thermodynamiques caractérisant la rétention du BC.

I. Etalonnage du colorant

La courbe d'étalonnage est nécessaire pour déterminer la concentration de l'élément analysé dans un échantillon inconnu. Une gamme de concentration est choisie entre 3 et 40 mg/L. les mesures de l'absorbance à 625 nm, nous permettent de tracer la variation de la concentration en fonction de l'absorbance (figure III.1.b). Ce tracé permet d'obtenir l'équation de la droite de régression qui servira pour la détermination de la concentration du colorant dans les différents échantillons. Les valeurs d'absorbance sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1: Absorbance du colorant BC en fonction de la concentration.

C	2	4	10	12	20	24	30	34
Absorbance	0.012	0.029	0.085	0.105	0.166	0.212	0.264	0.302

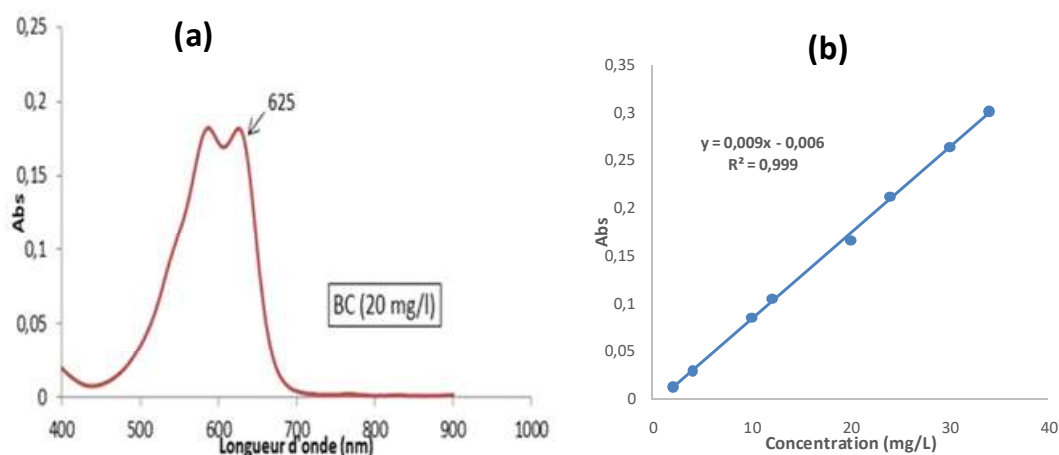


Figure III.1 : (a) Spectre visible du colorant BC, (b) Courbe d'étalonnage du Bleu Cibacron.

II. Point de charge nulle

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

La figure III.2 représente le point de pH_{0c} . Ce point correspond à la charge nulle de ce matériau ; au dessous de ce point le matériau a une charge positive. Par contre, en dessus de ce point sa charge est négative. Ce point correspond à la valeur de $\text{pH} = 7.01$.

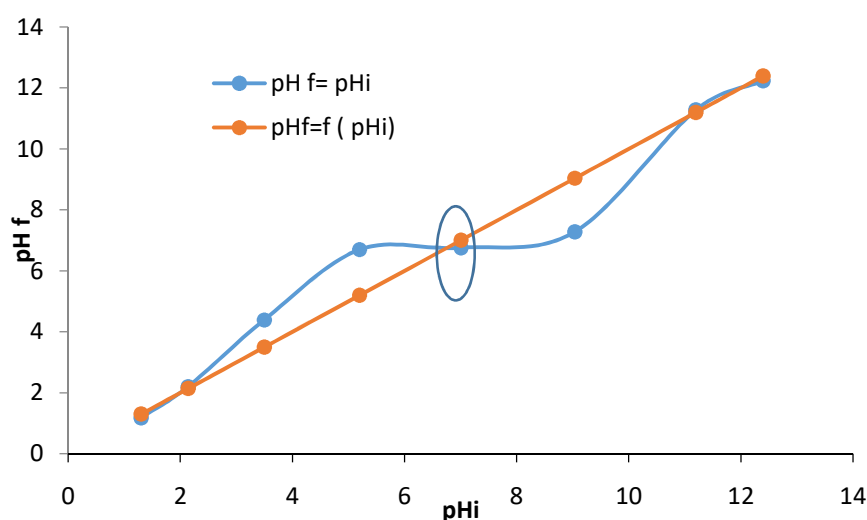


Figure III.2: Détermination du point de charge nulle (pH_{0c}) des coquilles de noix

III. Adsorption du bleu cibacron sur les coquilles de noix

III.1. Effet de la quantité d'adsorbant

Le but de cette étude est de déterminer la quantité optimale de sorbant à introduire dans 25 ml de solution de BC. L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle 0,020 – 0,300 g. La courbe de la figure III.3 montre qu'une masse de 0,2 g des coquilles de noix est capable de fixer un maximum de colorant de l'ordre de 73.35 %. Au-delà de cette quantité, le pourcentage devient constant. Une augmentation de l'adsorption avec la concentration massique de l'adsorbant peut être attribuée à une plus grande surface et la disponibilité de plus de sites d'adsorption.

Pour déterminer les capacités d'adsorption en saturant tous les sites probables, nous avons choisi de travailler avec des masses d'adsorbant de 0,2 g pour la suite du travail

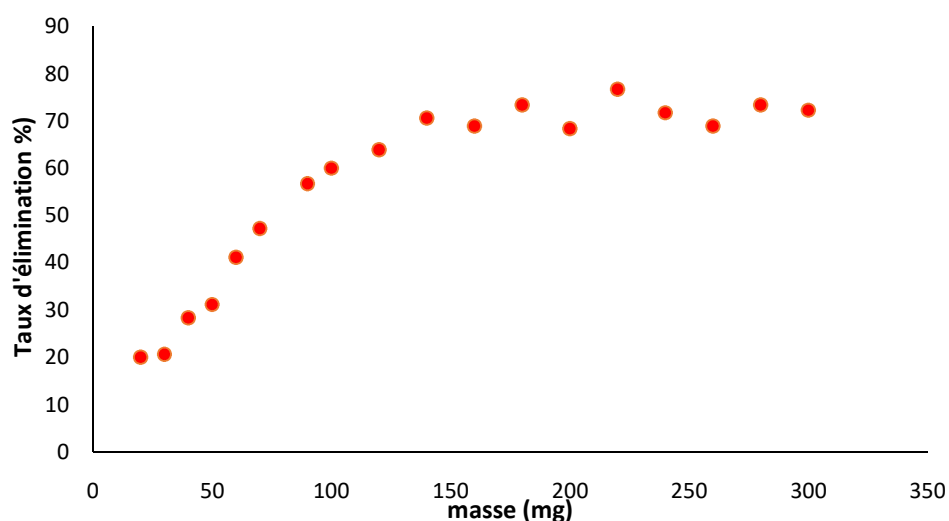


Figure III.3 : Effet de la masse du matériau sur l'adsorption du BC ($T=22^{\circ}\text{C}$, $C_0=20\text{ mg/L}$, $\text{pH}=2,3$, $V=25\text{ ml}$, $t=2\text{ h}$).

III.2. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable. Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption pour une concentration initiale de 20 mg/L et une masse de 0,2 g d'adsorbant.

La figure (III.4) montre que le pourcentage d'élimination diminue avec le pH, un meilleur rendement (90 %) est obtenu pour un pH de 1,34.

En effet à pH inférieur à 7 l'adsorbant est chargé positivement ce qui implique des interactions entre les sites chargés positivement du matériau et le colorant anionique. Par contre aux pH supérieurs à 7 le matériau est chargé négativement ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions du colorant et la surface des coquilles de noix.

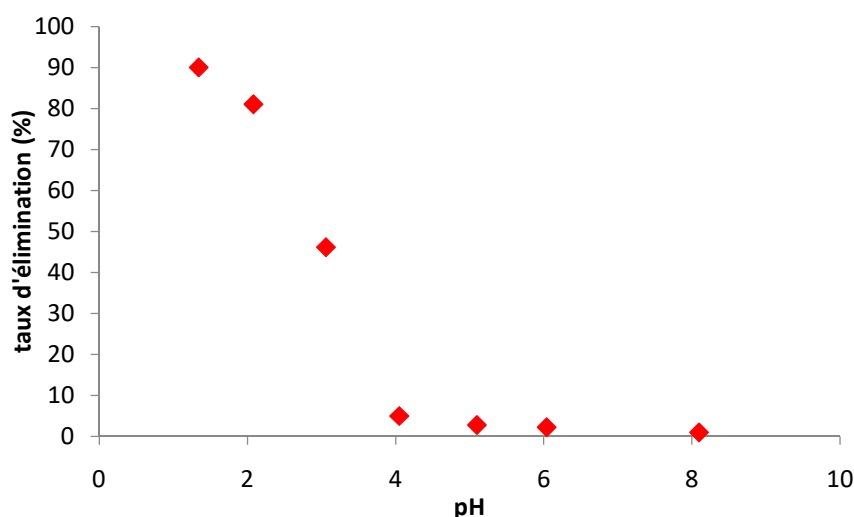


Figure III.4: Effet du pH sur le taux d'adsorption du Bleu Cibacron ($T=22^{\circ}\text{C}$; $C_0=20\text{ mg/L}$; $m=0.2\text{ g}$; $t=2\text{ h}$; $V=25\text{ ml}$, vitesse d'agitation= 150 tr/min)

III.3. Effet du temps de contact

L'étude de l'adsorption du bleu de cibacron sur les coquilles de noix en solution implique la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption/désorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat. Les expériences d'adsorption pour évaluer l'effet de temps de contact sur l'adsorption du BC sur l'adsorbant choisi ont été réalisées sur des solutions de BC de concentration initiale de 20 mg/L et à température ambiante (22°C) pour une durée qui varie de 5 à 180 minutes.

La figure III.5 montre l'effet du temps de contact sur le taux de rétention du BC sur les coquilles de noix. Le taux de rétention croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les 50 premières minutes, tandis que la seconde est lente et pourrait exprimer l'équilibre entre les fractions de colorant retenues et celles désorbées. Cela est dû à la disponibilité du nombre élevé de sites d'adsorption vacants sur la surface de coquilles de noix au stade initial de l'adsorption.

La majeure partie du colorant transféré sur l'adsorbant est obtenue dans 60 minutes avec un taux de rétention de l'ordre de 71.15% et une capacité d'adsorption de $1,77\text{ mg.g}^{-1}$.

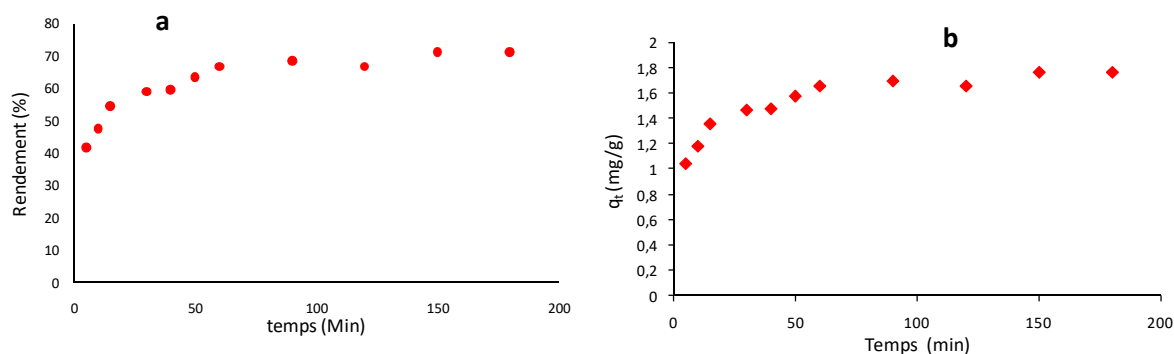


Figure III.5: Effet du temps de contact sur l'adsorption du BC sur les coquilles de noix pourcentage d'élimination **(b)** quantité adsorbée (pH=2.45; m=0.2g; C₀= 20mg/l; V=25ml; T= 22°C).

III.4. Modèles cinétiques

Les données expérimentales de temps de contact adsorbat-adsorbant ont été appliquées à des modèles cinétiques. Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont ceux du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre [1].

a. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. L'expression de pseudo premier ordre est présentée ci-dessous:

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

q_e et q_t sont les quantités du colorant en (mg/g) adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement.

k_1 est la constante de vitesse (min^{-1}).

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (7)$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse K_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ (figure III.6).

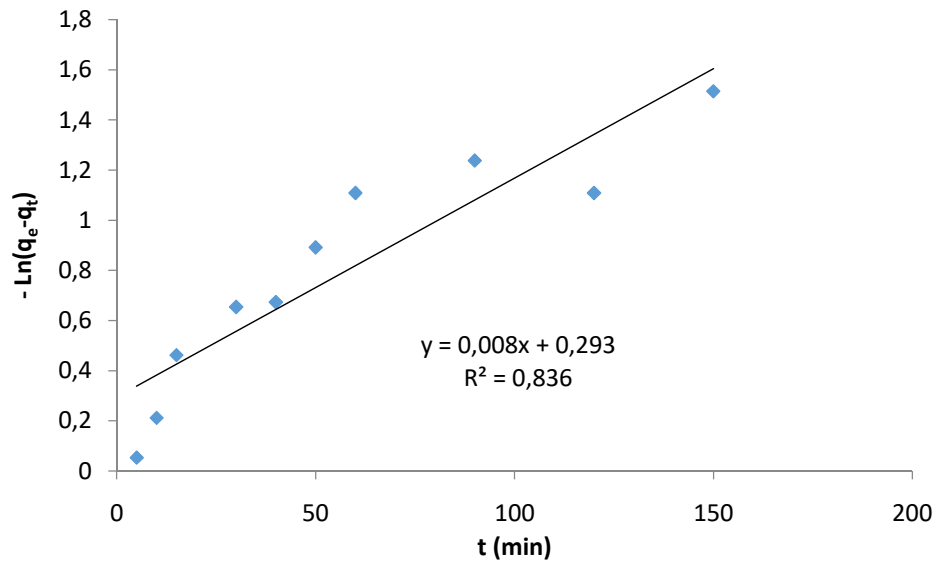


Figure III.6: Modèle cinétique du pseudo premier ordre.

D'après les résultats du tableau III.1, le coefficient de détermination est faible et la valeur de la capacité de sorption calculée (0,71 mg/g) présente un écart important par rapport à la valeur expérimentale ($q_{e \text{ exp}} = 1,77 \text{ mg/g}$). Ceci confirme que le modèle du pseudo premier n'est pas adapté pour la description de la cinétique d'adsorption des résultats expérimentaux obtenus.

b. Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle pseudo deuxième ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Le modèle est exprimé par l'équation suivante :

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

Après intégration, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe (t/q_t) en fonction de (t) (figure III.7).

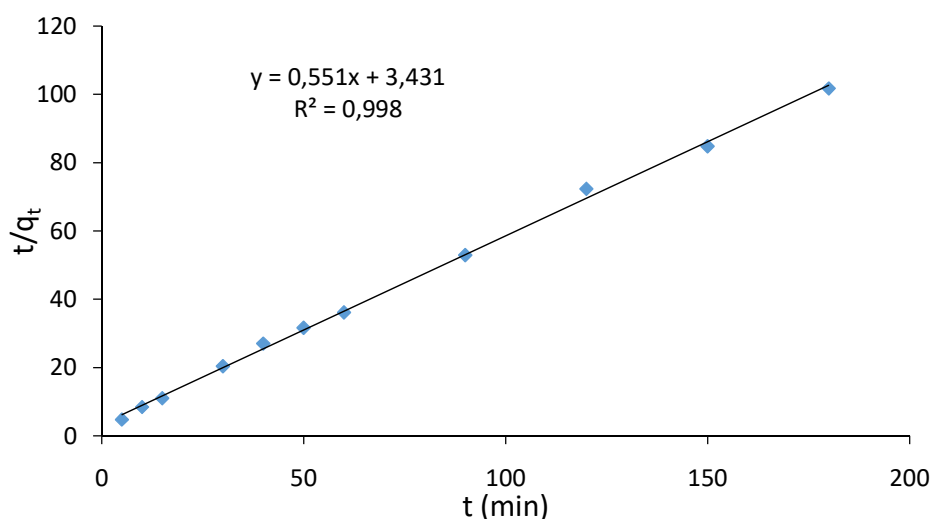


Figure III.7 : Modèle cinétique du pseudo second ordre

D'après les résultats obtenus indiqués dans le tableau III.1, nous remarquons que le modèle du pseudo second ordre est fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du colorant BC puisque le coefficient de détermination est proche de l'unité ($R^2=0,998$). De même, nous remarquons que la valeur de la capacité d'adsorption calculée est très proche de celle déterminée expérimentalement. Le modèle du pseudo second ordre est le mieux adapté pour décrire le comportement du BC par les coquilles de noix. Des résultats similaires ont été publiés par HO et McKay [2], qui attestent que la plupart des systèmes d'adsorption sur les matériaux solides suivent une cinétique de pseudo second ordre.

Tableau III.2 : Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier et second ordre.

Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}} (\text{mg.g}^{-1})$	R^2	$K_2 (\text{g.mg}^{-1} . \text{min}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}} (\text{mg.g}^{-1})$	R^2
0,008	0,77	0,836	0,088	1.81	0,998

III.5. Effet de la concentration initiale

Pour étudier les effets de la concentration du BC sur la capacité d'adsorption, le processus a été effectué avec des concentrations initiales du BC allant de 5 à 100 mg/L tout en maintenant constantes les autres paramètres. Comme le montre la figure III.8, le rendement d'adsorption a montré une tendance à la baisse lorsque la concentration initiale du BC a été augmentée.

A des concentrations plus faibles, toutes les molécules de BC présentes dans le milieu d'adsorption peuvent interagir avec les sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant, donc des rendements plus élevés d'adsorption ont été obtenus. A des concentrations plus élevées, des rendements d'adsorption plus faibles ont été observés en raison de la saturation des sites d'adsorption.

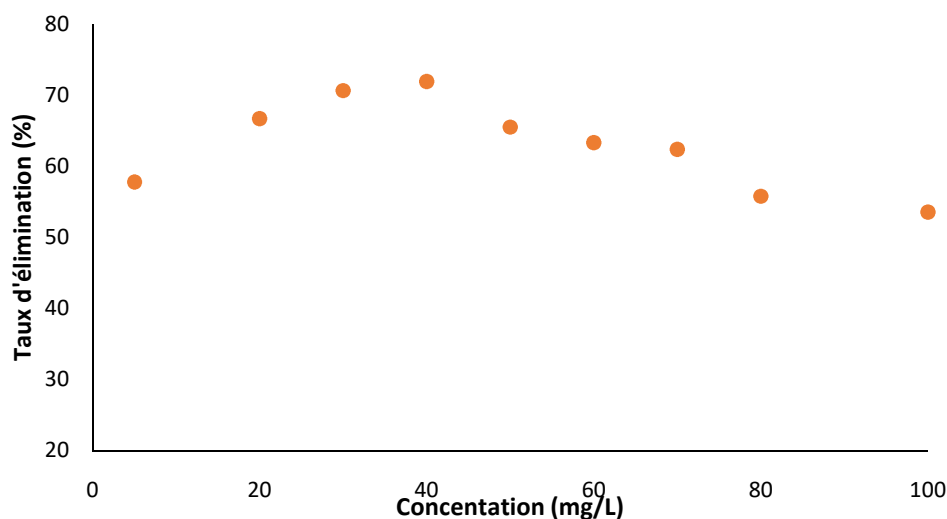


Figure III.8: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du BC sur les coquilles de noix (pH=2.45; m=0.2g; V=25ml; T= 22°C, vitesse d'agitation=150 tr/min).

III.5.1. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants, il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour notre support.

Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure III.9. C'est une isotherme de type *L* selon la classification de Giles.

Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant et atteint un palier correspondant à une capacité d'adsorption maximale de l'ordre de 6,69 mg/g.

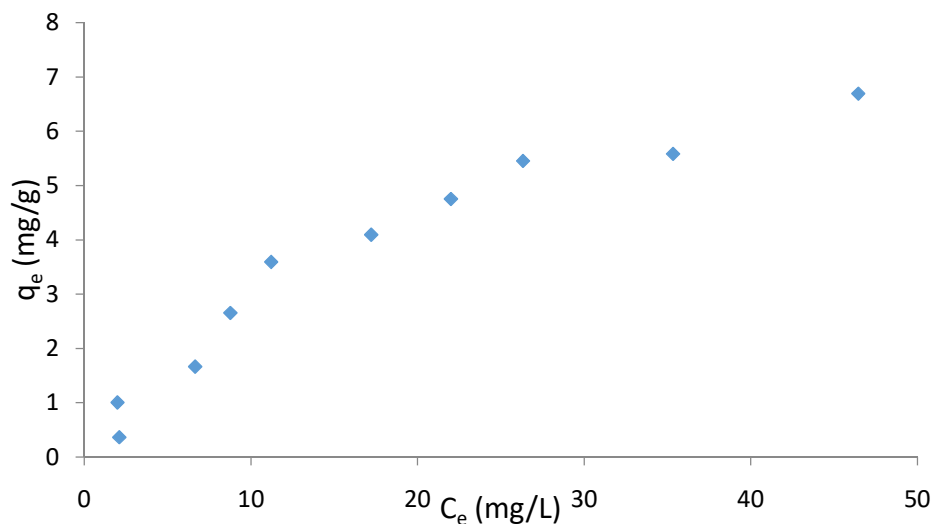


Figure III.9: Isotherme d'adsorption du BC sur les coquilles de noix (pH = 2,3; m = 0,2g; V = 25ml; T°=22°C; vitesse d'agitation=150 tr/min).

III.5.2. Modèles théoriques

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire les isothermes d'adsorption. Dans ce travail nous étudierons les plus utilisés, à savoir le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

a. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir [3], se base sur des principes fondamentaux, où la molécule adsorbée est située sur une place bien précise du matériau adsorbé. Chaque site peut occuper une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique, et indépendante. L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

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)

Le développement de l'équation conduit à la forme linéaire de l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (11)$$

Le tracé de la courbe C_e/q_e en fonction de C_e nous permet de calculer la capacité maximale d'adsorption q_m et la constante K_L .

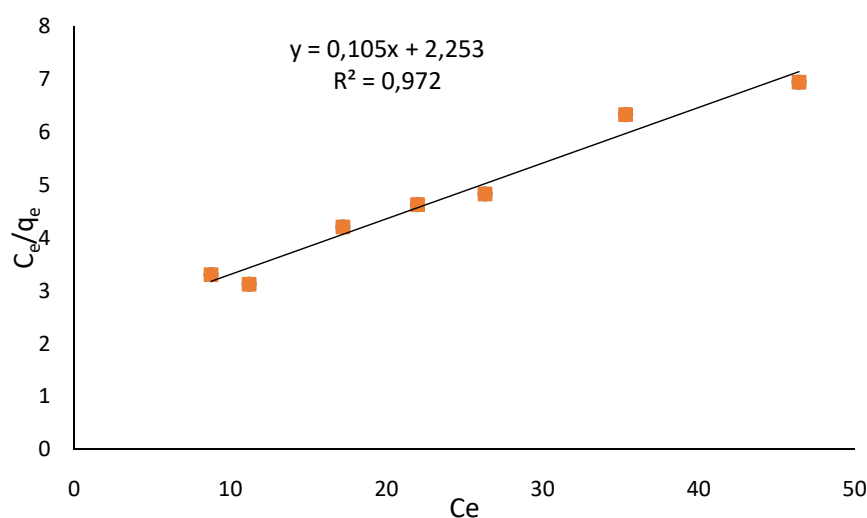


Figure III.10: Modèle de Langmuir

La figure III.10 montre que le processus d'adsorption du colorant BC par les coquilles de noix, est décrit de façon satisfaisant par le modèle de Langmuir, le coefficient de détermination est proche de l'unité (tableau III.3). La valeur calculée de la capacité maximale d'adsorption est proche de la valeur expérimentale.

b. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich [4] est empirique et simple, il établit une relation entre la quantité de soluté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle s'exprime par la relation suivante:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (12)$$

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

n et K_F : constantes de Freundlich.

Cette équation se différencie de la précédente par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interaction entre particules adsorbées. Les paramètres K et $1/n$ spécifiques de couples polluant-matériau ont une importance dans la comparaison des performances des matériaux. L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface.

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

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (13)$$

En traçant la courbe ($\ln q_e$) en fonction de ($\ln C_e$), les constantes de Freundlich peuvent être déterminées.

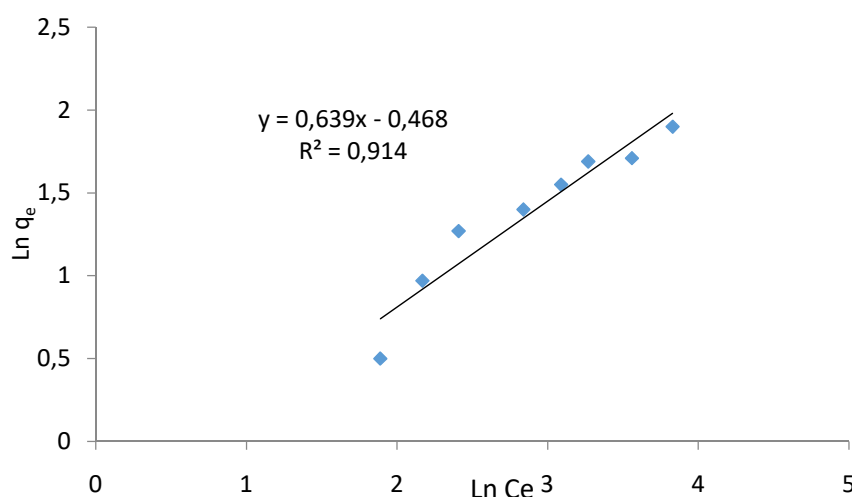


Figure III.11: Modèle de Freundlich

La figure III.11 montre que le modèle Freundlich est adapté également pour décrire l'isotherme d'adsorption du BC par les coquilles de noix, le facteur de corrélation dans ce cas aussi est proche de l'unité. La valeur de n (tableau III.3) compris entre 1 et 10 confirme que l'adsorption est favorable, ainsi que celle de K_f qui démontre que le modèle de Freundlich est satisfaisant. Néanmoins les coefficients de détermination obtenus montrent que le modèle de Langmuir est mieux adapté aux résultats expérimentaux.

Tableau III.3: Constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F (L/mg)	R^2
9,50	0,046	0.972	1,56	0,62	0.914

III.6. Effet de la température

La température est un facteur important qui peut affecter le processus d'adsorption. L'adsorption du BC d'une solution aqueuse à différentes températures a été étudiée dans un intervalle de température allant de 20 à 50°C. Comme il est clair dans la figure III.12, la rétention diminue de 68.35 % à 58.35 % lorsque la température augmente de 20 à 50°C, révélant que l'adsorption du BC sur les coquilles de noix est de nature exothermique, et la basse température favorise l'adsorption. Toutefois, une surchauffe défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante.

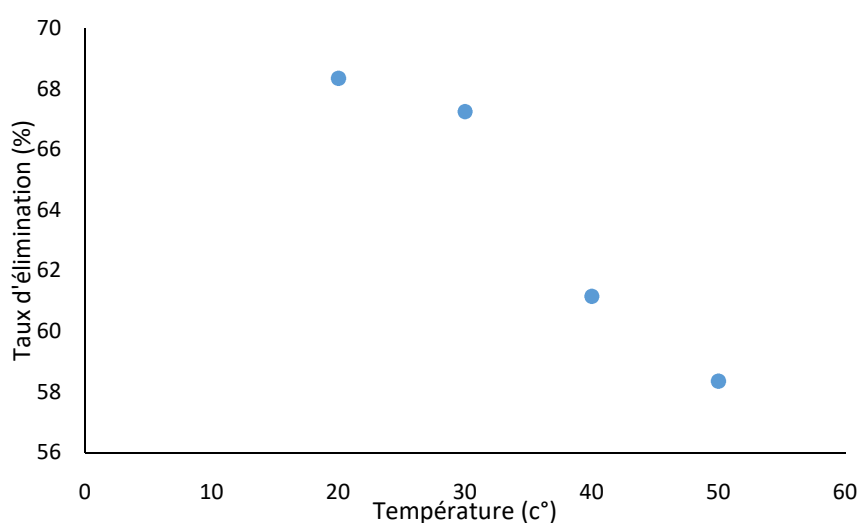


Figure III.12: Influence de la température sur l'adsorption du colorant BC sur les coquilles de noix ($C_0 = 20$ mg/L; $m = 0,2$ g; $pH = 2,43$; $t = 2$ h ; vitesse d'agitation = 150 tr/min).

III.7. Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces paramètres peuvent être calculés par les équations suivantes :

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (14)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (15)$$

ΔH° : La chaleur ou l'enthalpie standard d'adsorption.

ΔS° : l'entropie standard d'adsorption.

K_d : coefficient de distribution de la sorption.

T : La température de la réaction.

L'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ permet de déterminer les grandeurs thermodynamique relatives au système adsorbat-adsorbant étudié, ΔH° est déterminée par la pente de la droite et ΔS° par l'ordonnée à l'origine.

La figure III.12 représente la courbe $\ln K_d = f(1/T)$ pour l'adsorption du BC par les coquilles de noix. Les paramètres thermodynamiques de ce processus sont représentés sur le tableau III.3.

La valeur de l'enthalpie standard de l'adsorption du BC par les coquilles de noix est négative ce qui confirme que le processus d'adsorption est exothermique. La valeur de l'enthalpie est inférieure à 40 KJ/mol, ce qui signifie que l'adsorption du BC par le matériau est de nature physique. Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres travaux relatifs à l'adsorption de colorants sur des matériaux naturels [5-8].

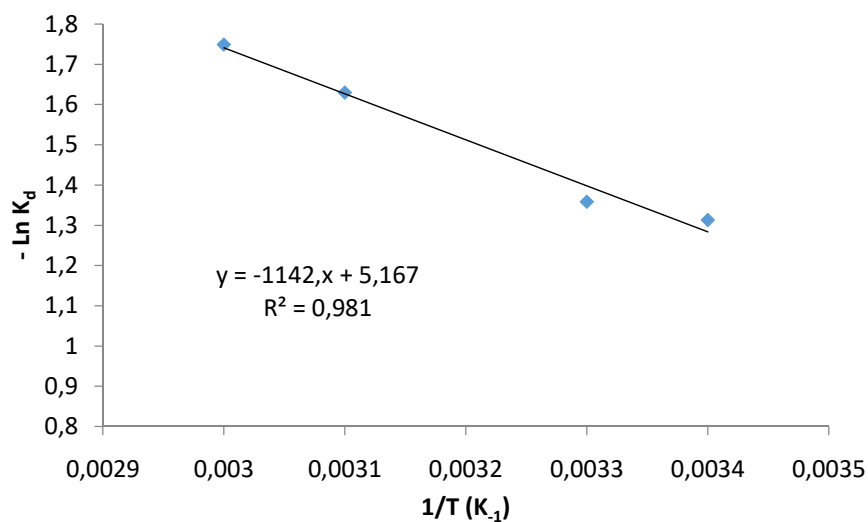


Figure III.13: Détermination des grandeurs thermodynamiques.

L'entropie est égale à -0,0429 KJ/mol.K. Nous constatons que le processus d'adsorption du colorant par les coquilles de noix se fait avec l'augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution.

Tableau III.4: Paramètres thermodynamiques

Température (K)	293	305	313	323
ΔH (KJ/mol)	-9,497			
ΔS (KJ/mol.K)	-0,0429			

Références bibliographiques

- [1] : Y.S.Ho ,G.McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(2), 183-191, 1998.
- [2] : Y. S. Ho, G. Mckay, Pseudo second order model for sorption process. *Pro. Biochem*, 34, 451-465, 1999.
- [3] : I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemistry Society*, 40, 1361-1403,1918.
- [4] : H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, *Translated from the 3rd German Edn by H.S. Hateld, Mtheum, London, 1926.*
- [5] : H. S. Ghazi Mokri, N. Modirshahla, M. A. Behnajady,B. Vahid, Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms, *International Journal of Environnemental Science and Technolgy*, 12(4),1401-1408, 2014.
- [6] : S.A. Ansari, F. Khan, A. Ahmad. Cauliflower Leave, an Agricultural Waste Biomass Adsorbent, and Its Application for the Removal of MB Dye from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies, *International Journal of Analytical Chemistry*. 2016, 1-10, 2016.
- [7] : S.M. Miraboutalebi, S.K. ikouzad, M. Peydayesh, N. Allahgholi, L. Vafajoo et G. McKay, Methylene blue adsorption via maize silk powder: kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis, *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 191–202, 2017.
- [8] : T.K. Sen, S. Afroze, H. Ang, *Water, Air and Soil Pollution*, 218, 499–515, 2011.

Cette étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité d'un bio-support (coques de noix) dans le processus d'adsorption d'un colorant anionique (bleu cibacron).

Nous avons testé la capacité d'adsorption de ce biomatériau, en étudiant plusieurs paramètres d'adsorption, à savoir, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale en colorant ainsi que la température du milieu.

L'accumulation du colorant BC croît avec la quantité d'adsorbant introduite. Ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par l'adsorbant. Nous avons constaté également que la capacité d'adsorption est maximale pour un pH acide (pH=1,34).

L'effet du temps de contact a montré que la rétention du colorant BC par les coquilles de noix est rapide pendant les premières minutes de contact jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à l'équilibre au bout de deux heures de temps de contact, un pourcentage d'élimination de 70 % est atteint. Le modèle du pseudo-second ordre est bien adapté pour le processus d'adsorption du colorant BC, confirmé par le coefficient de corrélation qui est proche de l'unité.

L'isotherme d'adsorption obtenue est de type L de la classification de Giles avec un taux d'adsorption de 6,69 mg/g. Les résultats expérimentaux obtenus sont bien décrits par le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. Cependant l'équation de Langmuir donne un meilleur ajustement des données expérimentales par rapport à l'équation de Freundlich.

L'étude thermodynamique montre que l'adsorption du BC sur les coquilles de noix est exothermique, la variation d'enthalpie d'adsorption $\Delta H = -9,49$ kJ/mol montre qu'il s'agit d'une adsorption physique.

Enfin cette étude a montré que l'adsorption solide-liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par les polluants solubles. Cette caractéristique est renforcée par les nombreux résultats rapportés dans la littérature,

particulièrement durant les trois dernières décennies. Ces résultats ont mis en évidence le potentiel de plusieurs types de matériaux naturels et de supports biologiques, qu'on peut utiliser comme adsorbants et des substituts aux charbons actifs dont le coût est un facteur limitant.

Perspectives

Des essais d'activation du matériau seront réalisés afin d'augmenter la capacité d'adsorption et pouvoir améliorer la rétention de divers colorants dans un large domaine de pH.

Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu cibacron (BC), colorants anionique sur les coquilles de noix, qui sont un adsorbant naturel et disponible. Les essais d'adsorption ont montré une élimination remarquable dès les 60 premières minutes, l'influence de différents paramètres expérimentaux a été analysée : PH, masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant et température. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du bleu cibacron sur les coquilles de noix atteint 70% à température ambiante. La cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo second ordre. L'étude de l'isotherme d'adsorption a montré que les modèles de Langmuir et de frendlich décrivent bien le processus de l'adsorption du BC sur la poudre des coquilles de noix.

Mots clés : Adsorption, coquilles de noix, bleu cibacron.

Summary

In the présent work, we are interested in the study of the adsorption of the cibacron blue dye (BC), an anionic dye, on nut schell wich are a naturel and available adsorbent. The adsorption tests showed remarkable removal from the frist 60 minuts. The influence of diffrent experimental parametres was analyzed : pH, adsorbent mass, initial concentration of dye and temperature .Expérimental résultats showed that the adsorption of the cibacron blue dye on nut schell reaches 70% at room temperature .The kinetic study shows that the pseudo second ordre describe adsorption process. The isothermal study shows that the langmuir and frendlich model describe the process of BC adsorption on nut schell.

Key words : Adsorption, nut schell, cibacron blue.

Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu cibacron (BC), colorants anionique sur les coquilles de noix, qui sont un adsorbant naturel et disponible. Les essais d'adsorption ont montré une élimination remarquable dès les 60 premières minutes, l'influence de différents paramètres expérimentaux a été analysée : PH, masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant et température. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du bleu cibacron sur les coquilles de noix atteint 70% à température ambiante. La cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo second ordre. L'étude de l'isotherme d'adsorption a montré que les modèles de Langmuir et de frendlich décrivent bien le processus de l'adsorption du BC sur la poudre des coquilles de noix.

Mots clés : Adsorption, coquilles de noix, bleu cibacron.

Summary

In the présent work, we are interested in the study of the adsorption of the cibacron blue dye (BC), an anionic dye, on nut schell wich are a naturel and available adsorbent. The adsorption tests showed remarkable removal from the frist 60 minuts. The influence of diffrent experimental parametres was analyzed : pH, adsorbent mass, initial concentration of dye and temperature .Expérimental résultats showed that the adsorption of the cibacron blue dye on nut schell reaches 70% at room temperature .The kinetic study shows that the pseudo second ordre describe adsorption process. The isothermal study shows that the langmuir and frendlich model describe the process of BC adsorption on nut schell.

Key words : Adsorption, nut schell, cibacron blue.