

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

**ELIMINATION D'UN COLORANT ANIONIQUE PAR UN
ADSORBANT NATUREL**

Présenté par : **NOM: ADJAOUD** **PRENOM: SAMIRA**

Soutenu publiquement, le 27/ 06 / 2018, devant le Jury composé de :

M^{me} BEKDA	Hamida	MCB	UMMTO	PRESIDENTE
M^{elle} ANNANE	Kahina	MCB	UMMTO	ENCADREUR
M^{me} HOCINE	Ouahiba	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE
M^{me} ABANE	Lamia	MAA	UMMTO	EXAMINATRICE



*C'est adéc un grand t̄laisir que je d̄zdie ce
m̄gdeste tradail Ć m̄gn t̄Že qui m'a
t̄guyġurs aid̄z et encġuraḡz;*

*A la t̄lus t̄rġche qui m'a beaucġut
encġuraḡze Ć t̄ġursuidre le b̄ġn chemin,
qui ma d̄ġnnze l'amġur, la tendresse et la
d̄ġlġntz, ma m̄Že c'est gr̄ce Ć t̄ġi, ch̄Že
maman... Merci et que Dieu te garde et te
b̄znisse.*

*Je d̄zdie ce tradail Ć qui m'ġnt d̄ġnnz la
tendresse et la d̄ġlġntz:*

*A mes ch̄Žes s̄œurs : naima, djahida,
hanane, celia, dihia, lġubna et Sarah*

*A t̄ġus mes cġllġgues et A mes meilleures
amies d'z̄tudes : m'hand, djawida,
hassina, fahima, warda, tina, celia,
kahina, wardia*

A t̄ġus ceux qui me s̄ġnt chers



REMERCIEMENT

Je remercie dieu le tğut țuissant de m'adğir dğnnz la santz et la dğlğntz d'entamer et de terminer ce mzmğire.

Tğut d'abğrd, ce trađail ne serait țas aussi riche et n'aurait țas țu adğir le jğur sans l'aide de MADAME ANNANE KAHINA (MCB), je la remercie țğur la qualitz de sğn encadrement exçețtignnel, țğur sa țatience, sa rigueur et sa distğnibilitz durant ma țrțaratign de ce mzmğire.

Mes țlus sincșes remerciements dğnt Ć țğus les membres du jury, țğur l'attentiğn qu'ils ğnt bien dğulu țğrter Ć mğn trađail ainsi que țğur les remarques enrichissantes. Je remercie trș chaleureusement Mme BEKDA Hamida (MCB) de l'UMMTğ țğur l'hğnneur qu'elle m'a fait de țrsider ce jury et Ć Mme HğCINE Ğuahiba (MCB) et Mme ABANE Lamia (MAA) de l'UMMTğ țğur l'hğnneur qu'elles m'ğnt fait en acçețtant de juger ce trađail.

J'adresse zğalement mes remerciements aux dğctğrants, m'hand, djawida, Hğcine, sawsan . et țğst dğctğrants du labğratğire (zğhra) țğur leur gentillesse et leur symțathie. J'aț țrțcie les bğns mğments țartagz adec djawida dans le bureau des dğctğrants.

Je saisi cette ğccasiğn țğur exțrimer mes remerciements aux enseignants du Dțartement de chimie; Messieurs : S .HğCINE, A.KADRI, A.SAAL.....

J'adresse mes đifs remerciements Ć țğutes les țersğnnes qui ğnt cğntribuz de țrș ğu de lğin Ć la rızalisatiğn de ce mzmğire et qui m'ğnt encğuragz țğut au lğng de mğn trađail.

Je țrie țğute țersğnne du Dțartement de chimie (Da Mustățha), de trğuder ici l'exțressiğn de ma țrğfğnde gratitude țğur țğut signe ğu țarğle d'encğuragement qui m'a zțz adressz et qui m'a țermis de fğurnir l'effğrt nczessaire țğur terminer ce trađail.

Merci beaucğuț Ć țğus mes ami(e)s et sțzcialement m'hand, hassina, fahima, Tina, kahina, wardia, Celia, warda, sğuhila, țğur leur sğutien et leur encğuragement.

Un immense merci Ć țğute ma famille țğur leur sğutien et leur encğuragement durant țğutes mes annzș d'ztudes. Merci de m'adğir țermis de faire ce que j'aime et de m'adğir aidz Ć țğudğir le faire encğre lğngtemțs.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : APERÇU SUR LES COLORANTS

I. APERÇU SUR LES COLORANTS

I.1. Introduction	3
I.2. Historique	3
I.3. Définition	4
I.4. Classification des colorants.....	4
I.4.1. Classification chimique	4
I.4.2 Classification tinctoriale.....	6
I.5. Utilisation et application des colorants	7
I.6. Toxicité des colorants.....	8
I.5.1 Toxicité sur la santé humaine.....	8
I.6 .2 Impact environnemental des effluents textiles	8
1 .6.2.1 les dangers évidents	9
1.6.2.2. Les dangers à long terme	9
I.7. Les procédés d'élimination des colorants	10
I.7.1. Les méthodes chimiques	10
I.7.2. Les méthodes biologiques	11
I.7.3. Les méthodes physico-chimiques	11

CHAPITRE II: GENERALITES SUR L'ADSORPTION

II. GENERALITE SUR L'ADSORPTION

II.1. Introduction	12
II.2. Définition	12
II.3. Type d'adsorption	12
II.4. Isothermes d'adsorption.....	13

II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	14
II.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	14
II.4.2.a. Modèle de Langmuir	15
II.4.2.b. Modèle de Freundlich	16
II.5. Facteur influençant l'adsorption	16
II.6. Les modèles cinétiques d'adsorption	17
II.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	17
II.6.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre	18
II.7. Mécanisme d'adsorption	18

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES

III.1. PRODUITS CHIMIQUES	19
III.1.1. Composés inorganiques	19
III.1.2. Le colorant (Bleu de cibacron)	19
III.1.2.a. Préparation des solutions de colorant	20
III.1.2.b. Détermination de $\lambda_{\max}$	20
III.1.2.c. Courbes d'étalonnage	20
III.2. L'ADSORBANT	21
III.2.1. Introduction	21
III.2.2. Préparation de l'adsorbant	22
III.2.3. Détermination du point de charge nulle de l'adsorbant.....	23
III.2.4. Rappels bibliographiques sur l'élimination des polluants par les coques d'arachides	23
III.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	24
III.4. EXPERIENCE D'ADSORPTION	24
III.5. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATION	25
III.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible	25
III.5.2. Spectroscopie Infra-rouge	26
III.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	26

III.5.4. Mesure de la surface spécifique (BET)	26
III.5.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	26

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. CARACTERISATION DE L'ADSORBANT	27
IV.1.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF)	27
IV.1. 2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	28
IV.1.3. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG).....	28
IV.1.4. Détermination de la surface spécifique par B.E.T.....	29
IV.2. EFFET DES PARAMETRES PHYSICO CHIMIQUES	29
IV.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	29
IV.2.2. Influence du pH.....	30
IV.2.3. Effet du temps de contact	31
IV.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption	32
IV.2.4.a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	32
IV.2.4.b. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre	33
IV.2.5. Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption	34
IV.2.6. Effet de la granulométrie.....	35
IV.2.7. Effet de la concentration initiale du colorant	35
IV.2.8. Isotherme d'adsorption du BC	36
IV.2.9. Linéarisation des isothermes d'adsorption	37
IV.2.10. Effet de la température	38
IV.2.11. Etude thermodynamique.....	39
IV.2.12. Etude de la désorption du bleu de cibacron	41
IV.2.13. Effet de la concentration de NaOH sur la désorption.....	42
CONCLUSION GENERALE	43
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	45
ANNEXES	

Liste des abréviations

Symboles	Signification	Unité
BC	Bleu Cibacron	–
Abs	absorbance	–
CA	Coques d’arachide	–
pH _{pzc}	pH au point zéro charge	–
MEB	Microscope Electronique à Balayage	–
IR	Infrarouge	–
DRX	Diffraction des rayons X	–
BET	Brunauer-Emmett et Teller	–
λ	Longueur d’onde d’absorption maximale	nm
POA	Procédés d’oxydation avancée	–
R^2	Coefficient de corrélation	1
R	Rendement d’élimination	%
C ₀	Concentration initiale du colorant	mg. L ⁻¹
C _t	Concentration du colorant à l’instant t	mg. L ⁻¹
K ₁	Constante de vitesse de biosorption de pseudo premier ordre	(min ⁻¹)
K ₂	Constante de vitesse de biosorption de pseudo second ordre	(g.min ⁻¹ .mg ⁻¹)
q _e	La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d’adsorbant à l’équilibre	(mg/g)
C _e	Quantité de soluté dans la solution à l’équilibre	mg. L ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits	8.314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
E _a	Energie d’activation	(J. mol ⁻¹)
C _t	Concentration en soluté à chaque temps	(mg. L ⁻¹)
d	Diamètre des grains de support solide	(mm)
K _L	constante d’équilibre de Langmuir	(L.mg ⁻¹)

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux et des sols par certains produits chimiques d'origine industrielle tels que les colorants, métaux lourds, phénols, etc ou agricole comme les pesticides et les engrais constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite actuellement un intérêt particulier à l'échelle internationale. Les colorants organiques sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs.

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles. Cependant, ces derniers sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement et sont très toxiques et difficilement biodégradables. La protection de notre environnement nécessite la réduction des polluants générés par l'activité industrielle.

De ce fait, de nombreuses études ont développés plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques tels que l'adsorption, la filtration, la coagulation, la floculation et la séparation par membranes. Dans ce contexte, le procédé d'adsorption s'avère être une technique simple et efficace pour l'élimination des contaminants de nature différente notamment les polluants organiques en utilisant différents supports solides tels que les adsorbants naturels (déchets) en raison des avantages qu'ils procurent en terme de leur abondance, faibles coût et économiquement rentables.

Les résidus agricoles et les déchets industriels sont des matériaux disponibles. Dans cette optique, notre choix s'est porté sur les coques d'arachide comme adsorbant. Ce déchet est constitué de composés organiques tels que la lignine, la cellulose et les hémicelluloses avec des groupements phénoliques qui permettent de lier le colorant selon les différents mécanismes.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'élimination par adsorption d'un colorant textile synthétique par un déchet naturel. Le colorant utilisé est de type anionique désigné sous le nom commercial, bleu de cibacron. Le choix de ce colorant est basé sur son abondance et sa toxicité.

Ce mémoire se compose de quatre chapitres:

Nous rappelons, tout d'abord, dans le premier chapitre les généralités sur les colorants textiles, leur classification et leur impact environnemental ainsi que les procédés mise en œuvre pour leur élimination.

Le chapitre II porte sur la présentation du phénomène d'adsorption, les différents types et le mécanisme d'adsorption ainsi que les modèles utilisés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Dans le chapitre III, nous présenterons les différents produits chimiques ainsi que le colorant étudié, et nous décrirons le dispositif expérimental, puis, les méthodes et techniques d'analyse utilisées dans ce travail.

Nous exposerons, ensuite dans le chapitre IV, les résultats d'adsorption. Nous présenterons en premier la caractérisation de l'adsorbant naturel déterminée par différentes méthodes d'analyses. Plusieurs paramètres ont été explorés tels que la cinétique de mise en équilibre, la masse d'adsorbant, la température, l'effet du pH et celui de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption. Les isothermes, les modèles d'adsorption suivie d'une étude cinétiques et thermodynamiques sont également présentées.

Les principaux résultats seront récapitulés dans la conclusion générale.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

L'élimination des colorants en général est obtenue par différentes techniques en l'occurrence les procédés d'adsorption en raison de leur simple design et de leur facilité d'utilisation.

Dans le chapitre I, nous allons présenter des généralités sur les colorants, leurs classifications, leurs toxicités et les différents procédés d'élimination de ces polluants organiques.

Dans le chapitre II, nous focaliserons notre présentation sur les principes de base concernant l'adsorption ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption.

CHAPITRE I : APERÇU SUR LES COLORANTS

I.1. Introduction :

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant leur couleur définitive [1].

I.2. Historique :

Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par William Henry Perkin en 1856 (figure I.1). Peu après, ce fut en France, la découverte de la Fuchsine (figure I.2) par Verguin en 1858. L'industrie des colorants synthétiques était alors née et aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants en production industrielle et ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, celui-ci constitue l'**index des couleurs** (en anglais *colour index* noté *C.I.*) qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles: leur formule chimique, leur couleur, leur nuance et leur résistance [2-3].

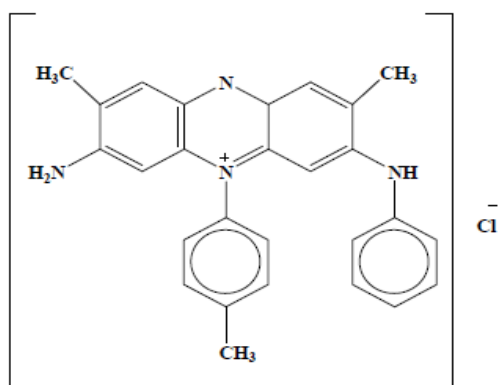


Figure I.1: Formule chimique de la mauvéine

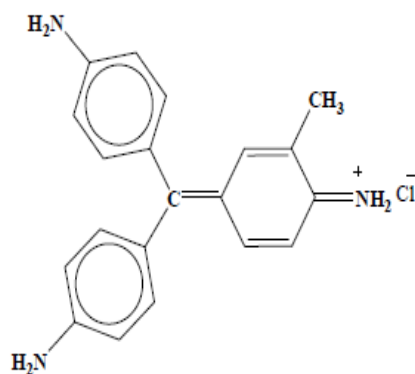


Figure I.2: Formule chimique de la fuchsine

I.3. Définition :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de colorer d'une manière durable une substance, cette coloration est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores et des groupements dites auxochromes qui fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le substrat. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée [4].

Le tableau I.1 répertorie quelques chromophores et auxochromes identifiés par Witt [5].

Groupes chromophores		Groupes auxochromes	
-N=N-	Azo	-NR ₂	Amine tertiaire
-CH=	Méthine	-NHR	Amine secondaire
-CR=		-NH ₂	Amine primaire
-CH=NH	Azométhine	-OH	hydroxyle
-CH=N-	Azométhine	-OCH ₃	Méthoxyl
	N substitué		
-N=O	Nitroso		
	Carbonyle	-I	Iodo
	Thiocarbonyle	-Br	Bromo
-NO ₂	Nitro	-Cl	Chloro
	Azoxy		

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes .

I.4. Classification des colorants :

Il existe deux modes de classification des colorants les plus couramment rencontrés dans les industries textiles [6]. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur différents substrats (textile, papier, cuir....).

I.4.1. Classification chimique :

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore (tableau I.2).

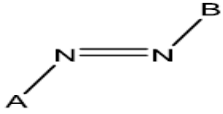
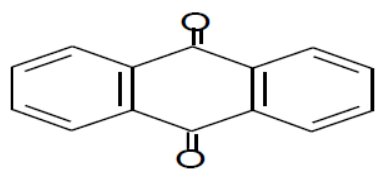
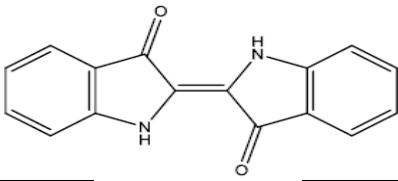
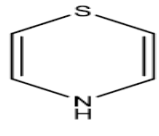
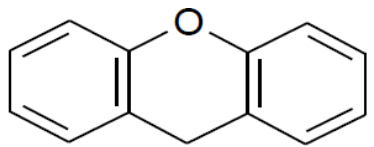
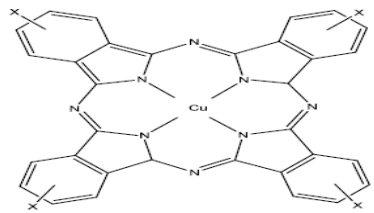
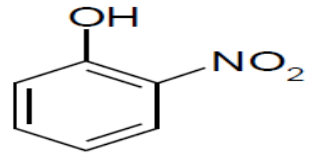
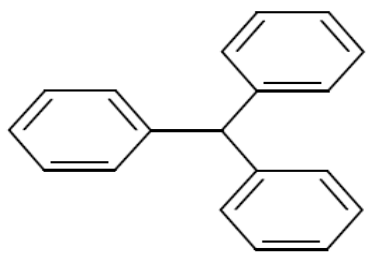
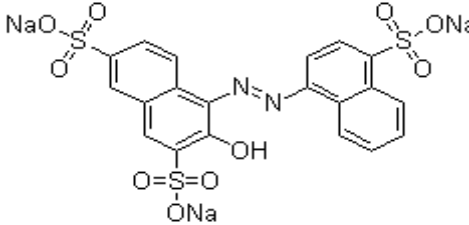
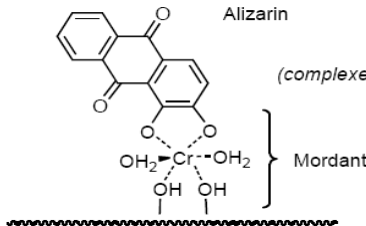
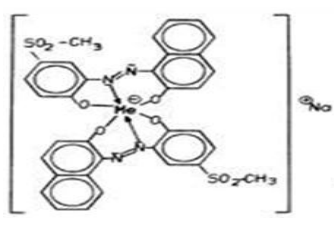
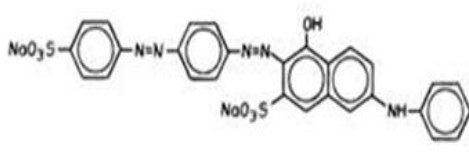
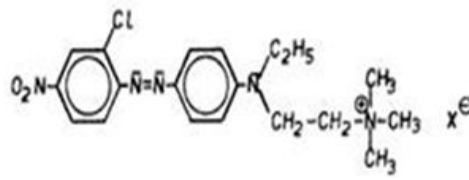
Colorants	Utilisations	Structures
Azoïques : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).	Teinture des fibres cellulosiques.	
Anthraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH ₂ , NR ₂ .	Teinture de textile	
Indigoïdes : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel.	Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.	
Thiazines : Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.	-Textile - médecine - pharmacie - peinture	
Xanthènes : Composés hétérocycliques de formule C ₁₃ H ₁₀ O, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.	- Teinture de textile - fongicide.	
Phtalocyanines : Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).	- Colorants - pigments	
Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).	Coloration de papier.	
Triphénylméthanes : Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.	-Colorants textile, -Indicateur de pH.	

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [7-9].

I.4.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants.

Quelques exemples sont mentionnés dans le tableau I.3.

Colorant	application	systèmes	exemple
Acides	- Polyamide (70 à 75 %) - Laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	azoïques	
mordant	- laine - soie	Contient un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt pour donner différents complexes colorés.	Alizarin (complexe insoluble)  Mordant
métallifères	- Fibres polyamides	Azoïques contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu)	 Me = Cr, Co
Directs	- Viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose.	
Basiques (cationiques)	Fibres acryliques, polyamide	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire.	
au Soufre	Fibres acryliques, polyamide	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire	

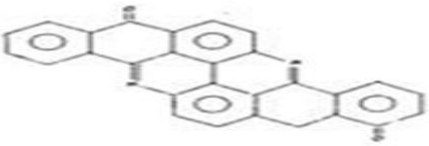
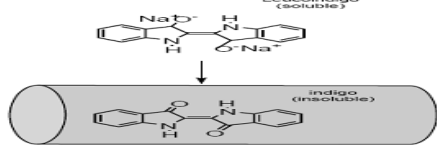
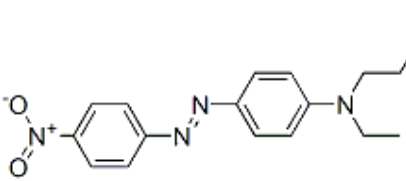
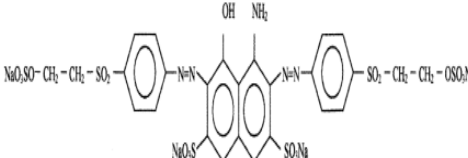
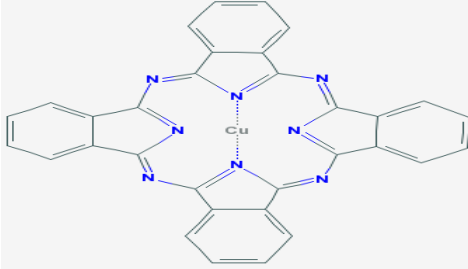
de Cuve et leurs Leuco-esters	Teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques	Indigoïdes et anthraquinoniques	Colorant de cuve  Colorant leuco-esters 
Dispersés	Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique	- Azoïques 50% - Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible	
Réactifs	Teinture du coton et de la laine et des polyamides	Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile.	
Pigments	Utilisés dans les procédés d'impression	Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Mn, Cd, Cr.	

Tableau I.3: Classification tinctoriale des colorants synthétiques [8-10].

I.5. Utilisation et application des colorants

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

- L'industrie textile
- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- L'industrie pharmaceutique (colorants)
- L'industrie des cosmétiques.

- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.6. Toxicité des colorants

Depuis la moitié du dix-neuvième siècle les chercheurs ont synthétisé des milliers de colorants correspondants à la teinte de différentes fibres, mais parallèlement à cette recherche, les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et surtout toxiques de ces colorants de synthèse [11]. Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux [1,12].

I.6.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche ont montré que les colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) [13]. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [14].

I.6.2. Impact environnemental des effluents textiles :

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations. Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Les phénomènes induits par les rejets textiles sont pour une part à court terme (dangers évidents) et d'autre part, à long terme [15] (figure I.3).

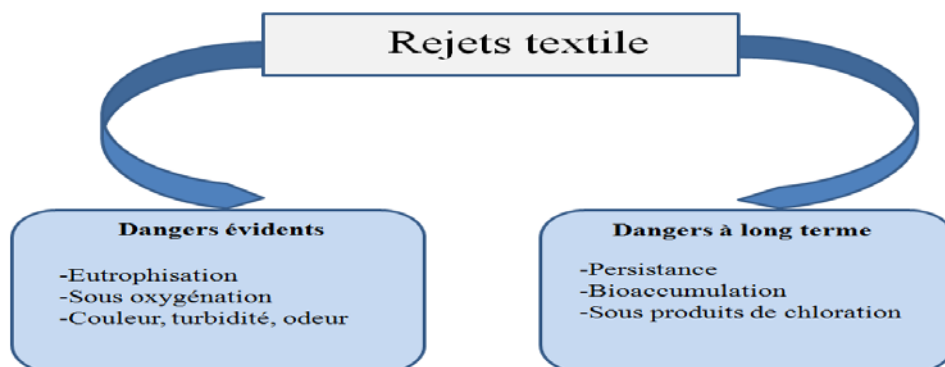


Figure I.3. Dangers des rejets textiles

1.6.2.1 les dangers évidents :

- **Eutrophisation :**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques et altérer la production d'eau potable [16].

- **Sous-oxygénation :**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. **Manahan [17]** estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité, odeur :**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs et colorations anormales, qui rendent l'eau impropre à la consommation [18].

1.6.2.2. Les dangers à long terme :

- **La persistance :**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelles [19]. Cette persistance est en étroite relation avec ses réactivités chimiques.

- **Cancer :**

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 [20].

- **Bioaccumulation :**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs plus élevées en substances toxiques [21].

I.7. Les procédés d'élimination des colorants

L'utilisation intense des colorants et l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. De ce fait, de nombreuses méthodes de dépollution ont été développées pour la sauvegarde de l'environnement (figure I.4).

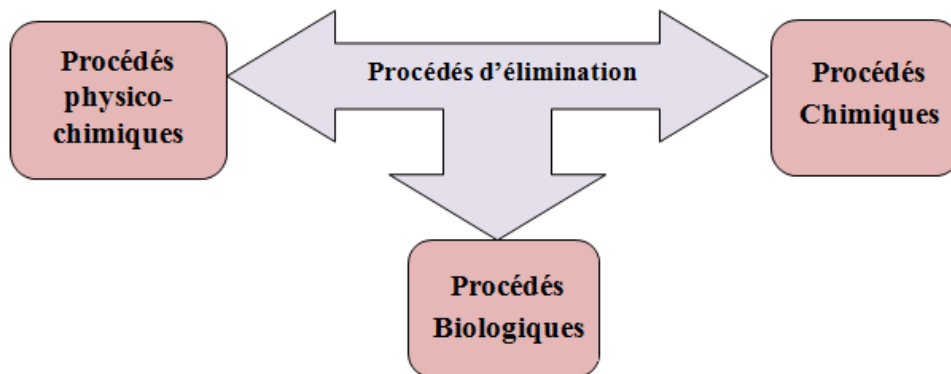


Figure I.4 : Différents procédés d'élimination des colorants

Parmi les techniques les plus couramment utilisées dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [22] et Kurbus et al. [23], on peut citer les procédés chimiques, biologiques et physico-chimiques.

I.7.1. Les méthodes chimiques:

✓ **Procédés d'oxydation classique (POC):**

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, par des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium, l'ozone, ou encore le peroxyde d'hydrogène, en présence ou non du catalyseur [24].

✓ **Les procédés d'oxydation avancée (POA) :**

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen de rayonnement ultraviolet (UV) en présence d'hydrogène peroxyde [25-26].

I.7.2. Les méthodes biologiques :

L'élimination des polluants organiques par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature utilise toujours pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés se produisent selon deux modes [27]:

a)-En mode aérobie: La dégradation de la matière organique par les microorganismes est effectuée en présence de l'oxygène.

b)-En mode anaérobies: La matière organique est dégradée sous l'action des microorganismes en absence d'oxygène.

I.7.3. Les méthodes physico-chimiques :**✓ 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. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse [28].

✓ 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 [29].

✓ 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 [30].

✓ L'adsorption :

C'est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [31].

Parmi ces méthodes, l'adsorption avait été souvent préférée car en plus de, l'utilisation d'adsorbants à prix réduit pour les traitements d'eaux, elle est viable économiquement car on peut exploiter des supports naturels ou synthétiques et elle est compatible avec les politiques de préservation de l'environnement.

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

II. ADSORPTION:**II.1. Introduction :**

Malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans le domaine des traitements des eaux, l'adsorption reste le procédé le plus adapté pour l'élimination des substances toxiques tel que les métaux lourds des eaux usées et les colorants dans les rejets textiles en raison de leur simple design et de leur facilité d'utilisation. Ce procédé ne nécessite pas de grands investissements et consomme peu d'énergie.

II.2. Définition :

L'adsorption est un phénomène d'interface qui se définit par la fixation d'atomes, d'ions ou de molécules d'un gaz, liquide ou solide dissous (adsorbat) sur une surface (adsorbant) par des interactions physiques ou chimiques.

II.3. Type d'adsorption :

Toute molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités physique ou chimique.

On distingue principalement deux types d'adsorption suivant la nature des liaisons entre le substrat adsorbé et le solide et les énergies mises en jeu: La physisorption (adsorption physique) et la chimisorption (adsorption chimique).

➤ La physisorption :

L'adsorption physique appelée également physisorption est caractérisée par une faible énergie de liaison qui est de l'ordre de quelques kilocalories par mole correspondant aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [32]. Ce type d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible [33].

➤ La chimisorption :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimique covalentes ou de type hydrogène entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées, ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules peuvent directement liées au solide [34]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 kcal/mol [35].

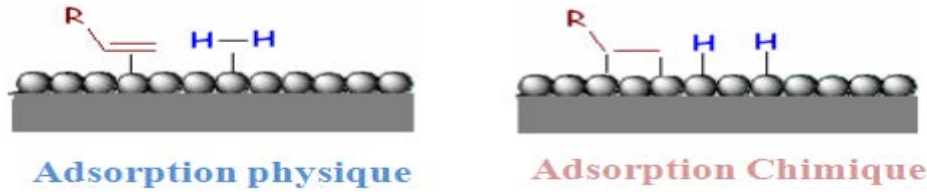


Figure II.1: Schématisation des deux types d'adsorption (physique et chimique)

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant [36] :

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison physique de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, dépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

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

II.4. Isothermes d'adsorption :

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [37]. L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre (C_e). Elle est exprimée par la relation suivante :

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

q_e : quantité de l'adsorbat retenu par unité de masse d'adsorbant (mg.g^{-1}).

V : volume de la solution (L).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L^{-1})

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg.L^{-1}).

m : masse de l'adsorbant (g).

II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

GILES *et al.* [38] ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Ces isothermes ont été classées en quatre classes principales: C, S, L et H, comportant chacune cinq sous-groupes.

Les isothermes de **type S** sont caractérisées par des courbes concaves à basse concentration dues aux interactions de Van der Waals à la surface de l'adsorbant. La courbe de **type L** (type de Langmuir) correspond à une adsorption qui devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration et la diminution de sites d'adsorption disponibles. Le **type H** correspond à une isotherme d'adsorption pour laquelle les molécules ont une grande affinité avec l'adsorbant. Le **type C** est caractérisé par une affinité constante jusqu'à des concentrations très élevées ou on retrouve un palier. Le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. **Les sous groupes 1 et 2** correspondent à une adsorption monocouche, **3 et 4**, une adsorption multicouche. Le groupe **mx** présente un maximum d'adsorption dont les interactions soluté-soluté deviennent plus fortes que les interactions substrat soluté à partir d'une certaine concentration.

Classe	S	L	H	C
Sous-groupe				
1				
2				
3				
4				
MAX				

Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles

II.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Les modèles les plus utilisés dans l'étude de l'adsorption solide-liquide sont: le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Ces deux modèles donnent dans la pluparts des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption.

II.4.2.a. Modèle de langmuir

Le modèle de Langmuir est proposé en 1918 [39]. C'est un modèle simple et largement utilisé, il est basé sur les hypothèses suivantes :

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les même propriétés d'adsorption ;
- Il n'y'a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution ;
- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.

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

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

q_e : la quantité de substance adsorbée (mg. g⁻¹).

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg. g⁻¹).

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L.mg⁻¹).

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. L⁻¹)

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

En traçant la droite $C_e/(q_e) = f(C_e)$, on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche, pour l'adsorption en phase liquide, le modèle de Langmuir donne plusieurs types d'isothermes qui sont reliés assez précisément à divers modes de fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant.

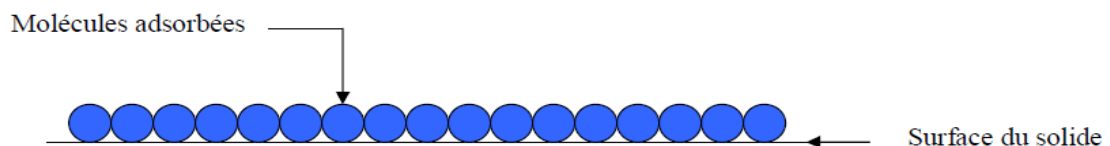


Figure II.3 : Modèle d'adsorption en monocouche.

Ce modèle est caractérisé par un paramètre d'équilibre R_L qui est une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers 0 et d'autant plus défavorable que R_L tend vers 1.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

$R_L = 0$: adsorption favorable

$0 < R_L < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable

$R_L = 1$: adsorption linéaire (du type C)

$R_L > 1$: adsorption thermodynamiquement défavorable

II.4.2.b. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich proposé en 1926 [40] permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en monocouche ou multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

La forme non linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorption en mg.g^{-1} .

K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption (L.mg^{-1}).

C_e : Concentration à équilibre du soluté en mg.L^{-1} .

$1/n$: Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

II.5. Facteur influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de nombreux facteurs qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

Porosité :

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [41].

Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. La quantité de substance adsorbée est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant [42].

La polarité :

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

pH initial:

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations.

La température :

L'adsorption peut être endothermique ou exothermique suivant la nature du matériau. Elle est donc conditionnée par la température. L'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption tandis que son abaissement favorise l'adsorption physique [43].

Nature de l'adsorbat :

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant.

En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé.

II.6. Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. Elle donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, dans le présent travail, deux modèles cinétiques ont été sélectionnés à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre et le modèle cinétique pseudo-second ordre [44].

II.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre [45-46].

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est exprimé par la relation suivante:

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

q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t ;

K_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}).

Par intégration de l'équation entre les instants $t=0$ et $t=t$ on obtient l'expression suivante:

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

II.6.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du deuxième ordre ou modèle de Ho et MC Kay (1999) [47] peut être exprimé par l'équation suivante:

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

Avec : q_e et q_t représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement;

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

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

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

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

II.7. Mécanisme d'adsorption :

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se produit en quatre étapes [48] (figure II.4).

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

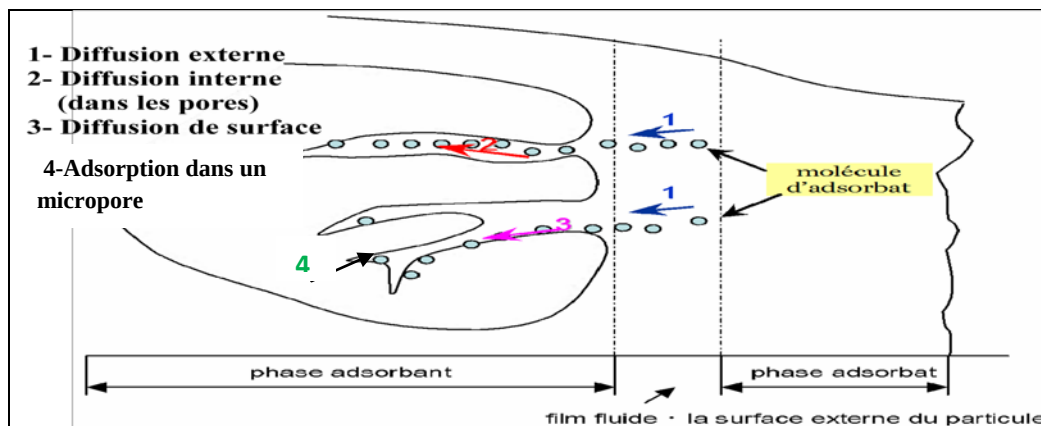


Figure II.4: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un adsorbant

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les moyens et les méthodes expérimentales que nous avons exploités pour mener à bien notre étude. Cela passe par une présentation des produits chimiques, du colorant et de l'adsorbant suivie d'une description du dispositif expérimental utilisé. Nous décrivons ensuite les techniques d'analyse et les méthodes de caractérisation mises en œuvre.

III.1. PRODUITS CHIMIQUES

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

III.1.1. Composés inorganiques

Le tableau III.1 résume l'origine et le degré de pureté des produits chimiques ainsi que certaines de leurs caractéristiques, utilisés dans l'étude d'élimination du colorant acide bleu de cibacron par les coques d'arachide.

Composé	Masse molaire (g/mole)	Pureté (%)	Fournisseur
Chlorure de sodium (NaCl)	58,44	99,5	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique (HCl)	36,46	36,5 -38	Sigma-Aldrich
Acide nitrique (HNO ₃)	63,01	60	Cheminova
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	98	95-97	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium (NaOH)	40	99	Sigma-Aldrich

Tableau III.1: Liste des produits chimique utilisés dans cette étude.

III.1.2. Le colorant (Bleu de cibacron)

Le colorant bleu de cibacron, d'indice CI direct Blue, choisi dans cette étude provient de l'industrie COTITEX de Draa ben KHEDDA (wilaya de Tizi-Ouzou), il est nommé Reactive Blue 49 utilisé dans la teinture du coton, c'est un colorant réactif anionique car il contient des groupements sulfonates (SO₃⁻, Na⁺) donc il a tendance à se fixer préférentiellement sur les sites positifs. Le Tableau III.2 résume ses caractéristiques physico-chimiques.

Structure de bleu cibacron BC	
Nom commercial	Bleu cibacron P-R3
Nom chimique	Reactive Blue 49
Formule chimique	C ₃₂ H ₂₃ ClN ₇ Na ₃ O ₁₁ S ₃
Poids moléculaire (g/mole)	882,17 g/mol
solubilité	Soluble dans l'eau
Classe tinctoriale	Colorant réactif

Tableau III.2: Structure et propriétés physique et chimique du bleu cibacron

III.1.2.a. Préparation des solutions de colorant

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption, on a préparé des solutions mères en colorants d'un volume de 1 L à une concentration $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$. Pour cela, on a fait dissoudre 1g de colorant dans 1 L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation. Des solutions filles à différentes concentration ont été préparées par dilution de cette solution mère.

III.1.2.b. Détermination de λ_{max}

La mesure de la longueur d'absorption maximale du bleu de cibacron BC (λ_{max}) a été faite avec des solutions de concentrations 20 et 50 mg.L^{-1} en colorant préparées par dilution à partir de sa solution mère ($C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$) obtenue précédemment. La figure III.1 montre que la longueur d'onde d'absorption maximale correspond à $\lambda = 625 \text{ nm}$. L'absorbance sera mesurée à cette longueur d'onde pour les solutions du colorant BC.

III.1.2.c. Courbes d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons préparé à partir de la solution mère du colorant une série de solutions de concentrations bien définies (5,10, 15, 20, 25, 30 et 50 mg.L^{-1}). A titre d'exemples, des valeurs absorbance = f (concentrations) sont présentés respectivement sur le tableau III.3 et sur la figure III.2.

C(mg/L)	0	5	10	15	20	25	30	50
Absorbance	0	0,046	0,083	0,127	0,165	0,206	0,246	0,415

Tableau III.3: Valeurs d'absorbance = f (C) à $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$ pour le bleu de cibacron (BC).

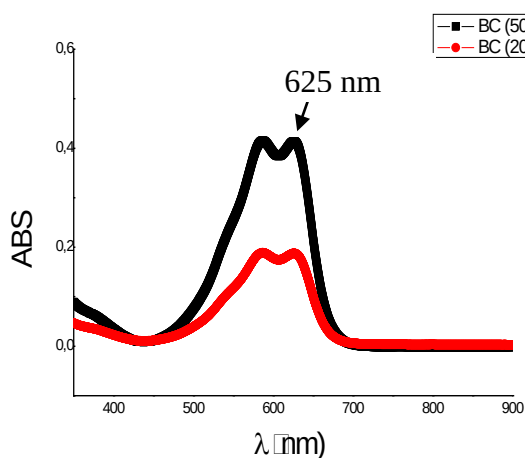


Figure III.1: Spectre visible du colorant BC ($\lambda = f(\text{Abs})$)

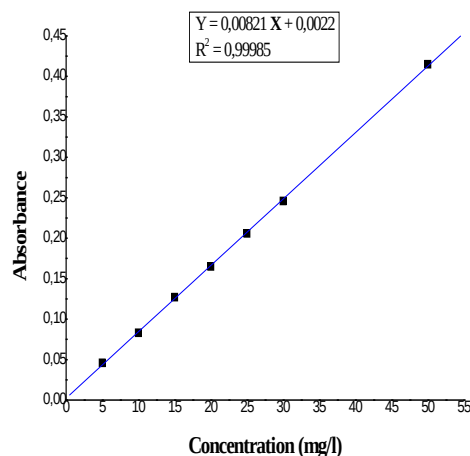


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du colorant BC

III.2. L'ADSORBANT

III.2.1. Introduction

Beaucoup de travaux sont déjà effectués en utilisant des matériaux naturels, à titre d'exemple les dérivés de déchets agricoles comme supports d'adsorption, tel que les peaux d'orange [49], tiges de maïs [50] et les sciures de bois d'eucalyptus [51].

Concernant le choix du déchet agricole utilisé comme adsorbant dans ce présent travail notamment les coques d'arachide, on a pris en considération les deux paramètres suivants :

- La disponibilité locale de ces substances en grande quantité ;
- leurs faible coût et ne sont pas destinées à une autre utilisation.

L'arachide est une plante annuelle de la famille des légumineuses, elle produit des fleurs jaunes qui une fois fécondées donneront naissance à des fruits souterrains, nommés « cacahuètes ». Elle ne sera vraiment productive que dans les régions les plus chaudes de notre pays (à oued souf).



Figure III.3: (a) Plante de cacahuètes, (b) fruits d'arachide, (c) les coquilles d'arachide.

➤ Constitution des matériaux végétaux

Les matériaux végétaux sont constitués de quatre composants: la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et les pectines. Le tableau III.4 représente leurs caractéristiques.

Matériau x végétaux	Composition chimique	Représentation schématique
Cellulose	La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de molécules de glucose (35 à 50% de la biomasse végétale terrestre).	
Hémicellulose	un polymère hétérogène ramifié composé de chaînes de plusieurs sucres (30 à 45%).	
lignine	C'est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques (15 à 25%).	
Pectine	Ce sont des polysaccharides caractérisés par un squelette d'acide α -D-galacturonique et de faibles quantités de α -L-rhamnose plus ou moins ramifiés.	

Tableau III.4 : Constitution des matériaux végétaux et leurs représentations schématiques.

III.2.2. Préparation de l'adsorbant

La préparation de l'adsorbant est réalisée comme suit :

- **Séchage :**

Les coques d'arachides lavées avec l'eau distillée sont coupées en petits morceaux, puis séchées à l'air libre ensuite dans l'étuve à 50-60°C pendant 24 heures.

- **Broyage et lavage :**

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille. Cette poudre a été rincée avec l'eau distillée avec agitation magnétique à une vitesse de 350-400 tr/min pendant 24 heures à une température de 25°C afin d'éliminer la matière organique dissoute.

- **Tamissage**

Les particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 0,2; 0,7 et 1 mm.

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

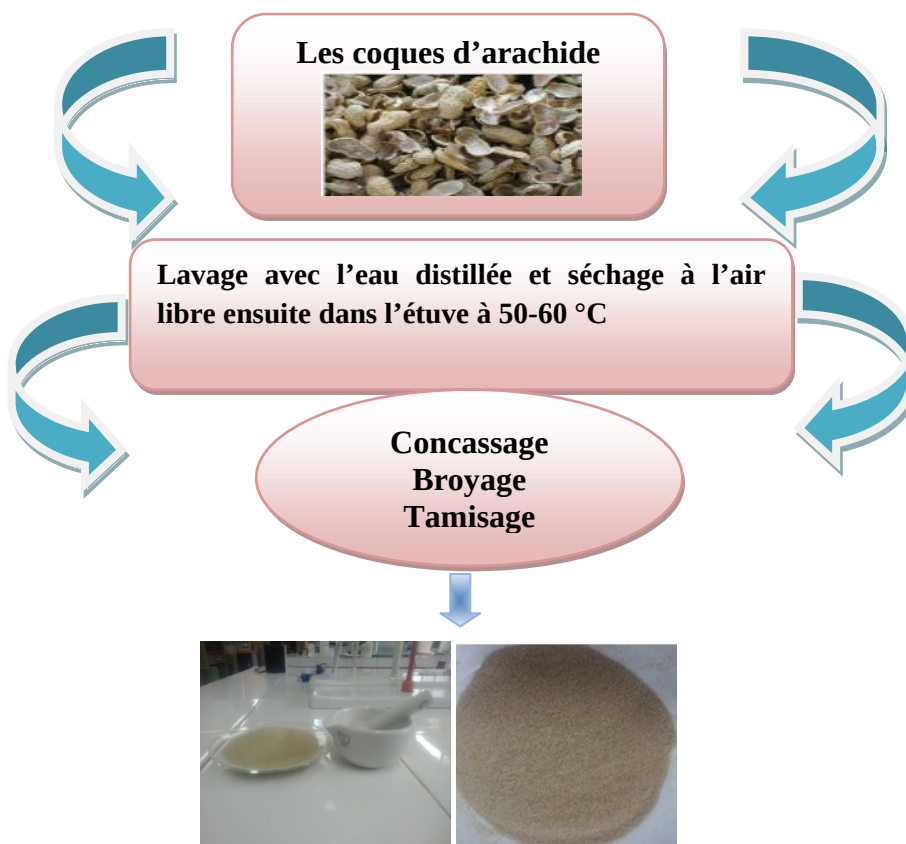


Figure III.4: Protocole de préparation de l'adsorbant

III.2.3. Détermination du point de charge nulle de l'adsorbant :

Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (**pH_{pzc}**) qui définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle: Il caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc}, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H⁺ de la solution, $\text{Adsor} \rightarrow \text{Adsor}^+$ (pH < pH_{pzc}) le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement. Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH⁻ de la solution $\text{Adsor} \rightarrow \text{Adsor}^-$ (pH > pH_{pzc}) donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement.

Le point de charge nulle (pH_{pzc}) a été déterminé par la méthode citée par S.Altenor et al. [52]. Pour cela, on a placé 50 ml de solution de NaCl 0.01M dans des béchers fermés et on a ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl 0.1M (Les mesures de pH sont effectuées avec un pH-mètre de marque HANNA Instruments). On a ajouté ensuite, à chaque bécher, 0.05 g d'échantillon de matériau à caractériser. Les mélanges ainsi obtenus, ont été maintenus sous agitation à température ambiante pendant 24 heures, et enfin le pH final a été alors mesuré. Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH final = f (pH initial) intercepte la ligne pH_{final} = pH_{initial}. D'après le graphe de la figure III.5, la valeur de pH_{PZC} est égale à **6,04**.

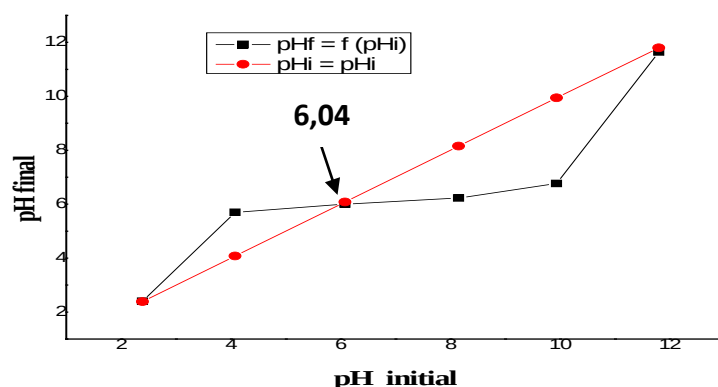


Figure III.5: Détermination du point de charge nulle des coques d'arachide.

III.2.4. Rappels bibliographiques sur l'élimination des polluants par les coques d'arachides :

L'utilisation des coques d'arachide comme adsorbant naturel pour l'élimination des colorants et des métaux a suscité un immense intérêt dans le domaine de la chimie inorganique. Gong et ses collaborateurs [53] ont effectué une étude sur l'adsorption de trois colorants cationique (bleu de méthylène, rouge neutre et bleu de crésyl brillant) par les coques

d'arachides. Ils ont montré que le maximum d'adsorption est observé à $\text{pH} = 4$ et que le modèle de langmuir décrit mieux les résultats expérimentaux pour les trois colorants étudiés. Plus récemment, l'utilisation de ce même adsorbant pour l'élimination des colorants comme bleu de méthylène [54], remazole brillant bleu [55], cristal violet [56-57] et les métaux lourds tels que le cuivre [58-59], le chrome [60] et le plomb [61-62] a été développée. Ces auteurs ont constaté que ce procédé d'adsorption d'application simple et économique est de plus en plus étudié pour récupérer des polluants et permet d'améliorer les performances et que cette technique est prometteuse pour des applications industrielles en utilisant un matériau à faible coût.

III.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en utilisant le dispositif montré à la figure III.6. L'agitateur va et vient utilisé dans ce travail est équipé de trois barres horizontales recouvertes de caoutchouc pour maintenir les récipients en verre, elles peuvent accueillir des erlenmeyers ou des bouteilles de différentes tailles. La vitesse et minuterie sont réglables. Ce système permet de réaliser jusqu'à 8 essais en même temps.

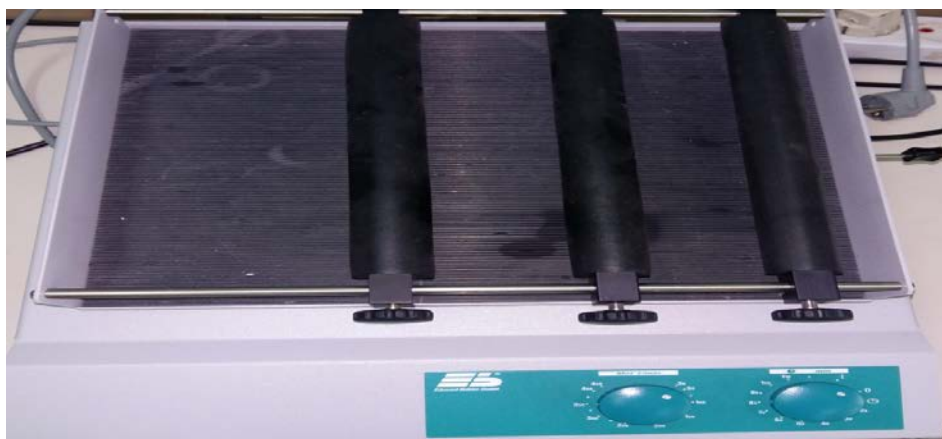


Figure III.6 : Dispositif expérimental du système d'agitation va et vient utilisé pour l'adsorption batch.

III.4. EXPERIENCE D'ADSORPTION :

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mélangeant une masse définie des coques d'arachide avec 25ml de la solution colorée bleu de cibacron (BC) de concentration donnée. Après une agitation de 2 heures, la suspension a été filtrée et la concentration résiduelle de BC a été mesurée à 625 nm, en utilisant un spectrophotomètre UV visible. Les quantités du 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 1 et 2.

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

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

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

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

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

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

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

m: masse d'adsorbant (g)

V: volume de la solution (L)

III.5. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATION

Les différentes techniques analytiques mises en œuvre pour cette étude nous ont permis de caractériser les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant, plus spécifiquement, la structure et la morphologie ainsi que l'analyse quantitative du colorant.

III.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est une technique d'analyse quantitative qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert

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

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent.

C : concentration de la solution à analyser.

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

l : épaisseur de la cuve.

Les mesures d'absorbance ont été réalisées avec un appareil spectrophotomètre UV-visible de marque UV-1601 PC-SHIMADZU piloté par un ordinateur.

III.5.2. Spectroscopie Infra-rouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique utilisée pour la détermination de la structure moléculaire et les fonctions principales de l'adsorbant. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

Les spectres infra-rouge des composés étudiés dans la zone centrale ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourier Nexus muni d'un système ATR (Attenuated Total Reflection) de marque *Thermo-Fisher*.

III.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique utilisée pour étudier la morphologie et la texture des matériaux à une échelle submicronique. L'analyse d'un matériau par le MEB consiste à balayer sa surface avec un faisceau d'électrons ayant une tension d'accélération de quelques KV. Le matériau bombardé émet des électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface de l'échantillon. La microscopie utilisée dans ce travail est de type **HITACHI – 4500 S**.

III.5.4. Mesure de la surface spécifique (BET)

La surface spécifique, le volume et le diamètre moyen des pores de l'adsorbant coque d'arachide sont déterminés par la technique Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) en utilisant de l'azote à 77 K. Le principe de cette technique est basé sur la mesure du volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon relativement à la théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz.

Les échantillons sont dégazés à 150°C pendant une durée de 5 heures. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide -195°C. L'appareil utilisé est de type **Quantachrome Instruments**.

III.5.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'appareillage utilisé est une **ATG 2950 de marque TA-instruments** qui peut travailler de la température ambiante jusqu'à 1000°C sous air ou sous atmosphère inerte (azote) avec une vitesse de montée en température de $10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$.

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude de la capacité d'adsorption du colorant bleu cibacron P3R (BC) considéré comme polluants organiques par un matériau naturel adsorbant (les coques d'arachide).

Dans un premier temps, plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées pour caractériser la morphologie du matériau adsorbant.

Une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du matériau utilisé, à savoir le temps de la mise en équilibre, le pH, la concentration initiale du colorant, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

IV.1. CARACTERISATION DE L'ADSORBANT

L'adsorbant préparé à base de coquilles d'arachide a été caractérisé par un certain nombre de techniques d'analyse, parmi celles-ci, nous avons principalement fait appel à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la méthode de Brunauer, Emette Teller (BET).

IV.1.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier :

Cette technique peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface. La figure IV.1 représente le spectre IRTF de l'adsorbant, ce dernier a été analysé en mode transmittance.

Comme le montre la figure, le spectre de l'adsorbant coque d'arachide fait apparaître une large bande vers 3444 cm^{-1} qui peut être due à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles OH qui pourrait être attribué aux composés alcooliques, phénoliques et carboxylique. Le pic d'absorption à 2915 cm^{-1} caractérise généralement les vibrations d'élongation des groupements alkyle C-H aliphatiques (vibration d'élongation de la liaison C-H présente dans la cellulose et hémicellulose)

Le pic d'adsorption à 1600 cm^{-1} correspond à la vibration de valence de C=O des acides carboxyliques, des cétones, d'esters ou d'aldéhyde, alors que celui à 1040 cm^{-1} correspond à la vibration de valence des groupements carboxylique et alcooliques C-O.

Certains groupements mentionnés ci-dessus sont caractéristique de la lignine, cellulose et hémicelluloses présents dans les fibres végétales agricoles.

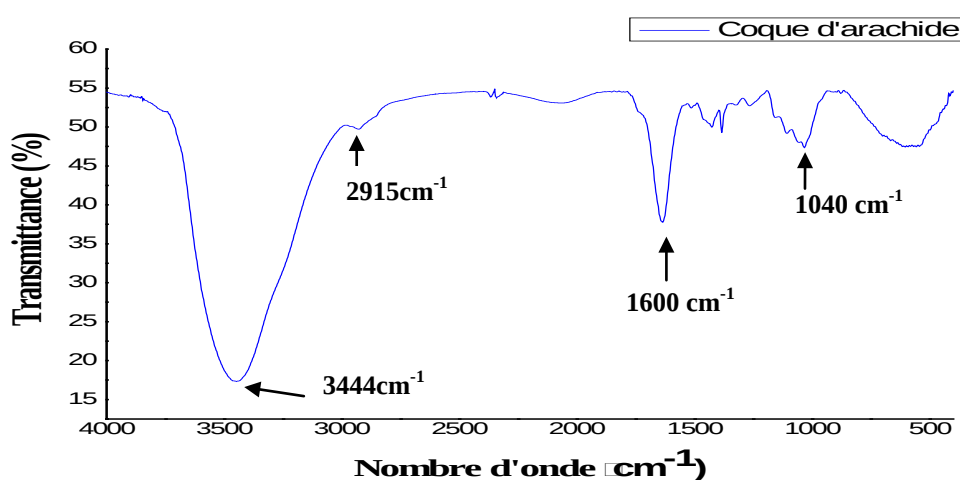


Figure IV.1: Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de l'adsorbant « coquille d'arachide »

IV.1. 2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la texture de l'adsorbant coque d'arachide. Plusieurs photographies ont été enregistrées sur différentes zones visualisées et avec différents grossissements.

La photographie IV.2.(a) met en évidence la structure en fibres des coques d'arachide et montre également une surface irrégulière (IV.2(b)), cette structure fibreuse explique la rigidité du matériau. Tandis que la figure IV.2.(c) illustre de petits pores avec différentes tailles, ces pores apparaissent moins profonds. Cet aspect morphologique est dû aux fibres se trouvant dans ce type de matériau ligno-cellulosique.

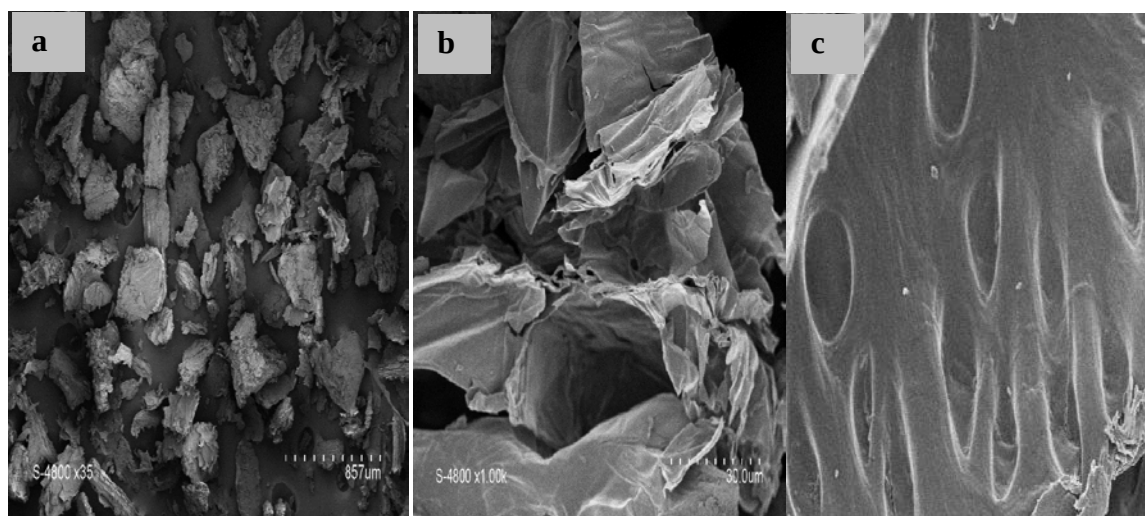


Figure IV.2: Images MEB de l'adsorbant naturel coque d'arachide

IV.1.3. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure IV.3 donne la perte de masse de l'échantillon à l'échauffement sur l'intervalle de température allant de la température ambiante à 1000°C. En dessous de 200°C, aucune dégradation moléculaire n'est observée pour le matériau. La coque d'arachide se dégrade en deux étapes : La première étape à 250 C° correspond à la décomposition des hémicelluloses et la deuxième étape qui débute à partir de 390 C° représente la dégradation de la lignine.

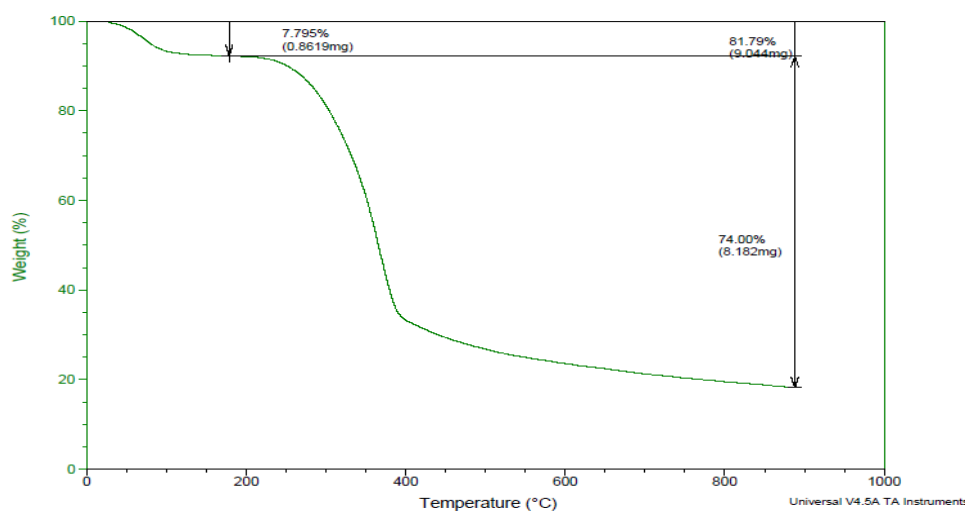


Figure IV.3: Courbe ATG de la coque d'arachide.

IV.1.4. Détermination de la surface spécifique par B.E.T

La méthode de Brunauer, Emette et Teller « B.E.T » nous renseigne sur la structure, la surface spécifique et le volume poreux de l'adsorbant coque d'arachide. Les mesures ont été faites dans les conditions suivantes: température de chauffage 180°C et un temps de dégazage de 5 heures. L'interprétation des courbes de sorption et de désorption ont conduit aux résultats regroupés dans le tableau IV.1.

Caractéristiques	Coque d'arachide
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	5,98
Diamètre moyen ($\text{\AA}$)	19,76
Volume moyen des pores (cm^3/g)	$1,4.10^{-2}$

Tableau IV.1 : Détermination de la surface spécifique, volume et diamètre des pores par la méthode de B.E.T

IV.2. EFFET DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES :

IV.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse des coques d'arachide sur l'adsorption du colorant bleu de cibacron (BC) a été étudié en variant la masse de l'adsorbant de 0,01 à 0,2 g. Le volume de la solution et la concentration initiale sont de 25mL et 20 mg/L à un pH=2,2 respectivement. Le mélange obtenu a été ensuite agité à 250 tr/min pendant 2 heures, les surnageants obtenus ont été analysés par spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer

la concentration résiduelle du colorant en fonction de la masse de l'adsorbant ajouté. La figure IV.4 illustre les résultats obtenus.

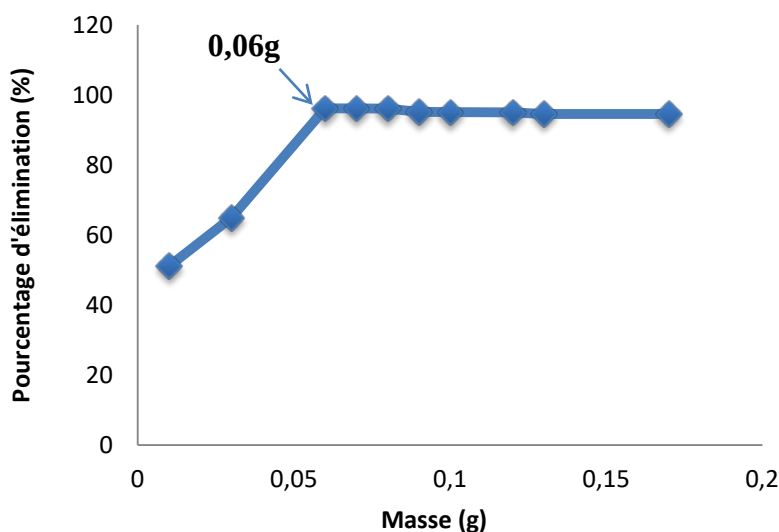


Figure IV.4: Influence de la masse de l'adsorbant (coques d'arachide) sur l'élimination du colorant BC ($C_{BC}=20\text{mg.L}^{-1}$; $T=22\text{ }^{\circ}\text{C}$; $V_{BC}=25\text{ ml}$; $t=2\text{h}$; granulométrie $\leq 0.25\text{ mm}$).

Cette figure montre que le pourcentage d'élimination de BC augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface disponible et à l'augmentation du nombre de sites actifs à la surface du matériau utilisé. Le meilleur pourcentage d'élimination du colorant (97%) est obtenu pour une masse d'adsorbant égale à 0.06g, cette masse a donc été choisie pour la suite des expériences. Pour les masses supérieures à 0.06 g, le pourcentage d'élimination du colorant reste constant et ceci peut être expliqué par la saturation des sites actifs de l'adsorbant.

IV.2.2. Influence du pH:

Le pH est un facteur important ayant une influence significative sur la capacité de fixation de l'adsorbat sur les coques d'arachides, il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats.

Nous avons étudié l'efficacité d'adsorption du bleu de cibacron BC en variant le pH de 2 à 12 par ajout d'acide chlorhydrique (HCl) 0,1 N ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1 N selon le pH voulu. Sous ces conditions de pH, une masse de 0,06 g de l'adsorbant a été agitée dans 25 mL de la solution colorée à 20 mg/L. Le mélange est soumis à une

agitation pendant 2heures. Après filtration, le filtrat est récupéré et analysé par UV-Visible. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.2.

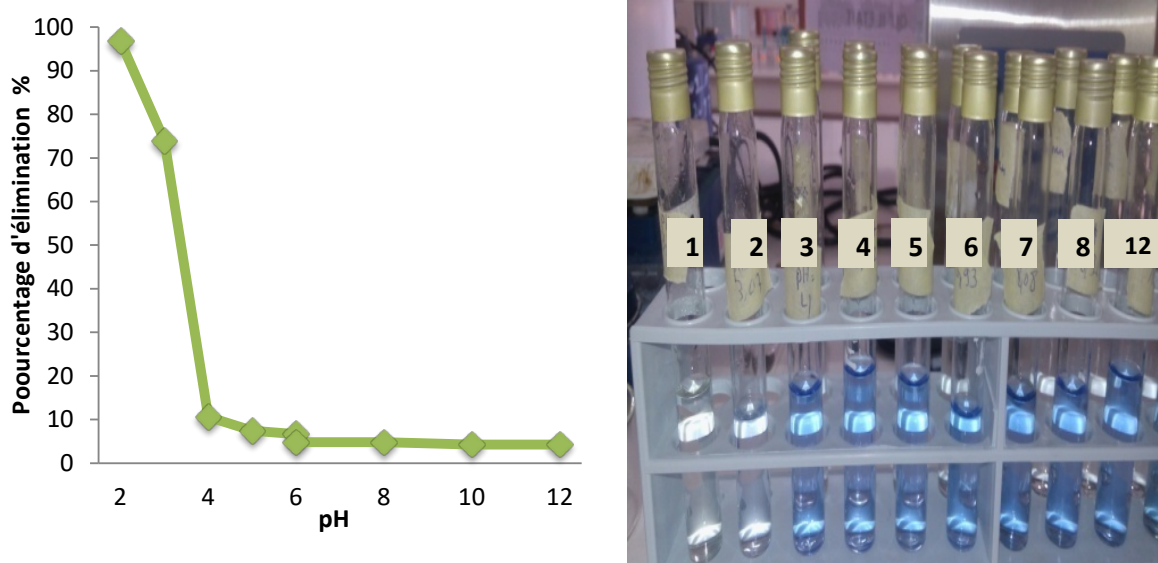


Figure IV.5: Influence du pH sur l'élimination du colorant BC sur les coques d'arachide ($C_{\text{colorant}}=20 \text{ mg.L}^{-1}$; $T=22 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $m=0.06\text{g}/25 \text{ ml}$; $t=2 \text{ h}$; granulométrie $\leq 0.25 \text{ mm}$).

Le tracé de la courbe du pourcentage d'élimination en fonction du pH (figure IV.5) nous a permis de déterminer le milieu optimal de l'adsorption du colorant bleu de cibacron et qui sera fixé pour la suite de notre travail. Les résultats présentés sur cette figure montrent que l'adsorption du BC est favorisée dans un milieu acide. Cela peut être expliqué par la présence des sites chargés positivement sur l'adsorbant qui sont capables de fixer les fonctions basique de ce colorant. Le rendement maximal ($R=97\%$) est observé pour une valeur de pH optimal égale à 2,2. Par contre, dans les conditions de pH basiques, la surface de l'adsorbant est chargée négativement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions de BC et la surface des coques d'arachides. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature [63-64].

IV.2.3. Effet du temps de contact :

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption du colorant bleu de cibacron sur les coques d'arachides, les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires. Des échantillons pour analyse ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers en vue de déterminer les concentrations résiduelles du colorant par spectrophotométrie UV-Visible.

Le pourcentage d'élimination augmente rapidement au début de l'adsorption et atteint l'équilibre après 60 minutes de mise en contact et le taux d'élimination est de 97% comme il est indiqué sur la figure IV.6 (a). La rapidité d'adsorption observée au début peut être expliquée par l'existence des sites de sorption disponible. Un palier a été observé à partir de 60 jusqu'à 180 minutes ou le temps de contact n'a pas d'effet sur la capacité d'adsorption et ceci est dû à l'occupation de la majorité des sites par le colorant BC.

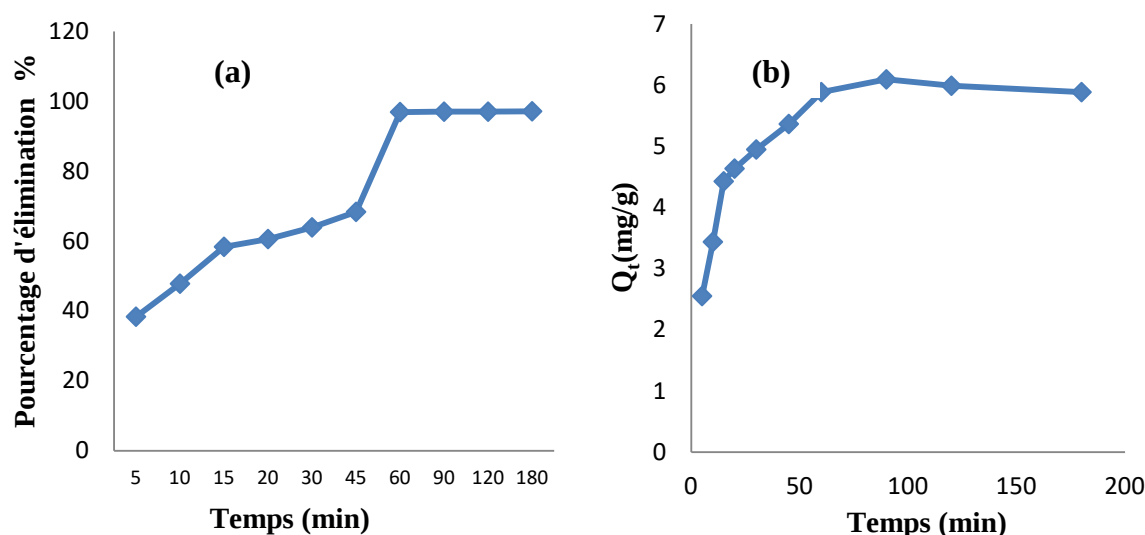


Figure IV.6: Cinétique l'élimination du colorant BC sur les coques d'arachide
 (a) Pourcentage d'élimination, (b) Quantité adsorbée,
 ($C_{BC}=20 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=2.2$; $T=22^\circ\text{C}$; $m=0.06\text{g}/25 \text{ ml}$; granulométrie $\leq 0.25 \text{ mm}$).

IV.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption peut fournir plusieurs informations concernant le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

Afin de déterminer l'ordre cinétique de processus de l'adsorption du colorant BC, deux modèles sont testés : le modèle cinétique de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.

IV.2.4.a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :

La forme linéaire de l'équation du pseudo premier ordre est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t$$

La courbe donnant $\log (q_e - q_t)$ en fonction de t présentée dans la figure IV.7 (a) correspond au tracé du modèle de pseudo premier ordre de l'adsorption du BC sur les coques d'arachides. Les valeurs de K_1 et de q_e déterminées par extrapolation du tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps sont donnés au tableau IV.2.

Les résultats présentés sur la figure IV.7 (a) et le tableau montrent que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la décoloration de solution de BC par le matériau étudié ($R^2 = 0,46$). On constate que la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement (6.07mg/g) est différente de celle calculée (0.77mg/g) .

IV.2.4.b. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre :

La forme linéaire de l'équation du modèle pseudo second ordre est donnée par l'équation suivante :

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

La figure IV.7 (b) montre l'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption du BC sur les coques d'arachide.

La quantité d'adsorption à l'équilibre q_e et la constante du pseudo second ordre K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t .

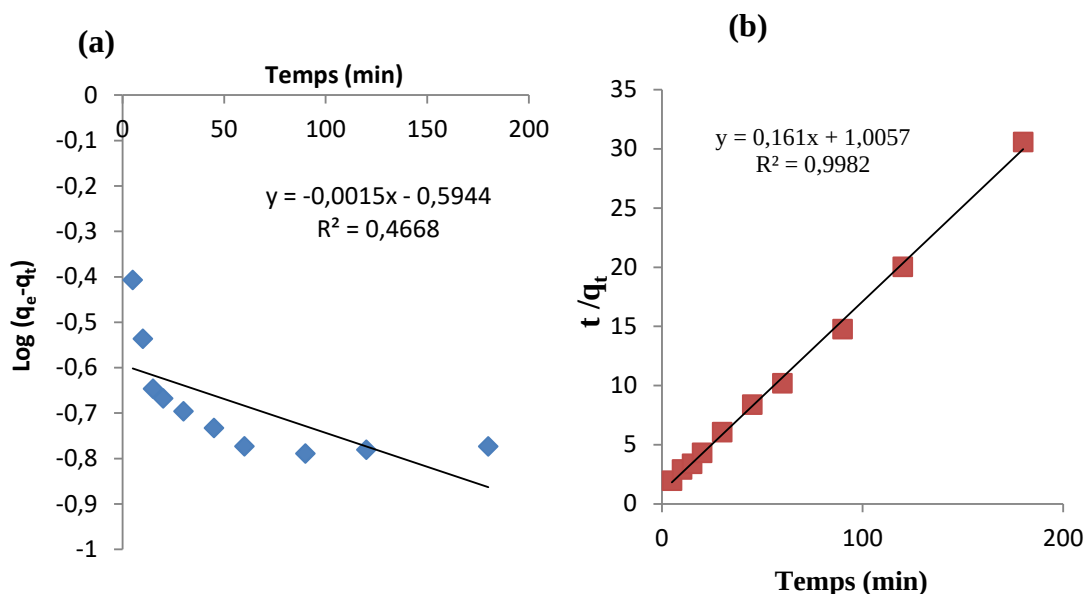


Figure IV.7: Représentation du modèle cinétique pseudo-premier-ordre (a) et pseudo-second-ordre (b) pour l'élimination du BC par les coques d'arachides

Le tableau IV.2 regroupe les différents paramètres cinétiques calculés à partir de ces deux courbes.

Adsorbant	<i>Pseudo premier ordre</i>	R^2	<i>Pseudo second ordre</i>	R^2
	$K_1(\text{min}^{-1})$		$K_2 (\text{g/mg.min})$	
Coques d'arachide	0,0023	0,46	0,025	0,998

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo second ordre.

A partir du tableau IV.2, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé (proche de l'unité) est celui du modèle de pseudo-second-ordre avec un facteur $R^2 = 0,998$. On observe aussi que la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement (6,07 mg/g) est plus proche de celle calculée (6,21 mg/g). On peut en déduire donc que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du colorant sur le matériau.

IV.2.5. Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption

La figure IV.8 montre l'influence de la concentration de NaCl variant de 0 à 1M sur la l'efficacité d'élimination du colorant BC à une concentration de 20 mg.L⁻¹ par les coques d'arachides. Les résultats montrent que l'adsorption du colorant BC par les coques d'arachides diminue en présence de NaCl, ceci peut être attribué à l'adsorption compétitive des ions (Cl⁻) avec le colorant anionique sur la surface du matériau.

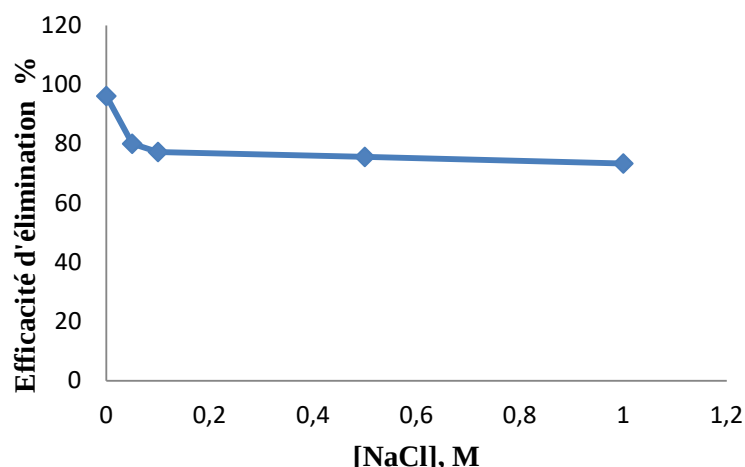


Figure IV.8: Influence de NaCl sur l'élimination du colorant BC sur les coques d'arachide ($C_{BC}=20 \text{ mg. L}^{-1}$; $m=0.06\text{g}/25 \text{ ml}$; $\text{pH}= 2.2$; $t=2\text{h}$; $T=22^\circ\text{C}$; granulométrie $\leq 0.25 \text{ mm}$).

IV.2.6. Effet de la granulométrie :

La taille des particule est un facteur important qui affecte la capacité de l'adsorption. Afin d'étudier l'effet de la granulométrie du matériau adsorbant sur le phénomène de rétention du BC, nous avons considéré trois diamètres : $d \leq 0.25\text{mm}$; 0.7mm et 1 mm .

D'après la figure IV.9, nous remarquons que le plus grand rendement d'élimination par adsorption est observé pour la plus petite taille ($\leq 0.25\text{ mm}$) avec un pourcentage maximal de 97%, ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente plus l'adsorption augmente.

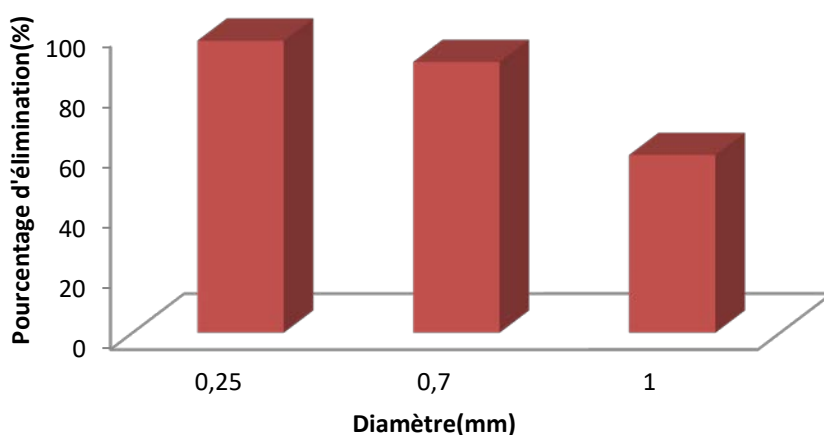


Figure IV.9: Influence de la granulométrie sur l'élimination du colorant BC sur les coques d'arachide ($C_{\text{Colorant}}=20\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2.2$; $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$; $m = 0.06\text{g}/25\text{ ml}$; $t = 2\text{h}$)

IV.2.7. Effet de la concentration initiale du colorant

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu de cibacron par les coques d'arachide a été étudié en variant la concentration initiale de 5 à 400 mg. L^{-1} en présence de $0,06\text{ g}$ de l'adsorbant dans 25 mL de solution. Les échantillons sont mis sous agitation pendant 2heures à une vitesse de 250 tr/min et une température de $22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

D'après les résultats de la figure IV.10, on remarque que le rendement d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, ceci peut être expliqué qu'à des faibles concentrations, tous les molécules de BC présents dans le milieu d'adsorption peuvent interagir avec les sites de liaison sur la surface de l'adsorbant, donc des rendements plus élevés d'adsorption ont été obtenus. Tandis qu'à des concentrations élevées, des rendements d'adsorption plus faibles ont été observés en raison de la saturation des sites d'adsorption.

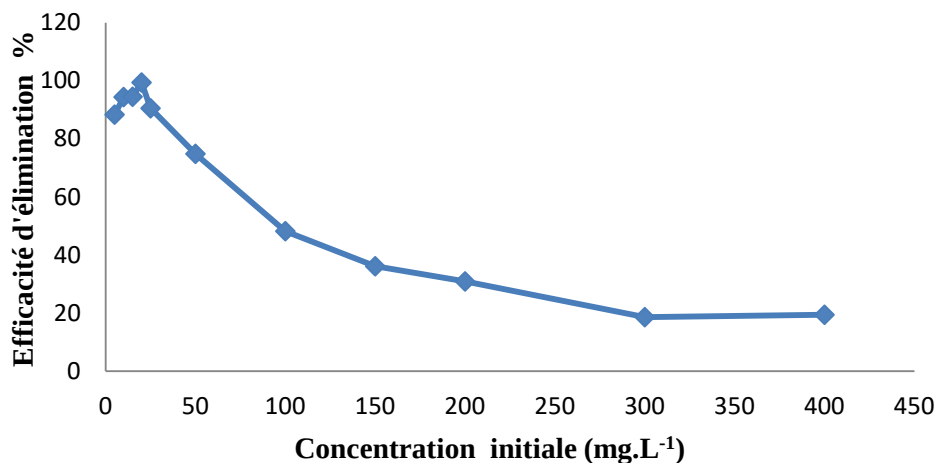


Figure IV.10 : Influence de la concentration initiale du colorant BC sur l'élimination du colorant BC sur les coques d'arachide ($m = 0.06\text{g}/25\text{ ml}$; $t = 2\text{h}$; granulométrie $\leq 0.25\text{ mm}$).

IV.2.8. Isotherme d'adsorption du BC :

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches). Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mg. L^{-1}).

L'isotherme d'adsorption représentée sur la figure IV.11 montre que l'isotherme est de type L selon la classification de Giles et al.[38], indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant. Le taux maximal d'adsorption à l'équilibre est de l'ordre de 20 mg/g .

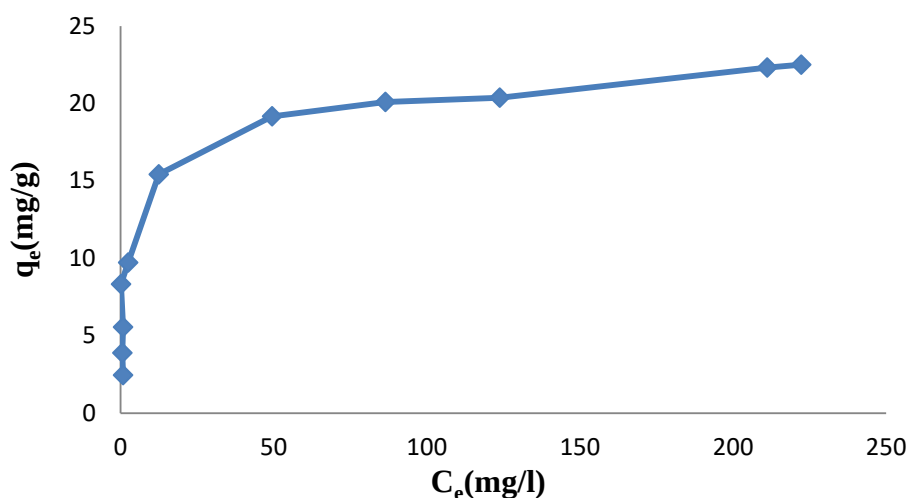


Figure IV.11 : Représentation graphique des isothermes de l'élimination du BC sur les coques d'arachide ($\text{pH} = 2.2$; $m = 0.06\text{g}/25\text{ mL}$; $t = 2\text{h}$; granulométrie $\leq 0.25\text{ mm}$. $T = 22^\circ\text{C}$).

IV.2.9. Linéarisation des isothermes d'adsorption :

Pour la modélisation des résultats, plusieurs modèles sont cités dans la littérature. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus fréquemment utilisés [65]. Les différentes équations et les formes linéaires des deux modèles sont consignées dans le tableau IV.3.

Modèle	Equation de l'isotherme	Linéarisation
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$

Tableau IV.3: Les équations et les formes linéaires du modèle de Langmuir et de Freundlich

Nous avons suivi, d'une part l'évolution de C_e/q_e en fonction de C_e selon le modèle de Langmuir et d'autre part, l'évolution de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.12.

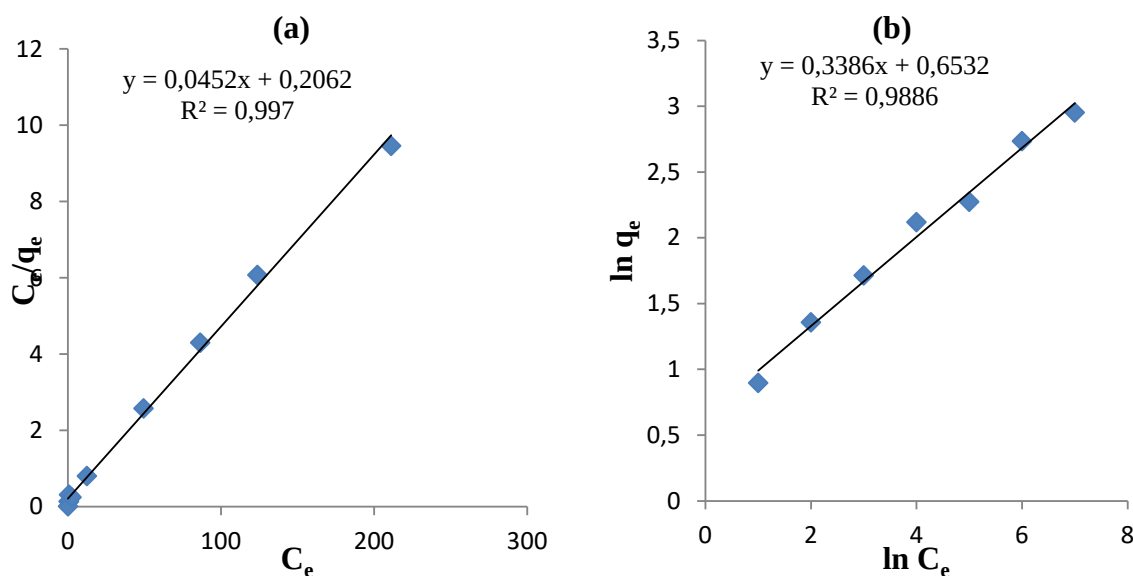


Figure IV.12: Modèle linéaire de Langmuir (a) et de Freundlich (b) pour l'élimination du BC sur les coques d'arachides

Les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich obtenues par linéarisation des deux modèles considérés sont récapitulés dans le tableau IV.4.

Adsorbant	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_f	R^2
Coque d'arachide	22,22	0,218	0,997	2,958	1,92	0,98

Tableau IV.4: Paramètres d'équilibre d'adsorption calculés selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich

Les tracés montrent que le processus d'adsorption du colorant BC par les coques d'arachide, est décrit d'une façon favorable par l'isotherme de Langmuir car il présente une meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux (R^2 qui est très proche de l'unité). Par ailleurs, la valeur calculée de la quantité maximale d'adsorption $q_e=22,22\text{mg/g}$ est en accord avec la valeur expérimentale (**20,37mg/g**).

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir sont données par le nombre adimensionnel (R_L), appelé aussi facteur de séparation ou facteur d'équilibre.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C} \quad (\text{avec } C=20\text{ppm})$$

Les résultats montrent que la valeur de R_L ($R_L = 0,186$) est comprise entre 0 et 1, traduisant une sorption favorable du colorant BC par les coques d'arachide (CA).

IV.2.10. Effet de la température :

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique. L'adsorption du colorant BC par les coques d'arachide (CA) à différentes températures a été étudiée dans un intervalle allant de 20 à 50°C. Les essais ont été réalisés sur des solutions colorées de 25 mL à la concentration de 20 mg. L⁻¹, avec une masse de 0.06 g de l'adsorbant à pH égale à 2.2. Ces mélanges sont maintenus sous agitation constante de 250 tr/min pendant 120 minutes.

On observe d'après la figure IV.14 que la quantité adsorbée du BC diminue légèrement avec l'augmentation de la température de 25 à 50°C ce qui reflète la nature exothermique de l'adsorption. L'élévation de la température aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques mises en jeu. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante [66].

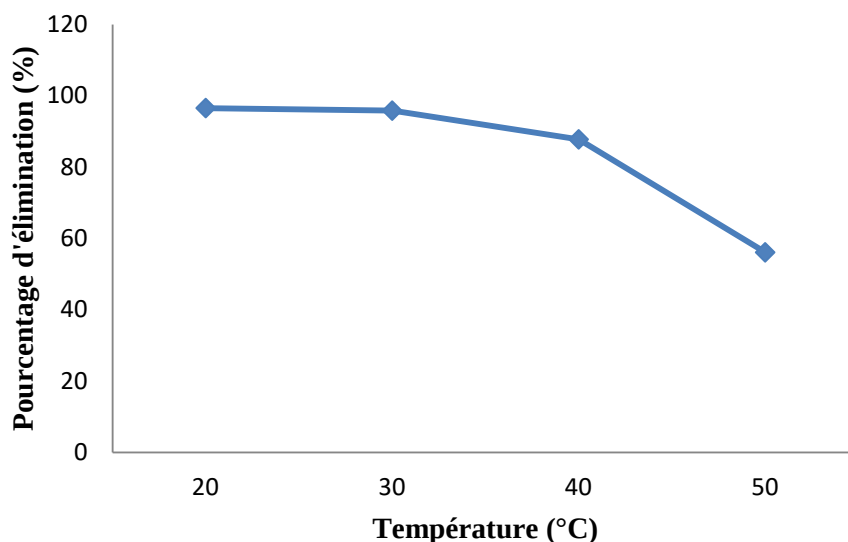


Figure IV.14 : Influence de la température sur l'élimination du colorant BC sur les coques d'arachide ($C_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$; $m=0.06\text{g}/25 \text{ ml}$; $\text{pH}=2.2$; $t=2\text{h}$; granulométrie $\leq 0.25 \text{ mm}$).

IV.2.11. Etude thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard ΔH° (J mole^{-1}) la variation de l'entropie standard ΔS° ($\text{J K}^{-1}\text{mole}^{-1}$) et la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG° (J mole^{-1}) sont calculés afin de déterminer la nature d'adsorption du BC sur les coques d'arachide en utilisant les équations suivantes (5)-(7):

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (5) \quad \text{avec} \quad K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

Avec :

K_d : Constante de distribution, q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}) C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg.L^{-1}), R : Constante des gaz parfaits ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T : Température absolue (K).

ΔH° et ΔS° sont déterminées à partir de la pente et de l'interception du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (figure IV.15).

ΔG° : Représente l'énergie libre de Gibbs. Une valeur négative de ΔG° signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.

Les paramètres thermodynamiques ont été évalués et reportés dans le tableau IV.5.

$\Delta H^\circ (\text{KJ.mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{KJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	$\Delta G^\circ (\text{KJ.mol}^{-1})$			
		293,15K	303,15K	313,15K	323,15K
-88,36	- 0,276	-7,45	-4,69	-1,93	+0,82

Tableau IV.5: Détermination des paramètres thermodynamiques

La valeur négative de l'enthalpie standard ΔH° confirme la nature exothermique de l'adsorption de BC sur la surface des coques d'arachide.

Les énergies de liaison d'une adsorption chimique sont en générale supérieures à 80 kJ mol^{-1} , alors que les énergies d'une liaison physique sont de l'ordre de 40 kJ mol^{-1} . Dans notre cas la valeur de l'enthalpie est supérieure à 80 kJ mol^{-1} , ce qui signifie que l'adsorption du BC par les coques d'arachide est de nature chimique [67].

La valeur négative d'entropie ΔS° indique la diminution du désordre du colorant vis-à-vis la surface de l'adsorbant c'est-à-dire l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant est important par rapport à celui dans la solution (l'adsorption se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution).

La valeur négative de ΔG° à la température 20°C révèle la spontanéité du processus d'adsorption. On remarque aussi que ΔG° augmente avec l'augmentation de la température de la solution, ce qui peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient très difficile et défavorisée lorsque la température devient très grande [68-69].

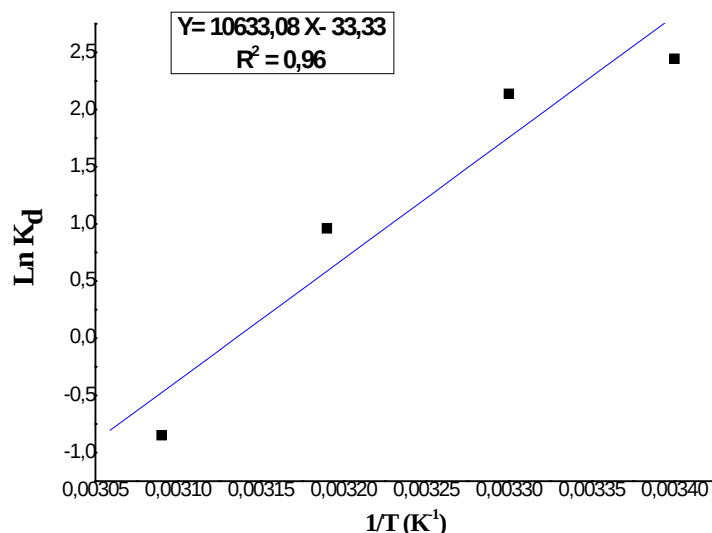


Figure IV.15: Variation de $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$ (K^{-1})

IV.2.12. Etude de la désorption du bleu de cibacron (BC) :

Nous avons étudié l'influence de l'eau distillée (H_2O), des acides HCl , H_2SO_4 et HNO_3 à 0,5M et celle de la base NaOH sur la désorption du colorant BC.

Le pourcentage de désorption est calculé en utilisant la relation suivante:

$$\% \text{ Désorption} = \frac{C_{\text{dés}}}{C_{\text{ads}}} \cdot 100$$

Où $C_{\text{dés}}$ et C_{ads} représentent la concentration du colorant adsorbée et désorbée en mg.L^{-1} .

Les histogrammes correspondant aux variations du pourcentage de récupération en fonction des différents éluant (figure IV.16) montrent que l'hydroxyde de sodium conduit à un taux de récupération de BC nettement plus élevé (80%).

Le phénomène le plus probable est celui d'un échange ionique. En présence de NaOH , la surface de notre matériau devient chargée négativement d'où un effet répulsif entre cette surface et notre colorant anionique ce qui implique la désorption du colorant avec régénération de l'adsorbant [70].

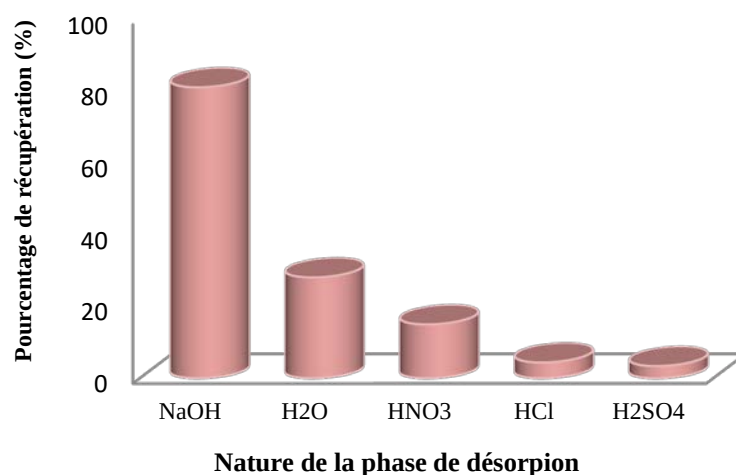


Figure IV.16: Variation du pourcentage de récupération en fonction des différents éluant (25 mL): H₂SO₄ (0,5 M), HCl (0,5 M), HNO₃ (0,5 M), NaOH (0,5 M).

IV.2.13. Effet de la concentration de NaOH sur la désorption:

Pour étudier l'influence de la concentration en NaOH sur l'efficacité de récupération de BC, des expériences ont été réalisées en variant les concentrations en NaOH de 0.05 à 0.8 M. Sur la figure IV.17 sont représentés les pourcentages de récupération de BC. On note que l'élévation de la concentration de NaOH de 0,1 à 0,8 M s'accompagne d'une augmentation de la quantité de BC récupérée pour atteindre une valeur maximale de 80% à partir de 0,5M en NaOH.

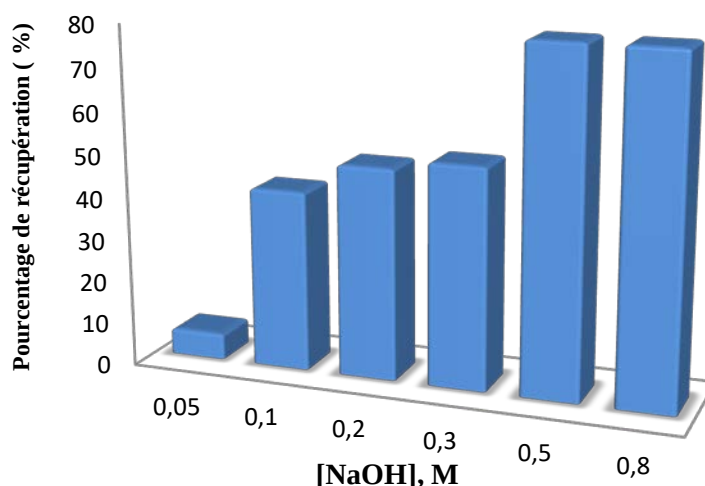


Figure IV.17: Influence de la concentration de NaOH sur la récupération du BC.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif fixé de ce travail était l'étude de l'élimination du bleu de cibacron (BC), qui est un colorant synthétique acide (anionique) présent dans les effluents d'industrie textile par la technique d'adsorption. L'adsorbant utilisé est les coques d'arachide, d'après les essais d'adsorption effectués, il s'est avéré que cet adsorbant est très efficace pour l'élimination de ce polluant en solution aqueuse.

Nous avons d'abord caractérisé la surface de l'adsorbant (coque d'arachide) par les techniques spectroscopiques IR, MEB, ATG et BET. Les résultats obtenus par analyse IRTF confirment l'existence des groupements caractéristiques de la lignine, cellulose et hémicelluloses présents dans les fibres végétales agricoles. Le thermogramme obtenu par ATG a permis de déterminer la température de dégradation de chacun des composés.

L'étude microscopique a permis de conclure que les coques d'arachide ont une structure fibreuse et présente une surface irrégulière avec de petits pores de différentes tailles.

L'analyse texturale nous a permis de déterminer la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores. En effet, les résultats de l'analyse montrent une surface spécifique égale à $5,98 \text{ m}^2/\text{g}$.

Divers paramètres tels que la masse de d'adsorbant, le pH de la solution, la cinétique d'adsorption et la concentration initiale ont été étudiés pour établir les conditions optimales d'adsorption du BC sur les coques d'arachide.

Le pourcentage d'élimination de ce colorant augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface disponible et donc le nombre des sites actifs d'adsorption.

L'étude de l'effet du pH a permis d'observer une fixation maximale (97%) à $\text{pH}=2.2$. La cinétique d'adsorption a montré que le processus d'adsorption est très rapide et que l'équilibre pourrait être atteint dans les 60 premières minutes avec un rendement d'élimination de 97%.

L'étude de la cinétique a révélé que le processus d'adsorption du bleu de cibacron suit le modèle de pseudo second ordre, ceci est clairement confirmé par la valeur de facteur de corrélation proche de 1'unité et que la quantité maximale d'adsorption calculée et expérimentale présente le même ordre de grandeur.

La modélisation des isothermes d'adsorption par les modèles de Langmuir et de Freundlich montre que le modèle de Langmuir décrit mieux les résultats expérimentaux.

L'étude de l'effet de la température (20, 30, 40 et 50 °C) montre que le plus important pourcentage d'élimination de BC est observé à une température de 20°C, ce qui indique que la réaction de l'adsorption de BC sur les CA est exothermique.

La chaleur d'adsorption calculée (ΔH°) a révélé que la grandeur de l'enthalpie est de signe négatif, ce qui confirme que l'adsorption de ce colorant est exothermique.

Le processus d'adsorption de ce colorant est de nature chimique, selon la valeur de l'enthalpie calculée (ΔH°), cette valeur a été trouvée supérieure à -80 kJ/mol. L'enthalpie libre (énergie de Gibbs) étant négative ce qui affirme la spontanéité du processus d'adsorption. La valeur négative d'entropie (ΔS°) indique la diminution du désordre du colorant vis-à-vis la surface de l'adsorbant.

La procédure de la régénération de l'adsorbant est simple et facile à réaliser ce qui confère la possibilité de la réutilisation de notre matériau pour plusieurs cycles de sorption. Nous avons constaté que le bleu de cibacron BC peut être récupéré par une désorption en milieu basique (NaOH 0,5M) avec régénération de l'adsorbant.

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

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H.B.Mansour, R. Mosrati, D. Corroler, D. Bariller, K. Ghedira, D. Bariller and L. Chekir-Ghedira, *In vitro* study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives, *Environ. Toxicol. Chem*, 28(2009) 489-495.
- [2] R.Christie, *Colour chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom (2001).
- [3] H .Zollinger, *Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, VCH Publishers Inc., New York, NY, USA. (1987).
- [4] K. Macounova, H. Krysova, J. Ludvik, J. Jirkovsky, Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solution of Q-TiO₂ particles, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*,156 (2003) 273-282.
- [5] O.N. Witt, *ber.deutsch.chem*, 9(1876) 552.
- [6] P.Cooper, *Color in dye house effluent*, Societ y of dyes and colourists (Éditeur), Bradford, West Yorkshire, Grande-Bretagne (1995)197.
- [7] Inrs, *Dermatoses professionnelles aux colorants*, document pour le médecin de travail N°100, France, 4ème trimestre, 2004.
- [8] H. Nozet, *Textiles chimiques - Fibres modernes*, Edition Eyrollès, Paris 1976.
- [9] M. Belmouden, Thèse de doctorat, faculté des sciences d'Agadir, 2000.
- [10] J .Shore, *colorant and auxiliaries organic chemistry and application properties volume1 colorant BTTG-shirley*, society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre 1990.
- [11] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Adv. Colloid Interface Sci*, 209(2014)172–184.
- [12] DEPA, Danish Environmental Protection Agency, *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes*, 2000
- [13] F .Pillière., J.F Galey,. and A. Maison, *Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologies allergiques liées à leur utilisation, document pour le médecin du travail*, (2001)85.
- [14] H.S. Rosenkranz, G.Klopman, Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphtol-based azo dyes, *Mutagenesis* 5 (1990) (2) 137-146.
- [15] J.J Donzé, *Colorants textiles*, *Techniques de l'Ingénieur*, 350(2006)6.
- [16] E M .Siedlecka, A. Wieckowska, P .Stepnowski, Influence of inorganic ions on MTBE degradation by fenton's reagent, *J.Hazardous Materials* (2007).
- [17] S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A, 1994.
- [18] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [19] K. Kwasniewska, Biodegradation of crystal violet by oxidative red yeasts, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*,34(1985)323-330.
- [20] IARC (International Agency for research on cancer), *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human*, Lyon, France, 29 (1982).
- [21] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ. Int*,30(2004)953–971.

- [22] 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, Water Research Commission, 1 (2000).
- [23] T. Kurbus, Y.M. Slokar and A.M. Le marechal, photodegradation of methylene blue dye by the UV/H₂O₂ and UV/acetone oxidation processes, Dyes Pigments, 54 (2002) 67-78.
- [24] W. Lemikchi, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2012.
- [25] S .Bouafia, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, Thèse Université PARIS-EST, (2010)75-101.
- [26] S .Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée, Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse Université Tunis el Manar Faculté des Sciences de Tunis, (2008)20-32.
- [27] O. Türgaya, G. Ersoza, S. Atalaya, J. Forssb, U. Welandar, The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation, Sep. Purif. Technol. 79(2011) 26-33.
- [28] F .Harelkas, Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de Doctorat Université Cadi Ayyad (Maroc) et Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France (2008)162.
- [29] M. Bennajaht, traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur air lift, Thèse de Doctorat, Institut National polytechnique de Toulouse, 2007.
- [30] O. Kebiche, Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex d'Ain.DJASSER, Thèse de magistère Université Mentouri Constantine,1996.
- [31] M.R. Kulkarni, T.Revanth, A. Acharya, P .Bhat, Removal of Crystal Violet dye from aqueous solution using water hyacinth: equilibrium, kinetics and thermodynamics study, Resour. Technol 3(2017)71-77.
- [32] N.Bouchemal, adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs a base de noyaux de datte, Journal de la Société Algérienne de Chimie, 2011.
- [33] C.E .Chitour, physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz-solide et liquide-solide, TOME 2, O.P.C ALGER, 2004.
- [34] D.M .Ruthven, Principles of adsorption and adsorption process, Ed Willey, New York USA, 1984.
- [35] S. Moumenine, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire d'ingénieur Université Abou Bekr Belkaid, TLEMCEM, 2011.
- [36] R. Bisson, Interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium : réalisation du système expérimental, caractérisation et premiers résultats et premiers résultats, thèse de doctorat école polytechnique, Palaiseau ile de France, 2004.
- [37] J. Avomall, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, African Journal of Science and Technology, vol 2, décembre 2001.

- [38] C.H .Gilles, T.H .Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D.J. Smith, Studies in adsorption: Part XI, A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids, J. Chem. Society, 10(1960)3973-3993.
- [39] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J.Americ.Chem. Soc, 40(1918)1361–1403.
- [40] H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, Translated from the 3rd German Edn by H.S. Hateld, Methuen, London (1926).
- [41]A. Dioum, Elimination des ions nitrate en solution aqueuse par adsorption sur un organosilicate mésoporeux de type SBA-1, mémoire de magister Université Laval canada, 2013.
- [42] E.Emna, Réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France, (2011)190p.
- [43] Technique de l'ingénieur, traité 1 génie des procédés, adsorption, aspect théorique, J2730-4
- [44] Y. Ho, G.Mckay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Process Saf. Environ.Protection, 98(1998)183-191.
- [45] Y.S. Ho, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, Scientometrics, 59(2004) 171–177.
- [46] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substance, K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl, 24(1898)1–39.
- [47]Y. Ho, G.McKay, Pseudo-second-order model for sorption process, process biochem, 34(1999)451-465.
- [48] W.J .Weber., J.C. Morris., Kinetics of adsorption of carbon from solutions, J. Sanit. Eng. Div. Amer. Soc. Eng, 89(1963)31-63.
- [49] F.D .Ardejani, Kh .Badii, N.Y .Limaee, N.M .Mahmoodi, M .Arami, S.Z Shafaei, A.R .Mirhabibi, Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent, Dyes Pigm, 73(2007)178–185.
- [50] M.R .Fathi., A. Asfaram., A .Farangi., Removal of Direct Red 23 from aqueous solution using corn stalks: isotherms, kinetics and thermodynamic studies, Spectrochim. Acta, Part A 135(2015) 364–372.
- [51] A. N. Venkat., J. B. Rawlings, and S. J. Wright, Stability and optimality of distributed model predictive control, In 44th CDC and ECC'05, (2013) 6680-668.
- [52] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, J. Hazard. Mater, 165(2009)1029-1039.
- [53] R.Gong, M.Li, C. Yang, Y. Sun., J. Chen., Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, Journal of Hazardous Materials B, 121(2005) 247–250.
- [54] M.Wu, Q.Guo, G. Fu, Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO₂ activation of peanut shells, Powder Technology, 247 (2013)188–196.
- [55] Z.Y. Zhonga., Q.Yang, X.M.Li., K. Luo., Y.Liu., G.M.Zeng, Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption, Industrial Crops and Products, 37 (2012) 178– 185.

- [56] J.Liu, Z.Wang, H.Li, C.Hud, P.Raymerb, Q. Huang, Effect of solid state fermentation of peanut shell on its dye adsorption Performance, *Bioresource Technology*, 249(2018) 307–314.
- [57] N.Tahira, H.N.Bhattia, M. Iqbalb, S.Noreen, Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption, *International Journal of Biological Macromolecules*, 94 (2017) 210–220.
- [58] W. Krowiak, R. Szafran, S. Modelski, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, *Desalination* 265(2011) 126–134.
- [59] C-S Zhua, L-P.Wanga, W-B.Chena, Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 739–746.
- [60] Y. Han, X. Cao, X. Ouyang, P.S. Sohi, J. Chen, Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size, *Chemosphere*, 145 (2016) 336–341.
- [61] S-W. Liao, C-I. Lin, L-H.Wang, Kinetic study on lead (II) ion removal by adsorption onto peanut hull ash, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42 (2011) 166–172.
- [62] X. Tao and L. Xiaoqin, Peanut Shell Activated Carbon: characterization, surface modification and adsorption of Pb^{2+} from aqueous solution, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(3) (2008) 401–406.
- [63] I. Hussain, L. Yang, Q. Junwen, L. Jiansheng, L. Wang, Nitrogen-enriched carbon sheet for Methyl blue dye adsorption, *Journal of Environmental Management* 215 (2018) 123–131.
- [64] M. Aseel, N. Aljeboree Abbas, F. Alshirifi, A. Alkaim, Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 3381–3393.
- [65] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes Pigm.* 75(2007)143–149.
- [66] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi., M. Bensitel, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers, *J. Mater. Environ. Sci.*, 5(2014) 1927–1939.
- [67] S.Sawasdee, H.Jankerd, P.Watcharabundit, Adsorption of dyestuff in household-scale dyeing onto rice husk, *Energy Procedia*, 138 (2017) 1159–1164.
- [68] A. Talidi., *Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- Agdal, Rabat, Maroc* (2006).
- [69] C. Namasivayam, S. Senthilkumar, Removal of arsenic(V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4816–4822.
- [70] V.S. Munagapatia, V.Yarramuthib, Y. Kima, K.M. Leea, D-S Kima, Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148 (2018) 601–607.

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Formule chimique de la mauvéine	3
Figure I.2: Formule chimique de la fuchsine	3
Figure I.3: Dangers des rejets textiles	8
Figure I.4 : Différents procédés d'élimination des colorants	10
Figure II.1 : Schématisation des deux types d'adsorption (physique et chimique)	13
Figure II.2: Classification des isothermes d'adsorption selon <i>Giles et Coll</i>	14
Figure II.3 : Modèle d'adsorption en monocouche.	15
Figure II.4: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un adsorbant	18
Figure III.1: Spectre visible du colorant BC ($\lambda = f(Abs)$)	20
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du colorant BC	20
Figure III.3 : Présentation de : 1-Plante de cacahuètes 2-fruits d'arachide 3-les coquilles d'arachide	21
Figure III.4: Protocole de préparation de l'adsorbant	22
Figure III.5: Courbe $pH_{final} = f(pH_{initial})$ pour la détermination du point de charge nulle	23
Figure III.6 : Dispositif expérimental du système d'agitation va et vient utilisé pour l'adsorption batch.	24
Figure IV.1: Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de l'adsorbant	27
Figure IV.2: Images MEB de l'adsorbant naturel coque d'arachide	28
Figure IV.3: Courbes ATG de la coque d'arachide	29
Figure IV.4 : Influence de la masse de l'adsorbant (coques d'arachide) sur l'adsorption du colorant BC	30
Figure IV.5: Influence du pH sur l'adsorption du colorant BC sur les coques d'arachide	31
Figure IV.6: Cinétique d'adsorption du colorant BC sur les coques d'arachide (a) Pourcentage d'élimination, (b) Quantité adsorbée	32
Figure IV.7 : Représentation du modèle cinétique pseudo-premier-ordre (a) et pseudo-second-ordre (b) pour l'adsorption du BC par les coques d'arachides	33
Figure IV.8: Influence de NaCl sur l'adsorption du colorant BC sur les coques d'arachide	34
Figure IV.9: Influence de granulométrie la sur l'adsorption du colorant BC sur les coques	35

Figure IV.10 : Influence de la concentration initiale du colorant BC sur l'adsorption du colorant BC sur les coques d'arachide	36
Figure IV.11 : Représentation graphique des isothermes de l'adsorption du BC sur les coques d'arachide	36
Figure IV.12: Modèle linéaire de Langmuir (a) et de Freundlich (b) pour l'adsorption du BC sur les coques d'arachides	37
Figure IV.13 : Spectre Infra-rouge de la coque d'arachide avant et après adsorption	38
Figure IV.14 : Influence de la température sur l'adsorption du colorant BC sur les coques d'arachide	39
Figure IV.15: Variation de $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$ (K^{-1})	41
Figure IV.16: Variation du pourcentage de récupération en fonction des différents éluant	42
Figure IV.17: Influence de la concentration de NaOH sur la récupération du BC de la phase désorbante.	42

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes	4
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants	5
Tableau I.3 : Classification des colorants synthétiques	7
Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	13
Tableau III.1: Liste des produits chimique utilisés dans cette étude	19
Tableau III.2: Structure et Propriétés physique et chimique du bleu cibacron	19
Tableau III.3: Valeurs d'absorbance = $f(C)$ à $\lambda_{\text{max}} = 625\text{nm}$ pour le bleu de cibacron	20
Tableau III.4 : Constitution des matériaux végétaux et leurs représentations schématiques	21
Tableau IV.1 : Détermination de la surface spécifique par la méthode de B.E.T	29
Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo second ordre	34
Tableau IV.3: Les équations et les formes linéaires du modèle de Langmuir et de Freundlich	37
Tableau IV.4: Paramètres d'équilibre d'adsorption calculés selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich	38
Tableau IV.5 : Détermination des paramètres thermodynamiques	40

Elimination d'un colorant anionique par un adsorbant naturel

Résumé

L'objectif de ce travail porte sur l'étude de l'adsorption du colorant bleu de cibacron (BC) par les coques d'arachide (CA) considérées comme déchets naturels abondants, cet adsorbant apparait très prometteur pour le traitement à moindre coût des rejets textiles.

Le matériau utilisé est caractérisé par différentes techniques d'analyses (IR, MEB, ATG et BET). Les divers paramètres qui affectent le processus d'adsorption comme la taille des particules, la masse d'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du bleu de cibacron et la température ont été déterminés dans ce travail.

Les résultats expérimentaux ont montré une élimination remarquable dès les 60 premières minutes et que l'adsorption du colorant BC sur les coques d'arachide a atteint 97% à pH=2,2 et pour une concentration initiale de 20mg.L⁻¹. La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo seconde-ordre et les isothermes d'adsorption étudiées sont décrites par le modèle mathématique de Langmuir. L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée et exothermique

Mots clés: Adsorption, coque d'arachide, bleu de cibacron, cinétique.

Removal of an anionic dye by a natural adsorbent

Summary

This paper investigates the ability of peanut hulls to adsorb the dye cibacron blue (CB), This material is considered as abundant natural waste, its appears very promising for the cost treatment lower of textile rejects.

This adsorbent was characterized by different instrumental analyses as FTIR, SEM TGA and BET method). The various parameters which affect the process of adsorption as the size of the particles, the mass of adsorbent, the pH, the time of contact, the initial concentration of the cibacron blue and the temperature were given in this work.

The experimental results showed a remarkable elimination from the first 60 min and that the adsorption of dye CB on the Peanut hulls reached 97% with pH=2,2 and for an initial concentration of 20 mg.L⁻¹. The adsorption process followed pseudo-second-order kinetics and the Langmuir model was found to best represent the equilibrium isotherm data. The thermodynamic study revealed that adsorption process is spontaneous and exothermic.

Key words: Adsorption, peanut hulls, cibacron blue, Kinetics.