

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

*Utilisation d'un adsorbant naturel à faible coût pour
l'élimination d'un colorant textile*

Présenté par : **BOUGHENOU Amel**

Soutenu publiquement, le /11/ 2020, devant le Jury composé de :

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



Je dédie ce modeste travail,

A l'homme, mon précieux offre, qui doit ma vie ma réussite et mon respect, a celui qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. Sans lui je n'aurais certainement pas fait d'études longues à mon très cher père.

A ma mère, pour son amour, son encouragement et ses sacrifices.

A mon frère que j'aime beaucoup.

Et finalement, à mes deux meilleures amies Kahina et Sabrina qui n'ont jamais cessée de me soutenir.



Remerciement

Je remercie dieu qui m'a donné le courage et la volonté de poursuivre mes études, ainsi que mes parents qui ont sacrifié leur vie pour ma réussite.

*Je tiens a adressé mes sincères remerciement et plus grand respect à ma promotrice **Mme Annane Kahina** pour sa compréhension, sa disponibilité, de savoir-faire, ses conseils judicieux, et toute l'aide qu'elle m'a rapporté.*

Mes remerciements s'adressent également aux membres de Jury qui ont accepté d'évaluer notre travail et de nous avoir honorés par leur présence.

*Je remercie très chaleureusement Mme **BEKDA Hamida (MCA)** de l'UMMTO pour l'honneur qu'elle m'a fait de présider ce jury et à **Mme BOZETINE Hakima (MCB)** de l'UMMTO pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de juger ce travail.*

Je remercie également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la mise en œuvre de ce travail

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La pollution de l'eau est l'un des problèmes environnementaux les plus graves de nos jours et nécessite des solutions réalisables face aux risques à court terme pour la santé humaine et la stabilité des écosystèmes. L'industrie textile génère une grande quantité d'eaux usées qui contiennent différents types de contaminants, tels que des polluants organiques, organométalliques, inorganiques et autres micropolluants toxiques.

Les colorants organiques sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine, ils sont non biodégradables, stables, résistants à la lumière et à la chaleur, aux agents oxydants et potentiellement cancérigènes et toxiques, même à de faibles concentrations; par conséquent, leur rejet dans l'environnement pose de graves problèmes écologiques, esthétiques et sanitaires (irritations de la peau, dysfonctionnement des reins, problèmes respiratoires et augmentation du risque de cancer chez l'homme). En outre, leur rejet dans l'environnement peut avoir un effet négatif sur les processus de photosynthèse des plantes aquatiques, en réduisant le niveau d'oxygène dans l'eau et, dans les cas graves, en provoquant la mort de la faune et de la flore aquatiques.

Afin d'éliminer les colorants et d'améliorer la qualité des eaux usées rejetées dans l'environnement, plusieurs techniques physiques, chimiques et biologiques ont été utilisées notamment le traitement biologique, l'oxydation chimique, le traitement à l'ozone, l'échange d'ions, la photocatalyse et l'adsorption. Parmi ces techniques, l'adsorption est considérée comme la méthode la plus économique et pratique, est l'un des procédés de traitement physico-chimique le plus efficace, simple à mettre en œuvre et très facile à appliquer à faible coût.

Récemment, les chercheurs ont concentré leur attention sur l'utilisation de matériaux peu coûteux et efficaces, disponibles localement, pour l'élimination des colorants de l'eau. Parmi les adsorbants utilisés on peut citer: la peau de banane et d'orange, la cosse d'arachide, les coquilles de moules, les coquilles d'œufs et les os d'animaux. Ces matériaux ont été testés avec succès, en particulier, les matériaux contenant du carbonate de calcium (CaCO_3) ont suscité beaucoup d'attention. Ces adsorbants ont montré des taux d'affinité élevé vis-à-vis de nombreux colorants.

Dans ce travail, nous avons montré la faisabilité d'utilisation de la poudre de coquillages comme adsorbant pour éliminer le colorant anionique bleu turquoise des solutions aqueuses, ce qui pourrait être bénéfique pour l'environnement.

Ce mémoire se compose de trois chapitres:

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique concernant la pollution par les colorants et leurs effets sur l'environnement ainsi que les différents procédés utilisés dans le traitement des eaux usées et enfin des généralités sur l'adsorption.

La présentation de l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que les différentes méthodes expérimentales et les techniques de caractérisation sont décrites dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux concernant les expériences d'adsorption et les différents paramètres influençant cette dernière tels que la concentration initiale du colorant et l'effet de la température. Nous allons également étudier et modéliser les isothermes d'adsorption.

Enfin, une conclusion récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

SOMMAIRE

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

PARTIE THEORIQUE**CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1. La pollution	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Pollution de l'eau	4
I.1.3. Classification de la pollution selon l'origine	4
I.1.4. Les sources de la pollution	5
I.2. Généralités sur colorants	6
I.2.1. Introduction	6
I.2.2. Définition	6
I.2.3. Classification des colorants.....	6
I.2.3.1. Classification chimique.....	7
I.2.3.2. Classification tinctoriale.....	8
I.2.4. Toxicité des colorants	9
I.2.4.a. Toxicité sur la santé humaine.....	9
I.2.4.b Impact environnemental	9
I.3. Procédés de traitement	10
I.3.1. Méthodes biologiques.....	10
I.3.2. Méthode chimiques.....	10
I.3.3. Méthodes physiques.....	10
I.4. Phénomène d'adsorption.....	11
I.4.1. Introduction.....	11
I.4.2. Définition.....	11
I.4.3. Type d'adsorption.....	12
I.4.4. Isothermes d'adsorption.....	12
I.4.4.1. Classification des isothermes d'adsorption	13
I.4.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	14

I.4.5. Mécanisme d'adsorption.....	15
I.4.6. Etude thermodynamique.....	16
Références bibliographiques.....	17

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

II.1. PRODUIT CHIMIQUE	22
II.1.1. Définition	22
II.1.2. Le colorant	22
II.1.2.a. préparation des solutions colorant.....	22
II.1.2.b. Détermination de la longueur d'onde maximale	23
II.2. L'ADSORBANT.....	23
II.2.1. Introduction.....	23
II.2.2. Préparation de l'adsorbant.....	24
II.2.3. Rappels bibliographiques sur l'élimination des polluants par les coquillages	25
II.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	26
II.4. EXPERIENCE D'ADSORPTION.....	26
II.5. TECHNIQUE D'ANALYSE DE CARACTERISATION.....	27
II.5.1. Spectroscopie d'adsorption U.V-visible.....	27
II.5.2. Spectroscopie infrarouge.....	28
Références bibliographiques.....	29

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Introduction	31
III.2. Caractérisation de l'adsorbant.....	31
III.2.1. Détermination du ph point zéro charge.....	31

III.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	32
III.3. Effet de la concentration initiale et étude des isothermes.....	32
III.3.1. Effet de la concentration initial.....	32
III.3.2. Type d'isotherme d'adsorption du BT.....	33
III.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	34
III.3.3.1. Modèle de Langmuir.....	35
III.3.3.2. Modèle de Freundlich.....	35
III.3.3.3. Modèle de Timkin.....	36
III.4. Effet de la température et étude thermodynamique.....	37
III.4.1. Influence de la température.....	37
III.4.2. Estimation des paramètres thermodynamiques.....	38
III.5. Etude de désorption du bleu turquoise (BT).....	39
Références bibliographiques.....	40
CONCLUSION GENERALE	41

PARTIE THEORIQUE

Dans cette partie nous présenterons les généralités sur la pollution, un aperçu sur les colorants et leur impact sur l'environnement ainsi que les différentes techniques utilisées pour l'élimination de ces polluants.

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

CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LA POLLUTION

I.1.1. Définition :

La pollution peut être définie comme la dégradation ou perturbation d'un milieu en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques par différent type de polluants tels que des produits toxiques et les déchets industriels [1].

I.1.2. Pollution de l'eau :

L'eau joue un rôle essentiel dans le développement durable de tout pays. La majeure partie de l'eau de notre planète se trouve dans les océans, alors que l'eau douce ne représente que 2,5 % de toutes les réserves. Pour les besoins de l'homme et de l'environnement, l'eau doit être de bonne qualité en raison de son rôle essentiel au développement de la vie.

En outre, la population mondiale continue de croître régulièrement, ce qui signifie que la consommation d'eau va également augmenter. Il a été estimé que d'ici 2025, plus de la moitié de la population mondiale sera confrontée à une crise de l'eau [2].

Au fil des années, la qualité de l'eau se détériore principalement en raison des activités anthropiques, de la croissance démographique, de l'urbanisation non planifiée, de l'industrialisation rapide et de l'utilisation non qualifiée des ressources naturelles en eau [3]. Si la qualité de l'eau est altérée, c'est tout un équilibre qui est menacé.

Les sources anthropiques sont considérées comme la principale cause de pollution de l'eau (déchets industriels, eaux usées, déchets miniers, activités agricoles et pharmaceutiques, etc.). Ces sources contiennent des contaminants tels que des herbicides, des pesticides, des engrais, des produits chimiques industriels dangereux, des détergents, des agents pathogènes, des métaux lourds, des solvants organiques et des colorants textiles qui se retrouvent dans les réserves d'eau. Tous les contaminants mentionnés ci-dessus sont très dangereux pour la vie aquatique et terrestre et, par conséquent, pour les humains qui sont exposés à ces toxines d'une manière ou d'une autre. Certaines des statistiques mondiales prouvent à quel point la pollution de l'eau est réellement dangereuse.

I.1.3. Sources de la pollution selon l'origine [4]:

✓ Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les eaux usées issues de l'utilisation d'eau au quotidien (toilettes, cuisine, douche, nettoyage des sols..) qui contiennent des déchets organiques ou de la matière fécale.

Elle est aussi liée aux produits ménagers que nous utilisons, qui sont chargés de polluants chimiques nocifs pour l'environnement. Mélangés à l'eau, ils terminent dans nos canalisations ou dans la nature et engendrent une pollution chimique.

✓ **Source industrielle**

La pollution générée par les activités industrielles représente une source de contamination très importante et constitue une source de dégradation de l'environnement et de la santé publique, parmi ces activités, on peut citer: industries pétrolières, transports (les hydrocarbures), traitements de surface et la métallurgie (les métaux), industries chimiques et tanneries (les acides, les bases et les produits chimiques divers) et les centrales nucléaires (les matières radioactives).

I.1.4. Les sources de la pollution selon le type de polluant:

Les eaux résiduaires peuvent contenir des polluants chimiques qui peuvent être métalliques ou organiques.

✓ **Pollution par les métaux lourds**

La pollution métallique constitue un problème environnemental d'intérêt mondial en raison de leur forte toxicité même à faibles concentrations et de leur non biodégradabilités. La contamination de l'eau par les métaux lourds a augmenté au cours des dernières années en raison de procédés industriels tels que les engrais, la production des batteries, les tanneries et les installations de placage de métaux. Ces métaux lourds sont nombreux [5] et ils sont très dangereux et nuisibles pour les organismes vivants et par conséquent sur l'homme [6-9].

✓ **Pollution par les colorants synthétiques**

Les effluents des industries textile, papetière, alimentaire, plastique et cosmétique contiennent divers colorants et pigments organiques, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement en raison de la faible biodégradabilité et présente d'énormes nuisances pour la santé humaine [10].

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux colorants organiques qui sont principalement utilisés dans le secteur du textile et de la teinture. Ces industries génèrent une pollution importante à cause de leur immense versement des effluents trop chargés de colorants acide ou basique.

I.2. GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.2.1. Introduction :

Les colorants constituent une matière de base dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, pharmaceutique, cosmétique, papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. La production mondiale est estimée à 700000 tonnes/an, dont 140000 tonnes/an sont évacuées dans les effluents au cours des différentes étapes d'utilisation ce qui pose de graves problèmes écologiques, esthétiques et sanitaires [11]. Les colorants sont non biodégradables, stables, résistants à la lumière et à la chaleur, potentiellement cancérigènes et toxiques même à de faibles concentrations [12].

I.2.2. Définition :

Les colorants sont des substances chimiques colorés, naturels ou synthétiques capable de colorer d'une manière durable un support. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible. La coloration est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés dits chromophores et auxochromes qui fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support et possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée [13].

Le tableau I.1 représente les principaux groupements chromophores et auxochromes [14].

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes .

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

I.2.3. Classification des colorants:

Les colorants peuvent être classés en fonction de leur structure chimique (classification chimique) ou leurs modes d'application sur les substrats (classification tinctoriale).

I.2.3.1. Classification chimique:

Le classement d'après la structure chimique repose principalement sur la nature du chromophore. [15-17]

a) Colorant azoïque

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par la présence du groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux noyaux benzéniques. Selon le nombre de chromophores azo trouvés dans la molécule, on distingue plusieurs familles: les monoazoïques, diazoïques et les polyazoïques.

b) Colorant anthraquinonique

L'anthraquinonique est un dérivé de l'anthracène, qui présente le chromophore carbonyle ($> C = O$) sur un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

c) Colorant indigoïde

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutiques, en confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales.

d) Colorant phtalocyanine

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome central métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Ce type de colorant est obtenu par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique.

e) Triphénylméthanes

Le triphénylméthane est un dérivé du méthane qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. Il est utilisé dans les industries papetières et textiles, également dans le domaine médical comme marqueur biologique.

f) Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés hétérocycliques de formule $C_{13}H_{10}O$. Ils sont dotés d'une intense fluorescence et ils sont utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression.

g) Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés ont une structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

I.2.3.2. Classification tinctoriale

C'est une classification par domaine d'application qui nous renseigne sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture et son affinité pour les diverses fibres [18].

a) Colorant à mordant

Les colorants à mordants contiennent un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec des ions métalliques (Al, Fe, Co et plus souvent le chrome) pour former différents complexes colorés stable.

b) Colorant acide ou anionique

Les colorants acides sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates et ils sont constitués d'un groupe chromophore responsables de la coloration. Ces colorants permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

c) Colorants directs

Les colorants directs appelés également substantifs sont des colorants solubles dans l'eau du fait de la présence de groupes sulfonates et présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques.

d) Colorant basique ou cationique

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques qui sont solubles dans l'eau. L'interaction avec la fibre est basée sur des liaisons entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

e) Colorant réactif

Ces colorants possèdent des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes avec la cellulose. Ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture de fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides.

f) Colorant métallifère

Dans ce type, le métal est incluse dans la molécule de colorant, qui est par lui même un complexe. Ces colorants ont une grande affinité pour les fibres protéiniques, ils permettent de teindre la laine, la soie et le polyamide.

g) Colorant de cuve

Ce type de colorants est insoluble dans l'eau, ils sont utilisés pour la teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques (coton) et les fibres animales.

h) Colorants au soufre

Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur forme contient le groupe caractéristique disulfure S-S, on peut les utiliser pour la teinture du coton, de la viscose et d'autres fibres.

I.2.4. Toxicité des colorants :**I.2.4.1. Toxicité sur la santé humaine:**

Les colorants sont largement utilisés dans les industries textiles, beaucoup d'entre eux sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations. Cependant, ces derniers sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement et ils sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques et nocifs pour l'homme et les animaux. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants à base d'amines provoquaient des irritations de la peau, des dermatites, des réactions allergiques, asthme et présentaient des effets cancérigènes et des tumeurs urinaires [19-22].

I.2.4.2. Impact environnemental :

Les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel sous l'action des microorganismes, ces ions minéraux introduits en quantité importante peuvent devenir toxiques et altérer la production d'eau potable. Les colorants métallifères peuvent

causer des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée.

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 [23]. Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement

I.3. PROCÉDES DE TRAITEMENT

Un grand nombre de procédés biologique, chimique et physique ont été développés pour éliminer ces colorants qui sont toxiques et non biodégradables [24-25], issus des activités industrielles.

I.3.1. Méthodes biologiques:

La méthode biologique consiste à dégrader les composés organiques présents dans l'eau par l'action de microorganismes [26]. Cette technique nécessite souvent de grands volumes de rétention (dilution) et produit de grandes quantités de boues qui sont souvent très difficiles à traiter ou à stocker et qui peuvent présenter une toxicité résiduelle.

I.3.2. 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 [27].

✓ 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 CO₂ et H₂O au moyen de rayonnement ultraviolet (UV) ou/et en présence du peroxyde d'hydrogène [28-29].

I.3.3. Méthodes physiques:

Les techniques de séparation utilisées pour les traitements physiques afin de séparer les polluants de l'eau à traiter sont: la filtration membranaire, la floculation et l'adsorption.

✓ **Filtration membranaire:**

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. On distingue quatre types de membranes utilisées pour l'élimination des colorants synthétiques des eaux usées contaminées. Elles sont appliquées dans la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration [30-31]. Les principaux inconvénients de cette technique résident dans le coût d'exploitation élevé, la complexité du processus et le colmatage des membranes.

✓ **La coagulation-floculation :**

La coagulation-floculation est un procédé de traitement physico-chimique utilisé pour le traitement d'eau usée. Il 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 [32-33].

✓ **L'adsorption :**

L'adsorption est un procédé physico-chimique de séparation simple et très efficace pour l'élimination des colorants. Elle est basée sur la fixation de molécules d'un fluide désigné par « adsorbat » sur la surface d'un solide nommé « adsorbant ».

Parmi ces procédés, l'adsorption est considérée comme une méthode largement utilisée en raison de sa simplicité et de son efficacité pour l'élimination des colorants à faible coût [34-35]. Elle offre une flexibilité de conception et d'exploitation et permettra de produire des eaux usées traitées de meilleure qualité. Les autres méthodes présentent plusieurs inconvénients, tels que la faible efficacité, le coût élevé et que certaines ne conviennent pas aux petites industries.

I.4. PHENOMENE D'ADSORPTION

I.4.1. Introduction:

La technologie de séparation par adsorption est très efficace pour l'élimination de polluants organiques ou inorganiques et ne nécessite pas de grands investissements et consomme peu d'énergie. Ce procédé est largement utilisé pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans différents domaines industriels tels que: l'industrie pétrolière, pétrochimique et chimique ainsi qu'aux applications environnementales et pharmaceutiques.

I.4.2. Définition :

L'adsorption est un phénomène d'interface qui se produit dès qu'une surface solide (adsorbant) est mise en contact avec un gaz ou un liquide (adsorbat) par des interactions physiques ou chimiques.

I.4.3. Type d'adsorption:

Selon le type de forces qui retiennent les solutés à la surface de l'adsorbant ou les énergies de liaison mises en jeu, les procédés d'adsorption peuvent être divisés en deux catégories [36]:

- La physisorption (adsorption physique)
- La chimisorption (adsorption chimique)

✓ La physisorption

L'adsorption physique appelée également physisorption est un processus qui se produit à basse température, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible qui est de l'ordre de 40 kJ/mol. Les forces d'interaction mises en jeu sont essentiellement, des forces électrostatiques de types dipôle, liaisons hydrogène ou Van Der Waals [37]. Ce processus est rapide, réversible et il se produit sans modification des molécules adsorbées [38].

✓ La chimisorption

La chimisorption est un processus qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption, est caractérisé par des énergies d'adsorption plus élevées (80 à 800 kJ/mol) [39], produisant une modification des molécules adsorbées, une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption et aussi favorisée par des températures élevées.

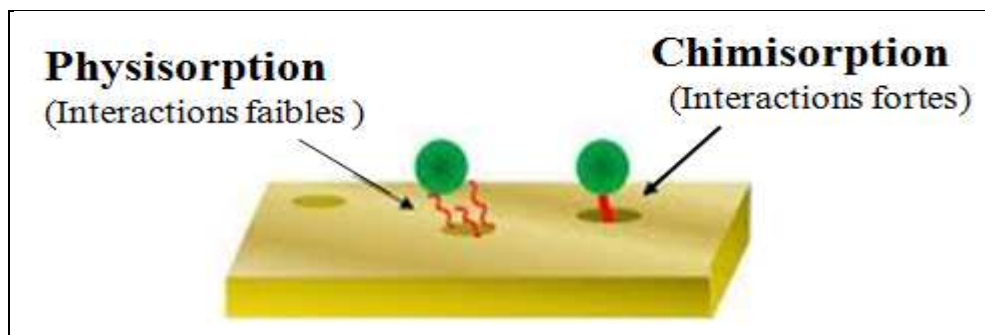


Figure I.1: Schéma des deux types d'adsorption (physique et chimique)

I.4.4. Isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de soluté à l'équilibre dans un solvant donné et à une température constante.

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

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).

I.4.4.1. Classification des isothermes d'adsorption :

Gilles et Coll . [40] ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. On distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante) dont les allures sont présentées à la figure I.2.

Type S: Indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat.

Type L: 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.

Type C: L'adsorption est proportionnelle à la concentration. Le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption.

Type H: Indique une très grande affinité entre les molécules et l'adsorbant.

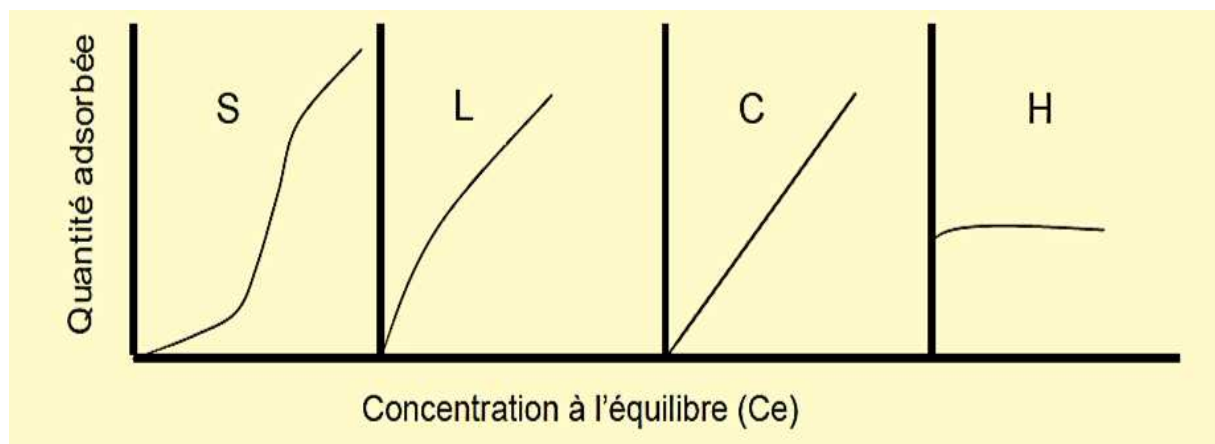


Figure I.2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles

I.4.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Le modèle de Langmuir, de Freundlich et celui de Timkin sont parmi les modèles d'isotherme les plus répandus qui ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat.

a) Modèle de langmuir

Le modèle de Langmuir proposé en 1918 décrit une sorption en monocouche d'un composé donné sur une surface homogène [41], tout les sites sont équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les ions adsorbés. La forme linéaire généralisée de ce type d'isotherme est représentée par l'équation suivante :

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

Où : q_e est la quantité adsorbée (mg.g^{-1}), C_e est la concentration d'équilibre des ions adsorbés en solution aqueuse (mg.l^{-1}), q_m est la constante de Langmuir associée à la capacité d'adsorption en (mg.g^{-1}) et K_L liée à l'énergie d'adsorption (l.mg^{-1}).

Les valeurs de K_L et q_m peuvent être déterminées à partir du tracé linéaire de $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e .

L'isotherme de Langmuir est caractérisée par une constante sans dimension R_L définie comme suit [42] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad \text{I.2}$$

Où : K_L est la constante de Langmuir, C_i est la concentration initiale (mg.l^{-1}), la valeur R_L indique le type d'isotherme considéré comme irréversible ($R_L=0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L=1$) ou défavorable ($R_L > 1$).

b) Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich proposé en 1926 est généralement appliqué à l'adsorption en multicouches, le modèle suppose une surface hétérogène avec une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption sur la surface [43].

La forme linéaire de ce modèle peut être donnée par l'équation suivante

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_f + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad \text{I. 3}$$

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} .

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

Si $n = 1$, l'adsorption est linéaire ; si $n < 1$, l'adsorption est un processus chimique ; si $n > 1$, l'adsorption est un processus physique.

Le tracé de $\text{Ln } q_e$ en fonction de $\text{Ln } C_e$ donne l'isotherme de Freundlich, où la pente correspond à la valeur de $1/n$ et l'interception est égale à $\text{Log } K_f$.

c) Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement avec la couverture [44]. La forme linéaire de cette isotherme peut être exprimée par la relation suivante:

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad \text{I. 4}$$

$B_T = \frac{RT}{b_T}$ avec T est la température absolue, R est la constante des gaz parfaits ($R=8,31\text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

Où b_T est une constante liée à la chaleur d'adsorption (J.mol^{-1}) et K_T est la constante de liaison à l'équilibre (l. mg^{-1}).

Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer les constantes isothermes K_T et B_T .

I.4.5. Mécanisme d'adsorption :

Au cours de l'adsorption, le transfert de masse se fait de la phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide. Ce processus se produit principalement en trois étapes [45] (Figure I.3):

Etape 1 : Diffusion externe qui correspond au transfert du soluté vers la surface des grains.

Etape2: Diffusion interne où les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores du solide.

Etape 3: Diffusion de surface qui correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

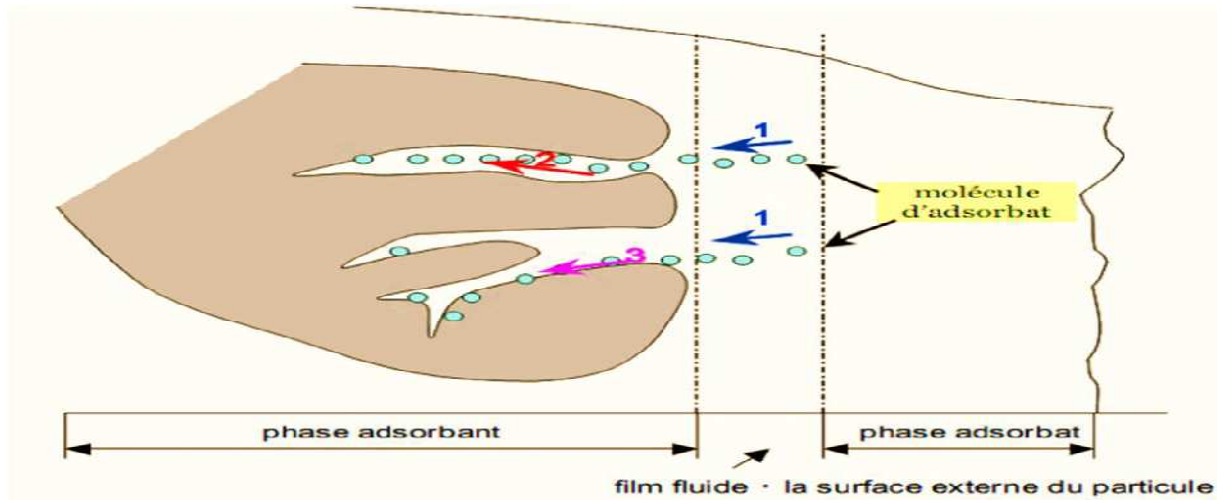


Figure I.3: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un adsorbant

I.4.6. 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 calculées afin de déterminer la nature d'adsorption du colorant sur l'adsorbant en utilisant les équations suivantes (5)-(7):

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

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad \text{I.6}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{I.7}$$

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 $1/T$.

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

- [1] G. Tchobanoglous, L. Franklin, and H.D. Stensel, Metcalf, eddy, inc Wastewater Engineering : Treatment, Disposal, Reuse (2003).
- [2] S. KULSHRESHTHA, A global outlook for water resources to the year 2025, Water Resour. Manag, 12 (1998) 167–184.
- [3] Bhatnagar, A. & Sillanpaa, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. Chem. Eng. J. 157(2010) 277–296.
- [3] A. Bhatnagar, M. Sillanpaa, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment, A review. Chem. Eng. J, 157(2010)277–296.
- [4] B. Chocat, J.L. Bertrand-Krajewski, et S. Barraud, Eaux pluviales urbaines et rejets urbains par temps de pluie (2007).
- [5] Y. Zhang, C. Chu, T. Li, S. Xu, L. Liu, and M. Ju, A water quality management strategy for regionally protected water through health risk assessment and spatial distribution of heavy metal pollution in 3 marine reserves, Sci. Tot. Environ. J, 599 (2017) 721.
- [6] J. Ruiz-Laguna, J. M. Velez, C. Pueyo and N. Abril, Global gene expression profiling using heterologous DNA microarrays to analyze alterations in the transcriptome of *Mus spretus* mice living in a heavily polluted environment, Environ. Sci. Pol. Res, 23 (2016) 5853.
- [7] E. Rahimi, and N. Mohaghegh, Min. Wat. Environ, 35 (2016) 18.
- [8] V. A. Dauvalter, and N. A. Kashulin, Assessment of the Ecological State of the Arctic Freshwater System Based on Concentrations of Heavy Metals in the Bottom Sediments, Geochem. Int, 56 (2018) 845.
- [9] L. Zhang, Z. Mo, J. Qin, Q. Li, Y. Wei, S. Ma, Y. Xiong, G. Liang, L. Qing, Z. Chen, X. Yang, Z. Zhang, and Y. Zou. South China. Sci. Tot. Environ. 175 (2015) 339
- [10] JF. Ma, J. Zou, B.Y. Cui et al , Adsorption of Orange II dye from aqueous solutions using phosphoric-acid modified clam shell powder, Desalination and Water Treatment 51(34–36) (2013) 6536–6544.
- [11] H. Zollinger , Colour chemistry : synthesis properties, and applications of organic dyes and pigments. VCH publishers.Inc, New York, (2003)367.
- [12] G.Moussavi,M. Mahmoudi, Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles, J. Hazard. Mater168 (2009) 806–812.
- [13] 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.
- [14] O.N. Witt, ber.deutsch.chem, 9(1876) 552.

- [15] Inrs, Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, 4ème trimestre (2004).
- [16] H. Nozet, Textiles chimiques - Fibres modernes, Edition Eyrollès, Paris 1976.
- [17] M. Belmouden, Thèse de doctorat, faculté des sciences d'Agadir, 2000.
- [18] M. CAPON, V. COURILLEAU, C. VALTE « Chimie des couleurs et des odeurs », Edition FOF, BERLIN Spinger, ISBN 2-9502444-2-4 (1996) 14-16.
- [19] IARC, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human « Some industrial chemicals and dyestuffs », Lyon, France, 29(1982).
- [20] R.D. Combes, R.B Haveland-Smith « A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes». Mutation Research/Reviews in genetic toxicology» 198 (1998) 2 ,101-243.
- [21] M.A. Brown, S.C .Devito « Predicting azo dye toxicity ». Critical review in Environ. Sc. And Techn, 12-3(1993) 405- 414.
- [22] S. Tsuda, N. Matsusaka, H.Madarama ,The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds» Mutation Research, 465(2000)11-26.
- [23] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [24] S.Barclay, C.Buckley,Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production ,The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African, Water Research Commission, Janvier 2000, Volume1.
- [25] T.Kurbus,Y.M.slokar, A.M. Le Marechal,The study of the effect of the variables on H₂O₂/ UV decoloration of vinylsulphone dye: part II, Dyes Pigments, 54(2002)67-78.
- [26] O. Türgaya, G. Ersoza, S. Atalaya, J. Forssb, U. Welander, The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation, Sep. Purif. Technol, 79(2011) 26-33.
- [27] 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.
- [28] 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.

- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] S.A. Avlonitis, I. Poullos, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration, *Desalination*, 221 (2008) 259–267.
- [32] SM. Lam, XZD. Low, KA. Wong, JC. Sin, Sequencing coagulation–photodegradation treatment of Malachite Green dye and textile wastewater through ZnO micro/nanoflowers, *Chem Eng Commun*, 205(2018) 1143–1156.
- [33] CZ. Liang ,SP. Sun ,FY. Li , YK. Ong ,TS. Chung, Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration, *J Membr Sci*, 469(2014)306–315.
- [34] R.I. Yousef, B. El-Eswed, A.H. Al-Muhtaseb, Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J*, 171(2011), 1143–1149.
- [35].Yu, H., Wang, T., Dai, W., Yu, L. & Ma, N.2018Competitive adsorption of dye species onto biomass nanoporous carbon in single and bicomponent systems. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 35 (1), 253–264. DOI: 10.1590/0104- 6632.20180351s20160578.
- [35] H.Yu, T.Wang,W. Dai, L.Yu,N.Ma, Competitive adsorption of dye species onto biomass nanoporous carbon in single and bicomponent systems, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35 (2018) 253–264.
- [36]: C.Chittour : Physico chimique des surfaces.2eme édition, Tome2 (2004) 461.
- [37] 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.
- [38] C.E .Chitour, physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz-solide et liquide-solide, TOME 2, O.P.C ALGER, 2004.
- [39] 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.
- [40] 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.

[41] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Amer. Chem. Soc, 40(1918)1361-1403.

[42] M. Riaz, R. Nadeem, M.A. Hanif, T. M. Ansari, K. Rehman, Pb(II) biosorption from hazardous aqueous streams using *Gossypium hirsutum* (Cotton) waste biomass, J. Hazard. Mater, 161(2009) 88-94.

[43] H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, Translated from the 3rd German Edn by H.S. Hateld, Methuen, London (1926).

[44] M. Temkin, V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir Isotherms, Acta Physiochim USSR, 12 (1940)217-222.

[45] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, J. Sanit. Eng. Div. Amer. Soc. Eng, 89(1963)31-63.

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, nous exposons le colorant à étudier, le mode de préparation de l'adsorbant ainsi que le dispositif expérimental utilisé dans notre travail. Nous présenterons également les conditions expérimentales ainsi que les méthodes d'analyse et de caractérisation mises en œuvre.

II.1. PRODUITS CHIMIQUES

II.1.1. Composés inorganiques

Le chlorure de sodium (NaCl), l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO₃) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été fournis par Sigma-Aldrich sous forme de réactifs de qualité analytique et ont été utilisés sans purification.

Toutes les solutions aqueuses ont été préparées en dissolvant les réactifs dans de l'eau distillée.

II.1.2. Le colorant

Le colorant sélectionné pour ce travail est le bleu turquoise (BT). Il appartient à la famille des colorants anioniques, d'apparence, entre le vert et le bleu, soluble complètement dans l'eau. Il provient de l'industrie COTITEX de Draa ben KHEDDA (wilaya de Tizi-Ouzou) et il est largement utilisé dans le domaine du textile. Le bleu turquoise a pour formule chimique C₁₆H₁₈ClN₃S et de masse moléculaire 320 g.mol⁻¹. Sa structure chimique développée est montrée dans la figure II.1.

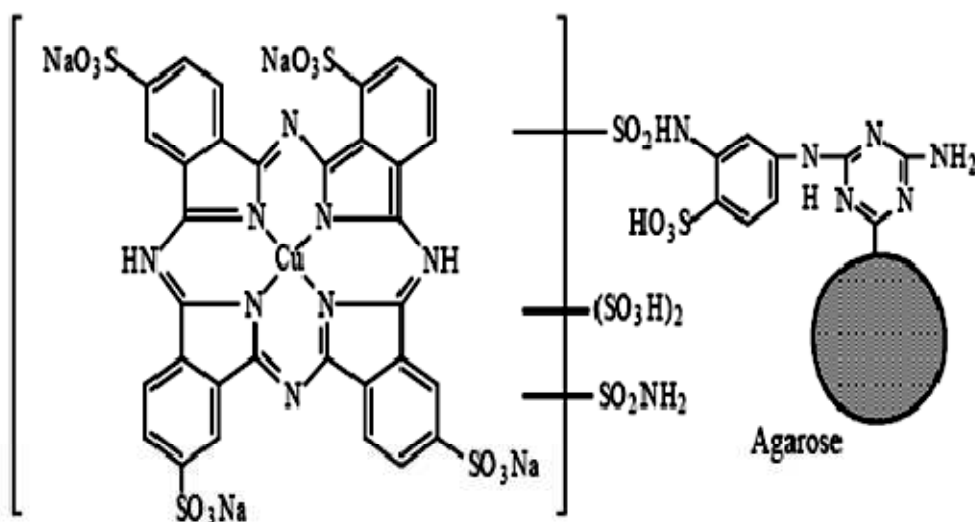


Figure II.1: Structure moléculaire du colorant BT (Reactive blue 72).

II.1.2.a. Préparation des solutions de colorant

Pour préparer des solutions mères en colorants à une concentration $C_0 = 1000 \text{ mg.l}^{-1}$, on a fait dissoudre 1g de colorant dans un litre 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.

II.1.2.b. Détermination de la longueur d'onde maximal (λ_{\max})

La figure II.2 montre que la longueur d'onde d'absorption maximale du bleu turquoise BT (λ_{\max}) correspond à $\lambda = 632$ nm à une concentrations de 50 mg.l^{-1} en colorant.

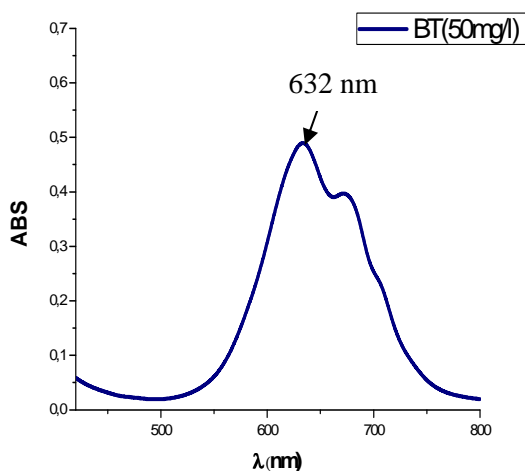


Figure II.2: Spectre visible du colorant BT ($\lambda = f(\text{Abs})$)

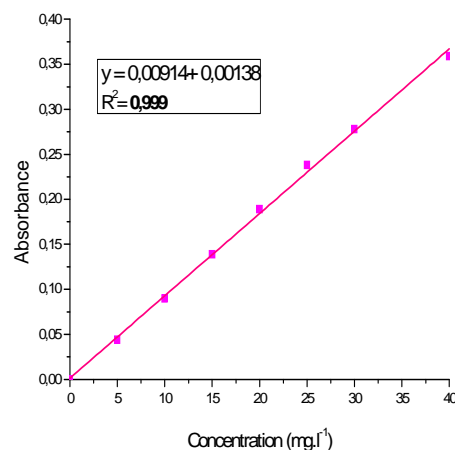


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du colorant BT

II.1.2.c. Détermination de la courbe d'étalonnage

La concentration du BT dans une solution expérimentale a été mesurée en suivant une courbe d'étalonnage obtenue en mesurant l'absorbance des solutions à différentes concentrations (5, 10, 15, 20, 25, 30 et 40 mg.l^{-1}). La mesure a été enregistré à λ_{\max} 632 nm (figure II.3).

II.2. L'ADSORBANT

II.2.1. Introduction

Ces dernières années, beaucoup d'adsorbants à faible coût ont été utilisés pour éliminer les colorants des eaux usées, notamment les écorces de fruits [1], les argiles [2-4], la résine [5], hydroxyde à double laminaire [6-7], les coquilles d'œufs [8-9] et les grignons d'olive [10]. D'une manière générale, le choix du déchet utilisé comme adsorbant dans ce présent travail notamment les coquillages peut être basé sur plusieurs critères:

Capacité: Il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer.

Sélectivité: Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres.

Régénérabilité: Les adsorbants doivent être faciles à régénérer.

Cinétiques: L'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements.

Coûts de fabrication: Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

Un coquillage est la couche externe dure et protectrice d'un mollusque marin. Une coquille est généralement constituée de couches externes de protéines, suivies d'une couche intermédiaire de calcite et d'une couche interne lisse de cristaux de carbonate de calcium en plaquettes. Très souvent, les coquilles sont rejetées sur une plage vide et propre, l'animal étant déjà mort et les parties molles ayant pourri ou ayant été mangées par des prédateurs ou des charognards. Avec des centaines de kilomètres de côtes dans le monde entier, il n'est pas difficile de trouver des coquillages accumulés sur les plages. Les coquillages ont des groupes fonctionnels importants tels que $-CH_2$, $-OH$, CO_3 , et PO_4 qui en font des adsorbants efficaces pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques des effluents industriels. Les coquillages sont apparus comme une alternative pour remplacer l'utilisation d'adsorbants conventionnels coûteux tels que le charbon actif pour l'élimination des colorants textiles.



Figure II.4: Photo des coquillages

II.2.2. Rappels bibliographiques sur l'élimination des polluants par les coquillages :

L'utilisation des coquillages comme adsorbant naturel pour l'élimination des colorants et des métaux lourds a suscité un immense intérêt dans le domaine de la chimie inorganique.

Mohamed Allaoui et al [11] ont effectué une étude sur l'adsorption du nickel par les

coquillages. Ils ont montré que le maximum d'adsorption (93%) est observé à $\text{pH} = 6$ en un temps égal à 180 mn.

Bouguerra et al [12] ont fait l'étude de la cinétique et les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les coquillages, ils ont constaté que le modèle de freundlich décrit mieux les résultats expérimentaux et que la cinétique suit le modèle du pseudo second ordre.

L'utilisation de ce même adsorbant pour l'élimination des colorants comme le colorant cationique basic green 4 [13], le colorant basique bleu brillant [14] et le rouge brillant HE-3B [15] a été développée. Ces auteurs ont constaté que ce procédé d'adsorption, d'application simple et économique, est de plus en plus étudié pour récupérer des polluants et améliorer les performances. La grande disponibilité de ce matériau dans l'environnement, sa faible toxicité et son efficacité élevée ont font un adsorbant de colorants textiles prometteur et respectueux pour l'environnement.

II.2.3. Préparation de l'adsorbant

Les coquillages qui sont largement disponibles dans la zone côtière de l'Algérie, ont été recueillis sur la plage de Cap djinet à Boumerdes (Figure II.4). Elles ont été lavées plusieurs fois à l'eau du robinet suivi d'un rinçage à l'eau distillée pour éliminer le sable, la saleté et toute particule indésirable qui s'y sont fixés, puis séchées pendant deux jours au soleil. Ensuite, le matériau a été séché dans un four à une température de 100°C pendant 24 heures. Les coquillages séchés ont été broyés à l'aide d'un broyeur en petites particules de différentes tailles. Les particules récupérées sont tamisées dans des tamis de différentes mailles (0,09-100 mm).

La poudre adsorbante très fine a été stockée dans un dessiccateur à température ambiante en vue d'une utilisation ultérieure sans aucun prétraitement

La figure II.5 schématise toutes ces étapes de préparation de l'adsorbant.

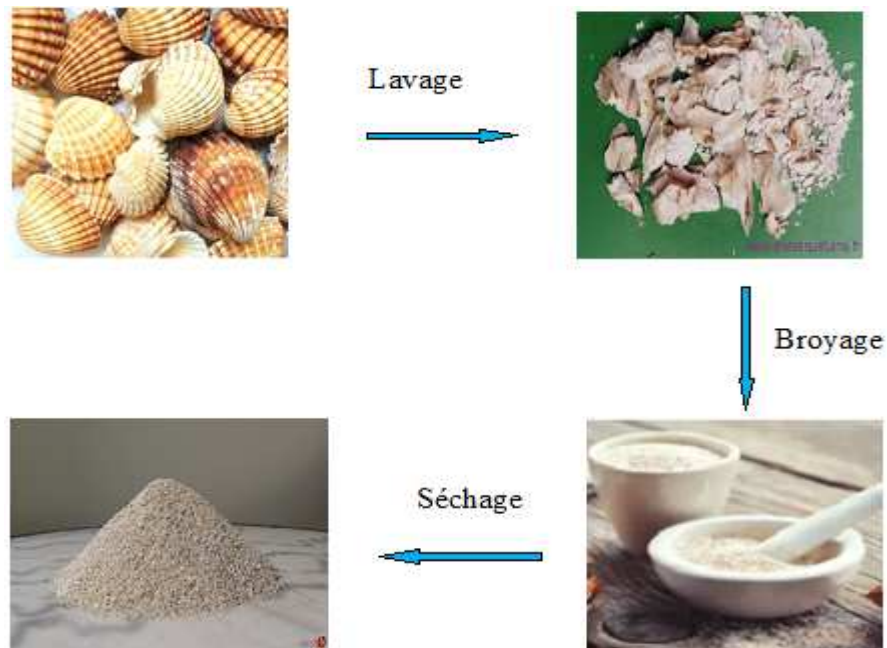


Figure II.5: Protocole de préparation de l'adsorbant

II.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en utilisant l'agitateur va et vient qui est équipé de trois barres horizontales recouvertes de caoutchouc pour maintenir les récipients en verre, elles peuvent accueillir des erlenmeyers de différentes tailles. La vitesse et minuterie sont réglables (figure II.6).

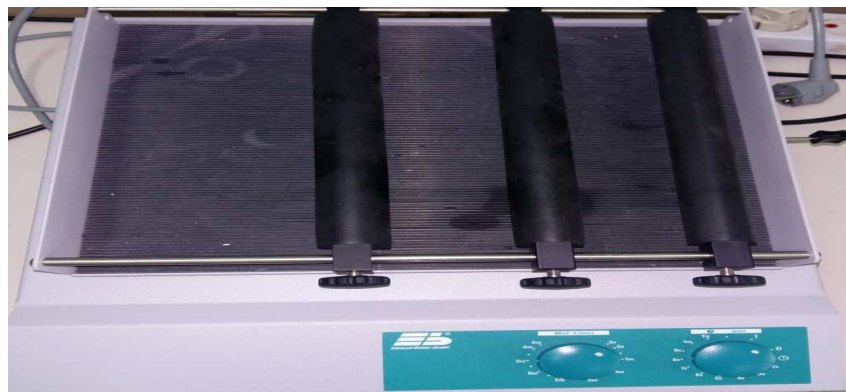


Figure II.6 : Dispositif expérimental du système d'agitation va et vient utilisé pour l'adsorption batch.

II.4. EXPERIENCE D'ADSORPTION :

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

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

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

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

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

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

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

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

m: Masse d'adsorbant (g)

V: volume de la solution (l)

L'effet de différents paramètres tels que la concentration initiale du colorant (10-400 mg l^{-1}) et de la température (293-323 K) ont été étudiés au cours de la présente étude.

II.5. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATION

II.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est une méthode utilisée pour l'étude quantitative des solutions. Son principe repose sur la transition d'un électron d'un état fondamentale vers un état excité après absorption d'un photon dans l'UV-visible. Cette

transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert.

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C \quad \text{II.5}$$

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 : Epaisseur de la cuve.

Les mesures d'absorbance ont été réalisées avec un appareil spectrophotomètre UV-visible de marque **SHIMADZU UV mini- 1240**.

II.5.2. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon dans la zone centrale ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$). Dans cette étude l'échantillon a été analysé à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourier Nexus muni d'un système ATR (Attenuated Total Reflection) de marque **SHIMADZU IRAffinity-1S** sous forme de poudre est déposé à la surface d'un cristal en diamant (figure II.7).



Figure II.7 : Spectrophotomètre Infra-Rouge

- [1] R. Mallampati, X.J. Li, A. Adin, S. Valiyaveetil, Fruit peels as efficient renewable adsorbents for removal of dissolved heavy metals and dyes from water, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 3 (2015) 1117-1124.
- [2] A. Khataee, M. Sheydaei, A. Hassani, M. Taseidifar, S. Karaca, Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO₂/Montmorillonite nanocomposite, *Ultrason. Sonochem.*, 22(2015) 404-411.
- [3] C.X. Li, H. Zhong, S. Wang, J.R. Xue, Z.Y. Zhang, Removal of basic dye (methylene blue) from aqueous solution using zeolite synthesized from electrolytic manganese residue, *J. Ind. Eng. Chem.*, 23 (2015) 344-352.
- [4] K. Dong, F.X. Qiu, X.R. Guo, J.C. Xu, D.Y. Yang, K.C. He, Polyurethane- attapulgite porous material: preparation, characterization, and application for dye adsorption, *J. Apply Poly. Sci.*, 129 (2013) 1697-1706.
- [5] M. Greluk, Z. Hubicki, Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958, *Desalination*, 278 (2011) 219-226.
- [6] S.X. Yang, L.Y. Wang, X.D. Zhang, W.J. Yang, G.L. Song, Enhanced adsorption of Congo red dye by functionalized carbon nanotube/mixed metal oxides nanocomposites derived from layered double hydroxide precursor, *Chem.Eng. J.* 275 (2015) 315-321.
- [7] Y. Lin, Z.K. Zeng, J.R. Zhu, Y. Wei, S. Chen, X. Yuan, L. Liu, Facile synthesis of ZnAl-layered double hydroxide microspheres with core-shell structure and their enhanced adsorption capability, *Mater. Lett.* 156 (2015)169-172.
- [8] M. Ahmad, A.R.A. Usman, S.S. Lee, S.C. Kim, J.H. Joo, J.E. Yang, Y.S. Ok, Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 198–204.
- [9] K. Chojnacka, Biosorption of Cr(III) ions by eggshells, *Journal of Hazardous Materials B*, 121 (2005) 167–173.
- [10] F. Pagnanelli, C. Cruz Viggi, L. Toro, Development of new composite biosorbents from olive pomace wastes, *Applied Surface Science* 256 (2010) 5492–5497.
- [11] M. Allaoui, M. Berradi, H. Taouil, H. Es-sahbany, L. Kadiri, A. Ouass, J. Bensalah and S.I. Ahmed, Adsorption of Heavy Metals (nickel) by the Shell Powder of the Coast of Mehdiya-Kenitra (Morocco), *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 11 (2019)1547-1558.
- [12] Bouguerra M, Ali Azouaou Islem, Etude d'adsorption d'un biosorbant naturel à base de coquillage de moule comme support fixateur du rouge congo, mémoire de master, 2017, Université de blida.

- [13] S. Chowdhury, P. Saha, Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 164(1) (**2010**) 168-177.
- [14] T. M. Nogueira de Paiva, T. J. Marques Fraga, D. Cesar S. Sales, M. Nascimento Carvalho, M. Alves da Motta Sobrinho, shellfish shells as a novel and ecofriendly adsorbent of Nylosan Brilliant Blue acid dye , *Water Sci Technol*, 78(7) (**2018**) 1576–1586.
- [15] D. Suteu , D. Bilba, F. Doroftei , T. Malutan, Sorption of Brilliant Red HE-3B Reactive Dye from Aqueous Solution onto Seashells Waste: Equilibrium and Kinetic Studies, *Separation Science and Technology*, 46(**2011**) 1462-1471.

***CHAPITRE III: RESULTATS ET
DISCUSSIONS***

III.1.Introduction:

Dans ce chapitre, la caractérisation de l'adsorbant, une étude sur l'effet de la concentration, les isothermes d'adsorption ainsi qu'une étude thermodynamique a été effectuée afin de déterminer la capacité d'adsorption de notre adsorbant poudre de coquillages. Les conditions expérimentales telles que l'effet de la masse, pH et la cinétique ont été fixés par une étude qui a été déjà faite [1]. Ils constaté que le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre est environ 90 minutes avec un rendement d'élimination de 80% à pH 1,6 avec une concentration initiale du colorant de 25mg/g et une masse d'adsorbant égale à 0,3 g.

III.2. Caractérisation de l'adsorbant

III.2.1. Détermination du pH point zéro charge

Le point de charge nulle (**pH_{pzc}**) qui définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle caractérise l'acidité ou l'alcalinité de la surface de l'adsorbant. Il a été déterminé par la méthode citée par S.Altenor et al. [2]. Pour cela, on a placé 50 ml de solution de NaCl 0.01M dans des béchers fermés et on a ajusté le pH_i de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl 0.1M (Les mesures de pH initial 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.1, la valeur de pH_{PZC} est égale à **8,4**.

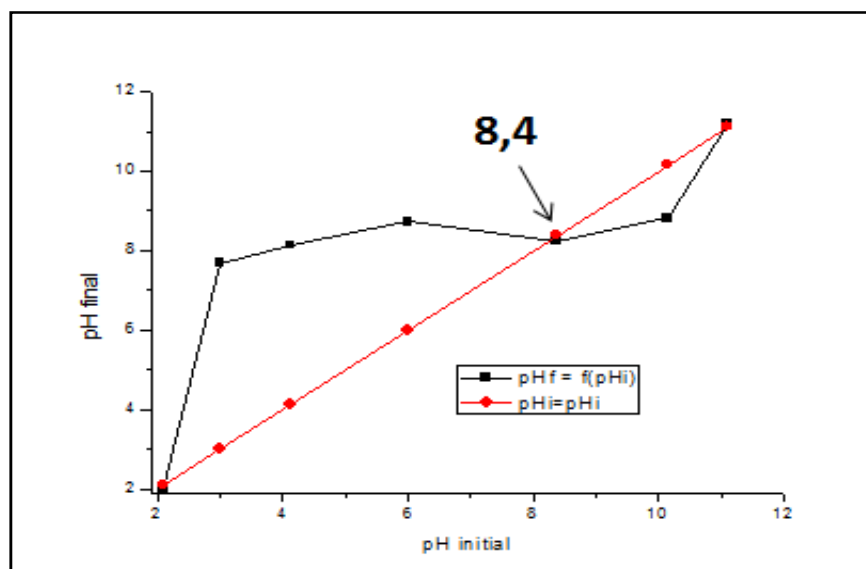


Figure III.1: Détermination du point de charge nulle de la poudre de coquillages.

III.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La figure III.2 représente le spectre IR de la poudre de coquillage. Le composé principal de ce matériau est le carbonate de calcium. Le spectre comporte trois bandes caractéristiques de groupement CO_3 aux alentours de 1450 cm^{-1} , 866 cm^{-1} et 700 cm^{-1} . On observe un pic à 2350 cm^{-1} qui correspond au groupement CH_2 .

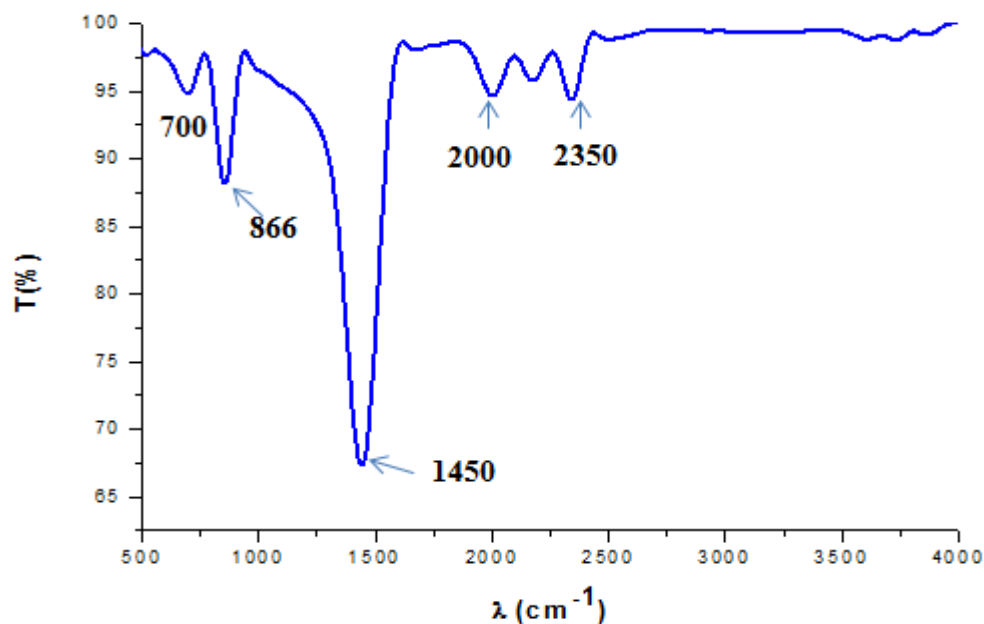


Figure III.2: Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de la poudre de coquillages

III.3. Effet de la concentration initiale et étude des isothermes

III.3.1. Effet de la concentration initial :

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du bleu turquoise par la poudre de coquillages, des solutions en colorant avec des concentrations variant de 5 à 400 mg l^{-1} à $\text{pH}=1,6$ ont été mélangées avec 0,3 g de l'adsorbant sous une agitation magnétique à 250 rpm pendant 120 minutes et à température ambiante ($T=22^\circ\text{C}$).

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.3. On remarque que le rendement d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, ceci peut être attribuée à la saturation des sites de sorption de l'adsorbant, car la surface n'est pas assez grande pour adsorber une quantité beaucoup plus importante du BT disponible dans la solution. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'adsorption du colorant rouge réactif sur le composite de coquille d'œuf [3].

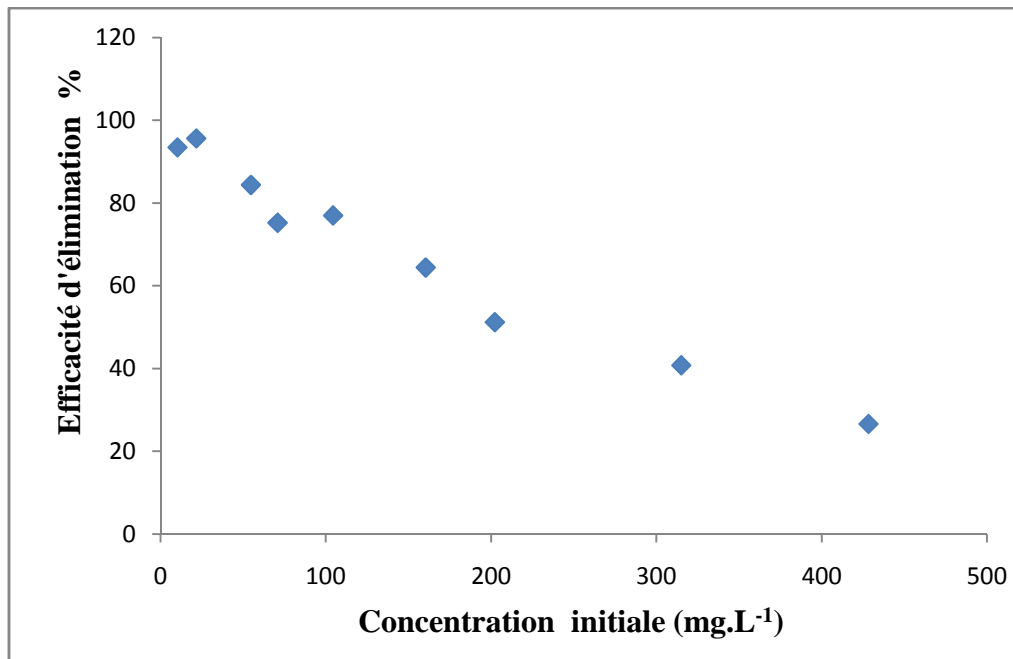


Figure III.3 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du BT

($m_{\text{adsorbant}} = 0,3\text{g}$, $\text{pH}=1,6$, $T=22^{\circ}\text{C}$, $t=120\text{mn}$, vitesse d'agitation= 250 tr/mn, granulométrie= 0,09 mm)

III.3.2. Type d'isotherme d'adsorption du BT

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé et elle joue un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Le résultat de l'étude de l'adsorption du BT à l'équilibre sur la poudre de coquillages est représenté sur la figure III.4.

D'après la classification de Giles, l'isotherme est de type L, cette forme d'isotherme indique une affinité relativement élevée entre l'adsorbé et l'adsorbant à faible concentration. Le taux maximal d'adsorption à l'équilibre est de l'ordre de 10,28 mg/g (voir figure III.4). Nous remarquons aussi que l'isotherme d'adsorption obtenue montre que lorsque la concentration résiduelle à l'équilibre du colorant augmente, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface des adsorbants.

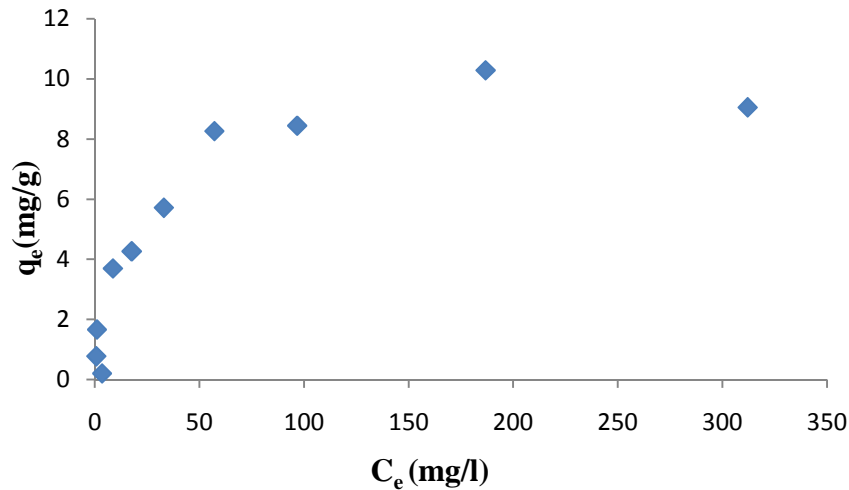


Figure III.4 : Isotherme d'adsorption du colorant BT sur la poudre de coquillages

$m_{\text{adsorbant}}=0,3$ g, $\text{pH}=1,6$, $T=22^\circ\text{C}$, $t=120$ mn, vitesse d'agitation= 250 tr/mn, granulométrie= 0,09 mm)

III.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Afin de déterminer le modèle théorique que suit l'adsorption du colorant BT par la poudre de coquillages, trois modèles mathématiques sont utilisés (le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et Temkin) et dont les équations ainsi que leurs transformées linéaires sont représentés précédemment dans le chapitre I. Les paramètres d'adsorption, les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et de Temkin calculées par régression linéaire ainsi que la capacité maximale sont récapitulés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Paramètres d'équilibre d'adsorption calculés selon le modèle de Langmuir, Freundlich et celui de Timkin

Isothermes	Paramètres	Valeurs
Modèle de Langmuir	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	9,73 (calculée)
	K_L ($\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0,08
	R^2	0,99
	R_L	0,33
Modèle de Freundlich	K_f ($\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$)	3,52
	$1/n$	0,1027
	R^2	0,93
Modèle de Timkin	B_T	1,63
	K_T ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	1,15
	b_T ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1503,95
	R^2	0,89

III.3.3.1. Modèle de Langmuir :

La figure III.5 montre l'évolution de C_e/q_e en fonction de C_e selon le modèle de Langmuir. Vu le coefficient de corrélation qui est de l'ordre de 0,99 selon les résultats présentés dans le tableau III.1, on conclut que l'adsorption du colorant BT par la poudre de coquillage obéit au modèle de Langmuir, ceci suggère que les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergétiquement équivalents, chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ce qui implique une adsorption en monocouche.

On constate que la valeur de la capacité d'adsorption maximale calculée $q_e=9,73 \text{ mg/g}$ est proche de la valeur déterminée expérimentalement ($10,28\text{mg/g}$).

On remarque aussi que la valeur de la constante adimensionnelle ($R_L =0,33$) est comprise entre 0 et 1 ce qui signifie que l'adsorption est favorable.

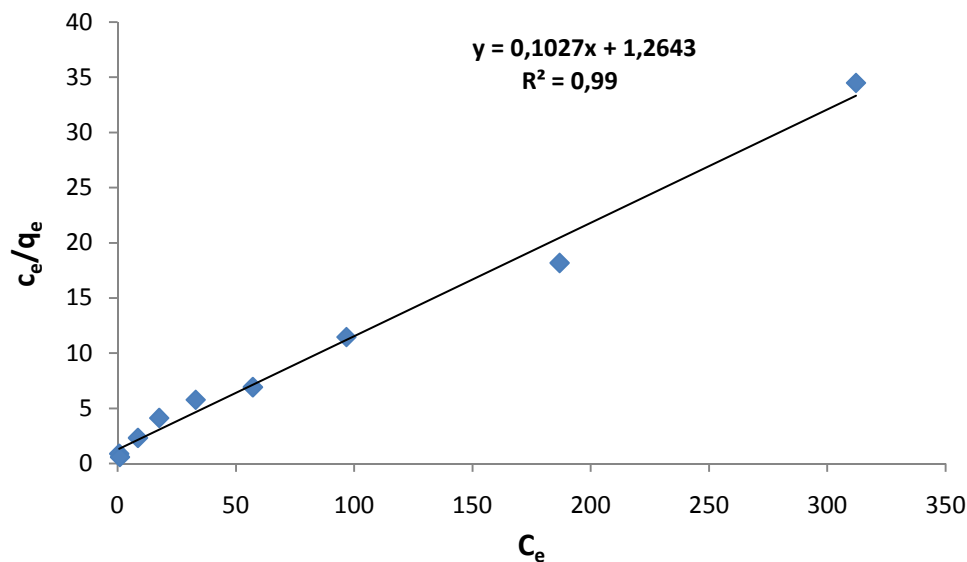


Figure III.5 : Modèle linéaire de Langmuir pour l'élimination du colorant BT par la poudre de coquillages.

III.3.3.2. Modèle de Freundlich :

Nous avons suivi l'évolution de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ selon le modèle de Freundlich. D'après les coefficients de corrélations R^2 présentés dans le tableau III.1, nous déduisons que le modèle de Freundlich n'est pas adéquat pour la description des isothermes d'adsorption du colorant BT sur la poudre de coquillage.

La valeur de $1/n$ obtenue était comprise entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption du BT sur la poudre de coquillage est favorable.

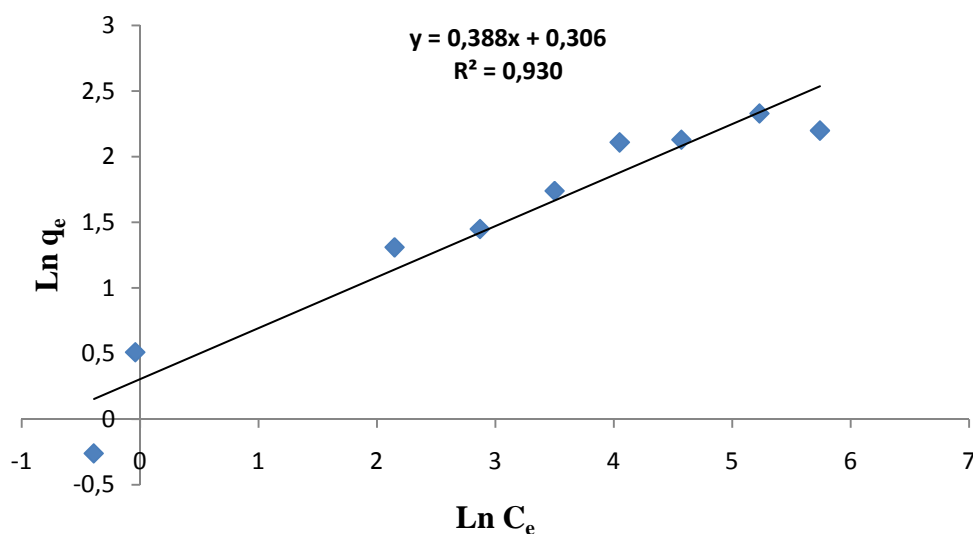


Figure III.6 : Modèle linéaire de Freundlich pour l'élimination du BT par la poudre de coquillages.

III.3.3.3. Modèle de Timkin :

Les résultats de l'isotherme d'adsorption de Timkin sont représentés sur la figure III.7 et les paramètres de Timkin ainsi que le coefficient de corrélation sont consignés dans le tableau III.1. On remarque que la valeur de R^2 dans le modèle de Timkin est inférieure à celles des isothermes de Langmuir et de Freundlich, ce qui suggère que cette isotherme n'est pas appropriée pour être utilisé comme modèle pour prédire les isothermes d'adsorption étudiées du bleu turquoise sur la poudre de coquillages.

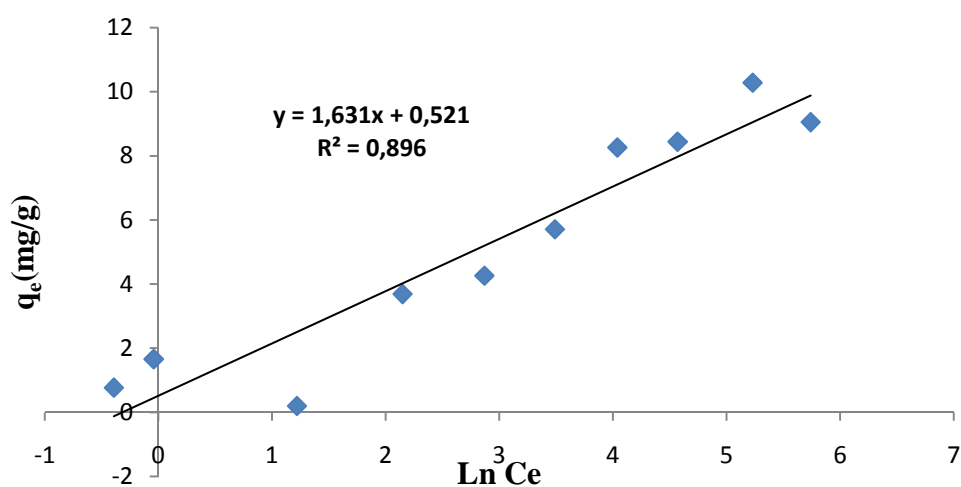


Figure III.7: Modèle linéaire de Timkin pour l'élimination du BT par la poudre de coquillages.

L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est le modèle le plus favorable pour décrire l'isotherme d'adsorption du colorant BT sur la poudre de coquillages.

III.4. Effet de la température et étude thermodynamique

III.4.1. Influence de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption du colorant BT par la poudre de coquillages, nous avons effectué des expériences en variant la température des solutions colorées de 22 à 50 °C. Les essais ont été réalisés sur des solutions de concentration 25mg/L, avec une masse de 0,3 g d'adsorbant et à pH acide. Ces mélanges sont maintenus sous agitation constante de 250 tr/min pendant une durée de 120 min. La figure III.8 présente l'effet de la température sur le pourcentage d'élimination du bleu turquoise. D'après le graphe on peut constater que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la température. Ce dernier augmente de 82% à 99,5% dans la gamme de température allant de 22-50 °C. Cette augmentation serait due à la vitesse de diffusion intra particulaire des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules.

On peut conclure que la mobilité des molécules du colorant bleu turquoise est favorisée par les hautes températures, ce qui implique que le processus d'adsorption est endothermique.

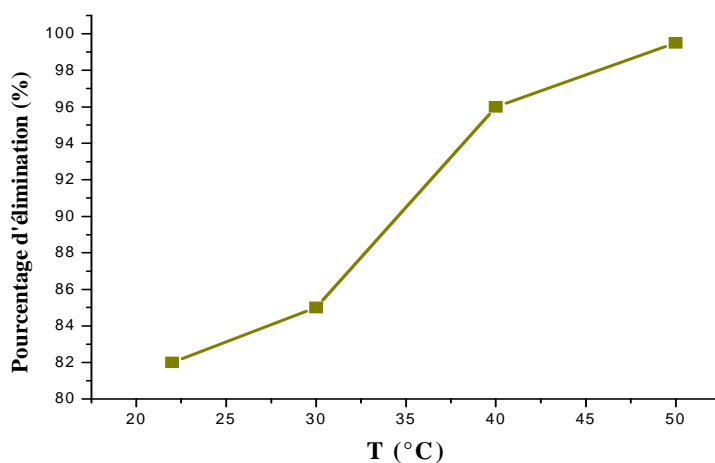


Figure III.8: Influence de la température sur l'élimination du colorant BT sur la poudre de coquillage ($C_0 = 25 \text{ mg.l}^{-1}$; $m = 0.3$; $\text{pH} = 1.6$; $t = 120 \text{ mn}$; granulométrie = 0.09 mm).

III.4.2. Estimations des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard ΔH° (J mole⁻¹) la variation de l'entropie standard ΔS° (J K⁻¹mole⁻¹) et la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG° (J mole⁻¹) sont calculés afin de déterminer la nature d'adsorption du BT sur la poudre de coquillages en utilisant les équations citées précédemment dans le chapitre I (Eq(5)-Eq(7)).

En traçant le logarithme du coefficient de distribution K_d en fonction de l'inverse de la température (1/T), nous obtenons une droite (Figure. III.9) qui nous permet de déterminer les différents paramètres thermodynamiques. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Détermination des paramètres thermodynamiques

ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (KJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)			
		298 K	303K	313K	323K
85,67	0,287	-0,44	-1,51	-4,36	-7,65

La figure III.9 illustre l'évolution de $\ln(k_d)$ en fonction de 1/T

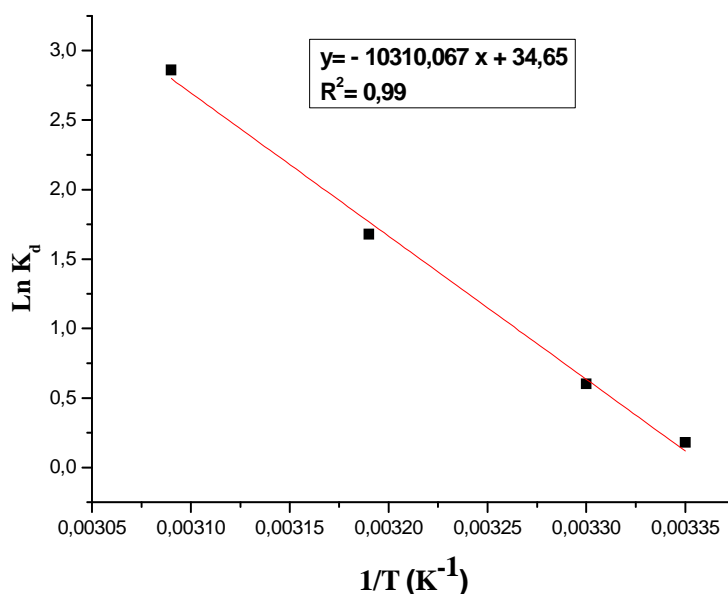


Figure III.9: Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (K⁻¹)

D'après les résultats de la figure III.9 et du tableau III.2, on observe que l'énergie libre est négative dans tous les cas ($\Delta G^\circ < 0$). Ceci indique que l'adsorption du colorant BT sur la poudre de coquillages est spontanée.

La valeur positive de ΔH° confirme que la réaction d'élimination du colorant BT est endothermique et de nature chimique vu la valeur élevée de cette chaleur [4].

ΔS° est positive, cela veut dire que les molécules du bleu turquoise restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution au cours du processus d'adsorption.

III.5. Etude de la désorption du bleu turquoise (BT) :

Afin d'étudier la possibilité de désorption du bleu turquoise et la régénération de la poudre de coquillage, une expérience a été effectuée en testant trois éluants: l'eau distillée (H_2O), l'acide chlorhydrique HCl (1M) et l'hydroxyde de sodium NaOH (1M).

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

$$\% \text{ Désorption} = \frac{\text{---}}{\text{---}} \cdot 100 \quad \text{III.1}$$

La base NaOH de concentration 0,5 M s'est avérée la plus efficace en désorbant 70 % de ce colorant, comme le montre la figure III.10.

Le pourcentage élevé de désorption du colorant BT avec la base NaOH a été attribué à l'interaction électrostatique plus répulsive entre la surface de notre matériau qui est chargée négativement en présence de NaOH et notre colorant anionique ce qui implique la désorption du colorant avec régénération de l'adsorbant [5].

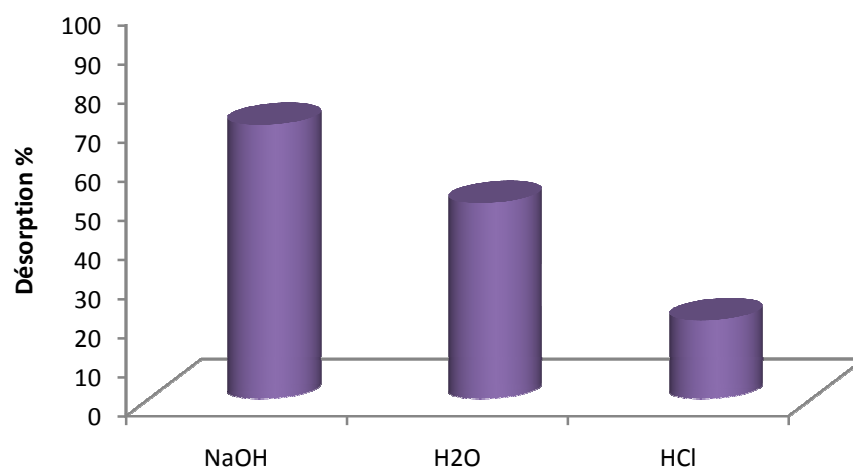


Figure III.10: Variation du pourcentage de récupération en fonction des différents éluant (NaOH (1M), HCl (1 M) et H_2O)

- [1] D .Baghbagha, Élimination d'un colorant textile par le procédé d'adsorption : Etude cinétique. Mémoire de master, UMMTO, Tizi-ouzou, (2020).
- [2] 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.
- [3] M.F. Elkady, A. Ibrahim,. M.M. Abd El-Latif, Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads, Desalination, 278 (2011) 412–423.
- [4] S.Sawasdee, H.Jankerd, P.Watcharabundit, Adsorption of dyestuff in household-scale dyeing onto rice husk, Energy Procedia, 138 (2017)1159–1164.
- [5] 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.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous avons testé un matériau adsorbant issu de la biomasse animale très disponible, peu coûteux et qui peut être une alternative au charbon actif. L'adsorbant ainsi utilisé est une poudre de coquillages qui consiste à éliminer le colorant anionique (BT) en solutions aqueuses par adsorption.

Les résultats obtenus par analyse IRTF confirment l'existence des groupements caractéristiques de carbonate de calcium (CaCO_3)

Le pH_{PZC} est égale à 8,4 ce qui signifie que la surface des coquillages est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à 8,4, et elle est chargée négativement lorsque le pH de la solution est supérieur à 8,4.

Nous avons étudié l'effet de la concentration initiale du colorant ainsi que l'effet de la température et nous avons constaté que : Le rendement d'élimination de 80% est obtenu pour une concentration initiale en colorant égale à 25mg/g à une température égale à 25°C.

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour représenter les données expérimentales. Les résultats suggèrent que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption que les autres modèles avec un coefficient de corrélation ($R^2=0,99$) et une capacité d'adsorption maximale de 9,73 mg g^{-1} , ce qui affirme une adsorption en monocouche homogène.

L'étude thermodynamique montre que l'enthalpie libre (énergie de Gibbs) étant négative ce qui affirme la spontanéité du processus d'adsorption.

Le processus d'adsorption est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et de nature chimique, selon la valeur de l'enthalpie calculée (ΔH°), cette valeur a été trouvée supérieure à 80 kJ/mol.

La valeur positive de ΔS° suggère une augmentation du désordre à l'interface solide/solution.

L'étude de désorption du colorant BT de la poudre de coquillages avec l'hydroxyde de sodium (NaOH 1 M) a montré la possibilité de régénération de l'adsorbant et la récupération du colorant adsorbé.

Cette étude a révélé que la poudre de coquillages à faible coût était un adsorbant efficace pour éliminer le bleu turquoise des solutions aqueuses par la technique d'adsorption qui est une méthode peu coûteuse qui nécessite des adsorbants pour la plupart du temps disponibles gratuitement.

En perspectives, une étude d'activation du matériau adsorbant sera initiée afin d'améliorer la capacité d'adsorption.

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1: Schématisation des deux types d'adsorption (physique et chimique).....	12
Figure I.2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....	13
Figure I.3: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbant au sein d'un adsorbant.....	16

CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

Figure II.1: Structure moléculaire du colorant B.T	22
Figure II.2: Spectre visible du colorant B.T ($\lambda = f(\text{abs})$).....	23
Figure II.3: Courbe d'étalonnage du colorant B.T.....	23
Figure II.4: Photo des coquillages.....	24
Figure II.5: Protocole de préparation de l'adsorbant.....	25
Figure II.6: Dispositif expérimental du système d'agitation va et vient utilisé pour l'adsorption batch.....	26
Figure II.7: Spectrophotomètre infra-rouge.....	27

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III.1: Détermination du point de charge nulle de la poudre de coquillages	31
Figure III.2: Analyse par spectroscopie infrarouge de la poudre de coquillages.....	32
Figure III.3: Effet de concentration initiale sur l'adsorption du BT.....	33
Figure III.4: Isotherme d'adsorption du colorant BT sur la poudre de coquillages.....	34
Figure III.5 : Modèle linéaire de Langmuir pour l'élimination du BT par la poudre de coquillages.....	35
Figure III.6: Modèle linéaire de Freundlich pour l'élimination du BT par la poudre de coquillage.....	36

Figure III.7: Modèle linéaire de Timkin pour l'élimination du BT par la poudre de coquillages.....	36
Figure III.8: Influence de la température sur l'élimination du colorant BT sur la poudre de coquillages.....	37
Figure III.9 : Variation de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ (k^{-1}).....	38
Figure III.10: Variation du pourcentage de récupération en fonction des différents éluant (NaOH (1M), HCl (1M)), (H_2O).....	39

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.....6

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

Tableau III.1 : Paramètres d'équilibre d'adsorption calculés selon le modèle de Langmuir, Freundlich et celui de Timkin.....34

Tableau III.2: Détermination des paramètres thermodynamiques.....38

Utilisation d'un adsorbant naturel à faible coût pour l'élimination d'un colorant textile

Résumé

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

Les isothermes d'adsorption étudiées sont décrites par le modèle mathématique de Langmuir avec un coefficient de corrélation ($R^2=0,99$) et une capacité d'adsorption maximale de 9,73 mg g⁻¹. L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée, endothermique et de nature chimique. L'étude de désorption du colorant BT de la poudre de coquillages avec l'hydroxyde de sodium (NaOH 1 M) a montré la possibilité de régénération de l'adsorbant et la récupération du colorant adsorbé.

Mots clés: Poudre de coquillages, bleu turquoise, isothermes d'adsorption, étude thermodynamique.

Use of a low-cost natural adsorbent for the removal of a textile dyes

Abstract

The objective of this work concerns the study of the adsorption of the dye turquoise blue (BT) by shellfish powder considered as an adsorbent material from animal biomass, which is very available, abundant and very promising for the treatment of textile waste at a lower cost. The various parameters that affect the adsorption process such as the initial concentration of the dye and the temperature were determined in this work.

The adsorption isotherms studied are described by Langmuir's mathematical model with a correlation coefficient ($R^2=0.99$) and a maximum adsorption capacity of 9.73 mg g⁻¹. The thermodynamic study revealed that adsorption is spontaneous, endothermic and chemical in nature. The study of desorption of the dye BT from shellfish powder with sodium hydroxide (NaOH 1M) showed the possibility of regeneration of the adsorbent and recovery of the adsorbed dye.

Key words: Shellfish powder, turquoise blue, adsorption isotherms, thermodynamic study.