



Mémoire de Master chimie des matériaux

Présenté par :

-M^r Gherbi Nadjim

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

***Étude expérimentale du procédé d'adsorption
du rouge azucryl sur la poudre de coquilles de
graines de tournesol***

Soutenu le : 07/07/2019

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^r Zidane Youcef	Chimie	Président
M ^{me} Ait Braham Leila	Chimie	Examineur
M ^r Bourouina mustapha	Chimie	Encadreur
M ^{elle} Hayoun Bahdja	Chimie	Co-Encadreur

2018-2019

Remercîments

*Je remercie Dieu Tout Puissant de m'avois accordée santé,
courage et la volonté d'accomplir ce travail.*

Je tiens également à remercier mes Encadreurs :

*M^r Bourouina Mustapha, et M^{elle} Hayoun Bahdja pour
l'aide et l'assistance qu'ils mon fournit afin de mener à bien
et à terme ce mémoire de fin de d'études, et qu'il me soit
permis de leurs exprimer ma profonde gratitude.*

*J'exprime mon grand respect aux jurys qui ont accepté
d'évaluer ce travail.*

*Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à tous ceux
qui mon soutenus de prés ou de loin durant mon cursus.*

DÉDICACES

*Je dédie ce travail de fin de cycle (master) a dieu qui ma
toujours illuminé et ma mis sur la bonne voie.*

*A mon cher père si-Moussa et ma très chère mère pour
leurs amours et*

*Leurs support continu et ils m'ont toujours servi
d'inspiration*

A mes chères sœurs, a mes chers frères et leurs femmes

Qui mon toujours encouragés

A tous mes neveux et nièces.

A toute la famille et ceux qui me sont c'est chères

A tous mes amis qui mon toujours porté leurs soutiens.

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....1

CHAPITRE I : LES COLORANTS

I.1- Introduction 3

I.2-Définition d'un colorant 3

I.3-Classification des colorants 3

I.3.1-Classification chimique 4

I.3.1.1. Colorants azoïques 4

I.3.1.2-Colorants anthraquinoniques 4

I.3.1.3-Colorants triphénylméthanes 5

I.3.1.4-Les colorants indigoïdes 6

I.3.1.5-Les colorants xanthènes 6

I.3.2-Classification selon la méthode d'application 6

I.3.2.1-Colorants acides ou anioniques 7

I.3.2.2-Les colorants basiques ou cationiques 7

I.3.2.3-Colorant de cuve 7

I.3.2.4-Colorants directs ou substantifs 8

I.3.2.5-Les colorants réactifs 8

I.3.2.6-Les colorants à mordants 8

I.4-Utilisation des colorants	8
I.5- la toxicite des colorants	9
I.6.Traitements des effluents colorés.....	9
I.6.1-Traitements biologiques	9
I.6.2.Traitement chimique	10
I.6.2.1-Réaction de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})	10
I.6.2.2. L'ozonation (O_3)	11
I.6.3.Méthode physico-chimique de coagulation - floculation.....	11
I.6.4.Traitement physiques	11
I.6.4.1.Filtration sur membrane	11
I.6.4.2.Adsorption.....	12

CHAPITRE II : L'ADSORPTION

II.1.Définition de l'adsorption.....	13
II.2. types d'adsorption.....	13
II.2.1. adsorption physique (physisorption)	13
II.2.2. adsorption chimique (chimisorption).....	14
II.3. description du mécanisme d'adsorption	15
II.4. facteurs influençant l'adsorption	16
II.4.1.Température (T).....	16
II.4.2. Le pH	16
II.4.3. La surface spécifique de l'adsorbant	16
II.4.4. Masse de l'adsorbant	16
II.4.5. Polarité.....	16

II.4.6. Solubilité de l'adsorbat	16
II.5. Isothermes d'adsorption.	16
II.6. Classification des isothermes d'adsorption	17
II.6.1. Classe L (LANGMUIR)	17
II.6.2. Classe S (Sigmoide).....	17
II.6.3. Classe H (haute affinité)	17
II.6.4. Classe C (partition constante).....	17
II.7. Modèles d'isothermes.....	18
II.7.1. Isotherme de Langmuir.....	18
II.7.2. Isotherme de Freundlich	19
II.7.3. Isotherme de Temkin	19
II.7.4. Isotherme BET (Brunauer-Emmett-Teller)	20
II.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption	21
II.8.1. Cinétique du pseudo-premier ordre	21
II.8.2. Modèle du pseudo-second ordre.....	22
II.8.3. Diffusion intra-granulaire (intra-particulaire).....	22
II.9. La thermodynamique d'adsorption.....	23

CHAPITRE III : LES ADSORBANTS

III.1. Définition	25
III.2. Structure et Caractéristique des adsorbants.....	25
III.3. Types d'adsorbants.....	26
III.3.1. Charbon actif	26
III.3.2. Adsorbants alternatifs.....	26

III.3.2.1. Matériaux naturels.....	26
III.3.2.1.1 Biologiques.....	26
III.3.2.1.1.1. La tourbe.....	26
III.3.2.1.1.2. La chitine et le chitosane.....	27
III.3.2.1.2. Minéraux.....	27
III.3.2.1.2.1. Alumine et Bauxite.....	27
III.3.2.1.2.2. Gel de silice.....	27
III.3.2.1.2.3. Zéolithes.....	27
III.3.2.1.2.4. les Argiles.....	28
III.3.3. Les Adsorbants Alternatifs bon marché	28
III.3.3.1. Déchets ou sous-produits industriels.....	28
III.3.3.2. Déchets agricoles solides	29

CHAPITRE IV : MATRIELS ET METHODES

IV.1. Matériels.....	30
IV.2. Produits chimiques.....	30
IV.3. méthodes	31
IV.3.1. Spectrophotométrie UV-VIS.....	31
IV.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	31
IV.3.3. Le point de charge nulle (PZC).....	32
IV.4. Protocole expérimental.	32
IV.5. Courbes d'étalonnage.....	32
IV.6. Le dispositif expérimental est représenté dans la figure	33
IV.7. Calcul de la quantité de colorant adsorbée (q_t).....	33

IV.8. Détermination du taux d'élimination du colorant.....	34
--	----

CHAPITRE V : DISCUSSION DES RESULTATS

V.1. Caractérisation de l'adsorbant	35
V.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR).....	35
V.1.2. Le pH du point de charge zéro de l'adsorbant (pH _{pzc}).....	36
V.2. Détermination des conditions optimales de l'adsorption du RA par l'adsorbant.....	36
V.2.1. L'influence du temps de contact et de la concentration initiale du RA.....	37
V.2.2. L'influence de la masse d'adsorbant	38
V.2.3. L'influence du pH	39
V.2.4. L'influence de la température.....	40
V.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption	40
V.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	42
V.5. Etude thermodynamique.....	44
Conclusion.....	46

LISTE DES ABREVIATIONS

ΔG° : La variation de l'enthalpie libre (j/mol);

ΔH° : Variation de l'enthalpie (J/mol);

ΔS° : Variation de l'entropie (J/mol.k);

λ_{\max} : longueur d'onde maximum (nm);

w : vitesse d'agitation (tr/min);

A : absorbance ou densité optique;

C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg.g^{-1});

C_0 : La concentration initiale (g/L);

C_t : La concentration au temps t (g/L);

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l);

q_{\max} : représente la capacité maximale d'adsorption théorique(mg/g);

q_t : Quantité de soluté adsorbé à l' instant t (mg/g);

$q_{e_{théo}}$: Quantité adsorbée à l'équilibre théorique (mg/g);

$q_{e_{exp}}$: Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale (mg/g);

K_1 : constante de vitesse du modèle pseudo première ordre(min);

k_2 : constante de vitesse du modèle pseudo-second ordre (mg/g.min) ;

K_D : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ;

K_L : Constante Langmuir caractéristique (L/g);

K_F : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption ;

K_T : la constante de **Temkin** (en L.mg^{-1}) ;

K_d :coefficient de distribution ;

I_0 : intensité du faisceau incident ;

I : intensité du faisceau transmis ;

LISTE DES ABREVIATIONS

I/I_0 : transmittance de la solution ;

ϵ : coefficient d'absorption molaire ;

l : Épaisseur de la cuve ;

R^2 : Coefficients de corrélations

$R\%$: Rendement

pH_i : pH initial ;

T : Température absolue (K) ;

m : masse de l'adsorbant en(g) ;

V : Volume de la solution (L) ;

n : paramètre énergétique de Freundlich (affinité soluté /adsorbant) ;

R : constante des gaz parfait (8.32 j/mol.k) ;

UV-Vis : ultraviolet-visible ;

pH_{pzc} : pH PONIT de charge nulle ;

IRTF : infrarouge a transformée de Fourier :

ARE : Average Relative Error ;

GT : graines de tournesol ;

RA : rouge azucryl .

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I :

Tableau I.01 : Principaux chromophores et auxochromes.....4

CHAPITRE II :

Tableau .01 : les différences entre l'adsorption chimique et physique.....14

CHAPITRE IV :

Tableau IV.01 : équations des courbes d'étalonnage à différents pH.....32

CHAPITRE V :

Tableau V.01 : l'analyse des différentes bandes observées dans le spectre IR.....35

Tableau V.02 : les valeurs des paramètres des modèles différents modèles cinétiques.....41

Tableau V.03 : Valeurs des constantes des modèles des isothermes.....42

Tableau V.04 : les paramètres thermodynamiques.....44

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : LES COLORANTS

Figure I.01: Structure de la molécule azoïque.....	4
Figure I.02: Structure de noyau anthraquinone.....	5
Figure I.03: Structure de triphénylméthanes.....	5
Figure I.04: structure de l'indigo.....	6
Figure I.05: structure de xanthène.....	6
Figure I.06 : exemple de transformation d'un colorant de cuve (Indigo).....	7

CHAPITRE II: L'ADSORPTION

Figure II.01 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	15
Figure II.02: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et <i>col.</i>	18

CHAPITRE III: LES ADSORBANTS

Figure III.01 : la structure poreuse de l'adsorbant.....	25
Figure III.02: les coquilles des graines de tournesol.....	29

CHAPITRE IV: MATERIELS ET METHODES

Figure IV.01: Structure chimique du Rouge Azucryl GRL.....	31
Figure IV.02 : le dispositif expérimental.....	33

CHAPITRE V : DISCUSSION DES RESULTATS

Figure V.01 : Le spectre Infra Rouge de l'adsorbant.....	34
Figure V.02: l'évolution de la quantité de rouge azucryl adsorbé par l'adsorbant en fonction du temps de contact (m=0,75g, pH=8, T=25°C, W=300 tr/min).....	36
Figure V.03 : évolution du taux d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant à l'équilibre (C=50 mg/L; pH=8 ; T=25 °C et W= 300tr/min).....	37
Figure V.04 : évolution du taux d'adsorption en fonction du pH.....	38

LISTE DES FIGURES

Figure V.05: évolution du taux d'adsorption en fonction de température à l'équilibre.....39

Figure V.06 : comparaison des trois modèles d'isotherme d'adsorption du rouge azucryl sur l'adsorbant avec celui obtenue expérimentalement.....43

INTRODUCTION GENERALE

Le traitement de la pollution de l'environnement est l'une des préoccupations du 21^{ème} siècle, en particulier, la pollution de l'eau qui a été d'une grande importance au cours des 4 dernières décennies. Ainsi, L'utilisation de colorants dans plusieurs secteurs industriels, tels que le textile en première classe, le papier, l'alimentation et l'industrie pharmaceutique...etc, entraîne la production de grands volumes d' eaux usées nécessitant des traitements appropriés pour éviter les effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine.

A cet effet, plusieurs types de traitements chimiques, physiques, physico-chimiques, biologiques et de méthodes couplés ont été utilisés pour l'assainissement des eaux usées contenant des colorants. Parmi ceux-ci, les traitements utilisant le processus d'adsorption. C'est l'une des méthodes les plus employées, vu son coût relativement faible, sa facilité d'utilisation, et la réutilisabilité de l'adsorbant.

Cependant, il existe différents types d'adsorbants minéraux (les zéolithes et les argiles) et organiques (la tourbe, la chitine et le chitosane) mais, le charbon actif reste le plus utilisé industriellement et le plus efficace. C'est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée de macropores, de mésopores et de micropores. Mais, il est extrêmement coûteux. Pour cela, plusieurs recherches scientifiques ont été orientées vers l'utilisation d'autres adsorbants alternatifs extraits de déchets et de sous-produits agricoles abondants tels que les noyaux d'olives, les noyaux de dattes, la peau d'orange, ...etc.

Dans notre travail, nous avons choisi les coquilles de graines de tournesol comme adsorbant. Le tournesol appartient à la famille des astéracées, il existe une cinquantaine d'espèces, toutes originaire d'Amérique du nord. Il est cultivé pour ses graines riches en huile alimentaire. Il est l'une des principales sources d'huile alimentaire au monde, les coquilles sont rejetées dans la nature. Du coup, elles peuvent être utilisées comme adsorbant dans le traitement des eaux usées du fait que leur coût est pratiquement nul.

L'objectif principal de ce travail, est d'étudier l'adsorption d'un colorant textile, par un adsorbant naturel, en l'occurrence, la poudre de coquilles de graines de tournesol qui contribuera certainement à réduire l'impact environnemental causé par les quantités importantes d'eaux usées industrielles.

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de cette étude, nous avons adopté le plan de travail suivant :

Une première partie théorique consacrée à une recherche bibliographique sur les colorants, l'adsorption et les adsorbants conventionnels et alternatifs.

Dans la seconde partie, nous avons rassemblé l'ensemble des résultats obtenus à savoir ; la caractérisation de l'adsorbant étudié, l'étude des équilibres d'adsorption, la modélisation des isothermes d'adsorption, la cinétique et la thermodynamique du procédé d'adsorption du rouge azucryl sur la poudre de graines de tournesol.

Enfin, on termine avec une conclusion.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1- Introduction

Les colorants étaient connus et utilisés il ya plus de 4.000 ans. Les Sumériens, Grecs, Romains, Egyptiens, Mayas, etc., les utilisaient abondamment, notamment comme teintures et produits cosmétiques [1].

En 1856 William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline ; un colorant basique [2].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [3].

I.2-Définition d'un colorant

Un colorant est défini comme étant une matière naturelle ou synthétique capable de teindre une substance d'une manière durable. Les matériaux colorants se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission diffusion, résulte de l'adsorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores [4].

L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule [5]. La molécule qui les contient devient chromogène [6]. La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés «auxochrome» [6]. Ces groupes auxochrome permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant.

I.3-Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leurs structures chimiques et/ou selon la méthode d'application (tinctoriale).

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.3.1-Classification chimique

Elle repose sur la nature du groupement chromophore et la structure chimique. Le tableau ci-dessous représente les principaux groupes chromophores et auxochromes [7].

Tableau I.01 :Principaux chromophores et auxochromes [7].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.3.1.1. Colorants azoïques

C'est en 1863 que **Mitscherlich** découvre l'azobenzène C₆H₅-N=N-C₆H₅, mais c'est **Peter Griess** qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits [8]. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante, tant sur le plan de l'application puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes, que sur celui de la multiplicité des structures étudiées[9]. On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) [10].

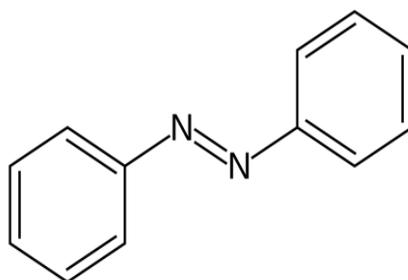
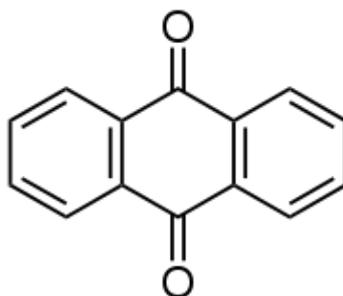


Figure I.01 : Structure de la molécule azoïque

I .3.1.2-Colorants anthraquinoniques

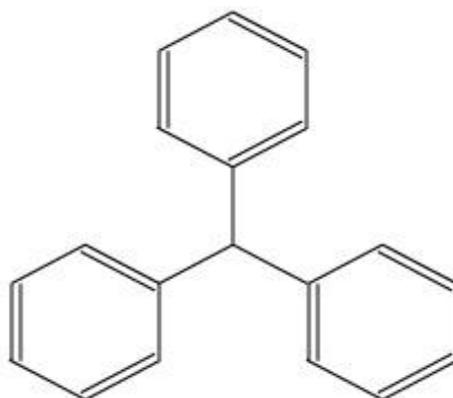
Ils constituent la classe de colorants présentant la plupart du temps la meilleure stabilité à la lumière et aux agents chimiques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amine [10]. Les colorants anthraquinoniques sont synthétisés par substitution d'atomes d'hydrogènes par des groupements hydroxyles (-OH) et amine (-NH₂) [11].



FigureI.02: Structure de noyau anthraquinone

I .3.1.3-Colorants triphénylméthanes :

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques [12-13].

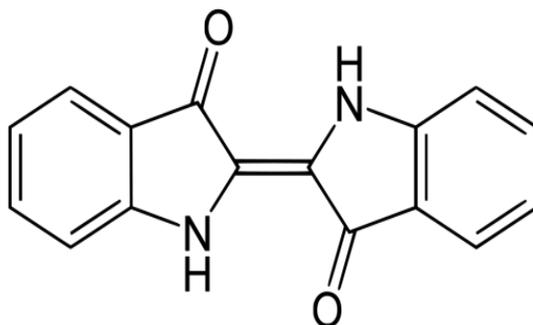


FigureI.03: Structure de triphénylméthanes

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.3.1.4-Les colorants indigoïdes

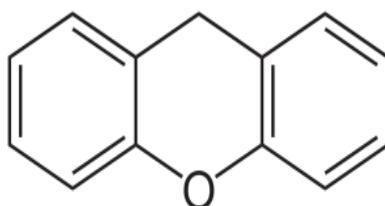
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, en confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux[12-13].



FigureI.04: structure de l'indigo.

I.3.1.5-Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorant en industrie alimentaire, cosmétique, textile et imprimerie [14].



FigureI.05: structure de xanthène

I.3.2-Classification selon la méthode d'application

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van Der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [15].

I .3.2.1-Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [15].

I .3.2.2-Les colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques qui portent des fonctions basiques susceptibles de réagir avec les fonctions acides portées par certaines fibres comme les fibres animales et les fibres acryliques. Leur fixation sur les fibres est réalisée par des liaisons chimiques, hydrogène et de Van Der Waals. Ces colorants sont solubles dans l'eau, résistent au lavage et présentent une bonne affinité pour les fibres synthétiques [16].

I .3.2.3-Colorant de cuve

Initialement insolubles dans l'eau, ils sont transformés en espèces chimiques solubles après réaction de réduction dans un bain alcalin réducteur. Cette solution réductrice est nommée cuve en termes de métier, d'où leur nom. Le produit de cette réduction s'appelle leuco-dérivé. Après absorption par la fibre, le colorant, sous forme de leuco-dérivé soluble, retrouve son état de pigment initial par oxydation ; ce qui permet donc d'obtenir des couleurs qui résistent à l'eau. Les colorants de cuve s'utilisent le plus souvent pour la teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques [17].

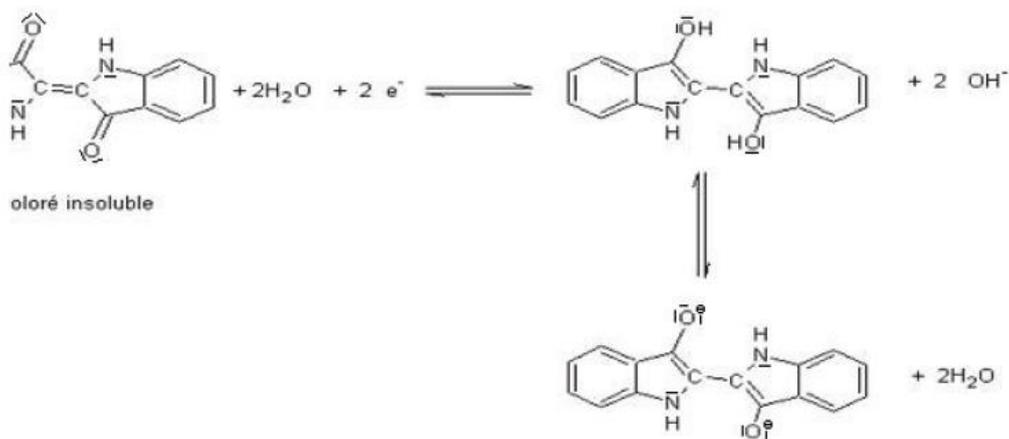


Figure I.06 : exemple de transformation d'un colorant de cuve (Indigo)

I .3.2.4-Colorants directs ou substantifs

Ils sont acides ; ils adhèrent physiquement à la fibre. Les colorants directs se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine, coton... les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de Van Der Waals et des liaisons hydrogène [18].

I .3.2.5-Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [18].

I .3.2.6-Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [19].

I .4-Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés principalement :

- ✓ Industrie des matières plastiques,
- ✓ Imprimerie (encre, papier),
- ✓ Industrie du textile
- ✓ Industrie agro-alimentaire (colorants alimentaires),
- ✓ Industrie du bâtiment (peintures, matériaux de construction, céramiques),
- ✓ Industrie des cosmétiques (colorants capillaires),
- ✓ Industrie pharmaceutique (colorants et conservateurs),
- ✓ Industrie automobile (carburants et huiles) [20].

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.5. La toxicité des colorants

La majorité des colorants sont visibles dans l'eau même à très faible concentration (<1mg/L). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eaux usées [3].

Une étude effectuée sur le recoupement des doses létales (DL₅₀), avec les classifications chimiques et toxicologiques des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [20]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [21].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [22].

Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [23-24].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille. Ils figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [25] ; ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

I.6. Traitements des effluents colorés

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de traitement adaptée.

Les méthodes les plus utilisées dans la dépollution des rejets textiles sont : le traitement chimique, physique et biologique [26-27]

I.6.1- Traitements biologiques

Le traitement biologique des eaux usées est le procédé qui permet la dégradation des polluants grâce à l'action de micro-organismes. Une multitude d'organismes est associée à

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

cette dégradation selon différents cycles de transformation. Parmi ces organismes, on trouve généralement des bactéries, des algues, des champignons et des protozoaires. Cette microflore, extrêmement riche, peut s'adapter à divers types de polluants qu'elle consomme sous forme de nourriture (substrats).

L'épuration biologique peut s'effectuer par voie aérobie ou anaérobie. La première est effectuée en présence de l'oxygène. La seconde, les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène. Dans les deux cas ce sont des micro-organismes adaptés au procédé qui se multiplient en absorbant la pollution organique (bactéries hétérotrophes assimilant les matières organiques).

Les traitements aérobies sont les plus répandus, les traitements anaérobies restant réservés, aux cas de pollution fortement concentrée pour laquelle l'apport d'O₂ en quantité suffisante pose un problème [28].

I.6.2. Traitement chimique

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées, pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques.

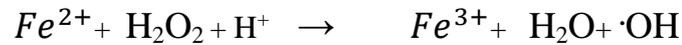
Parmi les méthodes de traitement chimique, les procédés d'oxydation avancée (AOP) restent les plus fréquemment utilisés. Ceux-ci sont fondés sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive : le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) qui possède un temps de vie très court.

I.6.2.1-Réaction de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Fenton avait décrit à la fin du XIX^e siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [29]. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H₂O₂ et de Fe^{2+} nommée « réactif de Fenton », était un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment les phénols, les pesticides, les aromatiques polycycliques et des colorants, en particulier les azoïques

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

Haber et Weiss (1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton [29]:



Le procédé Fenton est très utilisé à travers le monde pour le traitement d'effluents industriels textiles, mais ce procédé est limité par le manque de régénération du catalyseur qui nécessite généralement un apport constant en réactifs et qui contraint de ce fait à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène coûteux.

I.6.2.2. L'ozonation (O₃)

L'ozone, oxydant puissant, se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique et doit être produit impérativement grâce à l'émission d'une charge électrique sous haute tension dans un courant d'air sec. L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition [29].

I.6.3. Méthode physico-chimique de coagulation - floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tout les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés, séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [29].

I.6.4. Traitements physiques

I.6.4.1. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques [29]. La nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques [30].

I.6.4.2. Adsorption

Lors de l'adsorption, le colorant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est le plus communément utilisé pour réduire la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs [31]. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses.

II.1. Définition de l'adsorption

Le terme *adsorption* a été utilisé pour la première fois par **Kayser** en 1881 pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz sur des surfaces pleines voisines [32].

L'adsorption est un phénomène d'interface, des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs [33].

Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu. Les quantités adsorbées quant à elles, dépendent non seulement de la surface des matériaux, mais également de la température et de la concentration [34]

II.2. types d'adsorption

Selon la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : chimique et physique [35-36].

II.2.1. adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est rendu possible par des forces d'attraction physique de types **Van Der Waals**. L'énergie mise en jeu par ces forces est faible de l'ordre de 1 à 10 kcal/mole et offre des caractéristiques tout à fait intéressantes pour l'étude de la texture des solides par adsorption.

La physisorption :

- ✓ s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement violent structurel sur la surface ;
- ✓ peut conduire à une couverture de la surface par adsorption en mono ou multicouches. Donc les pores peuvent être remplis par les particules de fluide adsorbées.
- ✓ est entièrement réversible ; ce qui permet d'étudier à la fois l'adsorption et la désorption ;
- ✓ est caractérisée par le fait que les molécules d'adsorbat peuvent se fixer sur toute la surface de l'adsorbant et ne se limite pas à des sites particuliers [37, 38].

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

II.2.2. adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique se distingue nettement de l'adsorption physique. Elle met en jeu la formation de liaisons chimiques de forte énergie (25 à 400 kcal/mole) entre des composés ionisables et les groupements fonctionnels présents sur la surface des adsorbants. L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée de la surface du solide et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide. Ce phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [39].

Tableau II.01: les différences entre l'adsorption chimique et physique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	liaison faible (force de Van der waals)	Liaison chimique (ionique) (force ionique)
Réversibilité du phénomène	Faible	Limité
Couches formées	Mono ou multicouche	Uniquement monocouches
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Hétérogène (les sites ne sont pas équivalents du point de vue énergétique)
Vitesse d'adsorption	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation
Chaleur d'adsorption	< 5 kcal/mol	> 12 kcal/mol

II.3. description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.01 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).

4- l'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [40].

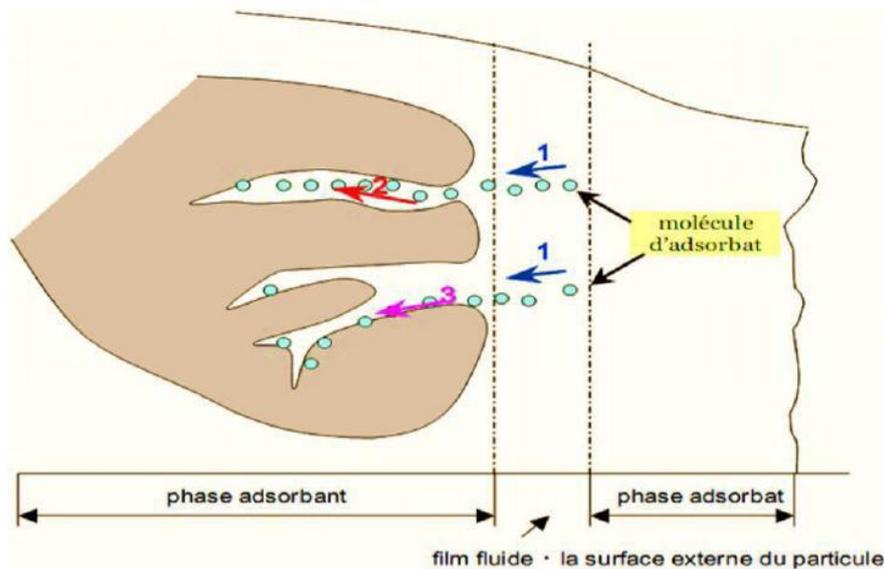


Figure II.01 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

II.4. facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption. Ces facteurs sont liés aux propriétés physicochimiques de l'adsorbant, de l'adsorbant et celles du milieu.

II.4.1. Température (T)

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer les températures du processus dès le départ [41].

II.4.2. Le pH

Le pH est un facteur qui peut influencé à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption. Donc, il est judicieux d'étudier l'efficacité de l'adsorption à différents pH [42].

II.4.3. La surface spécifique de l'adsorbant

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g) [41].

II.4.4. Masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus importante que la masse de l'adsorbant dans la solution est grande [43].

II.4.5. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. Il est important que l'adsorbant et l'adsorbant soient de polarité voisine.

II.4.6. Solubilité de l'adsorbant

La solubilité d'un adsorbant est un facteur important dans l'adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption [44].

II.5. Isothermes d'adsorption.

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présents en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de soluté en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu [43].

II.6. Classification des isothermes d'adsorption

Giles et Coll (1947) [45] ont classé les isothermes d'adsorption en phase liquide/solide en quatre classes principales ; L, S, H et C

II.6.1. Classe L (LANGMUIR)

Cette classe est obtenue à faible concentration en soluté, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption [44]. Le modèle de Langmuir indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [43]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente. Décivant ainsi une courbe concave suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [43].

II.6.2. Classe S (Sigmoïde)

Cette classe est obtenue à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [46].

II.6.3. Classe H (haute affinité)

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [47].

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

II.6.4. Classe C (partition constante)

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [48].

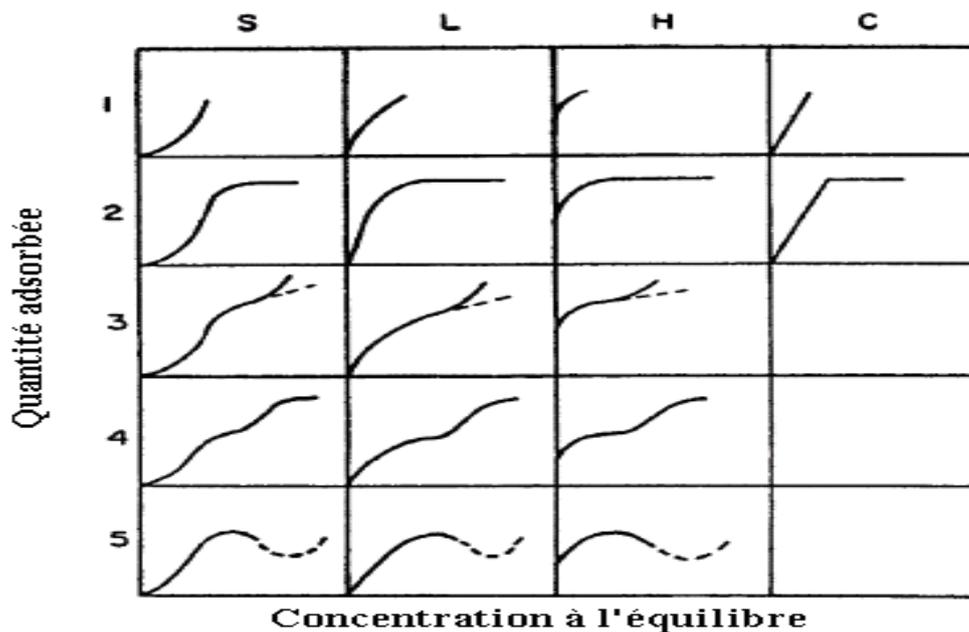


Figure II.02: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *col.*

II.7. Modèles d'isothermes

II.7.1. Isotherme de Langmuir

La molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées) [49]. L'équation modélisant l'adsorption est la suivante :

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

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/l) ;

q_m : représente la capacité maximale d'adsorption ;

K_L : Constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption ;

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l) ;

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{II.3})$$

On détermine la valeur de la capacité maximum d'adsorption de la monocouche q_m et la constante de Langmuir K_L en traçant la droite:

$$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e) \quad (\text{II.4})$$

II.7.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées. C'est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation expérimentale de l'équilibre d'adsorption. L'isotherme se présente sous la forme :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.5})$$

Avec:

q_e : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre,

K_F : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption,

n : paramètre énergétique de Freundlich (affinité soluté /adsorbant),

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

L'isotherme de Freundlich repose sur l'hypothèse de l'hétérogénéité de l'énergie de surface. K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation. La linéarisation de ce modèle est obtenue par représentation des données en coordonnées logarithmiques selon [49] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.6})$$

II.7.3. Isotherme de Temkin

Ce modèle repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement, lors de l'adsorption en phase gazeuse. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène [50]. Plusieurs auteurs ont proposé d'utiliser ce modèle en phase liquide selon l'expression suivante :

$$q_e = \left(R \cdot \frac{T}{b} \right) \cdot \ln(A \cdot C_e) \quad (\text{II.7})$$

Ou sous sa forme linéaire

$$q_e = B \cdot \ln A + B \cdot \ln C_e \quad (\text{II.8})$$

Avec

$$B = \frac{R \cdot T}{b} \quad (\text{II.9})$$

$$b = \frac{\Delta Q}{q_m} \quad (\text{II.10})$$

A ou **K_T**: la constante de **Temkin** (en $L \cdot mg^{-1}$)

R = $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

T : Température absolue (en K)

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

En portant q_e en fonction de $\ln C_e$ on obtient une droite de pente «**B**» et d'ordonnée à l'origine «**B.lnA**». Cela permet la détermination des paramètres de **Temkin**, «**A** et **b**», puis en introduisant une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), on peut calculer ΔQ [50].

II.7.4. Isotherme BET (Brunauer-Emmett-Teller)

L'isotherme de **Brunauer, Emmett et Teller** (BET), proposée en 1938, a été conçue comme une extension du mécanisme d'adsorption de Langmuir à un nombre de couche pouvant aller jusqu'à l'infini. Il est représenté par l'équation suivante [51] :

$$\frac{q_t}{q_m} = \frac{K \left(\frac{C_t}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \left[1 + (K-1) \frac{C_t}{C_0}\right]} \quad (\text{II.11})$$

Où :

q_t : La capacité de rétention au temps t ;

q_m : La capacité de rétention mono-moléculaire ;

C_t : La concentration au temps t ;

C_0 : La concentration initiale ;

K : La constante d'adsorption ;

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci-dessous:

$$\frac{C_t}{q_t (C_0 - C_t)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K-1}{q_m K} \left[\frac{C_t}{C_0}\right] \quad (\text{II.12})$$

II.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles ont été développés ; ils permettent d'étudier le processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles, on retient :

II.8.1. Cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre a été décrit par Lagergren [52]

$$\frac{d q_t}{d t} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.13})$$

Où :

K_1 : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre ;

q_t : capacité d'adsorption à l' instant t ;

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre ;

L'intégration de l'équation (II.13) donne

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right) \cdot t \quad (\text{II.14})$$

II.8.2. Modèle du pseudo-second ordre

L'expression du mécanisme du pseudo-second ordre est souvent utilisée [53]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.15})$$

Où : k_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre (mg/g.min).

L'intégration de l'équation (II.15) conduit à :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (\text{II.16})$$

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{t}{q_e}\right) + \left[\frac{1}{K_2 \cdot (q_e)^2}\right] \quad (\text{II.17})$$

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{1}{K_2 \cdot (q_e)^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right) * t \quad (\text{II.18})$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, représentation de $\frac{1}{q_e - q_t}$ en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 ainsi qu'à la valeur de q_e théorique [54].

II.8.3. Diffusion intra-granulaire (intra-particulaire)

Le modèle de diffusion intra-particulaire est utilisé car les deux modèles précédents ne peuvent pas être exploités quand la diffusion dans les pores est l'étape limitante. **Weber** et **Morris** ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra-particulaire [52-55], décrit par l'équation (II.19):

$$q_t = K_D t^{1/2} + C \quad (\text{II.19})$$

Avec K_D : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ;

C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

La représentation de q_t en fonction de $t^{1/2}$ permet de calculer la constante de vitesse K_D et de mettre en évidence les différentes étapes de processus.

II.9. La thermodynamique d'adsorption

L'étude des paramètres thermodynamique telle que la variation de l'entropie de l'enthalpie et l'enthalpie libre nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (ΔH) et elle permet de préciser la spontanéité du processus (ΔG) [56].

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par la relation suivante:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{II.20})$$

Avec :

q_e : Quantité de l'adsorbât adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g)

elle est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{II.21})$$

C_e : Concentration de l'adsorbât dans le surnagent à l'équilibre (mg/L).

V : Volume de la solution (L).

Donc :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \frac{V}{m} \quad (\text{II.22})$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système à température et pression constantes est donnée par l'équation :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{II.23})$$

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

Avec :

ΔH : Variation de l'enthalpie (J/mol) ;

ΔS : Variation de l'entropie (J/mol.k) ;

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

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \text{Ln} K_d \quad (\text{II.24})$$

À l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^0 = -R T \text{Ln} K_d \quad (\text{II.25})$$

Donc :

$$\text{Ln} K_d = -\frac{\Delta G^0}{R T} \quad (\text{II.26})$$

D'autre part :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (\text{II.27})$$

D'où :

$$\text{Ln} K_d = -\frac{\Delta H^0}{R} * \frac{1}{T} \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{II.28})$$

La droite obtenue en portant $\text{Ln} K_d$ fonction de $1/T$ permet d'une part, de déterminer la valeur de ΔS^0 qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté-groupements de surface du solide et d'autre part, le signe de ΔH^0 du processus nous renseignent sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [57].

CHAPITRE III: GENERALITES SUR LES ADSORBANTS

III.1. Définition

Un adsorbant est un matériau qui a été optimisé pour un certain type d'adsorption, il est caractérisé par des structures poreuses qui leur confèrent une très grande surface active par unité de masse, Elle est généralement exprimée en m^2/g . Il est soit de nature organique (animale ou végétale) ou minérale.

Les adsorbants sont exploités tel quel ou après traitement d'activation pour augmenter leur porosité.

III.2. Structure et Caractéristique des adsorbants

La capacité d'adsorption particulièrement élevée des adsorbants est liée à leur structure poreuse développée et à leur grande surface spécifique [58].

Selon la classification d'**U.I.C.P.A**, on a trois types de porosité :

- Les macropores de diamètre excédant 50 nm ;
- Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Les micropores (nanopores) de diamètre inférieur à 2 nm, leurs présences dans un adsorbant a pour effet d'augmenter la capacité d'adsorption

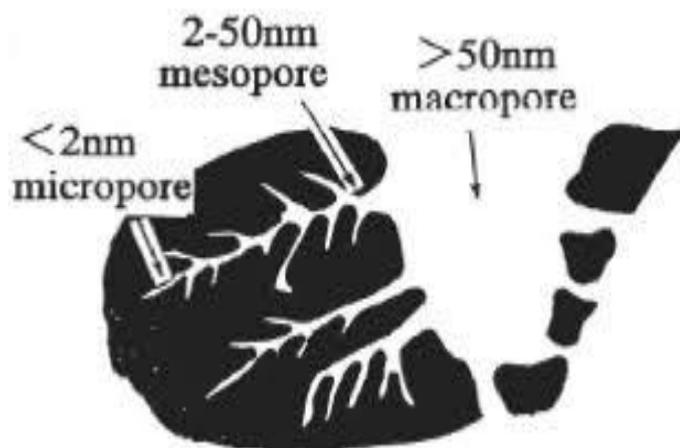


Figure III.01 : la structure poreuse de l'adsorbant

Surface spécifique : Son estimation est conventionnellement basée sur des mesures de capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspond à un adsorbât donné.

III.3.Types d'adsorbants

III.3.1.Charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone. Il a une caractéristique essentielle qui est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Par conséquence, le charbon actif constitue l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement [59].

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée par des macropores, des mésopores et des micropores de différents diamètres [60].

Le charbon actif est utilisé pour le traitement des eaux usées en raison de sa grande capacité à adsorber différents types de polluants tels que les phénols, colorants et pesticides, détergents et bien d'autres produits chimiques [60].

III.3.2. Adsorbants alternatifs

III.3.2.1Matériaux naturels

Ce sont des matériaux présents dans la nature, utilisés tels quels ou avec un traitement mineur. Ils peuvent être :

III.3.2.1.1 Biologiques

III.3.2.1.1.1. La tourbe

C'est l'un des matériaux naturels les plus largement étudiés comme adsorbant alternatif par un bon nombre de chercheurs. **Poots** et **coll** [61] l'ont utilisé sans aucun prétraitement pour l'adsorption du bleu Telon. Ils ont constaté que la performance de la tourbe était significativement meilleure que celle de la sciure de bois. La tourbe peut être éliminée par le feu après utilisation, et la chaleur produite peut être utilisée pour la production de la vapeur et le chauffage domestique.

III.3.2.1.1.2. La chitine et le chitosane

La chitine est un bio-polymère naturel assez abondant ; il se trouve généralement dans les carapaces de crabes et autres arthropodes et aussi dans les parois cellulaires de certains champignons, tandis que le chitosane ou la glucosamine est un dérivé désacétylé de la chitine ; ils peuvent être synthétisés chimiquement. La chitine et le chitosane sont utilisés comme précurseurs d'adsorbants intéressants, notamment pour l'élimination de métaux.

Figueiredo et coll [62] ont utilisé la chitine de calamar, de sépia, etc.... pour le traitement des eaux usées de textiles polluées par des colorants.

III.3.2.1.2. Minéraux

III.3.2.1.2.1. Alumine et Bauxite

L'alumine est un gel cristallin poreux synthétique, disponible sous forme de granulés de différentes tailles, sa surface peut aller de 200 à 300 m^2g^{-1} . La bauxite est une alumine cristalline poreuse naturelle contenant des oxydes de fer et de la kaolinite en proportions variables, selon son origine. Sa superficie varie de 25 à 250 m^2g^{-1} .

III.3.2.1.2.2. Gel de silice

Il est préparé par la coagulation de l'acide silicique colloïdal, ce qui conduit à la formation de granulés poreux et non cristallins de différentes tailles. Sa surface varie de 250 à 900 m^2g^{-1} .

III.3.2.1.2.3. Zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants microporeux naturels et sont également préparés par synthèse. Elles montrent des propriétés d'adsorption sélectives, d'échange d'ions [63]. Ce sont des aluminosilicates (assemblage de SiO_4 et AlO_4) cristallins capables de subir des réactions d'échange réversibles. Les zéolithes naturelles ont de faibles surfaces [64]. Cependant, la surface apparente de zéolithes synthétiques peut atteindre 700 m^2g^{-1} .

III.3.2.1.2.3. les Argiles

La capacité d'adsorption élevée des argiles résulte d'une charge négative nette sur la structure des minéraux. Cette charge négative attire les espèces chargées positivement. Leurs propriétés de sorption viennent aussi de leur surface spécifique, de leur porosité et de leur capacité d'échange cationique élevée. Le prix des argiles sur le marché est 20 fois moins cher que celui du charbon actif.

Au cours de ces dernières décennies, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation des minéraux argileux tels que la bentonite, la kaolinite et la diatomite pour leur capacité à adsorber non seulement des molécules organiques mais aussi inorganiques. En particulier, les interactions entre les colorants et les particules d'argile ont été largement étudiés [65].

III.3.3. Les Adsorbants Alternatifs bon marché :

Selon Bailey et al. [66], un adsorbant peut être considéré à faible coût s'il nécessite peu de transformations, s'il est abondant dans la nature ou est un sous-produit ou un déchet d'une autre industrie.

Des nombreuses tentatives ont été effectuées, dans le domaine de la gestion des déchets et de contrôle de la pollution, pour développer des adsorbants alternatifs moins chers que les charbons actifs. A cet effet, divers matériaux ont été étudiés; ils comprennent à la fois des matériaux naturels, des déchets et des sous-produits générés par de nombreuses industries. Ces matériaux ont été utilisés en tant que tels et parfois après un traitement, et sont connus comme adsorbants bon marché. Ces derniers peuvent être classés de deux façons: soit selon, leur origine, soit selon de leur nature.

III.3.3.1. Déchets ou sous-produits industriels

Les déchets solides industriels tels que les boues de stations d'épuration, les cendres volantes et les boues rouges sont des matériaux qui peuvent être utilisés comme adsorbants pour l'élimination des colorants [67,68] en raison de leur coût et de leur disponibilité locale.

Les pneus en caoutchouc usagés ont été étudiés par Streat et coll [69] pour la sorption de phénol et de p-chlorophénol. Ils ont également été utilisés par San Miguel et al [70] Pour l'adsorption de composés organiques comme le phénol et les colorants textiles.

CHAPITRE III: GENERALITES SUR LES ADSORBANTS

Les déchets de papier journal ont été mis à profit pour la préparation des adsorbants alternatifs. Shimada et coll [71] ont utilisé le papier journal comme précurseur de charbon actif. Il était mélangé avec 8% de résine phénolique, puis activé physiquement sous atmosphère de CO₂ pour obtenir du charbon actif. Le charbon actif ainsi produit possède une bonne surface (1000 m²g⁻¹). Compte tenu de sa grande surface, ce produit fonctionne comme un bon Adsorbant.

III.3.3.2.Déchets agricoles solides

Les déchets agricoles bruts tels que les feuilles, les fibres, les fruits, les graines, les pelures et les déchets des industries forestières comme la sciure, l'écorce, etc... ont été utilisés comme adsorbants. Ces matériaux sont disponibles en grandes quantités et peuvent être de potentiels adsorbants en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques et de leur faible coût comme les coquilles des grains de tournesol [67].

III.4.Les coquilles des grains de tournesol

Le tournesol est originaire d'Amérique du Nord. Il était cultivé par les Indiens en Caroline du Nord pour se nourrir avant 1600 et par les colons de la Nouvelle-Angleterre pour l'huile capillaire dès 1615. Ils sont composés d'une coque externe mince, le péricarpe, également appelé «coque», qui entoure et contient la graine, généralement appelée «noyau».

Les cosses de graines de tournesol sont jetées au cours du processus industriel d'extraction de l'huile. Une grande quantité de cosses de tournesol est ainsi produite chaque année. Les coques de tournesol ont peu de valeur commerciale et deviennent un problème d'élimination en raison de leur faible densité apparente, d'où leur utilisation peut constituer une alternative pour le traitement des eaux usées [72].



Figure III.02: les coquilles des graines de tournesol

CHAPITRE IV: MATERIELS ET METHODES

IV.1. Matériels

Le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque Hot-plate stirrer/SB 162-3, le pH du milieu a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre de marque Boeco/bt muni d'une électrode double en verre. Les pH des solutions ont été ajustés par ajout d'acide chlorhydrique (0,1 N) ou de soude (0,1 N). La séparation des mélanges (solutions - adsorbant) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich EBA 20. Les pesées ont été réalisées à l'aide d'une balance analytique de marque KERN ACS 220-4. Les mesures de conductivité de l'eau distillée utilisée a été faite à l'aide d'un conductimètre à affichage numérique de marque HANNA HI 2315. Les absorbances des échantillons ont été mesurées en utilisant un spectrophotomètre à double faisceaux de marque SHIMADZU modèle UV-1800.

IV.2. Produits chimiques

Acide chlorhydrique (HCl): produit Sigma-Aldrich ; densité 1,19, pureté 36,5 à 38,0 % et une masse molaire égale à 36,5g.

Hydroxyde de sodium (NaOH) : biochem chemo-pharma ; pureté 97,0 % et de masse molaire 40,00 g/L.

Rouge azucryl: c'est le colorant au cours de notre étude, fourni par l'entreprise Algérie Fabrication de Divers Textiles (Alfaditex), Remila (Béjaia). Ses caractéristiques sont :

- Nom commercial : Rouge Azucryl GRL.
- Formule brute : $C_{18}H_{21}N_6Br$.
- Masse molaire : 400,9 (g/mole).
- Absorbance maximale : $\lambda_{max} = 532$ nm.
- Indice de couleur : 110825.
- CAS : 12221-69-1.

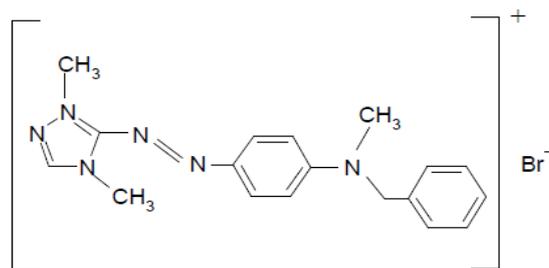


Figure IV.01 : Structure chimique du Rouge Asucryl GRL.

IV.3. méthodes utilisés

IV.3.1. Spectrophotométrie UV-VIS

C'est une méthode électronique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée [73]. 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

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident ;

I : intensité du faisceau transmis ;

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 ;

A : absorbance ou densité optique.

L'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur à laquelle la lumière traverse la solution. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

IV.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques dans une molécule [74]. L'analyse par IR est un puissant moyen de caractérisation qui sert à identifier des groupements

CHAPITRE IV: MATERIELS ET METHODES

moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [75].

IV .3.3. Le point de charge nulle (PZC)

La charge superficielle d'un matériau sorbant dépend du pH et de la force ionique de la solution. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (pH pzc) (point of zero charge) qui définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle : il caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. À $\text{pH} < \text{pH pzc}$, la charge de surface du matériau est positive et à $\text{pH} > \text{pH pzc}$, elle est négative. Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de sorption.

IV.4. Protocole expérimental

Les expériences d'adsorption sont effectuées dans des conditions expérimentales de pH, température, concentration initiale en colorant, vitesse d'agitation et masse d'adsorbant variables.

Les expériences d'adsorption sont exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un Erlenmeyer contenant 250 ml d'une solution de rouge azucryl à la concentration désirée C_i (mg/l). Les prélèvements sont effectués à des intervalles de temps bien précis. La solution colorée est séparée de l'adsorbant par centrifugation à 6000 tr/min pendant 3 min. L'absorbance de la solution après centrifugation est mesurée par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon (λ_{max}). Toutes les expériences sont effectuées en double.

IV.5. Courbes d'étalonnage

Pour réaliser les différentes expériences de sorption, on a préparé la solution mère de colorant de concentration $C_0 = 200$ mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 0,2 g de colorant dans 1 L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.

Par d'élution de la solution mère, Ensuite on prépare une série de solutions filles de concentration allant de 1 - 50 mg/L dont la pH varie de 2 à 10. A λ_{max} et à pH constant, on détermine l'absorbance de l'échantillon. Ensuite, on procède au tracé des courbes d'étalonnages dont les résultats sont regroupés dans le tableau (IV.01).

CHAPITRE IV: MATERIELS ET METHODES

Tableau IV.01: équations des courbes d'étalonnage à différents pH.

pH	λ_{\max} (nm)	Equation	R ²
02	532	0.079x+0,065	0,994
04	532	0.083x-0,002	0,998
06	532	0.078x+0 ,021	0,996
08	531	0.080x+0,059	0,999
10	532	0.077x+0,025	0,993

IV.6. Le dispositif expérimental est représenté dans la figure

1. Couvercle
2. Erlenmeyer
3. Solution du colorant
4. Barreau magnétique
5. Agitateur magnétique chauffant
6. Bouton de réglage de la température du chauffage
7. Bouton de réglage de la vitesse d'agitation
8. Alimentation électrique
9. Thermomètre
10. Electrode combinée à pH

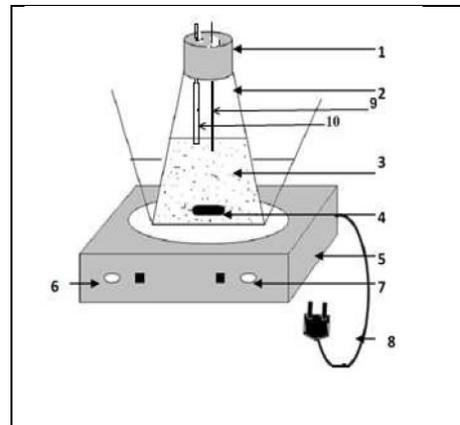


Figure IV.02 : le dispositif expérimental

IV.7. Calcul de la quantité de colorant adsorbée (q_t)

La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant t , q_t (mg/g) est calculée à partir de la relation:

$$q_t = (C_0 - C_t) * \frac{v}{m} \quad (\text{IV.2})$$

Avec:

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L)

C_t : Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t (mg/L)

m : masse de l'adsorbant (g);

v : volume de la solution (L).

IV.8. Détermination du taux d'élimination du colorant

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\tau\% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100 \quad \text{(IV.3)}$$

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le but de ce chapitre est de déterminer les conditions optimales du processus d'adsorption du rouge azucryl sur la poudre de coquilles de graines de tournesol à savoir : le temps de contact et la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution ainsi que la température. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons rassemblé les résultats de :

- la caractérisation physico- chimique,
- la cinétique d'adsorption,
- La modélisation des isothermes.

V.1. Caractérisation de l'adsorbant

V.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)

L'analyse de notre échantillon par spectroscopie infrarouge a été faite avec un spectromètre de marque SHIMADZUE FTIR 8400-S sur une gamme de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le spectre obtenu est représenté sur la figure(V.01)

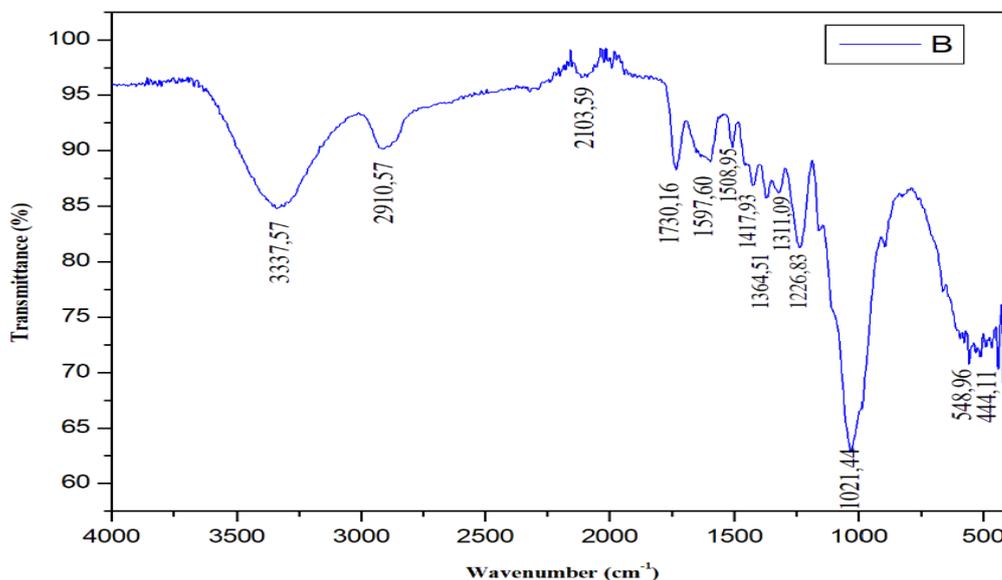


Figure V.01 : Le spectre Infra Rouge de l'adsorbant

Les principales bandes du spectre sont attribuées comme mentionner dans le tableau ci-dessous.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau V.01 : l'analyse des différentes bandes observées dans le spectre IR.

Bandes (cm ⁻¹)	Largeur -Intensité	Attribution
3337,51	Large -m (moyenne)	v(OH)
2910,37	Etroite - f(intensité)	v(C-H) pour (CH).
2103,59	F (intensité)	v (C=C)
1730,16	F(Intensité)	v(C=O)
1508,95 γ1597,6	f (intensité)	v (C=C) dans un cycle aromatique
1417,93 γ 1364,51	m(intensité)	δ (-CH ₃)
1311,09	Etroite - f (intensité)	V(C-O)
1226,83 1021,44	F (intensité) f (intensité)	v(C-N), aliphatique v(C-N) aromatique (amine tertiaire)
548,96	m à f (intensité)	v (Cl-C)
444,11	m (moyenne)	v (Br-C)

V.1.2. Le pH du point de charge zéro de l'adsorbant (pH_{pzc})

Le point de charge nulle (pH pzc) de l'adsorbant a été déterminé par la méthode électrochimique élaboré par S.Alténor et coll [79]. A cette fin, on prend une série d'érans contenant 50 mL de solution de NaCl 0,01 M dont le pH est fixé à des valeurs qui varient de 2 à 12. On ajoute 0,15 g d'adsorbant dans chaque erlen et on remet le bouchant pour éviter tout contact avec le milieu extérieur. Les mélanges ainsi obtenus ont été maintenu sous agitation à température ambiante. Après 48 heures, on mesure le pH final des diverses solutions. Ensuite, on trace la courbe $\Delta\text{pH} = f(\text{pH initial})$. Le pH_{pzc} est le point de rencontre de la courbe avec l'axe des abscisses.

Le point de charge nulle(PZC) de l'adsorbant étudié est de 7,3. A des pH au-dessus de cette valeur la surface se charge négativement ce qui favorise les interactions entre la surface de l'adsorbant et le colorant. Au contraire, à des pH inférieurs, la surface se charge positivement et il y aura répulsion.

V.2. Détermination des conditions optimales de l'adsorption du RA par l'adsorbant

Le procédé d'adsorption du RA sur la poudre de coquilles de graines de tournesol peut être influencé par plusieurs paramètres à savoir ; le temps de contact et la concentration initiale du RA, la masse de l'adsorbant, le pH, la température, etc...

V.2.1. L'influence du temps de contact et de la concentration initiale du RA

Les expériences d'adsorption du rouge azucryl sur la poudre de coquilles de graines de tournesol ont été réalisées en fonction du temps pour déterminer le taux d'adsorption du colorant et le temps d'équilibre.

Les conditions opératoires sont : une masse d'adsorbant de 4g/L, pH= 8,0, un temps de contact de 3h, une vitesse d'agitation de 300 tr/min et une température de $25\pm 2^{\circ}\text{C}$. Les concentrations initiales du colorant étudié sont : 15 ; 25 ; 50 ; 100 ; 150 et 200 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous.

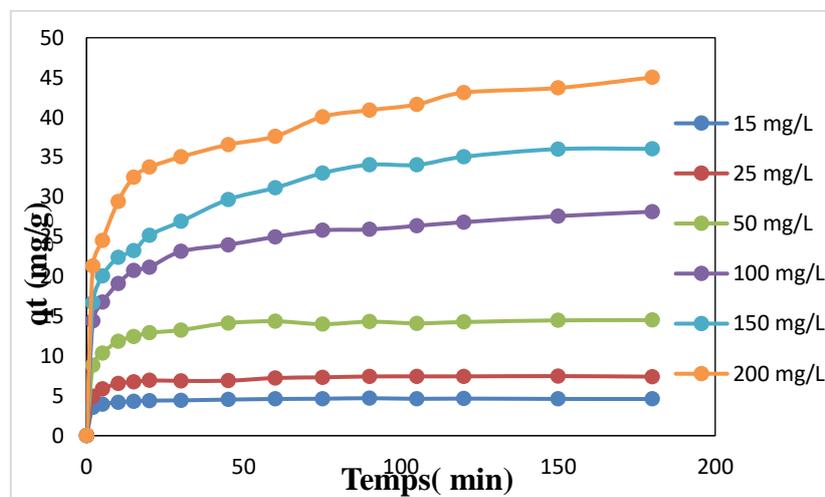


Figure V.02: l'évolution de la quantité de rouge azucryl adsorbé par l'adsorbant en fonction du temps de contact ($m=0,75\text{g}$, $\text{pH}=8$, $T=25^{\circ}\text{C}$, $W=300\text{ tr/min}$).

Cette figure montre que la quantité de colorant adsorbé augmente avec la concentration initiale de l'adsorbant (rouge azucryl). Les courbes obtenues présentent la même allure caractéristique. Pendant les 15 premières minutes la vitesse d'adsorption du colorant sur l'adsorbant augmente rapidement (régime transitoire) puis ralentie au cours du temps jusqu'à atteindre l'équilibre à environ 120 min quelque soit la concentration de l'adsorbant (régime permanent).

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

La cinétique d'adsorption rapide enregistrée pendant les 15 premières minutes est due à la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface de l'adsorbant (poudre de coquilles des graines de tournesol) qui se sature avec l'avancement du temps.

L'analyse de la figure (V.02), nous montre que la quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale de l'adsorbat (rouge azucryl), cela peut être expliqué par l'existence d'un fort gradient de concentration en colorant entre la solution et la surface de l'adsorbant.

V.2.2. L'influence de la masse d'adsorbant

Nous avons étudié l'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée, en mettant en contact des solutions de rouge azucryl à une concentration initiale de 50 mg/L avec des masses variables de l'adsorbant : 1; 2; 2,5; 3; 4 et 5 g/L. La vitesse d'agitation a été maintenue à 300tr/min et le temps d'équilibre est de 120 minutes.

Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe de rendement d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant, représentée sur la figure(V.03).

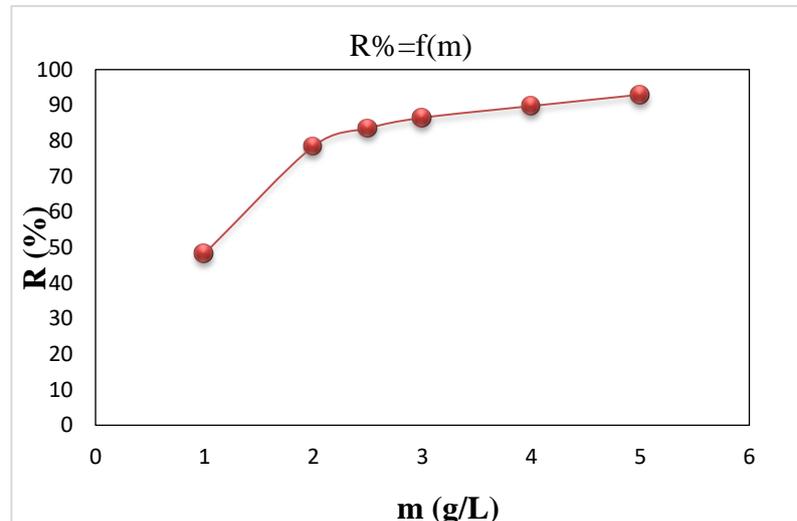


Figure V.03 : évolution du taux d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant à l'équilibre ($C=50$ mg/L; $pH=8$; $T=25$ °C et $W=300$ tr/min).

L'analyse de la figure (V.03) montre que le taux d'adsorption de la poudre de coquilles de graines de tournesol augmente en fonction de sa masse. Cette augmentation est

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

due au fait que le nombre de sites actifs disponibles augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente.

L'évolution du rendement de l'adsorbant augmente avec sa masse jusqu'à atteindre un certain équilibre. Afin de ne pas gaspiller l'adsorbant on a pris la masse de l'adsorbant égale à 4g/L comme optimale.

V.2.3. L'influence du pH

Le pH est un facteur important à prendre en considération dans le processus d'adsorption, il influe sur la charge superficielle de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'adsorbât.

L'étude est réalisée par la mise en contact de 250 ml d'une solution avec une concentration de 50mg/L de l'adsorbat, une masse de 4g/L d'adsorbant à des différents pH:2 à 10. Le pH de la solution est ajusté par addition de la solution de HCl (0,1M) ou de NaOH (0,1M). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure(V.04)

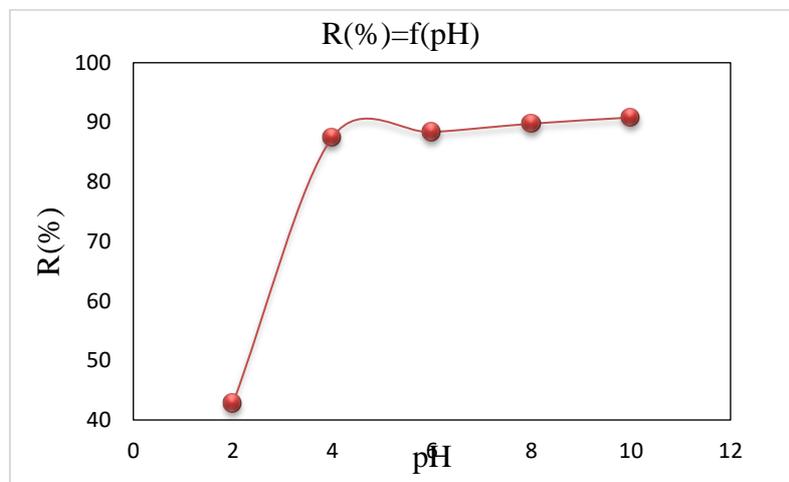


Figure V.04 : évolution du taux d'adsorption en fonction du pH

L'analyse des résultats de la Figures(V.4) montre que la capacité d'adsorption de la poudre de coquilles de graines de tournesol dépend du pH de la solution. Le taux du colorant adsorbé augmente avec l'augmentation du pH, et à partir du pH= 4, le taux d'adsorption reste pratiquement constant.

L'évolution du taux de colorant adsorbé en fonction du pH peut être interprété comme suit: les faibles valeurs du taux d'adsorption au milieu acide peut être attribuée à la répulsion électrostatique qui existe entre la surface du matériau adsorbant chargé positivement et les

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

molécules de colorant cationiques d'une part, et à la compétition entre les cations de colorant et les protons (H^+) pour occuper les sites d'adsorption d'autre part.

V.2.4.L'influence de la température

L'un des paramètres les plus importants qui affecte la capacité d'adsorption est la température de la solution. Dans le but de déterminer l'effet de la température sur l'adsorption du colorant basique rouge azucryl, les conditions opératoires ont été fixées comme suit : pH= 8,0, la concentration initiale en colorant égale à 50mg/L, la masse d'adsorbant de 4g/L, la vitesse d'agitation 300 tr/min et la température varie de : 25 à 55 °C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure(V.05)

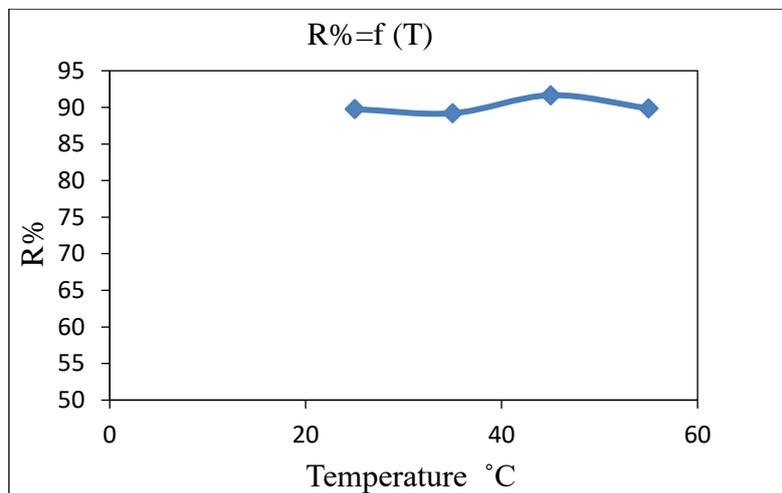


Figure V.05: évolution du taux d'adsorption en fonction de température à l'équilibre.

Comme le montre la **figureV.5**, l'efficacité d'élimination de l'adsorption pour le colorant basique augmente légèrement de 89,76% à 91,66% dans la gamme de 25°C à 45°C et pour la dernière température 55°C le taux d'adsorption a diminué de 1%. Ceci signifie que le facteur de température n'a pas d'influence sur l'adsorption du colorant basique rouge azucryl sur l'adsorbant. Ce comportement nous renseigne aussi qu'il s'agit d'une adsorption de type physique.

V.3.Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique de l'adsorption du colorant rouge azucryl par la poudre de coquilles de graines de tournesol a été réalisée selon les modèles : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et la diffusion intra-particulaire. Les résultats sont mentionnés dans le tableau(V.2) :

Le modèle pseudo premier-ordre est écarté car les coefficients de corrélations (R^2) des droites obtenues sont faibles, les écarts entre les quantités adsorbées expérimentale (qe_{exp}) et théorique ($qe_{théo}$) sont élevés et les erreurs (ARE) sont importantes.

Par contre, pour le modèle pseudo-second ordre nous avons obtenu des droites avec des coefficients de corrélation(R^2) proches de 1, les quantités adsorbées calculées par ce modèle ($qe_{théo}$) sont comparables à celles obtenues expérimentalement (qe_{exp}) et les erreurs(ARE) sont, dans ce cas, faibles. On peut conclure que le procédé d'adsorption du RA sur la poudre de graines de tournesol suit la cinétique de pseudo-second ordre.

Le tracé de la quantité adsorbée (qt) en fonction de $t^{1/2}$, présente deux étapes du processus d'adsorption. La constante de vitesse de la première étape est plus élevée par rapport à la seconde : la première étape est relative à la diffusion du soluté à la surface du grain tandis que la seconde correspond à la diffusion dans les pores du grain de l'adsorbant.

On remarque que les courbes de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ sont des droites qui ne passent pas par l'origine quelque soit la concentration du rouge azucryl. Ceci signifie que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante de l'adsorption.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau V.02 : les valeurs des paramètres des modèles différents modèles cinétiques

Modèles	C(mg)	15	25	50	100	150	200
Pseudo-premier Ordre	$q_{e_{exp}}$	4,648	7,442	14,267	26,821	35,042	43,104
	$q_{e_{théo}}$	0,577	1,790	1,622	5,967	10,245	24,679
	K_1	0,052	0,056	0,034	0,029	0,029	0,033
	ARE	7,883	8,354	7,977	8,553	7,784	4,702
	R^2	0,969	0,881	0,756	0,986	0,985	0,984
Pseudo-second Ordre	$q_{e_{exp}}$	4,648	7,442	14,267	26,821	35,042	46,104
	$q_{e_{théo}}$	4,412	6,706	13,057	22,246	28,879	29,016 9
	K_2	0,259	0,066	0,029	0,008	0,003	0,002
	ARE	0,711	1,189	1,301	2,047	2,725	4,575
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,998	0,997	0,991
Diffusion Intra-particulaire	K_{d_1}	0,273	0,639	1,343	2,286	2,605	4,264
	C_1	3,24	4,264	7,203	11,508	13,615	15,362
	R_1^2	0,939	0,929	0,969	0,977	0,969	0,988
	K_{d_2}	0,025	0,075	0,151	0,718	1,263	1,315
	C_2	4,351	6,567	12,686	18,965	20,809	27,797
	R_2^2	0,541	0,774	0,679	0,953	0,929	0,984

V.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de modéliser le procédé d'adsorption du rouge azucryl par la poudre de coquilles de graines de tournesol, nous avons fait appel aux modèles les plus répandues dans ce domaine : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de Temkin.

Les paramètres de ces isothermes sont regroupés dans le tableau suivant.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

TableauV.03 : Valeurs des constantes des modèles des isothermes

Isothermes	paramètres	Valeurs
Langmuir	R^2	0,983
	q_{\max}	50,505
	K_L	0,064
	R_L	0,181-0,937
	ARE	0,592
Freundlich	R^2	0,991
	K_F	4,623
	$1/n_F$	0,542
	n_F	1,845
	ARE	0,391
Temkin	R^2	0,958
	B_T	9,304
	K_T	1,011
	ARE	1,536

Les résultats ont montrés :

- ✓ le facteur R_L du modèle de Langmuir varie de 0,181 à 0,937 ; ce qui indique que l'adsorption est favorable. On conclut que l'adsorption est favorable à de faibles concentrations du colorant rouge azucryl vu que les valeurs de R_L diminuent avec l'augmentation de la concentration d'adsorbat. La constante de Langmuir $K_L=0,064$ est faible, elle nous indique que l'affinité du colorant est faible par rapport à l'adsorbant.
- ✓ la valeur du facteur d'hétérogénéité du modèle de Freundlich, $\frac{1}{n} < 1$; indiquant que le processus d'adsorption de colorant sur l'adsorbant est favorable. La valeur de K_F est importante, ce qui rend capacité d'adsorption élevée.
- ✓ Le modèle de Temkin, nous a permis de calculer la valeur de chaleur d'adsorption $B_T=9,304 \text{ J.mol}^{-1}$ avec un coefficient de corrélation $R^2=0,958$.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ces différents paramètres montrent que le modèle de Langmuir décrit parfaitement le processus d'adsorption avec une valeur de coefficient de corrélation proche de l'unité (0,983) et la quantité maximale d'adsorption calculée selon ce modèle ($q_{max}=50,505$) est proche de la valeur expérimentale.

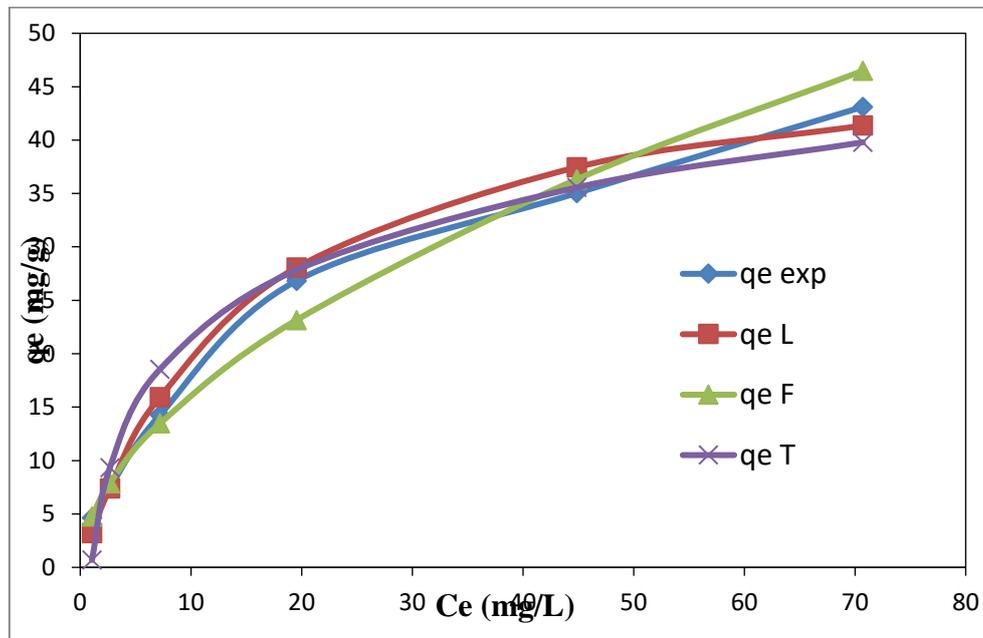


Figure V.6: comparaison des trois modèles d'isotherme d'adsorption du rouge azucryl sur l'adsorbant avec celui obtenu expérimentalement.

Sur la figure (V.6), on remarque que les courbes théoriques se superposent à la courbe expérimentale, en général, et celle de Langmuir est la plus proche. Ainsi, on peut confirmer que le modèle de Langmuir simule bien le procédé d'adsorption. Cette isotherme est type II. Elle est réversible dans tout le domaine de pression, et le remplissage des micropores est suivi d'une adsorption en multicouches sur la surface externe.

V.5. Etude thermodynamique

Cette étude nous permet de déterminer les paramètres thermodynamique: (ΔH°) l'enthalpie, (ΔG°) l'enthalpie libre et (ΔS°) l'entropie. Ils nous renseignent sur la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption et sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus. Ces paramètres ont été étudiés entre 25 et 55°C. Les valeurs calculées sont rassemblées dans le tableau suivant :

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

TableauV.04 : les paramètres thermodynamiques

Température (K°)	ΔG° (KJ/mol)	ΔS° (KJ.mol.K)	ΔH° (KJ/mol)
298	-1,955	0,011	1,169
308	-1,862	0,009	
318	-2,681	0,012	
328	-2,201	0,010	

Comme l'indique les résultats obtenus, les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs pour l'adsorption du colorant basique sur l'adsorbant à différentes température montre que le processus d'adsorption se produit spontanément. L'enthalpie d'adsorption est positive (1,169 KJ/mol), donc on peut dire que le processus est endothermique quoique que l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la température est faible (2%).L'entropie d'adsorption est positive pour toute la gamme de température, ceci montre que l'irrégularité augmente au cours du processus.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce présent travail, nous avons étudié la possibilité d'utilisation des coquilles de graines de tournesol en qualité d'adsorbant alternatif par rapport aux adsorbants commerciaux qui sont souvent onéreux.

Ce matériau a été d'abord caractérisé par infrarouge pour mettre en évidence ses fonctions de surface et le pH_{PCN} a été évalué à 7,3. Ensuite, nous avons étudié les équilibres d'adsorption du rouge azucryl sur la poudre de coquilles de graines de tournesol (GT) dans des conditions opératoires variables à savoir ; la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH et la température. Les résultats obtenus montrent que le taux de rétention du colorant par l'adsorbant est de 92,95% pour une quantité de GT de 5g/L et l'adsorption est favorable en milieu basique. La cinétique d'adsorption du RA sur la poudre de GT est du type pseudo- second ordre et la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante.

Le procédé d'adsorption en question est bien décrit par le modèle de Langmuir ($R^2 > 0,98$) et la quantité expérimentale de RA adsorbée est proche de la quantité calculée. L'étude thermodynamique a démontré que le procédé d'adsorption du RA sur la poudre de GT est de type physique. Le procédé est spontané et endothermique.

L'ensemble des résultats obtenus montre que l'adsorbant étudié pourrait être utilisé dans le traitement des eaux colorées. C'est un adsorbant efficace et peu onéreux.

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] : Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, Paris, 2003.

[2] : N. Barka ; «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », Thèse Doctorat, Agadir Maroc ; (2008).

[3] : H .zollinger; Color chemistry. synthesis,properties and applications of organic dyes and pigments; 2ndEd ;VCH;(1991).

[4] : S.J .Allen, J. Koumanova; Chem, Techol, metall; 3 ;(2005); 175-192.

[5] :A.D. Laurent, V. Whathelet, M. Bouhy, D. Jacquemin, E. Perpète, «Simulation de la Perception des couleurs de colorants organiques». Techniques de l'Ingénieur, AF 6810, 2010,3-4.

[6] M. Flandrin-Bletty, «Technologie et chimie des textiles». 2^{ème} Editions CEPADUES, Toulouse, 1991, 185.

[7] : B. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu; Chemosphere 55; (2004); 35-43.

[8] : D.R.Merouani; “ traitement des colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA)“ ; université des sciences et technologies (Lille) et “université Abdelhamid Ibn Badis (Mostaganem), 2011.

[9] : S.Hammani,<<étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application a la dépollution des rejets industriels>> thèse de doctorat université Paris-Est et Tunisie El Manar 2008.

[10] : E. Zawlotzki Guivarch., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, France (2004).

[11] : W.J. Weber, B.M. Vanvliet; In « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase», Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, Water Res; 23; (1989); 267-273.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [12] : J SHORE. «Colorant and auxiliaries, Organic chemistry and application properties. Volume 1-colorant. BTTG-Shirley, society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre;(1990).
- [13] :E.Boatmans.,S.Berns. M.W.Walter. R.J .et J.S .Foster., Today microscopie. Bio Science .Introduction à la microbiologie, partie I, .Etude de la structure microbienne : microscopie et préparation des échantillons, (1987) CHPITRE 2 ,p27.
- [14]:L. Howard. Needles, «Textile fibres, dyes, finishes, and processes »; University of California, Davis California ;(1986).
- [15]: M. Lemonnier, M. Viguier ; «Les textiles et leur entretien»;7^{ème} Edition Jacques Lanore, Paris, (2002).104-105,
- [16] : J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz;« Chimie organique, 3.composés Organiques complexes» ; Editions Flammarion Sciences; Paris, (1974).232-235,
- [17]: J.Belegald ; «Les colorants industriels»; Encyclopédie « médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques» ; Editions techniques ; à paris ; 60-82 ;(1987).
- [18]: DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [19]: L. Rehn, Arch. KlinChir<<Molecular Dosimetry and Human Cancer: Analytical, Epidemiological, and social consideration>>. 50 (1895) 588-600.
- [20]: IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the Carcinogenic risk of chemicals to human 29 (1982) Lyon, France.
- [21] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, Mutation Research 465 (2000) 11-26.
- [22]: EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzène CASRN 103-33-3, may 1998.
- [23] :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, 1 (2000).
- [24] : T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes Pigments 54 (2002) 67-78.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [25] :H.Dhaouadi ;<<traitement des eaux usées urbaines, les procédés biologique d'épuration >> ;université virtuelle Tunis ,01,03,04 (2008).
- [26] : FENTON, <<Oxidation of tartaric acid in presence of iron. Journal of the Chemical Society, Transactions>>1894.
- [27] : S. Zhang et al<< Spatial and temporal control of mitotic cyclins by the Gnu regulator of embryonic mitosis in Drosophila>>,(2004).
- [28] : 1; Vendevivere et al. << Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters >>,1998
- [29] :H. Ben Mansour ,<<le colorant textile source de contamination de l'eau ,criblage de la toxicité et des méthodes de traitement >>,université Nanoubia. Tunisie ,2010, (p213).
- [30] : (Taylor et Jacobs , >>Control of Microorganisms in Drinking Water>>)(1996)
- [31] : Robinson et al. <<Science and Technology>> , (2001)
- [32]:M.A. Ronaldo, Roque-Malherbe ; « adsorption and diffusion in nanoporous materials » ; Edition CRC Press ; Taylor et Francis Group ; (2007).
- [33]:J. Reungoat ; « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluent aqueux industriels » ; Thèse doctorat ; Université de Toulouse France (2007).
- [34] :S. Compe, « Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur, d'humidité étude de l'hydrophile de surface de solide, divisés et des limites de la technique » , Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).
- [35]: M. Azouzi ; « Persistance, mobilité et photo dégradation de l'imazapy dans le sol eau » , Thèse de doctorat d'état ; Université. Mohamed V ; faculté des sciences de rabat Maroc (1990).
- [36]:E. Mecherafi ; « Adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux » ; Thèse de doctorat ; Université ; Mohamed V Faculté des Sciences ; Rabat Maroc ; (2002).
- [37] : A. Donald. Mc quarrie John D.simon « chimie physique approche moléculaire » 2^e cycle, Dunod, Paris 2000.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [38] : C.M. Creanga « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), L'institut national polytechnique Toulouse (2007)
- [39] :V.CHATAIN, « Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autre constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère», Thèse de doctorat, Institut National des sciences Appliquées de Lyon, France, (2004).
- [40] :Cardot. Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus. Edition Ellipses. (1999)
- [41] :F.Bouchmel ,. Essais d'adsorption de la tyrosine sur le charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface. Laryss journal n°6.81-89.(2007)
- [42] : Cardot C. Génie de l'environnement les traitements de l'eau procédés physicochimique est biologique, cours et problèmes résous. Edition ellipses (1999).
- [43] :Edeline F. l'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, 4eme Édition. COBEDOC. SPRI. Liège.(1998)
- [44] :Riaz Q et Abdul Hameed R. study of adsorption by activated carbon from aqueous solutions (2002).
- [45]:R. Papin. C ; Lorrain technique d'ingénieur ; J2730.
- [46] : LIMOSIN G, BARTHESE V. et KRIMISSA M, «Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling anec measurement» Applied Geochemistry, vol 22, pp 275-294, (2007).
- [47]:F. Boudrahem ; « Contribution à l'étude de l'adsorption des ions pb (+II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé » ; Thèse de Magistère ; université de Bejaïa, Algérie. (2006).
- [48] : C.H.GILES, D.SMITH, Journal of Colloid and Interface Science, vol 47, pp 755-765, (1974).
- [49]:R. Baccara et al; Journal of Hazardous Materials; 162; (2009); 1522-1529.
- [50] : HMF. Freundlich, «Over the adsorption in solution», J. Physical. Chem. 57, 1906, 385-471.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [51] : E.L. SLEJKO, M.DEKKER _Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed M.DKKER, New York 1985.
- [52]: J. Fu, Z. Chen, M.Wang, et al., 2015. Adsorption of methylene blue by a highefficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. Chemical Engineering Journal 259, p 53–61.
- [56]:E. L. Cochrane et al; « A comparaison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media »; journal of hazardous materials 137; (2006);
- [54]:F. A. Batzias; D. K. Sidiras; « dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems » bioresource technology 98; (2007); 1208-1217.
- [55]: R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, et al., 2015. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. Water Resources and Industrie ,p16–29 198-206.
- [56]:Y. Önal, C, Akmil. Baçar, ç. Sarici Ozdemir; « investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite Green into activated carbon »; journal of hazardous materials; 146; (2007); 194-203.
- [57]:V. Smirnov ; « Géologie des minéraux utiles » ; Ed Technip ; (1988).
- [58]: A. Elabed ; « Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique » ; Thèse Doctorat ; Université Mohammed V ; Maroc ;(2007).
- [59]: L. Meljac ; « Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbonés activés modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène » ; Thèse de Doctorat ; Université de Jean Monnet ; St-Etienne ;(2004).
- [60] S. Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse, (2007).
- [61]:V.J.P. Poots, G .McKay and J.J Healy;Water Res ;10;(1976); 1061.
- [62]: S.A .Figueiredo, J.M. Loureiro, and R.A. Boaventura;Water Res; 39; (2005); 4142.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [63]:M.O. Adebajo, R.L.Frost, J.T. Klopogge, O .Carmody, and S. Kokot; J.Porous Mater; 10; (2003); 159.
- [64]:S.M. Auerbach, K.A. Carrado, and P.K. Dutta; « Hanok of zeolite science and technology»; New York: Marcel Dekker; (2003).
- [65]: M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad; J. Environ. Manage; 69; (2003); 229–238.
- [66]: S.E.Bailey, T.J Olin, M .Bricka, D.D Adrian; Water research; 33; (1999); 2469–2479.
- [67]: O. Gulnaz, A. Kaya, F. Matyar, B.Arikan, J;Hazardous.Materials. B108 ;(2004); 183–188.
- [68]:M. Otero,F. Rozada, L.F. Calvo, A.I.Garcia, A.Moran; Biocheme. Eng. J; 15; (2003);59.
- [69]:M. Streat, J.W Patrick, and Comporro M.J Perez; Water research; 29 (1995); 467.
- [70]: G .San Miguel, G.D .Fowler, and C.J Sollars; Sep. Sci. Technol; 37 (2002); 663.
- [71]:M. Shimada, H.Hamabe.,T. Iida., K. Kawarada and T .Okayama; J. Porous Mat; 6;(1999);191.
- [72] : B. O. Gbemeloluwa, T.Duwane ,<< The Potential Use of Acid Treated Dried Sunflower Seed Hull as a Biosorbent for the Removal of Textile Effluent Dye from Aqueous Solution>>,Department of Civil Engineering , Morgan State University, Baltimore , MD 21251 MD . USA, P21 ,22.
- [73] A. Chelma, H.F. Longo, «Valorisation des sous produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail », Rev .Energ. Ren: production et valorisation biomasse, 2001, 59-64.
- [74] : A. THENARD. Acétylène liquéfié et solidifié sous l'influence de l'effluve électrique. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 78, pages 219, 1874.23
- [75] M. REMY et G. HENRION. Physique des plasmas. Le Vide, 300 (2), pages 496–518, 2001.24

ANNEXE A : VARIATIONS DES PARAMETRES

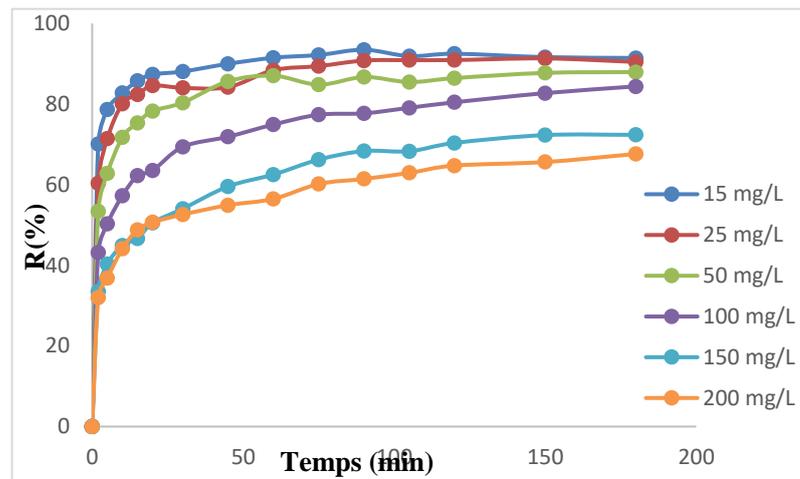


Figure 2 :Évolution du taux d'adsorption en fonction de concentration ($m=0.75g$, $pH=8$, $T=25^{\circ}C$ et $W=250tr/min$).

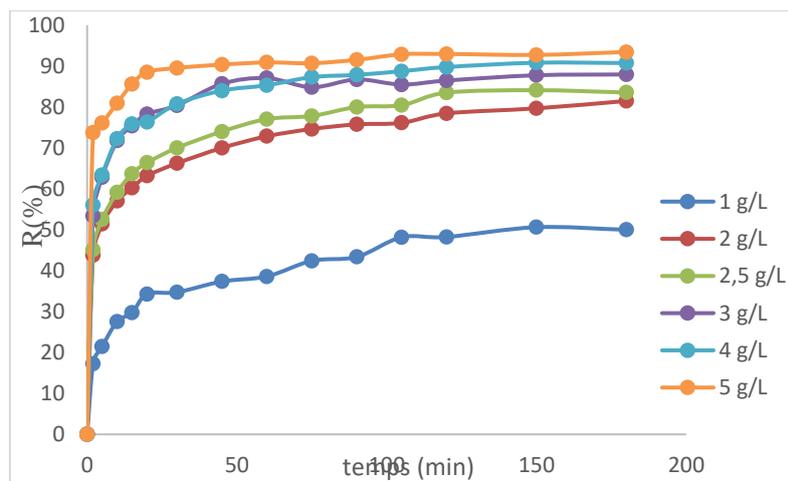


Figure1: Évolution du taux d'adsorption en fonction de la masse ($C_i=50mg/L$, $pH=8$, $T=25C$, $W=300 tr/min$)

ANNEXE A : VARIATIONS DES PARAMETRES

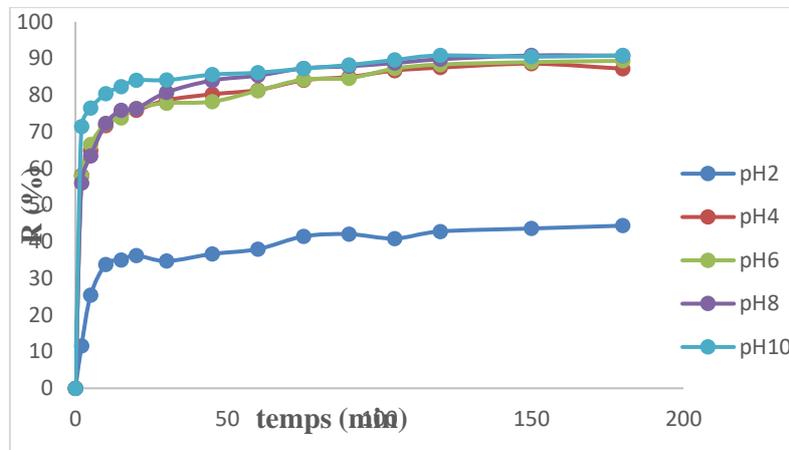


Figure 3 : Évolution du taux d'adsorption en fonction de pH ($m=4\text{g/l}$; $C_i=50\text{mg/L}$; $W=300\text{tr/min}$; $T=25^\circ\text{C}$)

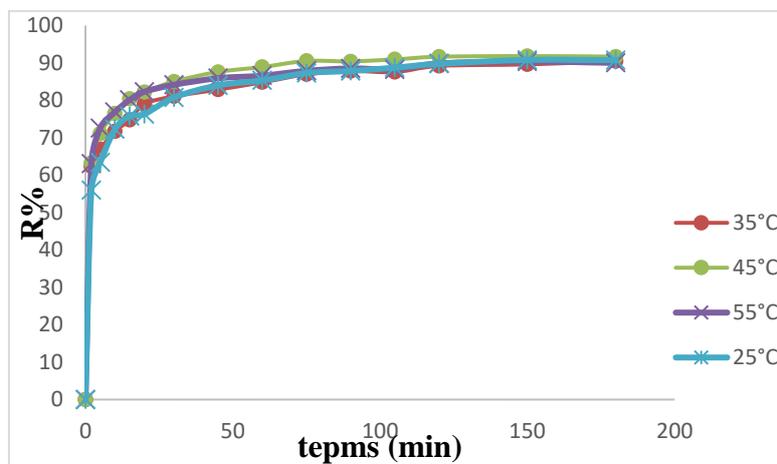


Figure 4 : Évolution du taux d'adsorption en fonction de température (T) ($m=4\text{g/l}$; $C_i=50\text{mg/L}$; $W=300\text{tr/min}$; $\text{pH}=8$)

ANNEXE A : VARIATIONS DES PARAMETRES

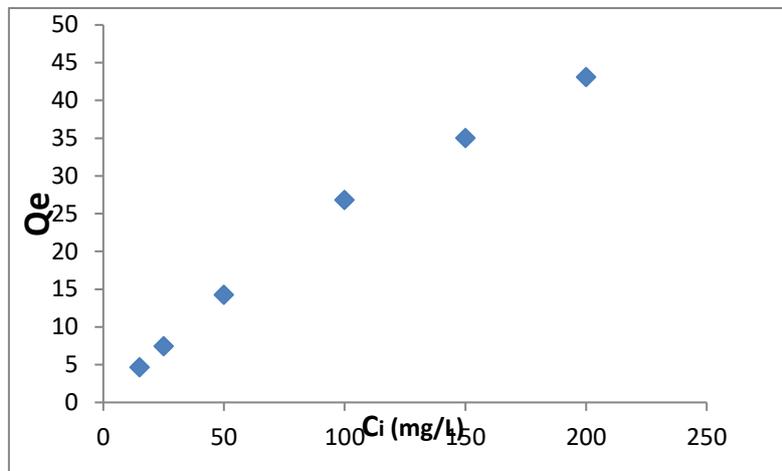


Figure 05 : Figure 2 : Évolution de la quantité équivalent en fonction de la concentration initiale ($m=0.75g/250ml$, $pH=8$ et $W=250tr/min$).

ANNEXE B : COURBES D'ETALONNAGES

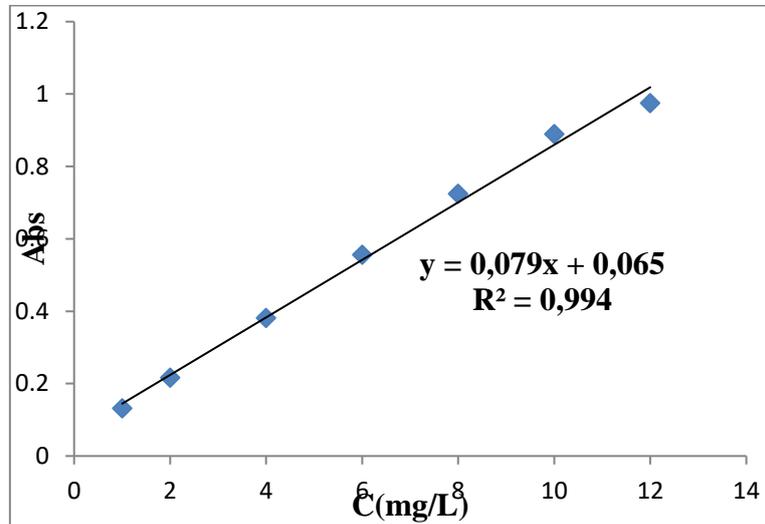


Figure : courbe d'étalonnage pH=2

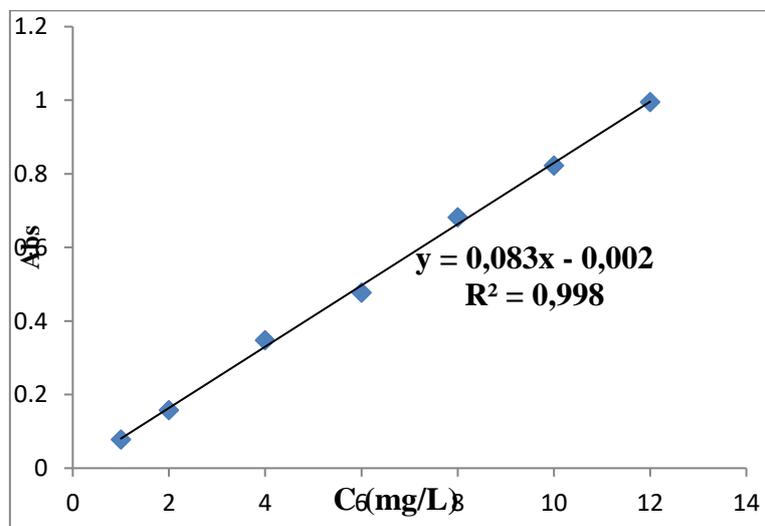


Figure : courbe d'étalonnage pH=4

ANNEXE B : COURBES D'ETALONNAGES

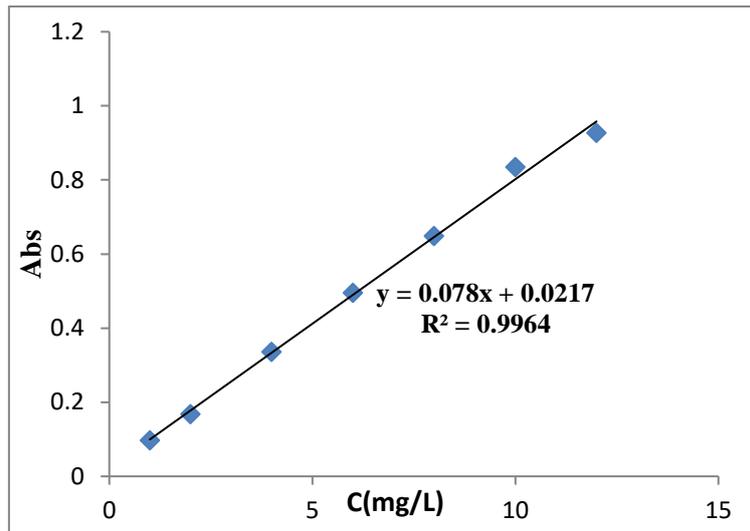


Figure : courbe d'étalonnage pH=6

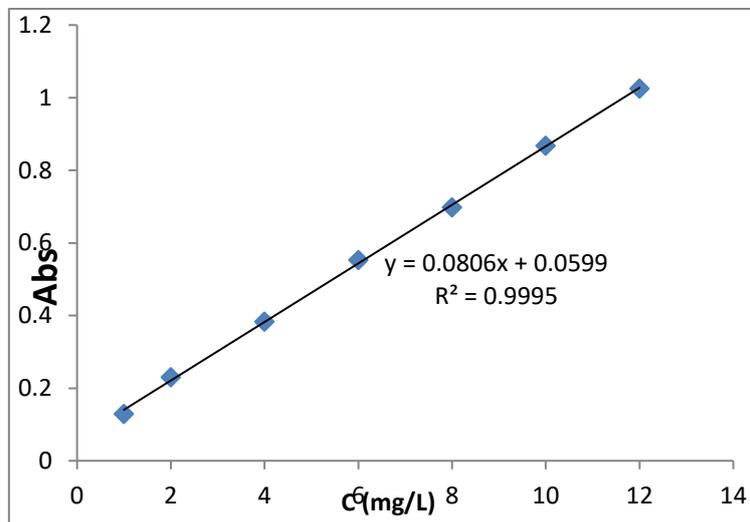


Figure : courbe d'étalonnage pH=8

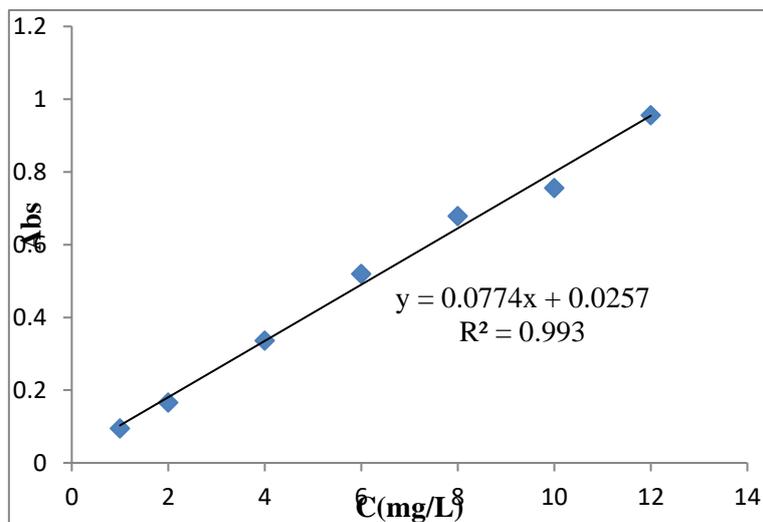


Figure : courbe d'étalonnage pH=10

ANNEXE C : MODELISATION DES ISOTHERMES

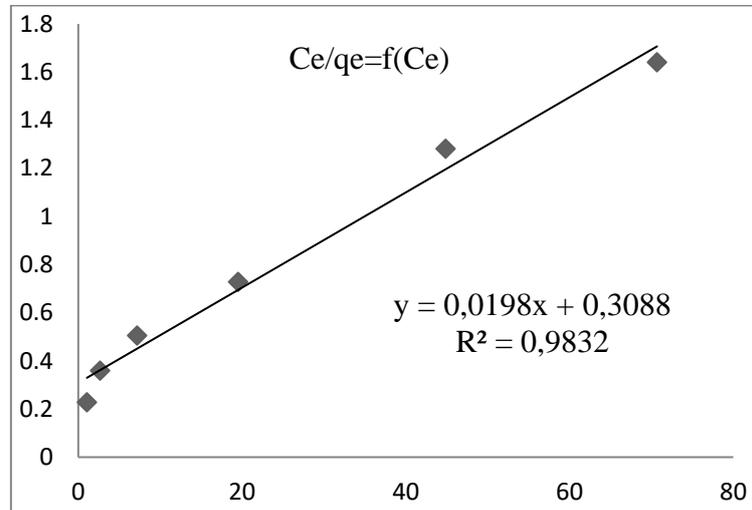


Figure 01 : Représentation linéaire du modèle de Langmuir l'adsorption de (RA) par (GT).

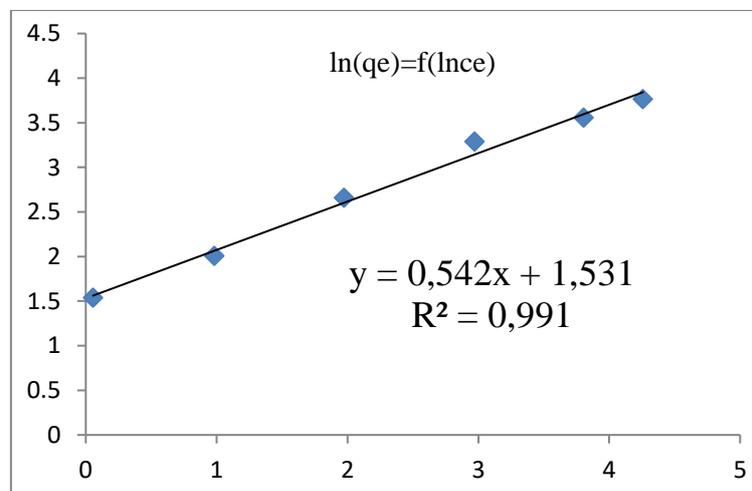


Figure 02: Représentation linéaire du modèle de Freundlich l'adsorption du (RA) par (GT)

ANNEXE C : MODELISATION DES ISOTHERMES

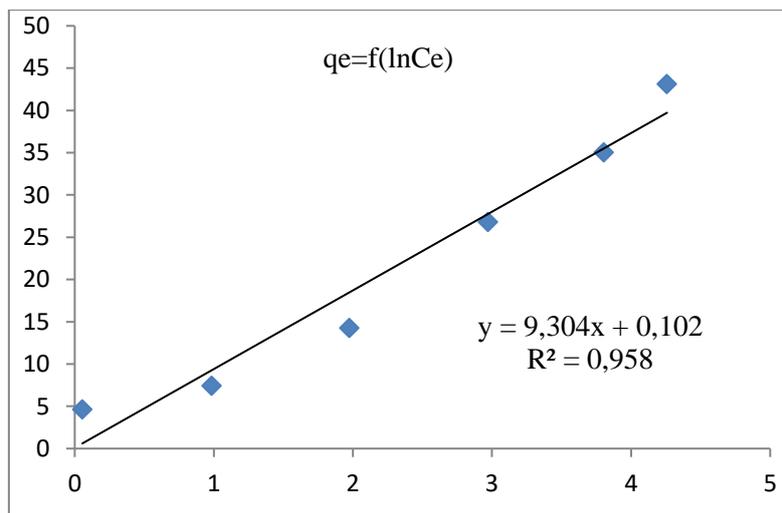


Figure 03: Représentation linéaire du modèle de Temkin l'adsorption du(RA) par (GT).

ANNEXE D : ETUDE THERMODYNAMIQUE

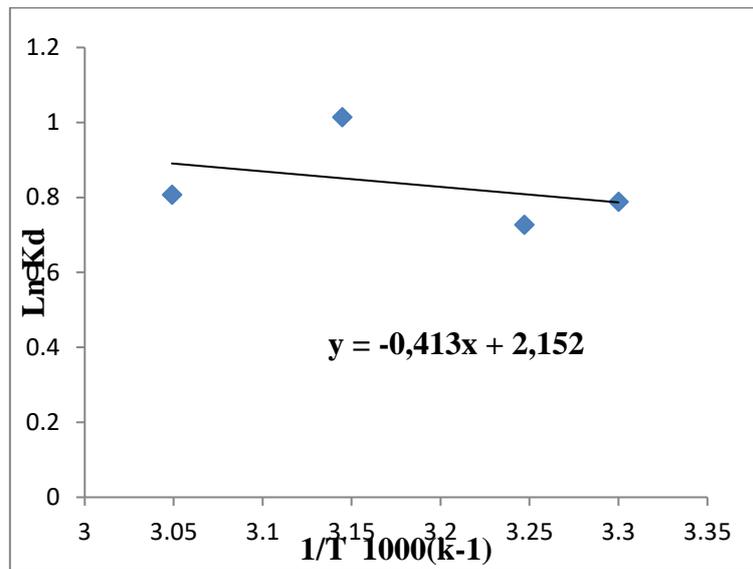


Figure : présentation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

ANNEXE E : CINETIQUE D'ADSORPTION

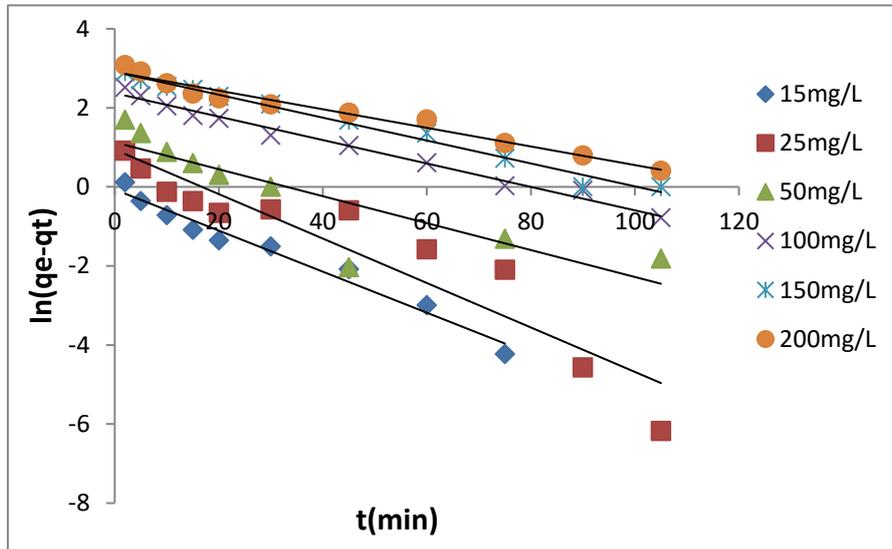


Figure 01: Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour (RA)

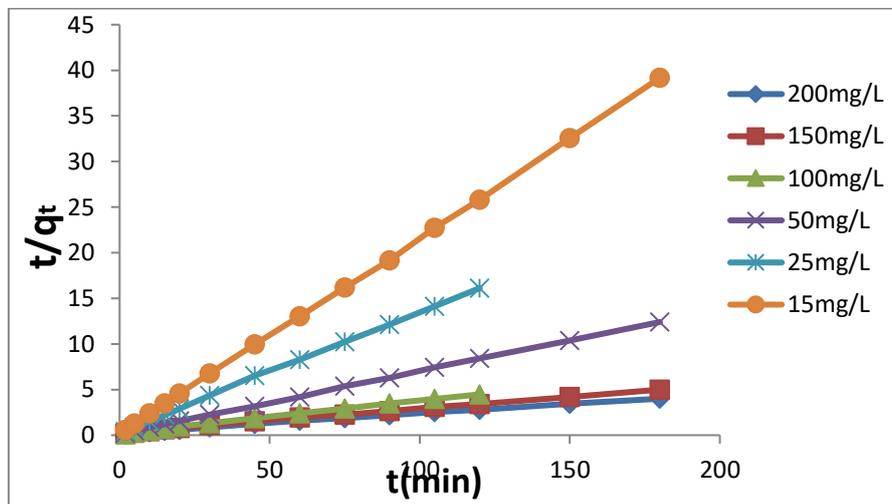


Figure. 02: Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre pour (RA)

ANNEXE E : CINETIQUE D'ADSORPTION

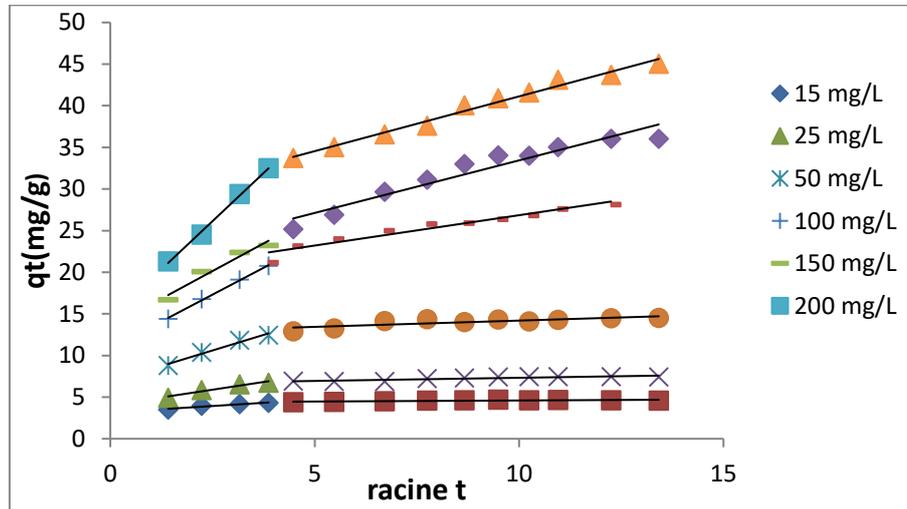


Figure 03 : représentation graphique de modèle diffusion intra-particulaire pour la différente concentration à T=25°C.

ANNEXE F : CARACTERISTIQUE (PGT)

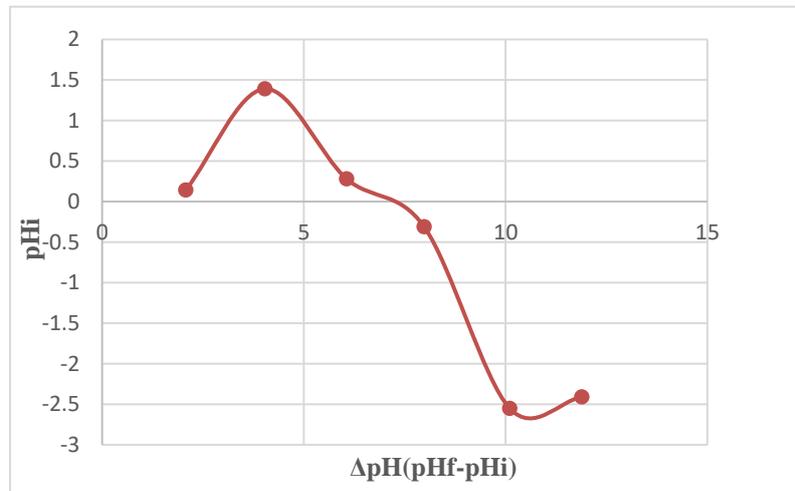


Figure V.2: Détermination du pH_{PCZ} de l'adsorbant.

Résumé

Cette présente étude est consacrée à l'adsorption d'un colorant basique, en l'occurrence le rouge azucryl (RA), sur la poudre de coquilles de graines de tournesol ; un adsorbant alternatif peu onéreux et abondant comparé aux autres adsorbants commerciaux. Nous avons d'abord caractérisé les fonctions de surface par la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier et déterminé le pH du point de charge nulle.

L'étude de l'influence des différents paramètres (concentration initial en RA, masse de l'adsorbant, pH et température) sur la quantité du RA adsorbée a montré que celle-ci augmente avec la concentration, et est favorable en milieu basique $\text{pH} > 8$. Par contre, la température n'a pas d'effet appréciable sur le processus. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du colorant sur l'adsorbant suit la cinétique de pseudo-second ordre ($R^2 > 0,99$). Les données ont été analysées à l'aide des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Le modèle de Langmuir décrit bien l'équilibre d'absorption AR (paramètres, $R^2 = 0,983$). L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption est endothermique ($\Delta H^\circ = 1,169 \text{ KJ/mol}$), spontanée ($\Delta G^\circ < 0$), et le mécanisme d'adsorption est de type physique.

Mots-clés: adsorption; rouge azucryl; coquilles de graines de tournesol; cinétique; isothermes.

Abstract

This study is devoted to the adsorption of a basic dye, in this case azucryl red (RA), on sunflower seed shell powder; an inexpensive and abundant alternative adsorbent compared to other commercial adsorbents. We first characterized the surface functions by Fourier transform infra-red spectroscopy and determined the pH of the zero charge point. The study of the influence of the different parameters (initial RA concentration, mass of the adsorbent, pH and temperature) on the amount of adsorbed RA showed that it increases with the concentration, and is favorable in basic pH medium. > 8 . Contrariwise, the temperature has no appreciable effect on the process. The results obtained show that the adsorption of the dye on the adsorbent follows the pseudo-second-order kinetics ($R^2 > 0.99$). The data were analyzed using the Langmuir, Freundlich and Temkin models. The Langmuir model describes well the absorption equilibrium AR (parameters, $R^2 = 0.983$). The thermodynamic study has shown that the adsorption is endothermic ($\Delta H^\circ = 1.169 \text{ KJ/mol}$), spontaneous ($\Delta G^\circ < 0$), and the adsorption mechanism is physical.

Keywords: adsorption; azucryl red; sunflower seed shells; kinetics; isothermal.

ملخص

كرسنا هذا العمل لدراسة إمتزاز صبغة أساسية الأزوكريل الأحمر على مسحوق قذيفة عباد الشمس. تعتبر هذه الأخيرة مادة ماصة بديلة غير مكلفة ووفيرة مقارنة مع مواد ماصة تجارية. حيث قمنا أولاً بتمييز وظائف السطح بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء و تحديد درجة الحموضة في نقطة الشحن الصفوية. أظهرت دراسة تأثير المعلمات المختلفة (تركيز RA) الأولى ، كتلة المادة الماصة ، درجة الحموضة ودرجة الحرارة) على كمية (RA) الممتز أنه يزداد مع التركيز ، (وبفضل في وسط الرقم الهيدروجيني الأساسي. < 8 . على عكس ذلك ، فإن درجة الحرارة ليس لها أي تأثير ملموس على العملية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن امتصاص الصبغة على الممتزات يتبع حركية الدرجة الثانية المزيفة $R^2 < 0.99$). تم تحليل البيانات باستخدام نماذج **Langmuir** و **Freundlich** و **Temkin**. يصف نموذج **Langmuir** جيداً توازن الامتصاص **AR** (المعلمات ، $R^2 = 0.983$). أظهرت الدراسة الحرارية أن الامتزاز ماص للحرارة ($\Delta H^\circ = 1.169 \text{ KJ/mol}$) ، عفوي ($G^\circ > 0$) ، وآلية الامتزاز مادية. لكلمات الرئيسية: الامتزاز؛ الأزوكريل الأحمر؛ قذائف بذور عباد الشمس. حركية. متحاور.