

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Laboratoire électrochimie et corrosion



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

Étude comparative entre deux polymorphes du carbonate de calcium (calcite et aragonite) à base de coquillage de moule (perna perna) comme supports fixateurs d'un polluant organique (rouge de congo).

Présenté par :

Madoune Mohamed Amine

Achour Oussama

Encadré par :

Mr. A. BADIS

Mr.K.Boudjema

Année universitaire 2018/2019

RESUME

Ce présent travail est une contribution à l'étude de la valorisation d'un biomatériau à base de coquillage de moule de l'espèce *Perna perna*, après transformation en deux poudres (poudre calcinée et poudre brute) afin de les utiliser pour l'élimination d'un colorant organique (Rouge Congo : RC) par adsorption. La caractérisation du biomatériau élaboré en tant qu'adsorbant est faite par plusieurs techniques à savoir : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Microscopie électronique à balayage (MEB) et Point de charge nulle (pHpzc). L'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption (masse de l'adsorbant, pH, temps de contact, concentration initiale du colorant, température et vitesse d'agitation) a été étudiée. Le temps de contact de 60 min pour la poudre calcinée et 30 min pour la poudre brute, est suffisant pour atteindre le temps de pseudo-équilibre. Les différents résultats obtenus ont été modélisés en utilisant le modèle de Langmuir et Freundlich qui montre que le modèle de Freundlich est le plus représentatif.

Mots clés : Biosorption, Poudre à base de coquillage, *Perna perna*, Rouge Congo.

ABSTRACT

In this work, we study of the valorization of a biomaterial based on mussel shell of the species *Perna perna* to a prepared powder and its use for the elimination of an organic dye (Red Congo: RC) by adsorption. The characterization of the adsorbent biomaterial was done by several techniques named: Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electronic Microscopy (SEM) and zero point of charge (pHpzc). The influence of some physicochemical parameters on the adsorption capacity (adsorbent mass, pH, contact time, initial dye concentration, temperature, Agitation speed) was studied. The contact time of 60 min for the calcined powder and 30 min for the raw powder is sufficient to reach the pseudo-equilibrium time. The different results obtained were modeled using the Langmuir and Freundlich model which shows the Freundlich model and the most representative.

Keywords: Biosorption, Calcined mussel shells, *Perna perna*, Red Congo.

ملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة تقييم قشور بلح البحر إلى مسحوق جاهز واستعماله في نزع ملون عضوي (احمر الكونغو) عن طريق الامتزاز. تم دراسة خصائص المادة الممتزة من خلال عدة تقنيات وهي: طيف الأشعة تحت الحمراء، المسح المجهر الإلكتروني. كما درسنا تأثير بعض الخصائص الفيزيوكيميائية على سعة الامتزاز مثل كتلة المادة المازة، درجة الحموضة، زمن الاتصال، تركيز الملون، درجة الحرارة، سرعة الدوران 30. دقيقة من زمن الاتصال كافية للوصول إلى وقت التوازن بالنسبة للمسحوق الخام و 60 دقيقة بالنسبة للمسحوق المكلسن. وقد تم نمذجة النتائج المختلفة التي تم الحصول عليها باستخدام نموذج لانغمير وفريندليتش ولقد تبين أن الامتزاز عند درجة حرارة ثابتة يتفق مع نموذج فريندليتش.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، قشور بلح البحر، *Perna perna*، احمر الكونغو.

REMERCIEMENTS

On remercie dieu tout puissant qui nous a donné la force et la santé, le courage et la volonté tout au long de notre travail pour qu'il soit une réussite mérité.

Ces travaux de recherche ont été menés au laboratoire d'électrochimie et corrosion, au niveau du département de Génie des Procédés de l'université de Saad Dahleb Blida 1.

Nous exprimons d'abord nos profonds remerciements, notre vive reconnaissance et notre sincère gratitude au monsieur Abdelmalek BADIS, professeur à l'Université de Saad Dahlab Blida 1 pour avoir accepté de nous encadrer et pour ses précieux conseils et ses justes orientations qu'il n'a cessé de nous apporter tout au long de cette recherche.

On voudrait à présent, exprimer nos remerciements les plus respectueux à notre co-promoteur Mr Boudjema KAMEL, pour l'aide et les précieux conseils dont nous avons bénéficiés tout au long de la préparation de ce mémoire.

Nous tenons à remercier profondément le président de jury, qui nous a fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Nous exprimons aussi nos profondes gratitudeux aux examinateurs, pour avoir accepté de juger ce travail. Sans oublier tous les enseignants et responsables des laboratoires du département de génie des procédés.

On remercie tous nos amis et collègues et surtout les personnes qui ont participé de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire et à cette occasion on exprime nos sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire d'électrochimie.

Enfin, on s'adresse nos plus sincères remerciements à nos familles, nos parents et tous nos proches, qui nous accompagnées, aidés, soutenus et encouragés tout au long de la réalisation de ce mémoire.

DEDICACES

À mes parents
en témoignage de leur affection,
leurs sacrifices et de leurs précieux conseils qui m'ont conduit à
la réussite dans tous ce que je fais,

À mes sœurs et mes frères
en leur souhaitant la réussite dans leur vie,

À mon binôme
pour tout ce qu'il a fait pour la réussite de ce travail

À tous mes proches
A tous ceux qui m'ont aidé afin de réaliser ce travail,
et à tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

Oussama, Mohamed Amine

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
DEDICACES	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION.....	01
CHAPITRE 1 : POLLUTION DES EAUX ET COLORANTS TEXTILES	
1.1 La pollution de l'eau.....	03
1.2 Type de polluant	04
1.3 Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile.....	05
1.4 Colorants textiles.....	07
1.5 Classification des colorants.....	08
1.6 Nécessité de traiter les effluents textiles.....	09
CHAPITRE 2: ADSORPTION	
2.1 Définition de l'adsorption.....	11
2.2 Types d'adsorption.....	11
2.3 Le mécanisme d'adsorption d'un colorant.....	12
2.4 Les adsorbants : propriétés générales.....	13
2.5 Qualités des adsorbants.....	16
2.6 Critères du choix d'un adsorbant.....	16
2.7 Utilisation industrielle de l'adsorption.....	17
2.8 Les isothermes d'adsorption.....	17
2.9 Modèles d'adsorption du RC.....	18
2.10 Cinétique d'adsorption du RC.....	20

CHAPITRE 3 : MATERIEL ET METHODES

3.1. Introduction.....	22
3.2. Matériel.....	22
3.3. Méthodes.....	23
3.3.1. Préparation de l'adsorbant.....	23
3.3.2. Méthodes et techniques de caractérisation de l'adsorbant.....	24
3.4. Adsorption en réacteur discontinu	27
3.4.1 Le choix du polluant à étudier.....	27
3.4.2. Caractéristiques physicochimique du Rouge Congo.....	27
3.4.3. Méthodes de dosage.....	29
3.5. Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	30
3.5.1. Cinétiques d'adsorption.....	30
3.5.2. Effet de la dose.....	31
3.5.4. Effet de la concentration initiale de polluant	32
3.5.5. L'effet de pH.....	32
3.5.6. Effet de la vitesse d'agitation.....	33
3.5.7. Effet de la concentration de sel (NaCl)	33
3.5.8. Effet de la température	34
3.6. Cinétique d'adsorption.....	34
3.7. Modélisation des isothermes	34
d'adsorption.....	
3.8. Etude thermodynamique.....	35
3.9. Application de l'adsorption du rouge congo.....	36
3.9.1. Préparation de l'eau de mer artificielle.....	36
3.9.2. Application de l'adsorption du RC dans l'eau de mer artificielle et naturelle	36

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Introduction.....	38
4.1.1. La préparation de support adsorbant.....	38
4.2. Caractérisation des matériaux.....	38
4.2.1. Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	39

4.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)	40
4.2.3. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC})	43
4.3. Résultats de l'analyse de colorant étudié et leur stabilité.....	44
4.4. Etude de l'adsorption du RC sur la poudre à base de coquillage.....	45
4.4.1. Cinétique d'adsorption.....	45
4.4.2. Effet de la masse.....	47
4.4.3. Effet de la concentration.....	47
4.4.4. Effet du pH.....	48
4.4.5. Effet de la vitesse d'agitation.....	50
4.4.6. Effet des ions de chlorure de sodium.....	51
4.4.7. Effet de la temperature.....	52
4.5. Etude thermodynamique.....	54
4.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	56
4.6.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	56
4.6.2. Modèle de pseudo dixième ordre.....	58
4.7. Modélisation des isothermes.....	59
4.7.1. Modèle de Langmuir.....	59
4.7.2. Modèle de Freundlich.....	60
CONCLUSION	62
APPENDICE : LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS	
REFERENCES	
ANEXES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1	Représentation schématique des différents types de pores.....	14
Figure 2.2	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant...	15
Figure 2.3	Classification de Gilles et al.....	17
Figure 3.1	L'étape de calcination de poudre.....	24
Figure 3.2	Photo montrant le cycle d'adsorption en mode statique.....	30
Figure 4.1	Les supports adsorbants synthétisés.....	38
Figure 4.2	Spectre IR de la poudre a base de coquillage brute et calciné.....	39
Figure 4.3	MEB Micrographe de la poudre à base de coquillage de moule.	41
Figure 4.4	La composition chimique de la poudre à base de coquillage de moule.....	42
Figure 4.5	Détermination du point de charge nulle des poudres.....	43
Figure 4.6	Spectre visible du colorant rouge congo étudié.	44
Figure 4.7	Représente la courbe d'étalonnage du RC.....	45
Figure 4.8	Effet de temps sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg.g ⁻¹) (V solution= 10 ml; V agitation= 200 tr.min ⁻¹ ; temps [5min - 24h] ; T = Tambiante, ; m= 5 mg; [RC] C0=100mg.L ⁻¹).....	46
Figure 4.9	Capacité d'adsorption du RC sur les deux poudres en fonction de la concentration initiale.....	48
Figure 4.10	Effet du pH sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg .g ⁻¹).....	49

Figure 4.11	Effet de la concentration de NaCl sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg.g-1).....	51
Figure 4.12	Effet de température sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg.g-1).	53
Figure 4.13	Représente Ln (Qe/Ce) en fonction de (1/T)	55
Figure 4.14	Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du RC.....	57
Figure 4.15	Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du RC.....	58
Figure 4.16	Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir.....	59
Figure 4.17	Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich.....	60
	Tableau I.1 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile...	07
	Tableau I.2 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile....	09
	Tableau 2.1: caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	13
	Tableau 3. 1 : Caractéristiques de Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO.....	26
	Tableau 3.2 : Les propriétés physicochimiques du Rouge Congo.....	28
	Tableau 3.3 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la dose.....	31
	Tableau 3.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration initiale.....	32

LISTE DES TABLEAUX	32
Tableau 3.6 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la vitesse d'agitation.....	33
Tableau 3.7 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration de (NaCl).....	33
Tableau 3.8 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la température.....	34
Tableau 3.9 : Le dosage nécessaire à la préparation de l'eau de mer artificielle selon la méthode de Kester et al (1967) [34], Grasshoff (1976).....	36
Tableau 3.10 : Conditions opératoires utilisées pour l'application de l'adsorption de RC dans l'eau de mer naturelle.....	37
Tableau 4.1 : La composition chimique de la poudre à base de coquillage de moule.....	42
Tableau 4.2 : Représente la valeur de λ max (nm) du RC.....	43
Tableau 4.3 : Capacité d'adsorption du RC sur les poudres en fonction de la masse d'adsorbant.....	47
Tableau 4.4 : Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg.g ⁻¹).....	50
Tableau 4.5 : Représente les Paramètres thermodynamiques de processus d'adsorption de RC sur la poudre Brute et calcinée.....	55
Tableau 4.6 : Représente les valeurs de K, R, Qe.théo, Qe.exp de chaque ordre.....	56

INTRODUCTION

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation des secteurs agricole, industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70,22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1].

L'un des importants polluants, ce sont les colorants synthétiques organiques qui sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants sont toxiques [1] comme tous les composés organiques dangereux.

La décoloration des rejets de textile a fait l'objet de très nombreuses études. Les procédés physico-chimiques tels que la coagulation-floculation, l'oxydation, l'adsorption et la filtration membranaire ont largement été étudiés et ont révélé une grande efficacité de décoloration des eaux. En revanche, les procédés de traitement biologique sont très peu utilisés dans le traitement des eaux polluées par des colorants à cause de leur faible biodégradabilité. A l'échelle industrielle, on utilise le couplage physicochimie-biodégradation pour éliminer la pollution due aux colorants. D'autres traitements physico-chimiques sont actuellement utilisés incluant la chloration, l'ozonation et l'osmose inverse [2]. Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, de fonctionnement et du coût financier. L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le

charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux, la technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [3].

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbants biodégradables, fabriqués à partir des sources naturelles, ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des coquilles de moule ont été largement utilisés pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption [4].

Ce présent travail a pour objectif la valorisation des coquilles de moule dans l'adsorption d'effluents suspectés de polluer les eaux, Le plan de ce mémoire est composé de quatre chapitres :

Le premier et le deuxième chapitre de ce mémoire sont consacrés au rappels bibliographiques sur la pollution d'eau, les colorants, et les différents travaux relatifs à l'adsorption de différents polluants. Une partie est consacrée pour donner des généralités sur l'adsorption, et aussi une partie sur les moules et leurs caractéristiques.

Le troisième chapitre, protocole de synthèse de la poudre à base coquillage les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail et les procédures expérimentales utilisées pour l'adsorption du rouge Congo.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats trouvés et l'interprétation des différents résultats obtenus relatif à l'application des différents adsorbants dans l'élimination du rouge Congo.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

POLLUTION DES EAUX ET COLORANTS TEXTILES

Si la Terre est appelée la planète bleue, ce n'est pas un hasard, elle est recouverte à 71% d'eau et d'une belle couleur bleue clairement visible depuis l'espace. L'eau douce, essentielle à nos besoins, ne représente que 1% du total des mers et des océans présents sur terre. Elle est donc un capital limité et fragile car menacée par une consommation croissante et par de multiples pollutions. Elle est aussi une ressource naturelle indispensable, non renouvelable, qu'il faut impérativement préserver.

1.1 La pollution de l'eau.

La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau et que celles-ci en dégradent sa qualité. Ainsi, la pollution de l'eau peut résulter d'une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de la vie de la flore et de la faune aquatiques; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel. La pollution hydrique est provoquée par le rejet d'eau salie par les activités domestiques (lavages et nettoyages divers, évacuation des urines et matières fécales, ...) mais également par les rejets dus aux activités industrielles et agricoles.

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou un niveau de traitement insuffisant : Cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique. L'effluent désigne les eaux (généralement altérées de pollution organique, chimique, thermique...) sortant de chez un usager ou un groupe d'usagers [5].

L'industrie textile consomme de grandes quantités d'eau et produit des rejets liquides ayant une charge élevée en polluants de divers types. Les rejets des usines de teinture dans cette industrie sont classés parmi les sources de pollution les plus dangereuses. Les effluents peuvent présenter des caractéristiques variables en ce qui concerne leurs volumes et leurs concentrations en polluants [6].

1.2 Type de polluant

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories :

✓ **Pollution physique**

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution atomique (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [6].

✓ **Pollution chimique**

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables [6].

✓ **Pollution biologique**

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.) [6].

Origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories: Pollution urbaine, domestique, agricole et pollution industrielle [6].

✓ **Pollution domestique**

Due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc...) [6].

✓ **Pollution urbaine**

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par de petites entreprises. Le flot déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les

déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques [6].

✓ **Pollution agricole**

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates [6].

✓ **Pollution industrielle**

Toutes les entreprises industrielles consomment de l'eau pour le procédé, le refroidissement, la production de vapeur et le nettoyage. Une partie variable de cette eau est rejetée dans les effluents de l'installation; la qualité et la quantité de ces derniers dépend:

- De la nature de l'activité.
- De la conduite de l'installation.
- Des équipements anti-pollution existant [6].

Ces effluents peuvent causer des pollutions chimiques (organiques) (industries agroalimentaires, papeteries, tanneries, usines textiles, colorants,...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension, radioactivité, ...).

1.3 Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile

L'industrie textile est l'un des pollueurs majeur du secteur industriel, leurs eaux usées sont caractérisées par leur couleur intense, grandes quantités de surfactants, éléments dissous, pH élevé et possibilité de contenir des métaux lourds (Cu, Cr, Ni).

Les colorants modernes entrants dans l'industrie textile possèdent une grande stabilité et contiennent des cycles aromatiques. Cependant, 30% de la quantité de colorants utilisés est rejetée dans les eaux usées qui se trouvent chargées de colorants, difficiles à purifier et nuisent beaucoup à l'environnement de par leur faible biodégradabilité et la difficulté des microorganismes à les assimiler [7].

L'industrie des matières colorantes ou celle utilisant ces dernières, pollue par ses rejets l'environnement et engendre des problèmes toxicologiques pour l'être humain [7].

La couleur d'une eau est due à la présence de composés (colorants) variés d'origine minérale ou organique. La couleur est due à l'existence de bandes d'absorption dans le visible créées par la présence dans une même molécule de plusieurs liaisons insaturées (éthylénique, benzénique, carbonyle) ou de plusieurs groupes dits chromophores (groupements azoïques, nitrés, nitrites, sulfoxyde). Il suffit d'une très faible concentration en substance colorée pour induire une forte coloration. La nuisance générée est essentiellement visuelle [8].

L'augmentation de la couleur rend l'eau des effluents industriels correspondant impropre aux usages domestiques et industriels et réduit la transmittance de la lumière ce qui limite la croissance des plantes aquatiques et provoque indirectement un préjudice pour la pisciculture.

Les groupements électrophiles ou radicalaires attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [9].

La formation d'amines primaires par rupture des liaisons azoïques, empêche le transport de l'oxygène dans le sang [9].

Due à leur nocivité, les colorants peuvent entraîner une sensibilité par contact avec la peau (Eczéma) [9].

D'après les données fournies par le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement et publiées par le CAR/PP[22], la consommation annuelle de l'industrie textile algérienne est de 40,12 tonnes de pigments et de colorants. 30% des industries correspondant aux sous-secteurs textiles de la teinture, du finissage et de l'impression possèdent des stations d'épuration des eaux résiduaires et 70% réalise le rejet sans épuration préalable [10].

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 (Tableau I.1). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau I.1 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [11].

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation(%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 - 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 - 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 - 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 - 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 - 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 - 10

1.4 Colorants textiles

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [12].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe

chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le Tableau 1.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [13].

Nomenclature

Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis des noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres pouvant avoir différentes significations (par exemple : B = bleuâtre, R= rougeâtre, Y ou G ou J = jaunâtre) [13].

1.5 Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [13].

A. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

B. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Dans le tableau I.2 nous présentons les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Tableau I.2 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile[14].

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peuvent être appliqués directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	non hydrosolubles
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de Colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

1.6 Nécessité de traiter les effluents textiles

Les dangers évidents.

- Eutrophisation: Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.
- Sous-oxygénation: Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène.
- Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la

capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [15].

- **Les dangers à long terme**
- La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :
 - ❖ Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
 - ❖ Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
 - ❖ La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
 - ❖ Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- Bioaccumulation: Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- Cancer: Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.
- Sous-produits de chloration: Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous-produits de chloration sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [15].

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [16].

2.1 Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [3]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

2.2 Types d'adsorption

2.2.1 L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [17]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [18].

2.2.2 L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [17]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [19]. La physisorption est rapide et réversible.

2.3 Le mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un processus, largement répandu pour l'élimination d'un colorant a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [20,21].

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

1. La diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. La diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Le 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. La réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

La capacité d'adsorption correspond à la quantité maximale de soluté adsorbée dans les conditions opératoires fixées par unité de masse d'adsorbant frais, elle dépend donc de :

1. la surface développée ou surface spécifique du matériau.
2. la nature de la liaison adsorbât-adsorbant entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.
3. le temps de contact entre le solide et les solutés.[22]

2.4 Les adsorbants : propriétés générales

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A coté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés . Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à 100 m²/g et pouvant atteindre quelques milliers de m²/g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm [3].

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [23].

2.4.1. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1: caractéristiques des principaux adsorbants industriels [24].

adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

2.4.2 Les propriétés des adsorbants

2.4.2.1 Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (**Figure 2.1**).

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

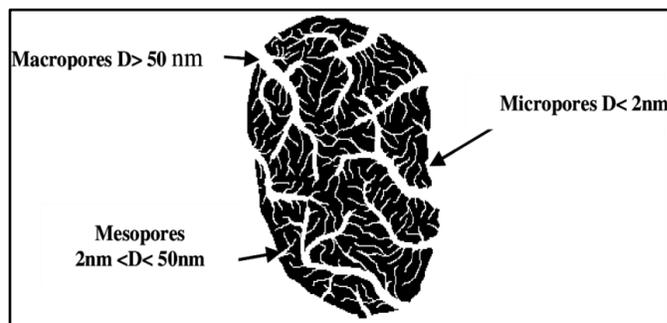


Figure 2.1: Représentation schématique des différents types de pores.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [12].

2.4.2.2 La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $m^2.g^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant **Figure 2.2**.

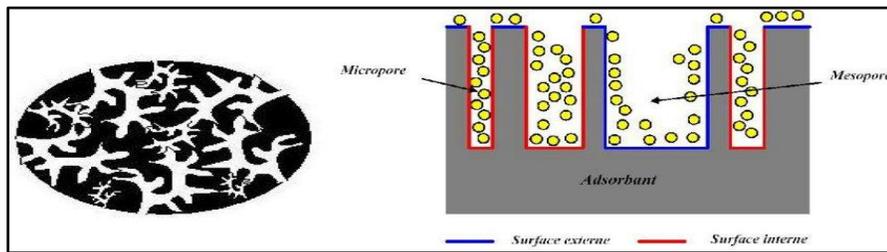


Figure 2.2: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores.

La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [12].

2.4.3 Le charbon actif comme adsorbant

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [23] notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le

rapportent [24]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement

(température de pyrolyse et le temps d'activation...ect). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, *les résidus d'agricultures* sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [7]. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent [24], permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

2.5 Qualités des adsorbants

Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes [3] :

1. Une haute capacité d'adsorption.
2. Une grande efficacité pour adsorber des substances à faibles concentrations.
3. Une sélectivité élevée.
4. Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.
5. Une grande inertie chimique.
6. Un coût peu élevé.

2.6 Critères du choix d'un adsorbant

1. La surface spécifique qui est une mesure de capacité de sorption de l'adsorbant.
2. La distribution de tailles des grains détermine la perte de charge lors de l'écoulement.
3. Le facteur de forme ou de rugosité est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance.
4. La distribution des tailles de pores, joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption [7].

2.7 Utilisation industrielle de l'adsorption

Parmi les applications, on cite : le séchage, la purification et la désodorisation des gaz (air), le raffinage des produits pétroliers, la catalyse de contact, la déshumidification, la récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation, la décoloration des liquides, la chromatographie gazeuse (méthodes de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes sur un adsorbant donné).

2.8 Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par une masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant adsorbât sont multiples. On peut avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non [25].

Parmi les classifications proposées dans la littérature, on distingue celle de Brunauer et coll. et celle de Gilles et al. [26]. Cette dernière (Figure. 2.3) qui présente quatre classes principales (S, L, H et C) est la plus utilisée dans l'adsorption en phase aqueuse.

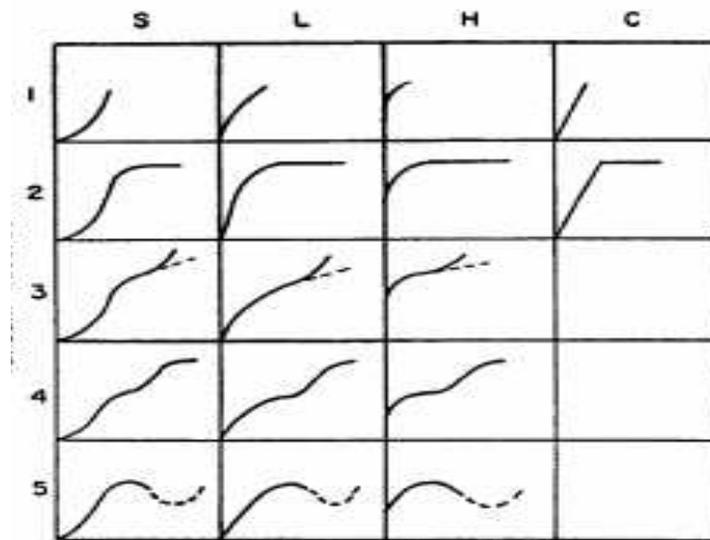


Figure 2.3 : Classification de Gilles et al. [26]

Le type S

Les isothermes de type S sont obtenues lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire, l'adsorption de ces molécules se fait verticalement.

Le type L

Cette forme courante, présente un palier indiquant que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Elle est caractéristique de l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles.

L'isotherme L est de loin la plus répandue dans la littérature de la chimie des sols et l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuses. Elle est caractérisée par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations, ce qui indique que l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [26].

Le type H

Ce type de courbes s'observe lorsque les solutés présentent une grande affinité pour les adsorbants. A très faibles concentrations ces isothermes ne débutent pas à zéro sur l'axe des quantités adsorbées à l'équilibre mais à une valeur positive. Ces isothermes sont souvent rencontrées lorsque le soluté est chimisorbé.

Le type C

Ce type d'isothermes indique qu'il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption. Elles sont caractéristiques de l'adsorption de solutés ayant une grande affinité pour le solide.

2.9 MODELES D'ADSORPTION

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich, Temkin, Elovich, etc... Ces modèles,

notamment celui de Freundlich, s'ils prennent en compte implicitement l'hétérogénéité énergétique de la surface, ne permettent pas de l'étudier ni de connaître la nature des sites de fixation des différentes molécules.

2.9.1 Modèle de Langmuir

Développée à l'origine pour décrire les mécanismes d'adsorption d'un gaz sur un solide, l'équation de Langmuir est largement utilisée pour les systèmes diphasiques gaz-solide et liquide-solide.

Dans la théorie initiale, Langmuir suppose que la surface du solide comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption. Il indique également que la réaction d'adsorption est réversible (désorption).

Par la suite d'autres hypothèses de validité se sont greffées pour simplifier l'équation :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant ;
- Chaque site ne peut adsorber qu'un ion ou une molécule ;
- L'adsorption est limitée à une seule couche ;
- Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent ;
- Tous les sites sont identiques.

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté. Le modèle de Langmuir s'exprime sous la forme suivante :

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + C_e}$$

Q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide(mg/g).

K_L : la constante de l'équilibre d'adsorption(...) .

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption(mol/l).

2.9.2 Isotherme de Freundlich

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi, contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum.

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale). Elle se présente sous la forme :

$$Q = K_F C_e * \exp\left(\frac{1}{n}\right)$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

K_f , n : des constantes de Freundlich,

K_F : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant,

n : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n<1$ adsorption chimique et si $n>1$ adsorption physique est Favorable[43].

2.10 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

En général, la vitesse d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique. Souvent, on cherche à agir sur elle afin de l'augmenter (accélérer le processus) ou la diminuer selon le cas. La cinétique indique de quels facteurs dépend la vitesse et montre comment on peut la contrôler [27].

Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux types :

Les modèles basés sur la réaction et les modèles fondés sur la diffusion.

2.10.1 Modèle de premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible[27].

L'expression est donnée par Lagergren [28].

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$$

Où :

K_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du RC en (min^{-1}).

Q_e : quantité du RC adsorbée à l'équilibre en (mg.g^{-1}).

Q_t : quantité du RC adsorbée à l'instant t en (mg.g^{-1}).

t : temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1t})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$$

On trace $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne K_1 et Q_e .

2.10.2 Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible[27] :

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante[27] :

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{K_2 Q_e^2} \right) + \left(\frac{t}{Q_e} \right)$$

On trace $\frac{t}{Q_t} = f(t)$, on obtient une droite qui donne K_2 et Q_e

Q_t : quantité du RC adsorbée à l'instant t en (mg.g^{-1}).

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

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

3.1. Introduction

Ce chapitre expose les procédures de préparation de l'adsorbant, la nature et les propriétés de l'adsorbant et les réactifs utilisés, les protocoles expérimentaux concernant les capacités d'adsorption de biosorbant naturel à base de coquillage de moule en l'utilisant comme support adsorbant d'un polluant organique le Rouge Congo (RC).

La procédure expérimentale consiste à caractériser l'adsorbant employé et à étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption de ce matériau, tels que le pH (2,5 -12), la température (30 - 50 c°), le temps de contact (0 -1440 min), la concentration initiale du colorant (100 -1000 mg.L⁻¹), la masse initiale de l'adsorbant (5 -120 mg.L⁻¹), la concentration initiale de NaCl (5 -23.9 g.L⁻¹), la dose a fournir et de [5 -120 mg] et la vitesse d'agitation (200-500 tr.m⁻¹).

3.2. Matériel

3.2.1. Petit matériel

- A. Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, spatule, barreau magnétique, flacons.
- B. Papier filtre ($\varnothing = 45\mu\text{m}$).
- C. Mortier.
- D. Boite filtre.
- E. Barreau magnétique.
- F. Creuset.

3.2.2. Appareillage

- 1. Four (Nabertherm).
- 2. Etuve (Kottermann 2712).
- 3. Spectrophotomètre Infrarouge FT-IR (SHIMADZU 8900).
- 4. Balance (Sartorius).
- 5. Spectrophotomètre UV-vis (SHIMADZU UV Sepetrophothmeter, UV-1800).

6. Centrifugeuse (SIGMA 2-6).
7. pH mètre (HANNA HI 2211).
8. Plaque chauffante (IKA RH- KT/C).
9. diffractomètre à rayons X (PANalytical: XPERT-PRO).
10. Secoueur (CAT S50).
11. Bain marie de marque (Huber).
12. Tamiseuse (Retsch AS 200).

3.2.3. Produits utilisés

1. Coquillage de moule (*Perna perna*).
2. Rouge Congo.
3. Acide nitrique (HNO_3 , 65%, PRS Panreac).
4. Hydroxyde de sodium (NaOH , 98%, PRS Panreac).
5. Nitrate de potassium (KNO_3 , 99%, Sigma- Aldrich).
6. Eau distillé, (pH (6.7), conductivité ($0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$)).
7. Chlorure de sodium (NaCl , 98%, PRS Panreac).
8. Sulfate de magnésium (MgSO_4 , 99,5%, Sigma- Aldrich).
9. Sulfate de sodium (Na_2SO_4 , 99%, Sigma- Aldrich).
10. Chlorure de potassium (KCl , 99%, Sigma- Aldrich).
11. Bromure de potassium (KBr , 99%, Sigma- Aldrich).
12. Bicarbonate sodium (NaHCO_3 , 99.7%, Sigma- Aldrich).
13. Acide borique (H_3BO_3 , 99.5%, Sigma- Aldrich).
14. Fluorure de sodium (NaF , 99%, Sigma- Aldrich).
15. Chlorure de magnésium Hexahydrate ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
16. Chlorure de calcium ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma- Aldrich).

3.3. Méthodes

3.3.1. Préparation de l'adsorbant

Le matériau (support) utilisé dans cette étude est à base des coquilles du mollusque bivalve de genre *Perna perna*. Ainsi, le support adsorbant sous forme de poudre est préparé selon la méthode décrit par EL HADDAD *et al*[29].

En effet, les coquilles des moules dépourvus de tous joints de la moules sont lavés plusieurs fois avec de l'eau de robinet et rincer avec de l'eau distillée puis on les sèche à l'étuve à 105°C pendant 12 h. Les coquilles de moules séchées sont broyées à petits grains, et calcines à 900 °C pendant 2 h. Le résidu a été lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois et après séché à 80°C pendant 24 h. Le matériau obtenu a été finement broyé en différentes tailles de particules dans la gamme de [>32 - <800 μm] dans un mortier d'agate et relavé avec l'eau distillé puis on les sèche à l'étuve à 105°C pendant une nuit, après elles sont calcinees dans un four à une vitesse de chauffage variable de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à 400°C et maintenu à cette température pendant 4 h. Le matériau obtenu est stocké dans des bouteilles en verre pour une utilisation ultérieure sans aucun prétraitement[30].

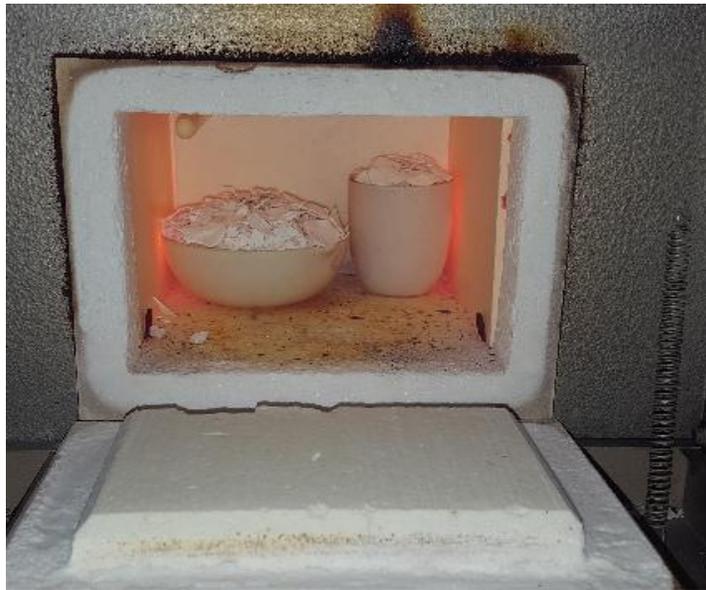


Figure 3.1 : l'étape de calcination de poudre.

3.3.2. Méthodes et techniques de caractérisation de l'adsorbant

La caractérisation du matériau adsorbant s'est faite par plusieurs techniques à savoir : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et Point de zéro charge (pHpzc).

3.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse très fine qui permet de recueillir des informations sur les énergies de liaisons des atomes ou encore la position et les énergies de liaison des protons à l'intérieure d'une structure.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de FOURIER de marque SHIMADZU type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur pour l'acquisition et le traitement des résultats, sur une gamme de 400 – 4000 cm^{-1} .

La préparation des échantillons consiste à mélanger 1 mg du produit solide, sec et finement broyé, avec 250 mg de KBr pur séché à 105 °C. Le mélange est broyé puis compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

3.3.2.2. Analyse par diffraction des rayons (DRX)

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X sur un échantillon. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

L'espacement basal est déterminé sur le spectre de diffraction à partir de la loi de Bragg. Celle-ci donne la relation entre l'inter distance réticulaire «d» d'un cristal ou des feuilletts et l'angle d'incidence du faisceau des rayons X de longueur d'onde λ qui frappe les plans réticulaires, et est diffracté en concordance de phase, avant d'être détecté, d'où la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d.\sin\theta$$

n: nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

d: espace basal, entre 2 plans parallèles successifs du réseau cristallin.

θ : angle de diffraction entre le faisceau incident et le réseau de plans.

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de

référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Et éventuellement l'utilisation de RIR (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel HighScore Plus du fichier PDF-ICDD permet l'estimation semi quantitative des phases correspondantes détectées quand celle-ci est requise et/ou possible.

Le Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO, possède un tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, les essais passent dans les conditions suivantes :

Tableau 3. 1 : Caractéristiques de Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO

puissance du générateur à RX	40 mA, 45 kV
Longueur d'onde Cu K α [Å]	1,5418
Angle de départ [°2Th.]	5,0000
Angle final [°2Th.]	80,0000
Taille du pas [°2Th]	0,0170
Temps du pas [s]	87,2256

3.3.2.3. Le pH de point de charge nulle (pHpzc)

Le pH pzc ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle.

Le point de charge nulle (de pzc), en chimie physique, est un concept relatif au phénomène d'adsorption et il décrit la condition lorsque la densité de charge électrique sur une surface est égale à zéro. Le point de charge nulle (de pzc) des échantillons étudiés a été déterminé comme suit : le pH au point zéro charge a été déterminé par la méthode d'addition de solide [31]. En effet, on ajoute à chaque 50 ml de KNO₃ (0,1 M) dans des flacons fermés en variant le pH de 2.0-12.0 par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M), une masse de (0,1 g) de poudre à base de coquillage de moule. Les solutions obtenues soumises à une agitation manuelle intermittente, à température ambiante, pendant 48 h après, le pH final sera mesuré. La différence entre le pH initial et le pH final a été tracée en fonction du pH initial et le point où $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$ était prise en tant que le pH_{pzc}.

3.4. Adsorption en réacteur discontinu

3.4.1 Le choix du polluant à étudier

Pour évaluer l'efficacité des supports adsorbants, sous formes de poudre à base de coquille de moule dans le traitement des eaux usées, Nous avons utilisé le Rouge Congo. Le choix est basé essentiellement sur plusieurs points on peut citer :

- Les grandes villes d'Algérie sont entourées par des zones industrielles et l'industrie de textile, l'impression, la teinture, le papier, le caoutchouc et les industries plastiques parmi les industries les plus trouvées utilise se colorant.
- Les risques des colorants sur l'environnement.
- Le Rouge Congo est soluble dans l'eau.
- On peut le analyser par Spectrophotométrie UV-vis.

3.4.2. Caractéristiques physicochimique du Rouge Congo

Nous avons choisi comme polluant le Rouge Congo, appelé aussi acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Le Rouge Congo est généré par certaines industries, y compris les textiles, l'impression et la teinture, le papier, le caoutchouc et les industries plastiques. Il est toxique pour de nombreux organismes et est un cancérigène douteux et un colorant mutagène[32], Ce colorant a reçu son nom en hommage à l'exploration du fleuve Congo par Stanley l'année de sa découverte.

DANGERS du Rouge Congo :

Tous les dangers que présente le rouge Congo ammoniacal sont dus à l'ammoniaque, sauf le risque de tacher irrémédiablement les vêtements, qui, lui, incombe au rouge Congo.

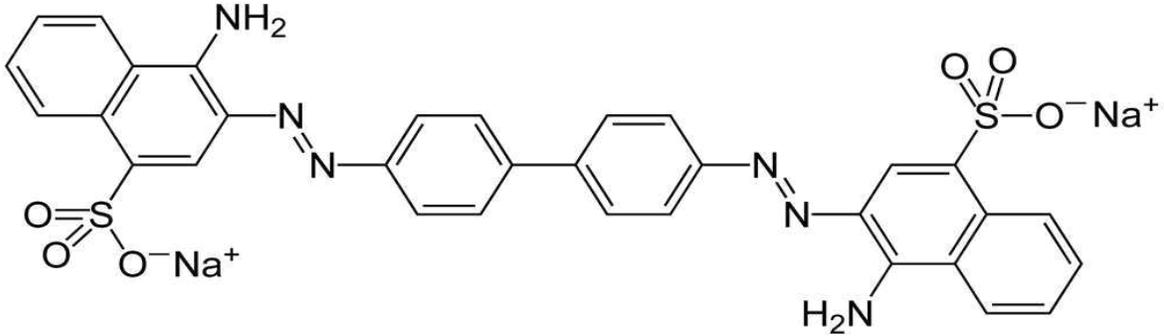
L'ammoniaque, étant très volatile, libère le gaz ammoniac, qui est fortement irritant. Ses propriétés basiques la rendent corrosive, donc, éviter le contact avec la peau et surtout avec les yeux, et éviter de respirer les vapeurs. D'autre part, il est bon de savoir que l'ammoniaque, au contact de l'iode, provoque des réactions à caractère explosif.

Il faut savoir qu'à l'état pur, le rouge Congo :

- est toxique par contact avec la peau
- provoque des brûlures

- est toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment : le RC est létal à 1,43 g/kg de poids humain après contact avec la peau, laver immédiatement et abondamment avec une solution à 1 % de bicarbonate de sodium (NaHCO₃).

Tableau 3.2 : Les propriétés physicochimiques du Rouge Congo.

Rouge Congo	
	
Apparence	poudre rouge foncé
Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂ [Isomères]
Masse molaire	696,663 ± 0,04 g/mol C 55,17 %, H 3,18 %, N 12,06 %, Na 6,6 %, O 13,78 %, S 9,21 % .
pKa	environ 4.
λ_{max} (nm)	496
Propriétés physiques	
T° fusion	>360 °C.
Pression d'ébullition	760 mmHg.
Solubilité (eau 20 °C) (l'alcool)	25 g/l. très soluble dans l'alcool.
Précautions	Un danger de sensibilisation respiratoire rend SGH07 (pour signaler un danger de sensibilisation cutanée, d'irritation cutanée ou oculaire) facultatif.
	

3.4.3. Méthodes de dosage

Spectrophotométrie UV-Visible

L'ultra-violet et le visible permettent le développement des spectres électroniques des molécules. La partie du spectre utilisée est :

- 400 à 800 nm pour le visible.

Le spectre d'absorption UV du notre polluant Rouge Congo a été réalisé avec un spectrophotomètre de type UV-VIS 1800 SHIMADZU à double faisceaux, piloté par un micro-ordinateur dans une cuve ou cellule en quartz d'un centimètre d'épaisseur.

L'absorption optique d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Beer-Lambert, qui s'exprime comme suit :

$$A = \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot L \cdot C$$

- A : l'absorbance (sans unité).
- C : concentration (mol. L⁻¹).
- I₀ : intensité du faisceau incident (sans unité).
- I : intensité du faisceau transmis (sans unité).
- L : épaisseur de la cellule (cm).
- ε : coefficient d'extinction molaire (L. mol⁻¹ .cm⁻¹).

Pour toutes nos expériences, nous avons préparé une solution mère de Rouge Congo de 100 ppm de concentration.

Par un balayage de la solution du Rouge Congo dans le domaine de 400 à 800 nm, on a déterminé la longueur d'onde maximale d'absorption, qui est 496 nm.

A l'aide d'une série des solutions de Rouge Congo à différentes concentrations connues, [2, 5, 10, 12, 15, 20, 25 mg/L]. nous avons tracé la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration. Par ailleurs, on a vérifié que l'absorbance à 496 nm varie linéairement avec les concentrations du Rouge Congo.

3.5. Protocoles expérimentaux d'adsorption

Dans cette partie nous avons étudié plusieurs paramètres ayant une influence sur le phénomène d'adsorption notamment : le temps de contact, le pH du milieu, la concentration du polluant et la masse d'adsorbant.

3.5.1. Cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique consiste à déterminer le temps de contact (le temps de pseudo-équilibre) dans lequel s'adsorbe une quantité maximale de rouge congo.

Le protocole expérimental de la cinétique d'adsorption consiste à introduire dans une série des tubes à essai des mêmes masses de la poudre de coquillage, 5 mg auxquelles sont ajoutés des mêmes volumes de la solution fille de rouge congo $C = 100\text{mg.L}^{-1}$. L'ensemble des tubes est placé sous l'agitation, à une température ambiante ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), dans un secoueur à des vitesses de 200 tours par minute (Figure 3.2) [30].

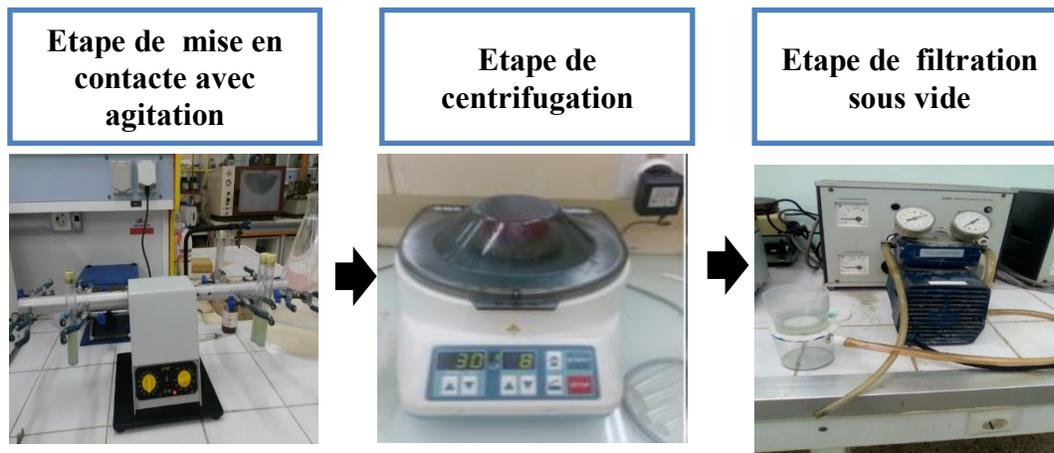


Figure 3.2 : Photo montrant le cycle d'adsorption en mode statique.

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 24 h de contact. Après centrifugation puis filtration à l'aide de filtre à seringue, les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre UV-visible.

Les résultats de la cinétique obtenus sont exprimés sous forme de courbes donnant le rendement d'élimination en fonction de temps de contact et présentés dans la partie résultats et discussions.

Les rendements d'élimination du rouge congo sur la poudre de coquillage sont calculés directement à travers la relation suivante :

Le calcul de pourcentage d'élimination de polluant est calculé par :

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

La capacité d'adsorption est calculée par :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{M}$$

Avec :

R : Rendement d'élimination du polluant (%);

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

C_0 et C_e : Concentration initiale et à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) respectivement ;

V : Volume de la solution (L) ; M : masse de l'adsorbant (g).

3.5.2. Effet de la dose

Pour examiner l'effet du dosage d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du RC, on fait varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant constante la concentration du colorant dans la solution.

Nous avons varié la masse de l'adsorbant de [5 jusqu'à 200 mg]. La concentration initiale du rouge congo égale à $100 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les résultats ont été donnés sous forme de courbe dans la partie résultats et discussions. Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C_0 , V, temps d'agitation, la masse.

Tableau 3.3 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la dose.

C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	100
V (mL)	10
m (mg)	[5 à 200]
Temps d'agitation (min)	50

3.5.4. Effet de la concentration initiale de polluant

La concentration joue ainsi un rôle important dans le phénomène d'adsorption. Dans la présente étude nous avons testés les concentrations suivantes : (100, 200, 300, 400,500, 600, 700, 800, 1000mg.L⁻¹) et qui sont préparées par dilution à partir de la solution mère de Rouge Congo. Les résultats ont été données sous forme de courbe dans la partie résultats et discussions. Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C₀, V, temps d'agitation et la température, qu'on a testés.

Tableau 3.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration initiale.

C ₀ (mg.L ⁻¹)	[100 - 1000] mg.L ⁻¹
V (mL)	10
Temps d'agitation (min)	50
Masse optimale (mg)	50
Diamètre (µm)	<32

3.5.5. L'effet de pH

Le pH est un facteur important dans tout processus d'adsorption. C'est pour cela nous avons examiné l'évolution de l'adsorption en fonction de pH. Ce dernier est ajusté par NaOH (0.1M) et l'acide nitrique HNO₃ (0.1 M). Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe donnant le rendement en fonction de pH. Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C₀, V, pH qu'on a pris (voir tableau 3.5).

Tableau 3.5 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de pH.

C ₀ (mg.L ⁻¹)	100
V (mL)	10
pH	[2,5 jusqu'a12]
Temps d'agitation (min)	50
Masse optimale (mg)	50
Diamètre (µm)	<32

3.5.6. Effet de la vitesse d'agitation

Dans ce paramètre nous avons varié la vitesse de l'agitation [200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 coup.min⁻¹], en utilisant un secoueur de marque CAT – S50. Les résultats ont été donnés sous forme de courbe dans la partie résultats et discussions. Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C₀, V, temps d'agitation, vitesse d'agitation, diamètre, pH.

Tableau 3.6 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la vitesse d'agitation.

Concentration optimal (mg.L ⁻¹)	100
V (mL)	10
Vitesse d'agitation (Cps.min ⁻¹)	[200 à 500]
Temps d'agitation (min)	50
pH optimale	2,5
Masse optimale (mg)	50
Diamètre optimale (µm)	<32

3.5.7. Effet de la concentration de sel (NaCl)

La salinité est un paramètre qui influe sur le phénomène d'adsorption et pour connaître l'effet de la concentration de sel (NaCl) sur le rendement d'élimination du rouge congo par la poudre à base de coquillage, nous avons utilisé les concentrations suivantes : (5, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 23,9g.L⁻¹). Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C₀, V, temps d'agitation, température, masse d'adsorbant, concentration de NaCl.

Tableau 3.7 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration de (NaCl).

C ₀ (mg.L ⁻¹)	100
V (ml)	10
pH optimale	2,5
Temps d'agitation (min)	50
Vitesse d'agitation (Cps.min ⁻¹)	300
Masse optimale (mg)	50
Concentration de NaCl (g.L ⁻¹)	(5 jusqu'à 23.9)

3.5.8. Effet de la température

Afin de déterminer la température optimale qui permettra d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (entre 308 et 328 K). Le temps de contact est de 50 min.

Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C_0 , V , temps d'agitation, la température.

Tableau 3.8 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la température.

C_0 (mg.L ⁻¹)	100
V (mL)	10
Température (K)	[303 à 323]
Temps d'agitation (min)	50
pH	2,5
Vitesse d'agitation (Cps.min ⁻¹)	300
Diamètre (μm)	<32
Masse optimale (mg)	50

3.6. Cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de la poudre à base de coquillage dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté deux modèles de cinétique qui sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO).

3.7 Modélisation des isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption[33]. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser les modèles à trois paramètres. Nous avons plusieurs modèles tels que le modèle de Langmuir-Freundlich. Il existe d'autres modèles qui seront applicables ou pas suivant que le coefficient de corrélation R^2 sera élevé ou pas. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de ce coefficient R^2 ($0 < R^2 < 1$) et la valeur de la quantité maximum obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

3.8. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique a pour objet de calculer les paramètres suivants :

L'énergie libre ΔG° , enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° , on utilise les équations suivantes[59] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{-\Delta H^\circ}{RT}$$

Où :

ΔG° : Représente l'énergie libre de Gibbs. Une valeur négative de ΔG° signifie que la réaction est thermodynamiquement possible (KJ.mol^{-1})

ΔH° : Représente l'enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante. Une valeur négative de ΔH° implique que le processus d'adsorption est exothermique, si ΔH° est positive, le processus d'adsorption sera endothermique,

T : La température de la réaction en (K),

ΔS° : Représente l'entropie. C'est une grandeur qui mesure le désordre dans l'interface solide liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant,

R : la constante des gaz parfaits à l'équilibre ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

Q_e : la quantité adsorbée (mg.g^{-1})

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

A partir du graphe $\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, on trouve une droite de pente ΔH° et d'ordonnée à l'origine ΔS° .

3.9. Application de l'adsorption du rouge congo

3.9.1. Préparation de l'eau de mer artificielle

L'eau de mer artificielle est préparée par la méthode de Grasshoff (1976) décrit dans Aminot et Chauss Pied, 1983 [34]. Les sels suivants ont été nécessaires à la préparation d'1L d'eau de mer artificielle :

Tableau 3.9 : Le dosage nécessaire à la préparation de l'eau de mer artificielle selon la méthode de Kester et al (1967) [34], Grasshoff (1976) [35].

	<i>Kester et al (1967)</i>	<i>Grasshoff (1976)</i>
Sel	Dissoudre dans 750 ml d'eau déminéralisée :	Dissoudre dans 500 ml d'eau déminéralisée :
NaCl	23,926 g	23,9 g
Na_2SO_4	4,008 g	4,00 g
KCl	0,677 g	0,7 g
$NaHCO_3$	0,196 g	0,2 g
KBr	0,098 g	0,1 g
H_3BO_3	0,026 g	0,03 g
NaF	0,003 g	0,003 g
	Ajoutée les solutions titrées	Dissoudre dans 455 ml d'eau déminéralisée
$MgCl_2, 6H_2O$	1 mol/L : 53,27 ml	10,8 g
$CaCl_2, 2H_2O$	1 mol/L : 10,33 ml	1,5 g
	Compléter à 1000 ml avec l'eau déminéralisée S = 35,00	Mélanger les deux solutions S ~ 35

3.9.2. Application de l'adsorption du RC dans l'eau de mer artificielle et naturelle

Afin d'étudier l'effet de chlorure de sodium et d'autres ions abondants dans l'eau de mer naturelle, trois solutions distinctes ont été préparés dans différents solvants. Les solutions aqueuses de 100mg.L^{-1} de RC qui a été réalisé en dissolvant une quantité correspondante appropriée de RC dans l'eau de mer artificielle (Solution 1 : EMA), l'eau distillé comme un témoin ou blanc (Solution 2 : ED), solution saline de concentration similaire de l'eau de mer artificielle (solution 3 : SS) et l'eau de mer naturel (EMN) prélevé au site de référence ou zone d'activité aquacole (ZAA) à Ain Tagourait-Tipaza (Solution 4), respectivement.

L'adsorption en batch a été réalisé dans les mêmes conditions auparavant. En effet, l'ensemble des tubes ont été mis sous agitation pendant 1h et filtrées et analysées par UV vis. Le tableau suivant résume les conditions opératoires :

Tableau 3.10 : Conditions opératoires utilisées pour l'application de l'adsorption de RC dans l'eau de mer naturelle.

Conditions opératoires	Solution 1 (EMA)	Solution 2 (ED)	Solution 3 (SS)	Solution 4 (EMN)
C_0 (mg.L^{-1})	100	100	100	100
V (ml)	10	10	10	10
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25	25	25	25
Temps d'agitation (min)	50	50	50	50
Masse d'adsorbant (mg)	5	5	5	5
Salinité (‰)	35	0	24.4	37

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous parlerons de la préparation de l'adsorbant et par la suite l'étude de l'efficacité de l'adsorbant de la poudre à base de coquillage de moule pour épurer des solutions aqueuses contenant le colorant rouge de congo. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact (1-24h), la concentration de l'adsorbant (5-200 mg), le pH (2,5-12), la concentration de polluant (100-1000 mg/l), l'agitation (200-500 tr.min), la température (30-50°C) et la salinité (5-23.9 g/l). Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les lois de Freundlich et Langmuir qui sont les plus utilisés.

4.1.1. La préparation de support adsorbant

Pour cette étude, nous avons utilisé deux poudres brute et calcinées à base de coquillage de moule. La préparation de ces dernières par la calcination à 900 °C. Les adsorbants synthétisés sont présentés par la **figure 4.1**. Cette dernière montre que les supports adsorbants préparés sont sous forme de poudre.

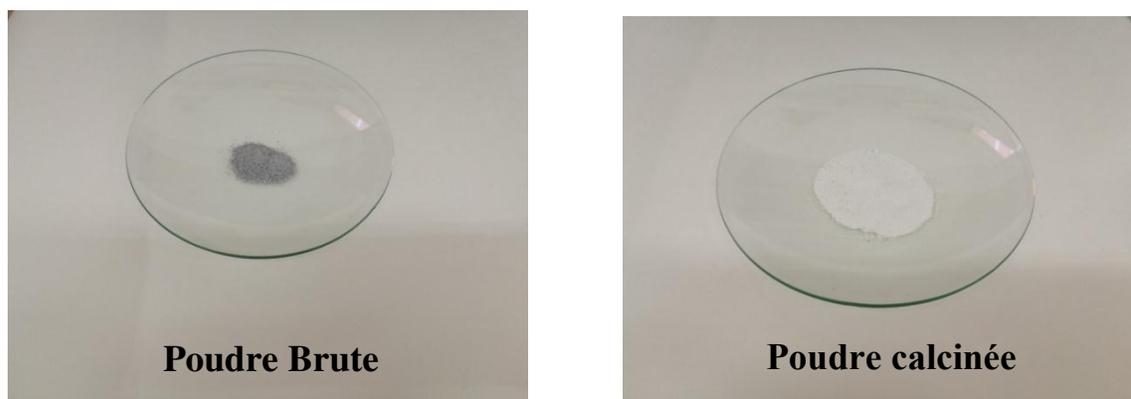


Figure 4.1 : Les supports adsorbants synthétisés.

4.2. Caractérisation des matériaux

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption, échange ou autres. Les analyses caractéristiques utilisées dans notre étude sont les suivantes :

4.2.1. Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

- ❖ Nous préparons le mélange de poudre à analyser en le broyant finement avec du KBr. La pastille est préparée en comprimant le mélange dans une matrice en acier.

L'examen des spectres IRTF des échantillons des poudres brute et calcinée à base de coquillage de moule : PB et PC respectivement (**Figure.4.2**) laisse apparaître les bandes d'absorption des groupements C-H (groupement aromatique), des groupements (C-O, C=C) ou des vibrations de déformation des groupements (C-H), des groupements (C-O, C=C) ou des vibrations de déformation des groupements (C-H), des groupements (O-H) (acide carboxylique), des groupements (O-H) (alcool libre) et des groupements carbonatés

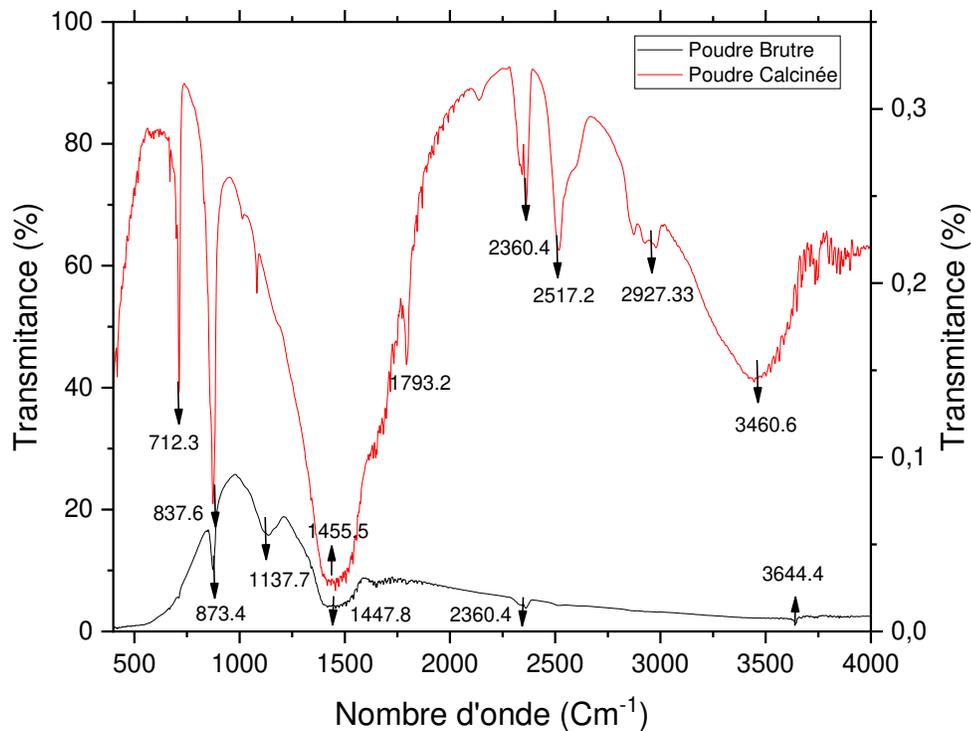


Figure.4.2 : Spectre IR de la poudre a base de coquillage brute et calcinéé .

La comparaison des spectres obtenus avec ceux de la littérature [36] révèle des similitudes, ce qui nous a permis facilement l'attribution des fréquences de vibrations observées.

- ❖ Une bande d'adsorption située vers $875,524 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux vibrations de déformation des groupements C-H (groupement aromatique).

- ❖ Une large bande située entre $1160,18 \text{ cm}^{-1}$ et $1333,24 \text{ cm}^{-1}$ centrée vers $1457,921 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence des groupements (C-O, C=C) ou des vibrations de déformation des groupements (C-H).
- ❖ Une petite bande observée entre $2573,91 \text{ cm}^{-1}$ et $2277,18 \text{ cm}^{-1}$ centrée vers $2515,08 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence des groupements (O-H) (acide carboxylique).
- ❖ Une bande d'adsorption située vers $3448,09 \text{ cm}^{-1}$ indique le H_2O absorbé dans les échantillons.
- ❖ Une bande intense située entre 3788 cm^{-1} et 3588 cm^{-1} centrée vers $3644,80 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence des groupements (O-H) (alcool libre) et des groupements carbonatés.

La comparaison des spectres IRT, figure 4.2, la poudre à base de coquillage de moule brute et calcinée, laisse apparaître la disparition de certaines bandes d'absorption du spectre de la poudre brute principalement la bande située à 1460 cm^{-1} - caractéristique des carbonates, suite à la disparition des impuretés. En outre, nous constatons un déplacement des bandes fines de vibration d'élongation des groupements OH situées à 3625 cm^{-1} et un massif centré à 3430 cm^{-1} vers 3632 cm^{-1} et 3465 cm^{-1} respectivement. Les spectres révèlent en outre un glissement de la bande de valence des groupements OH centrés vers 1636 cm^{-1} à 1632 cm^{-1} [36]. Un affinement de la bande de déformation localisée vers 1062 cm^{-1} est observé, aussi, montrant la disparition de la quasi-totalité des groupements OH et molécules d' H_2O à savoir : l'eau de constitution, l'eau adsorbée et l'eau interstitielle.

4.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

La morphologie de la poudre calcinée à base de coquillage de moule est montrée à la figure 4.3 a été observé à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type HITACHI SC-2500. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois.

Plusieurs photographies ont été enregistrées pendant les observations au MEB, sur différentes zones visualisées et avec différents grossissements.

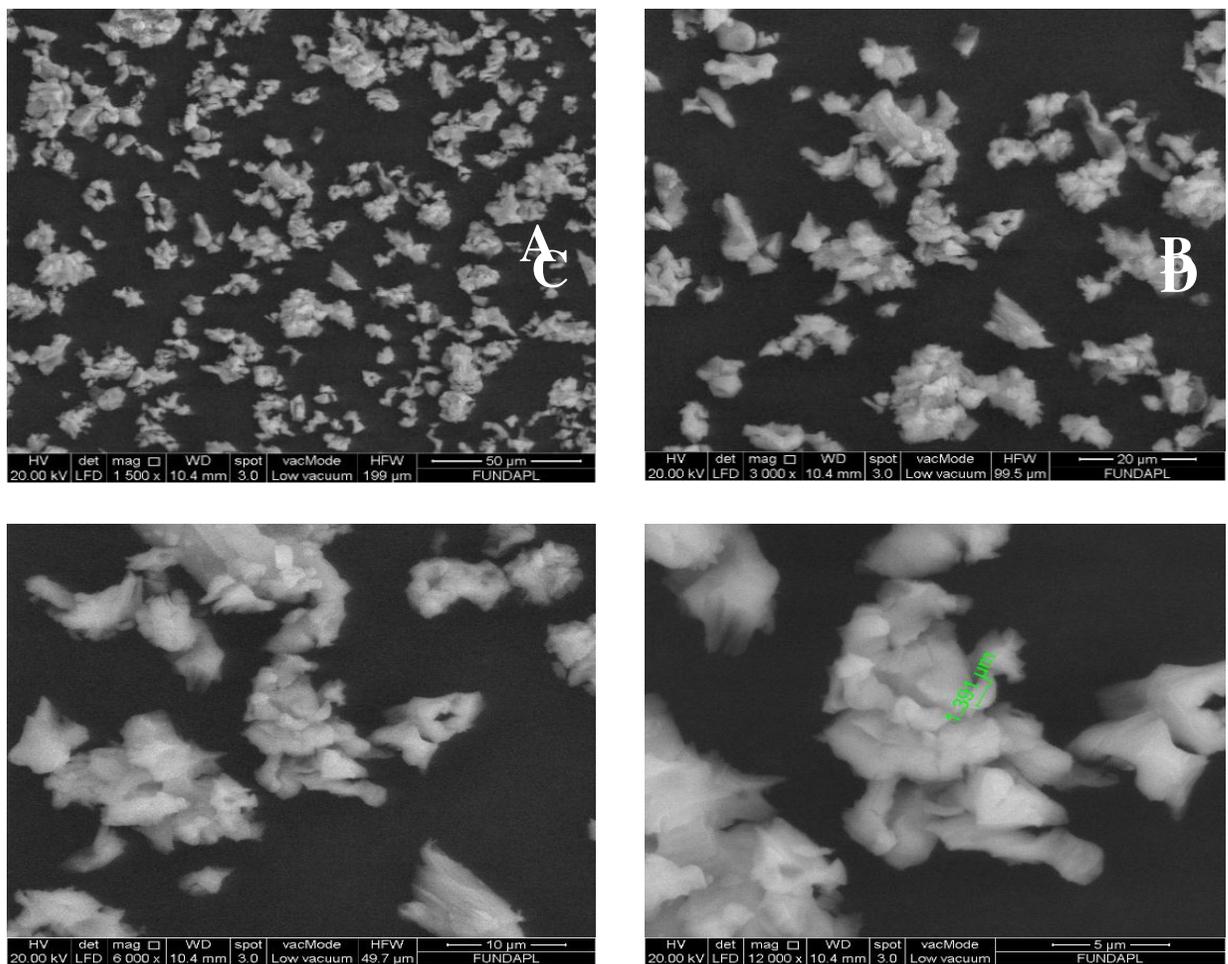
La Photographie (A) avec un grossissement 1500x montre une population de particules de différentes tailles et différentes formes.

La Photographie (B) avec un grossissement 3000x met en évidence la taille de quelque particule comprise 20 μ m.

La Photographie (C) avec un grossissement 6000x montrent une surface hétérogène d'une particule, ainsi que la présence de cavités.

La Photographie (D) avec un grossissement 12000x montrent une surface hétérogène d'une particule, ainsi que la présence de cavités.

Figure 4.3 : MEB Micrographe de la poudre à base de coquillage de moule.



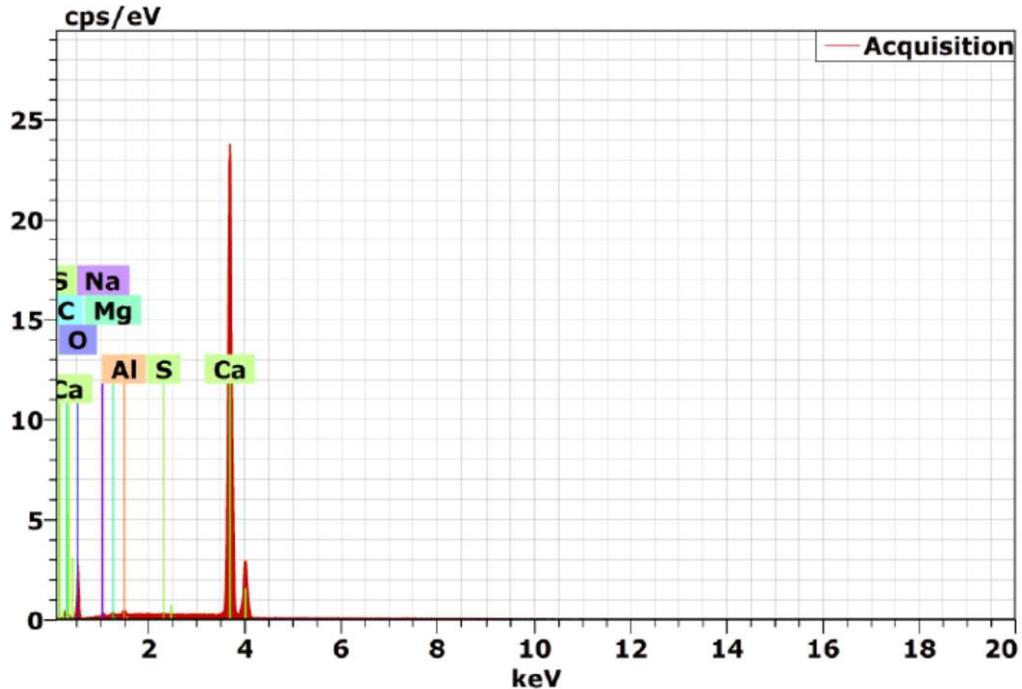


Figure 4.4 : La composition chimique de la poudre à base de coquillage de moule

La composition chimique de la surface de la poudre à base de coquillage de moule est déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type HITACHI SC-2500 est représentée dans la **figure 4.4**. et le **tableau 4.1**. Le principal composant minéralogique est le Ca avec une concentration de 60.78% . Et aussi d'autres composants chimiques d'une faible concentration (%) comme le Al, Na, O₂, C, Mn, Ca, S. Il y a des différences dans la composition chimique parce que les moules sont des filtres à eau[37].

Un certain nombre de facteurs influent sur la composition chimique et le profil des oligo-éléments des coquilles de mollusques marins, y compris les espèces, la géochimie régionale et la température et la salinité de l'eau dans l'environnement en croissance[37].

Tableau 4.1 : La composition chimique de la poudre à base de coquillage de moule.

composition	Al	Na	O ₂	C	Ca	Mn	S
Unité de composition	0.40 %	0.30 %	36.34 %	1.70 %	60.78 %	0.21 %	0.09 %

4.2.3. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC})

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans lequel le solide existe avec un potentiel électrique neutre. La connaissance du pH_{PZC} permet de déterminer le caractère acide ou basique du support solide utilisé.

Le **figure 4.5** montre l'évolution de ΔpH en fonction du pH_i . Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où ΔpH est nulle ce qui représente le point de la charge nulle (pH_{PZC}).

L'examen de cette courbe indique clairement que le point d'intersection entre la courbe obtenue et l'axe des x correspond au pH_{PZC} de notre matériau. Il est de 9 pour la poudre brut et 11.8 pour la poudre calcinées, ainsi pour des pH supérieurs au pH_{PZC} , la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs à 9 et 11.8 la surface est chargée positivement.

Ce résultat est similaire de celui trouvé par EL HADDAD *et al*[37]. Cela est peut-être dû à la composition chimique de la coquille de moule utiliser.

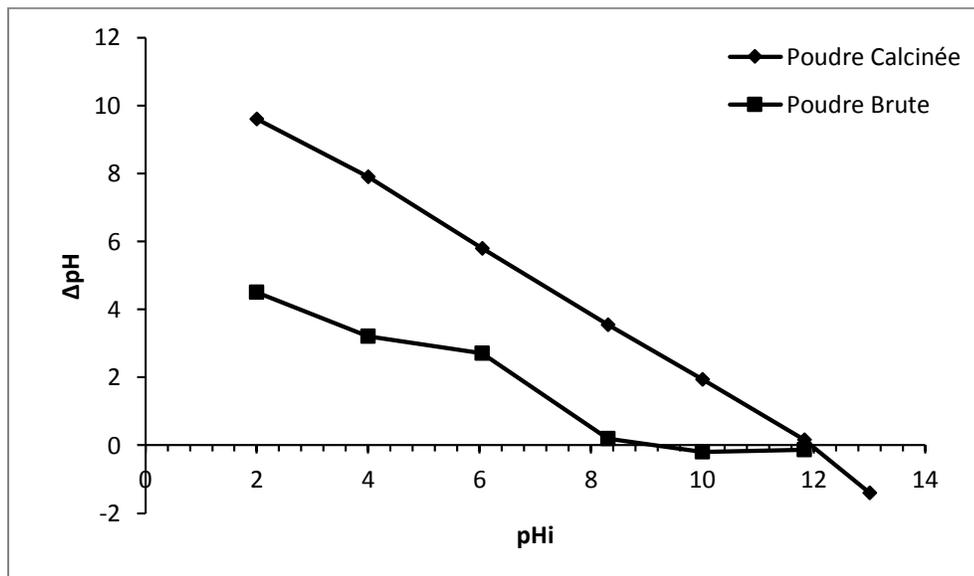


Figure 4.5 : Détermination du point de charge nulle des poudres

4.3. Résultats de l'analyse de colorant étudié et leur stabilité

Comme mentionné dans la partie précédente, l'analyse de colorant étudié RC a été réalisée par spectrophotométrie dans le visible.

La figure 4.6 nous permettent d'identifier de bande maximale du RC dans l'eau distillée. Le tableau 4.2 indique la longueur d'onde maximum (λ_{\max}) pour ce colorant.

Tableau 4.2 : Représente la valeur de λ_{\max} (nm) du RC.

Adsorbant	Rouge Congo
λ_{\max} (nm)	496

Ainsi, les résultats de l'analyse de solution nous ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représentée par les figures 4.7.

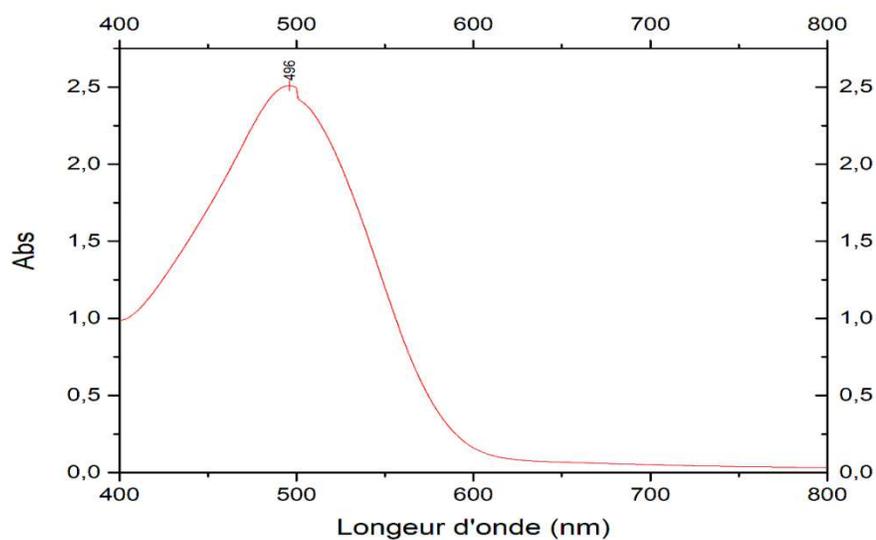


figure 4.6 : Spectre visible du colorant rouge congo étudié.

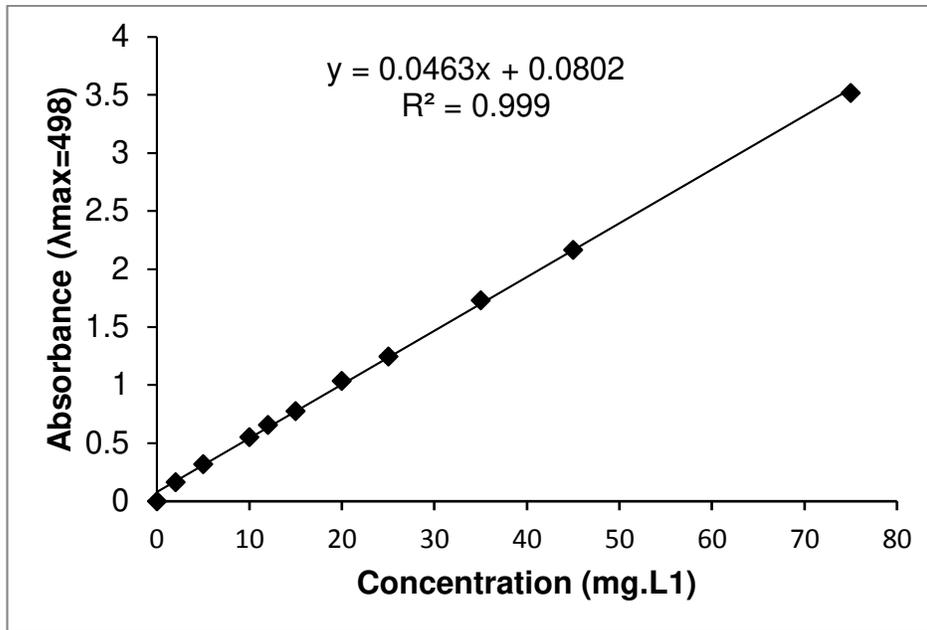


Figure 4.7 : Représente la courbe d'étalonnage du RC.

4.4. Etude de l'adsorption du RC sur la poudre à base de coquillage:

4.4.1. Cinétique d'adsorption:

De la mise en contact d'une suspension d'argiles avec le colorant, résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la **figure 4.8**, qui représentent l'évolution du pourcentage de décoloration du RC en fonction du temps de contact.

La **figure 4.8** montrent que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. Cette étude a montré pour les deux concentrations que 30min d'agitation est suffisante pour atteindre l'équilibre pour la poudre brute et 60 min pour la poudre calcinée. Le maximum d'adsorption est atteint avec un pourcentage de l'ordre de 90% pour la poudre brute e 99% pour la poudre calcinée. Et respectivement pour les concentrations initiales en RC 1000mg.

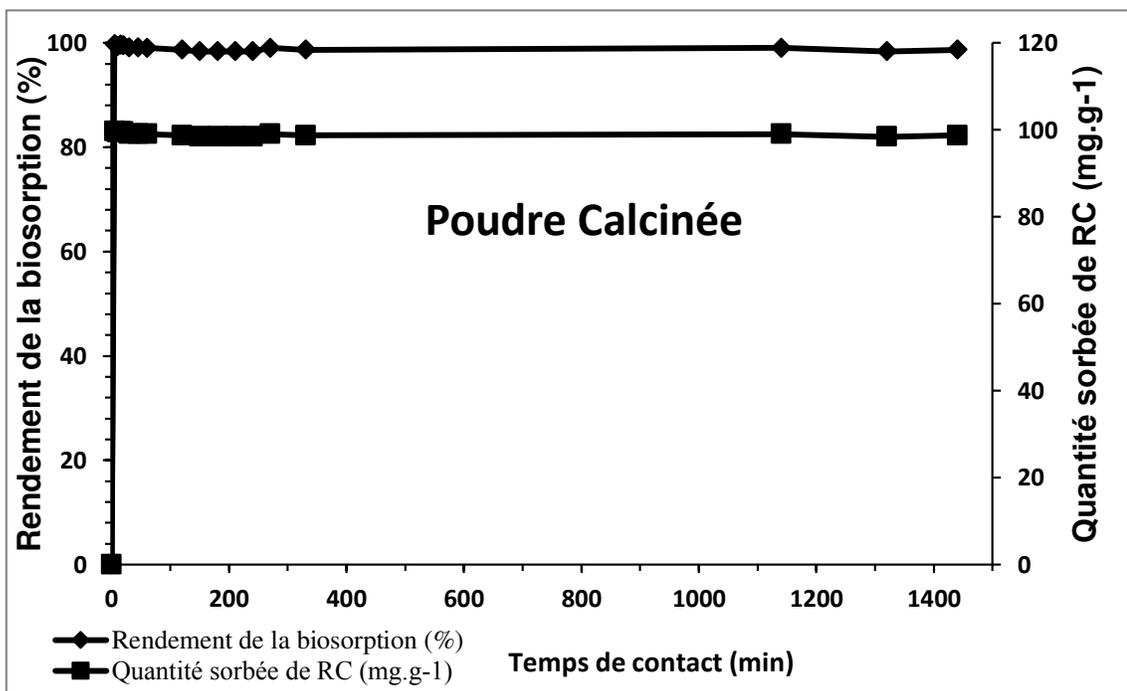
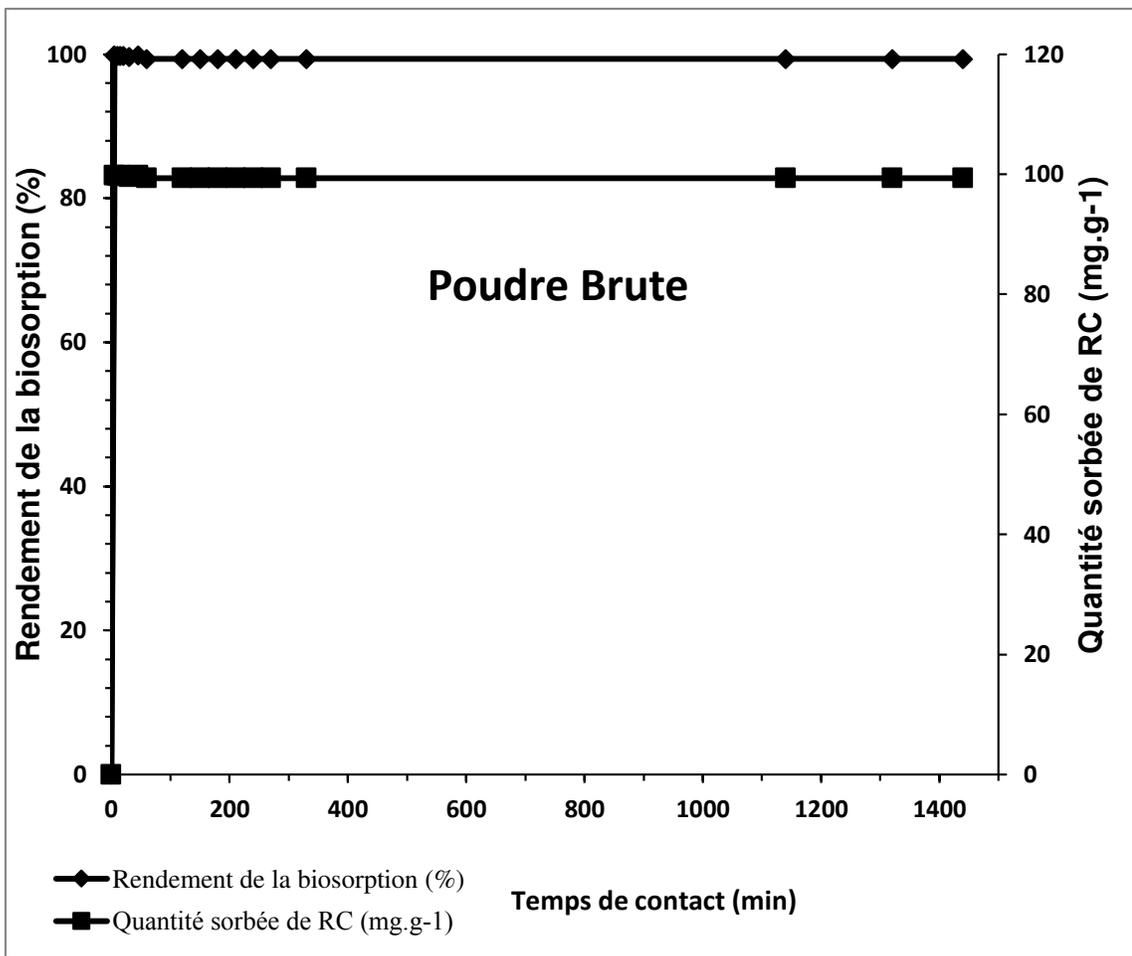


Figure 4.8 : Effet de temps sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg.g^{-1}) ($V_{\text{solution}}= 10 \text{ ml}$; $V_{\text{agitation}}= 200 \text{ tr.min}^{-1}$; temps [5min - 24h] ; $T = T_{\text{ambiante}}$, ; $m= 5 \text{ mg}$; [RC] $C_0=100\text{mg.L}^{-1}$)

4.4.2. Effet de la masse :

Pour examiner l'effet de la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du RC, on fait varier la quantité initiale de l'adsorbant de [10 jusqu'à 100 mg]. Le tableau ci-dessous représente les résultats obtenus. Les résultats du **tableau 4.3** montrent que le rendement d'élimination atteint sa valeur maximale de 97,98% pour la poudre brute et 99,83 pour la poudre calcinée pour des quantités optimaux de la poudre à base de coquillage de moule de 80 mg la poudre brute et 50 mg la poudre calcinée, puis qu'il se stabilise. Ce résultat est comparable avec EL HADAD *et al.*[37].

Tableau 4.3 : Capacité d'adsorption du RC sur les poudres en fonction de la masse d'adsorbant.

Masse (mg)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)	
	Poudre Brute	Poudre Calcinée
10	95,55	98,11
20	95,88	99,22
30	96,55	99,00
40	96,9	99,52
50	96,79	99,83
60	96,82	99,41
70	97,14	99,69
80	97,98	99,42
90	94,88	99,48
100	94,60	99,47

4.4.3. Effet de la concentration :

Dans la présente étude nous avons travaillé avec les concentrations suivantes : (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1000mg.L⁻¹) et qui sont préparées par dilution à partir de la solution mère de rouge congo. La courbe ci-dessous représente les résultats obtenus.

Selon la **figure 4.9**, nous constatons que la quantité adsorbée du RC pour poudre brute et calcinée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ce dernier, parallèlement nous observons une un Rendement maximal 98,93% pour la poudre brute et

97,57% pour la poudre calcinée. d'élimination pour la poudre brute et calcinée respectivement, dans une concentration égale à 1000 mg.L⁻¹.

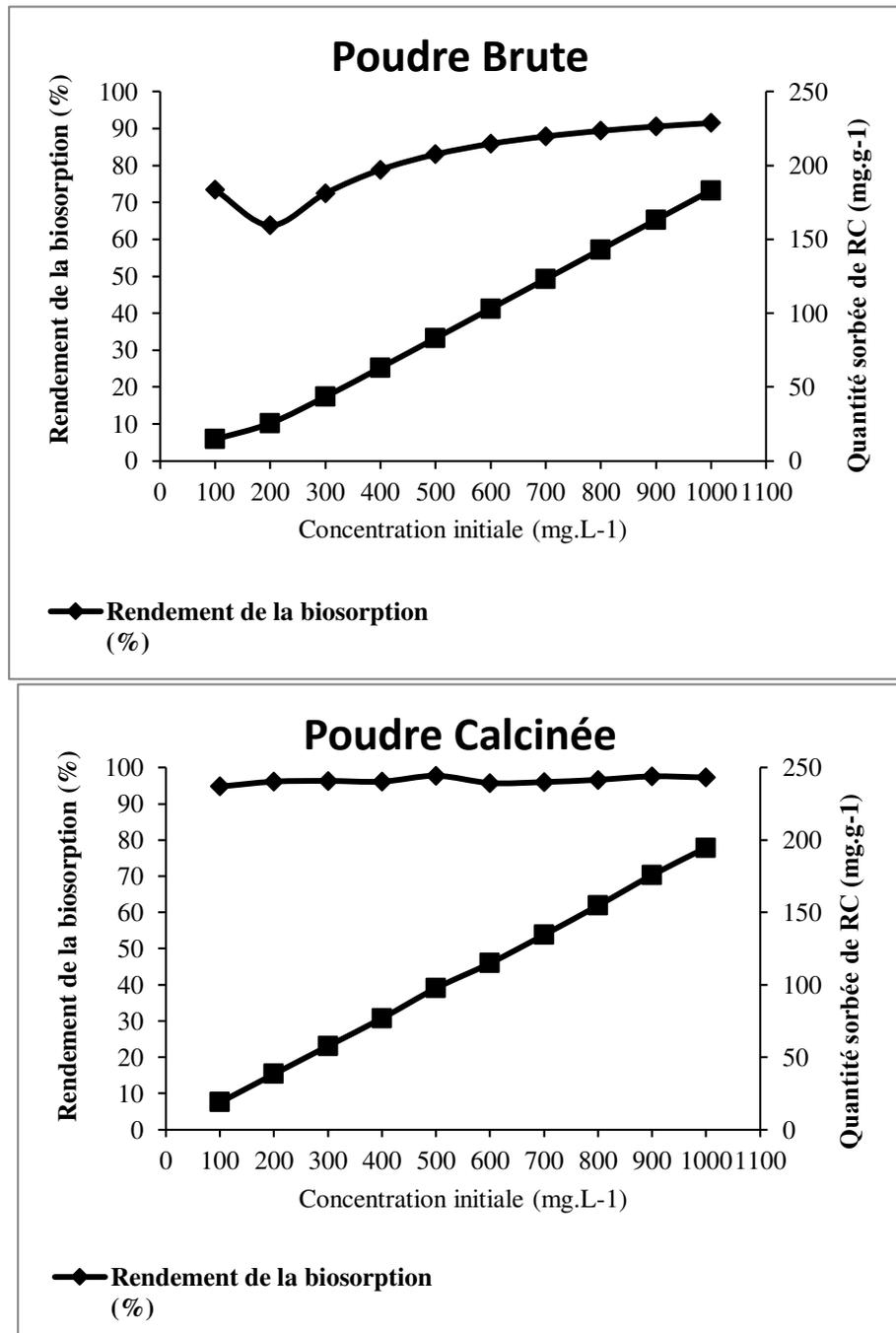


Figure 4.9 : Capacité d'adsorption du RC sur les deux poudres en fonction de la concentration initiale.

4.4.4. Effet du pH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât.

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du RC sur les différents types de poudre, nous avons menés une série d'échantillons du Rouge de congo (50 mg/L) à différents pH compris entre 2 et 12 sous une agitation constante (450 tour/min) pendant 60 min pour la poudre calcinée et 30 min pour la poudre brute. L'acidification du milieu a été réalisée en y ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; et la soude a été utilisée pour avoir un pH basique. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 4.10**.

Rendement maximal 98,93% pour la poudre brute et 97,57% pour la poudre calcinée

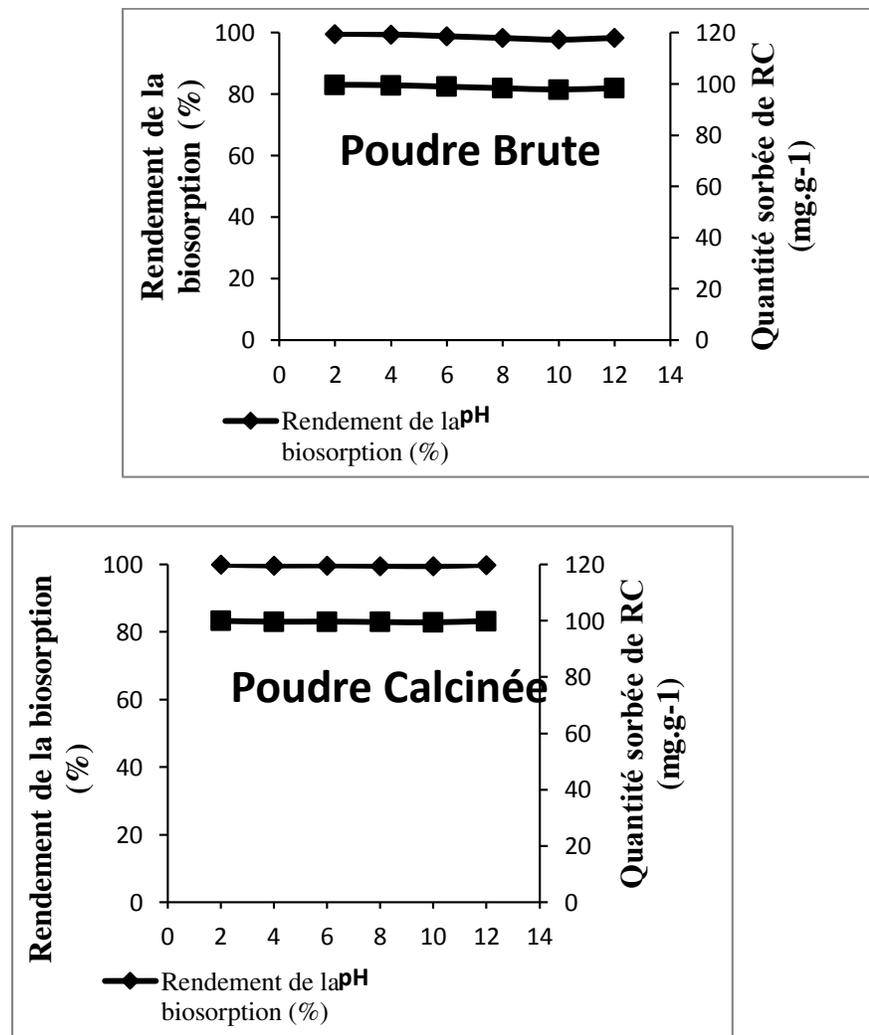


Figure 4.10 : Effet du pH sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg .g⁻¹).

4.4.5. Effet de la vitesse d'agitation

Dans ce paramètre nous avons varié la vitesse de l'agitation [200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 tr.min⁻¹]. Les résultats ont été donnés sous forme de tableau exprimant la quantité adsorbée et le rendement d'élimination en fonction de vitesse d'agitation.

Selon le **tableau 4.4**, nous constatons que le rendement d'élimination du RC augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation avec un rendement max égale à 98.06% Poudre Brute et 99.55% Poudre Calcinée , ainsi nous remarquons que la quantité adsorbée augmente jusqu'à une valeur de vitesse d'agitation qui égale à 400tr.min¹ poudre brute et 450tr.min¹ poudre calcinée.

L'agitation généralement diminue l'épaisseur de la couche limite autour des particules d'adsorbant qui résulte de l'augmentation du degré de mélange, donc peut être que quand le mélange est agité, les particules solides se déplacent rapidement avec la solution, augmentant ainsi la concentration du colorant au voisinage de leur surface, probablement vers une valeur proche de la concentration au sein de la solution ce qui conduit à une augmentation du rendement d'adsorption.

La diminution du rendement et la quantité adsorbée est due peut-être aux petit grains de la poudre à base de coquille de moule qui se colle au réception lors ce que la vitesse devient élevé et par conséquent le contacte entre la solution et la poudre diminue ainsi que le rendement et la quantité adsorbé.

Une vitesse d'agitation très élevée fournie une énergie additionnelle suffisante pour briser les liaisons éventuellement formées entre les ions et la surface adsorbant.

Tableau 4.4 : Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg.g^{-1})

Vitesse d'agitation (Tr/min)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)	
	Poudre Brute	Poudre Calcinée
200	88,95	96,96
250	94,96	98,48
300	95,80	98,85
350	96,15	99,15
400	97,86	99,53
450	98,06	99,55
500	93,81	97,97

4.4.6. Effet des ions de chlorure de sodium :

La salinité est un paramètre qui influe sur le phénomène d'adsorption et pour connaître l'effet de la concentration de sel (NaCl) sur le rendement d'élimination et la quantité adsorbée de RC par la poudre à base de coquillage nous avons travaillé avec les concentrations suivantes : (0-1-2-3-4-5-6 mg.L^{-1}).

Analysant la **figure 4.11**, nous observons que l'ajout de NaCl [$1 - 3 \text{ mg.L}^{-1}$] a conduit à la diminution de l'adsorption de colorant RC, le rendement d'élimination du RC ainsi que la quantité adsorbée diminuent avec l'augmentation de la concentration de sel d'un rendement et quantité adsorbée maximum de 99,68% et 19,93 mg.g^{-1} respectivement dans 5 g.L^{-1} de NaCl vers un minimum égale à 75,7% et 15,08 mg.g^{-1} dans 23,9 g.L^{-1} de NaCl , ces résultats peuvent être expliqués par :

Les ions chlorures et les cations de sodium ont un effet inhibiteur sur l'adsorption de ce colorant. L'augmentation de la concentration en sels engendre une augmentation de cet effet inhibiteur, l'inhibition de l'adsorption peut être due à la compétition des ions Cl^- avec le polluant pour réagir avec les radicaux générés.

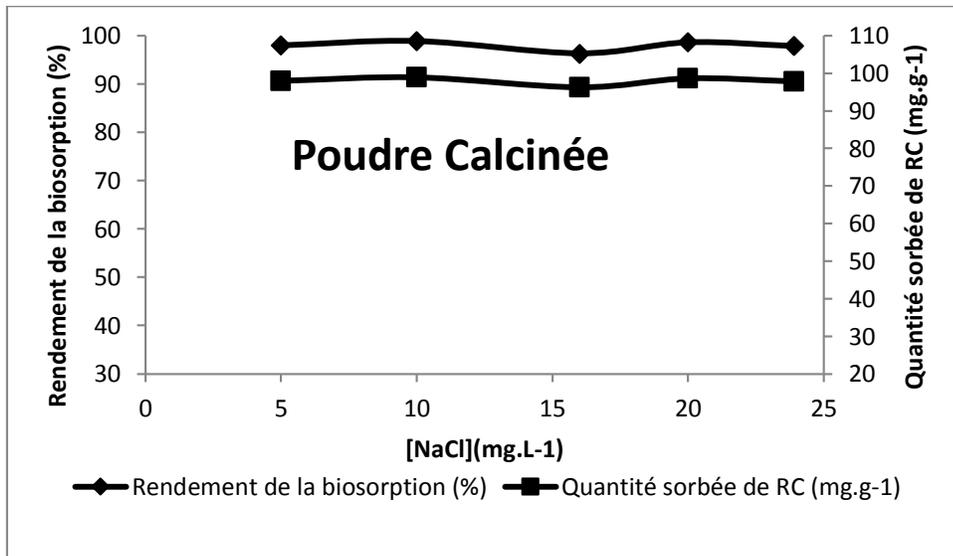
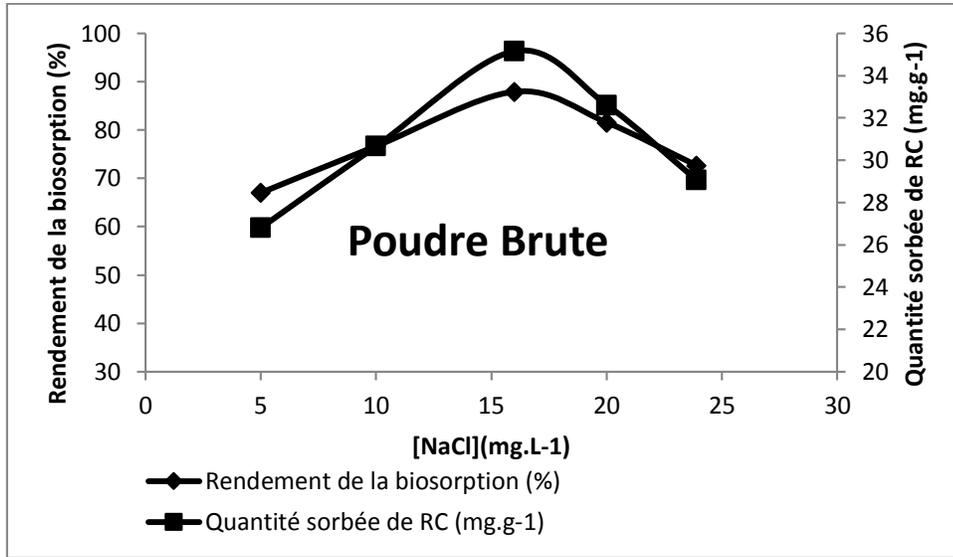
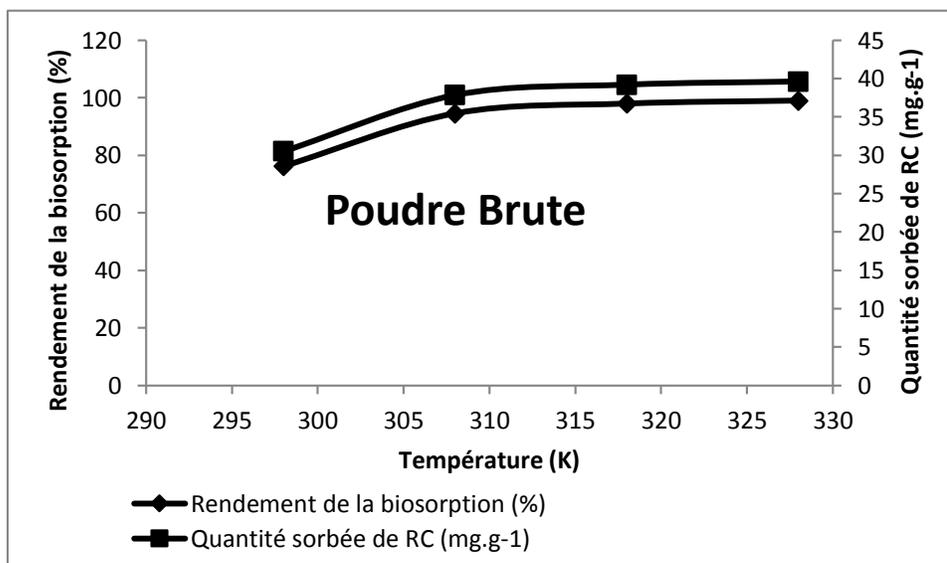


Figure 4.11 : Effet de la concentration de NaCl sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg.g⁻¹).

4.4.7. Effet de la température :

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (25-55 C°). Le temps de contact est de 30 min pour la poudre brute et 1h pour la poudre calcinée. La figure 3.14 représente les résultats obtenus.

Dans la gamme de températures étudiée (25-55 C°). Cette courbe montre clairement que le changement de température affecte légèrement l'efficacité de l'adsorption de ce colorant(RC) . La courbe montre une augmentation de rendement d'élimination avec l'élévation de la température. Ceci montre que le processus d'adsorption de colorant se fait avec des réactions spontanées et favorables ce qui montre que les réactions sont endothermiques. Nous remarquons aussi d'après la courbe illustrée sur la **figure 4.12** que la quantité adsorbée croît avec l'augmentation de la température puis nous obtenons presque un palier qui indique le début de saturation des sites d'adsorption. Notre résultat est comparable de celui d'EL HADAD et al. [37].



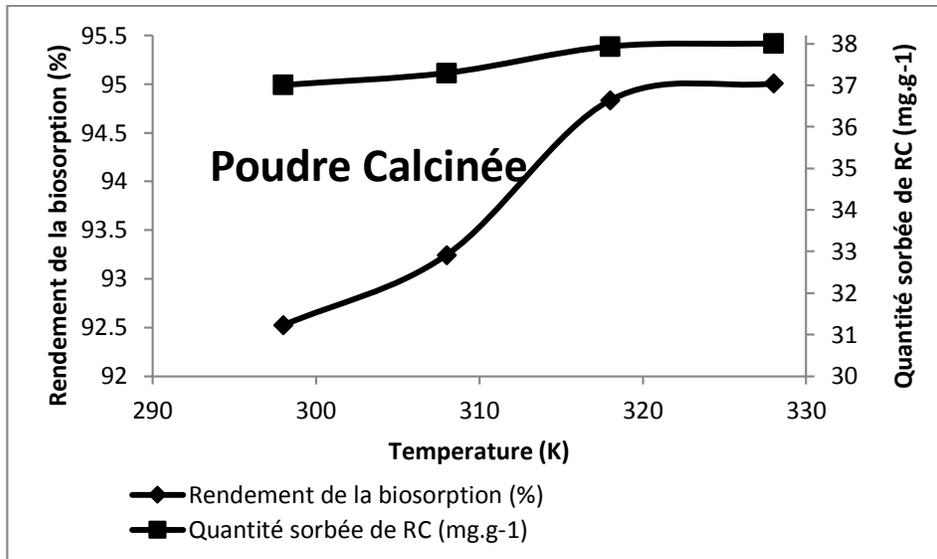


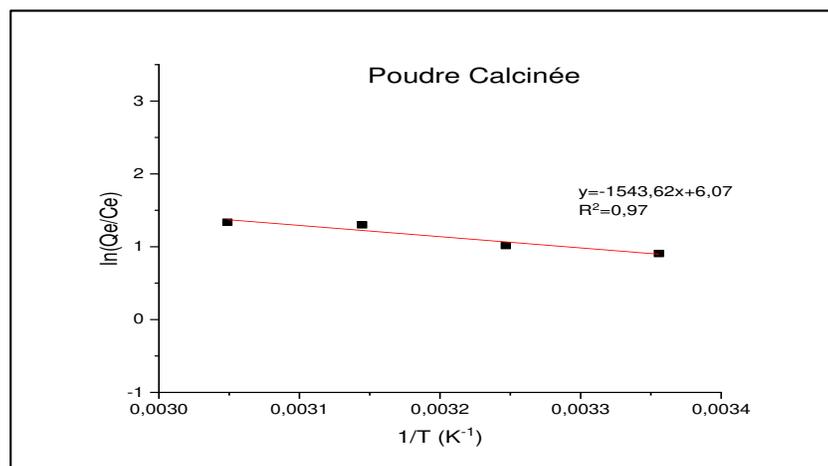
Figure 4.12 : Effet de température sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg.g^{-1})

4.5. Etude thermodynamique :

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons suivie l'impact de la température sur l'adsorption du RC sur la poudre brute et calcinée à base de coquillage de moule.

La détermination des paramètres thermodynamiques tel que : ΔH° , ΔG° , ΔS° est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption.

Le tracé de la courbe $\ln(Q_e/C_e)$ en fonction de $(1/T)$ permet de déterminer ΔH (pente de la droite) et ΔS (ordonnée à l'origine). La **figure 4.13** représente la courbe $\ln(Q_e/C_e) = f(1/T)$ pour l'adsorption du RC par la poudre calcinée et brute à base de coquillage. Les paramètres thermodynamiques de ce processus sont représentés sur le **tableau 4.5**. La valeur de l'enthalpie standard de l'adsorption du RC est positive ce qui confirme que le processus d'adsorption est endothermique. Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en générale inférieures à 80 kJ mol^{-1} , alors que les énergies d'une liaison chimique sont de l'ordre de 80 à 420 kJ mol^{-1} . La valeur de l'entropie ΔS est positive synonyme d'une bonne affinité du RC vis-à-vis la poudre à base de coquillage. Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG sont négatives. Une valeur de l'enthalpie libre négative signifie que le processus d'adsorption est spontané et favorable. Alors qu'une valeur positive de ΔG implique que le processus d'adsorption est moins favorisé et que les molécules de RC sont difficilement adsorbées. On remarque aussi une diminution de la valeur absolue de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), de $-0,58 \text{ KJ.mole}^{-1}$ à $-8,71 \text{ KJ.mole}^{-1}$ pour la poudre brute et de $-2,2 \text{ KJ.mole}^{-1}$ à $-3,71 \text{ KJ.mole}^{-1}$ pour la poudre calcinée avec l'augmentation de la température. D'autres travaux ont aussi révélé que l'adsorption des colorants cationiques sur les moule à base de coquillage est spontanée et endothermique[38].



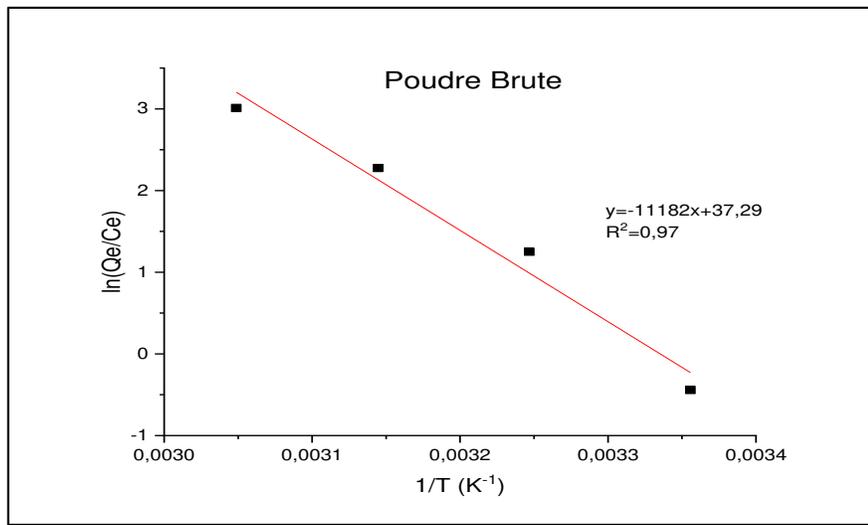


Figure 4.13 : Représente $\ln(Q_e/C_e)$ en fonction de $(1/T)$.

T (K)	ΔH° KJ.mole ⁻¹		ΔG° KJ.mole ⁻¹		ΔS° kJ. mole ⁻¹	
	Poudre Brute	Poudre Calcinée	Poudre Brute	Poudre Calcinée	Poudre Brute	Poudre Calcinée
298	92,967	12,833	-0,58104	-2,20557	310,02	50,465
308			-2,51916	-2,71022		
318			-5,61936	-3,21487		
328			-8,71956	-3,71952		

Tableau 4.5 : Représente les Paramètres thermodynamiques de processus d'adsorption de RC sur la poudre Brute et calcinée.

4.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

4.6.1. Modèle de pseudo premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du RC est donné dans **Figure 4.14** et **4.15**. Aussi, le **tableau 4.6** représente les valeurs de K , R , $Q_{théo}$, Q_{exp} de chaque ordre.

Adsorbant	Modèle Langmuir			Modèle Freundlich		
	Q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	k_f	n	R^2
Poudre Brute	89,28	0,012	0,90	19,49	0,90	0,95
Poudre Calcinée	99,00	0,036	0,92	2,50	0,78	0,95

Tableau 4.6 : Représente les valeurs de K , R , $Q_{e.théo}$, $Q_{e.exp}$ de chaque ordre.

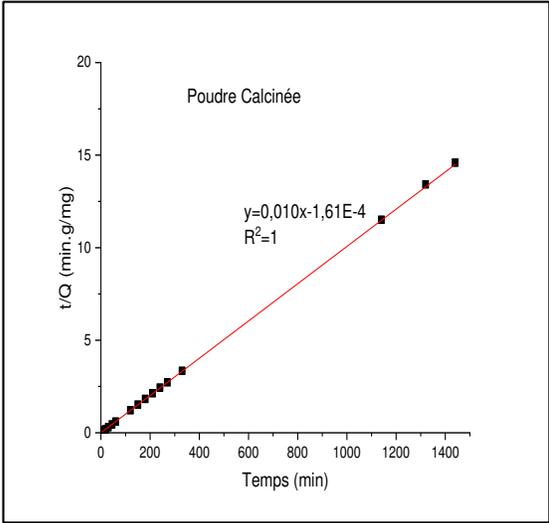
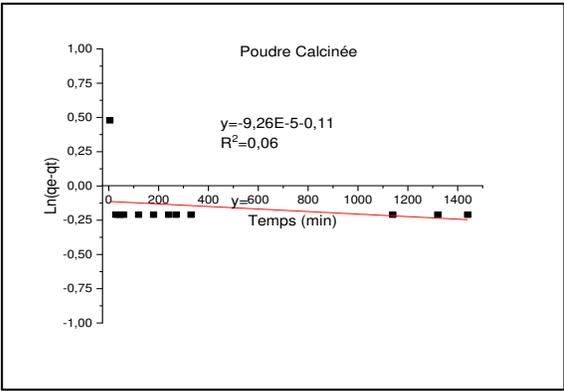


Figure 4.14 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du RC.
4.6.2. Modèle de pseudo dixième ordre :

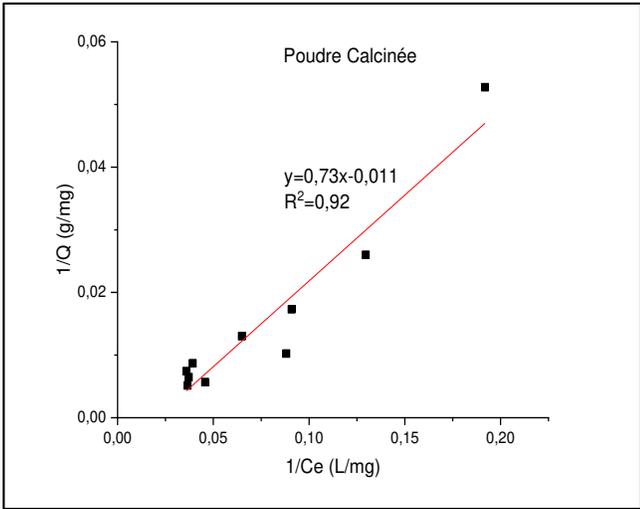
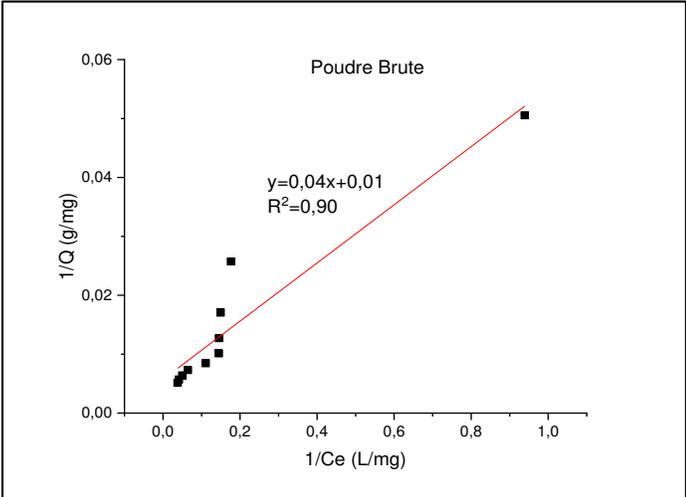


Figure 4.15 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du RC.

D'après les résultats obtenus indiqués, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption de colorant sur la poudre brute et calcinée.

Dans le domaine de concentrations étudiées, la figure de l'isotherme d'adsorption nous montre que s'adsorbe sur la bentonite par une adsorption de type L (dite Langmuir) monocouche.

4.7. Modélisation des isothermes :

4.7.1. Modèle de Langmuir

En portant $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{K \cdot Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K , la **figure 4.16** représente la modélisation linéaire par le modèle de Langmir.

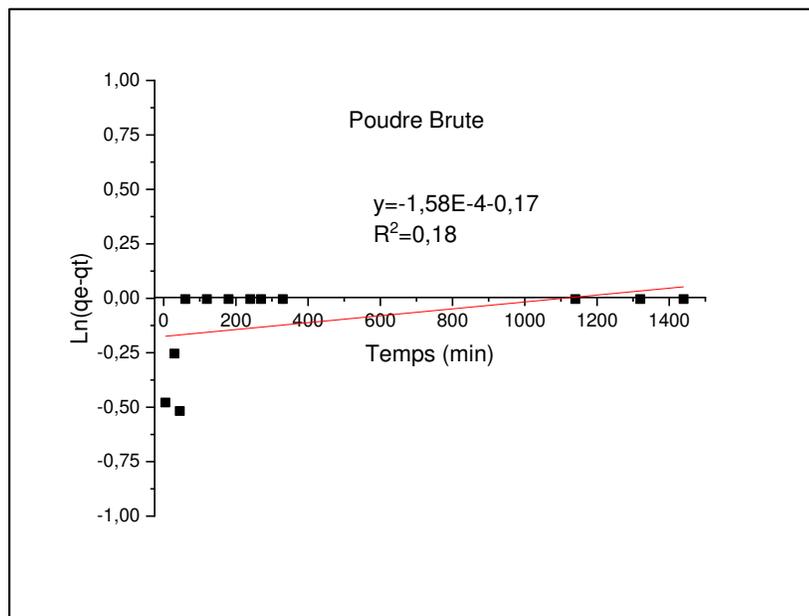


Figure 4.16 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir

4.7.2. Modèle de Freundlich

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

La **figure 4.17** représente la modélisation linéaire par le modèle de Freundlich.

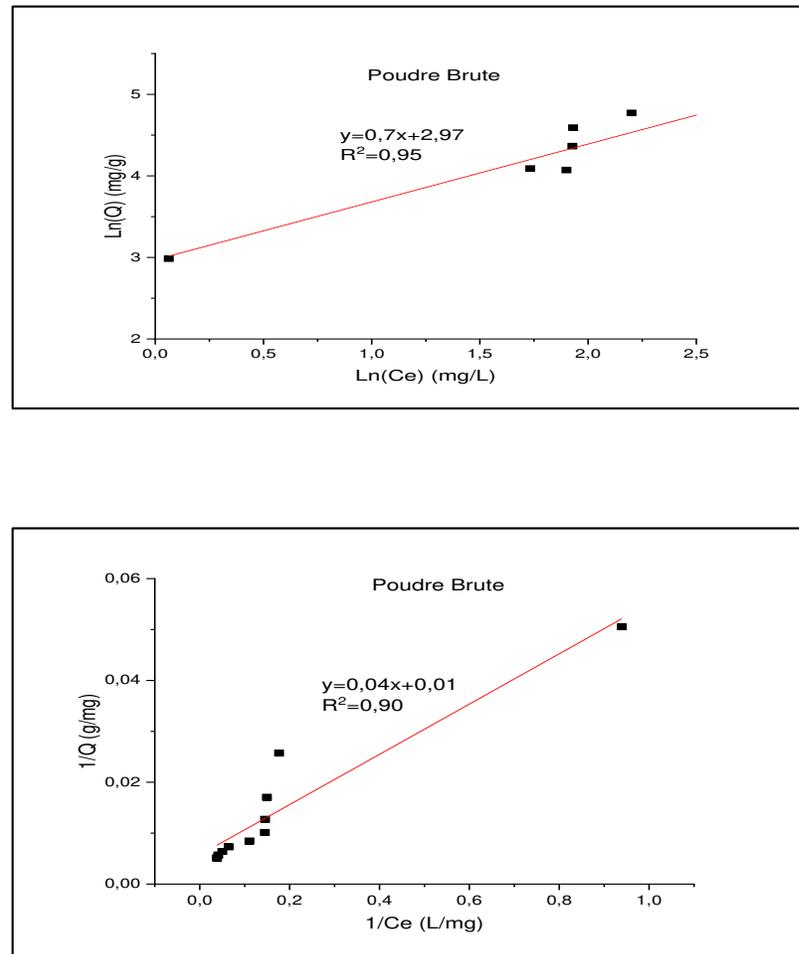


Figure 4.17 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich.

Le **tableau 4.7** représente les paramètres de Langmuir et de Freundlich.

Tableau 4.7 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich.

Adsorbant	Modèle Langmuir			Modèle Freundlich		
	Q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	k_f	n	R^2
Poudre Brute	89,28	0,012	0,90	19,49	0,90	0,95
Poudre Calcinée	99,00	0,036	0,92	2,50	0,78	0,95

Pour déterminer le mode d'adsorption (Langmuir ou Freundlich) du RC, nous avons comparé les coefficients de corrélation des droites obtenues à partir des équations linéaires correspondantes. Le coefficient le plus proche de 1 indique que la droite passe par un plus grand nombre de points expérimentaux et par conséquent l'adsorption est supposée convenir au modèle étudié. Donc l'isotherme de Freundlich semble être la plus adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption du RC par la poudre à base de coquillage de moule.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption de Rouge Congo sur des poudres adsorbants (poudre brute et poudre calcinée) préparées par la valorisation des coquillages des moules de l'espèce « *Perna Perna* ».

Nous avons utilisé un matériau d'origine naturelle « bioadsorbant » en l'occurrence : la poudre à base de coquillage de moule pour promouvoir d'une part une méthode simple rentable et efficace capable de limiter la pollution engendrée par un colorant industriel : le rouge Congo et d'autre part la valorisation d'un déchet. Dans cette étude nous avons suivi les différents paramètres influençant la fixation du colorant sur notre adsorbant tels que : la masse, le temps de contact optimale, le diamètre de la particule, la vitesse d'agitation, la concentration initiale de colorant, la température et le pH.

L'ensemble des résultats obtenus montre que :

- Après la calcination des coquillages de moules, il y a eu une diminution de la masse d'environ 26,7%.
- La cinétique d'adsorption du colorant sur le bioadsorbant est très rapide. Un temps de 50 min est largement nécessaire pour atteindre l'équilibre.
- La cinétique d'adsorption est mieux décrite par le modèle de pseudo deuxième ordre que celui du modèle de premier ordre.
- Le pH du milieu a une influence notable sur le taux d'élimination et la quantité adsorbée, 0.05 g de la poudre à base de coquillage de moule est suffisant pour adsorber plus de 99.61% et 19.92 mg.g⁻¹ de colorant.
- L'isotherme de Freundlich décrit correctement le processus d'adsorption pour notre adsorbant.
- Les valeurs positives de ΔH montrent que l'adsorption du RC sur la poudre à base de coquillage de moule est un processus endothermique.
- Les valeurs de ΔG sont négatives avec l'augmentation de la température, ce qui montre que le processus est spontané et favorable.
- La valeur de l'entropie ΔS est positive synonyme d'une bonne affinité du RC vis-à-vis la poudre à base de coquillage

Nous envisagerons en perspectives d'étudier :

- L'efficacité des poudres à base de coquillage de moule sur d'autres composés (métaux lourds, pesticides...etc).
- L'application des poudres à base de coquillage de moule au traitement des eaux de rejets réels (multi composés).
- La Caractérisation des poudres à base de coquillage de moule par d'autres méthodes, notamment DRX, BET...etc

APPENDICE

LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

1. Abréviations

UV-Vis : Ultra Violet-Visible.

DRX : Diffractomètre de rayons X.

IRTF : Infra Rouge à Transformé de Fourier.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

FRX : Fluorescence des rayons X.

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.

PET : Polytéraphthalate d'éthylène.

PCB : Polychlorobiphényle.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

DBO₅ : Demande Biologique en Oxygène.

CL₅₀ : Concentration Létale.

CAR/PP : Centre d'Activité Régionale pour la Production Propre.

CE : Commission Européenne.

RC : Rouge Congo.

POA : Procédés d'Oxydation Avancés.

2. Symboles

K_L : Constante de Langmuir.

K_f : Constante de Freundlich est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

n : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable. Q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

V : Volume de la solution (L).

M : masse de l'adsorbant (g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g⁻¹).

K_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du RC en (min⁻¹).

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹).

Q_t : quantité du RC adsorbée à l'instant t en (mg.g⁻¹).

t : temps de contact en (min).

R²: Coefficient de corrélation.

pH : potentiel d'hydrogène.

pzc : Point de charge nulle.

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale.

tr: Toure.

PCB: Polychlorobiphényle.

ΔG° : Représente l'énergie libre de Gibbs (Kj. mol⁻¹).

ΔH° : Représente l'enthalpie standard.

T : La température de la réaction en (K).

ΔS° : Représente l'entropie.

R : Rendement d'élimination (%).

EMA : Eau de Mer Artificielle.

ED : Eau Distillée.

SS : Solution Saline.

EMN : Eau de Mer Naturelle.

CMS : Calcined mussel shells.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] V.K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [2] Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [3] Hamzaoui, M., "Étude comparative des modèles d'isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de colorants dans un système simple et binaire" Thèse de doctorat université Abdelhamid Benbadis Mostaganem (avril 2018).
- [4] AKOU, N., "Adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillages de la côte de Bejaïa ", mémoire de magister, université Abderrahmane Mira- Bejaïa (octobre 2018).
- [5] Heitz, C., Pierrette, M., Barbier, R., "Les micropolluants d'origine domestique dans l'eau: enquête sur la représentation d'une nouvelle menace". *VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement*. 17, (2017).
- [6] Emmanuel, N., Duranoğlu, D., Beniamin, F., Benea C., "New challenges of water pollution in Europe". *The annals of the university of Oradea*: p. 67, (2016).
- [7] Radjai, M., "Élimination des colorants de synthèse par adsorption sur des matériaux mésoporeux", mémoire de magister, université Ferhat Abbas Sétif (juin 2018).
- [8] Gilles, P., "Lutte contre la pollution des eaux, Finitions à haute performance", *Techniques de l'ingénieur*, K1330, 1-12.
- [9] Belaid K.D., Kacha S., Kameche M., Derriche Z., "Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon", *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 496–503.
- [10] Amara, A., "Les technologies de traitement et réutilisation des eaux usées épurées en Algérie", *Journées scientifiques Safex*, (21-23 Juin 2005), Alger.
- [11] Easton, J., *The dye maker's view. Colour in dyehouse effluent* Vol. 11. 1995, Bradford, England.
- [12] Benamraoui, F., "Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.", mémoire de magister, université Ferhat Abbas Sétif (2014).
- [13] Donzé, J.J., "Colorants textiles", *Techniques de l'ingénieur*, K350, 1-7.
- [14] Demirbas, A., Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *Journal of hazardous materials*, 2009. 167(1-3): p. 1-9.
- [15] Grace Pavithra, K., Senthil Kumar, P., Jaikumar, V., "Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies" *J. Ind. Eng. Chem. Eng.* 1 (2019) 1–19.

- [16] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 (2009) 409-426.
- [17] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [18] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [19] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, *springer Verlag, Berlin*, (1989) p. 37-90.
- [20] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 (2013) 646-653.
- [21] L. Yu, Y-M Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Environmental chemical Engineering* 2 (2014) 220-229.
- [22] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 (2007) 1129-1138
- [23] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques *Techniques de l'ingénieur*, (2007). J 2 730.
- [24] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 (2007) 1129-1138.
- [25] D., LIDE, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, (2002).
- [26] C.H., GILES, Anthony P., D'Silva, Ian A., Easton, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. 11. Experimental interpretation". *Journal of Colloid and Interface Science*, (1974).
- [27] Cornet, D., *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés* in 1J1250, 1J1250. 1992
- [28] Lagergren, S., *Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe*. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 1898. 24: p. 1-39.
- [29] El Haddad, M., "Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics". *Journal of Taibah University for Science*, 2016. 10(5): p. 664-674.
- [30] Bouguerra, M., Ali Azouaou, M., "Etude de modalité d'utilisation d'un biosorbant naturel à base de coquillage de moule comme support fixateur des polluants organiques", mémoire de master, université de Blida 1 , (juin 2018).

- [31] Núria, F., Villaescusa, I., “Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies“ , Environmental Chemistry Letters 7 (2009) p 79–84.
- [32] Khaniabadi, Y.O., et al., “Low-cost sorbent for the removal of aniline and red congo from liquid-phase: Aloe Vera leaves wastes“. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. 68: p. 90-98.
- [33] Ho, Y.-S. and G. McKay, “Sorption of dye from aqueous solution by peat“. Chemical engineering journal, 1998. 70(2): p. 115-124.
- [34] Kester, W., Duedall, D., Connors, R., “PREPARATION OF ARTIFICIAL SEAWATER“ Limnology and Oceanography, 1967, 12 (1): p.161- 176.
- [35] GRASSHOFF, K. “Methods of seawater analysis“. Verlag Chemie, Weinheim and New York, Limnology and Oceanography, 1976, 22 (6) p302-317.
- [36] A.Ramdani « reduction de la salinite des eaux saumâtres sahariennes par retention d’ions fluorures sur des materiaux naturels actives : comparaison avec les procedes membranaires »,thèse de doctorat.
- [37] El Haddad, M., et al., Assessment of the biosorption kinetic and thermodynamic for the removal of safranin dye from aqueous solutions using calcined mussel shells. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. 20(2): p. 717-724.
- [38] Cione, A.P., et al., The effect of added salt on the aggregation of clay particles. Journal of colloid and interface science, 2000. 226(2): p. 205-209.