

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane MIRA de Bejaia



FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

Mémoire de Master en Génie des Procédés
Option : Génie chimique

Thème

**Etude de l'adsorption de colorants organiques
(Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les
coquilles de noix de coco**

Étudiants

Melle ZEMOURI Kahina
Melle ZOUGAGH Dounia

Devant le jury composé de :

Président : M^r S.BEY
Examinatrice : M^{me} Z. BOUARICHE
Promotrice : M^{me} T. BELAID
Co- promotrice : M^{me} K. BOURAS

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à rendre grâce à DIEU tout puissant, d'être avec nous, de nous avoir donné le courage et la volonté pour accomplir notre tâche.

A nos chers parents, sans eux, nous n'avons pas cru y arriver un jour, Merci.

Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche de Génie des Procédés (LTMGP) de l'université A/MIRA de Bejaia.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur Mme Belaïd Taous d'avoir accepté d'orienter et aider à bien mener notre travail, de nous avoir encouragé, soutenu et d'avoir toujours été présente. Nous avons particulièrement apprécié le soutien moral, les précieux conseils et les incessants encouragements quand on savait plus avancer.

Nos remerciements s'adressent également à notre Co-promotrice Mme Boras Kahina. Pour les efforts fournis pour mener à bien ce travail,

Nos remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Grand merci aux membres du laboratoire de bloc 11 labo 8 pour leurs soutiens et leurs encouragements

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Kahina et Dounia

Dédicace

Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté et le courage à mettre en lumière ce modeste travail.

Je dédie ce travail :

À ma chère et douce maman (Aziza) et À mon très chère papa (Moussa). Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mes profonds sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, tous les sacrifices consentis et leurs précieux conseils et pour toute leur assistance et leur présence dans ma vie.

À la mémoire de ma grand-mère (Hafsa), que dieu l'accueille dans son vaste paradis

À mes très chers frères : Sid ali et Soufian

À mes adorables sœurs : Phaima et Sabrina

À toute ma famille.

À tous mes amis avec lesquels j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur.

À celle qui ma partager le travail Dounia et sa famille

À toute personne qui m'ont encouragé et aidé au long de mes études

Zahina

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail a mes très chers parents, sans eux je suis personne, c'est le reflet de votre amour et confiance en moi que je puise la force et le courage pour faire mieux. Pour toi papa, pour toi maman, fontaine d'amour et d'affection, symbole de ma gratitude, de ma reconnaissance, quoi que je puisse dire, je ne saurai vous rendre hommage, que Dieu vous préserve de tout malheur

Pour ceux avec qui j'ai partagé ma belle enfance ensemble par le sentiment de fraternité, d'amour, d'innocence, de soutien, pour toi Azzedine, mon adorable et unique frère, pour vous chers sœurs, Wahiba, Chabha et Naïma.

A ma binôme Kahina qui ma toujours soutenue ainsi que tout sa famille.

A toutes mes chères amies, en témoignage de leurs sincères amitiés qui nous a liées.

A mes cousins et cousines, tantes et oncles, et à toute ma grande famille.

A tous ce qui croit en moi, qu'ils trouvent l'expression de ma reconnaissance.

Dounia

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	
I. Adsorption	3
I.1. Introduction	3
I.2. Définition d'adsorption	4
I.3. Types d'adsorption	4
I.3.1. Adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals.....	4
I.3.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	4
I.4. Applications de l'adsorption	5
I.5. Mécanisme d'adsorption	5
I.6. Cinétique d'adsorption	6
I.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre	6
I. 6.2. Modèle du pseudo-second	7
I. 6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	7
I.7. Facteurs influents sur l'adsorption	7
I.8. Isothermes d'adsorption	9
I.8.1. Classification des isothermes d'adsorption	9
I.9. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	11
I.9.1. Modèle de Langmuir	11
I.9.2. Modèle de Freundlich	12
I.10. Les adsorbants les plus utilisés	13
I.10.1. Charbons actifs	13
I.10.2. Les gels de silices	13
I.10.3. Les zéolites	14
I.10.4. Les alumines activées	14
I.10.5. Les résines organiques commerciales	14
I.10.6. Bio-Adsorbants	14
II. Les biosorbants.....	

II.1. Définition et origines des biosorbants	15
II.2. Classification des biosorbants	16
II.2.1. Biosorbants d'origine aquatique	16
II.2.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle	16
II.3. Propriétés des biosorbants	16
II.3.1. Propriétés chimiques des biosorbants	16
II.3.2. Propriétés physiques des biosorbants	20
II.4. Modification des biosorbants	20
II.4.1. Les procédés physico-chimiques	21
II.4.2. La fabrication de charbon actif	21
II.4.3. Les procédés biologiques	22
III. Généralité sur les colorants	
III.1. Définition et structure d'un colorant	23
III.2. Classification des colorants	24
III.2.1. Classification chimique	24
III.2.2. Classification tinctoriale	28
III.3. Utilisations des colorants	31
III.4. Toxicité des colorants	32
III.4.1. Toxicité sur la santé humaine	32
III.4.2. Toxicité des milieux aquatiques	32
Chapitre II : procédures expérimentale et méthodes analyses.....	
I. Introduction.....	33
II. Produits et matériels utilisés	33
II.1. Réactifs utilisés	33
II.2. Préparation des solutions	36
II.3. Appareillage analytique	37
II.3.1. pH-mètre.....	37
II.3.2. Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible.....	38
II.3.3. Spectroscopie infrarouge	38
II.4. Préparation de l'adsorbant	39
II.5. Procédure expérimentale de fabrication du charbon actif	41
II.6. Adsorption des colorants	42
II.6.1. Détermination du taux d'élimination des métaux (%E)	43

II.6.2. Calcul de la quantité adsorbée (qt).....	43
Chapitre III Résultats expérimentaux et discussions	
III.1. Introduction	44
III.2. Caractérisation physique-chimique de la coquille de noix de coco	44
III.2.1. Le pH de Point de charge nulle (pHPZC)	44
III.2.2. Infrarouge	45
III.3. Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption de BM.	46
III.3.1. l'influence du pH sur l'adsorption de BM	47
III.3.2. Effet de temps de contact	48
III.3.3. Effet de la granulométrie des particules	50
III.3.4. Effet de la masse du support	51
III.3.5. Effet de la vitesse d'agitation	52
III.3.6. Effet de la concentration initiale de colorant.....	53
III.3.7. Structure moléculaire de l'adsorbat	54
III.4. Isotherme d'adsorption	55
III.4.1. Type d'isotherme adsorption	55
III.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	57
III.4.2.1. Application du modèle de Freundlich.....	57
III.4.2.2. Application du modèle de Langmuir :.....	58
III.5. La régénération de l'adsorbant.....	60
III.6. Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption de Méthyle orange.....	61
III.6.1. Effet du pH	61
III.6.2. Effet de la masse du support.....	62
III.6.3. Effet du traitement chimique appliqué sur le support.....	63
Conclusion générale.....	65

Liste des abréviations

BM :le Bleu de méthylène.

MO :Méthyle orange.

RB :Rhodamine B.

CA :Charbon actif.

IRTF :Spectroscopie infrarouge transformé de Fourier.

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La protection et la préservation de l'environnement sont l'un des piliers du développement durable, qui constitue actuellement un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme et de la planète. Actuellement, l'humanité se trouve devant une croissance alarmante de la pollution du milieu naturel par des matières organiques ou inorganiques diverses : des pesticides, des détergents, des métaux lourds, et autres substances toxiques...

Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement et sur la santé humaine [1]. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées des industries sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

Les eaux résiduaires industrielles chargées en colorants ont été largement étudiées, en vue de les traiter avant leur rejet dans les milieux naturels.

Pour réduire les effets néfastes de ces colorants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption sur différents matériaux solides. L'adsorption utilisant le charbon actif est un des procédés les plus efficaces pour la fixation des colorants contenus dans les effluents aqueux industriels, cependant le prix de revient élevé de ce support adsorbant est un inconvénient non négligeable. Depuis quelques années, de nombreux chercheurs se sont focalisés sur la préparation de certains adsorbants à partir de déchets naturels d'arbres fruitiers [2], coquilles d'oeufs [3], déchets de palmiers [4], noyaux des dattes [5] ou encore la sciure de bois [6], pour les utiliser en qualité des biosorbants, en vue de remplacer le charbon actif. Ces biomatériaux sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire.

La présente étude consiste à utiliser la coquille de noix de coco en poudre comme biosorbant à faible coût pour l'adsorption du bleu de méthylène et de méthyle orange à partir de solutions aqueuses. L'effet des paramètres opératoires tels que la concentration initiale en colorant, le temps de contact, pH et la vitesse d'agitation ont été étudiés. Les résultats expérimentaux ont été analysés pour étudier l'équilibre du processus d'adsorption du colorant sur le biosorbant préparé.

Introduction générale

Ce travail est structuré en trois chapitres.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique soulignant les notions fondamentales sur le phénomène d'adsorption (définition, types,...etc.), les biosorbants (définitions, classification, propriétés,...etc.) et les colorants (définition, classification, impact sur l'environnement....etc.)

Le chapitre II comprend la méthodologie adoptée pour la préparation et la caractérisation des matériaux utilisés. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude d'adsorption des colorants choisis des solutions synthétiques. Les méthodes analytiques sont aussi mentionnées.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus ainsi que leur discussion concernant l'étude de l'élimination du bleu de méthylène (BM) et de méthyle orange (MO) par adsorption sur les matériaux préparés. Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour éliminer les deux colorants.

Nous avons donc établi les isothermes d'adsorption du BM et appliqué les modèles de Freundlich et de Langmuir.

Cette étude est complétée par une conclusion générale, des suggestions et des recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail.

Chapitre I
Etude bibliographique

I. Adsorption

I.1. Introduction

Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir, alors tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène constitue « l'adsorption », le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe, adsorbat [7- 8].

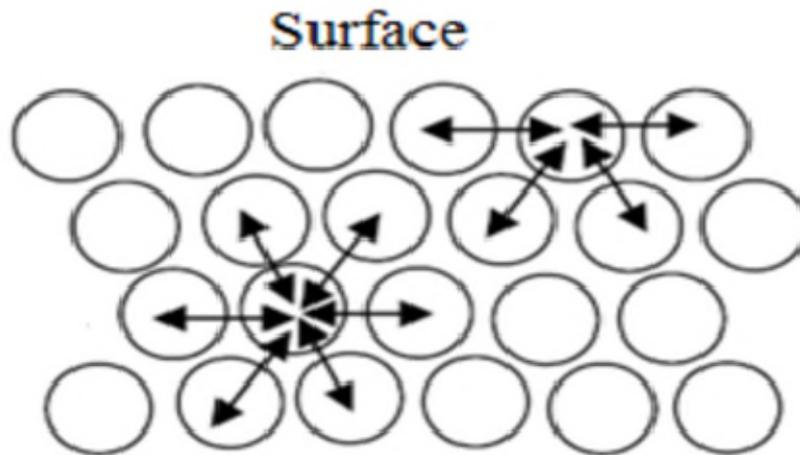


Figure I.1 : Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur

I.2. Définition d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, de nature physique ou chimique se déroule à l'interface adsorbat/adsorbant, les molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et en aboutissant à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant. Ce phénomène s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à la surface d'adsorbant se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores [9].

L'interprétation de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption,

- Les vitesses d'adsorption obtenues par l'étude cinétique,
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution [10].

I.3. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [10-11].

I.3.1. Adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et peut se faire en monocouche ou multicouches. Cette physisorption est le résultat d'interactions physiques non-spécifiques (forces de Van der Waals : forces de dispersion de London, forces de polarisation de Debye et force d'orientation de Keesom) et d'interactions spécifiques comme les forces électrostatiques pour les adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou présentant des groupements de surface (charbons). Résultant donc de forces intermoléculaires de faible énergie (inférieure à 50 kJ.mol^{-1}), elle est réversible et généralement peu spécifique, les molécules adsorbées pouvant recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant [12].

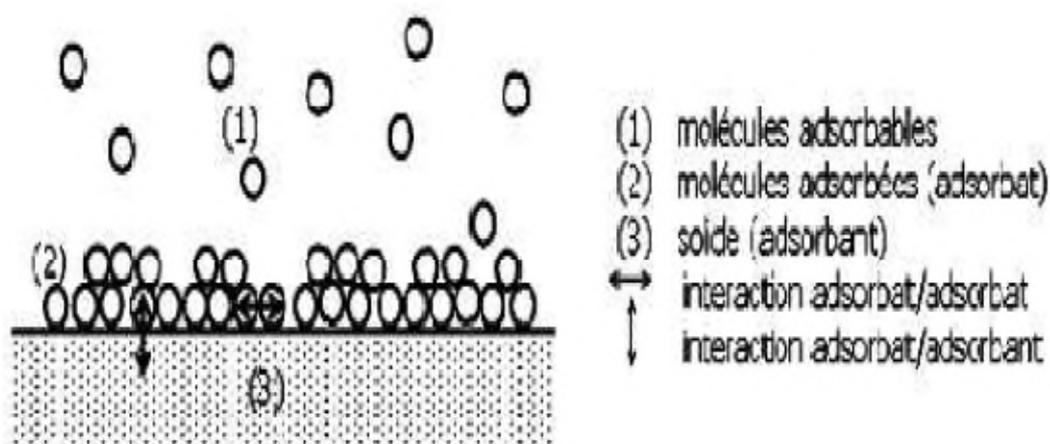


Figure I.2: Schéma de l'adsorption physique [13].

I.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons de types ioniques qui s'établissent entre les cations (ou anions) et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants. L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée de la surface du solide, et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide.

Cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique. Il est ainsi fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité (énergies supérieures à 50 kJ mol^{-1}).

Le tableau I.1 donne les caractéristiques qui permettent de différencier les deux types d'adsorption [14].

Tableau I.1 : Caractéristiques qui différencient les deux types d'adsorption [14].

Adsorption chimique	Adsorption physique
Formation de monocouche seulement.	Formation de monocouche ou de multicouches.
Formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons	Pas d'échange d'électrons.
Chaleur d'adsorption élevée.	Chaleur d'adsorption basse.
Peut être lente et irréversible.	Rapide, réversible.
Très spécifique.	Non spécifique.

I.4. Applications de l'adsorption

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant.

I.5. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

- 1- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- 2- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe) ;
- 3- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [11].

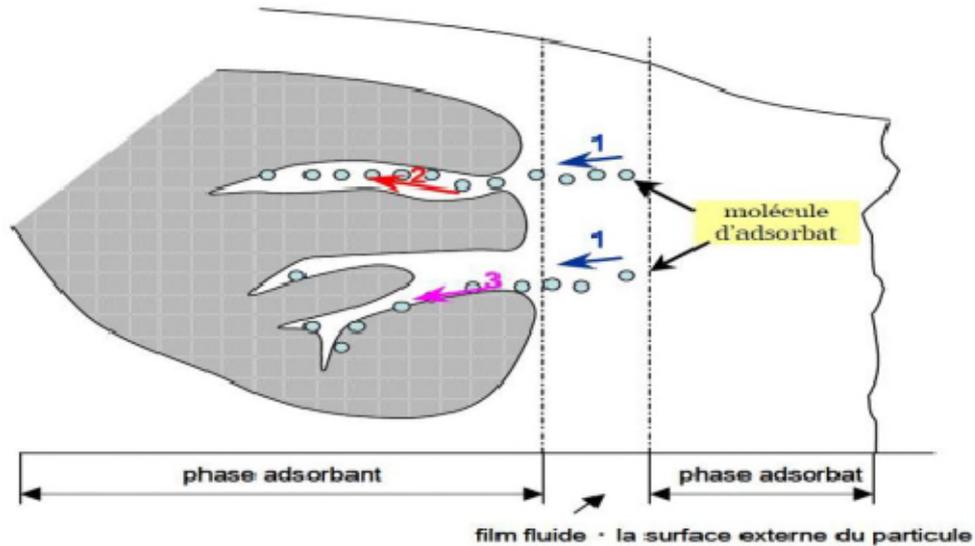


Figure I.3 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.

I.6. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques. Nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides

I.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$dq/dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (I.1)$$

Où :

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

k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}) ;

Après intégration de l'équation (I.1) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales [10-15].

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 \cdot t \quad (I.2)$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse k_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

I. 6.2. Modèle du pseudo-second

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$dq/dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (I.3)$$

Où :

K_2 est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn)

Après intégration de l'équation (I.3) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante : [10-15].

$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (I.4)$$

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

I. 6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption [16]. L'expression mathématique de ce modèle est la suivante [15-16] :

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + c \quad (I.5)$$

Où :

K_d : Constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire (mg/g min^{1/2})

c : Constante .

Les valeurs de K_d et de la constante c peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe de q_t en fonction de $t^{1/2}$.

I.7. Facteurs influents sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus de l'adsorption du soluté en phase liquide. Parmi eux, on distingue les facteurs liés au :

I.7.1. Surface spécifique des adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface qui est directement lié à la surface spécifique.

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant [17].

I.7.2. Solubilité de l'adsorbat

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. L'adsorption augmente avec la diminution de la solubilité des composés adsorbés [18].

I.7.3. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement (coagulation, floculation, oxydation, etc...) donc, il est plus judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [18].

I.7.4. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [19].

I.7.5. Température

L'adsorption physique s'effectue à basse température (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique), ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C [20].

I.7.6. Structure moléculaire de l'adsorbat

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est importante, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles, ce qui fait diminuer le nombre de sites libres pour les autres molécules [21].

I.7.7. Masse moléculaire de l'adsorbat

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande.

I.7.8. Masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse d'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide solide optimal est recommandé.

I.7.9. Nature des groupements fonctionnels de surface

Bien que les propriétés précédemment situées jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci [22].

I.7.10. Présence d'espèces compétitives

En générale, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce à s'adsorber sur l'adsorbant.

I.8. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté (Eq. I. 6) dans un solvant donné à une température constante [23].

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/m \quad (\text{I. 6})$$

Où

V : Volume de la solution (L).

m : Masse d'adsorbant (g).

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/L).

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

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

I.8.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La Figure I.3 illustre la forme de chaque type d'isotherme [23].

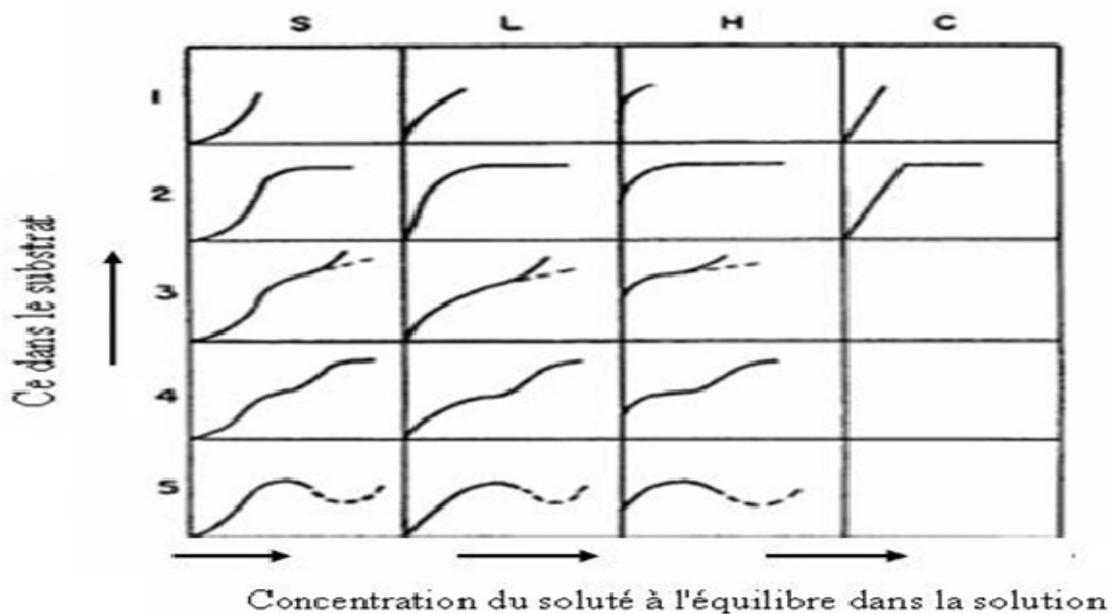


Figure I.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [24-25].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [24, 26] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ce qui implique l'existence d'une compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface de l'adsorbant. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

I.8.1.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faibles concentrations en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [25].

I.8.1.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faibles concentrations, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [25].

I.8.1.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [25].

I.8.1.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et l'adsorbant jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [25].

I.9. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Pour notre étude, nous avons eu recours à deux modèles empiriques les plus sollicités. Le modèle de Freundlich et celui de Langmuir. Ces deux modèles donnent dans la pluparts des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption [27].

I.9.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les approximations suivantes :

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les même propriétés d'adsorption ;
- Il n'y a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution ;
- L'adsorption est limitée à la monocouche.

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

$$q_e = \frac{q_m d C_e}{(1 + d C_e)} \quad (I.7)$$

Avec :

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

d : Constante d'adsorption de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant adsorbat.

Les deux constantes d et q_m peuvent être calculés à partir de la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{d q_m} \quad (I.8)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(d \cdot q_m)$ [28].

I.9.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface.

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

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \text{ (I.9)}$$

q_e : la quantité (mg) du soluté adsorbée par gramme (g) de solide.

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption.

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

Les constantes K_f et $1/n$ peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\text{Log } q_e = 1/n \text{ Log } C_e + \log K_f \text{ (I.10)}$$

En traçant $\text{Log } q_e$ en fonction de $\text{Log } C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_f$ [29].

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $1/n$, différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- ♦ $1/n = 1$ l'isotherme linéaire de type C;
- ♦ $1/n > 1$ l'isotherme concave de type S;
- ♦ $1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L
- ♦ $1/n \ll 1$ l'isotherme de type H.

Une valeur de K_f élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est importante. Tandis qu'une valeur de $1/n$ inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable [30].

I.10. Les adsorbants les plus utilisés

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants: les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les alumines activées et les argiles.

Tableau I.2 : Caractéristique des principaux adsorbants industriels [31].

Adsorbants	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	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

I.10.1. Charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc [32-33]. Ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m^2/g .

Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

I.10.2. Les gels de silices

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m^2/g [34].

I.10.3. Les zéolites

Elles sont constituées d'un squelette cristallin aluminosilicaté et se présentent sous la forme de poudre, granulé ou extrudé. On les appelle également tamis moléculaires du fait de leur porosité à dispersion nulle et dont le diamètre est de l'ordre de dimensions des molécules. Ces adsorbants sont hydrophiles ou hydrophobes selon les besoins et moins sensibles à la chaleur que les charbons. Ils ont un coût relativement plus intéressant que les charbons [35] et présentent également une excellente sélectivité mais des capacités d'adsorption limitées en raison notamment de surfaces spécifiques plus faibles que les charbons ($\sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$). Les zéolites possèdent d'excellentes propriétés de complexation des composés soufrés et des molécules de colorants [36].

I.10.4. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 1/2\text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

I.10.5. Les résines organiques commerciales

Les résines sont des matériaux à très large spectre, capable d'interagir aussi bien avec les métaux, les colorants qu'avec les molécules polycycliques aromatiques, avec une grande efficacité et d'excellentes sélectivités. Cependant, l'inconvénient présenté par ce type d'adsorbant est leur prix élevés [37].

I.10.6. Bio-Adsorbants

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bio-adsorbants (bioproduits, biopolymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans [37]. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée : on peut citer la tourbe, les résidus agricoles comme les écailles de noix de coco, les rejets de l'industrie du bois comme

lessciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques. En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber.

II. Les biosorbants

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable [38].

II.1. Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche [39-40].

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds [40]; la poudre des écorces de soya pour l'adsorption de colorants ; pour la fixation des ions métalliques les épiluchures de grenadier ; déchet de thé , cendre d'enveloppe de riz ; pour l'élimination de colorants basiques les tiges de banane , la sciure de bois , des écorces d'ail , marc de café , de papaye , des fibres marines . Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès, avec dans certains cas des capacités et vitesses d'adsorption assez proches de celles des charbons actifs commerciaux.

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelle, etc.

II.2. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

II.2.1. Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physicochimiques [40].

II.2.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [40]. Il n'existe pas une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle.

II.3. Propriétés des biosorbants

II.3.1. Propriétés chimiques des biosorbants :

a- la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose, tanin et lignine, insoluble dans l'eau.

- ❖ *Le tanin* est une substance organique dérivant de l'estérification des fonctions alcool du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Soluble dans l'eau, il donne après hydrolyse soit de l'acide gallique ou de l'acide ellagique. Il se trouve dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Il n'a pas de structure chimique précise, mais comporte toujours des groupements phénoliques. Ses groupements polyhydroxy-polyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante. Cependant, lorsqu'il est présent à de très grandes proportions, il provoque la coloration de l'effluent à traiter.

- ❖ **La lignine** est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention de polluants.

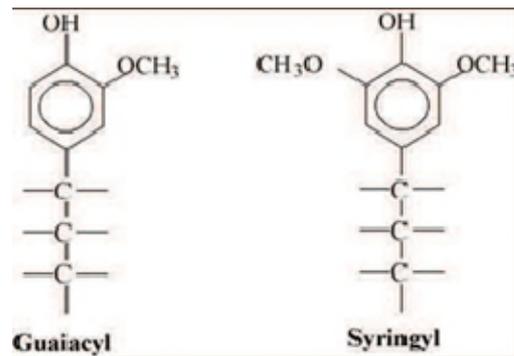


Figure II.1 : Illustration schématique des unités formant la lignine.

- ❖ **La cellulose** est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre (voir figure II.2). Elle est un polymère pur, consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. La cellulose semble ne pas jouer un très grand rôle dans les mécanismes d'adsorption.

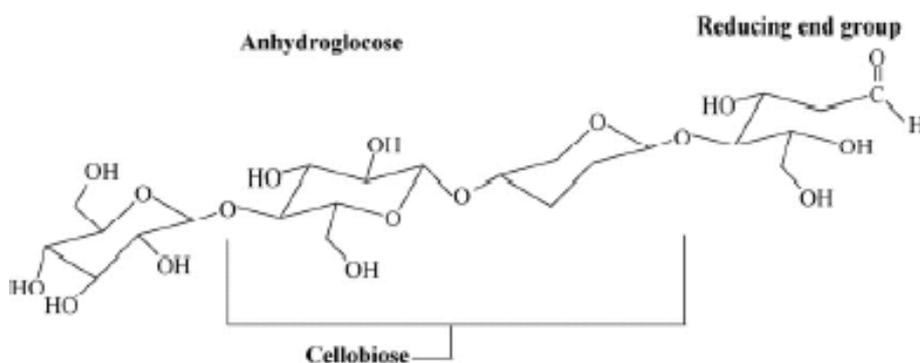


Figure II.2 : La structure de la cellulose..

- ❖ **Hémicelluloses** sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une

classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire.

Différemment à la cellulose, les hémicelluloses se composent de différentes unités de monosaccharide. En outre, les chaînes de polymère des hémicelluloses ont des branches courtes et ils sont amorphes. En raison de la morphologie amorphe, les hémicelluloses sont partiellement solubles dans l'eau. Les hémicelluloses sont dérivées principalement des chaînes des sucres de pentose, et agir comme le ciment liant les micelles et la fibre de cellulose. Parmi le sucre le plus important des hémicelluloses, la xylose (voir figure II.3).

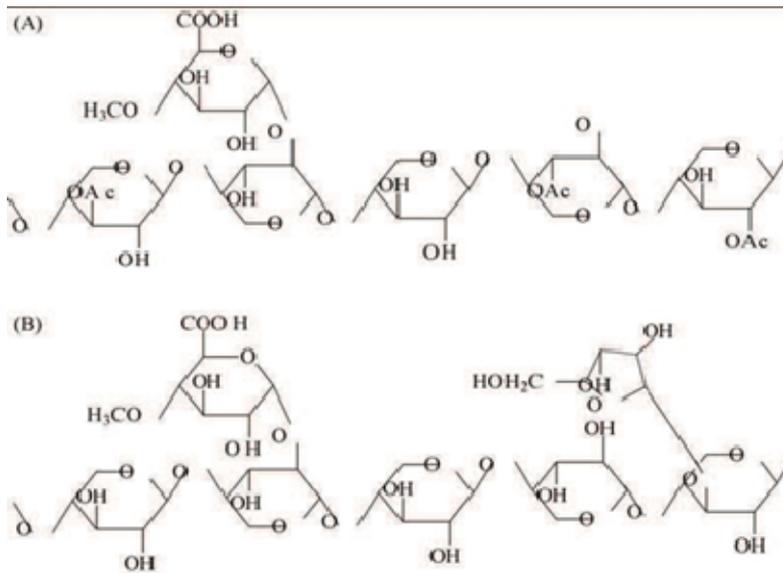


Figure II.3 : Illustration schématique des xylènes : (A) structure partielle de xylène de bois dur et (B) structure partielle de xylène de bois tendre.

❖ **Lachitine/chitosane** est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés. Elle est le constituant du squelette des arthropodes (crustacés, insectes, etc.) et se trouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons

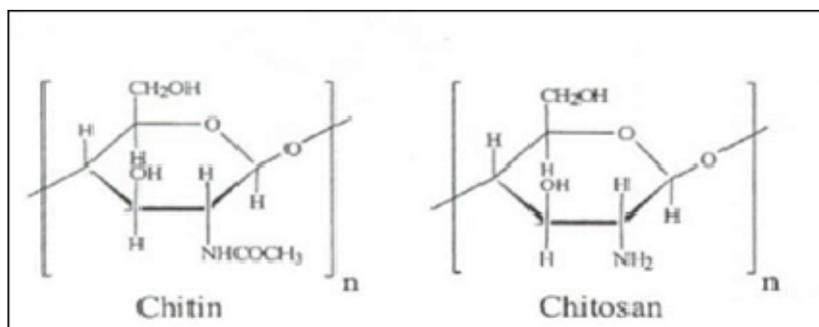


Figure II.4 : Structure de la chitine/chitosane.

b- Chimie de surface

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un sorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique.

c- Le point de charge nulle (pH_{pznpc})

La charge de surface d'un adsorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle pH_{pznpc} (point of zero net proton charge). Il définit le pH pour lequel la charge de surface, liée aux échanges de protons, s'annule. Le pH_{pznpc} caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au pH_{pznpc} , la charge de surface est globalement positive (acidité) et à pH supérieur au pH_{pznpc} , elle est négative (alcalinité).

d-Composition élémentaire

La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Les principaux éléments constituant quelques biosorbants sont récapitulés dans le Tableau II.1. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées pour les biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation.

Tableau II.1 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants .

Les biosorbants	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Vigne (sauvage)	49,01	6,17	42,77	1,93 [41]
Fibre de noix coco	46,1±0,04	6,1±0,04	/	1,2±0,02 [42]
Déchet de maïs	45,94	5,79	42,84	0,30 [43]
Charbon actif	97,05	/	1,48	1,625 [44]

II.3.2. Propriétés physiques des biosorbants

a- La structure poreuse

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, respectivement les données montrent un faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents.[39]

b- La surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett Teller [41], qui ont utilisé les résultats de l'adsorption de l'azote (N_2) à 77K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption de l'azote à 77K.

II.4. Modification des biosorbants

En vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports naturels, plusieurs travaux ont examiné la possibilité de modifier leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la stabilisation des supports naturels passe par une modification substantielle de leurs propriétés physico-chimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées sont :

II.4.1. Les procédés physico-chimiques

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer les propriétés physico- chimiques du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre. Lors de la modification chimique, les solutions généralement utilisées sont des acides (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 et H_2S), des bases ($NaOH$, KOH et $Ca(OH)_2$), des sels ($CaCl_2$ et $NaCl$), des aldéhydes ($HCHO$ ou CH_2O), des alcools (CH_3CH_2OH), et pour la modification physique on utilise des gaz comme la vapeur d'eau, le CO_2 , N_2 etc.

II.4.2. La fabrication de charbon actif

Les biosorbants modifiés en vue de la fabrication de charbons actifs passent par deux grandes étapes de modification qui sont la carbonisation et l'activation :

a- La carbonisation

La carbonisation consiste en une dégradation thermique conduite sous atmosphère inerte à environ 800 - 1000°C. Lors de cette étape, les composés volatils présents dans le précurseur sont éliminés, conduisant ainsi à la formation d'une surface poreuse limitée. C'est à partir de cette surface créée durant la carbonisation que se développera, lors de l'activation, la porosité du matériau final [47].

b- L'activation

L'activation est réalisée au moyen d'un gaz oxydant, le plus souvent de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone, à une température comprise entre 800 et 1200 °C [48]. Cette gazéification partielle et sélective de la surface des fibres permet le développement d'un volume poreux uniforme et l'obtention de surfaces spécifiques élevées.

II.4.3. Les procédés biologiques

Les propriétés d'adsorption des biosorbants peuvent être modifiées aussi par des procédés biologiques, en vue d'augmenter la capacité d'adsorption de ces matériaux. La dégradation du substrat est réalisée par la biomasse microbienne. L'un des procédés de

modification biologique employé consiste en une dégradation anaérobie du biosorbant durant 60 jours environ.

III. Généralité sur les colorants

Les colorants sont utilisés il y a plus de 4000 ans afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Très tôt, les colorants naturels sont obtenus à partir d'extraits de plantes ou d'animaux, par exemple, de fruits, de mures, de fleurs, de racines...etc. Une des premières teintures qui fut utilisée est l'indigo. Une découverte importante est survenue en 1856, alors qu'un jeune chimiste anglais du nom de William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant. Le colorant qu'il synthétisa devient célèbre sous l'appellation de "mauve". Aujourd'hui, plus de 5000 colorants synthétiques ont été créés donnant ainsi naissance à une industrie de plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et plus grande brillance [47].

Le déversement des colorants dans l'environnement constitue un énorme problème. La présence de ces types de contaminants dans l'eau est très visible et indésirable même à l'état de trace. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux colorants engendre des effets négatifs sur la santé humaine.

III.1. Définition et structure d'un colorant

Un colorant désigne un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est caractérisé par un assemblage de groupements chromophores, autochromes et des structures aromatiques conjuguées [48]. Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [49] en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent ou moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée [49]. Ces groupements sont les responsables de la coloration de la molécule. Le tableau (I-1) présente une liste des principaux groupements chromophores classés par intensité croissante. Les autochromes sont des groupes d'atomes ionisables capables de changer la fréquence d'adsorption d'un chromophore [50]. Ils permettent la fixation des colorants sur la substance.

Tableau III.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [51].

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

III.2. Classification des colorants

Généralement il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir....)

III.2.1. Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore.

❖ Colorants azoïques

Les colorants azoïques (figure III.1) sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation. Les colorants azoïques comptent plus que 1000 produits et représentent 50% de la production mondiale de colorants [52].

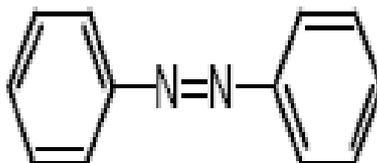


Figure III.1: Structure moléculaire d'un colorant azoïque [53].

❖ Les colorants anthraquinoniques

L'anthraquinone (figure III.2) est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose.

Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques sont les plus importants après les colorants azoïques, et trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques, la plupart du temps ils représentent les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques [54]

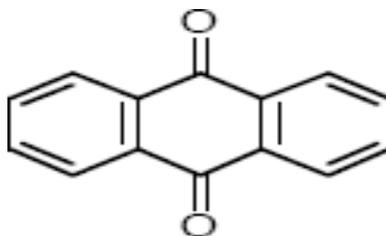


Figure III.2: Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique [55].

❖ Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes (figure III.3) tirent leur appellation de l'indigo. Ce composé est considéré comme l'un des plus anciens des colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituants sur la molécule de l'indigo. Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicaux [55].

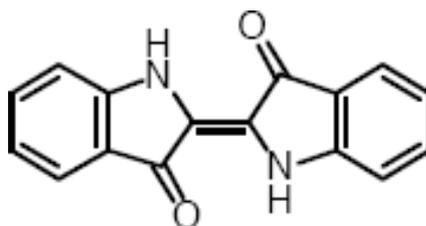


Figure III.3 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde [55].

❖ Les colorants Xanthènes

Les xanthènes (figure III.4) sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc...[49]. Ils sont aussi utilisés comme agents de traçage dans des produits tels que les cosmétiques, drogues, encres, textiles, cuir, etc...[56].

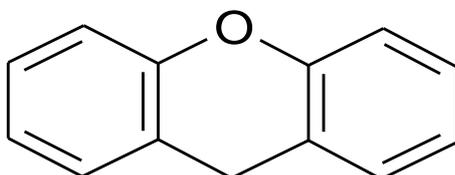


Figure III.4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène [57].

❖ Les colorants phtalocyanines

Ce type de colorants est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...),. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres [49]. Le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre qui est le plus stable.

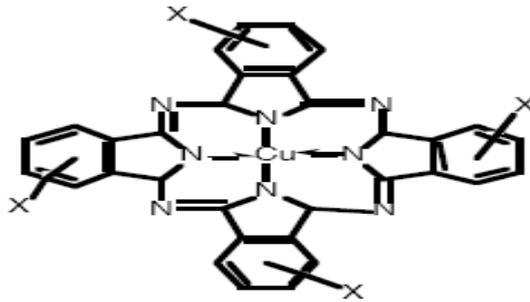


Figure III.5 : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.

❖ Les colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limités en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupe aminé) [57]. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun.

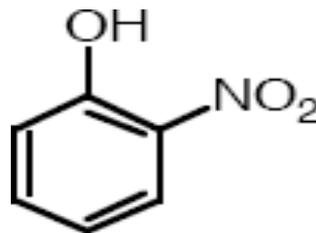


Figure (III.6): Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé [57].

❖ Les colorants triphénylméthane

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. Ce sont des dérivés du méthane pour qui les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote. On les retrouve dans le domaine industriel et médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [53].

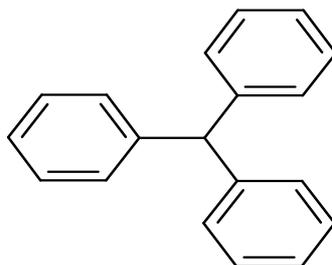


Figure III.7 : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane [53].

III.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour les fabricants 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. Il ya différentes catégories définies cette fois par les auxochromes [57].

❖ Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont caractérisés par la présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines et par la présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans l'eau.

❖ Les colorants directs

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leurs molécules.

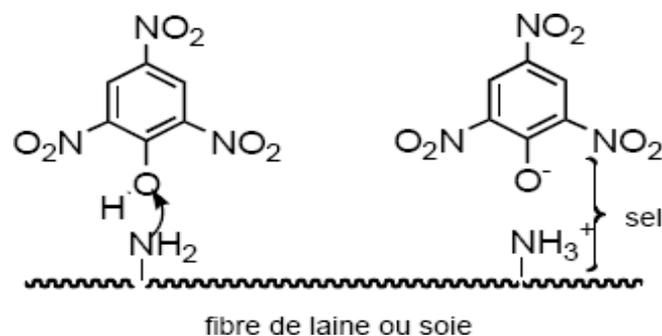


Figure III. 8 : Structure moléculaire d'un colorant direct.

❖ Les colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

❖ Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonâtes NaSO_3^- ou carboxylates NaCOO^- . Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, en outre, aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. Ils teignent la laine et la soie à 100°C à partir de solutions acides en donnant des colorations vives et solides.

Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides. Comme élément représentatif de cette famille, nous pouvons citer le rouge Congo.

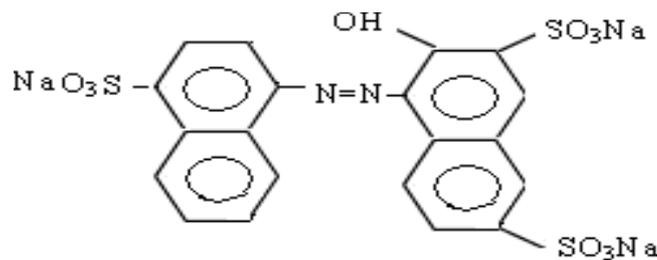


Figure III. 9 : Structure moléculaire d'un colorant acide.

❖ Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino $-\text{NH}_2$ ou imino $=\text{NH}$, salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. La soie teintée avec de telles substances présente des couleurs très variées mais peu solides. Toujours utilisés pour le cuir et le papier, ces colorants ont trouvé des débouchés importants dans le domaine de la teinture des fibres acryliques. Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons le violet de gentiane.

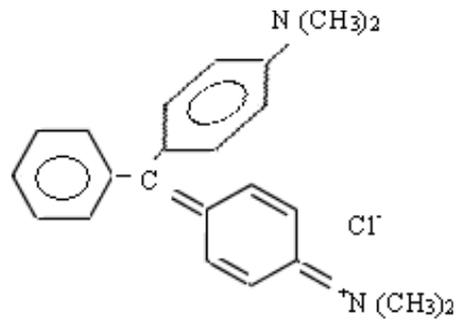


Figure III. 10 : Structure moléculaire d'un colorant basique.

❖ Les colorants à mordants

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

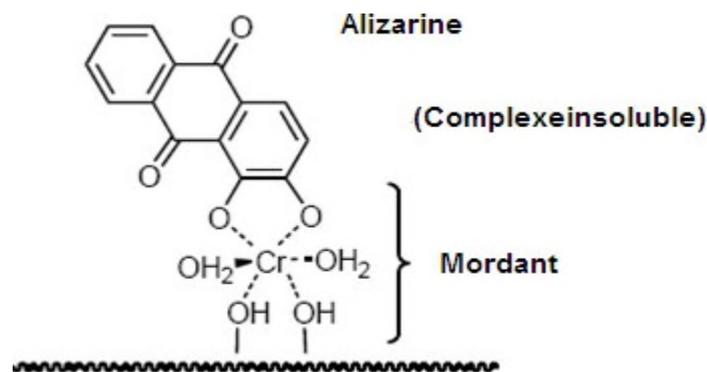


Figure III. 9: Structure moléculaire d'un colorant à mordant.

❖ Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau et ils sont utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradations.

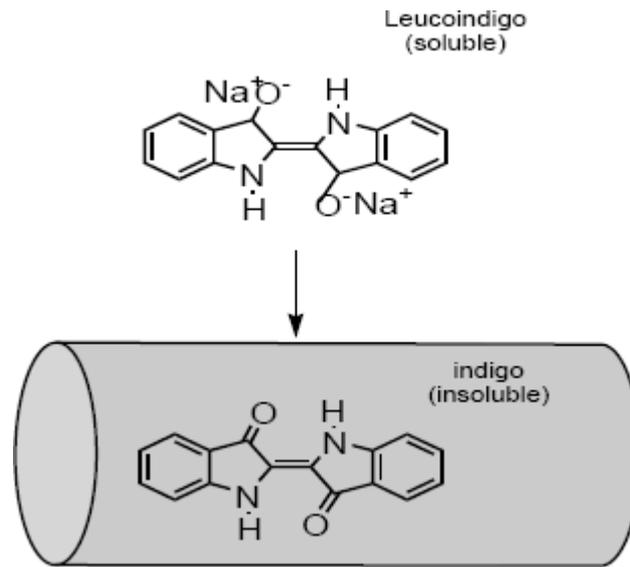


Figure III. 9: Structure moléculaire d'un colorant de cuve.

III.3. Utilisations des colorants

Les colorants ont toujours un rôle très important dans notre vie quotidienne soit dans l'industrie, la chimie, en biologie,...

❖ Dans l'industrie

- Dans l'industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramiques...
- Dans l'industrie des matières plastiques.
- Dans l'industrie des cosmétiques
- Dans l'industrie alimentaire comme un colorant et conservateur.

❖ Dans la chimie

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, à l'œil nu ou en utilisant un spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage. On trouve les indicateurs de pH, indicateurs redox, indicateurs de complexométrie.

❖ En biologie

On utilise des colorants lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule. Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones.

III.4. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

III.4.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs de la vessie. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hépatomes chez l'homme.

III.4.2. Toxicité des milieux aquatiques

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Chapitre II

Procédures expérimentales et méthodes d'analyses

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption sur un support naturel, la coquille des noix de coco, pour la récupération d'un colorant cationique, le bleu de méthylène et d'un colorant anionique le méthyl-orange, à partir de solutions aqueuses. Les effets des conditions opératoires tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse des matériaux biosorbants, le diamètre des grains, la vitesse d'agitation, le pH de la solution sont examinés, ainsi que, le point de charge zéro est déterminé.

II. Produits et matériels utilisés

II.1. Réactifs utilisés

Les solutions de composés organiques ont été préparées dans de l'eau distillée

Tableau II.1 : Réactifs et propriétés

Produits	Propriétés
Acide nitrique (HNO ₃)	Densité : 1,33 Pureté : 52,5% Masse molaire : 63,01g/mol
Acide chlorhydrique (HCl)	Densité : 1,19 Pureté : 37% Masse molaire : 36,5g/mol
La soude (NaOH)	Pureté : 97% Masse molaire : 40g/mol
Acétone (CH ₃ COCH ₃)	Mass molaire : 58,08 g/mol Densité : 0,791
Le chlorure de sodium (NaCl)	Pureté : 99,5% Masse molaire:58,44g/mol
L'acide phosphorique (H ₃ PO ₄)	Densité : 1,69 Pureté : 85 % Masse molaire :98,00 g/mol

❖ Bleu de méthylène (BM)

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Le BM est le plus important des colorants basiques, il est l'un des colorants le plus utilisé dans la teinture de plusieurs supports, notamment la soie, le coton et le bois, pour la coloration temporaire du papier et dans le domaine chimique, biologique, médical. Il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

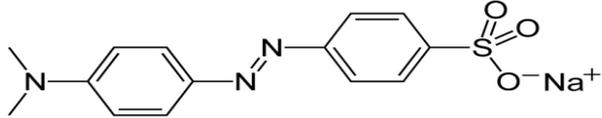
Tableau II.2 : Les caractéristiques du bleu de méthylène [58]

Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium.
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure chimique	
Masse molaire (g/mole)	319,85
λ_{max} (nm)	665
Famille	Colorant cationique.
pH	5,9
Point de fusion (°C)	180

❖ Méthyle orange (MO) :

Le colorant méthyle orange est un composé organique anionique de formule globale $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$. C'est une molécule organique appartenant à la famille des azoïques. Choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

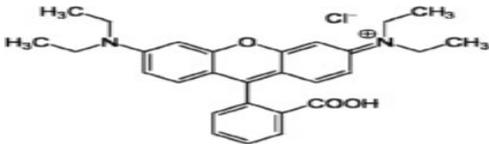
Tableau II.3 : Les caractéristiques de méthyle orange

Nom commercial	Méthyle orange
Nom selon l'IUPAC	4 -[(4-diméthylamino) phényle diazényl] benzène sulfonâtes de sodium
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Structure chimique	
Masse molaire (g/mole)	327,33
λ_{max} (nm)	464
Famille	Colorant anionique
Point de fusion (°C)	>300

❖ Rhodamine B (RB)

Rhodamine B est un colorant basique de formule globale $C_{28}H_{31}N_3ClN_2O_3$, il a été développé en 1887 par Ceresole. Il est utilisé comme colorant textile et du papier, en tant que pigment, et en tant que réactif de coloration pour la détection des graisses et des huiles.

Tableau II.4 : Les caractéristiques de la rhodamine B

Nom commercial	Rhodamine B
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Formule brute	$C_{28}H_{31}N_3ClN_2O_3$
Structure chimique	
Masse molaire(g/mole)	479,01
λ_{max} (nm)	554
Famille	Colorant cationique.
Point de fusion (°C)	210-211

❖ Adsorbant

La coque des noix de coco correspond à l'endocarpe du fruit du cocotier et contient une amande blanchâtre comestible.

Tableau II.5: Composition chimique de la coque des noix de coco [59]:

Composé	%
Humidité	4,01
Volatiles	77,17
Carbones fixe	22,46
Cendres	0,37
C	46,1
H	6,3
N	0,21

II.2. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée. Etant donné les faibles concentrations en colorant dans ce travail (1 - 10 mg.L⁻¹) (figure II. 1). Les solutions aqueuses de BM et de MO ont été préparées à partir d'une dilution d'une solution concentrée de 1000 mg.L⁻¹. Les concentrations exactes des solutions ont été déterminées par spectrophotomètre d'absorption UV visible à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

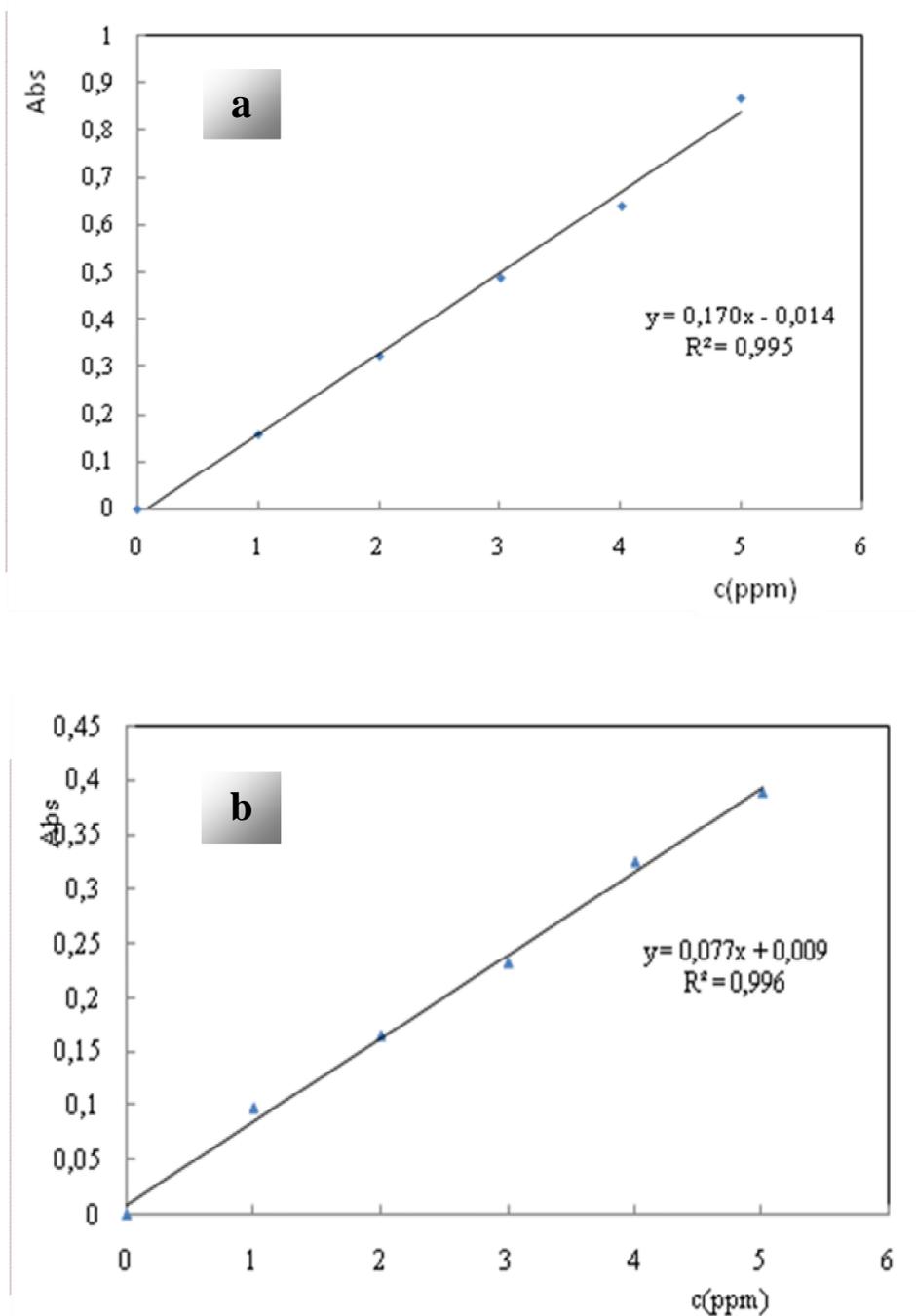


Figure II.1: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène (a) et du méthyle orange (b).

II.3. Appareillage analytique

II.3.1. pH-mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type HANNA Ph 211. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de

pH 4, 7 et 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide chlorure d'hydrogène (HCl) et en utilisant la soude (NaOH) pour les milieux basique.

II.3.2. Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible :

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "Thermo" piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.



Figure II.2: Spectrophotomètre Thermo.

II.3.3. Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Le domaine infrarouge moyen ($4000 > \nu > 400 \text{ cm}^{-1}$) correspond au domaine d'énergie vibrationnelle des molécules, états qui dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que : la symétrie de la molécule, les constantes de

force interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes,...etc. L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre (Agilent technologies Cary 630 FTIR) dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . L'échantillon est une poudre que l'on met sous forme d'une pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons infrarouge. La poudre est finement broyée et tamisée et ensuite mélangée avec du KBr (1/300 en poids) [59].

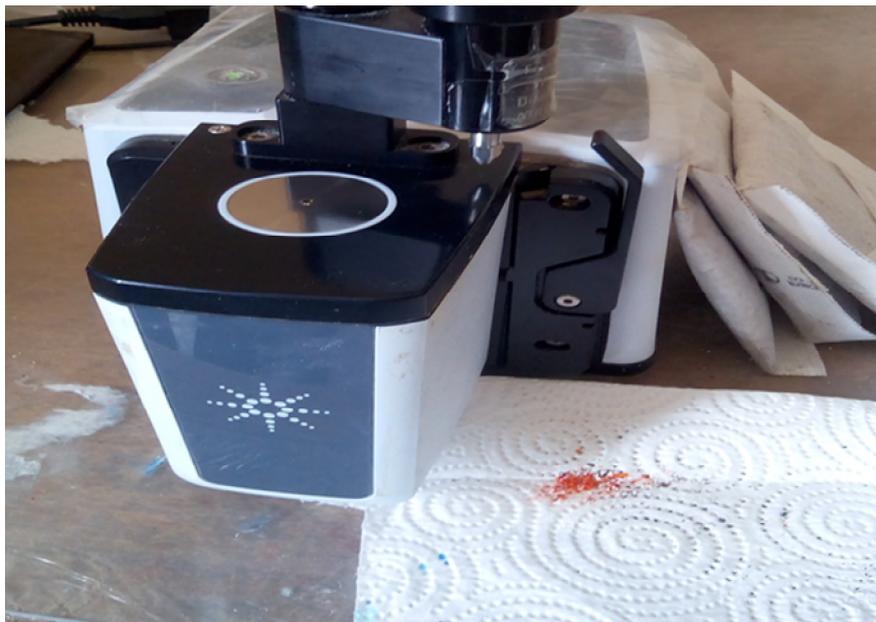


Figure II.3: Spectrophotomètre IR

II.4. Préparation de l'adsorbant

Des quantités d'adsorbant ont été préparées en vue de la réalisation des essais d'adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse selon les étapes suivantes :

a- Le Lavage

La coquille de noix de coco est lavée plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu' à l'obtention des eaux de lavage claires.

b- Le séchage

Le séchage du matériau a été réalisé dans une étuve, pendant 24 heures à 110°C. En vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux, plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des biosorbants, notamment en utilisant l'énergie solaire.

c- Le broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire. Cette opération a été conduite en deux étapes consécutives. La première consistait à réduire les fibres en grains de taille inférieure à 4 mm. Ces derniers ont été à nouveau broyés en vue d'obtenir des particules de taille inférieure à 1 mm. La figure II.3 représente des échantillons des coquilles de noix de coco à l'état brut (A) et broyées à l'aide du broyeur (B).

d- Le tamisage

Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à des diamètres : 1 ; 0,5 et 0,2mm. Les échantillons sont conservés dans des flacons pour les tests ultérieurs loin de toutes perturbations extérieures et protégés contre d'éventuelles contaminations par les produits chimiques.

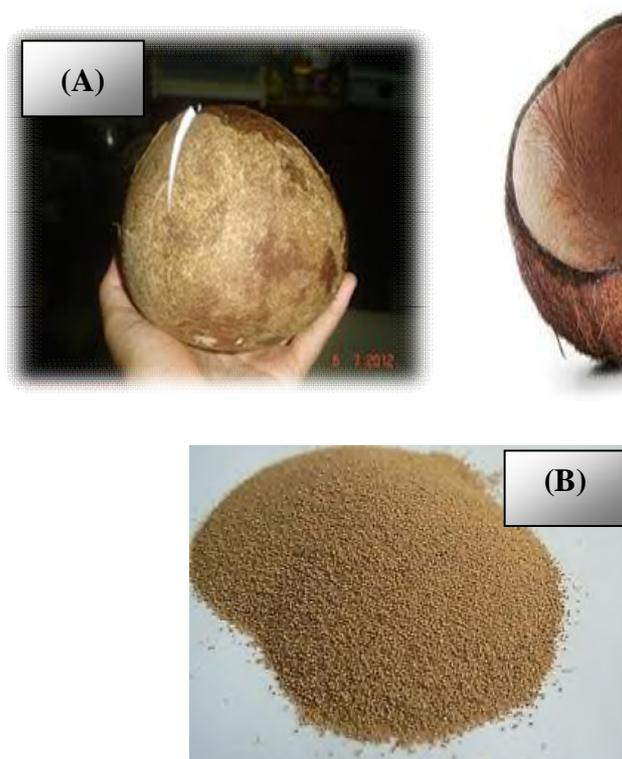


Figure II.3 : La coquille des noix de coco à l'état brut (A) et après broyage (B).



Figure II.4 : Broyeur utilisé.



Figure II.5 : Tamiseur vibrant.

II.5. Procédure expérimentale de fabrication du charbon actif :

Les charbons actifs (Ca) ont été préparés selon le protocole expérimental mis au point par (Diao et al) [60]. La coquille de la noix de coco a été lavé et séché dans une étuve, pendant 24 heures à 110°C et ensuite moulus et tamisé pour obtenir une dimension finale entre 1 et 0,2 mm.

Pour réaliser nos CA, nous avons mélangé 1g d'échantillon broyé dans 20 ml de la solution d'acide ortho phosphorique (30%, 10%) et nous avons laissé l'imprégnation s'effectuer pendant 24 heures. Le mélange est filtré afin de récupérer le filtrat et la matière obtenue est placée dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Nous plaçons ensuite la matière dans des récipients (creusets en porcelaine). Les récipients (creusets en porcelaines) sont placés dans un four à moufles qui peut atteindre jusqu'à 1000°C. Les échantillons sont carbonisés à une température de 500°C avec une montée en température de 5°/minute pendant deux heure. A la sortie du four, leur refroidissement est effectué dans un dessiccateur pendant 15 minutes. Les charbons actifs obtenus sont lavés avec de l'eau distillée, filtrés sur un Buchner, puis sécher à l'étuve à 105°C pendant 24 heures.

II.6. Adsorption des colorants :

Tous les essais d'adsorption ont été réalisés en système batch suivant un même protocole expérimental. Le dispositif expérimental est constitué de plusieurs erlenmeyers dans lesquels nous avons introduit les mélanges réactionnels (solutions synthétiques en BM ou en MO et l'adsorbant). Sous agitation, le système permet d'avoir un meilleur contact entre l'adsorbât et l'adsorbant, en évitant toute décantation du matériau. A des intervalles de temps bien déterminés, des prélèvements des solutions traitées sont effectués, filtrés puis analysés par spectroscopie Ultra-Violet-Visible pour déterminer la concentration résiduelle du colorant. Les pH initiaux et finaux de la phase aqueuse sont mesurés à l'aide d'un pH- mètre digital.

Dans cette étude, nous avons essayé d'optimiser les paramètres suivants :

- Le temps d'agitation.
- Le pH de la solution aqueuse.
- La concentration initiale du colorant.
- La masse de l'adsorbant.
- Le diamètre des particules de l'adsorbant.
- La vitesse d'agitation.



Figure II.6 : L'installation pour l'adsorption

II.6.1. Détermination du taux d'élimination des métaux (%E)

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

$$E (\%) = [(C_i - C_t) / C_i] * 100 \quad (\text{II.1})$$

Avec :

C_i : Concentration initiale du colorant dans la solution aqueuse (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle du colorant à l'instant t (mg/L).

II.6.2. Calcul de la quantité adsorbée (q_t)

La quantité adsorbée est déterminée par la relation suivante [61] :

$$q_t = (C_0 - C_t) \times V / m \quad (\text{II.2})$$

q_t : Quantité de BM adsorbée par le biosorbant (mg/g).

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

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

m : Masse d'adsorbant (g)

V : Volume initial de solution de colorant (L)

Chapitre III

Résultats expérimentaux et discussions

III.1. Introduction

Comme mentionné dans la littérature, la rétention des polluants organiques présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions, le procédé membranaire et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail pour la dépollution des eaux usées contaminées par les colorants. Cette technique peut être contrôlée par l'attraction physique, par complexation avec des groupes fonctionnels de surface ou par formation d'hydrate sur la surface.

Dans le but d'examiner et d'étudier la capacité et l'affinité de nos supports, envers les polluants organiques contenue dans l'eau, nous avons choisi le bleu de méthylène (BM) et le méthylorange (MO) comme adsorbats.

Ce chapitre consiste à étudier l'élimination par adsorption du BM et du MO sur deux matériaux : la coquille de noix de coco à l'état brute et la coquille des noix de coco carbonisée et de déterminer les isothermes d'adsorption ainsi que les paramètres cinétiques des réactions réalisées.

Nous présentons les résultats issus de l'étude menée expérimentalement ainsi que leurs discussions.

III.2. Caractérisation physique-chimique de la coquille de noix de coco

III.2.1. Le pH de Point de charge nulle (pHPZC)

Le point de la charge zéro (pzc), en physico-chimie, est un concept concernant le phénomène de l'adsorption, et il décrit la condition quand la densité de charge électrique sur une surface est zéro. Cette méthode consiste introduire dans une série d'erlenmeyers de 100 ml de NaCl (0,01M) à différents pH initiaux variant de 2 à 12 par ajout de HCL (0.1N) ou de NaOH (0.1N) à température ambiante. Après avoir noté les pH initiaux, on ajoute dans chaque erlenmeyer 0,2g d'adsorbant et on agite pendant 24 heures. Après 24 heures d'agitation, le pH finale a été enregistré et le point d'intersection du courbe pH (finale) par apport au pH (initial) avec la bissectrice est la (pHPZC) [62], alors on note $pHPZC = 4,4$.

D'après le graphe ci-dessous, la valeur de pHZC est égale à **4,4**, ainsi pour des pH supérieurs à cette valeur, la surface du solide est chargée négativement. Dans le cas contraire, la surface est chargée positivement.

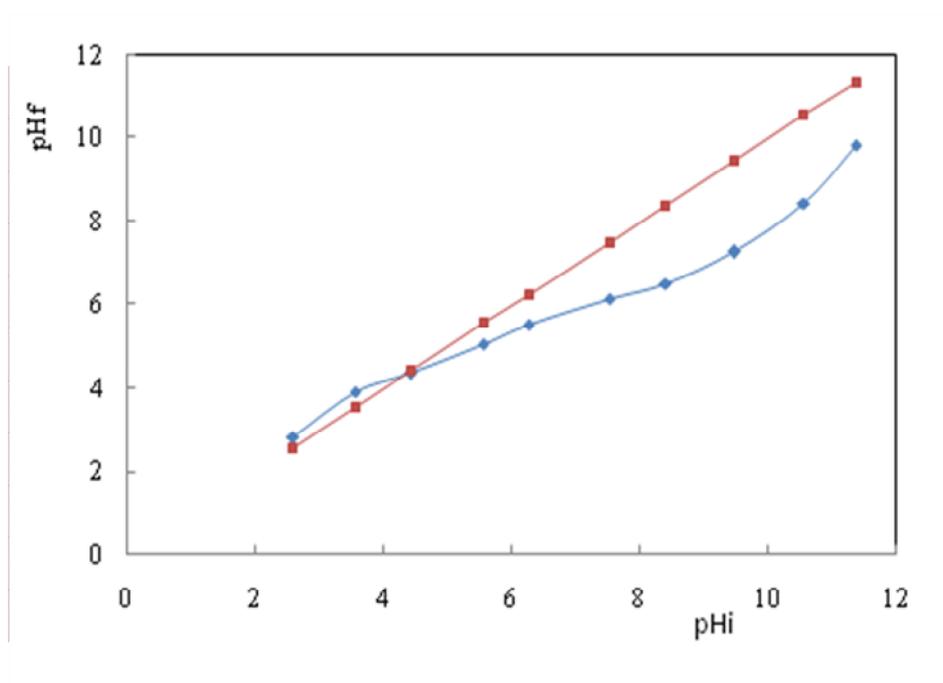


Figure III.1 : Détermination du pH au point zéro charge.

III.2.2. Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est également souvent utilisée pour caractériser les substrats. C'est une technique simple non destructive qui permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques, les aromatique.

Le spectre infrarouge du charbon actif obtenu par activation physique après calcination à 500°C avec un palier de 2h de la coquille de noix de coco est donné par la figure III.2. Ce spectre est caractérisé par les bandes spectrales suivantes : une large bande située entre 4000 et 3000 cm^{-1} : caractéristiques des vibrations de valence ν OH des fonctions acide carboxylique, alcool, phénol et l'eau, une autre bande situé à 2923,02 cm^{-1} due aux liaisons C – H à été enregistré, une

bande situé à $1572,48\text{ cm}^{-1}$, cette bande due aux vibrations des liaisons C=C est également observé, et en fin, une bande entre $900\text{ et }500\text{ cm}^{-1}$, due vibrations de déformation hors des liaisons C – H aromatiques)

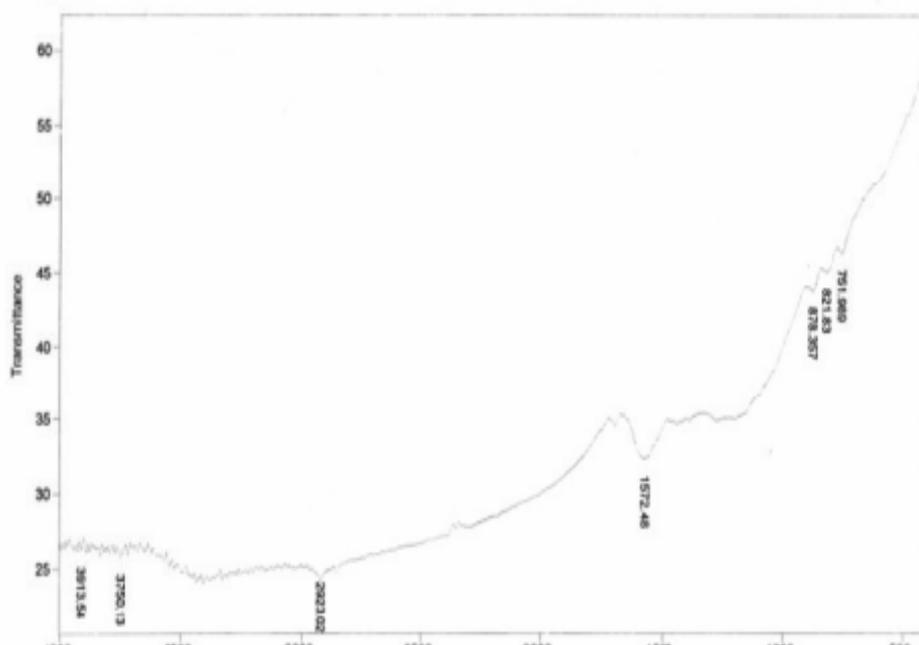


Figure III.2 : Spectres IRTF du charbon actif de la coquille de noix de coco après activation physique par calcination à 500°C pendant 2h

III.3. Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption de BM.

Comme il a été précisé précédemment, au début du chapitre, l'un des objectifs visés par cette étude est de mettre en évidence l'influence de certains paramètres qui sont liés, d'une part à la nature physique de l'adsorbant (concentration en groupements fonctionnels de surface) et d'autre part, à la nature de l'adsorbat (la taille....) et sans oublier les conditions opératoires tels

que le pH de la solution, la masse de l'adsorbant utilisé sur le processus d'adsorption ainsi que la concentration initiale de la solution.

Toutes les expériences ont été réalisées dans un système batch agité en mettant en contact une masse de 0,2 g de l'adsorbant avec 50 ml de la solution du BM et de MO de concentration C_i (ppm) portée préalablement à la température ambiante et au pH désirés. Après un temps d'agitation donné, la concentration finale est déterminée par mesure de l'absorbance au moyen du spectrophotomètre UV Visible réglé à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$ pour BM et de 464nm pour MO.

III.3.1.l'influence du pH sur l'adsorption de BM

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbant et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption pour une concentration initiale de 10mg/L du colorant bleu de méthylène à différentes valeurs de pH (1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 et 9) avec 0,2g d'adsorbant à 25 °C pendant 120 mn. L'ajustement du pH a été réalisé en y additionnant quelques gouttes d'acide (HCL) ou de la base (NaOH), ensuite les échantillons sont analysés par un spectrophotomètre UV-visible.

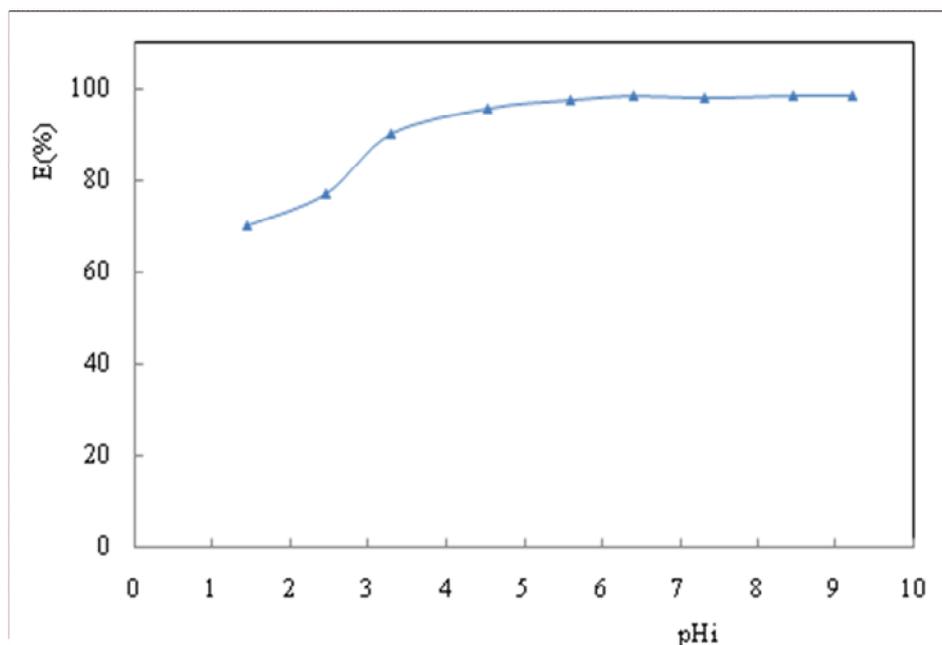


Figure III.3 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de pH initial

Conditions : $m=0,2$ g, $[BM]=10$ ppm, $w=300$ tr/min, $d=0,2$ mm et $t=120$ min

Les résultats présentés sur la figure III.3 montre que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH de la solution utilisée, puis tend à se stabiliser à partir du pH = 4,2. Lorsque le pH augmente (milieu basique), les résultats peuvent être expliqués par la surface des grains qui sont chargées négativement (présence des OH⁻) ce qui favorise la force électrostatique entre les cations du BM et la surface des grains. Par contre, quand le pH diminue (milieu acide), la surface des grains est chargée positivement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les cations de BM et la surface de l'adsorbant.

III .3.2.Effet de temps de contact

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert d'un soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases est un facteur important. En effet une adsorption rapide des solutés avec établissement de l'équilibre dans une période courte explique les propriétés remarquables de l'adsorbant pour son utilisation dans le traitement des effluents [14].

Les essais relatifs pour déterminer l'effet du temps de contact ont été réalisés à température ambiante et à pH = 6 de la solution. La concentration initiale en colorant est $C_0=10$ mg/L dans un volume de 50mL et une masse d'adsorbant de 0,2 g, de diamètre des

particules inférieur à 0,5mm. L'ensemble est mis sous une agitation moyenne de 300tr/min. Puis nous avons suivi la variation de la concentration de BM résiduel en solution aqueuse en fonction du temps. Le tracé de la courbe % d'adsorption en fonction du temps est représenté ci-dessous :

D'après la Figure III.4, le rendement de colorant sur la coquille de noix de coco augmentent avec le temps de contact il constitue une seule phase très rapide avec un rendement de l'ordre de 93% au bout de 10 min. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape de l'adsorption des molécules de colorant sur des sites actifs disponibles à la surface du charbon actif est beaucoup plus important que celui de sites restant après un certain temps de contact, le temps d'équilibre est estimé à environ 20 min avec un rendement d'élimination de l'ordre de 95%. ce temps de contact est fixé (02h) pour toutes les expériences.

0

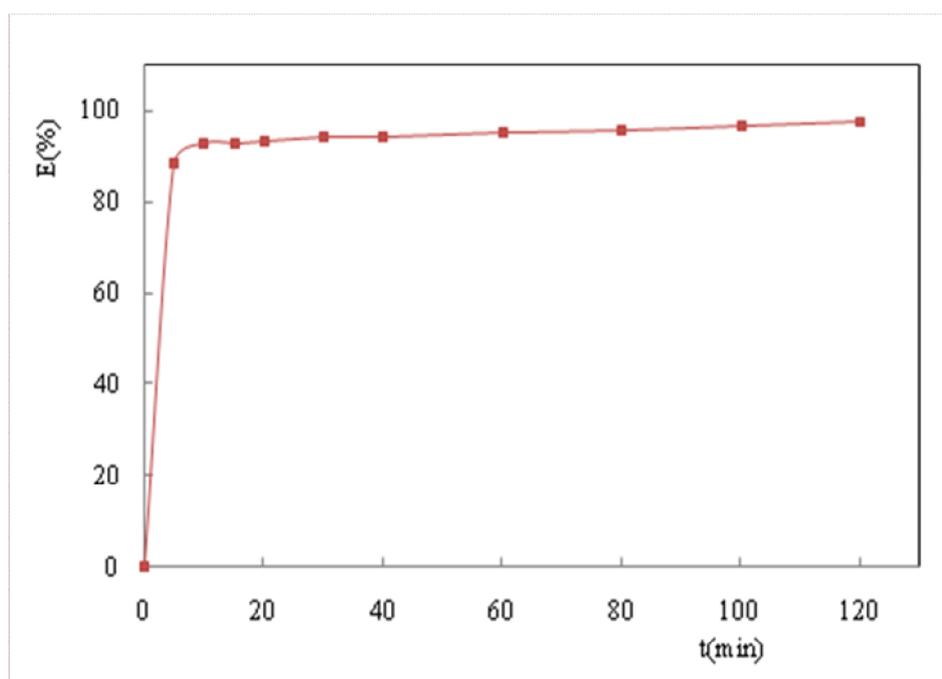


Figure III.4 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps.

Conditions : $m= 0,2$ g, $w=300$ tr/min, $d=0,2$ mm, $[BM] =10$ ppm et $pH=.6$

III.3.3.Effet de la granulométrie des particules

Plusieurs études soulignent l'importance de la granulométrie des particules de bois dans le processus d'adsorption : plus les particules de l'adsorbant sont fines, plus le matériau adsorbe rapidement. L'influence de la taille des particules fournit des informations importantes pour parvenir à une utilisation optimale de l'adsorbant.

Afin d'étudier l'effet de la granulométrie du support sur le phénomène d'adsorption, nous avons considéré trois diamètres ; 0,2 ; 0,5 et 1mm, les résultats des cinétiques sont présentés sur la figure III.5

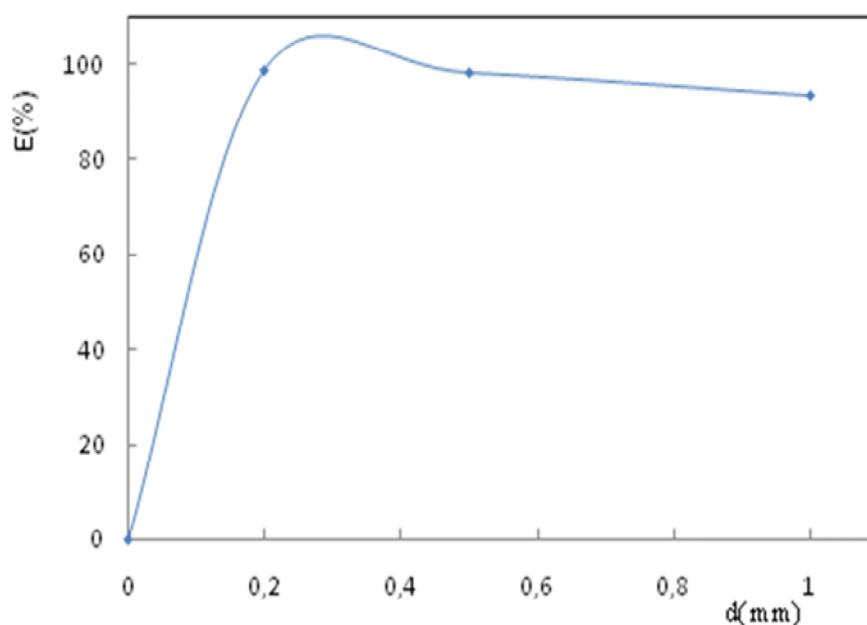


Figure III.5 : Effet de la taille des particules de coquille de noix de coco sur la cinétique d'adsorption du BM.

Conditions : $m=0,2$ g, $[BM]=10$ ppm, $w=300$ tr/min , $pH=6$ et $t=120$ min.

Nous constatons que le rendement de rétention augmente quand la taille des grains diminue. En effet, le pourcentage de rétention de bleu de méthylène est passé de 93,43% à 98,77% pour les diamètres $d = 1$ mm et 0,2mm respectivement. Ce Constat peut être expliqué par la surface spécifique de l'adsorbant qui augmente (un plus grand nombre de sites actifs ou de groupements fonctionnels de surfaces participants au processus de l'adsorption.) lorsque le diamètre des grains

diminue ; ainsi la capacité d'adsorption est directement proportionnelle à la surface totale exposée et inversement proportionnelle au diamètre de particule non-poreuse de l'adsorbant.

Il est donc intéressant d'utiliser des particules de petites dimensions, dans la suite de notre étude, on a fixé le diamètre des particules $d=0,2$ mm.

III.3.4.Effet de la masse du support

La masse de l'adsorbant est un facteur très important influençant l'adsorption du colorant. Dans cette étude, nous fixons le pH de la solution ainsi que le volume de la solution (50 ml) tous en faisant varier la masse de la quille des noix de coco. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure III. 6

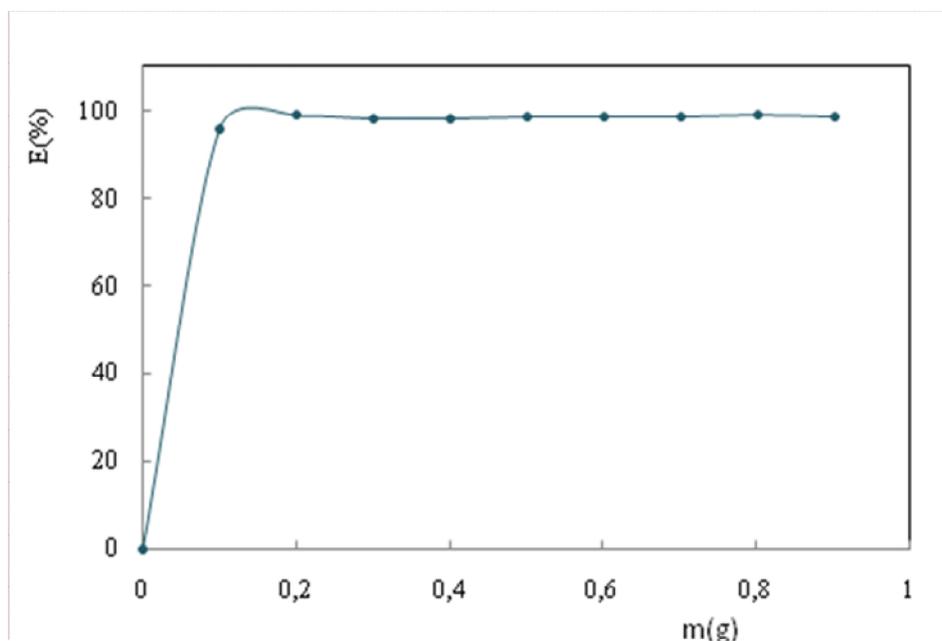


Figure III. 6 : Effet de la masse de la coquille de noix de coco sur le rendement d'adsorption du BM

Conditions : $d=0,2$ mm, $\text{pH}=6$, $[\text{BM}]=10$ ppm et $w=300$ tr/min et $t=120$ min.

La figure III.6 montre que le rendement d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant (la coquille des noix de coco) jusqu'à l'élimination presque totale de la solution de colorant (98,77%). Ce résultat pourrait être attribué à l'augmentation de la surface de contact et donc à une plus grande disponibilité des sites de contact.

III.3.5.Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre important qui contrôle l'efficacité du phénomène d'adsorption. Une faible agitation rend difficile, voire extrêmement lent, le contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, alors qu'une agitation forte favorise ce contact. La dépense énergétique est alors plus importante dans ce cas.

La vitesse d'agitation a été étudiée pour déterminer l'influence de ce paramètre sur l'efficacité d'élimination des colorants et aussi dans le but de se fixer une vitesse d'agitation qui nous permet de réaliser une analyse correcte de l'adsorption. Sur ce, nous avons testé une gamme de vitesses d'agitation comprises entre 0 et 400 tr/min. Les essais sont réalisés sous les conditions optimales à température ambiante.

La figure III.7 révèle que la quantité de colorant adsorbée reste inchangée au-delà d'une vitesse d'agitation de 200 tr/min. Les faibles quantités observées pour des vitesses d'agitation de 0 et 100 tr/min sont dues à une dispersion incomplète des particules de l'adsorbant ce qui a pour conséquence une agglomération des particules de l'adsorbant et donc une diminution de la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat induisant une augmentation de la résistance au transfert de matière à l'intérieur du film d'interface liquide-solide.

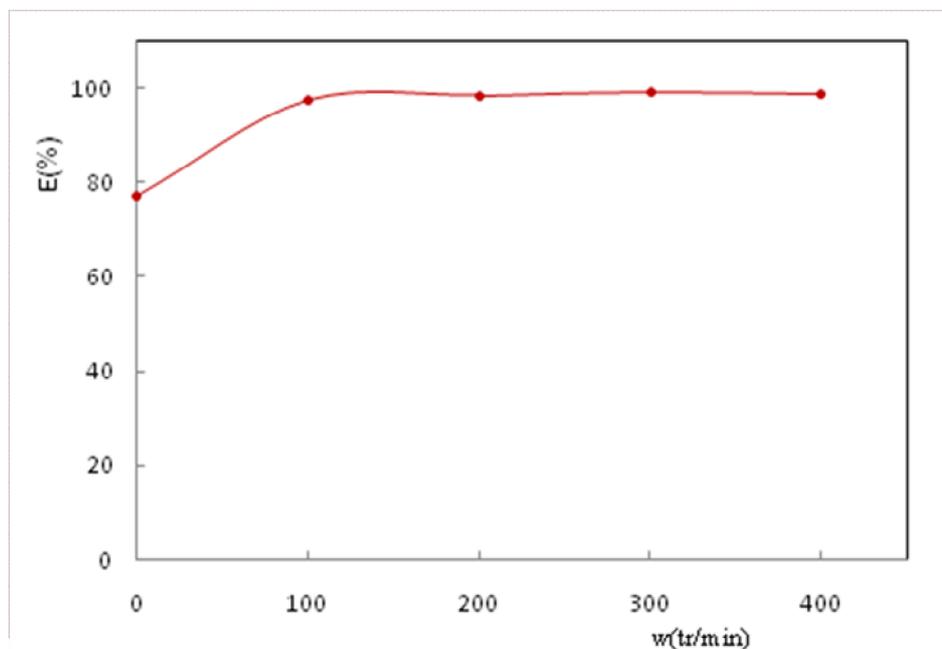


Figure III. 7 : Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de BM sur la noix de coco.

Conditions : pH =6, [BM]= 10ppm, m=0,2g, d=0,2mm et t=120 min.

L'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions plus favorables au transfert du polluant vers la surface des particules du support et l'équilibre serait atteint plus rapidement. En ce moment, la vitesse d'agitation ne présente aucun effet sur le taux d'adsorption. En conclusion, une vitesse d'agitation modérée est souhaitable pour le phénomène d'adsorption, nous avons donc choisi comme vitesse optimale : 200 tours/mn.

III.3. 6. Effet de la concentration initiale de colorant

La concentration initiale du polluant influe considérablement sur la capacité de rétention du support solide.

Pour étudier les effets de la concentration du BM sur la capacité d'adsorption, le processus a été effectué avec une concentration initiale du BM entre 10 et 20 mg/L tout en maintenant constantes les quatre autres paramètres. Comme le montre la figure III.8, le rendement d'adsorption a montré une tendance à la baisse lorsque la concentration initiale du BM a été augmentée. A des concentrations plus faibles, tous les BM présents dans le milieu d'adsorption peuvent interagir avec les sites de liaison sur la surface de l'adsorbant, donc des rendements plus élevés d'adsorption ont été obtenus. A des concentrations plus élevées, des rendements d'adsorption plus faibles ont été observés en raison de la saturation des sites d'adsorption .

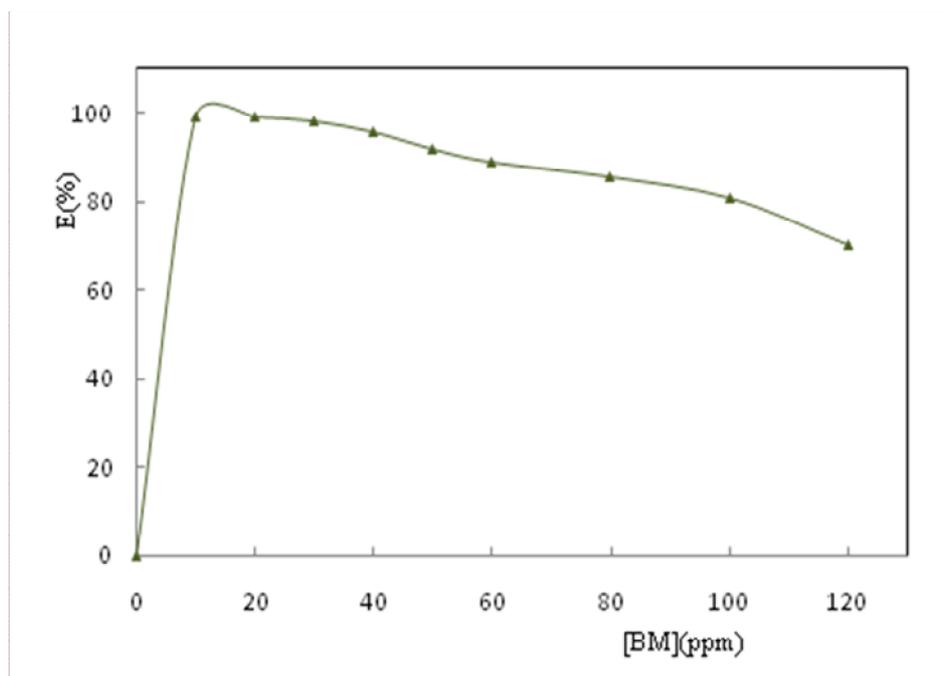


Figure III.8: Effet de la concentration initiale sur l'élimination de bleu de méthylène par la coquille de noix de coco

Conditions : $m=0,2\text{g}$, $w=200\text{tr/min}$, $d=0,2\text{mm}$, $\text{pH}=6$ et $t=120\text{min}$.

III.3.7. Structure moléculaire de l'adsorbat

Dans le but de vérifier l'effet de la structure moléculaire de l'adsorbat sur l'efficacité de rétention, nous avons effectué le même protocole expérimental mais en utilisant deux colorants de la même famille (colorants cationiques), le bleu de méthylène (BM) et la rhodamine b (RB).

Les résultats obtenus, montrent que la masse de l'adsorbant influe positivement sur la rétention du colorant adsorbé où son augmentation entraîne une amélioration dans le rendement de la fixation du colorant. Pour une masse d'adsorbant égale à 0,2 g le rendement maximal est d'ordre 98,77 % pour le bleu de méthylène alors qu'un rendement de 29,05 % est observé pour la rhodamine b. Ce fait s'explique par plus la structure moléculaire des particules à fixer est importante, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles, ce qui fait diminuer le nombre de site libres pour les autres molécules

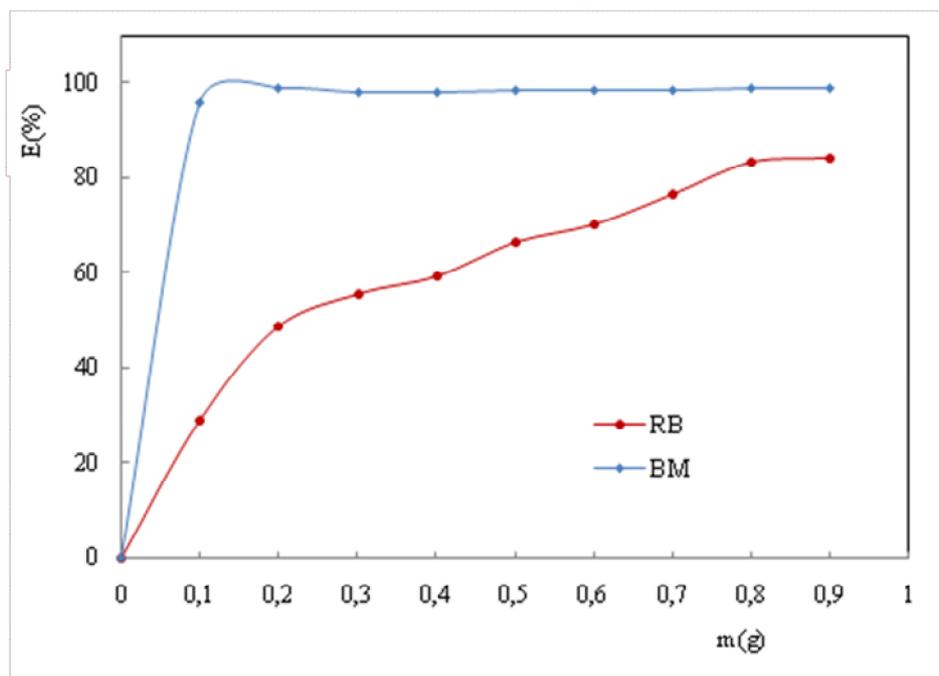


Figure III.9: Effet de la structure moléculaire du colorant sur le rendement d'adsorption

Conditions : $m=0,2g$, $w=200tr/min$, $d=0,2mm$, $pH= 6$ et $t=120min$.

III.4. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé. Elle est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. Elle fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbé et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérales entre molécules ou non

III.4.1. Type d'isotherme adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité q du composé adsorbé sur un solide en fonction de la pression partielle P ou de la concentration adsorbable $q = f(P)$ ou $q = f(C)$ dans le fluide en contact, à une température T donnée. L'étude de l'isotherme d'adsorption du BM sur notre support est effectuée dans les conditions optimales fixées en traçant la courbe q_e

(mg/g) en fonction de C_e (mg/L) pour différentes concentrations en bleu de méthylène variant de 10 à 120 mg/L. les résultats sont illustrés dans la figure III.10..

L'isotherme d'adsorption obtenue indique que lorsque la concentration initiale du bleu de méthylène augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface des adsorbants. Ce qui montre que, le bleu de méthylène est adsorbé de manière homogène à l'aide d'interactions ioniques assurées par la surface des adsorbants, négativement chargée.

Selon la classification des isothermes d'adsorption adoptée par GILES et Coll [15] l'isotherme d'adsorption du BM sur la coquille des noix de coco est du type L. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et le colorant pour l'occupation de sites d'adsorption [16].

Les isothermes de type L peuvent être expliqués par les modèles de Langmuir et de Freundlich c'est pourquoi nous allons appliquer ces modèles à nos expériences d'adsorption.

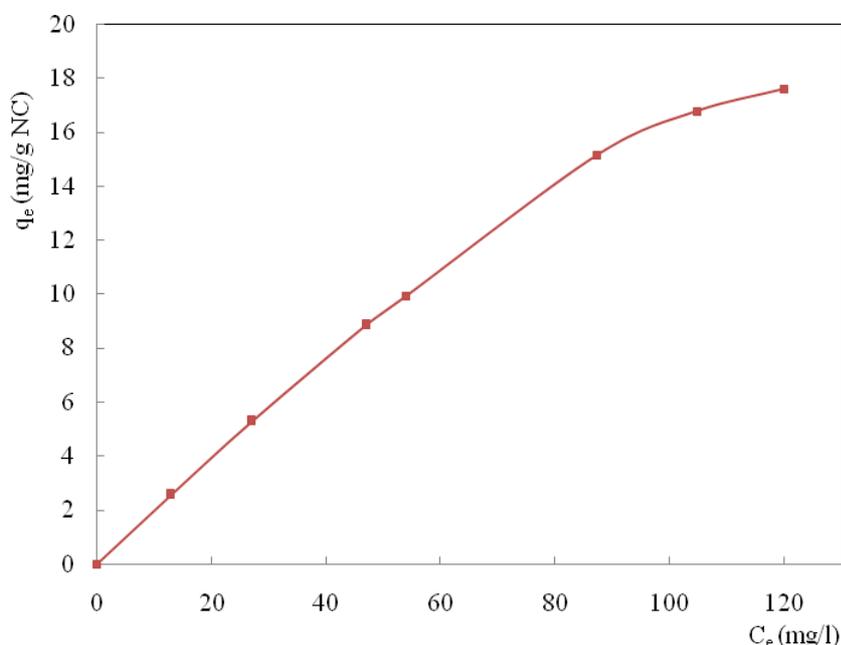


Figure III.10 : Isotherme d'adsorption du BM sur la coquille des noix de coco.

III.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Quelques modèles d'adsorption sont décrits ci-dessous : Modèle de Freundlich ; et Modèle Langmuir. L'étude des isothermes est effectuée pour comprendre le phénomène d'adsorption de BM sur la quille des noix de coco. Ces isothermes sont établies à une température ambiante et sous les conditions opératoires optimisées précédemment.

III.4.2.1. Application du modèle de Freundlich

Les résultats de l'adsorption sont modélisés ici en s'appuyant sur les hypothèses de Freundlich. Les équations qui servent aux modèles sont données dans ce qui suit.

L'équation de Freundlich est :

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (\text{III.1})$$

K_f : Capacité de l'adsorbant (1 g^{-1})

n : Facteur d'hétérogénéité

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne l'équation suivante:

$$\text{Log } q_e = 1/n \text{ Log } C_e + \text{log } K_f \quad (\text{III.2})$$

Avec,

$$K_f = 1,004 \text{ (} 1 \text{ g}^{-1}\text{)}$$

$$1/n = 0,877$$

$$n = 1,14$$

$$R^2 = 0,994$$

Les valeurs du paramètre d'intensité, $1/n$, indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- Lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [158]

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich. En effet, le coefficient de corrélation trouvé est de 0,994.

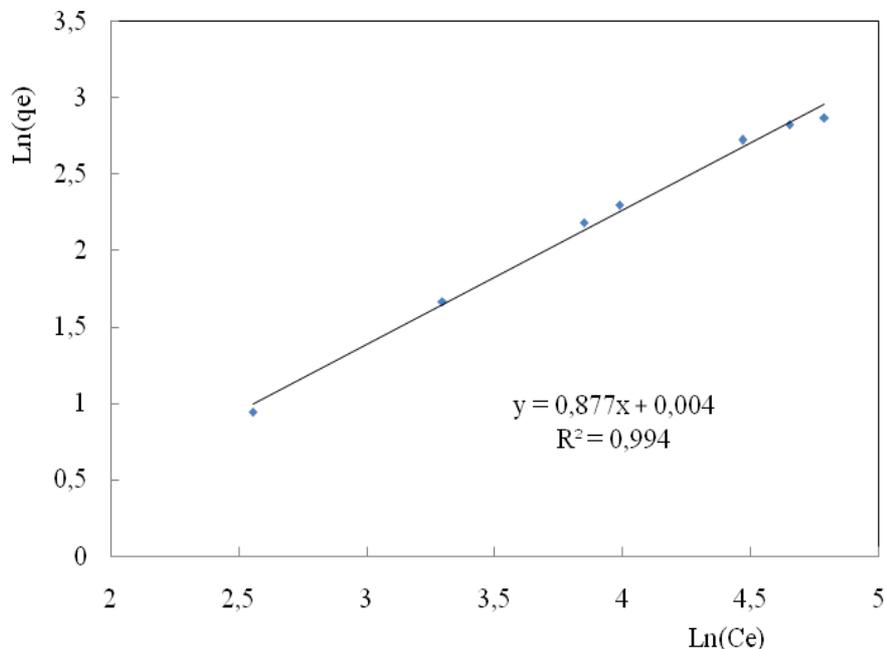


Figure III.11 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich

III.4.2.2. Application du modèle de Langmuir

Les résultats sont aussi analysés en utilisant l'isotherme de Langmuir.

L'équation de Langmuir est

$$qe = \frac{q_m dC_e}{(1 + dC_e)} \quad (\text{III.3})$$

Avec,

q_e : La quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg g^{-1}) ;

C_e : La concentration du soluté à l'équilibre (mg l^{-1}).

Les paramètres q_m (mg g^{-1}) et d (l mg^{-1}) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir (Figure III.12) nous permet d'obtenir les résultats suivants :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{dq_m} \quad (\text{III.4})$$

$$q_m = 66,67 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$$

$$d = 0,0032 \text{ (l mg}^{-1}\text{)}$$

$$R^2 = 0,925$$

D'après le paramètre d'équilibre R_L , défini comme suit

$$R_L = 1 / (1 + dC_0) = 0,69$$

Nous trouvons $0 < R_L < 1$, donc il apparaît, à travers ces résultats, que l'isotherme de Langmuir est favorable pour le colorant BM.

Au vu des valeurs obtenues des R^2 , il apparaît clairement que la fixation du BM sur la coquille des noix de coco obéit au modèle de Freundlich. Cela suggère que l'adsorption de BM sur la surface du biosorbant est une adsorption multicouche.

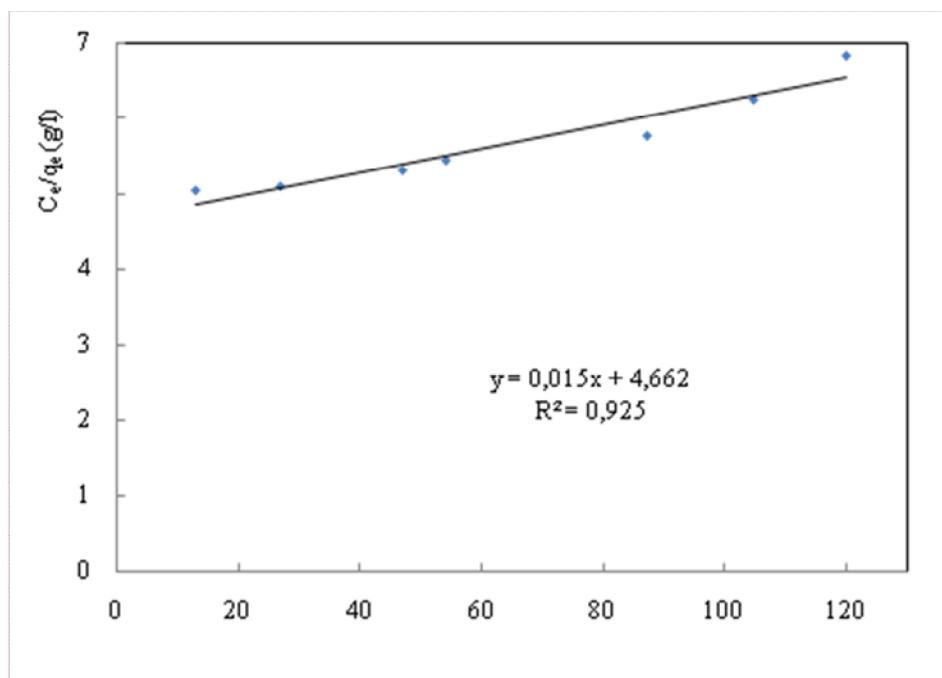


Figure III.12 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

III.5. La régénération de l'adsorbant

L'adsorption des polluants organiques ou inorganiques est toujours suivie par une autre opération qui est la désorption avec des solutions acides ou basiques, qui permet la récupération de l'adsorbant et la régénération de l'adsorbant pour d'autres opérations.

L'adsorption de BM par la coquille de noix de coco se fait par libération des ions Cl^- , ce qui nous a permis d'utiliser l'acide chlorhydrique à différentes concentrations comme agent de désorption.

Comme le montre la figure III.13, la réaction de désorption de BM de la coquille de noix de coco est presque totale avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration supérieure ou égale à 2M.

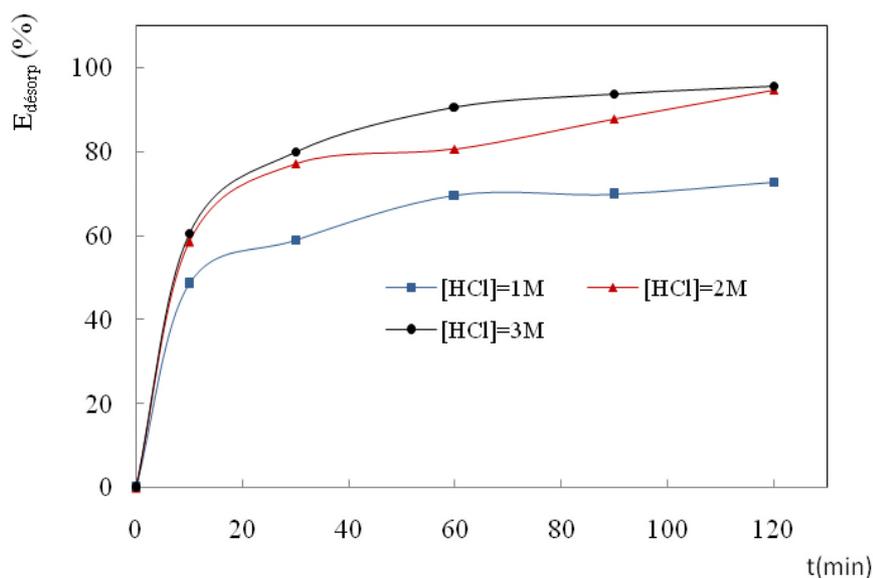


Figure III. 13 : Variation du taux de désorption de bleu de méthylène en fonction du temps d'agitation à différentes concentrations de l'acide chlorhydrique.
Conditions : [BM]= 10ppm et w=200tr/mn et t=120min

III.6. Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption de Méthyle orange.

L'objectif de ce travail est de valoriser les coques de noix de coco en charbon actif capable d'adsorber des micropolluants dans les eaux. Le travail consiste à préparer des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique H_3PO_4 , en suivant l'effet de la concentration de l'acide phosphorique sur la capacité d'adsorption des différents charbons actifs obtenus.

III.6.1.Effet du pH

Il est connu que le pH joue un rôle majeur dans les phénomènes d'adsorption, c'est pour cette raison qu'on l'a fait varier de 1 à 9, alors que la concentration initiale du méthyle orange, la vitesse d'agitation, la température et le rapport solide liquide sont maintenus constants.

La figure III.14, nous montre que l'efficacité d'adsorption de méthyle orange augmente avec l'augmentation du pH initial de la solution aqueuse. La valeur la plus élevée de ce pourcentage est obtenu pour un domaine de $pH = [2 - 3,5]$ [, cette valeur est de l'ordre de 12%.

Le méthyle orange est un colorant anionique (porte la charge négative), et en milieu acide le nombre des H^+ est plus important dans la solution, donc les sites vacants de l'adsorbant vont être occupés par ces cations, et les molécules de méthyle orange vont être adsorbées par les sites positifs du support, comme montré par les rendements d'adsorption à $pH=2$ et $3,5$. Le rendement d'adsorption commence à diminuer à partir de ce pH pour atteindre un minimum à pH égal à 10 donc en milieu basique. À pH égal à 2 les forces d'interactions électrostatiques sont sensiblement élevées entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et le colorant anionique. À mesure que le pH du système augmente, le nombre des sites chargés négativement augmente contrairement à celui des sites chargés positivement qui diminue. La charge négative des sites de l'adsorbant ne favorise pas l'adsorption des anions de colorant à cause à la répulsion électrostatique. En outre, le faible taux d'adsorption du méthyle orange au pH alcalin est dû à la présence des ions OH^- en excès, qui vont être en compétition avec les molécules anioniques de colorant pour les sites d'adsorption

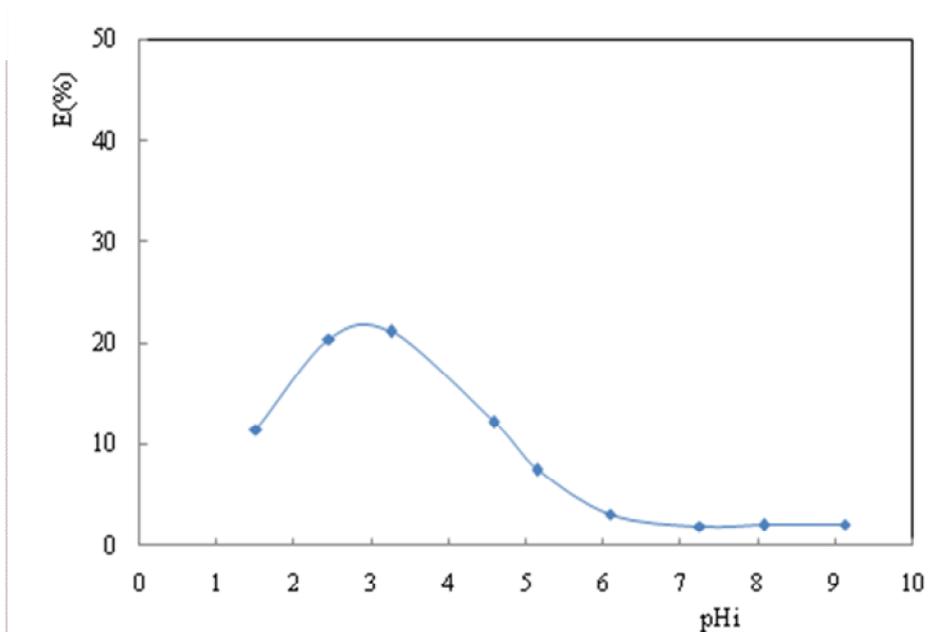


Figure III.14 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de pH initial

Conditions : $m=0,2$ g, $[OM]=10$ ppm, $w=200$ tr/min, $d=0,2$ mm et $t=120$ min

III.6.2. Effet de la masse du support

En vue d'examiner son influence, la masse a été variée donnant les résultats présentés sur la figure III.15 suivante:

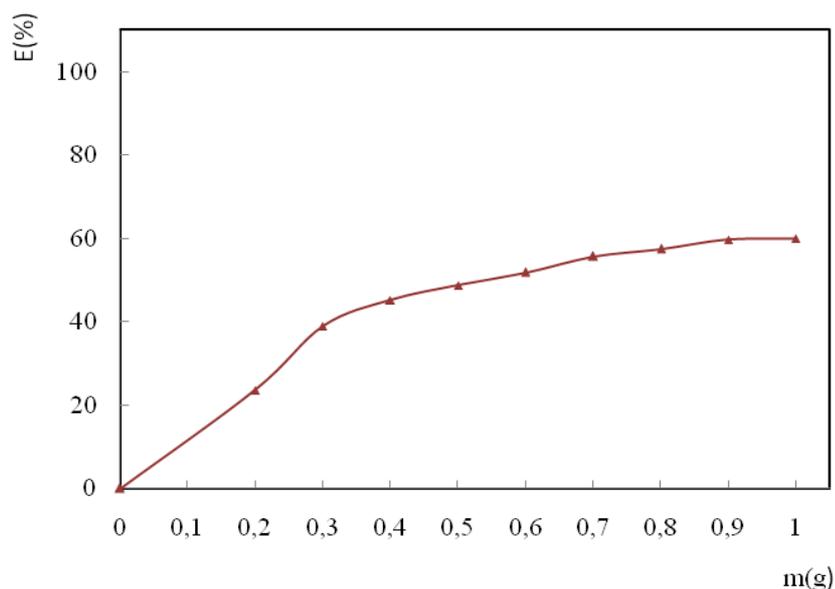


Figure III.15: L'effet de la masse sur la rétention du méthyle orange sur la coquille de noix de coco :

Conditions : $[OM]=10$ ppm, $pH=2,5$, $w=200$ tr/min, $d=0,2$ mm et $t=120$ min

Les résultats concernant ce paramètre sont montrés dans la figure III.15 ci- dessus, où il peut être noté, que toute augmentation de la masse de l'adsorbant provoque une augmentation du rendement du processus, ce qui est justifié par la plus grande disponibilité de la surface et par conséquent du nombre de sites actifs.

III.6.3. Effet du traitement chimique appliqué sur le support

Dans cette étude, un traitement chimique a été appliqué sur le support utilisé avec l'acide phosphorique à différentes concentrations (0, 10, 20, 30%). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.16 ci-dessous qui montre que le rendement d'adsorption MO augmente avec l'augmentation de la concentration de H_3PO_4 . C'est le cas aussi de la coquille de noix de coco (support brut) avec un taux de 41%

Donc il peut être conclu que les modifications apportées au support par le traitement avec l'acide phosphorique est efficaces pour augmenter la rétention des molécules de méthyle orange. Cela peut être dû aux groupements fonctionnels caractérisant la structure du support, tels que les carboxyles, les hydroxyles et les amines

Donc, l'acidité de la surface du matériau joue un très grand rôle dans le processus de traitement des colorants industriels portants la charge négatives (anioniques).

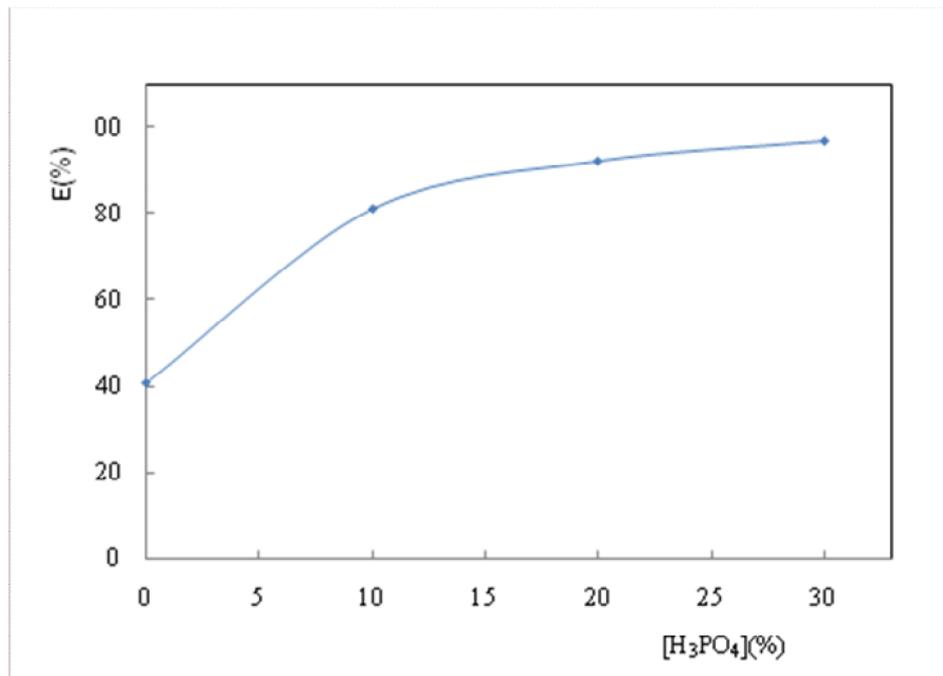


Figure III.16: Effet du traitement chimique appliqué sur la coquille de noix de coco :

Conditions : [OM]=10 ppm, pH= 3 , w=200tr/min et t=120 min

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est de valoriser un matériau naturel de récupération (la coquille de noix de coco) à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'adsorption des colorants le bleu de méthylène et le méthyle orange en solution aqueuse en vue d'une application aux traitements des eaux. Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes :

- L'adsorption du bleu de méthylène sur la coquille de noix de coco a montré que sa rétention est rapide. La taille des particules joue un rôle très important. Plus la taille est très fine, plus il adsorbe. Le pH initial et la masse de l'adsorbant donnent des pourcentages importants de la rétention du colorant. Le modèle de Freundlich décrit mieux le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur la coquille de noix de coco. La poudre de la coquille de la noix de coco est un biomatériau ayant des capacités d'adsorption intéressantes
- Une simple étude du phénomène de la désorption a été effectuée afin de voir le taux de désorption qui a été vraiment remarquable.
- Les essais d'adsorption effectués ont montrés que les charbons actifs en poudre préparés partir de la coquille de noix de coco imprégnées dans l'acide phosphorique (10% et 30%) sont des excellents adsorbants pour le méthyle orange ; les résultats expérimentaux montrent que le processus d'adsorption dépend du pH de la solution et de la masse du support.

Cette étude ouvre certains nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques et/ ou même à la potabilisation des eaux, qui porte sur la nécessité de

- Tester d'autres modalités de modification des matériaux
- Tester l'efficacité de ces matériaux dans des milieux réels.
- L'extrapolation des essais en mode continu

Références bibliographiques

- [1] F SAKR., A SENNAOUI, M. ELOUARDI, M. TAMIMI, A ASSABBANE. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus, *Journal of Materials and Environmental Science*. 6, 397- 406. (2015).
- [2] ARAMI.M., LIMAE N.Y., MAHMOODI N.M., TABRISI N.S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 371–376. (2005).
- [3] Javed Iqbal. Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes. *Arabian Journal of Chemistry*. 4,389-395. (2011).
- [4] S. HAZOURLI., M. ZIATI., A. HAZOURLI, M. CHERIFI. Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif - exemple des noyaux de dattes, *Revue des énergies renouvelables, ICRESO 07 Tlemcen*, 187–192. (2007).
- [5] A. Attia, B.S. Girgis, N.A. Fathy Role. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation. batch and column studies. *Dyes Pigments*. 76, 282-289. (2008).
- [6] H. PEKKUZ, İ. UZUN, F. GÜZEL. Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs from aqueous solution by poplar sawdust, *Bioresource Technology*, 99, 2009–2017. (2008).
- [7] N. TAZEROUTI " Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. " thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, (2012).
- [8] N. CHAOUCH « Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées." thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar–Batna, (2014).
- [9] M. HILLEL " Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain." Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, (2009).
- [10] S. AZIRI " étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou, (2012).
- [11] N. SEDIRA " Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013).

- [12] I. BENHAMED "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique." École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse, (2015).
- [13] Ng. J. Krou, "Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques " Thèse doctorat, Université de Toulouse, (2010)
- [14] O. BOURAS "propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation". Thèse de doctorat, Université Limoges, (2003).
- [15] L, Mohamed. Et al. " Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline (Title)." J. Mater. Environ. Sci, 6, (2015), P. 1049-1059.
- [16] GERÇEL, Özgül, et al. " Preparation of activated Carbon from a renewable bio-plant of Euphorbiarigida by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions." Applied surface science 253.11 (2007) : p. 4843-4852.
- [17] Hawleys condensed chemical dictionary 11 th édition
- [18] M. BABANE, Elsevier, paris, (2000).
- [19] F. BOUDRAHEM et H. AMIROUCHE, étude du procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif préparé à partir du marc de café et modélisation par plans d'expériences, mémoire de fin d'études, (2004).
- [20] I.I. SALAM et T.J. BANDOZ, Rol of chemistry in adsorption of phenol on activated carbon. journal of colloid,264, (2005),37-312.
- [21] M.L. SEKRIFA, étude comparative de la capacité d'absorption du charbon active du noyau des dattes, thèse magister, anaba (2000).
- [22] S. MADRAU, caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par Adsorption modulée en pression. Thèse doctorat, loraine, (1999).
- [23] M. Belmouden, contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants Organiques sur charbons actifs et sols. Thèse de doctorat, Université agadir, 2000.
- [24] C. H. Giles, D. Smith, a general treatment and classification of the solute adsorption. Journal of Colloid and Interface Science 47 (1974) 755-765.
- [25] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review. Chemosphere 58 (2005) 1049-1058.

- [26] N. Barka, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat, Université Agadir, (2008).
- [27] A. REFFAS, (2010), Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constatine.
- [28] H. BOULKRAH, étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955 SKIKDA, 2008, p49-56.
- [29] N. Baraka : L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté, Thèse, 2008, p20-22.
- [30] V. Lenoble. Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de doctorat, université de Limoge, (2003).
- [31] L.m.Sun , F.Meunier, adsorption. Aspects théorique, J 2 730 Techniques de l'Ingénieur, (2007) à1-20
- [32] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. «Adsorption of phenol by Activated carbons», a critical review. Chemosphere 58,1049-1070. (2005)
- [33] T.N.T. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, 2000. « The removal of organic pollutants from Water using new silica supported beta-cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds», Journal of Inclusion Phenomena. Macrocyclic Chemical 38,345-359. (2000).
- [34] S. Babel, T.A. Kurniawan. « Low-cost adsorbents for heavy métal up take from contaminated water », a review. Journal of Hazardous Materials 97, 219-243. (2003)
- [35] Y.E. Benkli, M.F. Can, M. Turan, M.S.C. Eli. « Modification of organozeo lite surface for the removal of reactive azodyes in fixed-bed reactors», Water Research 39,487-493.(2005).
- [36] I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant. « Microbial decolorization of textile-dye containing effluents», a review. Bioresource Technology 58, 217-227. (1996).
- [37] G.Crini, P.M. Badot. « Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées », Ed : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 353 p. (2007).
- [38] Mr:Ouchaoua Sofiane et Mr Mezianiabd El Hak. Mémoire de fin d'études « Epuration des eaux chargées en métaux lourds (Cadmium, plomb) par adsorption sur des biosorbants » (marc de café, grignons d'olives et noyaux de dattes), présenté par.

- [39] Mme khalfaoui amel épouse derbal « étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane » thèse du doctorat en sciences engenie des procédés.
- [40] Elmyre Clervil Projet de Fin d'Etudes « Synthèse de littérature sur l'utilisation des biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux ».
- [41] Allen S. J., Gan Q., Matthews R., Johnson P. A., Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by Kudzu, *Bioresource Technology*, Vol. 88, 143-152 (2003).
- [42] María P. Elizalde-González, W. Geyer, María R.G. Guevara-Villa, J. Mattusch, Alejandra A. Pelàez-Cid, R. Wennrich, Characterisation of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 278, 89–97 (2006).
- [43] Am Jang, Youngwoo Seo, Paul L. Bishop, The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch, *Environmental Pollution* 133, 117–127 (2005).
- [44] Kang K. C., Kim S. S., Choi J. W., Kwon S. H., Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 14, 131-135 (2007).
- [45] T. Suzuki, Y. Watanabe, G. Ozawa, S. Ikeda, Removal of soluble organic sand manganese by a hybrid MF hollow fiber membrane system. *Desalination*, 117, 119-13. (1998).
- [46] S.L. di Vittorio, M.S. Dresselhaus, M. Endo, J.P. Issi, L. Piraux, V. Bayot, The transport properties of activated carb on fibers. *J. Mater. Res.*, 64, 778-783. (1991).
- [47] N.Alaounia. Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel.(2009).

- [48] R. Fghire, H. EL Bouhali, M. Esshaimi, A. Khouhaddou. « Caractérisation d'un colorant naturel LP GAMU : Model TEUI ». Mémoire de magister, université de Cadi Ayyad Marrakech (2006).
- [49] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati. « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ». Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 24, 3 (2011) 209-238.
- [50] K. Mme Madi-Azegagh. « Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorant et d'autres contaminants en milieux aqueux ». Thèse de doctorat, université de Bejaia (2016).
- [51] H. Chenini. « Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène ». Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine.
- [52] Bauer C., Jacques P., Kalt A., J. Photochem. Photobiol. (2001).
- [53] S.Hammami. « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [54] S. Moumenine « élimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant ». Thèse de magister, Université Abou BekrBelkaid, Tlemcen (2011).
- [55] Y.Bentahar, «Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ».Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis(2016).
- [56] E. R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula.C. E. Grant, and D.J. Kowbel. Mutagenic activity of Rhodamine dyes and their purities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in Chinese hamster ovary cells. Cancer research,39(1979) 4412-4417
- [57] S. CHETIOUI. « Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse ». Magister, Université Mentouri Constantine (2010).

- [58] Fatima Zahra SAIDI. Mémoire de Magister : Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. (2013), Université de Tlemcen.
- [59] Elmyre Clervil Projet de Fin d'Etudes « Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux ».
- [60] Diao, Y., W.P. Walawender, and L.T. Fan, *activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum*. Bioresour Technol, 2002. **81**(1): p. 45-52
- [61] M.J.Ahmed. S.K. Dhedan. «Equilibrium isotherms and Kinetics mode ling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-bas d activated carbons». Flui. Phas. Equil. 317, 9-14. (2012).

Résumé :

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de deux types de colorant : un colorant cationique le bleu de méthylène(MB) et un colorant anionique le méthyle orange (MO) sur un matériau naturel les coquilles de noix de coco.

Les essais d'adsorption en mode batch nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et à l'adsorbant, ils ont montré une élimination remarquable dès les 5 premières minutes. L'influence de différents paramètres expérimentaux comme la taille des particules, la masse d'adsorbant, le pH, le temps de contact, la vitesse d'agitation et la concentration initiale du colorant a été étudiée. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène sur la coquille de la noix de coco a atteint 99% à $\text{pH} > 5$ et à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). L'étude de l'isotherme a montré que le modèle de Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur la poudre des coquilles de noix de coco.

Mots-clés: Adsorption, Bleu de méthylène, Isothermes, La coquille de noix de coco