

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : des sciences

DEPARTEMENT : de chimie

N° :



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Chimie

OPTION : Chimie de l'environnement

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: BOUAZIZ Tarek

Intitulé

**Adsorption de colorant anionique
«méthylorange» sur un biosorbant
(coquille d'amande)**

Soutenu le 15/07/2019 devant le jury composé de:

Mr. M. Djehiche	MCA	Université de M'sila	Président
Mr. A. Reffas	MCA	Université de M'sila	Rapporteur
Mr. N. Laib	MAA	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2018 /2019

REMERCIEMENTS

AVANT TOUT JE DOIS REMERCIER DIEU LE TOUT PUISSANT QUI M'A PERMIS DE MENER À TERME CE TRAVAIL.

JE TIENS À ADRESSER MES SINCÈRES REMERCIEMENTS À MR : A.REFFAS MAITRE DE CONFÉRENCES À L'UNIVERSITÉ DE M'SILA, POUR L'INTÉRÊT CONSTANT QU'IL A PORTÉ À CE TRAVAIL EN ACCEPTANT DE CODIRIGÉ CETTE ÉTUDE ET DE S'ÊTRE INVESTI DANS LE SUIVI SCIENTIFIQUE DE MON TRAVAIL, POUR SES ORIENTATIONS ET SES REMARQUES FRUCTUEUSES.

J'ADRESSE MES REMERCIEMENTS ÉGALEMENT À TOUT MEMBRES DE LABORATOIRE CHIMIE ET AUSSI LES MEMBRES DE DÉPARTEMENT DES SCIENCES MATIÈRE, ET SANS M'OUBLIER L'INGÉNIEURE DE LABORATOIRE CHIMIE

J'ADRESSE MES REMERCIEMENTS À TOUS LES MEMBRES DU JURY QUI M'ONT FAIT L'HONNEUR DE PARTICIPER À L'ÉVALUATION DE MON TRAVAIL.

JE SUIS CERTAINE DE POUVOIR COMPTER SUR LEURS VASTES COMMENTAIRES ET LEURS DISCUSSIONS, À MIEUX COMPRENDRE CERTAINS PROBLÈMES RENCONTRÉS AU COURS DE CE TRAVAIL DE RECHERCHE.

ET ENFIN, JE SUIS SPÉCIALEMENT RECONNAISSANTE ENVERS MA FAMILLE QUI A TOUJOURS ÉTÉ PRÉSENTE SURTOUT MON PÈRE.

BOU AZIZ TAREK

الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين

أهدي هذا العمل:

إلى ينبوع العطاء الذي زرع في نفسي الطموح والمثابرة وعمل بكدي في سبيلي أبي الغالي أدامه الله
إلى نبع الحنان الذي لا يَنْضب إلى من ربتني و أنارت دربي إلى أغلى انسان في الوجود أُمي
الغالية حفظها الله

إلى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي اخوتي الاعزاء كلا باسمه و إلى كافة عائلة

الحاج الشريف خاصة و بوعزيز عامة

إلى من ضاقت السطور من ذكرهم فوسعهم قلبي أصدقائي و أحابي كلا باسمه

إلى قسم الكيمياء خاصة

إلى كل طلبة علوم المادة عامة

بوعزيز طارق

Sommaire

Liste des figurer.....	I
Liste des tableaux	II
Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Généralités:.....	2
I.2. Classification des colorants:.....	3
I.2.1.Classification chimique :.....	3
I.2.1.1. Les colorants azoïques :	3
I.2.1.2. Les colorants triphénylméthanes :	4
I.2.1.3. Les colorants indigoïdes :.....	4
I.2.1.4. Les colorants nitrés et nitrosés :	5
I.2.1.5. Les colorants anthraquinoniques :.....	5
I.2.1.6. Les colorants xanthènes :	6
I.3. Classification tinctoriale :.....	6
I.3.1. Les colorants acides (anioniques):	6
I.3.3. Les colorants réactifs :	7
I.3.4. Les colorants directs :	7
I.3.5. Les colorants dispersés :	7
I.4. Utilisation et application des colorants :.....	8
I.5. L'adsorption	8
I.5.1. Introduction :.....	8
I.5.2. Définition l'adsorption :.....	8
I.6. Les type l'adsorption :	8
I.6.1. L'adsorption physique :.....	8
I.6.2. L'adsorption chimique :	9
I.7. Isotherme d'adsorption :.....	9
I.8. Classification des isothermes d'adsorption :	10
I.8.1. Isotherme dc type H:.....	10
I.8.2. Isotherme dc type C :	10
I.8.3. Isotherme de type S :.....	10
I.8.4. Isotherme de type L :	10
I.9.Modèles des isothermes :	11

I.9.1. Modèle de Langmuir :	11
I.9.2. Modèle de Freundlich :	12
I.10. Cinétiques d'adsorption :	13
I.11. Modèle cinétiques d'adsorption :	13
I.11.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre :	13
I.11.3. Modèle de la diffusion intra particule :	14
I.11.4. Modèle d'elovich :	14
I.12. Procédés d'élimination des colorants :	15
I.12.2. Procédés physicochimiques :	15
I.12.2.2. Les techniques membranaires :	15
I.12.2.3. L'échange d'ions :	15
I.12.2.4. L'adsorption :	16
I.13. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant :	16
I.14. la biosorption :	16
I.14.1. Définition et origines des biosorbants :	17

Chapitre II : Matériels, méthodes et caractérisation

II. Introduction :	18
II.1. Préparation de biosorbant :	18
II.1.1. Matière première :	18
II.1.2. Matériels utilisés :	18
II.1.3. Méthode de préparation :	18
II.2. Caractérisation chimique :	18
II.2.1. Détermination du pH de point de charge nulle :	18
II.2.2. Résultats et discussion :	19
II.3. Détermination des fonctions de surface :	20
II.3.1. Acidité de surface :	20
II.3.2. Basicité de surface :	20
II.3.3. Résultats et discussion :	20
II.4. Présentation du colorant utilisé pour la détermination de la surface spécifique :	20
II.4.1. Définition de bleu de méthylène (BM) :	20
II.4.2. Caractérisation chimique de colorant bleu de méthylène :	21

II.5. Methode d'analyse :	21
II.5.1. Analyse par spectrophotometrie uv-visible :	21
II.5.2. Etablissement de la courbe d'etalonnage :	22
II.5.3. Determination de l'indice de BM :	23
II.6. Determination de l'indice d'iode :	24
II.7. Surface specifique de biosorbant :	24
II.8. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformee de fourier (IR TF).....	25

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction :	27
III.2. Caractérisation physico-chimique du colorant méthylorange.....	27
III.2.1. Choix de colorant	27
III.3 Protocoles expérimentaux	28
III.3.1 préparation de solution du colorant méthylorange.....	28
III.3.2. Méthode de dosage des solutions du colorant	28
III.3.4. Etablissement de la courbe d'etalonnage :	28
III.4. Isotherme d'adsorption de colorant de méthylorange.....	29
III.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	30
III.5. Cinétique d'adsorption de méthylorange	32
III.5.1. Modélisation (ordre cinétique de l'adsorption)	33
III.5.1.1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre :	33
III.5.1.2. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre:	34
III.5.1.3. Modèle de diffusion intra particulier.....	35
III.5.1.4. Modèle d'elovich	36
III.6. Effet du pH sur l'adsorption de colorant méthylorange sur le biosorbant	38
Conclusion générale	40
Référence	41
Résumé	

Liste des figures

Figure I.1 : Formules chimiques de colorants azoïques	3
Figure I.2 : Formules chimiques de colorants triphénylméthanés	4
Figure I.3 : Formules chimiques de colorants indigoïdes	4
Figure I.4 : Formules chimiques de colorants nitrés et nitrosés	5
Figure I.5 : Formules chimiques de colorants anthraquinoniques	5
Figure I.6 : Formules chimiques de colorants xanthènes	6
Figure I.7 : Formules chimiques de bleu de méthylène et du méthyle orange	7
Figure I.8 : Formules chimiques de colorants directs	7
Figure I.9 : Les quatre types d'isothermes	11
Figure II.1. Le pH de point de charge nulle de de biosorbant	19
Figure II.2 : Formule chimique du bleu de méthylène.....	21
Figure II.3. Courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène	23
Figure. II.4. Spectres de IR TF de biosorbant.....	25
Figure III.1. Courbe d'étalonnage du colorant méthylorange	29
figure.III.2. Isotherme d'adsorption de colorant de méthylorange sur le de biosorbant.....	30
Figure III.3. Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de méthylorange sur un biosorbant.....	31
Figure III.4. Linearisation de l equation de Freundlich pour l'adsorption de méthylorange Sur un biosorbant	31
Figure III.5 : Cinétique d'adsorption de méthylorange sur le biosorbant	33
Figure III.6. Cinetique d'adsorption de pseudo premier ordre de méthylorange sur un biosorbant.....	34
Figure III.7. Cinetique d'adsorption de pseudo deuxième ordre de méthylorange sur un biosorbant.....	35
Figure III.8. La diffusion intra particulaire de méthylorange sur un biosorbant.....	36
Figure.III.9. Modèle d'Elovich pour le biosorbant	37
Figure.III.10. Effet du pH sur l'adsorption de colorant méthyle orange sur le biosorbant....	37

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	2
Tableau I.2 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	9
Tableau .II.1 : Caractérisation chimique de la surface de biosorbant.....	20
Tableau. II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène	21
Tableau.III.3 . Caractérisation texturale de biosorbant (coque d'amande)	25
Tableau.II.4 : Les groupes fonctionnels avant et après adsorption sur le biosorbant et les bandes d'absorption infrarouge	26
TableauIII.1 . Caractérisations physico-chimiques du méthylorange.....	27
Tableau.III.2 . Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour une modélisation d'isotherme d'adsorption de colorant de méthylorange sur le biosorbant).....	32
Tableau.III.3 . Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption.....	38

Liste des Abréviations

ABS : Absorbance

Am : Surface moléculaire du BM

BM : Bleu de méthylène

C : Constante caractéristique du système gaz-solide étudié

C : Concentration en colorant

C₀ : Concentration initiale de colorant

C_a : Concentration de composé retenu sur la phase solide

C_e : Concentration de composé subsistant en solution

C_e : Concentration de composé restant en solution

C_e : Concentration à l'équilibre de colorant

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre

C.I. Index des couleurs (colour index)

C_s : Concentration de saturation du corps dissous

C_t : Concentration résiduelle en colorant

D : Coefficient de diffusion intraparticulaire

K : Constante de la vitesse d'équilibre du pseudo second-ordre

K : Constante liée à l'équilibre d'adsorption

K₁ : Paramètre de vitesse

K₁ : Constante de la vitesse d'équilibre de la cinétique de pseudo premier-ordre

K_b : Constante exprimant l'énergie de l'interaction avec la surface

k_a : Coefficient de distribution

K_F : Constante de FREUNDLICH

L : Distance entre les noyaux des couches parallèles du pore

L : Fibre cellulosique

L : Ligands

m : Masse de l'adsorbant

M : Formule possible d'un complexe de cation métallique M Masse de l'échantillon

M_{BM} : Masse moléculaire de BM N Nombre d'Avogadro

n : Nombre de molécule de gaz adsorbées en monocouche

R : Coefficient de corrélation

R² : Coefficient de régression linéaire

pH_{pzc} : pH de point de charge nulle

q_e : Quantité à l'équilibre de BM adsorbé sur le biosorbant

q_e : Quantité de colorant de MO adsorbée à l'équilibre

Q_e : Concentration de composé adsorbé sur le solide

Q_e : Concentration de composé adsorbé sur la phase solide

Q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant

q_{e,the} : Capacité d'adsorption d'équilibre calculée (théorique)

q_{eq} : Quantité adsorbée à l'équilibre

q_m : Capacité théorique de saturation de monocouche

q_m : Quantité de corps dissous adsorbée (adsorbât) en formant une monocouche complète

q_m : Quantité maximum de colorant qui peut être adsorbée

Q_{max} : Capacité d'adsorption limitée liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche monomoléculaire)

Q_{max} : Constante représente la capacité d'adsorption maximale du solide

Q_{max} : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (qui correspond à la formation d'une monocouche dans la surface)

q_t : Quantité adsorbée

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t

q_t : Quantité de colorant de méthylorange adsorbée au temps t

S : Surface spécifique de l'échantillon

S_{BM} : L'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM

t : Épaisseurs des couches adsorbées sur un échantillon de référence

t : Temps

t^{1/2} : Temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre)

T : Température

UV : Ultraviolet

V : Volume adsorbé

V : Volume de la solution

Lettres grecques

β : Coefficient d'affinité

α : Taux d'adsorption initial

ε : Coefficient d'extinction molaire

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

Introduction générale :

Les colorants sont invariablement rejetés dans les résidus industriels qui affectent le milieu aquatique, les sols et par conséquent les plantes. La présence de molécules organiques variées, en particulier avec des noyaux aromatiques, ainsi que la grande stabilité des colorants modernes, conduit à l'inefficacité des traitements classiques tant physico-chimiques que biologiques dans l'élimination

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs de sources de pollution.

La nécessité de comprendre les mécanismes intervenant dans ces processus a conduit à de nombreux travaux de recherches tant au niveau fondamental qu'appliqué.

Les différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration : l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Les biosorbants sont des matériaux les plus couramment utilisés en raison de leur prix de revient pratiquement nul.

Le travail présenté dans ce mémoire est reparti en trois chapitres :
Le premier chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique sur les colorants, le processus d'adsorption et les biosorbants.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les matériels, les méthodes et les caractérisations utilisés pour ce travail et leurs discussions.

Et dans le troisième chapitre on va présenter l'étude expérimentale de l'adsorption du colorant anionique (MO/biosorbant) et leur discussion.

I.1. Généralités:

La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation. Les colorants sont différents des pigments, ce sont des composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués.

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc...

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [1].
Le tableau I.1.

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [1].

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

I.2. Classification des colorants:

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [2].

I.2.1. Classification chimique :

Les colorants sont répartis en différentes familles selon la nature chimique des chromophores présents. Parmi ces familles, on peut citer les colorants azoïques, qui présentent une large gamme de couleurs et sont très utilisés, les colorants anthraquinoïques, les colorants de la famille du triphénylméthane et les colorants indigoïdes

I.2.1.1. Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [3]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales. Sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [4]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés d traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [5].

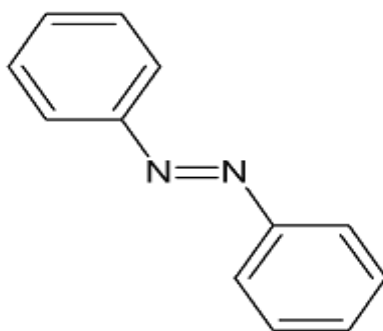


Figure I.1 : Formules chimiques de colorants azoïques

I.2.1.2. Les colorants triphénylméthanés :

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

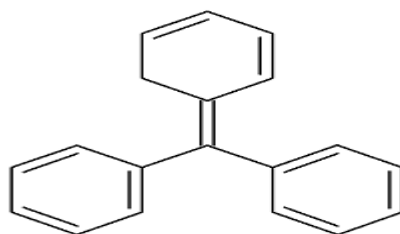


Figure I.2 : Formules chimiques de colorants triphénylméthanés

I.2.1.3. Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [6].

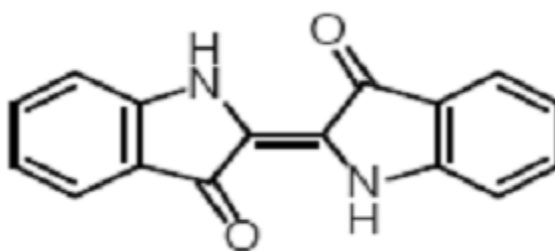


Figure I.3 : Formules chimiques de colorants indigoïdes

I.2.1.4. Les colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée 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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

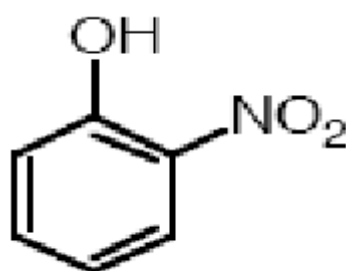


Figure I.4 : Formules chimiques de colorants nitrés et nitrosés

I.2.1.5. Les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

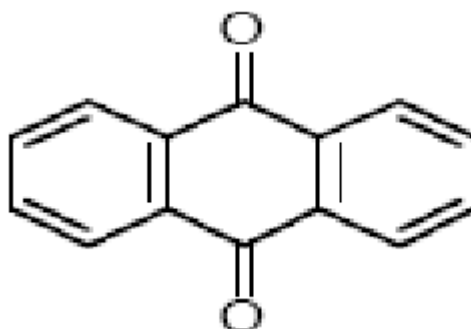


Figure I.5 : Formules chimiques de colorants anthraquinoniques

I.2.1.6. Les colorants xanthènes :

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [7].

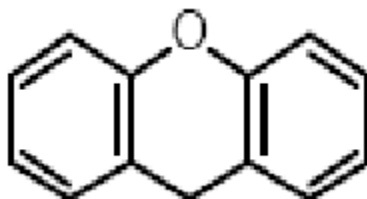


Figure I.6 : Formules chimiques de colorants xanthènes

I.3. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waal ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. [8].

I.3.1. Les colorants acides (anioniques):

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon et polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

I.3.2. Les colorants basiques (cationiques) :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine

et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

I.3.3. Les colorants réactifs :

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

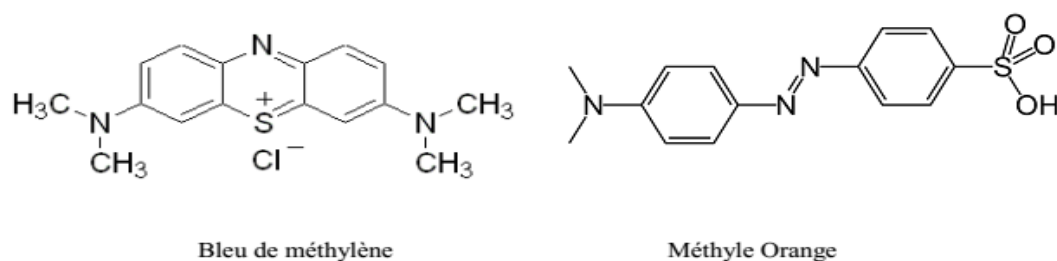


Figure I.7 : Formules chimiques de bleu de méthylène et du méthyle orange

I.3.4. Les colorants directs :

Les colorants directs contiennent ou 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 leur molécule.

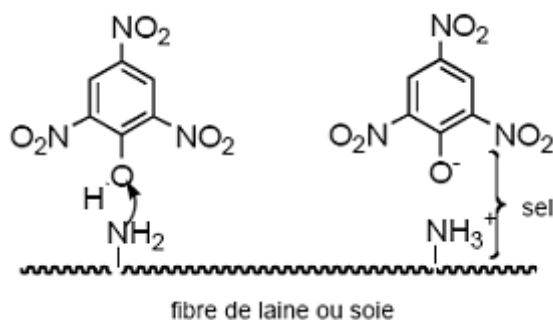


Figure I.8 : Formules chimiques de colorants directs

I.3.5. Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés 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

I.4. Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [9] :

- L'industrie textile
- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- L'industrie pharmaceutique (colorants)
- L'industrie des cosmétiques.
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.5. L'adsorption

I.5.1. 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 .[10]

I.5.2. Définition l'adsorption :

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [11] Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimie sorption et la physisorption.

I.6. Les type l'adsorption :

L'adsorption peut être de deux natures différentes :

I.6.1. L'adsorption physique :

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [12]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waal (La liaison physique est plus faible) [13]. La physisorption est rapide et réversible.

I.6.2. L'adsorption chimique :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [12]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [14].

Tableau I.2: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente

I.7. Isotherme d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par les isothermes d'équilibre dont le but est d'indiquer la relation entre la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (C_e) et la

quantité adsorbée sur la surface (q_e) [15]. Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à température fixe, entre la fraction d'adsorbat fixée à la surface d'adsorbant et la fraction restant libre en solution. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange. [16]. Giles et al [17] ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide.

Quatre principales classes sont à distinguer. Elles sont nommées: S (Sigmoidale), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 3 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

I.8. Classification des isothermes d'adsorption :

I.8.1. Isotherme de type H:

La forme « H », dite de « haute affinité », est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est presque verticale et très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide. Ce type d'adsorption est caractéristique de l'adsorption chimique. Les formes «L» et« H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur de boisorbant.

I.8.2. Isotherme de type C :

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

I.8.3. Isotherme de type S :

La forme « S », dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) [18]. Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface.

I.8.4. Isotherme de type L :

La forme « L », dite de « Langmuir », correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente [19]. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Le type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il est la plus commune et est identifiée par la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

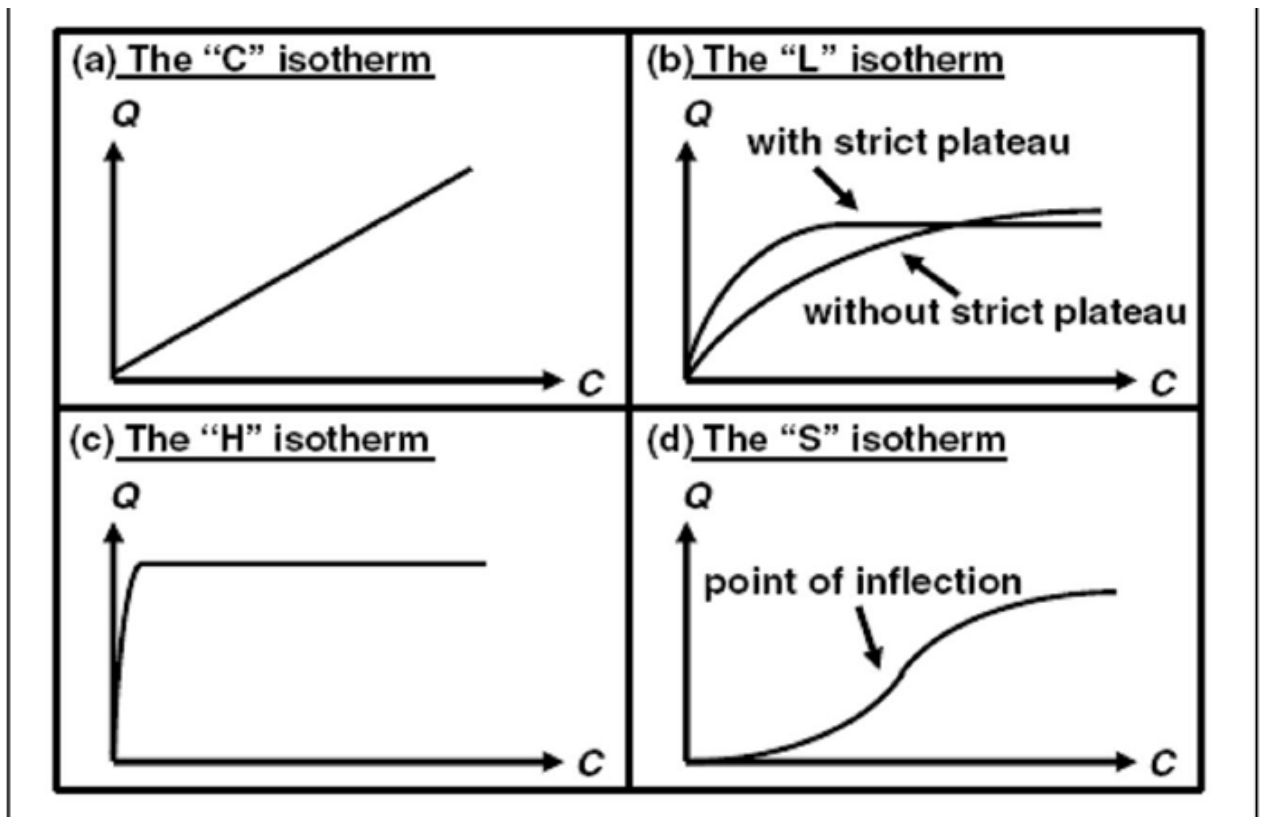


Figure I.9 : Les quatre types d'isothermes

I.9. Modèles des isothermes :

De nombreux modèles théoriques mathématiques ont été développés pour décrire l'allure de l'isothermes d'adsorption et mis en place pour quantifier la relation entre q_e et C_{eq} [20] dont les largement utilisées sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

I.9.1. Modèle de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle se base sur les hypothèses suivantes :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, de l'adsorbant (adsorption localisée)
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée,
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. (Pas d'interaction entre les molécules) [21], [22].
- La surface est plate c-à-d uniforme à l'échelle microscopique.

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = q_m [K_L C_e / (1 + K_L C_e)]$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $K.L.C_e$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide:

$$q_e = q_m K_L C_e$$

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$1/q_e = [(1/q_m K_L) (1/C_e) + (1/q_m)]$$

L'équation obtenue est une droite de pente $1/q_m K_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres d'équilibre q_m et K_L .

I.9.2 Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926. Elle repose sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbat. Elle se présente sous la forme

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Où K_F et $1/n$ sont les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire par l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

I.10. Cinétiques d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat, alors l'étude cinétique de processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable, il donne des information sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant) .

I.11. Modèle cinétiques d'adsorption :

Pour modéliser la cinétique d'adsorption des solutés sur une surface solide, plusieurs modèles décrivant la diffusion des solutés à la surface et dans les pores des particules ont été développés [23]. Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a quatre modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales basés sur la composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre. Sur la diffusion, la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

I.12.1.-Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :

L'équation du pseudo premier ordre, dite équation de Lagergren (1898), décrit l'adsorption dans un système solide-liquide [24]. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [25]. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce système peut être décrit par la relation:

$$dq/dt = K_1 (q_e - q_t)$$

K_1 : Est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse du temps (t). Dans cette relation,

L'intégration de l'équation (1) donne:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 / 2,303 \times t$$

I.11.2.-Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre :

Le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante [26]

$$dq/dt = K_2 (q_e - q_t)^2$$

Tel que: q_e (mg/g) : quantité adsorbée à l'équilibre. q_t (mg/g): quantité adsorbée à l'instant t .

K_2 : constante de vitesse du modèle cinétique du second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité Adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre:

$$t/q_t = (1/k_2 \cdot q_e^2) t + 1/q_e$$

Le tracé la courbe (t/q) en fonction de t permet de déterminer la constante K_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e

I.11.3. Modèle de la diffusion intra particule :

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [18]. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{1/2}$$

k_{int} : La constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg} / \text{g min}$).

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

I.11.4. Modèle d'elovich

Le modèle d'Elovich (1962) est basé sur un développement cinétique sur la base de l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption. L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes. La forme linéaire de cette équation [27]. Elle dépend de α et β . que sont les coefficients d'Elovich, et qui représentent

respectivement la vitesse initiale de sorption (min.mg/g) et la constante de désorption (mg/g). Les coefficients d'Elovich ont été calculés à partir des graphes de q_t en fonction de $\ln(t)$, montre la représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption du méthylorange sur le biosorbant étudié. Elle peut être exprimée par l'équation [27].

$$q_t = (1/\beta) \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + (1/\beta) \cdot \ln(t)$$

α : La vitesse initiale d'adsorption (min.mg/g).

β : La constante de désorption (g/mg).

I.12. Procédés d'élimination des colorants :

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique

I.12.2. Procédés physicochimiques :

I.12.2.1. La coagulation-précipitation :

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{+3} ou Al^{+3} [28]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine.

I.12.2.2. Les techniques membranaires :

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose

inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration [29,30] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants

I.12.2.3. L'échange d'ions :

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [31]

I.12.2.4. L'adsorption :

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [32].

I.13. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant :

L'adsorption est un processus, largement répondu pour l'élimination d'un colorant a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [33, 34]. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant. Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté. Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

I.14. la biosorption :

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants [36].

I.14.1. Définition et origines des biosorbants :

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, formule brute générale $C_x(H_2O)_y$. Les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses. Le lignane, 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 [36]

II. Introduction :

Ce chapitre a pour but de présenter les différents matériaux adsorbants synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire, en ce qui concerne la caractérisation des échantillons.

Nous avons utilisé les techniques suivantes: Analyse par spectrophotométrie UV-visible, Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}), les fonctions de surface, les indices d'iode et l'indice de BM.

II.1. Préparation de biosorbant :

II.1.1. Matière première :

Le biosorbant la coque d'amande.

II.1.2. Matériels utilisés :

Les équipements utilisés durant l'expérience de la fabrication du biosorbant sont les suivants :

Un broyeur, un mortier, tamis, béchers, étuve, balance.

II.1.3. Méthode de préparation :

La matière première (la coquille d'amande) a été broyée afin d'obtenir un matériau homogène pour le besoin d'étude de laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieur à 2 mm. Puis a été écrasée manuellement dans un mortier et tamisée dans un tamis de 75 μm avec un appareil spécial. Ensuite, elle a été lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les impuretés puis elle est introduite dans une étuve préchauffée à 100°C pendant 24 h afin de réduire la teneur en humidité

II.2. Caractérisation chimique :

II.2.1. Détermination du pH de point de charge nulle :

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 50 ml de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 N). On ajoute ensuite à chaque flacon 0,1 g d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un

graphe $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$, l'intersection de la courbe avec la droite $x=y$ donne le pH de point de charge nulle pH_{pzc} (le point isoélectrique) de matériau.

II.2.2. Résultat et discussion :

Le pH_{pzc} est égale à 6,71 ; ce signifie que la surface de biosorbant est légèrement acide et chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} (6,71) et elle est chargée négativement lorsque le pH de la solution supérieur au pH_{pzc} (6,71).

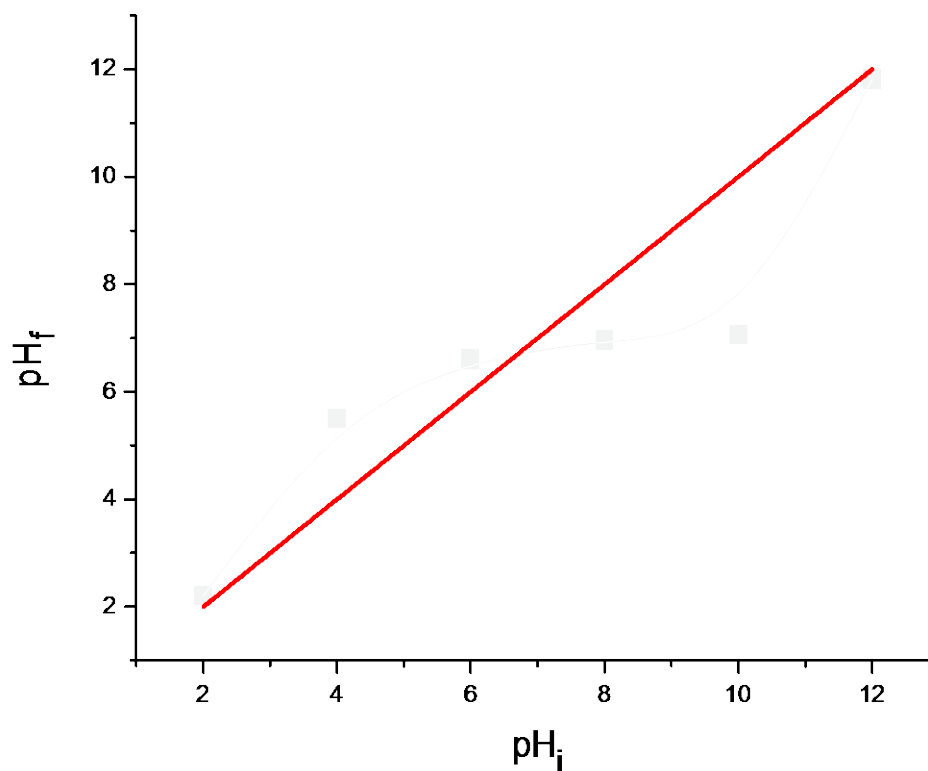


Figure II.1. Le pH de point de charge nulle de biosorbant

II .3. Détermination des fonctions de surface :

II.3.1. Acidité de surface :

En mixant 0,15 g d'adsorbant avec 50 ml de solution NaOH (0,1 N) dans un erlenmeyer fermé. La suspension est agitée pendant 48 heures et filtrée. Pour déterminer la teneur en groupes oxygénés, des titrages en retour du filtrat ont été réalisés avec une solution de HCl (0,1 N)

II-3.2. Basicité de surface :

En mixant 0,15 g d'adsorbant avec 50 ml de solution de HCl (0,1N) dans un erlenmeyer fermé. La suspension est agitée pendant 48 heures et filtrée. Pour déterminer les teneurs en groupes basiques des titrages en retour du filtrat ont été réalisés avec une solution de NaOH (0,1 N).

II. 3.3. Résultats et discussion :

Le nombre des groupes acides a été calculé en se basant sur le fait que le NaOH neutralise, l'ensemble des groupes oxygénés du biosorbant. Le nombre des sites basiques a été déterminé à partir de la quantité de HCl ayant réagi avec l'ensemble des groupes basiques du biosorbant. Les titrages dire de « Boehm » du biosorbant (Tableau II.1) montrent une teneur nulle de groupes basiques (0 meq/g) que de groupes acides confirmant son caractère légèrement acide

Tableau .II.1. Caractérisation chimique de la surface de biosorbant

L'adsorbant	Acidité (meq/g)	Basicité (meq/g)	pH	pH _{pzc}
Biosorban d'amande	13.33	0	6	6.71

II.4. Présentation du colorant utilisé pour la détermination de la surface spécifique :

II.4.1. Définition de bleu de méthylène (BM) :

Le bleu de methylene est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est une molécule de sonde fréquemment utilisé dans l'estimation des surfaces spécifiques des matériaux biosorbants [37].

II.4.2. Caractérisation chimique de colorant bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène (BM) possède un poids moléculaire de 319,85 g. mol⁻¹. La formule moléculaire du BM est C₁₆H₁₈ClN₃S (CAS 61-73-4). La structure moléculaire de ce colorant est comme représentée sur la figure II.8 et le tableau II-1.

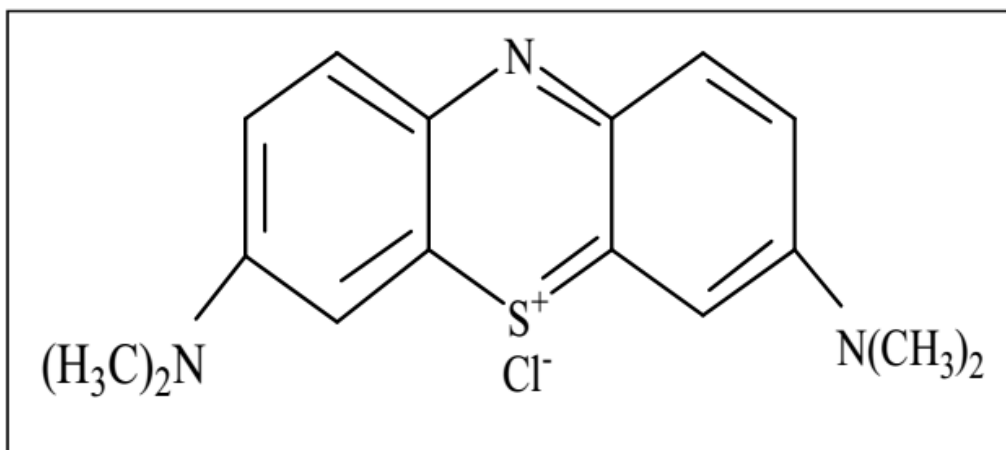


Figure II.2 : Formule chimique du bleu de méthylène.

Nom Usuel	BLEU DE Méthylène
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse moléculaire	319.86 g/mol
Solubilité dans l'eau	Elevée
Lambda max (nm)	664
Pka	3.8
I.C	52015

Tableau II-1: Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

II.5. Méthode d'analyse :

II.5.1. Analyse par spectrophotométrie UV-visible :

La spectrophotométrie que nous avons utilisée est un appareil qui permet de mesurer directement les absorbances. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-2041 PC piloté par un ordinateur ; c'est une spectrophotométrie à double faisceau ; une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant seulement

du solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyses. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau. Les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

Les mesures de l'UV-visible reposent sur la loi de B er Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

Loi de B er-Lambert :

$$A = \text{Log} I_0/I = \epsilon \cdot L \cdot C$$

ET

$$T = I/I_0$$

Où :

A : Désigne l'absorbance

I₀ : Intensité de faisceau lumineux incident (avant l'absorption)

I : Intensité de faisceau lumineux sortant (après l'absorption)

ϵ : Coefficient d'absorption molaire (L/mol.cm)

L : L'épaisseur de la solution traversée ou trajet optique (cm)

C : La concentration molaire de l'échantillon dans la solution (mol/L)

T : Transmittance (sans unité)

Le coefficient d'extinction spécifique du soluté ϵ (L/mol.cm) est dépendant de la longueur d'onde sélectionnée avant de mesurer.

II.5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Pour tracer la courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène, nous avons déterminé les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions de colorant. Nous avons utilisé une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 1000 mg/L, à partir de la solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions étalons (filles), de concentration comprise entre 5 et 25 mg/L. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotomètre (SHIMADZU UV-2401 PC)   une longueur d'onde de 664 nm. Nous établissons la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration en colorant ($A=f(c)$) et qui obéit à la relation de B er-Lambert. La courbe d'étalonnage du colorant est montr e sur la figure II.2.

La courbe obtenue est linéaire; les données expérimentales rapportées dans la figure II.2. indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2=0,999$). La valeur haute du coefficient de détermination de la courbe d'étalonnage observée nous permet de considérer que le coefficient d'extinction

molaire est constant sur la gamme de concentration étudiée. Ainsi, la concentration en bleu de méthylène sera déterminée avec une bonne précision. La concentration en colorant déterminée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire est:

$C \text{ (mg/L)} = [(ABS/0,098)]$ ou ABS est l'absorbance.

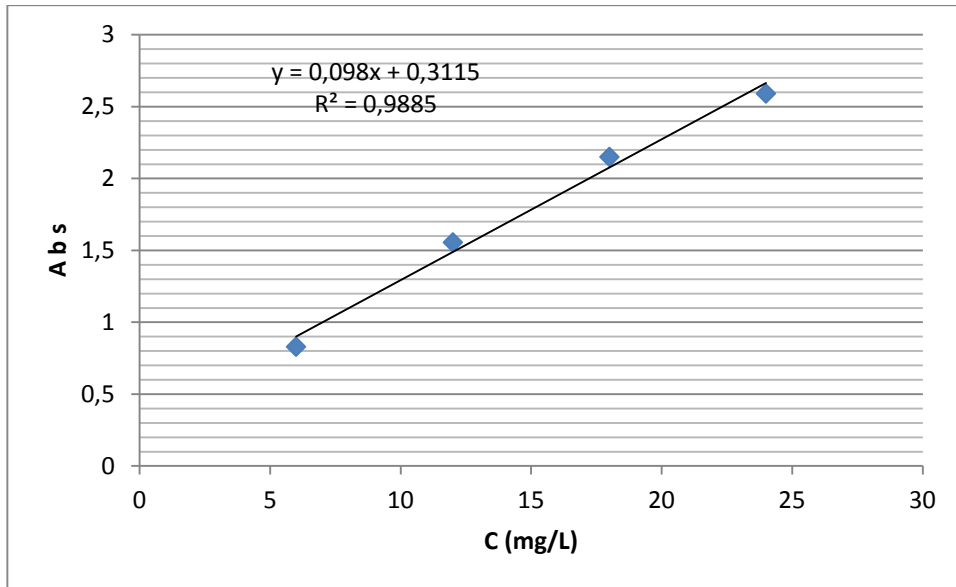


Figure II.3. Courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène

II.5.3. Détermination de l'indice de BM :

Dans un bécher de 250 ml, on mélange 0,1 g de poudre sèche de biosorbant et 50 ml de la solution standard et on porte le mélange sous agitation magnétique pendant 30 mn.

Après filtration, on mesure la concentration résiduaire de BM au spectromètre UV-V à la longueur d'onde $\lambda = 664 \text{ nm}$. L'indice Q_{BM} est donné par la relation :

$$Q_{BM} = (C_0 - C_e) V / m$$

Avec:

V : Volume de la solution de BM

C_0 : Concentration initiale de la solution de BM

C_e : Concentration résiduaire de la solution de BM

m : Masse de biosorbant

II.6. Détermination de l'indice d'iode :

Les échantillons étudiés ont été caractérisés par la mesure de leur indice d'iode (mg.g^{-1}) en utilisant une solution d'iode de 0,1N selon (IAS : 2752). 10 ml d'acide chlorhydrique (5%) est mis en contact avec 0,2 g de biosorbant en poudre ($< 75 \mu\text{m}$) dans un bêcher de 250 ml. La

suspension est agitée jusqu'à ce que le biosorbant soit mouillé, le bêcher est ensuite placé sur une plaque chauffante pour bouillir le mélange qui contient, après 30 secondes d'ébullition puis le refroidissement à la température ambiante, un volume de 100 mL de la solution titrée de l'iode 0,1N a été ajouté dans le bêcher fermé. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 30 secondes à température ambiante. A la fin de cette durée, la suspension est filtrée à l'aide d'un filtre de papier Whatman N°2. 50 ml d'iode restant dans le filtrat a été titré par 0,1N de thiosulfate de sodium, on ajoute à la fin de titrage 2 ml d'empois d'amidon et après la décoloration de la couleur on lire le volume final de thiosulfate versé. L'indice d'iode est donné par la formule suivante :

$$\text{Indice d'iode} = (v_1 - v_2) * N * 126,93 / m$$

Où:

V₁ : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc ;

V₂ : Volume de thiosulfate pour le titrage à l'équivalence ;

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée ;

m : La masse de biosorbant (g).

126.93 : La masse atomique d'iode(g).

L'indice d'iode exprimés en (mg/g⁻¹) de biosorbant obtenus par l'odométrie est reporté

Dans le tableau III.3. Ceci est supérieur de la valeur de surface spécifique trouvée.

Cette valeur montre que le biosorbant est microporeux (tableau III.3)..

II.7. Surface spécifique de biosorbant :

La quantité maximale de BM adsorbé permet l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM (**S_{BM}**) à partir de l'équation suivante :

$$S_{BM} = q_m * A_m * 6,02.10^{23} / M_{BM}$$

Avec une surface moléculaire du BM (**A_m**) de 1,30 nm² et une masse molaire de BM

(**M_{BM}** = 319,85 g.mol⁻¹) [38].

La surface spécifique de BM exprimés en (m²/g) de biosorbant obtenue par le test de BM est reportée dans le tableau III.3. Ceci est inférieur de la valeur d'indice d'iode exprimés en (mg/g⁻¹) de biosorbant obtenus par l'odométrie (tableau III.3).

Tableau III.3. Caractérisation texturale de biosorbant (coque d'amande)

Surface spécifique de BM	Indice d'iode	$S_{\text{micro}}/S_{\text{més0}}(\%)$
382,62 (m ² /g)	495,027 (mg/g)	129,37

D'après le rapport $S_{\text{micro}}/S_{\text{més0}}(\%)$ qui est égal 129,37 % le biosorbent est un matériau microporeux.

II.8. analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR TF)

Nous avons utilisé l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour identifier des groupes fonctionnels présents à la surface de biosorbant préparé à partir de la coque d'amande, présents plusieurs bandes d'absorption. Les spectres (IRTF) présentés sur la figure II.4, nous montre l'analyse de biosorbant et le (MO/biosorbant) préparés.

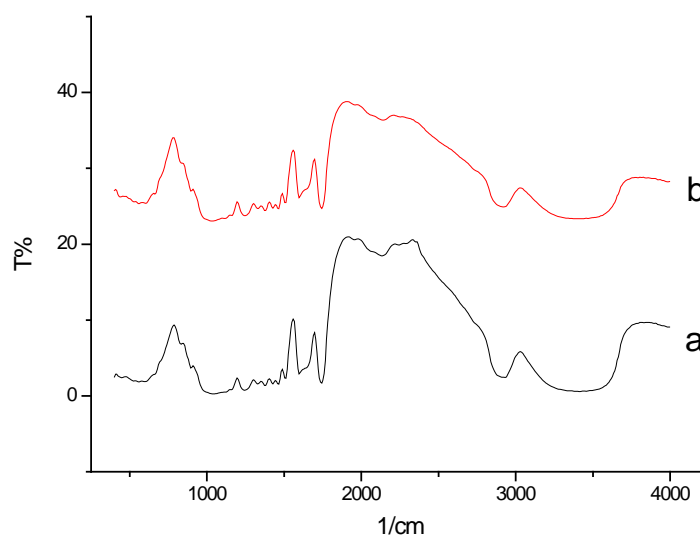


Figure. II.4. Spectres de IR TF de biosorbant

Tableau.II.4 : Les groupes fonctionnels avant et après adsorption sur le biosorbant et les bandes d'absorption infrarouge

Biosorbant (a)	Biosorbant après adsorption(b)	Déférence	Bandes d'adsorption (cm ⁻¹)
598	563.2	35,8	C-C
1033.8	1041.5	-7,7	C-O
1242	1242.1	0	C-O
1596.9	1596.9	0	C=O d'acides carboxylique ionisés
1743.5	1743.5	0	C=O liaison dans des esters
2137	2137	0	C≡O
2916.2	2981.6	-65.4	C-H
3433.1	3417.6	15.5	O-H bande large

Les spectres IR TF avant et après adsorption de MO sur le biosorbant sont illustrés aux Figuer.II.4. 1a et b.

Les groupes fonctionnels avant et après adsorption sur le biosorbant et les bandes d'absorption infrarouge correspondantes sont indiquées dans Tableau.II.4. Comme montre la Figure.II.4, a et b et Tableau .II.4, les spectres affichent un nombre d'adsorption (Tableau.II.4.).

Les caractéristiques spectrales IR TF de biosorbant avant et après adsorption. Celles-ci montrent les changements (déplacements) des nombres d'ondes de certaines bandes et ont indiqué que, en particulier, les groupes OH liés, les groupes C-O d'élongation (stretching), les groupes –C – C– aliphatiques d'élongation (stretching) ont été particulièrement joué un rôle majeur dans l'adsorption de MO sur le biosorbant. Les résultats d'analyse par infrarouge à transformée de Fourier confirment l'existence de plusieurs groupes fonctionnels (C-C, C-O, C-H, O-H) qui peuvent être des sites potentiels pour l'adsorption de molécules de méthylorange.

III.1. Introduction :

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité de biosorbant de coque d'amande pour épurer des solutions aqueuses contenant de colorant méthylorange. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur l'adsorption: le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution, après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre, d'Elovich et le modèle de la diffusion intra particulaire pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption de colorant. Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés.

III.2. Caractérisation physico-chimique du colorant méthylorange

III.2.1. Choix de colorant

Le méthylorange (Hélianthine) nous a été fourni par le laboratoire de chimie, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide ou d'un milieu basique. Il est soluble en milieux aqueux. L'ensemble de leurs propriétés sont récapitulés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Caractérisations physico-chimiques du méthylorange

Nom commercial	méthylorange (Hélianthine)
Nom chimique	4 [(E) [(dimenthylamino) phényle] diazénylbenzènesulfonate de sodium
Index de couleur (C.I)	Acide orange 52
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse molaire (g/mol)	327,34
Numéro de CAS	547-58-0
Solubilité dans l'eau	Elevée (5,20 g/L, 19,85 °C)
Etat	Poudre
Couleur	Orange
λ_{max} (nm)	472
pH	3-4,4
pKa	3,47
Utilité	Colorant pour textile

III.3 Protocoles expérimentaux

III.3.1 préparation de solution du colorant méthylorange

Nous avons préparé de volume important, (1litre) de solution mère de colorant a une concentration de 1g/L. Cette solution mère est agitée pour faciliter la dissolution. La solution fille est été obtenue par de dilution jusqu'à la concentration désirée. Une courbe d'étalonnage du colorant a été établie pour déterminer la concentration résiduelle.

III.3.2. Méthode de dosage des solutions du colorant

Plusieurs méthodes peuvent être mise en œuvre pour le dosage des colorants parmi les nombreuses méthodes d'analyse quantitative, la spectrophotométrie UV-visible a été retenue du fait de leur large domaine d'application avec nos besoins.

III.3.4.Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Pour tracer la courbe d'étalonnage du colorant méthylorange, nous avons déterminé les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions de colorant. Nous avons utilisés une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 1000 mg/L, à partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solution étalons (filles), de concentration comprise entre 5 et 100 mg/L. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotomètre (SHIMADZU UV-2401 PC) à une longueur d'onde de 464 nm. Nous établissons la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration en colorant ($A=f(C)$) et que obéit à la relation de Béer-Lambert.

La courbe obtenue est linéaire, les données expérimentales rapportées, indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2=0,998$).

La valeur haute du coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage observée nous permet de considérer que le coefficient d'extinction molaire est constant sur la gamme de concentration étudiée Ainsi, la concentration en méthylorange sera déterminée avec une bonne précision. La concentration en colorant déterminée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire :

$$C \text{ (mg/L)} = [(ABS/0,0362)] \text{ ou ABS est l'absorbance.}$$

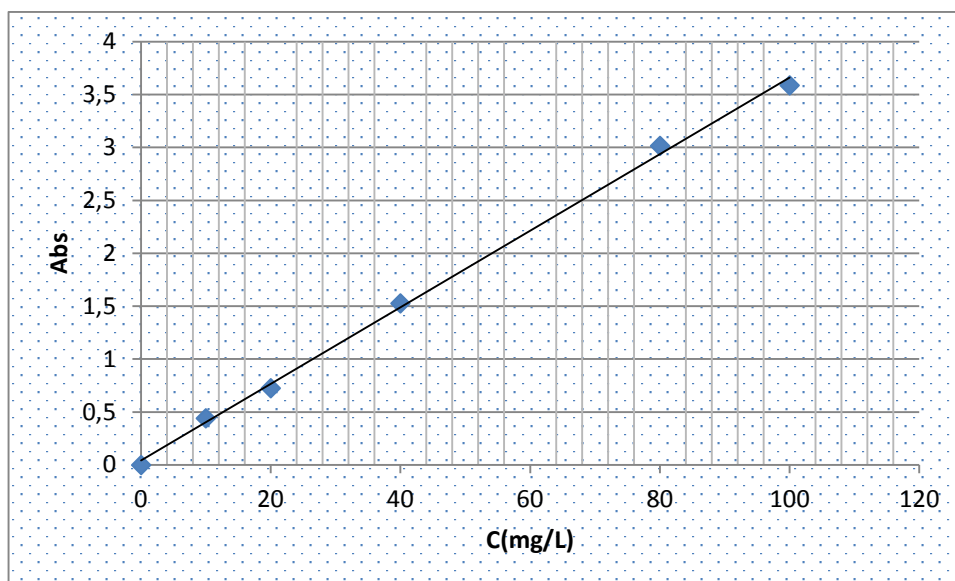


Figure III.1. Courbe d'étalonnage du colorant méthylorange

III.4. Isotherme d'adsorption de colorant de méthylorange

Rappelons qu'à température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé. Il est fondamentalement important pour le design des systèmes d'adsorption. Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire en monocouches ou multicouches.

Des études d'adsorption ont été réalisées avec 0,05g de biosorbant introduit dans 50 ml de solution de méthylorange à différentes concentrations initiales dans la gamme 1,5- 400 mg/L. Le pH des solutions a été ajusté à pH=4, en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) ou de l'hydroxyde de sodium ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Les expériences d'adsorption de méthylorange sur le matériau ont été réalisées à une durée de 24h d'agitation. Après filtration sur filtres de papier wattman N°2, les concentrations résiduelles à l'équilibre de méthylorange ont été déterminées par spectrophotomètre à 464 nm (SHIMADZU UV 2401 PC).

L'isotherme est très important sur le plan théorique et pratique afin d'optimiser la conception d'un système d'adsorption pour l'élimination du MO par le biosorbant.

Les résultats sont représentés sur la figure III.3.

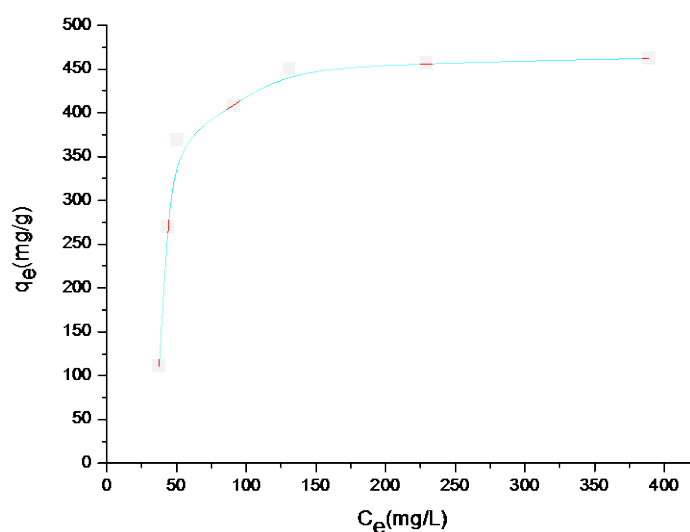


figure.III.2. Isotherme d'adsorption de colorant de méthylorange sur le de biosorbant

III.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption de méthylorange sur le biosorbant, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich. Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régressions en utilisant la forme linéaire des équations d'isotherme. Les paramètres et le coefficient de corrélation (R) sont reportés dans le tableau.II.2.

Le résultat obtenu pour le biosorbant calculé à partir de modélisation linéaire des modèles utilisés sur le tableau.III.2.

A partir de résultat du tableau III.2, on remarque bien que l'adsorption du méthylorange sur le biosorbant obéit à la fois à la loi de Langmuir et la loi de Freundlich qui ont le même coefficient de corrélation ($R=0,999$).

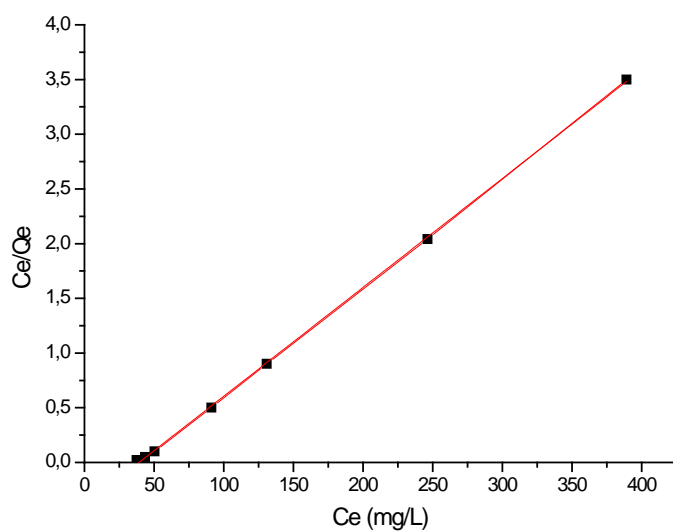


Figure III.3. Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de méthylorange sur un biosorbant

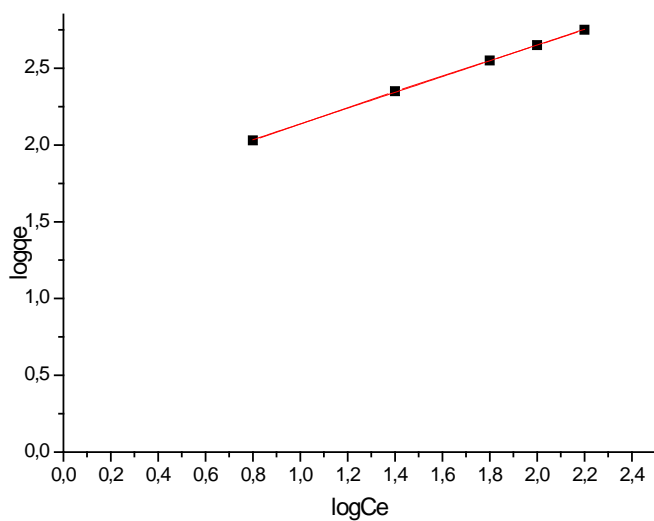


Figure III.4. Linearisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de méthylorange sur un biosorbant

Tableau.III.2. Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour une modélisation d'isotherme d'adsorption de colorant de méthylorange sur le biosorbant).

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F	R^2
486.99	0.0118	0.999	1.92	51.36	0.999

Les modèles de Langmuir et Freundlich fournirent les meilleurs coefficients de corrélations pour le (système MO / biosorbant).

III.5. Cinétique d'adsorption de méthylorange

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées d'adsorbat (colorant) depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre.

Le protocole expérimentale est stationnaire (en batch), on met en contact 0,05g de biosorbant avec 50 ml de solution du colorant méthylorange de concentration initiale égale à 500 mg/L, pH = 4, le mélange est agité à 25°C pendant de durée variable allant de 5 à 180 min, les quantités de colorant adsorbées en fonction du temps $q_t=f(t)$ est tracée (figure III.5).

Cette courbe représentant la cinétique d'adsorption du méthylorange sur le biosorbant montre qu'une augmentation du temps de contact entraîne une augmentation de l'adsorption du colorant anionique (acide) méthylorange sur le biosorbant. L'équilibre est atteint après 120 min de contact pour le biosorbant.

L'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant.

A partir de graphe présenté sur Figure III.5, le matériau étudié montre deux phases de cinétique d'adsorption :

Une vitesse d'enlèvement rapide due à une adsorption rapide par la surface externe du solide et à la différence entre la concentration du soluté dans la solution et à la surface du solide (la force motrice).

Un stade d'équilibre, où il n'y a plus de site d'adsorption libre ou accessible. Le début de cette phase est indiqué par un temps d'adsorption de la majorité de colorant de méthylorange et le temps d'équilibre (entre 30 min et 120 min).

On observe une augmentation de la quantité absorbée pour le système (MO / biosorbant) avec l'augmentation de la concentration initiale du méthylorange.

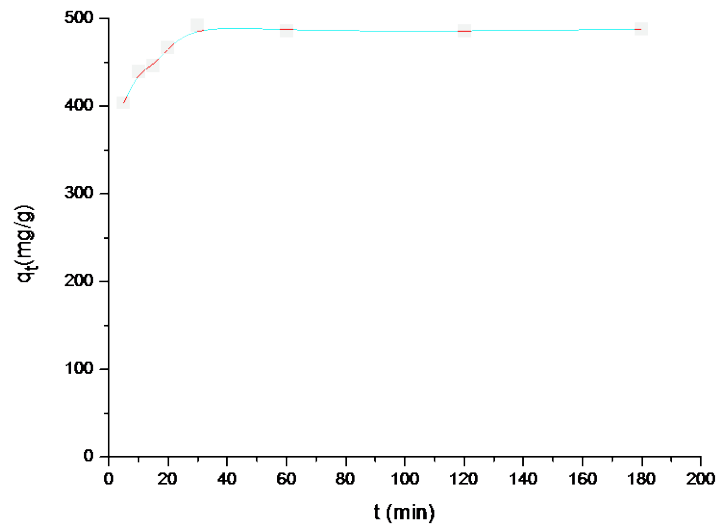


Figure III.5 : Cinétique d'adsorption de méthylorange sur le biosorbant

III.5.1. Modélisation (ordre cinétique de l'adsorption)

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte des cinétiques d'adsorption, les plus couramment utilisés sont le modèle pseudo premier ordre, le modèle pseudo deuxième ordre, le modèle de diffusion intra particulaire et le modèle d'elovich.

III.5.1.1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre :

L'équation de pseudo premier ordre en appliquant des conditions

$q_t=0$ à $t=0$, et $q_t=q_t$, $t=t$, on obtient

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_L / 2,303) t$$

q_e : Est la quantité de colorant de méthylorange adsorbée à l'équilibre (mg g).

q_t : La quantité de colorant de méthylorange adsorbée au temps t (mg/g) et k_L est la constante de vitesse de la cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}). La courbe du $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t pour l'adsorption de méthylorange (Figure.III.6), a permis d'obtenir le paramètre de vitesse (k_L), et le coefficient de corrélation.

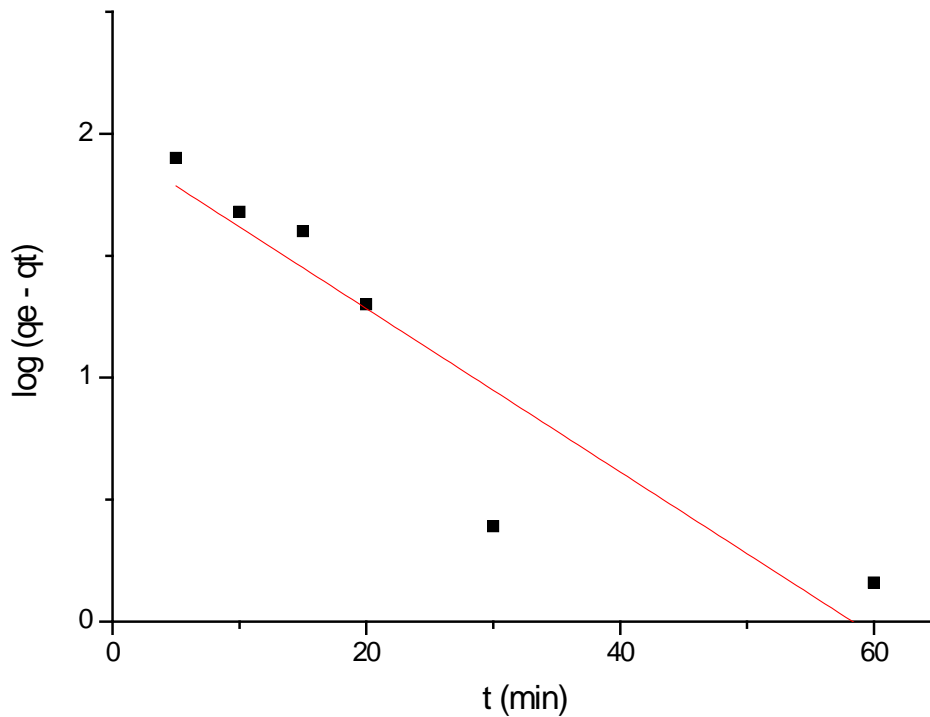


Figure III.6. Cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre de méthylorange sur un biosorbant

III.5.1.2. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre:

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme :

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) t + 1/q_e$$

La quantité de l'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second (deuxième) ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de (t/q_t) en fonction de (t). La courbe du (t/q_t) en fonction de t pour l'adsorption de méthylorange sur le biosorbant (Figure III.7) a permis d'obtenir k_2 , q_e et le coefficient de corrélation.

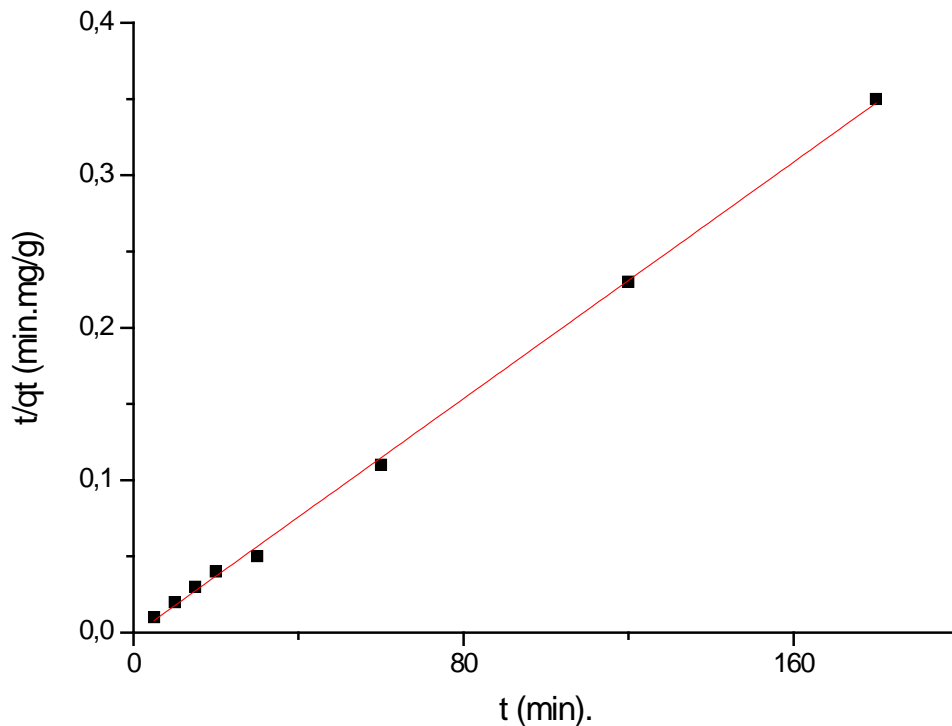


Figure III.7. Cinétique d'adsorption de pseudo deuxième ordre de méthylorange sur un biosorbant

Pour le biosorbant la valeur de R de modèle du pseudo deuxième ordre est très élevée et est de loin de ceux obtenus avec les autres modèles du pseudo premier ordre, de intraparticulaire et d'Elovich ainsi que la valeur de la quantité adsorbée calculée est plus proche à la quantité adsorbée expérimentalement.

III.5.1.3. Modèle de diffusion intra particulaire

Pour le modèle de diffusion intra particulaire, nous utilisons la relation cinétique suivante :

$$q_t = k_d \cdot t^{0,5}$$

Avec q_t (mg.g⁻¹) est la quantité de colorant adsorbée à l'instant t, k_d est la constante de vitesse de diffusion intra particulaire. La courbe q_t en fonction de la racine carré du temps ($t^{0,5}$) donne de ligne droite comme il est montré sur la (figure III.8). Cette linéarité nous permet le calcul de constantes de diffusion, intraparticulaire k_d et q_t . Les valeurs de k_d et q_t et sont résumées dans le tableau (III.3).

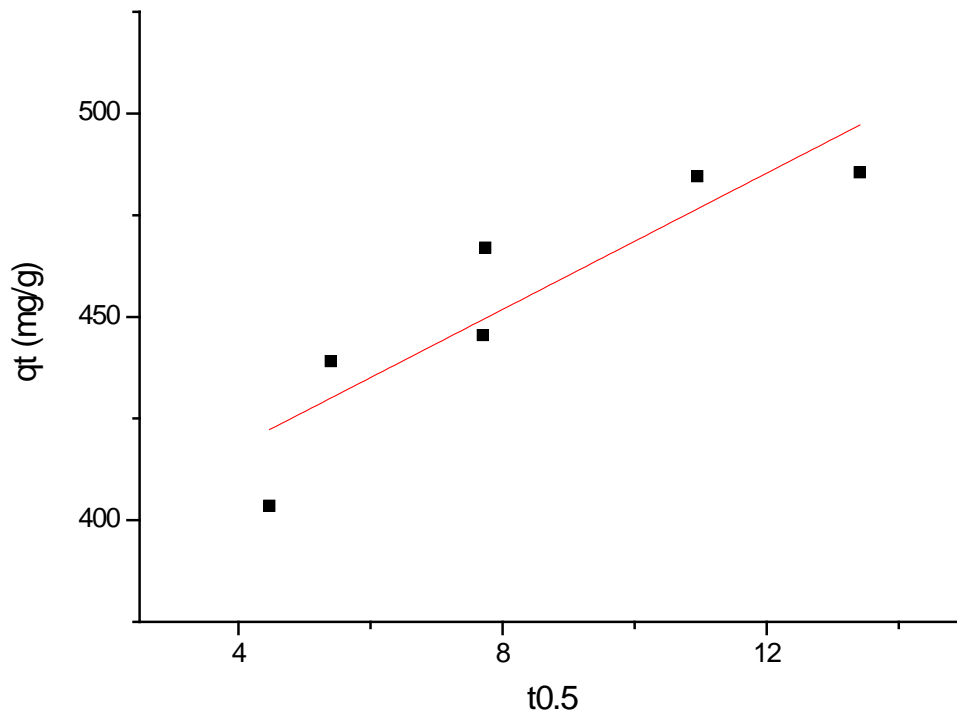


Figure III.8. La diffusion intra particulaire de méthylorange sur un biosorbant

III.5.1.4. Modèle d'elovich

Le modèle d'Elovich (1962) est basé sur un développement cinétique sur la base de l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption. L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du pseudo second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes. La forme linéaire de cette équation (27), dépend de α et β , qui sont les coefficients d'Elovich, et qui représentent respectivement la vitesse initiale de sorption (min.mg/g) et la constante de désorption (mg/g). Les coefficients d'Elovich ont été calculés à partir des graphes de q_t en fonction de $\ln(t)$ (Tableau III.3). La figure III.9 montre la représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption du méthylorange sur le biosorbant étudiés.

Elle peut être exprimée par l'équation :

$$q_t = (1/\beta) \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + (1/\beta) \cdot \ln(t)$$

α : La vitesse initiale d'adsorption (min.mg/g).

β : La constante de désorption (g/mg).

On trace $q_t = f(\ln t)$ on peut déterminer les constantes α et β

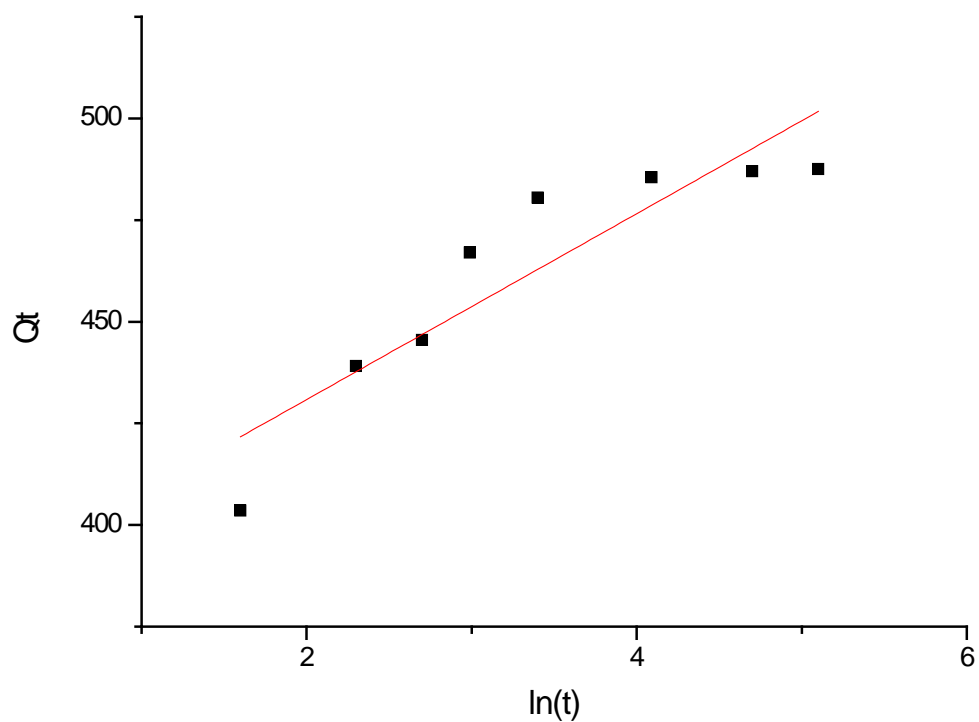


Figure.III.9. Modèle d'Elovich pour le biosorbant

Les constantes d'Elovich α et β et le coefficient de corrélation (R) pour le biosorbant pour la concentration 500mg/L sont reportés dans le tableau.III.3.

Tableau.III.3. Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption

	$q_{e,exp}(mg/g)$	486,99
Pseudo premier ordre	$q_{e,the}(mg/g)$	89,12
	K_1	0,0335
	R	0,81.3
Pseudo deuxième ordre	$q_{e,the}(mg/g)$	478,97
	K_2	0,00194
	R	0,999
Modèle de diffusion intra particulaire	k_d	0,391
	R	0,798
Modèle d'Elovich	α	0.173
	β	0,043
	R	0,909

III.6. Effet du pH sur l'adsorption de colorant méthylorange sur le biosorbant

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption. Les expériences ont été réalisées dans des béchers en verre de 100 ml. Un échantillon de 0,02g de biosorbant étudié est introduit dans 20 ml de solution de méthylorange de concentration initiale connue $C_0 = 500$ mg/L. Le pH initial des solutions a été ajusté à l'aide d'un pH-mètre, aux valeurs désirées de 2 à 12 en utilisant des solutions d'acide nitrique (0,1N) et d'hydroxyde de sodium (0,1N). La série de béchers fermés avec un parafilm est disposée sur une plaque d'agitation, nous avons choisi 24 heures afin de s'assurer l'équilibre entre les différentes phases.

Les suspensions sont filtrées à l'aide de papier filtre. Les filtrats sont ensuite analysés par un spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZU UV-2401PC) à 464 nm afin de déterminer

les concentrations résiduelles du colorant.

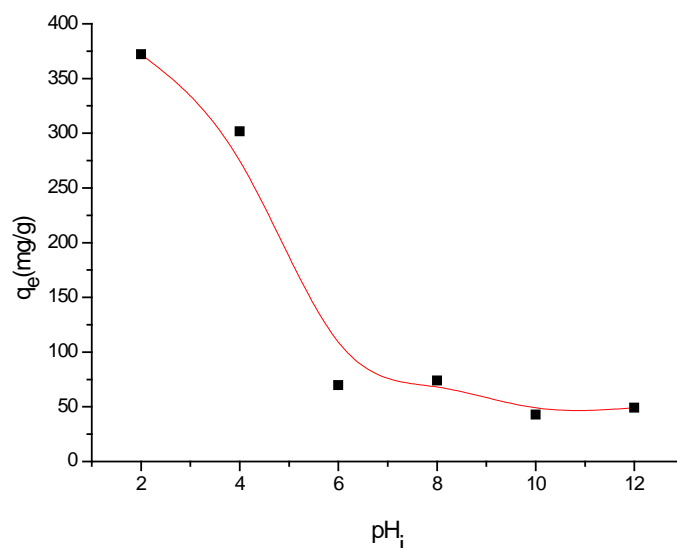


Figure.III.10. Effet du pH sur l'adsorption de colorant méthyle orange sur le biosorbant

L'étude du pH de ce colorant a été effectuée à l'intervalle du pH entre 2 et 12. Il est évident que le maximum d'adsorption du méthyleorange est à $\text{pH} = 2$. Le faible pH conduit à l'augmentation de la concentration des ions H^+ en solution, ce qui donne au matériau une charge de surface positive ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}} = 6,7$). Puis on observe une forte diminution de la quantité adsorbée entre le milieu fortement acide et ceux légèrement basique. L'évolution de l'adsorption dans le domaine s'explique par le fait que le pH est inférieur au pH_{pzc} du biosorbant. On observe aussi une quantité adsorbée presque constante entre un pH presque égal à 7 ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,71$).

Conclusion générale

L'objectif principal de ce mémoire est l'étude de l'utilisation de la coque d'amande. Pour le traitement des effluents contenant des polluants organiques (colorants).

Dans la deuxième partie nous avons mis l'accent sur l'étude de la nature chimique de la surface de le biosorbant, Nous avons réalisé cette étude au moyen de :

L'analyse de la surface en utilisant la caractérisation chimique suivante :

- 1- pH du point de charge nulle (pH_{PZC})
- 2- Groupes fonctionnels de surface
- 3- Test de l'indice de bleu de méthylène (BM)
- 4-Test de l'indice d'iode
- 5- Etude par spectroscopie infrarouge (IRTF)

La valeur de pH_{pzc} égale à 6,71 indique que la surface du biosorbant est légèrement acide.

Les résultats obtenus montrent que le biosorbant est légèrement acide en accord avec sa teneur nulle en groupes fonctionnels basiques totaux sur la surface et la teneur relativement élevé en groupes fonctionnels acides totaux sur la surface.

D'après le rapport $S_{\text{micro}}/S_{\text{més0}}(\%)$ qui est égal 129,37 le biosorbent est un matériau microporeux.

Les résultats d'analyse par infrarouge à transformée de Fourier confirment l'existence de plusieurs groupes fonctionnels (C-C, C-O, C-H, O-H) qui peuvent être des sites potentiels pour l'adsorption de molécules de méthylorange.

L'analyse IR TF montre que les groupes -C - C- aliphatiques d'élongation (stretching) ont été particulièrement joué un rôle majeur dans l'adsorption de MO sur le biosorbant.

Les résultats obtenus à partir des essais sur l'adsorption à l'équilibre, montre que les modèles de Langmuir et Freundlich respectivement fournissent les meilleurs coefficients de corrélations pour le (système MO / biosorbant) ($R= 0,9987$; $R= 0,9986$).

Les résultats de l'étude cinétique pour le polluant étudié (le colorant MO), montrent que l'adsorption est relativement rapide. Le traçage de valeurs expérimentales des cinétiques d'adsorption par régressions linéaires montre que ces dernières sont contrôlées par le modèle du pseudo-deuxième ordre. Cela est clairement confirmé par les valeurs des coefficients de corrélation correspondants à chaque modèle. L'équilibre d'adsorption est atteint à 120 min.

Les résultats expérimentaux ont montré que la quantité maximale adsorbée du système (MO/biosorbant) se fait à $\text{pH} = 2$.

Références Bibliographiques

- [1] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [2] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry waste water using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 629–641
- [3] PEDRO.G1994.1946. « Les minéraux argileux, 47-64.dans pédologie .2- Constituants et propriétés du sol.Eds , Duchaufour Ph.et SouthierB. Masson. Paris5p. MERINGJ. On the hydratation of montmorillonite . *Farday Soc.42B*, pp.205-219 ».
- [4] Morel. R.1989 « Les sols cultivés. Lavoisier, Tec. et Doc., Paris ».
- [5] Sun, L.M., Meunier, F. (2003). Adsorption. Aspects théoriques, Les Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J 2 730.
- [6] Do, D.D. (1989). Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering, Imperial College Press (vol.2)
- [7] Raoul CALVET, (2003).Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole
- [8] SHORE J., Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties, second edition ,Shirley, Society of dyers and Colourists, Angleterre, 1990, p.440.
- [9] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [10] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [11] Figueiredo S.A, Boaventura R.A, Loureiro J.M., color removal with natural adsorbents, *purification Technology*, 2000, 20, p.129-141.
- [12] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [13] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, *springerVerlag*, Berlin, (1989) p. 37-90.
- [14] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886
- [15] H.M. Albishri, H.M. Marwani, M.G. Batterjee et E.M. Soliman 2013 «Eriochrome Blue Black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb(II) ions from water samples», *Arabian Journal of Chemistry*

Références Bibliographiques

- [16] C.Astier, 2010 «Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique », thèse de doctorat, université de Limoges
- [17] C.H Giles et D.Smith, 1974 «A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm», *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, N° 3
- [18] Yaacoubi A, Mazet M, Dusart O., Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbonactif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, *Water Research*, 1991,25, p. 929-
- [19] Limousin G, Gaudet J. P, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M., sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied geochemistry*, 2007, 22, p. 249-275.
- [20] Volesky B., Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, 2003, 71, p. 179-190.
- [21] BENHAMED, Imane. "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), p. 12, 22, 23, 24. *ationale Supérieure Polytechnique*, (2008 /2009), p. 11, 12, 14.
- [22] BOUCIF Assia Epouse Allam. " Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur un charbon actif en poudre." thèse de Magister en Génie de l'Environnement Ecole N
- [23] Ho Y.S, Ng I.Y, McKay G., Kinetics of pollutant sorption by biosorbents, *Purif. Methods*, 2000, 29, p. 189-232937
- [24] M.R. Lasheen, I.Y. El-Sherif, D.Y. Sabry, S.T. El-Wakeel et M.F. El-Shahat., 2013 «Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes: equilibrium, isotherms, and kinetics», *Desalination and Water Treatment*,1-10
- [25] N.NAIT MERZOUG, 2014 «Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques», mémoire de magister, université de Souk-Ahras
- [26] M.Kessoum, « Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif », Université d'Orléans
- [27] S.GUPA ,K.G BHATTACHARYYA, 2006, Adsorption of Ni(II) on clays, *j, Colloid, Int,sci*, 295, 21-32.
- [28] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*, 21 (2000) 1147-1155.

Références Bibliographiques

- [29] N.P. Cheremisinoff. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [30] S.A. Avlonitis, I. Poulis, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination* 221 (2008) 259–267.
- [31] T. Robinson, G. Mcmulian, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77 (2001) 247-255.
- [32] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 (2006) 409-426.
- [33] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 (2013) 646-653.
- [34] L. Yu, Y-M Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Environmental chemical Engineering* 2 (2014) 220-229..
- [36] Ayhan Demirbas, “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review”, *Journal of Hazardous Materials* 157, 220–229
- [37] Pelekani C, Snoeyink V.L., Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon*, 2000,38, p.1423- 1436.
- [38] M. J. Ahmed, S. K. DHEDAN. Equilibrium isotherms and kinetics methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Équilibrai* 317 (2012) 9-14, cité à mémoire «Elimination Des charbons actifs synthétises à partir des résidus de l’agriculture FAIZA (2014).

Résumé

Les colorants sont invariablement rejetés dans les résidus industriels qui affectent le milieu aquatique, les sols et par conséquent les plantes.

L'adsorption est une technique économique et facile à mettre en œuvre. Elle est largement employée dans l'enlèvement des polluants à partir des solutions aqueuses. Dans le but de préserver l'environnement, la biomasse a été employée comme biosorbant en vue de tester son efficacité dans l'enlèvement des colorants anioniques tel que le méthylorange. Le temps de contact et le pH sont des paramètres qui influent sur le processus d'adsorption développé. Les résultats expérimentaux ont montrés que la meilleure adsorption de méthylorange sur le biosorbant se fait à pH=2 et que nos résultats expérimentaux obéissent à la fois aux modèles des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich. L'équilibre d'adsorption est atteint à 120 min. L'adsorption du méthylorange sur le biosorbant peut être décrite par une cinétique du pseudo-second ordre.

Mots clés : adsorption, biosorbant, colorant anionique «méthylorange».

Abstract

Dyes are invariably released into industrial residues that affect the aquatic environment, soils and therefore plants.

Adsorption is an economical and easy to implement technique. It is widely used in the removal of pollutants from aqueous solutions. In order to preserve the environment, biomass has been used as a biosorbant to test its effectiveness in the removal of anionic dyes such as methyloange. Contact time and pH are parameters that influence the developed adsorption process. Experimental results have shown that the best adsorption of methyloange on the biosorbent is at pH = 2 and that our experimental results obey at both Langmuir and Freundlich adsorption isotherms models. The adsorption equilibrium is reached at 120 min. The adsorption of methyloange on the biosorbent can be described by the kinetics of the pseudo-second order.

Key words: adsorption, biosorbent, anionic dye «méthylorange».

ملخص:

يتم رمي الأصباغ بشكل دائم في البقايا الصناعية التي تؤثر على البيئة المائية والتربة وبالتالي النباتات. الامتزاز هو تقنية اقتصادية وسهلة التنفيذ. يستخدم على نطاق واسع في إزالة الملوثات من المحاليل المائية من أجل الحفاظ على البيئة، تم استخدام جسم الحيوي الماز كمبيد حيوي لاختبار فعاليتها في إزالة الأصباغ (الملونات) الأيونية مثل برتقال الميثيل. زمن الاتصال ودرجة الحموضة هي المقادير التي تؤثر على عملية الامتزاز المتقدمة. أظهرت النتائج التجريبية أن أفضل امتزاز لبرتقال الميثيل على الجسم الماز الحيوي يتحقق في درجة الحموضة تساوي الـ 2، وان نتائجنا التجريبية تخضع في نفس الوقت الى النموذجين متساوي درجة الحرارة للامتزاز لغمير و فرندليش. يتم الوصول الى توازن الامتزاز في 120 دقيقة. يمكن وصف امتزاز برتقال الميثيل على الجسم الماز الحيوي بحركية ثنائية الرتبة.

كلمات مفتاحية : الامتزاز، الجسم الماز الحيوي، الملون الأيوني (برتقال الميثيل).

