



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés Industriels

Par : **FERGUENE Amel**

Thème

**Adsorption d'une mixture colorant-métal lourd
sur un déchet agroalimentaire**

Soutenu le 04/02/2009, devant le jury composé de :

Mme A.BENSMAILI	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mme N.YEDDOU	Maître de Conférence à l'USTHB	Directrice de thèse
Mme F.KAOUAH	Maître de Conférence à l'USTHB	Examinatrice
Mme Z.SALEM	Maître de Conférence à l'USTHB	Examinatrice

Sommaire

Remerciements

Nomenclature

Liste des tableaux et des figures

Introduction générale	1
-----------------------	---

Chapitre I : Revue Bibliographique

I.1. Généralités sur les colorants	3
I.1.1. Introduction	3
I.1.2. Classification	4
I.1.2.1. La classification chimique	4
I.1.2.2. La classification tinctoriale	5
I.1.3. Pollution des eaux par les effluents des industries de textile	8
I.1.4. Procédés de traitement des effluents de l'industrie textile	9
I.2. Généralités sur l'adsorption	12
I.2.1. Mécanisme d'adsorption et facteurs influençant l'adsorption	14
I.2.2. Isothermes d'adsorption	15
I.2.3. Type d'isotherme d'adsorption	16
I.2.4. Cinétique d'adsorption	17
I.3. Synthèse des travaux antérieurs sur l'adsorption des effluents textiles et quelques métaux lourds par des matériaux naturels	20
I.3.1. Adsorption des colorants	20
I.3.2. Adsorption des métaux lourds	24
I.4. Conclusion	26

Chapitre II : Etude paramétrique de l'adsorption et de la co-adsorption du bleu Maxilon/Fe³⁺

II.1. Introduction	27
II.2. Présentation et caractérisation de l'adsorbant	27
II.2.1. Présentation de l'adsorbant	27
II.2.2. Préparation de l'adsorbant	27
II.2.3. Caractérisation	27
II.2.4. Conclusion	31
II.3. Etude paramétrique de l'adsorption et de la co-adsorption du bleu Maxilon/Fe ³⁺	31
II.3.1. Matériels et méthodes	31
II.3.2. Résultats et interprétations	33
II.3.2.1. Effet du temps de contact	33
II.3.2.2. Influence de la masse d'adsorbant	36
II.3.2.3. Influence du pH de la solution	37
II.3.2.4. Influence de la vitesse d'agitation	38
II.3.2.5. Effet de la température	39
II.3.2.6. Influence de la concentration initiale du colorant	40
II.4. Conclusion	41

Chapitre III : Etude de l'équilibre et de la cinétique d'adsorption

III.1. Etude de l'équilibre d'adsorption	43
III.1.1. Application des modèles d'adsorption	44
III.2.2. Conclusion	49
III.2. Etude de la cinétique d'adsorption	50
III.2.1. Introduction	50
III.2.2. Etude cinétique	50
III.2.2.1. Cinétique d'adsorption du bleu Maxilon	50
III.2.2.1.1. Détermination de la constante de vitesse	50
III.2.2.1.1.1. Effet de la concentration initiale	52
III.2.2.1.1.2. Effet de la dose en adsorbant	54
III.2.2.1.1.3. Effet du pH	57
III.2.2.1.1.4. Effet de la température	58
III.2.2.1.2. Modèle d'Elovich	63
III.2.2.1.3. Etude de la diffusion intra particulaire	65
III.2.2.1.3.1. Détermination de la constante de diffusion intra particulaire	65
III.2.2.1.3.2. Détermination du coefficient de diffusion	66
III.2.2.1.4. Modèle de Bangham	72
III.2.2.2. Etude de la cinétique d'adsorption de Fe ³⁺	76
III.2.2.2.1. Détermination de la constante de vitesse de Fe ³⁺	76
III.2.2.2.2. Modèle d'Elovich	78
III.2.2.2.3. Détermination de la constante de vitesse intra particulaire de Fe ³⁺	80
III.2.2.2.4. Modèle de Bangham	81
III.2.2.2.5. Etude de la sélectivité de l'adsorption du Fe ³⁺ et du bleu Maxilon	82
III.3. Grandeurs thermodynamiques	83
III.3.1. Energie libre, enthalpie et entropie	83
III.4. Conclusion	85
Conclusion générale	87
Bibliographie	
Annexe	

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie de la réaction à la faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés sous la direction de Madame N.Yeddou Mezenner.

Je remercie ma directrice de thèse, Madame N. Yeddou, Maître de Conférence à l'USTHB, pour les conseils et l'aide qu'elle m'a apporté au cours de ce mémoire sans lesquels, je n'aurais pu mener à bien ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour sa gentillesse, sa patience, son soutien et sa disponibilité et ce en dépit de ces obligations professionnelles et personnelles.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame le Professeur A. Bensmaili, Directrice du Laboratoire de Génie de la réaction de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de soutenance.

Mes sincères remerciements s'adressent également à Madame Z.Salem maître de conférence à la Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procèdes et à Madame F.Kaouah maître de conférence à la Faculté de Chimie, qui ont accepté de faire partie de ce jury.

Je ne pourrais terminer ces remerciements sans oublier mes parents et de leur exprimer ma vive gratitude pour leur soutien, patience, encouragement qu'ils m'ont apportés tout au long de mes études. Je remercie également mes frères et sœurs, tous mes amis en Post Graduation, l'équipe du laboratoire, particulièrement Madame Atmani, Yasmine, Monsieur Kebir, Wahiba l'ingénieur de laboratoire.

NOMENCLATURE

Lettres latines

ΔG : La variation de l'énergie libre (KJ mol^{-1}).

ΔH° : La variation d'enthalpie (KJ mol^{-1}).

ΔS° : La variation d'entropie ($\text{KJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

b : Constante de Langmuir (l mg^{-1})

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg l^{-1}).

C_i : Concentration initiale de l'adsorbat (mg l^{-1}).

C_s : Concentration de l'adsorbant (g l^{-1}).

C_t : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'instant t (mg l^{-1}).

D : Coefficient de diffusion intragranulaire ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

h : Vitesse initiale d'adsorption selon le modèle de pseudo second ordre ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

K_0 : Constante de Bangham.

K_2 : Constante de vitesse selon le modèle de pseudo second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

K_F : Constante de Freundlich ($\text{mg/g})(\text{mg/l})^{-1/n}$.

K_i : Constante de vitesse de diffusion ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$).

K_t : Constante de Tempkin (l mg^{-1}).

n : Constante de Freundlich ou facteur d'hétérogénéité.

N : Nombre de points expérimentaux.

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg g^{-1}).

q_{ecal} : Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée selon le modèle de pseudo-second ordre (mg g^{-1}).

q_{texp} : Capacité d'adsorption calculée expérimentalement (mg g^{-1}).

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption en monocouche (mg g^{-1}).

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg g^{-1}).

R : Constante des gaz parfait ($8.314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

R% : Rendement d'élimination de l'adsorbat.

r₀ : Rayon des particules adsorbantes (cm).

t_{1/2} : Temps de demi adsorption (s)

m : Masse (g).

Lettres grecques

α : Constante de Bangham.

α_{el} : Vitesse initiale d'adsorption selon le modèle d'Elovich ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$).

β_1 : Constante de Tempkin.

β_{el} : Constante d'Elovich (g mg^{-1}).

LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES

Liste des tableaux

Chapitre I

- Tableau I.1** Groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques.
Tableau I.2 Proportion des colorants non fixés par les bains de teinture.
Tableau I.3 Différences entre la physisorption et la chimisorption.

Chapitre II

- Tableau II.1** Caractérisation physico-chimique de la membrane coquillière.
Tableau II.2 Identification des spectres IR de la membrane.
Tableau II.3 Composition chimique de la membrane.

Tableau II.4 Principales caractéristiques du colorant bleu Maxilon et le fer ferrique.
Tableau II.5 Temps d'équilibre d'adsorption de quelques colorants sur des matériaux adsorbants naturels.

Chapitre III

- Tableau III.1** Valeurs des constantes de Freundlich, Langmuir et de Tempkin en fonction du pH.
Tableau III.2 Valeurs des constantes de Freundlich, Langmuir et de Tempkin en fonction de la masse en adsorbant.
Tableau III.3 Valeurs des constantes de Freundlich, Langmuir et de Tempkin du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} .
Tableau III.4 Constantes cinétiques de l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes calculées selon le modèle du pseudo-second ordre.
Tableau III.5 Constantes cinétiques de l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} calculées selon le modèle du pseudo-second ordre.
Tableau III.6 Adsorption de quelques colorants sur des matériaux adsorbants naturels selon le modèle de pseudo second ordre.
Tableau III.7 Influence de la dose en adsorbant sur l'adsorption de quelques colorants par divers adsorbants.
Tableau III.8 Paramètres du modèle de Elovich pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes en absence des ions Fe^{3+} .
Tableau III.9 Paramètres du modèle de Elovich pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes en présence des ions Fe^{3+} .
Tableau III.10 Constantes cinétiques de l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes calculées selon le modèle de diffusion intraparticulaire.
Tableau III.11 Constantes cinétiques de l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes en présence des ions Fe^{3+} calculées selon le modèle de diffusion intra particulaire.
Tableau III.12 Paramètres du modèle de Bangham pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes.
Tableau III.13 Paramètres du modèle de Bangham pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes en présence des ions Fe^{3+} .
Tableau III.14 Constantes cinétiques de l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes selon le modèle du pseudo second-ordre.
Tableau III .15 Paramètres du modèle de Elovich pour l'adsorption des ions Fe^{3+} sur les membranes.
Tableau III.16 Constantes cinétiques de l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes calculées selon le modèle de diffusion intraparticulaire.
Tableau III.17 Paramètres du modèle de Bangham pour l'adsorption des ions Fe^{3+} sur les membranes.
Tableau III.18 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 Mécanisme d'adsorption.

Chapitre II

Figure II.1 Spectre Infrarouge de la membrane.

Figure II.2 Formule chimique du colorant bleu Maxilon.

Figure II.3 Evolution du rendement d'élimination du colorant bleu Maxilon en absence et en présence des ions Fe^{3+} en fonction du temps.

Figure II.4 Evolution du rendement d'élimination des ions Fe^{3+} en présence et en absence du colorant bleu Maxilon en fonction du temps.

Figure II.5 Evolution du rendement d'élimination du bleu Maxilon en absence et en présence des ions Fe^{3+} en fonction de la masse des membranes.

Figure II.6 Evolution du rendement d'élimination du colorant bleu Maxilon en absence et en présence des ions Fe^{3+} en fonction du pH.

Figure II.7 Evolution du rendement d'élimination du colorant bleu Maxilon en fonction de la vitesse d'agitation.

Figure II.8 Evolution du rendement d'élimination du colorant bleu Maxilon en absence et en présence des ions Fe^{3+} en fonction de la température.

Figure II.9 Evolution du rendement d'élimination du colorant Bleu Maxilon en absence et en présence des ions Fe^{3+} en fonction de la concentration initiale en colorant.

Chapitre III

Figure III.1 Isothermes d'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes à pH=8 et T=301K.

Figure III.2 Isothermes d'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes ($C_s=10g/l$; T=301K).

Figure III.3 Transformée linéaire de Freundlich à différentes masses d'adsorbant (pH=8;T=301K).

Figure III.4 Transformée linéaire de Langmuir à différentes masses d'adsorbant (pH=8;T=301K).

Figure III.5 Transformée linéaire de Tempkin à différentes masses d'adsorbant (pH=8;T=301K).

Figure III.6 Transformée linéaire de Freundlich à différents pH, ($C_s=10g/l$; T=301K).

Figure III.7 Transformée linéaire de Langmuir à différent pH, ($C_s=10g/l$;T=301K).

Figure III.8 Transformée linéaire de Tempkin à différents pH, ($C_s=10g/l$;T=301K).

Figure III.9 Cinétique du pseudo second ordre pour différentes concentrations initiales du bleu Maxilon ($C_s=10g/l$; T=28°C; pH=8; V=500tr/min).

Figure III.10 Cinétique du pseudo second ordre pour différentes concentrations initiales du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} ($C_s=10g/l$;T=23°C;pH=9,7).

Figure III.11 Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du bleu Maxilon pour différentes masses de membrane ($C_i=11mg/l$;T=28°C;pH=8; V=500tr/min).

Figure III.12 Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} pour différentes masses de l'adsorbant ($C_i=11mg/l$;T=23°C;pH=9,7).

Figure III.13 Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du bleu Maxilon à différents pH de solution ($C_i=11mg/l$;T=28°C; $C_s=10g/l$; V=500tr/min).

Figure III.14 Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} à différents pH de solution ($C_i=11mg/l$;T=23°C; $C_s=10g/l$).

Figure III.15 Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du bleu Maxilon pour différentes températures ($C_i=11mg/l$; $C_s=10g/l$;V=500 tr/min ;pH=8).

Figure III.16 Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} pour différentes températures ($C_i=11mg/l$; $C_s=10g/l$; pH=9,7).

Figure III.17 Comparaison des résultats de la capacité de fixation du bleu Maxilon expérimentaux avec ceux calculés

par la corrélation en fonction de la concentration initiale.

- Figure III.18** Comparaison des résultats de la capacité de fixation du bleu Maxilon expérimentaux avec ceux calculés par la corrélation en fonction de la dose en adsorbant.
- Figure III.19** Comparaison des résultats de la capacité de fixation du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} expérimentaux avec ceux calculés par la corrélation en fonction de la concentration initiale.
- Figure III.20** Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon à différentes concentrations en adsorbant ($C_i=11\text{mg/l}$; $pH=8$; $T=28^\circ\text{C}$; $V=500\text{tr/min}$).
- Figure III.21** Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes à différentes concentrations initiales ($C_s=10\text{g/l}$; $pH=8$; $T=28^\circ\text{C}$; $V=500\text{ tr/min}$).
- Figure III.22** Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes à différents pH ($C_i=11\text{mg/l}$; $C_s=10\text{g/l}$; $T=28^\circ\text{C}$; $V=500\text{ tr/min}$).
- Figure III.23** Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes à différentes températures ($C_i=11\text{mg/l}$; $C_s=10\text{g/l}$; $pH=8$; $V=500\text{ tr/min}$).
- Figure III.24** Diffusion intra particulaire pour différentes concentrations initiales du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} ($C_s=10\text{g/l}$; $pH=9,7$; $T=23^\circ\text{C}$).
- Figure III.25** Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} à différentes concentrations de l'adsorbant ($C_i=11\text{mg/l}$; $pH=9,7$; $T=23^\circ\text{C}$).
- Figure III.26** Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} à différents pH ($C_i=11\text{mg/l}$; $C_s=10\text{g/l}$; $T=23^\circ\text{C}$).
- Figure III.27** Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} à différentes températures ($C_i=11\text{mg/l}$; $C_s=10\text{g/l}$; $pH=9,7$).
- Figure III.28** Modèle de Bangham pour différentes concentrations initiales du bleu Maxilon ($C_s=10\text{g/l}$; $pH=8$; $T=28^\circ\text{C}$; $V=500\text{ tr/min}$).
- Figure. III.29** Modèle de Bangham pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant ($C_i=11\text{mg/l}$; $pH=8$; $T=28^\circ\text{C}$; $V=500\text{tr/min}$).
- Figure III.30** Modèle de Bangham pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes à différents pH ($C_i=11\text{mg/l}$; $C_s=10\text{g/l}$; $T=28^\circ\text{C}$; $V=500\text{ tr/min}$).
- Figure III.31** Modèle de Bangham pour l'adsorption du Bleu Maxilon sur les membranes à différentes températures ($C_i=11\text{mg/l}$; $C_s=10\text{g/l}$; $pH=8$; $V=500\text{ tr/min}$).
- Figure III.32** Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant en absence du colorant.
- Figure III.33** Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant en présence du colorant.
- Figure III.34** Modèle de Elovich pour l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant en absence du colorant.
- Figure III.35** Modèle de Elovich pour l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant en présence du colorant.
- Figure III.36** Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant en présence du colorant.
- Figure III.37** Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant en absence du colorant.
- Figure III.38** Sélectivité de Fe^{3+} et du bleu Maxilon.
- Figure III.39** Variation de $\ln(Kc)$ en fonction de $1/T$.

Introduction

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques, rencontrés dans pratiquement tous les secteurs de notre vie quotidienne.

Aujourd'hui, il y'a plus de 10 000 colorants disponibles commercialement, la production annuelle de colorants dans le monde entier est autour de 7×10^5 tonnes, environ 5 à 10 % sont déchargés dans les milieux aquatiques par les industries de textiles (Noroozi et coll., 2007), ces rejets sont toxiques et parfois contiennent des métaux lourds. Ils représentent un danger pour l'écosystème, en effet, les matières colorantes dans l'eau empêchent la pénétration de la lumière entraînant ainsi une inhibition de la photosynthèse, d'autre part elles empoisonnent la faune et causent une pollution visuelle.

L'adsorption sur des déchets est une technique prometteuse due à la facilité d'emploi et au faible coût comparée à d'autres applications dans le processus de décoloration particulièrement si l'adsorbant est peu coûteux et aisément disponible. A cet effet, de nombreux travaux relatifs à l'adsorption s'orientent vers la recherche de nouveaux matériaux naturels efficaces et moins coûteux.

Dans ce contexte, notre étude porte sur l'élimination d'un colorant basique désigné comme type d'adsorbat, étant donné sa toxicité et son importante valeur tinctoriale dans le milieu aquatique. Ces travaux font l'objet d'une suite des études entamées au niveau de notre laboratoire de recherche de Génie de la réaction [(Yeddou et Bensmaili., 2005); (Yeddou et Bensmaili., 2006); (Yeddou et Bensmaili., 2007); (Yeddou et Bensmaili., 2008)] et portent particulièrement sur l'étude des capacités sorptives des membranes des coquilles d'œufs vis-à-vis d'un colorant cationique, le bleu Maxilon utilisé en présence et en absence d'un cation métallique, le fer ferrique (Fe^{3+}), choisi comme type de métal lourd étant donné la disponibilité du protocole analytique au niveau du laboratoire d'analyses.

Cette étude est subdivisée en trois chapitres :

Consacré à la revue bibliographique, le premier chapitre porte sur la présentation des colorants utilisés dans le domaine de l'industrie de textile, ainsi que la pollution engendrée par ce type de rejet et d'exposer les différents procédés conventionnels de traitements des effluents textiles, suivi de quelques généralités relatives aux bases théoriques de l'adsorption.

Une synthèse des travaux publiés antérieurement par de nombreux auteurs, traitant l'adsorption des colorants par des matériaux naturels sera également développée.

Le deuxième chapitre porte sur la présentation et la caractérisation du matériau adsorbant « La membrane coquillière », ainsi qu'une étude paramétrique de l'adsorption et la co-adsorption du colorant bleu Maxilon et du fer.

Le troisième chapitre est scindé en deux parties: une étude de la cinétique et des mécanismes d'adsorption en appliquant des modèles mathématiques basés sur les travaux antérieurs portant sur l'adsorption des colorants et une étude de l'équilibre d'adsorption.

Enfin nous proposons des modèles mathématiques permettant de prédire les quantités de colorant adsorbées en fonction du temps, de la concentration initiale en adsorbat, et de la concentration en adsorbant.

Pour conclure ce travail, nous présentons les principaux résultats obtenus et quelques suggestions.

Chapitre I: Revue Bibliographique

I.1.Généralités sur les colorants

I.1.1.Introduction

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes (Tableau I.1), fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support ([Encyclopédie Encarta., 2005](#)).

Tableau I.1. Groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques
([Allen et Koumanova., 2005](#)).

Groupements chromophores		Groupement auxochromes	
-N=N-	azo	-NR ₂	amine tertiaire
-CH=	méthine	-NRH	amine secondaire
-CR=	alkyl méthine	-NH ₂	amine primaire
-CH=N-	azo méthine	-OH	hydroxyl
-N=O	nitroso	-OCH ₃	méthoxy
>C=O	carbonyl	-I	iodo
>C=S	thiocarbonyl	-B	bromo
-NO ₂	nitro	-Cl	chloro

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, qui sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou des insectes et des mollusques, les plus importants sont l'indigo, la pourpre et la garance, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques.

Ce n'est qu'en 1856 que le chimiste britannique William Henry Perkin ([Encyclopédie Universalis III., 1997](#)) découvrit le coaltar, dont fut extrait le premier colorant synthétique, composé organique, qu'il baptisa « mauve »; depuis, un grand nombre de teintures synthétiques et artificielles ont été développées, et l'emploi de teintures naturelles dans l'industrie textile a pratiquement cessé.

I.1.2.Classification

Les colorants peuvent être classés en fonction de leur mode d'application sur les différents substrats (fibres textiles, papier, cuir, matière plastique, etc.) ou de leur structure chimique. Nous distinguons deux types de classification : la classification chimique et la classification tinctoriale.

I.1.2.1.La classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes : colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, polyméthaniques, colorants du di-et triphénylméthane, phtalocyanines, colorants nitrés et nitrosés.

I.1.2.1.1.Les colorants azoïques

On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-).

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes que; sur celui de l'abondance des structures étudiées, ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène: sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe azo.

I.1.2.1.2.Les colorants anthraquinoniques

Ils 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 quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino ([Zawlotzki Guivarch., 2004](#)).

I.1.2.1.3.Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo, déjà utilisé par les Egyptiens il y'a quelques milliers d'années. Par la suite, des centaines de dérivés ont été synthétisés en fixant des substituants sur la molécule de l'indigo ou en y introduisant de nouveaux atomes.

I.1.2.1.4. Les colorants polyméthiniques

Cette classe de colorants couvre une variété importante de structures dont le point commun réside dans la présence de groupements hétérocycliques, donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique. Parmi ces colorants, les plus connus sont les cyanines ([Encyclopédie Universalis III., 1997](#)).

I.1.2.1.5. Les phtalocyanines

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

Les phtalocyanines sont employés dans l'industrie des pigments pour la peinture, les encres, et la teinture des fibres textiles.

I.1.2.1.6. Les colorants du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes 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 triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en position para vis-à-vis du carbone méthanique.

I.1.2.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés 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 par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupement amine).

Les colorants nitrosés sont encore moins nombreux et d'un faible intérêt industriel. Ce sont généralement des complexes métalliques de dérivés nitrosophénols en position ortho.

I.1.2.2. La 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 ([Encyclopédie Universalis III., 1997](#)). La confidentialité sur la composition chimique peut être préservée. Elle comprend trois éléments : le non génétique de la classe d'application, la couleur et le numéro d'ordre chronologique d'inscription ou de « colour Index ».

On distingue différentes catégories tinctoriales :

I.1.2.2.1. Colorant à mordant et métallifères

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces derniers. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

Le chrome est en fait le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables ([Donzé., 1988](#)).

Dans le cas de colorants métallifères, le métal est incorporé au colorant formant ainsi un complexe métallifère qui sera solidement fixé sur la surface à teindre.

Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuance très solides.

I.1.2.2.2. Colorants acides

Les colorants acides sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et le polyamide en bain légèrement acide. L'affinité colorant- fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles. Cette classe de colorants est largement utilisée de nos jours ([Encyclopédie Universalis III., 1997](#)).

I.1.2.2.3. Les colorants directs

Les colorants directs ou substantifs, contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils sont solubles dans l'eau (présence de groupe sulfonâtes). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, affinité est en partie due à la structure linéaire et plane de leur molécule [[\(Encyclopédie Universalis III., 1997\)](#); ([Donzé., 1988](#))].

I.1.2.2.4. Les colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques, dont la fixation sur les fibres est effectuée par des liaisons existantes entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

Ces colorants sont appliqués sur les fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes ([Encyclopédie Universalis III., 1997](#)).

I.1.2.2.5. Les colorants au soufre

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures.

Ils sont insolubles dans l'eau. Ainsi, leur application en teinture passe par une réduction alcaline pour aboutir à un composé soluble, appelé leucodérivé, présentant une affinité pour les fibres. Le colorant est ensuite réoxydé en sa forme insoluble, qui reste emprisonné dans la fibre. Ils sont généralement employés pour la teinture du coton, et conduisent à des nuances relativement ternes ([Encyclopédie Universalis III., 1997](#)).

I.1.2.2.6. Les colorants de cuve

Tout comme les colorants au soufre, Ils sont insolubles et sont transformés en leucodérivés par réduction alcaline. Cette opération est anciennement appelée la préparation d'une cuve. Ensuite, l'expression de cuve a été étendue à l'ensemble des colorants applicables par ce procédé et dont le plus connu est l'indigo. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale.

Cette insolubilisation est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation [[\(Encyclopédie Universalis III., 1997\)](#); [\(Zawlotzki Guivarch., 2004\)](#)].

I.1.2.2.7. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. L'existence de cette liaison permet d'obtenir des teintures présentant d'excellentes solidités ([Donzé., 1988](#)).

I.1.2.2.8. Les colorants azoïques insolubles

Les colorants azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. En effet, au cours d'une première étape le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant, il est ensuite traité avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Ces colorants sont utilisés en teinture ou en impression des fibres cellulosiques ([Encyclopédie Universalis III., 1997](#)).

I.1.2.2.9. 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 s'y fixer ([Zawlotzki Guivarch., 2004](#)).

I.1.2.2.10. Les pigments

Ils ne sont pas vraiment des colorants. Ils sont insolubles dans l'eau, ne présentent aucune affinité pour les matières textiles et ne peuvent être appliqués à la surface des fibres qu'en les fixant à l'aide d'un liant. Ils sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture pour la réalisation d'articles dits délavables ([Encyclopédie Universalis III., 1997](#)).

I.1.3. Pollution des eaux par les effluents des industries de textiles

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues, la coloration des effluents des usines textiles est principalement due à la présence de colorants résiduels non fixés aux fibres durant le procédé de teinture. Ces rejets de nature organique sont des polluants de notre environnement. Le tableau (I.2) indique les proportions non fixées pour les colorants les plus utilisés.

Tableau I.2. Proportion des colorants non fixés par les bains de teinture
([Senthilkummar et coll., 2006](#)).

Classe de colorant	Proportion non fixée
Colorant dispersifs	1 - 12%
Colorant directs	4 - 36%
Colorants réactifs	3 - 45%
Colorant de cuve	5 - 30%
Colorant au soufre	5 - 40%
Colorant acide	2 - 15%
Colorants basiques	1 - 4%

La présence des colorants dans l'eau peut être toxique pour la vie aquatique, car ils interfèrent sur la transmission de la lumière du soleil dans l'eau réduisant ainsi l'activité photosynthétique (Noroozi et coll., 2007).

La présence de colorant dans l'eau peut aussi engendrer le phénomène d'eutrophisation conduisant à la prolifération anarchique des plantes aquatiques, l'épuisement des réserves d'oxygène des eaux profondes, et des modifications dans la composition chimique de l'eau (Zawlotzki Guivarch., 2004).

Les colorants organiques synthétiques sont des composés qui présentent une grande résistance à la biodégradation, leur accumulation dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvaises odeurs, de prolifération bactérienne et de coloration, en effet la présence des colorants en concentrations très faibles dans l'effluent moins de 1mg/l est fortement visible et est considérée indésirable (Kavitha et Namasivayam., 2007).

La majorité des colorants sont de nature toxique et présentent des teneurs en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques. La rupture des liaisons azoïques entraîne la formation d'amines primaires toxiques. L'azote ammoniacal provenant de cette dégradation peut exercer un effet toxique sur les organismes en quelques heures (Shivaji et coll., 2004).

L'étude de Delia et Isik., (2005) menée sur la biotransformation des colorants azoïques a montré qu'environ 130 des 3200 colorants azoïques se dégradent en amines aromatiques cancérigènes.

I.1.4.Procédés de traitement des effluents de l'industrie textile

L'industrie de textile est parmi les industries les plus consommatrices d'eau. En effet Les eaux rejetées par ce type d'industrie sont fortement concentrées en colorants.

Le traitement de ces effluents est indispensable et nécessitent une technique de dépollution adaptée étant donné l'impact des colorants sur l'environnement.

D'une manière générale, il existe trois types de traitement : le traitement physique, chimique et biologique.

I.1.4.1.Méthodes physiques

I.1.4.1.1.Filtration sur membrane

Sous l'effet d'une pression hydraulique l'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores de la membrane. Il existe quatre types de procédés : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. La nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptées à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve. L'ultrafiltration n'est efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation (Van Der Bruggen et coll., 2003).

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à 6 fois plus cher que celui de l'effluent original (Van Der Bruggen et coll., 2003).

I.1.4.2.Méthodes physico-chimiques

I.1.4.2.1.Coagulation –floculation

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables. Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués.

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

I.1.4.3.Méthodes d'oxydation chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques, et en post traitement pour réduire la toxicité aquatique (Eckenfelder., 1992).

Les deux réactifs les plus souvent utilisés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et Cl_2 (Neyens et coll., 2003).

I.1.4.4. Photocatalyse

Dans ce procédé, un semi conducteur (généralement TiO_2) adsorbe la lumière et convertit l'énergie photonique en énergie chimique par un système redox.

La plupart des polluants organiques peuvent ainsi être dégradés en présence d'oxygène en espèces minérales non toxiques (Hoffmann et coll., 1995).

I.1.4.5. Méthodes biologiques

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

I.1.4.5.1. Traitement aérobie

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente.

Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaires et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants (Sani et Banerjee., 1999).

I.1.4.5.2. Traitement anaérobie

Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que les molécules initiales, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

I.1.4.6. Adsorption.

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais présente des inconvénients du point de vue économique.

Conclusion

La majorité de ces procédés demande des investissements et des coûts de fonctionnement très élevés par conséquent ils ne peuvent pas être utilisés par des petites industries de textile, ce qui a poussé les chercheurs à mettre en œuvre et à développer d'autres procédés plus performants et moins coûteux tel que le procédé d'adsorption des colorants sur des sous produits agro-alimentaires et forestiers.

Les chercheurs [(Attia et coll., 2003) ; (Jumasiah et coll., 2005) ; (Basar., 2006) ; (Sulak et coll., 2006) ; (Kavitha et Namasivayam., 2007)] ont suggéré que ces méthodes de traitement des effluents colorés par adsorption sur des déchets, pourrait être une alternative efficace et économique pour la dépollution des effluents présentant une faible biodégradabilité.

I.2.Généralités sur l'adsorption

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation des plus importantes. En effet, l'adsorption est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques aux applications environnementales et pharmaceutiques (Sun et Meunier., 1998).

L'adsorption est un phénomène de surface, elle définit la propriété de certains matériaux appelés adsorbant de fixer a leur surface des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelées adsorbat d'une manière plus ou moins réversible il y'a un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide.

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique ou physisorption, qui conserve l'identité aux molécules adsorbées, et l'adsorption chimique ou chimisorption qui conduit à la rupture de liaisons chimiques. Le tableau I.3 nous montre les différences entre ces deux types d'adsorption.

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont soit de nature organique (végétale ou animale) soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité (Koller., 2001).

Tableau I.3. Différences entre la physisorption et la chimisorption (Chitour., 1992).

Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption (Kcal/mole)	1 à 10	10 à 25
Vitesse du processus	En général rapide	Appréciable
Effet de la température sur la capacité de fixation	Diminution de la capacité d'adsorption	Complexe
Réversibilité	Réversible	Réversible et irréversible
Spécificité	Relativement non spécifique	Spécifique
Nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique
Existence d'énergie d'activation	Rarement	Oui
Ordre de grandeur de l'énergie d'activation	Rarement supérieure à quelques calories par mole	Supérieure à 20Kcal/mole
Nature de la couche	Mono et multicouches	Mono couche seulement
Existence de transfert d'électrons	Pas de transfert d'électrons, bien qu'une polarisation de l'adsorbât peut se produire	Transfert d'électrons, formation de liaisons entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant

I.2.1. Mécanisme d'adsorption et facteurs influençant l'adsorption

I.2.1.1. Mécanisme d'adsorption

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes (Figure I.1) faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

- Première étape : Transfert du soluté de la phase liquide vers le film liquide entourant la particule adsorbante.
- Deuxième étape : Transfert du soluté au travers de la couche limite à la surface de la particule adsorbante : diffusion externe.
- Troisième étape : Transfert de la surface vers les sites adsorbants : diffusion intraparticulaire dans le solide (dans les micro et macro pores).
- Quatrième étape : Adsorption des solutés dans le réseau microporeux.

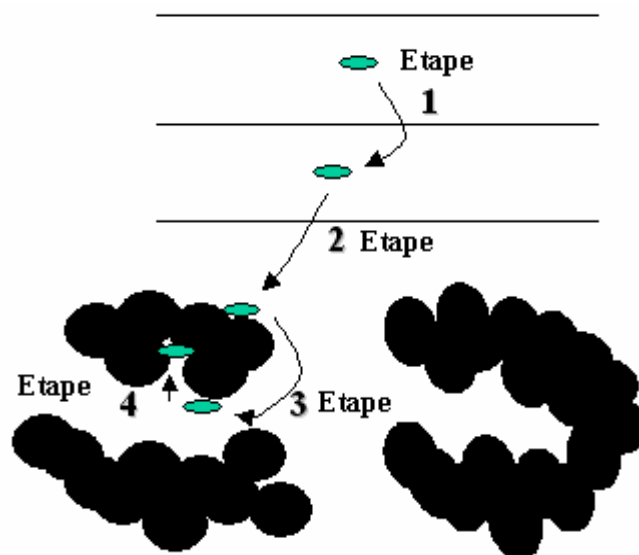


Figure.I.1.Mécanisme d'adsorption (Cardot.,2002).

I.2.1.2. Les facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption en solution, les plus importants sont :

- ♦ La nature de l'adsorbant (la surface spécifique et la polarité de l'adsorbant).
- ♦ La nature de l'adsorbat.
- ♦ Les paramètres physico-chimiques du milieu.

1.2.2. Isothermes d'adsorption

Pour l'optimisation de la conception d'un système d'adsorption, il est important d'établir la corrélation la plus appropriée pour les isothermes d'équilibre d'adsorption. Divers modèles d'isothermes sont utilisés parmi lesquels nous citons :

1.2.2.1. Isotherme de Freundlich (1906)

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, elle tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites :

L'expression de Freundlich est donnée par : $q_e = K_F C_e^{1/n}$ (I.1)

K_F (mg/g) (mg/l)^{-1/n} et n sont des constantes de Freundlich caractéristiques du système, ils sont des indicateurs respectivement de la capacité et de l'intensité d'adsorption, leur détermination est effectuée à l'aide de l'équation de [Stumm et Morgan., \(1981\)](#).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (I.2)$$

1.2.2.2. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, proposé en 1915 est un modèle théorique basé sur les hypothèses suivantes ([Miretzky et coll., 2006](#)) :

- Il y'a un nombre défini de sites d'adsorption et chaque site peut retenir seulement une molécule d'adsorbat (la couche adsorbée est d'épaisseur d'une molécule).
- Tous les sites sont énergiquement équivalents et il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées.

Le modèle de Langmuir est défini par la relation suivante :

$$q_e = q_{\max} \left[\frac{bC_e}{1 + bC_e} \right] \quad (I.3)$$

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg l⁻¹).

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg g⁻¹).

q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption en monocouche (mg g⁻¹).

b : Constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (l mg⁻¹).

La linéarisation de l'équation (I.3) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{I.4})$$

1.2.2.3. Isotherme de Temkin (1941)

L'isotherme de Temkin suppose que (i) la chaleur d'adsorption de toutes les molécules sur la couche extérieure d'adsorbant diminue linéairement avec le film dû aux interactions adsorbat-adsorbat et (ii) l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximum. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante (Mall et coll., 2006) :

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln(K_t C_e) \quad (\text{I.5})$$

L'équation (I.5) peut être exprimée sous la forme linéaire donnée par l'équation (I.6) :

$$q_e = \beta_1 \ln(K_t) + \beta_1 \ln(C_e) \quad (\text{I.6})$$

$$\beta_1 = \frac{RT}{B} \quad (\text{I.7})$$

Où

K_t est la constante d'équilibre de liaison (lmg^{-1}) correspondant à l'énergie de liaison maximum et B est l'énergie d'adsorption liée à la chaleur d'adsorption (J mole^{-1}).

1.2.3. Type d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sur des solides ont été classées par GILES, en quatre principales classes pour les différents solutés à solubilité limitée (Chitour., 2004), elles sont illustrées par la figure (A1) en annexe (A).

Des courbes de **type S** sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît, l'explication proposé est qu'il existe un effet de synergie coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées

verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

Les courbes de **type L** (dites de LANGMUIR), sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement. Mais plutôt horizontalement.

Les courbes de **type H** (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions et dans l'adsorption.

Les courbes de **type C** caractérisent une répartition constante du soluté entre l'adsorbant et la phase liquide.

I.2.4. Cinétique d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend surtout de la vitesse de transfert. Cette dernière dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposé au transfert). On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert de masse interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption (Chitour., 2004), il existe plusieurs modèles dans la littérature qui permettent de décrire la cinétique d'adsorption, nous citons :

I.2.4.1. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre est représenté sous la forme suivante (Ho., 2006) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.8)$$

Où

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

q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}).

q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg g^{-1}).

Après intégration de l'équation (I.8) pour les conditions aux limites $q_t=0$ à $t=0$ et $q_t=q_t$ à $t=t$

La forme de l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (I.9)$$

La vitesse initiale d'adsorption, h ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) quand $t \rightarrow 0$, peut être définie comme :

$$h = K_2 q_e^2 \quad (\text{I.10})$$

La constante de vitesse d'adsorption K_2 ainsi que la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre q_e sont déterminés graphiquement en portant t/q_t en fonction du temps.

I.2.4.2. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich décrit l'adsorption d'un soluté sur une surface énergétiquement hétérogène, la présence de groupements fonctionnels sur la surface de l'adsorbant implique l'existence d'interactions entre le soluté et l'adsorbant. L'équation d'Elovich est donnée par l'équation (I.11) (Chien et Clayton., 1980):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha_{el} \exp(-\beta_{el} q_t) \quad (\text{I.11})$$

Où

α_{el} est la vitesse initiale d'adsorption ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) et β_{el} constante relative au nombre de sites disponibles (g mg^{-1}) est une constante de désorption.

En intégrant l'équation (I.11) pour les conditions aux limites suivant : $q_t=0$ à $t=0$ et $q_t = q_t$ à $t=t$

On obtient :

$$q_t = \frac{1}{\beta_{el}} \ln(\alpha_{el} \beta_{el}) + \frac{1}{\beta_{el}} \ln t \quad (\text{I.12})$$

La vitesse initiale d'adsorption α_{el} est déterminée graphiquement en portant q_t en fonction de $\ln(t)$.

I.2.4.3. Modèle de diffusion d'intra-particule

L'adsorption est un processus à multiples étapes comportant le transport des molécules de soluté de la phase aqueuse à la surface des particules solides puis la diffusion des molécules de soluté à l'intérieur des pores qui peut être un processus lent (Noroozi et coll., 2007).

Weber et Morris., (1962), ont établi un modèle pour décrire la diffusion d'intra particule donné par la relation suivante :

$$q_t = K_i t^{1/2} + C \quad (\text{I.13})$$

ou K_i : Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$).

C: Constante due à la présence d'une résistance dans le film liquide.

q_t : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à un instant t (mg g^{-1}).

La représentation graphique de q_t en fonction de la racine carrée du temps donne une droite dont la pente est égale à la constante de vitesse de diffusion K_i .

I.2.4.4. Détermination du coefficient de diffusion

En supposant une géométrie sphérique de l'adsorbant (Kavitha et Namasivayam., 2007), le coefficient de diffusion intragranulaire D est déterminé à partir des équations (I.14-I.17).

$$\ln \left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = - \frac{4\pi^2}{d_p^2} D \times t \quad (\text{I.14})$$

avec $F(t)$, la fraction de polluant adsorbée au temps t est exprimée comme suit :

$$F(t) = \frac{q_t}{q_e} \quad (\text{I.15})$$

$$\text{à } t = t_{\frac{1}{2}}, \quad q_t = \frac{q_e}{2} \quad (\text{I.16})$$

$$D = \frac{0.03 r_0^2}{t_{1/2}} \quad (\text{I.17})$$

Où $t_{\frac{1}{2}}$ est le temps de demi adsorption (s), r_0 est le rayon de la particule d'adsorbant en cm, D est le coefficient de diffusion (cm^2s^{-1}).

I.2.4.5. Temps de demi-adsorption

Le temps de demi-adsorption $t_{\frac{1}{2}}$ est défini comme le temps requis à la fixation de la moitié de la capacité d'adsorption à l'équilibre (Doğan et coll., 2007), $q_t = \frac{q_e}{2}$ à $t = t_{\frac{1}{2}}$.

$$t_{1/2} = \frac{1}{(K_2 q_e)} \quad (\text{I.18})$$

Où

K_2 est la constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre en ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) et q_e est la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre, calculée selon le modèle du pseudo second ordre (mg g^{-1}).

I.2.4.6.L'équation de Bangham

Les données cinétiques peuvent être aussi analysées par l'équation de Bangham (Mall et coll., 2006) donnée par l'équation (I.19) pour déterminer l'étape lente qui se produit dans le système d'adsorption.

$$\log \left[\log \left(\frac{C_i}{C_i - q_t C_s} \right) \right] = \log \left(\frac{K_0 C_s}{2,303V} \right) + \alpha \log(t) \quad (\text{I.19})$$

Avec

C_i : Concentration initiale de l'adsorbant dans la solution (mg l^{-1}).

V : Volume de la solution (ml).

C_s : Masse d'adsorbant par litre de solution (g l^{-1}).

q_t : Quantité d'adsorbant adsorbée au temps t (mg g^{-1}).

α (<1) et K_0 sont des constantes.

I.3. Synthèse des travaux antérieurs sur l'adsorption des effluents textiles et quelques métaux lourds par des matériaux naturels

Dans cette partie nous présentons la synthèse des principales études réalisées sur l'élimination des colorants et de quelques métaux lourds par adsorption sur des adsorbants non conventionnels.

I.3.1. Adsorption des colorants

Les travaux de Namasivayam et coll., (1993) ont porté sur l'adsorption de la rhodamine B sur les déchets de bananes. Un rendement d'élimination maximal de l'ordre de 87 % a été obtenu pour une concentration en colorant de 20 mg l^{-1} à $\text{pH}=4$ et une concentration en adsorbant de 1 g l^{-1} .

Ho et McKay., (1998) ont montré que la sciure de bois de sapin favorise l'adsorption des colorants basiques. L'étude d'adsorption du bleu Astrazon (BB69) par cette sciure a montré une capacité maximale d'adsorption de 77 mg g^{-1} pour une température de 80°C .

De leur part **Morrais et coll., (1999)** ont étudié l'influence du pH sur la cinétique d'élimination de Remazol bleu basique sur les écorces d'eucalyptus. Ils ont constaté que l'adsorption est favorisée en milieu acide.

Chu et Chen., (2002) ont porté sur l'élimination de deux colorants basiques, le jaune 24 et le violet 3 par les boues activées, ils ont constaté que la capacité de fixation des deux colorants est dépendante de la température du milieu, et que l'adsorption est de nature exothermique pour les deux colorants.

Plusieurs chercheurs ont axé leurs travaux sur l'élimination des colorants sur la chitine et la chitosane qui existent chez les champignons, les crabes, les insectes, les mollusques et les annélides. Les résultats des travaux obtenus par **Viraraghavan et Fu., (2002)** sur l'adsorption du bleu de méthylène (colorant basique) par le champignon *Aspergillus Niger* ont révélé un maximum d'adsorption à un pH supérieur à 6 et ceux trouvés par **Ming-Shen et coll., (2003)** et **Wong et coll., (2004)** ont montré que ces derniers présentent une grande affinité pour les colorants acides.

Babibuyuk et Forster., (2003) ont montré que les boues provenant d'une digestion anaérobie peuvent être utilisées comme biosorbant pour l'élimination du rouge basique 46 avec un rendement d'élimination supérieur à 80 %.

Al Ghouti et coll., (2003) ont testé la capacité de la diatomite d'adsorber le bleu de méthylène (colorant cationique) et les colorants réactifs noir et jaune, leur étude a révélé que le pH de la solution du colorant est un paramètre très important puisque il affecte la capacité d'adsorption du colorant sur la diatomite, pour le bleu de méthylène la capacité d'adsorption augmente avec l'accroissement du pH, l'effet inverse est observé pour les colorants réactifs noir et jaune.

Attia et coll., (2003) suggèrent que les coquilles de pistaches sont des adsorbants adéquats pour l'élimination du colorant basique (bleu de méthylène) d'une solution aqueuse.

L'optimum est obtenu à une concentration initiale en colorant égale à 150 mg l⁻¹, une température de 28 °C et en présence de 1g l⁻¹d'adsorbant.

Chakraborty et coll., (2005) ont examiné l'adsorption d'un colorant basique (violet de cristal) sur la sciure traitée avec l'acide phosphorique et carbonisée à 500 °C, ils ont constaté qu'environ 341 mg g⁻¹ de violet de cristal peuvent être éliminés en utilisant 1g d'adsorbant à 298 °K.

Kumar et coll., (2005) se sont intéressés à l'utilisation des cendres volantes pour éliminer le bleu de méthylène. Les résultats des essais cinétiques sont décrits par une réaction d'ordre 2 et le processus d'adsorption est contrôlé par le transfert de masse externe au début de l'adsorption puis par la diffusion intraparticulaire.

D'après **Ho et coll., (2005)** les branches de fougère sont des adsorbants adéquats pour l'élimination du colorant rouge basique 13. Ils montrent que le mécanisme de fixation est régi par l'échange ionique.

De leur part **Jumasiah et coll., (2005)** ont utilisé les coquilles d'amandes pour l'élimination du bleu de méthylène, la capacité maximale d'adsorption est obtenue pour un pH égale à 7, une température égale à 25 °C et une concentration en adsorbant de 1g l⁻¹.

Les travaux de **Basar., (2006)** ont porté sur la fixation du bleu de méthylène sur des déchets d'abricots et ont montré que la capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène sur les déchets d'abricots est obtenue pour une concentration en adsorbant égale à 2 g l⁻¹ et une température de 50°C.

Dali-Youcef et coll., (2006) ont utilisé des sédiments de barrage (vase) activés chimiquement au chlorure d'ammonium ainsi que l'argile bentonitique activée à l'acide sulfurique comme adsorbants du colorant rouge 274. Les essais d'adsorption effectués sur les deux adsorbants ont montré que la vase activée est un adsorbant adéquat pour le colorant rouge par rapport à la bentonite acidifiée.

Kumar et coll., (2006) ont mené une étude sur l'adsorption du vert malachite cationique par une algue d'une eau douce, la *Pithophora S.P* sans prétraitement préalable, ils ont observé une capacité de fixation maximale à une température de 30 °C et à un pH optimum de 6.

De leur part **Marungrueng et Pavasant., (2006)** relèvent que l'adsorption du bleu FGRL sur une macro algue, *la Caulerpa Lentillifera* est influencée par la température du milieu, ils ont constaté que la capacité de fixation du colorant sur l'algue croit pour une variation de la température comprise entre 18 et 70 °C.

Mall et coll., (2006) ont étudié l'élimination de violet de méthyle et de l'orange-G sur les cendres volantes de la bagasse. Un optimum d'adsorption est obtenu à pH=9 et pH= 4 respectivement, pour le violet de méthyle et l'orange G pour un temps d'équilibre de 4 h. L'isotherme d'équilibre est bien décrite par le modèle de Freundlich pour l'orange G et par le modèle de Redlich Peterson pour le violet de méthyle.

De leur part, **Arami et coll., (2006)** ont étudié l'influence du pH sur la cinétique d'élimination du colorant rouge direct 80 et du bleu acide 25 sur les membranes de coquilles d'œufs. Ils ont montré que l'adsorption est favorisée au pH acides (pH optimum=2). Les rendements d'élimination des deux colorants sont respectivement égaux à 91,4% et 98% pour le rouge direct 80 et le bleu acide 25.

Sulak et coll., (2006) ont examiné la possibilité d'élimination du jaune astrazon 7GL par les déchets de blé, ils ont constaté une augmentation de la capacité de fixation de 4,12 à 18,04 mg g^{-1} pour une variation de concentration allant de 50 à 100 mg l^{-1} .

Doğan et coll., (2007) ont étudié la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et de violet de méthyle sur la sépiolite (argile minérale) en fonction du temps de contact, la vitesse d'agitation, le pH, la concentration ionique et la température, ils ont constaté qu'un quasi équilibre était atteint à moins de 3h et que le taux d'adsorption sur la sépiolite augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, la concentration ionique, le pH et la température, néanmoins la vitesse d'agitation n'avait aucun effet sur le taux d'adsorption.

El Khaiary., (2007) a utilisé une plante aquatique macrophyte, jacinthe d'eau traitée par l'acide nitrique pour l'élimination du bleu de méthylène.

L'étude de l'influence de la concentration initiale du colorant (97 à 1187 mg l^{-1}) et de la température (27 à 80°C) à une dose d'adsorbant égale à 2g l^{-1} a permis de déduire que la cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle du second ordre et que la quantité adsorbée à l'équilibre est peu affectée par la variation de la température.

L'auteur signale également que la vitesse d'adsorption est contrôlée par le transfert de masse externe au début de l'adsorption ensuite par la diffusion intraparticulaire.

Kumar et Porkodi., (2007) ont utilisé dans leurs travaux, la biomasse de *Notatum de Paspalum* (herbe de jardin) comme biosorbant pour éliminer le bleu de méthylène. Ils ont aboutit aux constatations suivantes : la quantité de colorant adsorbée augmente avec l'accroissement du pH de la solution initiale, de la concentration du colorant et du temps de contact.

Les travaux menés par **Rathinam et coll., (2007)** sur l'adsorption du Jaune basique C-2G sur une macro algue verte, *la Caulerpa Scalpelliformis*, ont montré que le rendement d'élimination du colorant diminue quand la température du milieu augmente.

Noroozi et coll., (2007) ont utilisé dans leur travaux, la chrysalide de ver à soie qui est un déchet des industries de filature de soie comme adsorbant pour l'élimination du colorant bleu basique (BB41), les résultats ont prouvé que l'adsorption du colorant pourrait être décrite par le modèle de Langmuir et de Freundlich, et; que l'adsorption dépendait du pH de la solution. Une adsorption significative de colorant est produite entre pH 4 et 9 pour ($C_0 = 200\text{mg l}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $t=2\text{h}$, $C_s=4\text{gl}^{-1}$), ils ont montré aussi une bonne concordance des résultats expérimentaux avec le modèle du pseudo – deuxième- ordre.

Batzias et Sedir., (2007) ont remarqué que la fixation du bleu de méthylène sur la sciure de hêtre est favorisée aux pH basiques (8 à 11,5) par attraction électrostatique avec les sites actifs de la sciure chargée négativement.

Kavitha et Namasivayam., (2007) ont montré l'efficacité du charbon actif préparé à base de moelle de fibre de coco d'éliminer le colorant orange de procion, ils ont constaté que la cinétique est d'ordre 2 et que l'isotherme d'équilibre est régie par le modèle de Langmuir et Tempkin avec une capacité maximale d'adsorption égale à $2,6\text{ mgg}^{-1}$.

1.3.2. Adsorption des métaux lourds

L'utilisation des déchets pour l'adsorption des métaux lourds ont fait l'objet de divers travaux de recherche, nous citons quelques uns.

Yu et coll., (2003) ont testé l'efficacité de la sciure d'érable d'adsorber le chrome (VI) d'une solution aqueuse, les effets de plusieurs paramètres tel que la concentration du Cr VI, pH, et concentration de l'adsorbant ont été évalués.

L'équilibre d'adsorption est atteint après 1h d'agitation, le pourcentage d'élimination maximum du chrome a été observé à un pH égal à 9.

Wang et Ariyante., (2007) ont utilisé la zéolite comme adsorbant pour l'élimination des ions Pb^{2+} de la solution aqueuse en présence du vert malachite. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que l'adsorption du Pb^{2+} suit l'isotherme de Freundlich.

Rozada et coll., (2008) ont utilisé dans leur étude deux adsorbants à base de boue issue des stations de traitement des effluents urbain pour l'adsorption des métaux (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cr^{3+}), le premier adsorbant (PS) et produit à partir d'une pyrolyse de la boue d'épuration sèche, et le second (AS) à partir d'une activation chimique de cette dernière avec $ZnCl_2$ suivi d'une pyrolyse. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorbant (AS) montre une capacité d'adsorption plus élevée que celle de l'adsorbant (PS) pour tous les ions métalliques étudiés avec un ordre préférentiel égal à $Hg > Pb > Cu > Cr$, et que l'adsorption des métaux était fortement dépendante du pH.

L'équilibre d'adsorption de Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cr^{3+} est bien décrit par l'isotherme de Langmuir et Freundlich pour les deux adsorbants.

Gupta et Rastogi., (2008) se sont intéressés aux deux algues sèches *Oedogonium. Sp* et *Nostoc.Sp* qui n'ont subi aucun traitement préalable pour éliminer le Pb (II) d'une solution aqueuse. Ils ont remarqué que le rendement d'élimination du Pb (II) augmente de 11,1 à 63,5% et de 16,4% à 70% respectivement pour une augmentation de la concentration d'*Oedogonium* et de *Nostoc* de 0,1 à 0,5 g l⁻¹. Enfin, leurs résultats montrent que la cinétique d'élimination suit l'ordre 2 et l'isotherme d'équilibre est décrite par l'isotherme de Langmuir.

Les travaux de **Pehlivan et coll., (2008)** ont porté sur l'élimination du cadmium (Cd^{2+}) et le plomb (Pb^{2+}) sur la pulpe de betterave et ont montré que le processus de sorption était relativement rapide, l'équilibre est atteint au bout de 70 minutes de contact avec des taux d'élimination du (Cd^{2+}) et (Pb^{2+}) respectivement égaux à 70 et 75%. L'isotherme d'équilibre des deux métaux est bien décrite par l'équation de Freundlich.

Aydin et coll., (2008) ont étudié l'élimination du cuivre par différents adsorbants : les coquilles de lentille, de blé et de riz sans traitement préalable. Les résultats obtenus ont montré que l'élimination maximum du cuivre sur les trois adsorbants et produite à un pH égal à 6.

Nehrenheim et Gustafsson., (2008) ont axé leurs travaux sur l'élimination des ions Cu, Ni, Zn, Pb et Cr sur l'écorce de pin et les scories de haut fourneau, ils ont constaté que l'écorce de pin était généralement plus efficace que les scories de haut fourneau quand la concentration des ions métalliques était relativement faible tandis que la sorption des métaux sur les scories était plus efficace à des concentrations élevées en métal.

I.4. Conclusion

Dans cette revue bibliographique, nous nous sommes intéressés à l'élimination des colorants et quelques métaux lourds sur des déchets agricoles, des déchets industriels forestiers et sur des biosorbants. Nous avons constaté que ces matériaux présentent l'avantage d'être efficaces, peu coûteux et d'impact environnemental moindre que les traitements classiques de décoloration des effluents.

Chapitre II :

Etude paramétrique

de l'adsorption et de la co-adsorption

du bleu Maxilon /Fe³⁺

II.1.Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la caractérisation physico-chimique et structurale d'un matériau naturel d'origine animale issu des déchets de coquille d'œuf « **La membrane coquillière** », Ce choix a été fixé, essentiellement, par la disponibilité des coquilles d'œufs et la capacité des membranes à fixer les cations tels que le colorant basique et le métal lourd Fe³⁺.

Nous avons également effectué une étude paramétrique de l'adsorption du colorant bleu Maxilon en absence et en présence du métal lourd (Fe³⁺) ainsi qu'une étude d'élimination du fer ferrique en absence et en présence du colorant sur les membranes. Dans le but de déterminer les conditions opératoires requises pour une fixation maximale de l'adsorbat, nous avons étudié l'influence du temps de contact, de la masse d'adsorbant, du pH de la solution, de la vitesse d'agitation et de la température sur la capacité de fixation du colorant.

II.2.Présentation et caractérisation de l'adsorbant

II.2.1.Présentation de l'adsorbant

La membrane réside entre le blanc d'œuf et la surface interne de la coquille d'œuf, elle est constituée de fibres de protéines composées de kératine et de collagène (Tsai et coll., 2006).

La molécule de kératine est hélicoïdale et fibreuse, elle s'enroule autour d'autres molécules de kératine pour former des filaments intermédiaires. Ces protéines contiennent un haut taux d'acides aminés à base de soufre, principalement la cystéine, qui forme un pont disulfure entre les molécules, conférant sa rigidité à l'ensemble.

II.2.2.Préparation de l'adsorbant

Après avoir séparé les membranes des coquilles d'œufs, les membranes ont été lavées à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis séchées dans l'étuve à une température de 50°C pendant 24 h, ensuite un broyage mécanique suivi d'un tamisage a été réalisé sur ces dernières afin d'obtenir une poudre.

II.2.3.Caractérisation

La caractérisation du matériau étudié comporte l'analyse élémentaire et l'analyse structurale (spectroscopie infrarouge, rayons X, BET).

Les caractéristiques physico-chimiques de la membrane sont rassemblées dans le tableau II.1.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la membrane coquillière présente un indice d'iode élevé par rapport au charbon actif, à titre indicatif **Demirbas et coll., (2008)** ont trouvé un indice d'iode de l'ordre de 486 mg g⁻¹ pour le charbon actif préparé à base de noyau d'abricot. Un indice d'iode égal à 101,52 mg g⁻¹ a été trouvé par **Kavitha et Namasivayam., (2007)** pour le charbon actif préparé à base de moelle de fibre de coco.

La forte valeur obtenue (1676,4 mg g⁻¹) est caractéristique de l'adsorption de petites molécules polarisables est intéressante pour des traitements spécifiques tels que la décoloration des effluents.

Tableau II.1.Caractérisation physico-chimique de la membrane coquillière.

Porosité	0,245
L'indice d'iode (mg g ⁻¹)	1676,4
Densité apparente (g cm ⁻³)	0,20
Densité réelle (g cm ⁻³)	0,3
Volume poreux (cm ³ g ⁻¹)	1,42
Taux de cendre	0,03
Taux d'humidité	9%
pH au point isoélectrique	7,6
Diamètre moyen (micromètre)	109
Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	1,1817

* Le pH au point isoélectrique est déterminé par la méthode au nitrate de Potassium (**Mishra et coll., 2003**).

D'autre part, nous constatons un taux de cendre faible (0,03%), **Demirbas et coll., (2008)** ont trouvé une teneur en cendre du charbon actif préparé à base de noyau d'abricot de l'ordre de 2,28%. On admet, en général que des taux en cendre élevés diminuent l'efficacité du traitement.

La surface spécifique obtenue par analyse BET montre une faible valeur par rapport à celle trouvée dans la littérature [(**Dali-Youcef et coll; 2006**) ;(**Dogan et coll; 2007**) ;(**Chakraborty et coll; 2005**)], néanmoins, elle est du même ordre de grandeur avec celle de l'adsorbant Cyclodextrin à base de polymère (2,4m²g⁻¹) trouvé par **Crini., (2008)**.

II.2.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre IR est réalisé à l'aide d'un spectromètre (SCHIMADZU IPRIR THYS.2) sur une gamme 400–4000 cm⁻¹. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption qui lui correspond. Le spectre d'absorption obtenu pour la membrane est illustré par la figure (II.1). L'examen des spectres infrarouge fait apparaître les principales bandes d'absorption suivantes (Tableau II.2) :

Tableau II.2. Identification des spectres IR de la membrane.

Bande d'adsorption (cm ⁻¹)	groupements	Identification des spectres IR
3282,14	>N-H amine	Acides aminés
2600-3200	-OH	
2957,98	COH, -CH, -CH ₂ , CH ₃	
1651,01	C=C	
1393-1446,15	S=O, O-S=O	
1233,56	amide	
662	C-Cl	

Le spectre obtenu a mis en évidence la présence des acides aminés et du soufre constituant principal de la kératine.

II.2.3.2. Fluorescence des rayons X

L'analyse élémentaire de la poudre de membrane a été réalisée à l'aide d'un appareil de fluorescence des rayons X (type SRS3400). La perte au feu (PAF) qui représente la proportion de composés organiques a été réalisée sur les membranes séchées à 105°C puis calciné à 1050 °C pendant 2 heures. Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau II.3

Les résultats obtenus par la fluorescence X montrent que les membranes présentent un taux élevé en matières organiques de l'ordre de 98% d'autre part nous constatons que l'azote et le soufre sont les proportions majoritaires de la composition des membranes; résultats attendus, en fait, la kératine contient un haut taux d'acides aminés à base de soufre.

Tableau II.3.Composition chimique de la membrane.

Membranes séchées	
Eléments	% massique
N	0,895
Fe	0,001
Cu	0,001
Na	0,003
Mg	0,006
Al	0,002
Si	0,005
P	0,003
S	0,899
Cl	0,005
K	0,001
Ca	0,074
Zn	0,005
PAF	98,10
Total	100,00

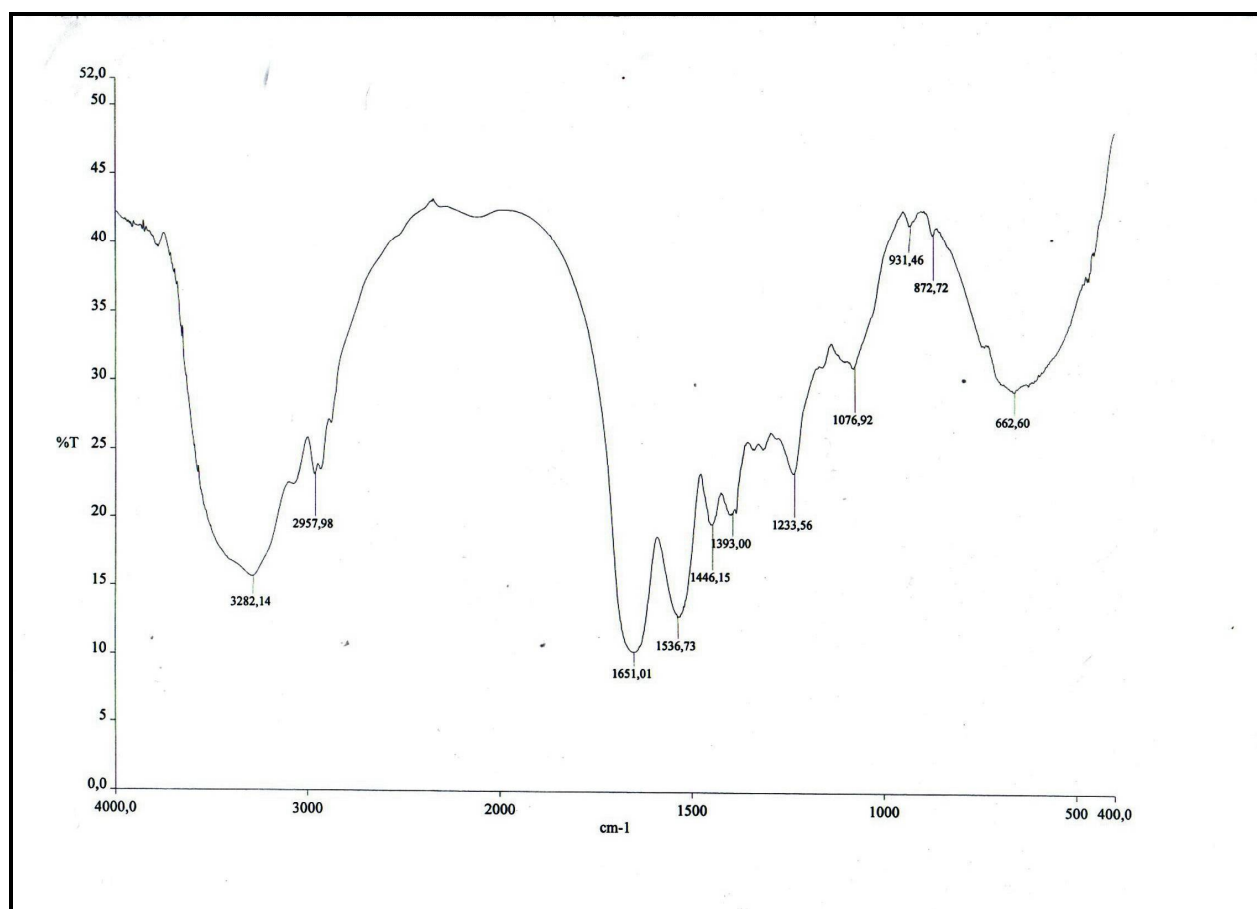


Figure II.1.Spectre Infrarouge de la membrane

II.2.4. Conclusion

Cette partie a permis de déterminer les caractéristiques physico – chimiques de la membrane; cette dernière présente une faible surface spécifique et porosité.

L'étude du spectre infrarouge indique la présence des groupements amines, méthyles, hydroxyles et carboxyles caractéristique de la membrane coquillière riche en kératine.

L'examen des résultats de la fluorescence X a montré que la membrane présente un taux élevé en matière organique et elle est riche en N, S et Ca.

II.3. Etude paramétrique de l'adsorption et de la co-adsorption du bleu Maxilon/Fe³⁺

II.3.1. Matériels et méthodes

Tous les essais ont été réalisés en régime statique suivant un même protocole expérimental.

Une quantité définie de membrane préalablement séchée, est agitée (agitation magnétique) dans 100 ml d'une solution aqueuse d'adsorbat de concentration donnée pendant un intervalle de temps fixé. Les prélèvements effectués à des temps réguliers sont centrifugés à 2000tr min⁻¹ pendant 20mn et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible, le dosage du fer est réalisé après complexation selon la norme AFNOR. La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du colorant (Tableau II.4) est obtenue par balayage. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pHmètre.

Le rendement d'élimination et la capacité de fixation du colorant sont déterminés par les relations suivantes :

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{C_s} \quad (\text{II.1})$$

$$R\% = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Avec :

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mgg⁻¹).

C_i : Concentration initiale de l'adsorbat (mg l⁻¹).

C_t : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'instant t (mg l⁻¹).

C_s: Concentration de l'adsorbant (g l⁻¹).

Tableau II.4. Principales caractéristiques du colorant bleu Maxilon et le fer ferrique.

Caractéristiques	bleu Maxilon	Fe ³⁺
Masse moléculaire (g mol ⁻¹)	483	162.5
Formule chimique	C ₂₀ N ₄ H ₂₆ O ₆ S ₂	FeCl ₃
Groupements azoïques	Mono	-
Type	Cationique	Cationique
pH	1-10	-
λ _{max}	605	510
Couleur Index	11154	-

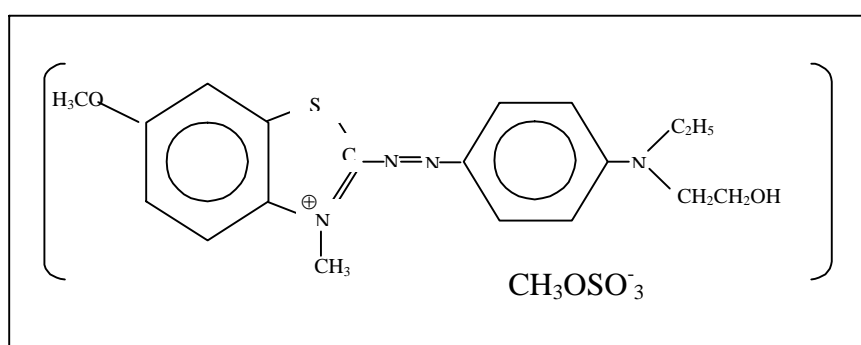


Figure II.2. Formule chimique du colorant bleu Maxilon

II.3.2. Résultats et interprétations

II.3.2.1. Effet du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact a été examinée pour l'adsorption des deux polluants, le fer et le colorant.

- *Adsorption du bleu maxilon*

Pour déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre de l'opération de fixation du colorant bleu Maxilon sur les membranes, deux cinétiques sont réalisées dans les conditions opératoires suivantes : un volume de 100 ml de solution de colorant bleu Maxilon (11mg l^{-1}) en absence et en présence des ions Fe^{3+} à une concentration égale à 10 mg l^{-1} , de pH égal à 8 est mis en contact avec 1g de membrane sous une agitation de 500tr min^{-1} à une température ambiante.

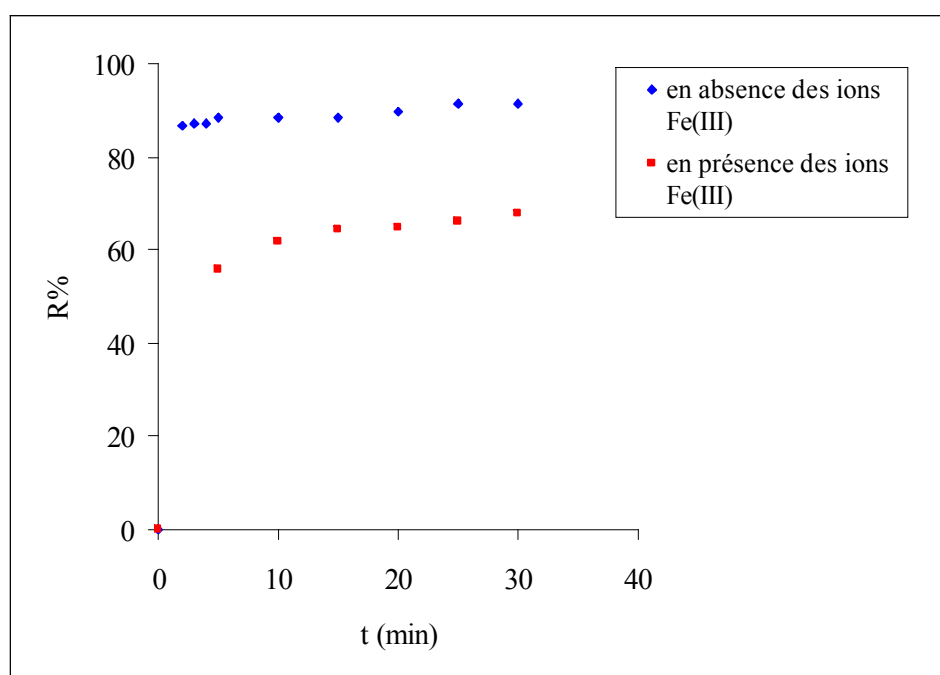


Figure II.3. Evolution du rendement d'élimination du colorant bleu Maxilon en absence et en présence des ions Fe^{3+} en fonction du temps.

La figure (II.3) représentant l'évolution du rendement d'élimination du colorant bleu Maxilon en fonction du temps révèle une adsorption rapide. A partir de l'allure des courbes obtenues en absence et en présence du métal, nous pouvons distinguer deux parties :

La première partie consiste en une adsorption très rapide avec un taux d'adsorption de l'ordre de 88,20 % au bout de 5 minutes (en absence du fer). Cette étape correspond à un transfert du colorant de la phase liquide à la surface de l'adsorbant. Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de l'adsorption, peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps.

La deuxième partie plus lente entre 5 et 30 min représentée par un palier correspond à l'établissement d'un équilibre entre la vitesse d'adsorption et celle de la désorption, elle traduit une adsorption à l'intérieur de l'adsorbant. Le taux d'adsorption obtenu après l'établissement d'équilibre est égal à 91,45%.

A noter que le même phénomène a été observé par certains chercheurs, lors des travaux réalisés sur l'adsorption des colorants sur des matériaux naturels. En effet, [Sener., \(2008\)](#) a trouvé un temps d'équilibre de 2 min pour l'adsorption de Cramois Procion H-EXL sur les cendres de soude.

A titre de comparaison le tableau (II.5) regroupe le temps d'équilibre de fixation de quelques colorants sur divers adsorbants.

Tableau II. 5. Temps d'équilibre d'adsorption de quelques colorants sur des matériaux adsorbants naturels.

Colorant	Adsorbant	Temps d'équilibre (min)	Référence
Bleu de méthylène	Pyrophyllite	2	(Gücek et coll .,2005)
Bleu basique 9	Lignite	5	(Karaka et coll ., 2004)
Bleu de methylene	Biomasse :Posidonia Oceanica	10	(Ncibi et coll .,2007)
Bleu maxilon 5G	sepiolite	10	(Alkan et coll.,2008)

Cependant, nous constatons d'après la figure (II.3) que l'adsorption du colorant bleu Maxilon sur les membranes est influencée par la présence des ions Fe³⁺. Une diminution significative

du rendement d'élimination du colorant ainsi qu'une augmentation du temps d'équilibre sont observés en présence des ions ferriques.

● *Adsorption du Fe^{3+}*

L'étude de l'élimination des ions Fe^{3+} a été réalisée pour une concentration des ions Fe^{3+} égale à 10 mg l^{-1} en absence et en présence d'une concentration en colorant de 11 mg l^{-1} .

D'après la figure II.4 représentant l'évolution du rendement d'élimination des ions Fe^{3+} en présence et en absence du colorant bleu Maxilon en fonction du temps, nous remarquons que l'adsorption des ions Fe^{3+} sur les membranes est rapide, l'équilibre est atteint en 10 minutes. D'autre part, nous constatons que l'adsorption du Fe^{3+} n'est pas affectée par la présence du colorant dans le milieu, ce résultat peut être attribué à la densité de charge positive des ions Fe^{3+} par rapport au bleu Maxilon qui favorise son attraction avec les charges négatives des membranes.

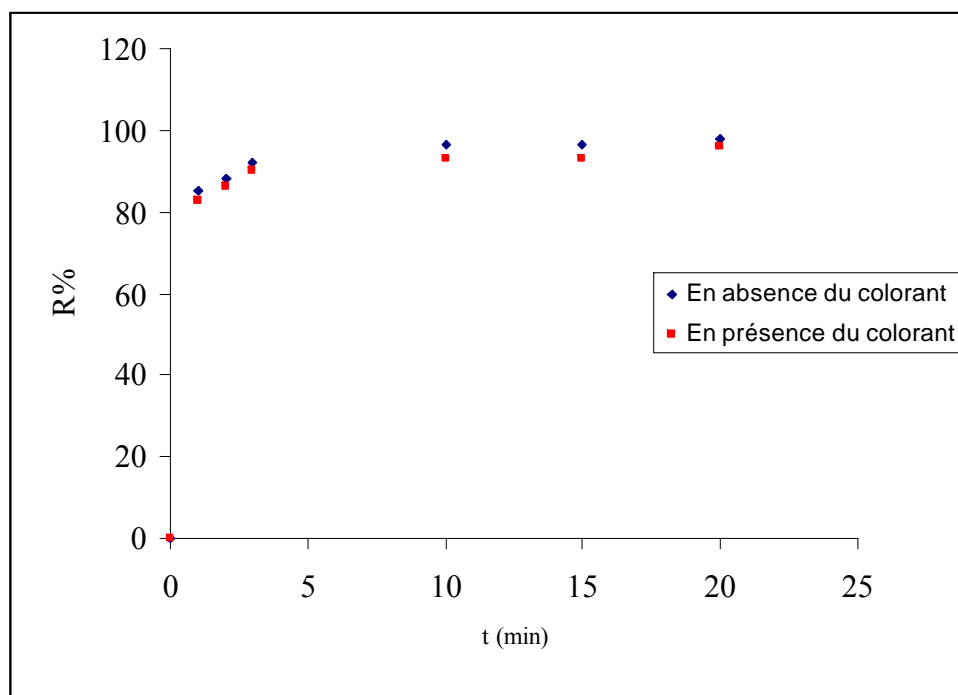


Figure.II.4. Evolution du rendement d'élimination des ions Fe^{3+} en présence et en absence du colorant bleu Maxilon en fonction du temps.

II.3.2.2. Influence de la masse d'adsorbant

Il est certain que la concentration de la masse d'adsorbant joue un rôle prédominant dans la fixation des colorants sur la surface de l'adsorbant.

Pour mettre en évidence cette influence, l'adsorption du colorant bleu Maxilon en absence et en présence des ions Fe^{3+} (10 mg l^{-1}) a été étudiée en variant la masse des membranes de (0,5g; 0,75g; 1g; 1,5; 2g) dans 100 ml de solution de colorant de concentration initiale égale à 5 mg l^{-1} , en maintenant les autres paramètres constants.

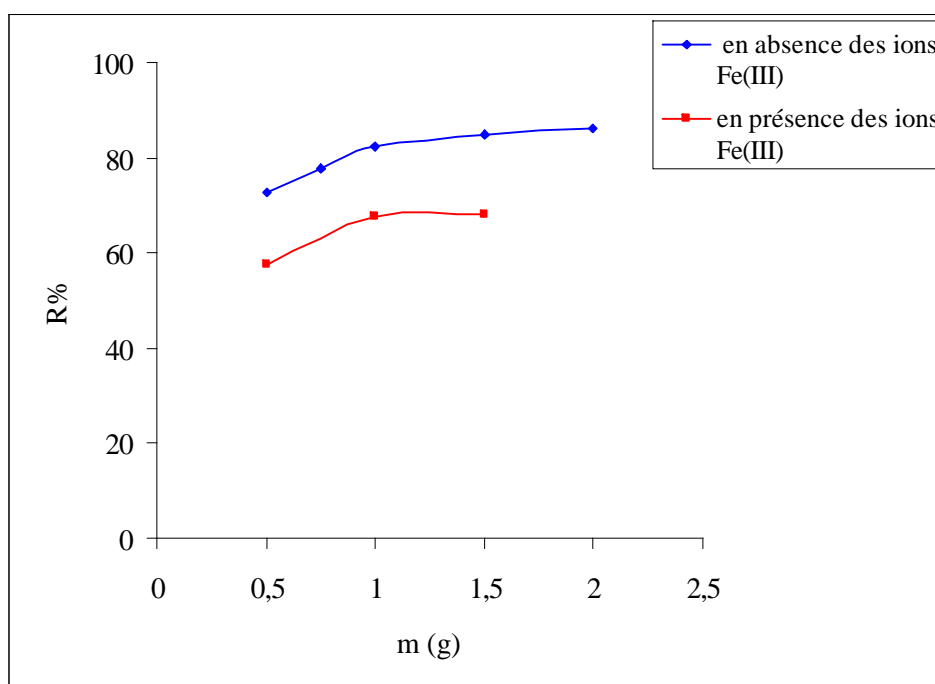


Figure II.5. Evolution du rendement d'élimination du bleu Maxilon en absence et en présence des ions Fe^{3+} en fonction de la masse des membranes.

D'après les résultats illustrés par la figure (II.5), nous remarquons que le rendement d'élimination du colorant bleu Maxilon en absence et en présence du fer ferrique augmente respectivement de 72,59% à 86,13% et de 57,4 à 67,87% pour une augmentation respective de la masse des membranes de 0,5 à 2g et de 0,5 à 1,5g. Ce fait, s'explique par l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles à l'adsorption du colorant bleu Maxilon. Cependant, nous constatons, qu'au delà de 1g d'adsorbant utilisé, le taux d'élimination du colorant évolue peu.

Une observation similaire a été précédemment rapportée par plusieurs chercheurs, tels que les travaux effectués par **Kumar et coll., (2006)** qui ont montré qu'une hausse de la masse d'algue *Pithophora S.P* de 0,02 à 0,06g permet l'augmentation du rendement d'élimination du vert malachite de 57,8% à 90,8% et l'augmentation de la masse de la biomasse *Notatum de Paspalum* de 0,01 à 0,08g induit un accroissement du rendement d'élimination du bleu de méthylène de 11,2% à 48,9% (**Kumar et Porkodi., 2007**).

II.3.2.3. Influence du pH de la solution

Le pH du milieu joue un rôle important sur la capacité de fixation des adsorbants. Il intervient sur l'état d'ionisation de l'adsorbant et donc sur la disponibilité des sites vis-à-vis des cations du colorant et du Fe^{3+} .

Pour illustrer l'influence de ce paramètre, l'adsorption du colorant bleu Maxilon sur les membranes a été réalisée avec des solutions de colorant à une concentration de 5mg l^{-1} ajustées à des pH variant entre 4,5 et 8 en absence des ions Fe^{3+} et entre 7 et 9,7 en présence des ions Fe^{3+} (10 mg l^{-1}) par ajout de H_2SO_4 (0,1N) et de NaOH (0,1N), la dose en adsorbant est de 10g l^{-1} .

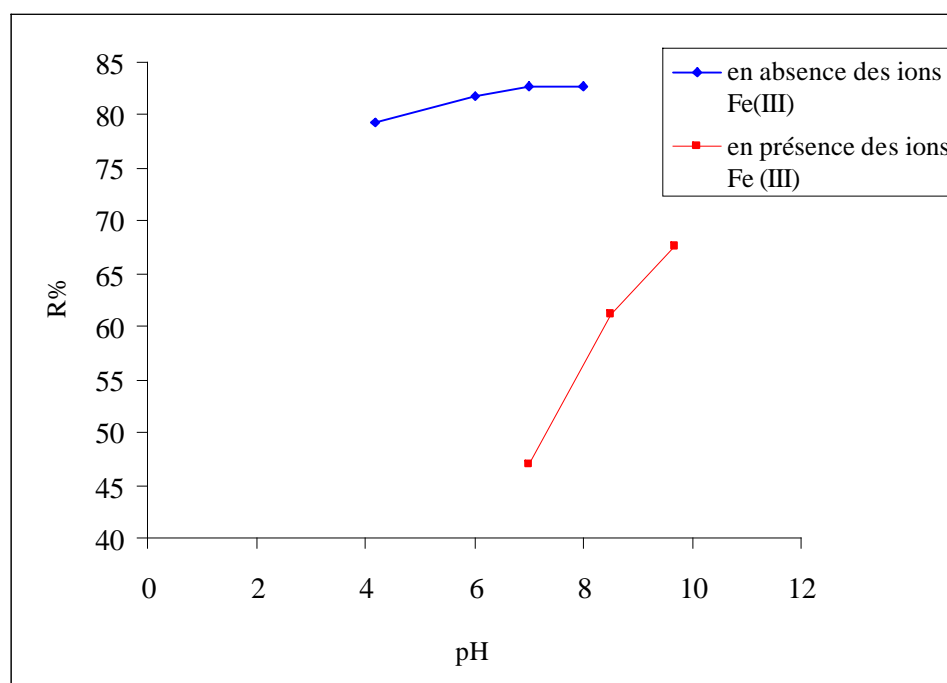


Figure II.6. Evolution du rendement d'élimination du colorant bleu Maxilon en absence et en présence des ions Fe^{3+} en fonction du pH.

D'après la Figure (II.6), nous remarquons que le rendement d'élimination du colorant augmente dans le même sens que le pH et que l'élimination maximale du colorant (82,81%) sur les membranes est obtenue à pH égal à 8 en absence des ions Fe³⁺ et à pH égal 9,7 (67,65%) en présence des ions Fe³⁺.

Ce comportement peut être expliqué en examinant le pH au point isoélectrique (point de charge zéro pH₀) des membranes qui se trouve aux environ de 7,6. D'une part, au dessous de ce pH la surface de la membrane est chargée positivement tandis qu'aux valeurs légèrement plus élevées du pH₀, elle se charge négativement ce qui augmente l'attraction électrostatique des cations du colorant chargé positivement. L'augmentation du rendement d'élimination du colorant en absence des ions Fe³⁺ est faible, il passe de 79,4 à 82,81% pour un accroissement de pH de 4,5 à 8, ceci est probablement dû à la présence des groupements sur la surface de l'adsorbant pouvant fixer le colorant aux faibles valeurs de pH.

Des résultats semblables ont été reportés par [Dogan et coll., \(2007\)](#) pour l'adsorption du violet de méthyle et du bleu de méthylène sur la sépiolite, [Noroozi et coll., \(2007\)](#) sur l'adsorption du colorant BB 41 sur la chrysalide de ver à soie et par [Hammed et El-Khaiary., \(2008\)](#) sur l'adsorption du vert malachite sur les pailles de riz carbonisées.

II.3.2.4. Influence de la vitesse d'agitation

L'agitation joue un rôle important dans le processus d'adsorption solide-liquide elle permet de maintenir des particules solides en suspension uniforme dans le liquide et de réduire la résistance au transfert de matière autour des particules solides.

Afin de déterminer l'effet de ce paramètre, nous avons étudié l'adsorption du colorant bleu Maxilon sur les membranes de coquilles d'œufs dans une gamme de vitesse allant de 300 à 700 tr min⁻¹, tous les autres paramètres ont été maintenus constants .

Des résultats obtenus (Figure II.7), nous remarquons un accroissement du rendement d'élimination du colorant de 78,61% à 84,44%, avec l'augmentation de la vitesse de 300 à 500 tr min⁻¹. Au-delà de cette vitesse nous observons une baisse du rendement d'élimination du colorant; ce phénomène peut être attribué à l'apparition du phénomène de vortex et à l'effet d'abrasion.

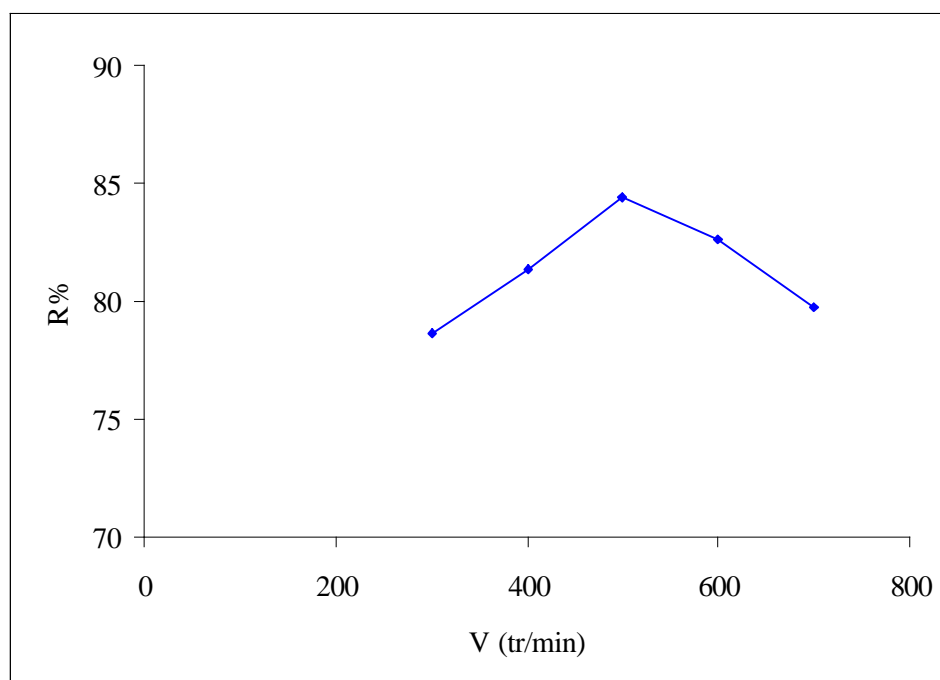


Figure II.7. Evolution du rendement d'élimination du colorant bleu Maxilon en fonction de la vitesse d'agitation.

II.3.2.5. Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température nous avons fait varier la température de la solution de colorant (5 mg l^{-1}) de 28°C à 60°C en absence des ions Fe^{3+} et de 23 à 50°C en présence des ions Fe^{3+} (10 mg l^{-1}), dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment. Les résultats représentés par la figure (II.8) montrent une diminution du rendement d'élimination du colorant bleu Maxilon en absence et en présence des ions Fe^{3+} respectivement de $83,77\%$ à $69,97\%$ et de $69,15$ à $26,91\%$ avec l'augmentation de la température de 28 à 60°C et de 23 à 50°C . Ceci peut être attribué à la nature exothermique de l'adsorption et s'accompagne donc d'une libération de chaleur.

Une élimination maximale du colorant bleu Maxilon est obtenue à une température de 28°C . Ce résultat est attribué à la modification de la composition chimique de la surface de l'adsorbant aux températures élevées. Des résultats analogues ont été observés par [Gupta et coll., \(2007\)](#) pour l'adsorption du Jaune d'or de Reactofix 3 sur le charbon de bois et par [Hamdaoui., \(2006\)](#) sur l'adsorption du bleu de méthylène en utilisant la sciure de cèdre et la brique écrasée.

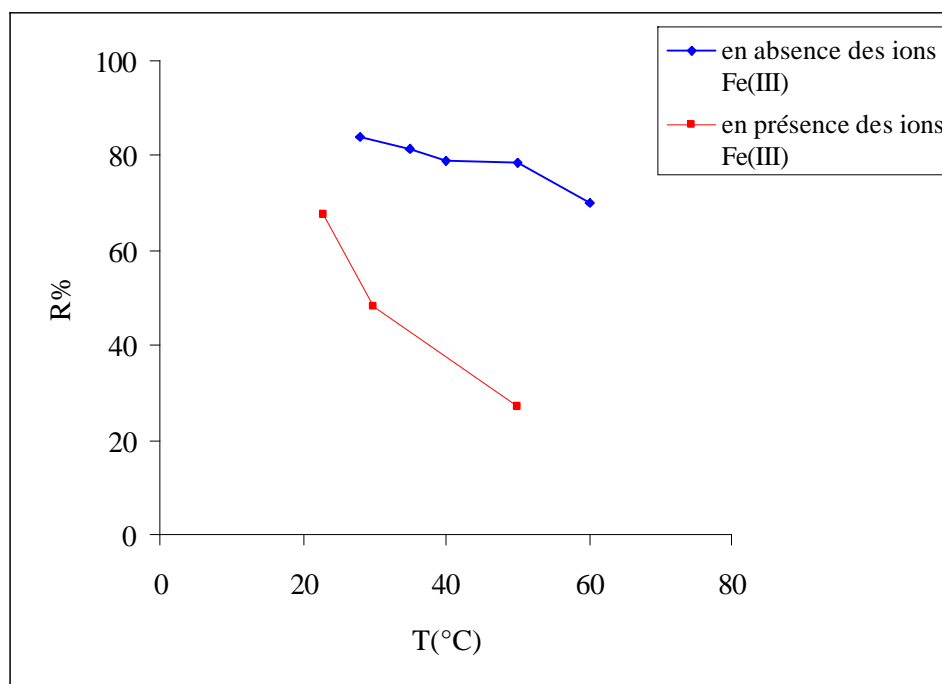


Figure II.8. Evolution du rendement d'élimination du colorant bleu Maxilon en absence et en présence des ions Fe^{3+} en fonction de la température.

II.3.2.6. Influence de la concentration initiale du colorant

Dans le but de déterminer l'influence de la concentration initiale en colorant bleu Maxilon vis-à-vis de l'adsorption sur les membranes de coquilles d'œufs, nous avons fait varier les concentrations en colorant de (11 à 105 mg l^{-1}) en absence et en présence des ions Fe^{3+} (10 mg l^{-1}) pendant 35 min, les autres paramètres ont été fixés aux conditions optimales.

De la figure (II.9) nous avons constaté que le rendement d'élimination du colorant n'est pas affecté par l'augmentation de la concentration du bleu Maxilon, il est respectivement de (91,45 ; 86,98; 88,25 et 89,32%) pour les concentrations en colorant égales à (11; 28; 50; 105 mg l^{-1}). Des résultats similaires ont été trouvés par [Lata et coll; \(2007\)](#) sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif, De même [Al Futaisi et coll; \(2007\)](#) ont constaté que le rendement d'élimination du bleu de méthylène et du violet de cristal par l'argile palygorskite est constant pour des concentrations en colorants allant de 10 à 60 mg l^{-1} .

Par contre, nous constatons qu'en présence des ions Fe^{3+} le rendement d'élimination diminue, il atteint 43,54% à une concentration de 105 mg l^{-1} .

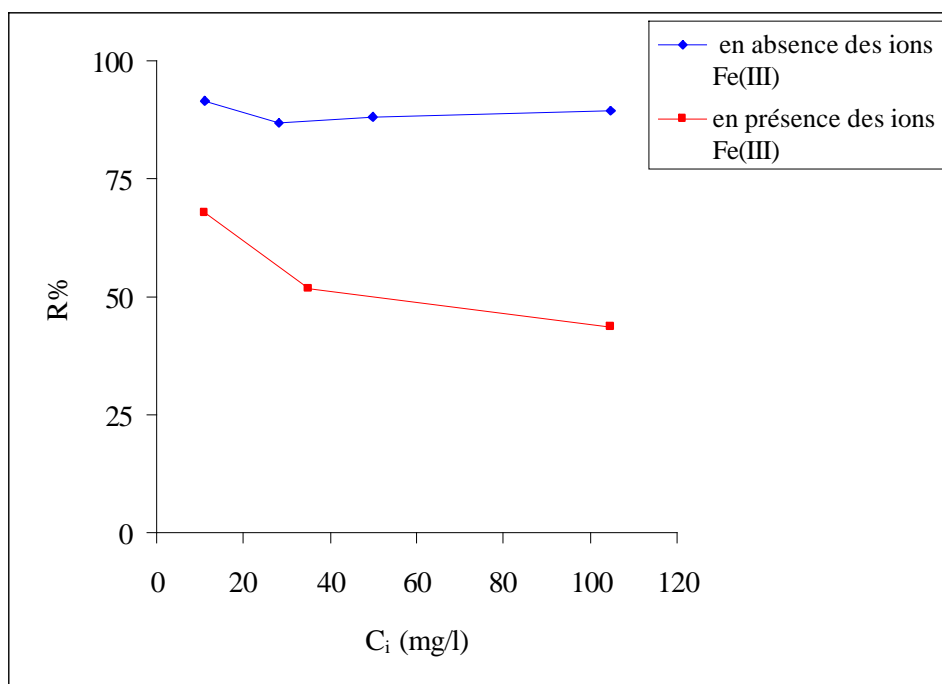


Figure II.9. Evolution du rendement d'élimination du colorant Bleu Maxilon en absence et en présence des ions Fe^{3+} en fonction de la concentration initiale en colorant.

II.4. Conclusion

L'étude paramétrique a permis d'aboutir aux constatations suivantes :

- * L'adsorption du colorant bleu Maxilon sur les membranes est rapide, l'équilibre est atteint au bout de 5 min en absence du métal et de 10min en présence du fer à une concentration égale à 10 mg l^{-1} .
- * L'adsorption du colorant bleu Maxilon est favorisée en milieu basique, le meilleur rendement d'élimination (82,81%) a été obtenu en absence du métal.
- * Une adsorption maximale du colorant a été observée à température ambiante.
- * La vitesse d'agitation optimale pour une adsorption maximale du colorant est de 500 tr min^{-1} .

- * L'élimination du colorant croît avec la quantité d'adsorbant introduite.

- * En absence du Fe^{3+} , le rendement d'élimination du bleu Maxilon n'est pas influencé par l'augmentation de la concentration initiale, ce résultat met en évidence les performances sorptives de notre adsorbant vis-à-vis du colorant bleu Maxilon aux concentrations élevées, par contre en présence du métal, nous remarquons que le rendement d'élimination diminue de 67,65 à 43,54 % quand la concentration en colorant augmente de 11 à 105mg l^{-1} .

Chapitre III :
Etude de l'équilibre et de la cinétique
d'adsorption

III.1. Etude de l'équilibre d'adsorption

Afin de déterminer la capacité maximale d'adsorption du colorant bleu Maxilon sur les membranes, nous avons établi des isothermes d'adsorption à différentes masses d'adsorbant (0,25g; 0,5g; 1g; 2g /100ml de solution de colorant), à des pH variant de 4,5 à 9 et en présence d'une concentration de 10 mg l^{-1} d'ions de Fe^{3+} pendant 30 min à une température 28°C . Les isothermes d'adsorption sont données en représentant la variation de q_e en fonction de C_e , les résultats obtenus sont représentés par les figures III.1 et III.2.

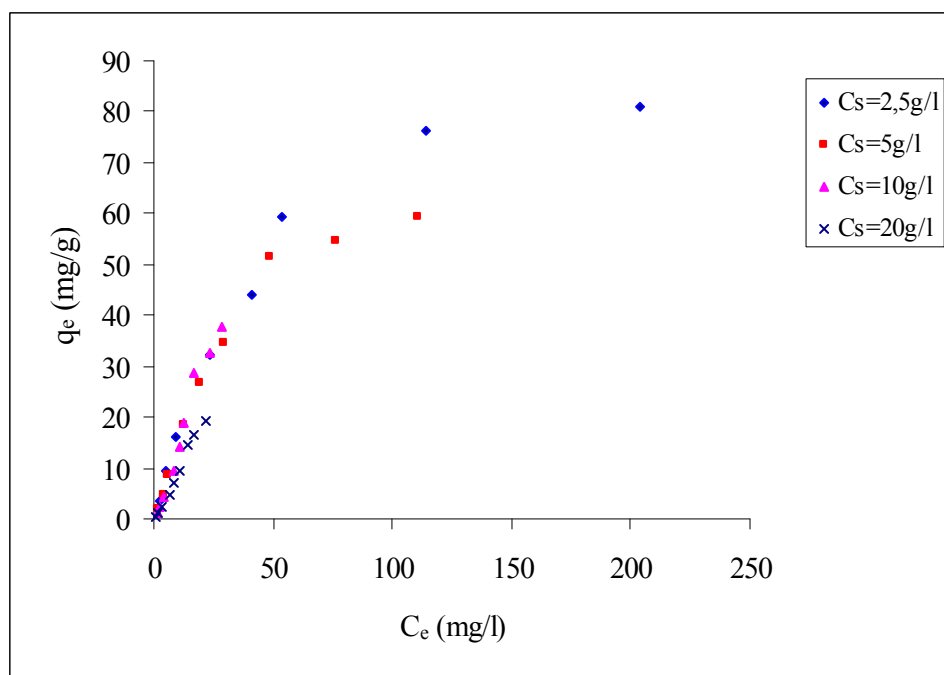


Figure III.1. Isothermes d'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes à $\text{pH}=8$ et $T=301\text{K}$.

Nous remarquons une augmentation de la capacité de fixation du colorant dans le même sens que la concentration à l'équilibre, un palier de saturation apparaît aux concentrations à l'équilibre élevées pour la concentration en adsorbant de $2,5 \text{ g l}^{-1}$. Cependant nous constatons que la capacité de fixation du colorant sur les membranes est très faible en présence des ions Fe^{3+} .

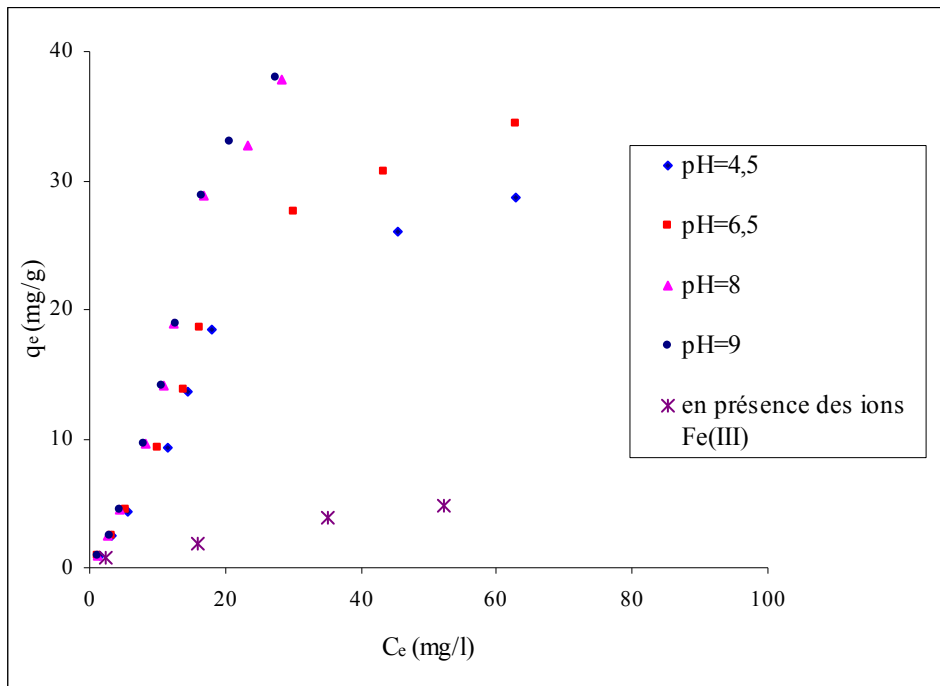


Figure III.2. Isothermes d'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes; $C_s=10\text{g l}^{-1}$, $T=301\text{K}$.

Les isothermes ont montré selon la classification de Gilles (Annexe A) une forme de type **S** pour les pH variant de 4,5 à 9, les concentrations en adsorbant de 5gl^{-1} à 20gl^{-1} et en présence des ions Fe^{3+} . Tandis qu'elle est du type **L₂** pour la concentration en adsorbant égale à $2,5\text{gl}^{-1}$. Une forme semblable de type **L** a été observée par [Hamdaoui, \(2006\)](#) pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la sciure de cèdre et sur les briques écrasées.

III.1.1. Application des modèles d'adsorption

Pour étudier l'équilibre d'isotherme d'adsorption du colorant bleu Maxilon sur les membranes, nous avons fait appel aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin qui sont généralement utilisés pour décrire l'adsorption des colorants sur des supports d'origine minérale et végétale.

Les valeurs des constantes d'isothermes de Freundlich, Langmuir et Temkin ont été déterminées par les tracés de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, C_e/q_e en fonction de C_e et de q_e en fonction de $\ln(C_e)$ respectivement et sont données dans les tableaux III.1, III.2 et III.3.

L'application de l'isotherme de Langmuir aux différents systèmes, a donné de faibles valeurs de coefficients de corrélation. Contrairement au modèle de Freundlich qui décrit adéquatement l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes, indiquant l'hétérogénéité de la surface des membranes qui résulte de la présence de différents groupes fonctionnels sur la surface et des diverses interactions d'adsorbat – adsorbant (Hameed et Khaiary., 2008) qui jouent un rôle dans l'adsorption du colorant. Le modèle de Freundlich a été aussi trouvé approprié pour décrire l'adsorption du bleu basique 41 sur la chrysalide de ver à soie (Noroozi et coll., 2007) et l'adsorption du colorant noir réactif 5 sur les cendres volantes (Eren et Acar., 2007).

A noter cependant, que la diminution du pH et de la masse d'adsorbant induit une augmentation des coefficients de corrélation relatifs au modèle de Temkin qui met ainsi en évidence la présence des interactions entre les molécules colorant- colorant.

Tableau III.1. Valeurs des constantes de Freundlich, Langmuir et de Temkin en fonction du pH.

Paramètre	Freundlich			Langmuir			Temkin		
	pH	K_F (mg/g)(mg/l) ^{-1/n}	n	R ²	q _{max} (mgg ⁻¹)	b (lmg ⁻¹)	R ²	K _t (lmg ⁻¹)	B ₁
9	0,738	0,804	0,9933	46,968	0,0196	0,6439	0,466	12,482	0,8335
8	0,746	0,817	0,9914	54,645	0,0170	0,5574	0,459	12,392	0,8457
6,5	0,887	1,029	0,970	114,94	0,0083	0,4082	0,442	9,6338	0,9176
4,5	0,981	1,171	0,9392	54,35	0,0171	0,8235	0,445	8,1813	0,9491

Tableau III.2. Valeurs des constantes de Freundlich, Langmuir et de Temkin en fonction de la masse en adsorbant.

Paramètre	Freundlich			Langmuir			Tempkin		
	Masse D'adsorbant (g)	K_F (mg/g)(mg/l) ^{-1/n}	n	R ²	q _{max} (mgg ⁻¹)	b (lmg ⁻¹)	R ²	K _t (lmg ⁻¹)	B ₁
2	0,517	0,824	0,9959	27,855	0,0215	0,5814	0,584	6,265	0,8544
1	0,746	0,817	0,9914	54,645	0,0170	0,5574	0,459	12,392	0,8457
0,5	1,603	1,169	0,9457	105,263	0,0141	0,8106	0,363	15,817	0,9586
0,25	2,823	1,417	0,9437	105,26	0,019	0,9818	0,3531	18,80	0,9606

Tableau III.3. Valeurs des constantes de Freundlich, Langmuir et de Tempkin du bleu Maxilon en présence des ions Fe³⁺.

Langmuir			Freundlich			Tempkin		
q _{max} (mgg ⁻¹)	b (lmg ⁻¹)	R ²	K _F (mg/g)(mg/l) ^{-1/n}	n	R ²	K _t (lmg ⁻¹)	B ₁	R ²
7,022	0,035	0,7955	1,773	1,44	0,9967	1,4674	0,738	0,9023

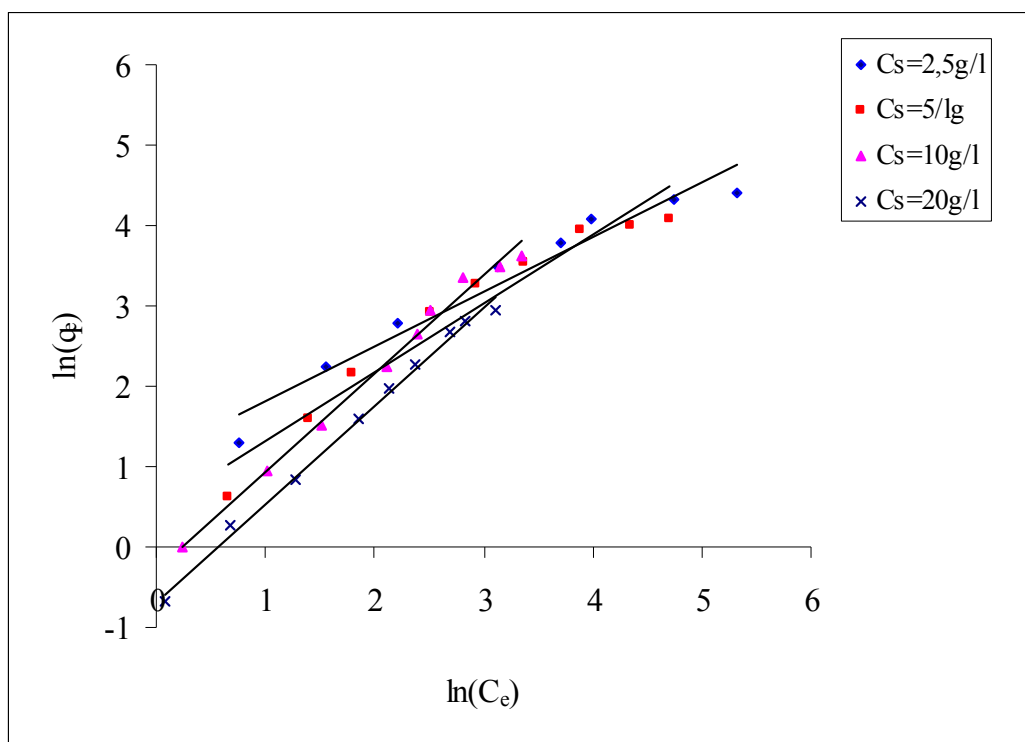


Figure III.3. Transformée linéaire de Freundlich à différentes masses d'adsorbant (pH=8;T=301K).

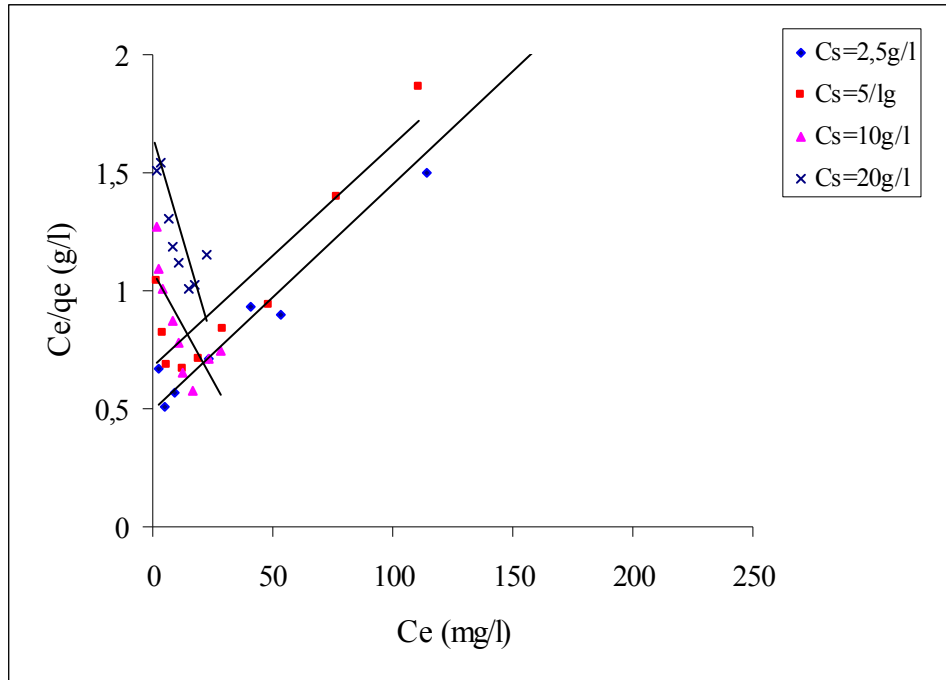


Figure III.4. Transformée linéaire de Langmuir à différentes masses d'adsorbant (pH=8; T=301K).

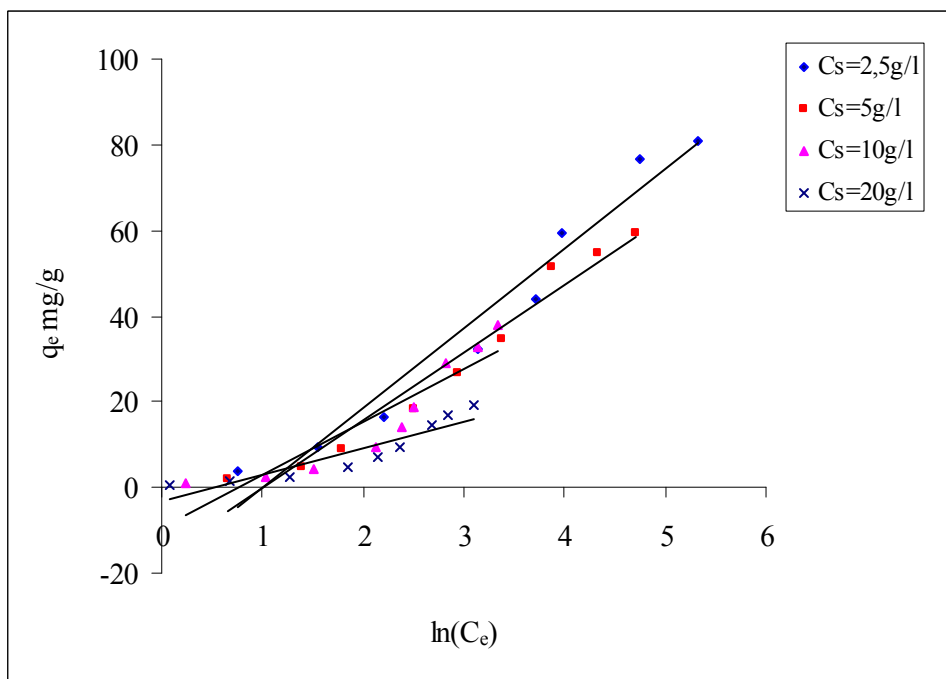


Figure III.5. Transformée linéaire de Tempkin à différentes masses d'adsorbant (pH=8; T=301K).

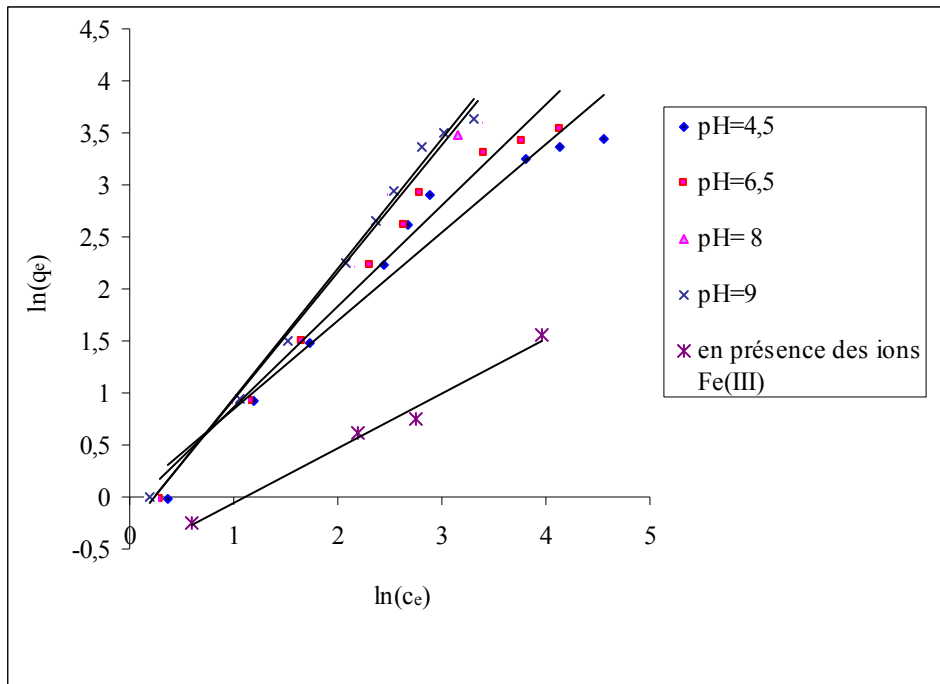


Figure III.6. Transformée linéaire de Freundlich à différents pH, ($C_s=10\text{gl}^{-1}$; $T=301\text{K}$).

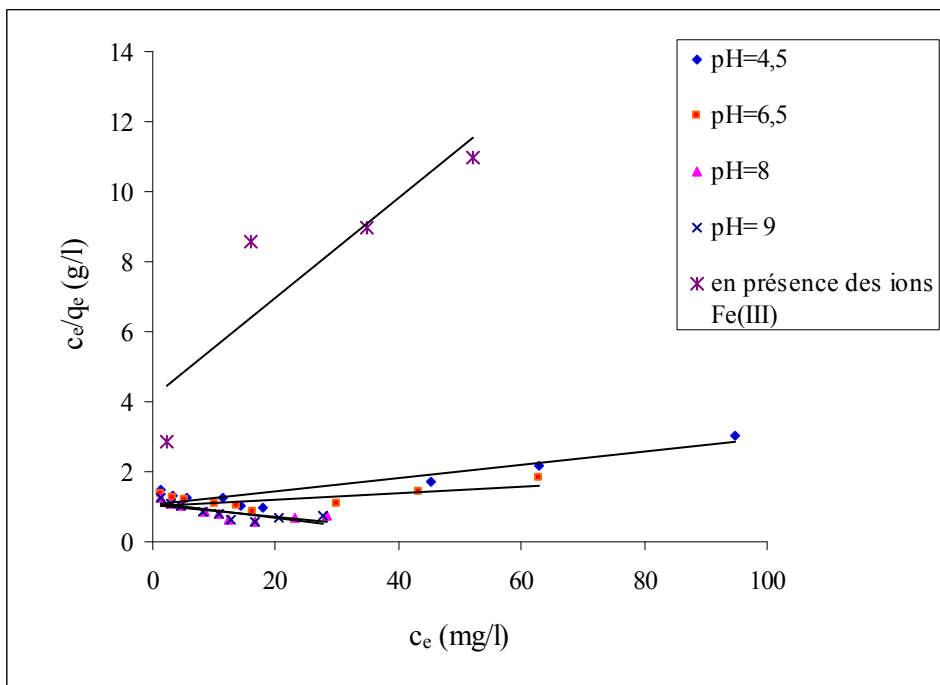


Figure III.7. Transformée linéaire de Langmuir à différent pH, ($C_s=10\text{gl}^{-1}$; $T=301\text{K}$).

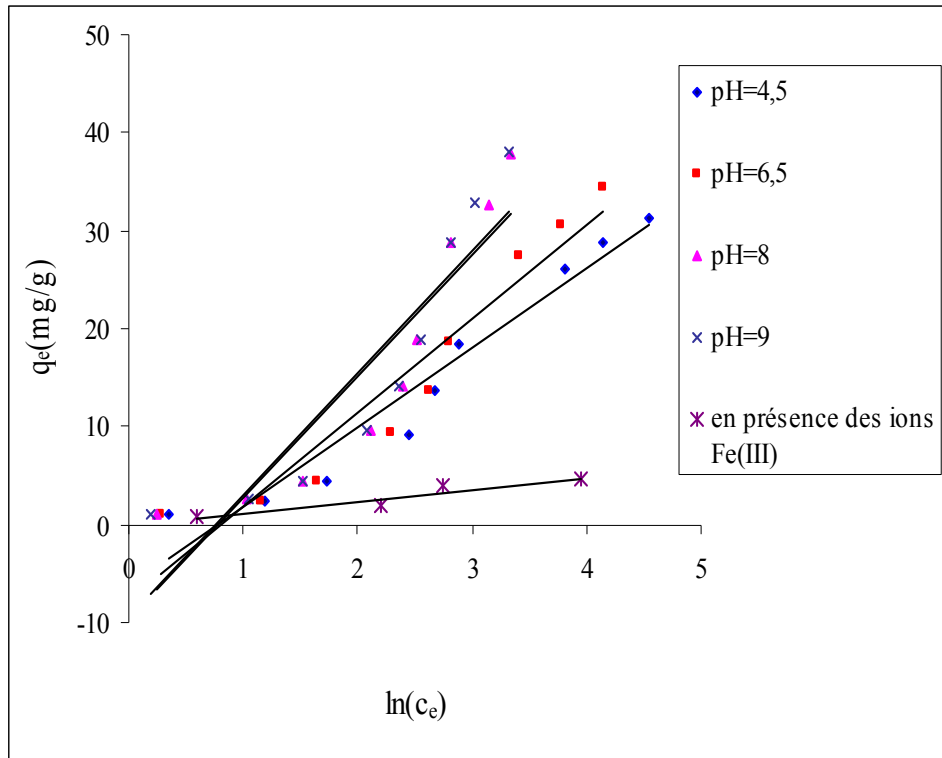


Figure III. 8. Transformée linéaire de Tempkin à différents pH, ($C_s=10\text{gl}^{-1}$; $T=301\text{K}$).

III.1.2.Conclusion

L'étude de l'équilibre d'adsorption du colorant bleu Maxilon sur les membranes a été examinée en faisant varier la dose en adsorbant et le pH de la solution.

Il ressort de cette étude que le modèle de Freundlich décrit parfaitement l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes montrant ainsi l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant de surface hétérogène riche en groupements fonctionnels responsables des interactions qui se produisent entre le bleu Maxilon et les membranes.

III.2. Etude de la cinétique d'adsorption

III.2.1.Introduction

Nous avons appliqué aux résultats expérimentaux des modèles cinétiques afin de déterminer le mécanisme réactionnel qui régit l'adsorption du colorant bleu Maxilon, du Fer ferrique et de la mixture par les membranes.

III.2.2.Etude cinétique

Afin de décrire la cinétique d'adsorption du colorant bleu Maxilon, du Fer ferrique et de la mixture sur les membranes, des essais d'adsorption ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires citées dans l'étude paramétrique (Chapitre II). La capacité de fixation a été déterminée en fonction du temps en faisant varier la concentration initiale en adsorbat, le pH, la température, et la masse en adsorbant.

Les modèles cinétiques appliqués aux données cinétiques expérimentales sont :

- Le modèle de pseudo second ordre.
- Le modèle d'Elovich.
- Le modèle de diffusion intra particule.
- Le modèle de Bangham,

III.2.2.1.Cinétique d'adsorption du bleu Maxilon

III.2.2.1.1.Détermination de la constante de vitesse

Pour déterminer l'ordre de la cinétique, nous avons testé en premier lieu le modèle du pseudo premier ordre, mais l'application du modèle a donné des profils non linéaires (les résultats ne sont pas présentés dans cette étude). Nous avons alors appliqué le modèle cinétique du pseudo second ordre. D'après les coefficients de corrélation ($R^2 > 0,9998$) répertoriés sur le tableau (III.4), nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption du colorant bleu Maxilon sur les membranes est d'ordre 2, cette conclusion est argumentée par la concordance des valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre q_e calculées à partir du modèle du second ordre avec celles déterminées expérimentalement pour la plupart des expériences effectuées.

Tableau III.4. Constantes cinétiques de l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes calculées selon le modèle du pseudo-second ordre.

paramètres	$q_e \text{ cal}$ (mgg^{-1})	$q_e \text{ exp}$ (mgg^{-1})	K_2 ($\text{gmg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	h ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2
Effet de la concentration initiale en colorant C_i (mg l^{-1})					
11	1,009	1,006	3,883	3,956	0,9998
28	2,452	2,450	5,385	32,36	1
50	4,431	4,432	5,094	100	1
105	9,434	9,373	2,293	204	1
Effet de la dose en adsorbant (g l^{-1})					
2,5	3,211	3,171	0,565	5,831	0,9998
5	1,801	1,782	1,416	3,956	0,9999
10	1,009	1,006	3,883	4,593	0,9998
20	0,513	0,513	84,27	22,17	1
Effet du pH					
4,5	0,936	0,931	4,490	3,934	1
6,5	0,950	0,945	5,243	4,728	1
8	1,009	1,006	3,883	3,956	0,9998
Effet de la température $^{\circ}\text{C}$					
28	1,009	1,006	3,883	3,956	0,9998
35	0,989	0,982	3,420	3,346	0,9999
40	0,942	0,937	4,099	3,634	0,9998

Tableau III.5. Constantes cinétiques de l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} calculées selon le modèle du pseudo-second ordre.

paramètres	q_e (mgg^{-1})	K_2 ($\text{gmg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	h ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2
C_s (g l^{-1})				
5	1,380	0,316	0,602	0,9623
10	0,784	0,984	0,605	0,9996
15	0,497	1,534	0,380	0,9986
C_0 (mg l^{-1})				
11	0,784	0,984	0,605	0,9996
35	1,905	0,505	1,833	0,9996
105	4,675	0,313	6,841	0,9994
pH				
9,7	0,784	0,984	0,605	0,9996
8,5	0,525	0,962	0,265	0,9930
7	0,683	1,600	0,746	0,9998
T ($^{\circ}\text{C}$)				
23	0,784	0,984	0,605	0,9996
30	0,715	0,105	0,05	0,9300
50	0,315	0,403	0,04	0,8710

III.2.2.1.1.1.Effet de la concentration initiale

L'influence de la concentration initiale en colorant bleu Maxilon vis-à-vis de l'adsorption sur les membranes a été étudiée en faisant varier les concentrations en colorant de (11; 28; 50; 105 mg l⁻¹) pendant 35 min, les autres paramètres ont été fixés aux valeurs suivantes : pH=8; T= 28°C; masse de l'adsorbant 1g /100 ml de solution du colorant.

Pour des concentrations initiales allant de 11 à 105 mg l⁻¹, les valeurs des capacités de fixation q_e calculées selon l'ordre 2 en absence et en présence de Fe³⁺ varient respectivement de 1,009 à 9,434 mgg⁻¹ et de 0,784 à 4,67 mgg⁻¹. L'étude effectuée par **Ncibi et coll., (2007)** sur l'adsorption du bleu de méthylène par la biomasse *Posidonia oceanica* a montré une augmentation de la capacité d'adsorption de 0,42 à 4,64 mgg⁻¹ pour une augmentation de la concentration de 10 à 50 mg l⁻¹.

Les valeurs des vitesses initiales d'adsorption du colorant varient de 3,956 à 204 mg g⁻¹ min⁻¹ et de 0,605 à 6,841 mg g⁻¹ min⁻¹ respectivement en absence et en présence de Fe³⁺ (Tableau III.4 et III.5).

L'augmentation de la vitesse initiale est probablement due à l'augmentation du gradient de concentration entre la phase solide et liquide en augmentant la concentration initiale en colorant. Les mêmes constatations ont été émises par **Noroozi et coll., (2007)** qui ont trouvé des valeurs de h variant de 5,5 à 73 mg g⁻¹ min⁻¹ pour une augmentation de la concentration initiale de 100 à 200 mg l⁻¹.

Par ailleurs l'adsorption du colorant bleu Maxilon en absence de Fe³⁺ a montré une certaine irrégularité concernant les valeurs de la constante de vitesse K_2 étant donné qu'elle augmente pour des concentrations allant de 11 à 28 mg l⁻¹ puis diminuent pour des concentrations plus élevées de 28 à 105 mg l⁻¹.

Des résultats semblables ont été observés par **Kumar et Porkodi., (2007)** et **Crini., (2008)**, indiquant qu'il n'y a pas de relation linéaire entre la constante de vitesse et la concentration initiale en colorant.

Le tableau (III.6) regroupe les résultats de quelques travaux menés sur l'adsorption des colorants par divers adsorbants en fonction de la concentration en colorant selon le modèle d'ordre 2.

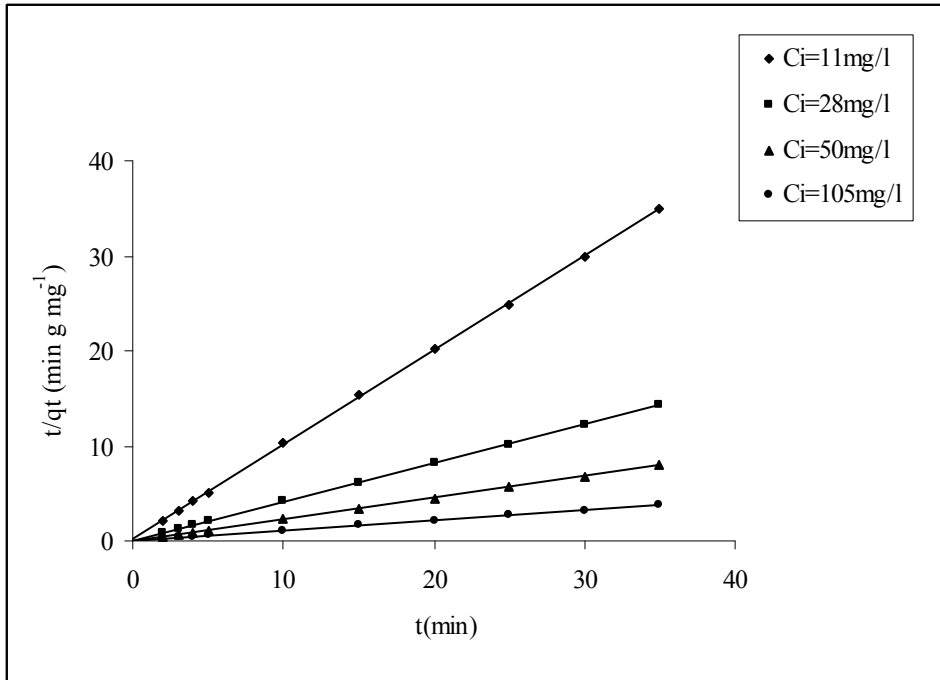


Figure III.9. Cinétique du pseudo second ordre pour différentes concentrations initiales du bleu Maxilon ($C_s=10\text{g l}^{-1}$; $T=28^\circ\text{C}$; $\text{pH}=8$; $V=500\text{tr min}^{-1}$).

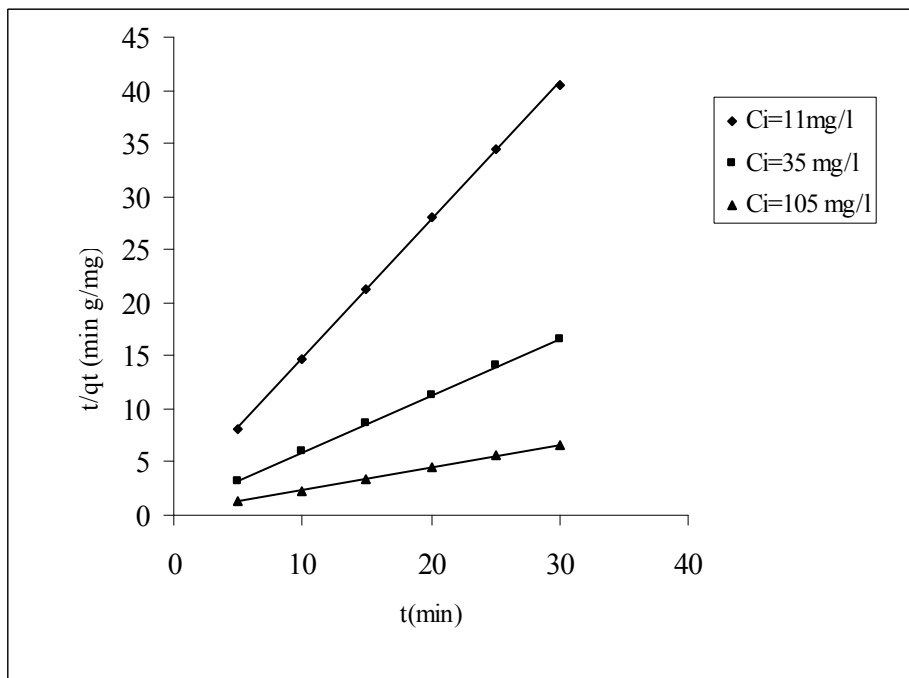


Figure III.10. Cinétique du pseudo second ordre pour différentes concentrations initiales du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} ($C_s=10\text{g l}^{-1}$; $T=23^\circ\text{C}$; $\text{pH}=9,7$).

Tableau III.6. Adsorption de quelques colorants sur des matériaux adsorbants naturels selon le modèle de pseudo second ordre.

Adsorbant	Colorant	Concentration Initiale (mg ^l ⁻¹)	q _{e cal} (mgg ⁻¹)	h (mgg ⁻¹ min ⁻¹)
Algue (<i>Caulerpa Lentillifera</i>) (Marungrueng et Pavasant ., 2006).	Bleu Astrazon	20 – 1280	0,980 -73,0	-
Charbon actif à base de moelle de fibre de coco (Kavitha et Namasivayam .,2007)	orange de procion	10 - 40	-	1,244 – 3,114
La chrysalide de ver à soie (Noroozi et coll .,2007)	bleu basique	100-200	13,56-41,03	5,50-73,0
<i>Notatum de Paspalum</i> (herbe de jardin) (Kumar et Porkodi .,2007)	bleu de méthylène	30-100	14,005-35,587	-
Polymère cyclodextrine (Crini.,2008)	bleu basique 3	10-100	10,01-42,2	-
	violet basique 3	10-100	9,3-37,2	-
	violet basique10	10-100	7,2-30,1	-
Chitosane (Crini etcoll .,2008)	bleu basique 3	10-40	34,6-137,1	-
Cendres volantes (Eren et Acar.,2007)	noir réactif 5	10-100	0,993-7,402	8,12-3,659
Biomasse <i>Posidonia Oceanica</i> (Ncibi et coll .,2007)	bleu de méthylène	10-50	0,454-4,649	-
Argile (Gürses et coll .,2007)	bleu de méthylène	10-100	9,63-65,5	3,08-4,98
Membrane (présente étude)	bleu Maxilon	11-105	1,009-9,43	3,95-204

III.2.2.1.1.2.Effet de la dose en adsorbant

Pour mettre en évidence l'influence de la masse d'adsorbant, l'adsorption du colorant bleu Maxilon a été examinée en variant la masse des membranes de (0,25g; 0,5g; 1g; 2g) dans 100

ml de solution de colorant de concentration initiale de 11mg l^{-1} , le pH, la température et la vitesse d'agitation sont respectivement de 8; 28°C et 500 tr min^{-1} .

Les résultats obtenus selon l'ordre deux révèlent une diminution de la capacité d'adsorption de $3,211\text{mg g}^{-1}$ à $0,513\text{ mg g}^{-1}$ et un accroissement du rendement d'élimination de $72,07\%$ à $93,34\%$ pour une augmentation de la masse d'adsorbant de $0,25\text{g}$ à 2g , alors que les vitesses initiales d'adsorption et les constantes de vitesse d'adsorption à l'équilibre augmentent respectivement de $5,831$ à $22,17\text{ mg g}^{-1}\text{ min}^{-1}$ et de $0,5654$ à $84,27\text{ g mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$.

L'augmentation des constantes de vitesse implique l'accroissement du nombre de sites actifs. Cependant, nous remarquons qu'en variant la masse de l'adsorbant de 5 à 15 g l^{-1} , la capacité d'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} diminue de $1,380$ à $0,497\text{ mg g}^{-1}$. Ces résultats peuvent être attribués à l'existence d'une compétition entre les cations du colorant et les ions Fe^{3+} pour occuper les sites actifs de la membrane, le même phénomène a été observé par Wang et Ariyano., (2007) pour l'élimination du vert malachite sur la zéolite en présence des ions Pb^{+2} en solution.

Le tableau (III.7) regroupe les résultats de quelques travaux menés sur l'adsorption des colorants par divers adsorbants en fonction de la concentration en adsorbant selon le modèle d'ordre 2.

Tableau III.7.Influence de la dose en adsorbant sur l'adsorption de quelques colorants par divers adsorbants.

Adsorbants	Colorants	Dose en adsorbant (g l^{-1})	q_e (mg g^{-1})	K_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$) 10^2
Melange d'argile et de sciure de bois (Yeddou et Bensmaili., 2005)	rouge basique 46	3 - 6	26,92-16,16	3,83- 6,78
Argile (Gürses et coll., 2007)	bleu de méthylène	0,10 – 0,30	65,4 -69,9	0,106 – 0,178
Déchets de blé (Sulak et coll., 2007)	jaune Astrazon7GL	2 - 8	13,30 – 5,18	0,036-0,308
Sepiolite Cendre volante Charbon actif à base de coquille d'abricot (Karagozoglu et coll., 2007)	bleu astrazon FGRL	3-12	65,77-17,22 55,77-15,19 58,69-16,17	0,077-0,229 0,066-0,220 0,1-0,508

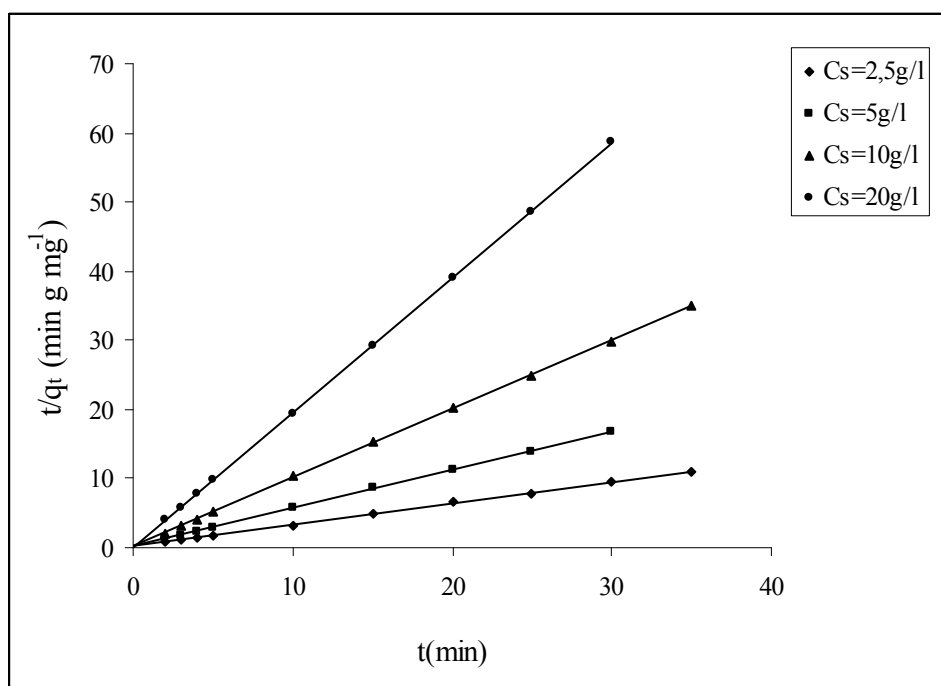


Figure III.11. Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du bleu Maxilon pour différentes masses de membrane ($C_i=11\text{ mg l}^{-1}$; $T=28^\circ\text{C}$; $\text{pH}=8$; $V=500\text{ tr min}^{-1}$).

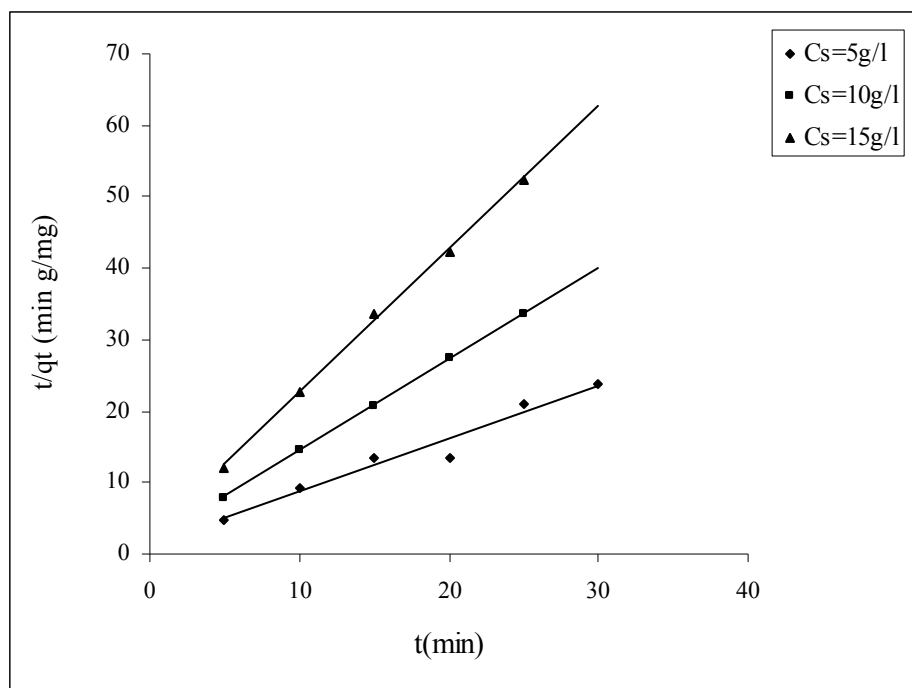


Figure III.12. Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} pour différentes masses de l'adsorbant ($C_i=11\text{ mg l}^{-1}$; $T=23^\circ\text{C}$; $\text{pH}=9,7$).

III.2.2.1.1.3.Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption du colorant bleu Maxilon sur les membranes a été étudiée dans un intervalle de pH compris entre 4,5 et 8 pour une concentration en colorant de 11 mg l^{-1} , tous les autres paramètres ont été maintenus constants.

D'après les résultats regroupés dans le tableau (III.4) nous constatons que les capacités de fixation calculées selon l'ordre deux varient dans le même sens que le pH. En effet, les valeurs de q_e augmentent de $0,936$ à $1,009 \text{ mg g}^{-1}$ quand le pH augmente de 4,5 à 8. Ce qui confirme que l'adsorption du bleu Maxilon est favorisée par les pH élevés. De même, en présence des ions Fe^{3+} , la capacité de fixation varie dans le même sens que le pH de la solution, ce qui montre une augmentation de la capacité de fixation du colorant de $0,683$ à $0,784 \text{ mg g}^{-1}$ pour des pH allant de 7 à 9,7. Cependant cette variation est faible comparativement aux résultats des travaux réalisés par [Hameed et Coll., \(2008\)](#) sur l'adsorption du bleu de méthylène sur un adsorbant à base de déchet de noix de coco et sur les peaux de pamplemousse, qui ont trouvé une augmentation significative de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène pour un accroissement du pH de la solution de 2 à 10.

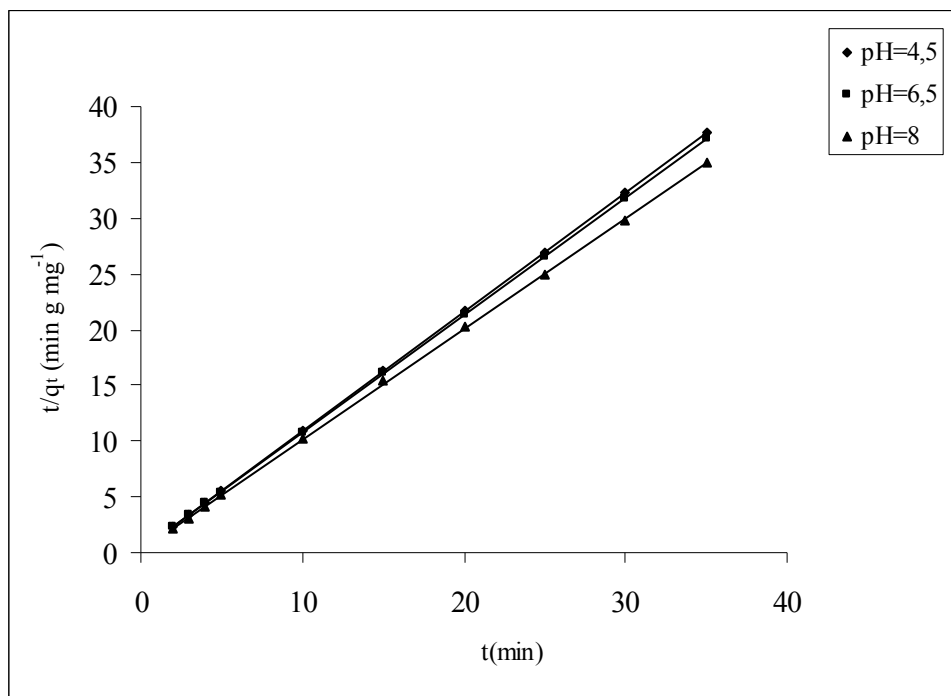


Figure III.13. Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du bleu Maxilon à différents pH de solution ($C_i=11 \text{ mg l}^{-1}$; $T=28^\circ\text{C}$; $C_s=10 \text{ g l}^{-1}$; $V=500 \text{ tr min}^{-1}$).

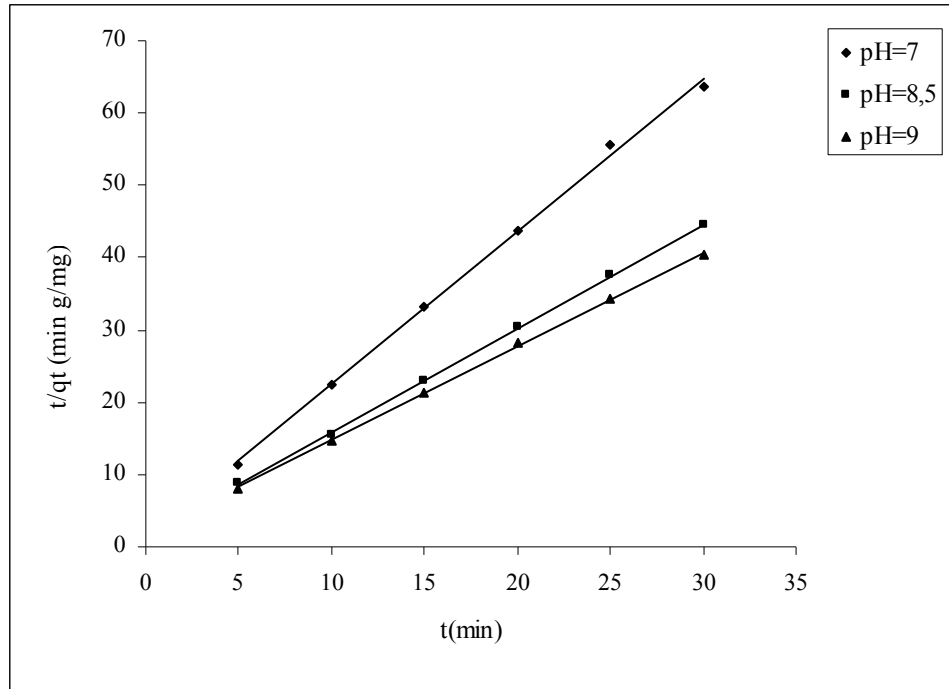


Figure III.14. Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} à différents pH de solution ($C_i=11 \text{ mg l}^{-1}$; $T=23^\circ\text{C}$; $C_s=10 \text{ g l}^{-1}$).

III.2.2.1.1.4. Effet de la température

L'examen de l'influence de la température sur l'adsorption du colorant bleu Maxilon sur les membranes montre une diminution de la capacité de fixation calculée selon l'ordre 2 de 1,009 à $0,942 \text{ mg g}^{-1}$ pour une augmentation de la température de 28°C à 40°C . Des résultats similaires ont été trouvés par [Cavas et Cengiz., \(2008\)](#) qui ont montré pour une augmentation de la température de 18 à 65°C , la capacité de fixation du bleu de méthylène sur l'algue *racemosa* Var. *Cylindracea* varie de 5,3 à $2,7 \text{ mg g}^{-1}$. Nous remarquons également d'après le tableau (III.5) que la capacité de fixation du colorant bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} diminue de 0,784 à $0,315 \text{ mg g}^{-1}$ pour un accroissement de la température de 23°C à 50°C . Ceci peut être expliqué par l'affaiblissement des forces d'adsorption entre les sites actifs et les espèces cationiques du colorant.

Toute fois, l'influence de la température sur l'adsorption du colorant bleu Maxilon sur les membranes a été étudiée dans un domaine très restreint car à des températures plus élevées, la membrane coquillière est détériorée, vu les groupements chimiques existant dans le matériau, de plus l'étude paramétrique a montré qu'à $T=60^\circ\text{C}$, le rendement d'élimination du bleu Maxilon diminue jusqu'à 69,97%.

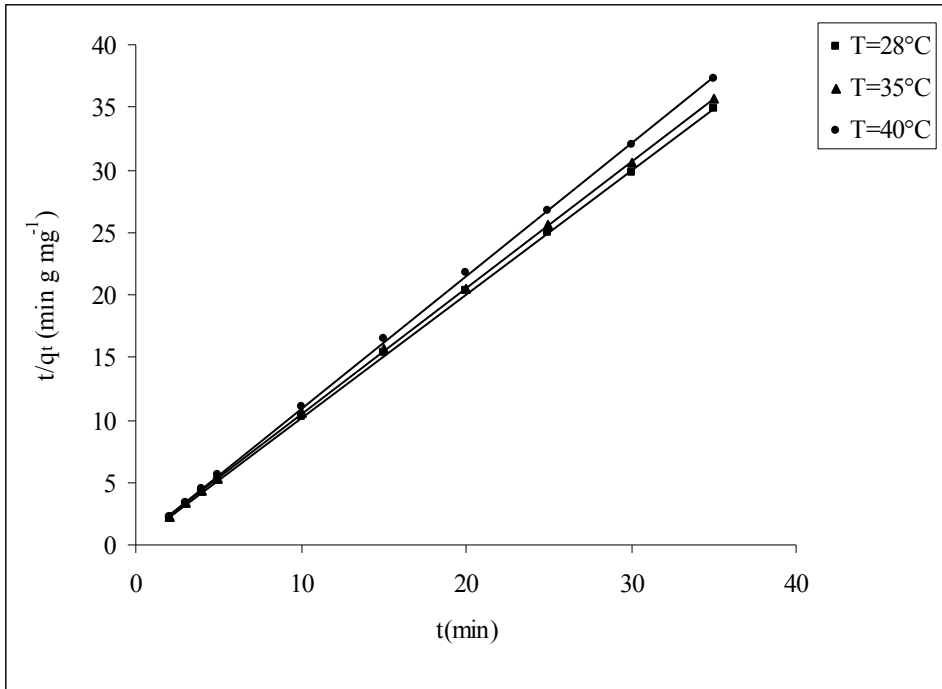


Figure III.15. Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du bleu Maxilon pour différentes températures ($C_i=11\text{ mg l}^{-1}$; $C_s=10\text{ g l}^{-1}$; $V=500\text{ ml}$; $\text{pH}=8$).

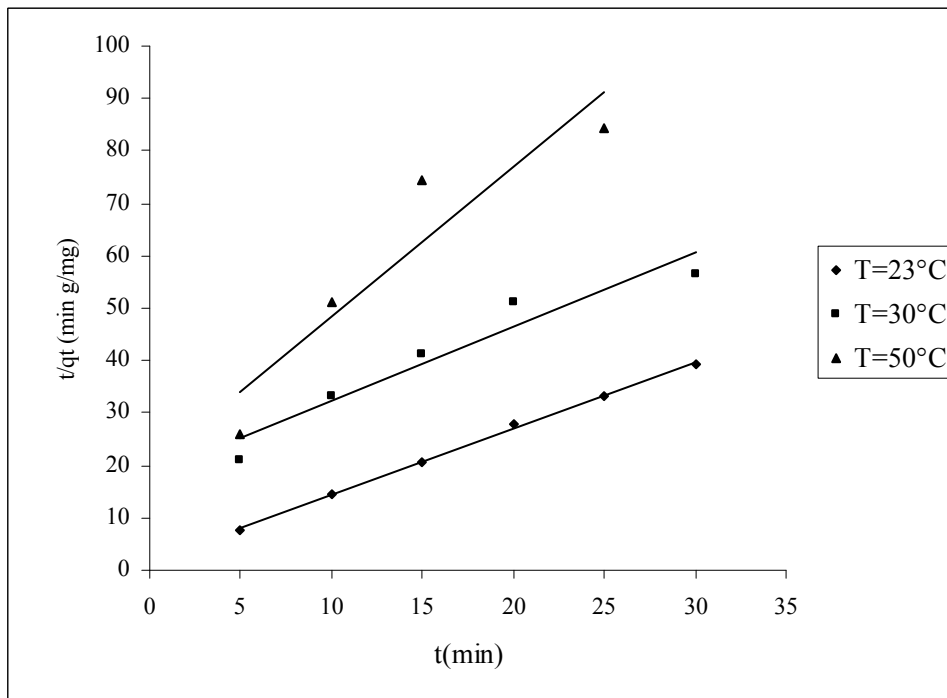


Figure III.16. Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} pour différentes températures ($C_i=11\text{ mg l}^{-1}$; $C_s=10\text{ g l}^{-1}$; $\text{pH}=9,7$).

Etablissement de quelques corrélations

- **En absence de Fe³⁺**

a) capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale du colorant

Les valeurs de la capacité d'adsorption à l'équilibre et la vitesse initiale d'adsorption calculées selon le modèle du pseudo second ordre ont été corrélées en fonction de la concentration initiale en colorant pour les conditions opératoires suivantes : pH=8, dose en adsorbant 10 gl⁻¹, vitesse d'agitation 500 tr min⁻¹ et a une température ambiante. Les corrélations sont sous les formes suivantes :

$$\frac{1}{h} = 3,2212 \frac{1}{C_i} - 0,0511 \quad R^2=0,9563 \quad (\text{III.1})$$

$$\frac{1}{q_e} = 10,83 \frac{1}{C_i} + 0,0098 \quad R^2=0,996 \quad (\text{III.2})$$

En substituant les équations (III.1) et (III.2) dans l'équation (III.3)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III.3})$$

Sachant que $h = K_2 q_e^2$; nous aboutissons à l'équation (III.4) :

$$q_t = \frac{C_i t}{(3,2212 - 0,0511 C_i) + (0,0098 C_i + 10,83) t} \quad (\text{III.4})$$

L'équation (III.4) permet de prédire les quantités adsorbées à un instant t donné en fonction de la concentration initiale du colorant.

La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par la corrélation montre un écart moyen selon l'expression (III.5) n'excédant pas les 3% comme le montre la figure (III.17) ce qui est acceptable.

$$E\% = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right)^2}{N - 1}} \quad (\text{III.5})$$

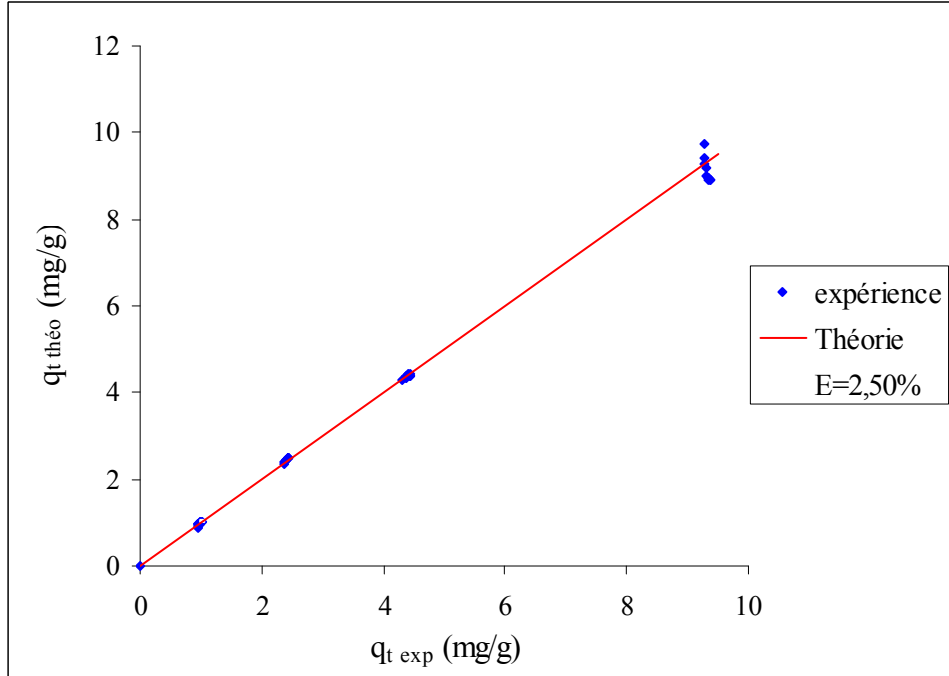


Figure III.17. Comparaison des résultats de la capacité de fixation du bleu Maxilon expérimentaux avec ceux calculés par la corrélation en fonction de la concentration initiale.

b) Capacité d'adsorption en fonction de la dose en adsorbant

Les corrélations de la capacité de fixation q_e et de la constante de vitesse d'adsorption K_2 en fonction de la concentration en adsorbant sont exprimées respectivement sous la forme des expressions (III.6) et (III.7) pour les conditions opératoires suivantes : pH=8, concentration en colorant (11 mg l^{-1}), vitesse d'agitation 500 tr min^{-1} et a une température ambiante :

$$q_e = 7,3193 C_s^{-0,8775} \quad R^2=0,9041 \quad (\text{III.6})$$

$$K_2 = 0,0438 C_s^{2,3114} \quad R^2=0,9984 \quad (\text{III. 7})$$

L'expression de q_t obtenues est en fonction du temps de contact et de la concentration en adsorbant.

$$qt = \frac{t}{\frac{1}{2,3465 C_s^{2,3114} (C_s^{-0,8775})^2} + \frac{t}{7,3193 C_s^{-0,8775}}} \quad (III.8)$$

La figure (III.18) fait ressortir une marge d'erreur égale à 3,67% inférieure à 10 % ce qui est admissible.

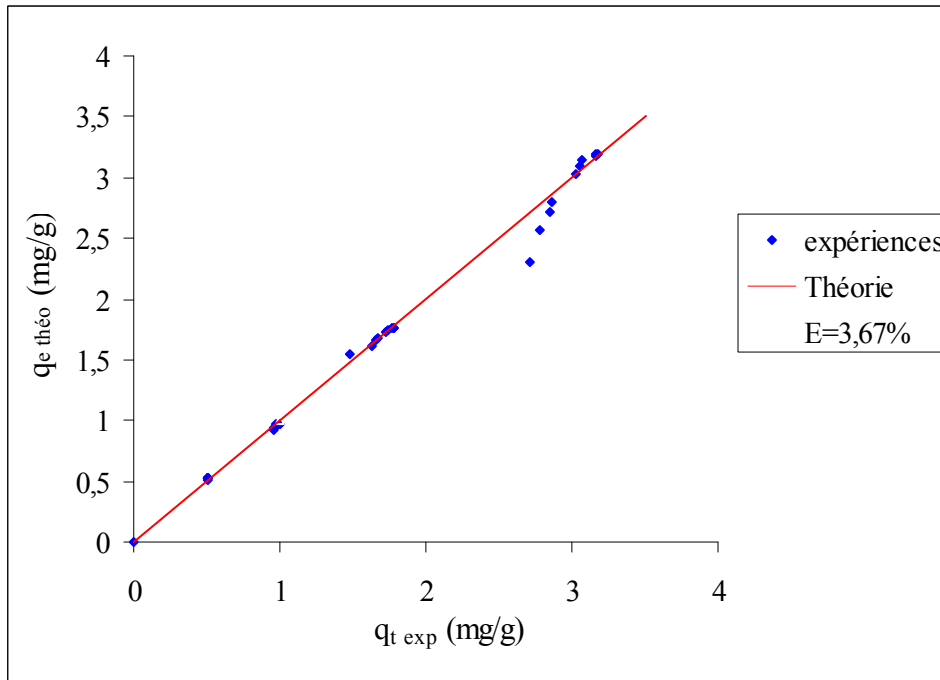


Figure III.18. Comparaison des résultats de la capacité de fixation du bleu Maxilon expérimentaux avec ceux calculés par la corrélation en fonction de la dose en adsorbant.

- **En présence de Fe³⁺**

Les valeurs de q_e et de K_2 ont été corrélées en fonction de la concentration initiale pour les conditions opératoires suivantes : pH=9,7; dose en adsorbant 10 g l⁻¹ et a une température ambiante. Les corrélations sont de la forme :

$$q_e = 0,041 C_i + 0,3918 \quad R^2 = 0,9987 \quad (III.9)$$

$$K_2 = 3,2446 C_i^{-0,5083} \quad R^2 = 0,9936 \quad (III.10)$$

En substituant les expressions trouvées q_e et de K_2 dans l'équation du pseudo second ordre (équation I.9), on aboutit à l'expression (III.11).

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{(3,2446 C_i^{-0,5083})(0,041 C_i + 0,3918)^2} + \frac{t}{(0,041 C_i + 0,3918)}} \quad (III.11)$$

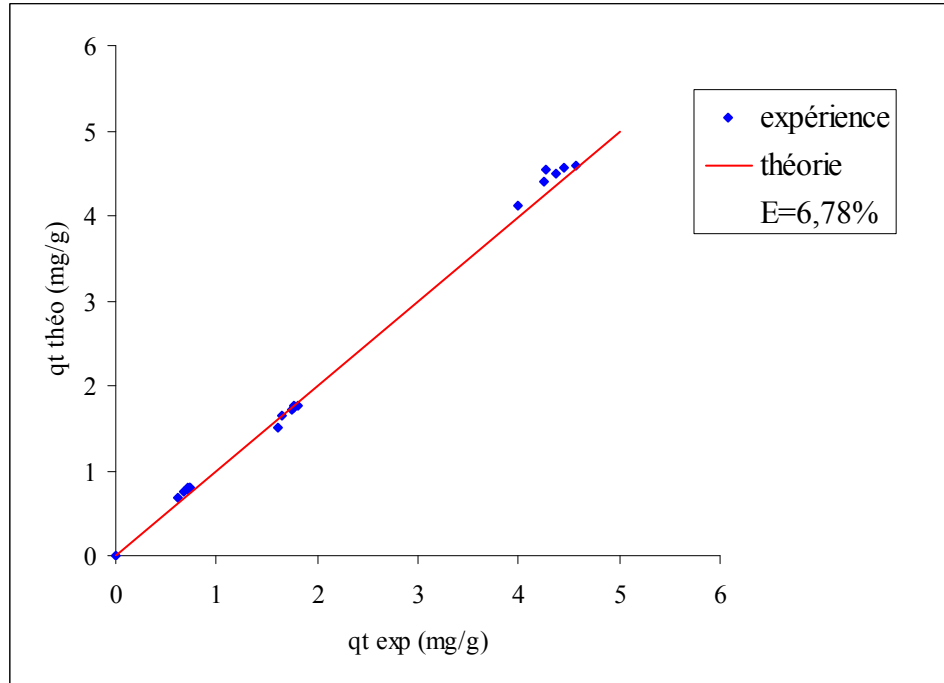


Figure III.19. Comparaison des résultats de la capacité de fixation du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} expérimentaux avec ceux calculés par la corrélation en fonction de la concentration initiale.

La figure (III.19) montre un accord entre les valeurs de la capacité de fixation expérimentales et celles relatives à la corrélation établie satisfaisant; en effet, le calcul d'erreur ne dépasse pas 10%, il est de l'ordre de 6,78%.

III.2.2.1.2. Modèle d'Elovich

Etant donné que notre matériau présente une certaine hétérogénéité, nous avons appliqué aux différents systèmes, le modèle d'Elovich donné par l'équation (I.12):

$$q_t = \frac{1}{\beta_{el}} \ln(\alpha_{el} \beta_{el}) + \frac{1}{\beta_{el}} \ln t \quad (I.12)$$

Les tableaux III.8 et III.9 montrent que le modèle d'Elovich n'est pas adapté aux différents systèmes étudiés, vu les faibles valeurs des coefficients de corrélation obtenus. Des résultats

similaires ont été trouvés par **Doğan et coll., (2007)** pour l'adsorption du violet de méthyle et le bleu de méthylène sur la sépiolite

Tableau III.8. Paramètres du modèle d'Elovich pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes en absence des ions Fe^{3+} .

Paramètres	β_{el} (g mg ⁻¹)	α_{el} (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Effet de la concentration initiale en colorant C_i (mg l⁻¹)			
11	55,25	>>10 ⁺³	0,8731
28	33,33	>>10 ⁺³	0,9059
50	33	>>10 ⁺³	0,8459
105	26,18	>>10 ⁺³	0,9689
Effet de la dose en adsorbant (g l⁻¹)			
2,5	6,17	>>10 ⁺³	0,9846
5	11,30	>>10 ⁺³	0,8359
10	55,25	>>10 ⁺³	0,8731
20	384,62	>>10 ⁺³	0,755
Effet du pH			
4,5	44,25	>>10 ⁺³	0,936
6,5	46,73	>>10 ⁺³	0,9302
8	55,25	>>10 ⁺³	0,8731
Effet de la température °C			
28	55,25	>>10 ⁺³	0,8731
35	36,23	>>10 ⁺³	0,982
40	59,52	>>10 ⁺³	0,881

Tableau III.9. Paramètres du modèle d'Elovich pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes en présence des ions Fe^{3+} .

Paramètres	β_{el} (g/mg)	α_{el} (mg/g min)	R ²
Effet de la concentration initiale en colorant C_i (mg l⁻¹)			
11	14,79	136	0,9706
35	8,03	>10 ⁺³	0,9424
105	3,67	>10 ⁺³	0,8610
Effet de la dose en adsorbant (g l⁻¹)			
5	10,16	716	0,7670
10	14,79	136	0,9706
15	23,09	182	0,9795
Effet du pH			
7	25,57	391	0,7033
8,5	19,38	931	0,8442
9,7	14,79	136	0,9706
Effet de la température °C			
23	14,79	136	0,9706
30	6,52	0,122	0,9310
50	17,06	0,22	0,6324

III.2.2.1.3. Etude de la diffusion intra particulaire

Afin d'étudier la diffusion de l'adsorbat, Nous avons testé le modèle de diffusion intra particulaire.

III.2.2.1.3.1. Détermination de la constante de diffusion intra particulaire

La détermination de la constante de diffusion intra particulaire nécessite l'application du modèle de [Weber](#) et [Morris.](#), (1962) selon l'équation (I.13).

$$q_t = K_i t^{1/2} + C \quad (\text{I.13})$$

Les travaux antérieurs d'[El-Khaiary](#) et [coll.](#), (2007) ont montré que le tracé de q_t en fonction de la racine carrée du temps présente une multi linéarité qui représente la diffusion du colorant à travers la couche de film entourant l'adsorbant suivi par la diffusion intra particulaire dans les macro, méso et micro pores.

D'après les résultats obtenus des tracés représentant la capacité d'adsorption en fonction de la racine carrée du temps (Figures III.20 à III.23), nous avons constaté des profils linéaires avec des coefficients de corrélation variant entre 0,9492 et 0,9892 pour le cas de l'adsorption du bleu Maxilon en absence des ions Fe^{3+} . Ces résultats sont attribués à la diffusion dans les macro pores qui est due à l'utilisation instantanée des sites actifs les plus aisément disponibles sur la surface d'adsorbant. Cependant la déviation des lignes droites de l'origine indique que la diffusion intra particulaire n'est pas l'unique étape de contrôle de vitesse.

Par ailleurs nous avons observé que la constante de vitesse de diffusion intra particulaire K_i est influencée par la variation de la concentration initiale en colorant et de la masse de l'adsorbant. En effet, les valeurs de K_i passent de 1,22 à 2,37 $10^{-2} \text{ mgg}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ pour une variation de la concentration de 11 à 105 mg l^{-1} et de 10,79 à 0,16 $10^{-2} \text{ mgg}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ pour une variation de la dose de l'adsorbant de 2,5 à 20 g l^{-1} . A titre indicatif [Kavitha](#) et [Namasivayam.](#), (2007) ont trouvé une variation de K_i de 8,52 à 12,88 $10^{-2} \text{ mgg}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ pour une variation de la concentration de 10 à 40 mg l^{-1} du colorant orange de procion adsorbé sur le charbon de moelle de fibre de coco. De leur part [Eren](#) et [Acar.](#), (2007) ont trouvé une variation de K_i entre 0,1 à 20,1 $10^{-2} \text{ mgg}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ pour une variation de la concentration en colorant noir réactif de 10 à 100 mg l^{-1} sur les cendres volantes.

Les valeurs de C donnent également une idée sur l'épaisseur de la couche limite; plus celle-ci est grande, plus l'effet de couche limite est grand (Crini et coll., 2007). Nous remarquons également que plus de 80% du colorant est adsorbé dans la couche limite représentée par des capacités d'adsorption variant entre 0,935 et 9,296 pour des concentrations initiales allant de 11 à 105 mg^l⁻¹ et de 2,603 à 0,505 pour des doses en adsorbant allant de 2,5 à 20 mg^l⁻¹.

De même, l'application du modèle de Weber et Morris sur la cinétique d'élimination du colorant bleu Maxilon en présence des ions Fe³⁺ a montré des profils linéaires avec des coefficients de corrélation variant entre 0,8700 à 0,9720. Nous remarquons également, d'après le tableau (III.11) que la constante de vitesse de diffusion intra particulaire K_i varie dans le même sens que la concentration initiale du colorant, les mêmes constatations ont été émises en absence des ions Fe³⁺.

III.2.2.1.3.2. Détermination du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion D est déterminé à partir de l'équation (I.17).

$$D = \frac{0,03 r_0^2}{t_{1/2}} \quad (I.17)$$

Selon les valeurs des coefficients de diffusion obtenues (Tableau III.10) nous constatons qu'elles augmentent dans le même sens que la concentration initiale en colorant. En effet, pour des concentrations initiales comprises entre 11 et 105 mg^l⁻¹ en colorant, les valeurs de D varient de 0,584 à 3,226 10⁻⁷ cm²s⁻¹. Le même ordre de grandeur est reporté par Kumar et Porkodi, (2007) qui ont obtenu des valeurs de D variant entre 64,8 10⁻⁷ et 98,6 10⁻⁷ cm²s⁻¹ pour une variation de la concentration du bleu de méthylène de 30 à 100 mg^l⁻¹. De leur part Gürses et coll., (2007) ont obtenu des valeurs de D variant entre 1,6 10⁻⁷ à 31,5 10⁻⁷ cm²s⁻¹ pour une gamme de concentrations du bleu de méthylène de 10 à 100 mg^l⁻¹. Les travaux de Hameed et El Khairy, (2008) ont montré que la diffusivité varie dans l'intervalle de 15,8 10⁻⁷ à 83,7 10⁻⁷ cm²s⁻¹ pour la variation de la concentration du vert malachite de 25 à 300 mg^l⁻¹. Cependant on remarque que les valeurs de la diffusivité obtenues dans notre système sont inférieures à celles trouvées dans la littérature ce résultat peut être attribué à la grande taille moléculaire du bleu Maxilon, le facteur qui ralentit la vitesse de diffusion, en outre cette

molécule a une structure complexe, la forte interaction avec la surface de membrane réduit sa mobilité.

Par ailleurs, les valeurs des coefficients de diffusion du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} (Tableau III.11) dans les membranes sont inférieures à celles trouvées dans le cas d'adsorption du bleu Maxilon en absence du fer ferrique, ces résultats sont probablement dûs à l'encombrement et à l'effet compétitif provoqué par la présence des ions Fe^{3+} dans la solution.

Tableau III.10. Constantes cinétiques de l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes calculées selon le modèle de diffusion intraparticulaire.

Paramètres	C (mgg^{-1})	$K_i \times 10^2$ ($mgg^{-1}min^{-0,5}$)	R^2	D (cm^2s^{-1}) 10^7	$t_{1/2}$ (s)
C_i ($mg\ l^{-1}$)					
11	0,935	1,22	0,9829	0,584	15,31
28	2,363	1,41	0,9760	1,968	4,55
50	4,347	1,79	0,9492	3,365	2,66
105	9,296	2,37	0,9864	3,226	2,77
C_s ($g\ l^{-1}$)					
2,5	2,603	10,79	0,9736	0,271	33,04
5	1,575	4,12	0,9768	0,380	23,53
10	0,935	1,22	0,9829	0,584	15,31
20	0,505	0,16	0,9646	6,446	1,39
pH					
4,5	0,878	1,00	0,9892	0,734	12,19
6,5	0,904	0,74	0,9553	0,742	12,05
8	0,935	1,20	0,9829	0,584	15,31
T°C					
28	0,935	1,22	0,9829	0,584	15,31
35	0,886	1,86	0,9720	0,504	17,74
40	0,876	1,03	0,9653	0,575	15,55

Tableau III.11. Constantes cinétiques de l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes en présence des ions Fe^{3+} calculées selon le modèle de diffusion intra particulaire.

paramètres	K_i ($\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-0,5}$)	R^2	D (cm^2s^{-1}) 10^{+8}	$t_{1/2}$ (s)
C_s(g l^{-1})				
5	0,081	0,9530	0,650	137,6
10	0,035	0,9400	1,150	77,78
15	0,019	0,9400	1,137	78,7
C_i (mg l^{-1})				
11	0,035	0,9400	1,150	77,78
35	0,074	0,9300	1,434	62,4
100	0,082	0,9500	2,182	41
pH				
9,7	0,035	0,9400	1,150	77,78
8,5	0,029	0,9000	0,753	119
7	0,018	0,9100	1,630	54,9
T(°C)				
23	0,035	0,9400	1,150	77,78
30	0,089	0,9720	0,120	799
50	0,066	0,8700	0,219	424

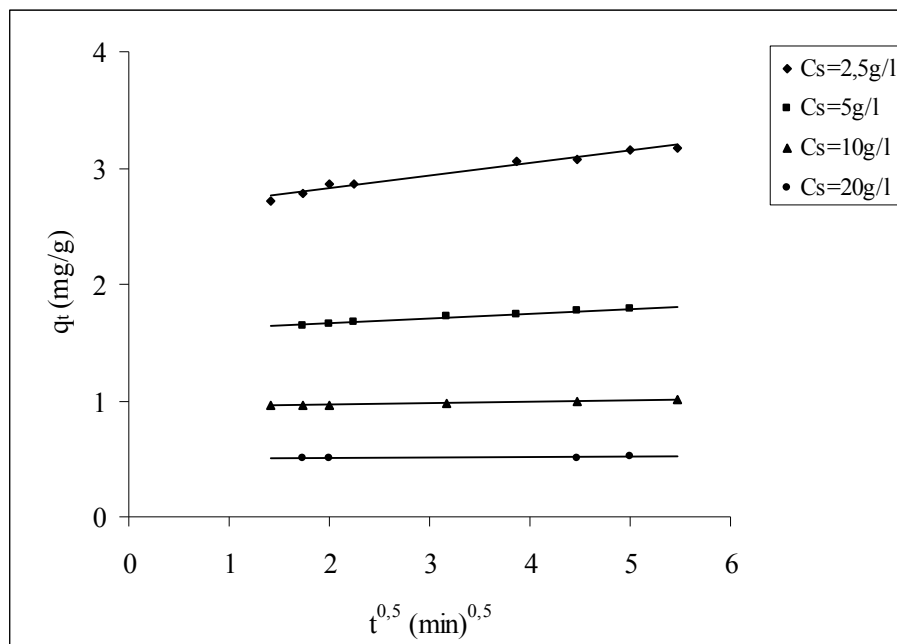


Figure III.20. Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon à différentes concentrations en adsorbant ($C_i = 1 \text{ mg l}^{-1}$; $\text{pH} = 8$; $T = 28^\circ\text{C}$; $V = 500 \text{ tr min}^{-1}$).

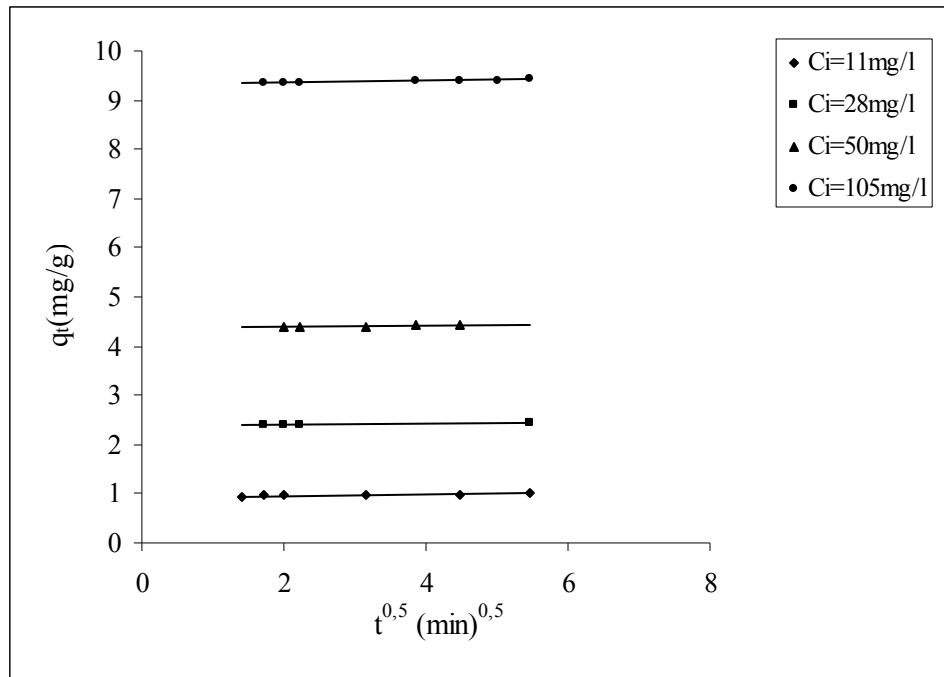


Figure III.21. Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes à différentes concentrations initiales ($C_s=10 \text{ g l}^{-1}$; $\text{pH}=8$; $T=28^\circ\text{C}$; $V=500 \text{ tr min}^{-1}$).

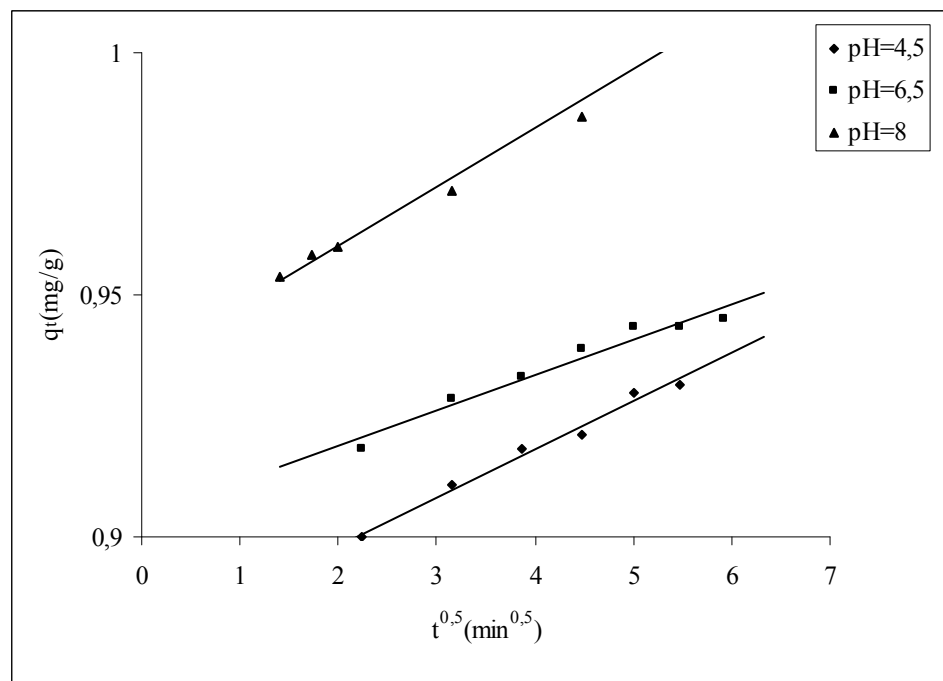


Figure III.22. Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes à différents pH ($C_i=11 \text{ mg l}^{-1}$; $C_s=10 \text{ g l}^{-1}$; $T=28^\circ\text{C}$; $V=500 \text{ tr min}^{-1}$).

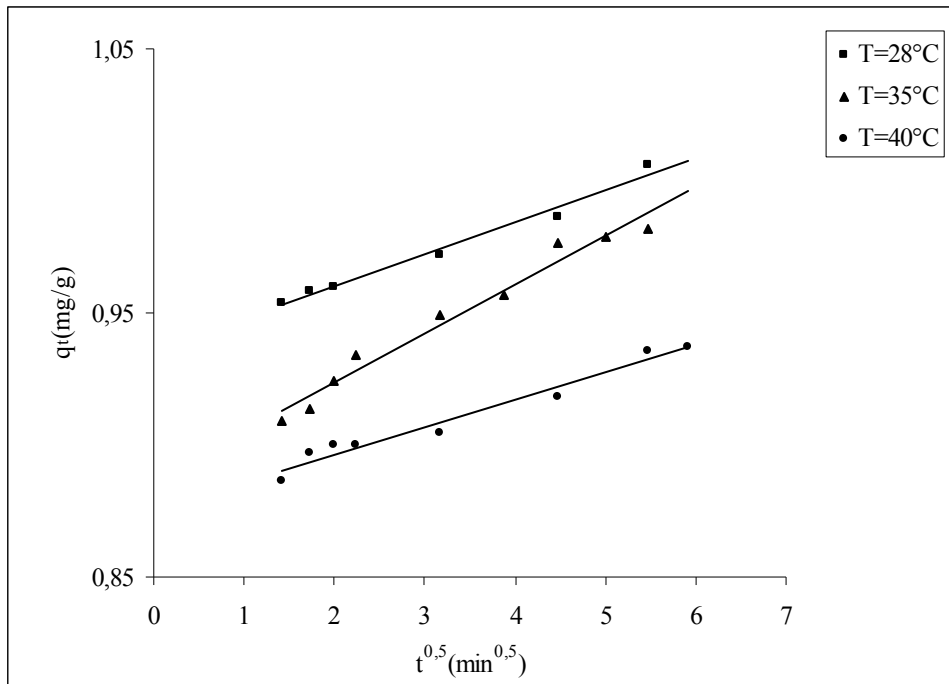


Figure III.23. Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes à différentes températures ($C_i=11\text{ mg l}^{-1}$; $C_s=10\text{ g l}^{-1}$; $\text{pH}=8$; $V=500\text{ tr min}^{-1}$).

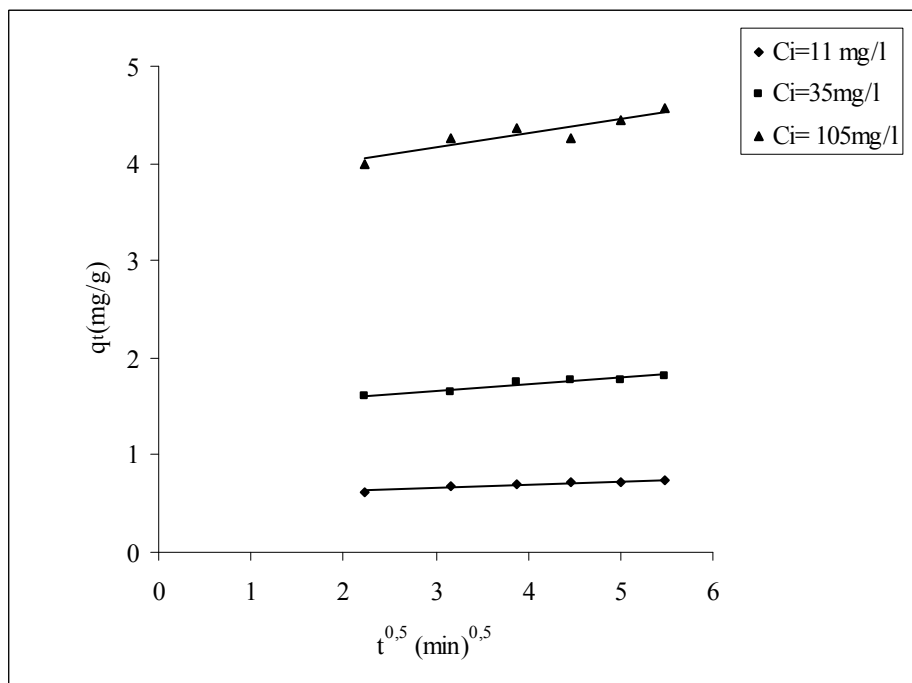


Figure III.24. Diffusion intra particulaire pour différentes concentrations initiales du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} ($C_s=10\text{ g l}^{-1}$; $\text{pH}=9,7$; $T=23^\circ\text{C}$).

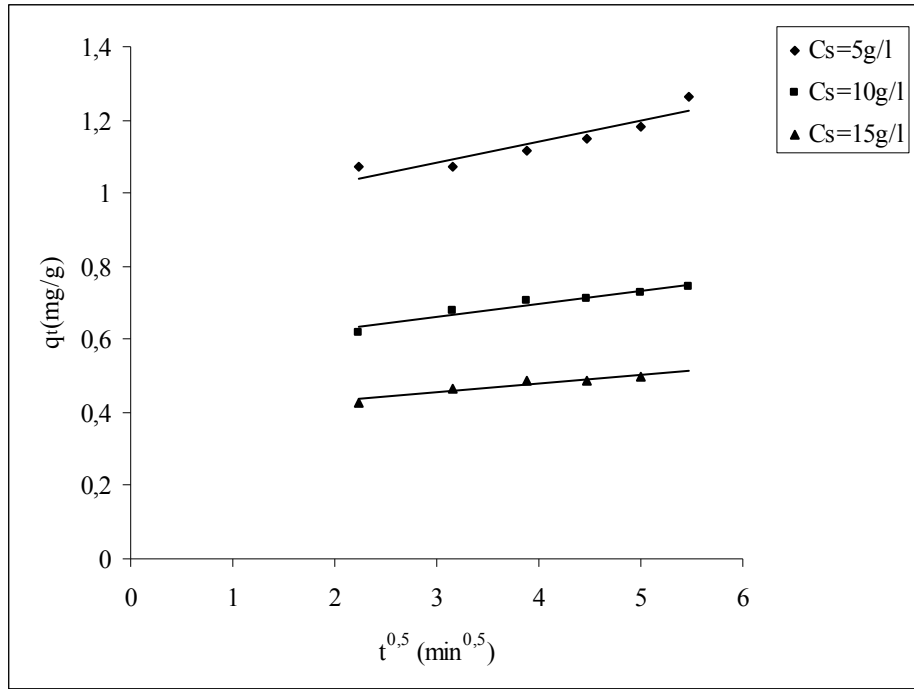


Figure III.25. Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} à différentes concentrations de l'adsorbant ($C_i=11\text{mg/l}^{-1}$; $pH=9,7$; $T=23^\circ\text{C}$).

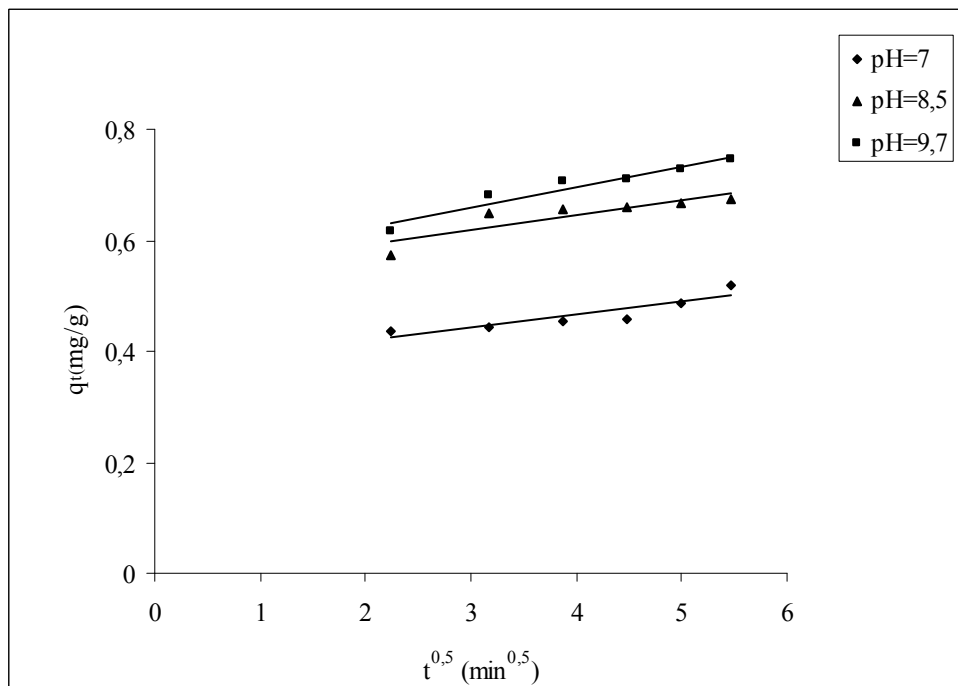


Figure III.26. Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} à différents pH ($C_i=11\text{mg/l}^{-1}$; $C_s=10\text{g/l}^{-1}$; $T=23^\circ\text{C}$).

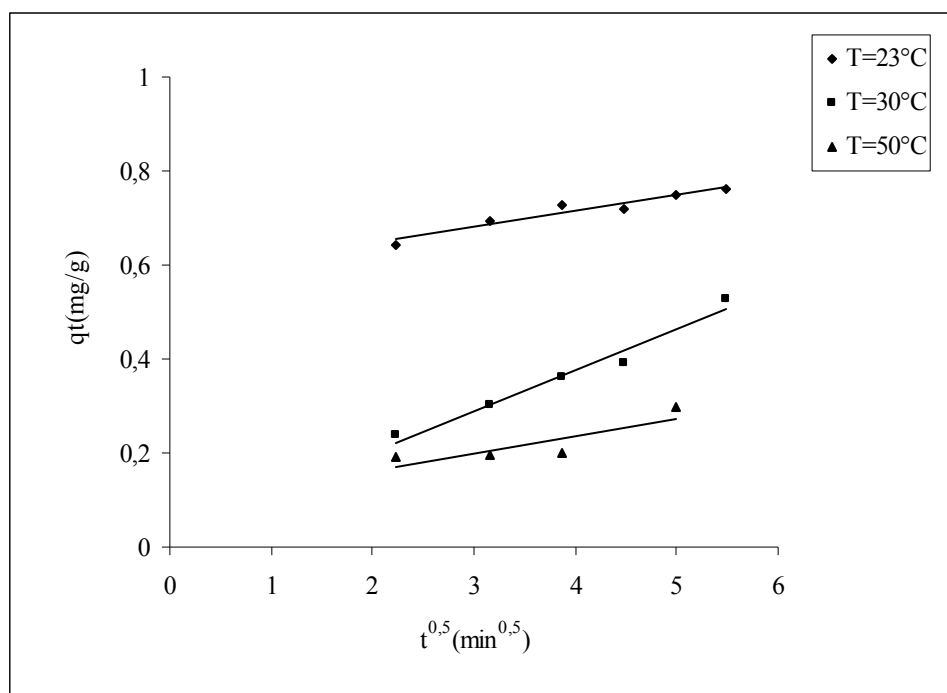


Figure III.27. Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du bleu Maxilon en présence des ions Fe^{3+} à différentes températures ($C_i=11 \text{ mg l}^{-1}$; $C_s =10 \text{ g l}^{-1}$; $\text{pH}=9,7$).

III.2.2.1.4. Modèle de Bangham

Les données cinétiques peuvent être aussi analysées par le Modèle de Bangham donné par l'équation (I.19) afin de déterminer l'étape lente qui se produit dans le système d'adsorption. D'après les résultats rassemblés dans le tableau III.12, on constate que les valeurs de K_0 obtenues selon l'équation de Bangham pour l'adsorption du bleu Maxilon en absence du fer ferrique augmentent dans le même sens que la concentration initiale du colorant, du pH, et diminue avec l'accroissement de la masse en adsorbant et la température. Cependant, les coefficients de corrélations obtenus 0,9356-0,9905 prouvent que la diffusion du colorant bleu Maxilon dans les pores des membranes n'est pas la seule étape de contrôle de vitesse. La même tendance a été observée pour le système bleu maxilon - Fe^{3+} /Membrane (Tableau III.13)

Tableau III.12. Paramètres du modèle de Bangham pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes.

Paramètres	$\alpha 10^{+2}$	$K_0 10^{+1}$ (l(g/l) ⁻¹)	R ²
Effet de la concentration initiale en colorant C_i (mg l⁻¹)			
11	7,91	1,88	0,9841
28	5,13	1,80	0,9888
50	5,60	1,93	0,9356
105	1,52	2,16	0,9905
Effet de la dose en adsorbant (g l⁻¹)			
2,5	10,1	3,60	0,9848
5	8,57	2,49	0,9847
10	7,91	1,88	0,9841
20	6,53	1,19	0,9877
Effet du pH			
4,5	6,65	1,50	0,9448
6,5	6,88	1,56	0,9515
8	7,91	1,88	0,9841
Effet de la température °C			
28	7,91	1,88	0,9841
35	9,23	1,62	0,9797
40	5,56	1,58	0,9853

Tableau III.13. Paramètres du modèle de Bangham pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes en présence des ions Fe³⁺.

Paramètres	$\alpha 10^{+2}$	$K_0 10^{+1}$ (l(g/l) ⁻¹)	R ²
Effet de la concentration initiale en colorant C_i (mg l⁻¹)			
11	16,8	6,38	0,9701
35	10,4	5,12	0,9427
105	8,4	4,22	0,8639
Effet de la dose en adsorbant (g l⁻¹)			
5	12,69	10,37	0,7729
10	16,8	6,38	0,9701
15	16,10	4,56	0,9796
Effet du pH			
7	11,14	4,07	0,7136
8,5	12,98	6,22	0,8418
9,7	2,11	0,937	0,9701
Effet de la température °C			
23	16,8	6,38	0,9701
30	53,11	1,25	0,9588
50	27,82	1,11	0,6477

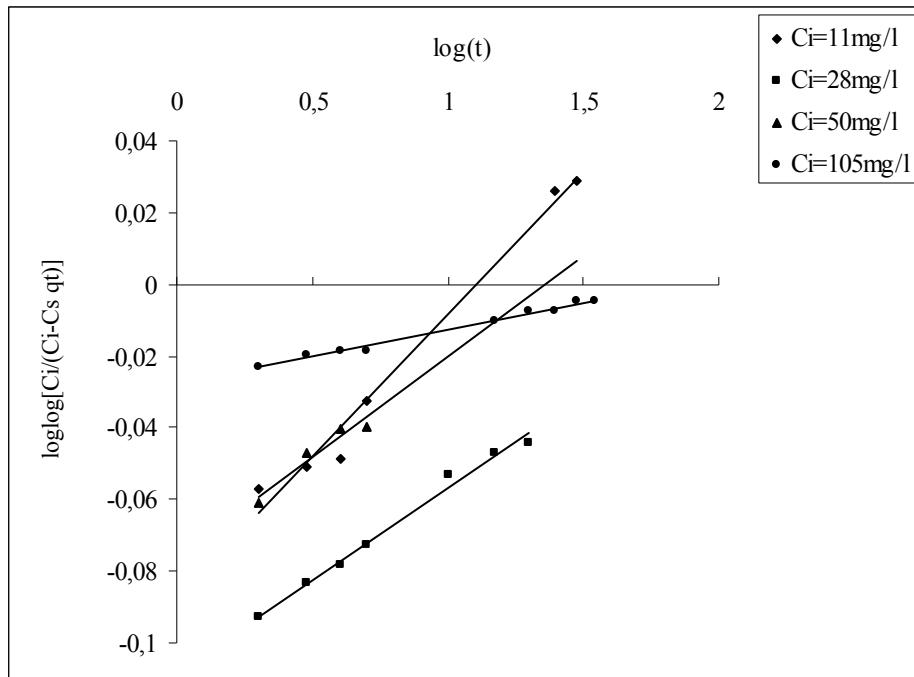


Figure III.28. Modèle de Bangham pour différentes concentrations initiales du bleu Maxilon ($C_s=10\text{g l}^{-1}$; $\text{pH}=8$; $T=28^\circ\text{C}$; $V=500\text{ tr min}^{-1}$).

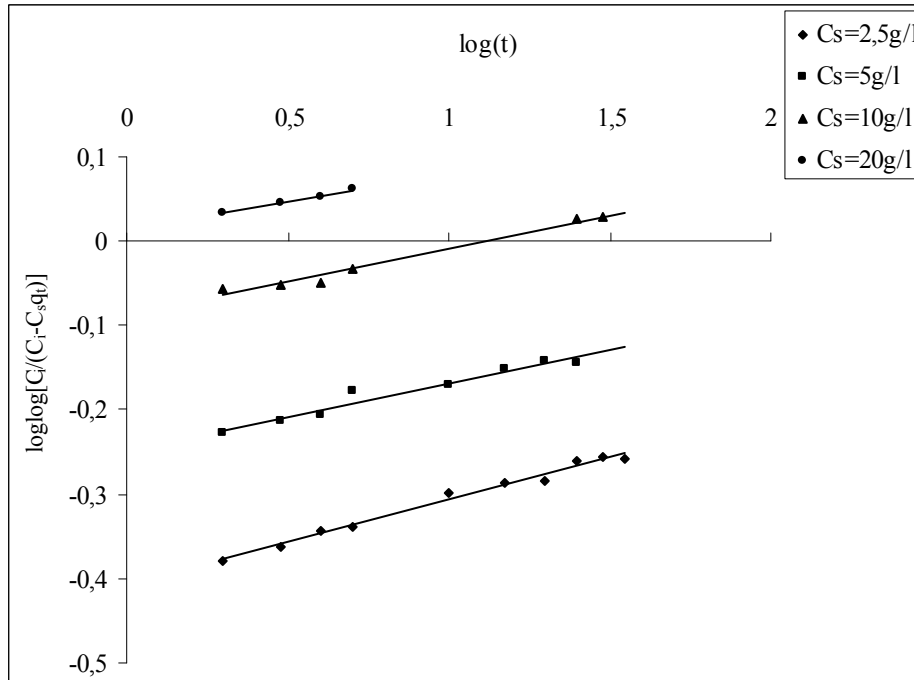


Figure III.29. Modèle de Bangham pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant ($C_i=11\text{mg l}^{-1}$; $\text{pH}=8$; $T=28^\circ\text{C}$; $V=500\text{tr min}^{-1}$).

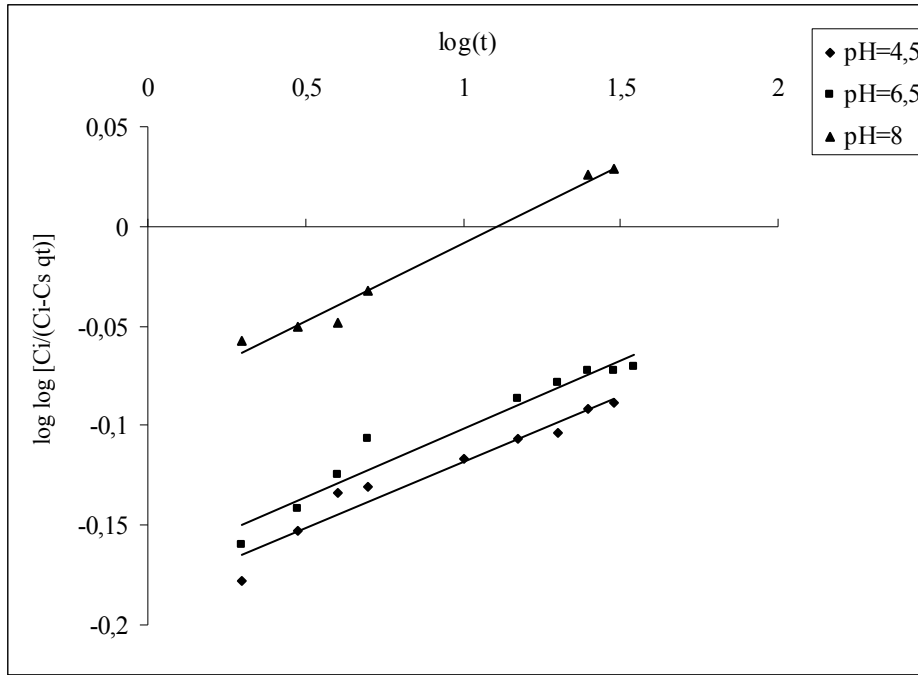


Figure III.30. Modèle de Bangham pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes à différents pH ($C_i=11\text{ mg l}^{-1}$; $C_s=10\text{ g l}^{-1}$; $T=28^\circ\text{C}$; $V=500\text{ tr min}^{-1}$).

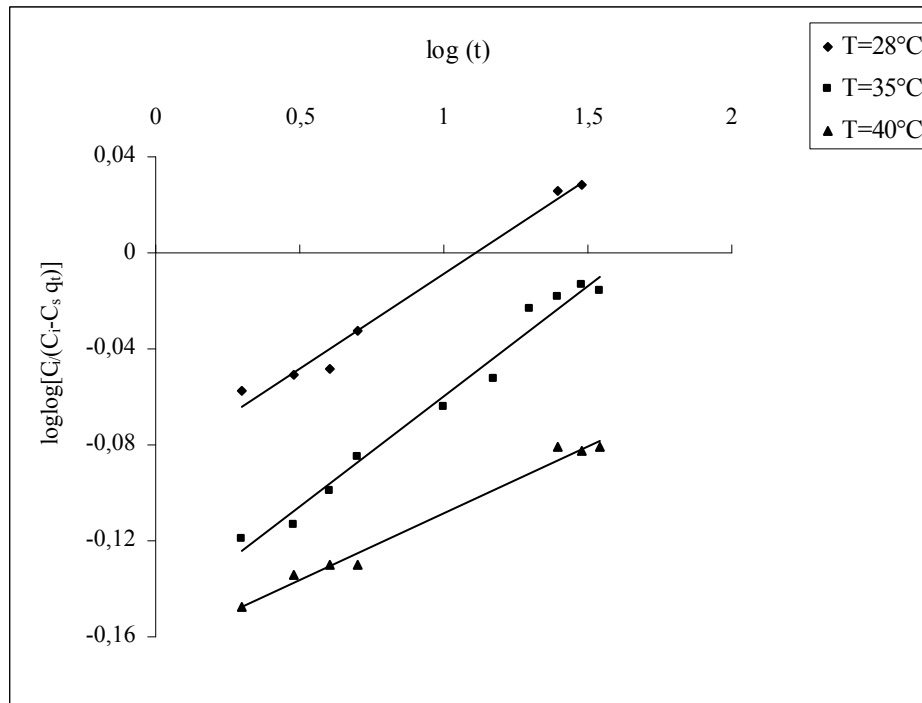


Figure III.31. Modèle de Bangham pour l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes à différentes températures ($C_i=11\text{ mg l}^{-1}$; $C_s=10\text{ g l}^{-1}$; $\text{pH}=8$; $V=500\text{ tr min}^{-1}$).

III.2.2.2. Etude de la cinétique d'adsorption de Fe^{3+}

III.2.2.2.1. Détermination de la constante de vitesse d'adsorption du Fe^{3+}

Pour la détermination de la vitesse d'adsorption du fer ferrique sur les membranes, le modèle cinétique du pseudo second ordre a été appliqué. Les coefficients de corrélation obtenus sont compris entre 0,9973 et 0,9999 (Tableau III.14) ceci montre que le modèle du pseudo second ordre décrit adéquatement les données expérimentales.

Les résultats obtenus montrent aussi que les capacités d'adsorption sont peu affectées par la présence du colorant. En effet, nous constatons une faible variation de la capacité de fixation q_e , de la constante de vitesse K_2 et de la vitesse initiale h en présence du bleu maxilon dans la solution.

Tableau III.14. Constantes cinétiques de l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes selon le modèle du pseudo second-ordre.

Paramètres	q_e cal ($mg\ g^{-1}$)	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	h ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	R^2
En absence du colorant				
C_s ($g\ l^{-1}$)				
2,5	2,151	0,355	1,643	0,9988
5	1,872	0,494	1,730	0,9996
10	0,987	4,766	4,643	0,9999
En présence du colorant				
C_s ($g\ l^{-1}$)				
2,5	2,088	0,362	1,577	0,9973
5	1,746	0,485	1,476	0,9980
10	0,960	4,461	4,114	0,9996

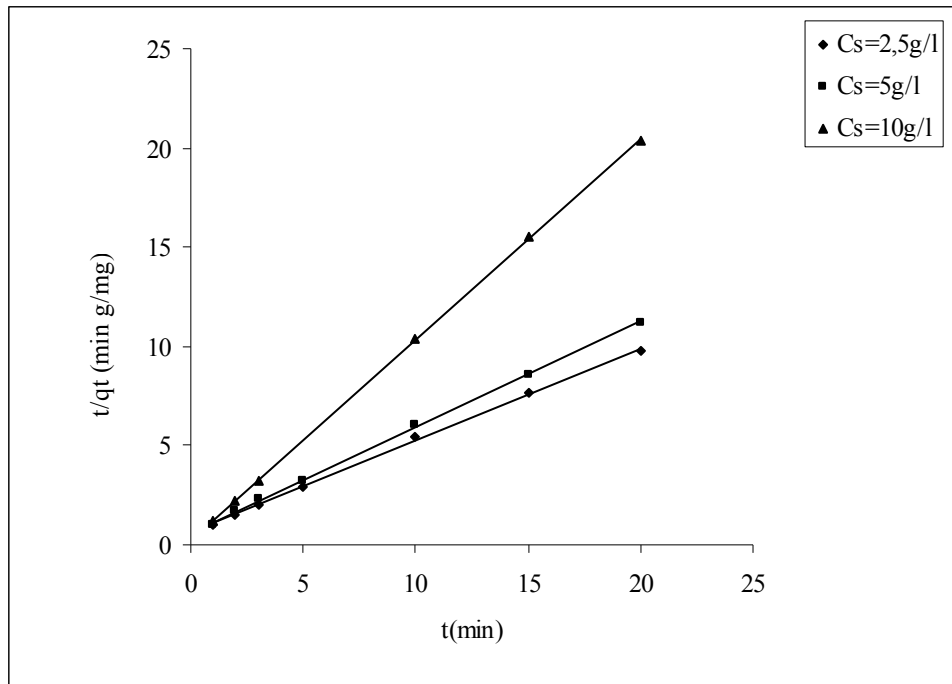


Figure III.32. Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant en absence du colorant.

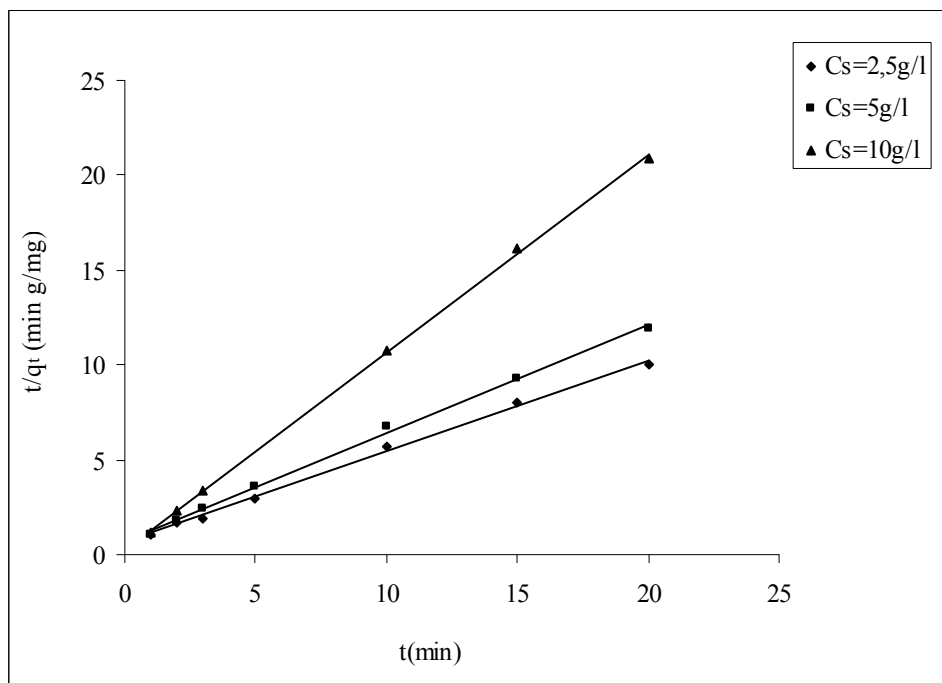


Figure III.33. Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant en présence du colorant.

III.2.2.2.2. Modèle d'Elovich

L'application du modèle d'Elovich sur le système fer- membrane en absence et en présence de colorant pour des doses en adsorbant variant entre 2,5 et 10g l⁻¹ a donné des vitesses initiales (α_{el}) très élevées comparativement à celles obtenues avec le modèle du pseudo-second ordre, montrant ainsi que le modèle d'Elovich est inapproprié pour le système fer-membrane (Tableau III.15).

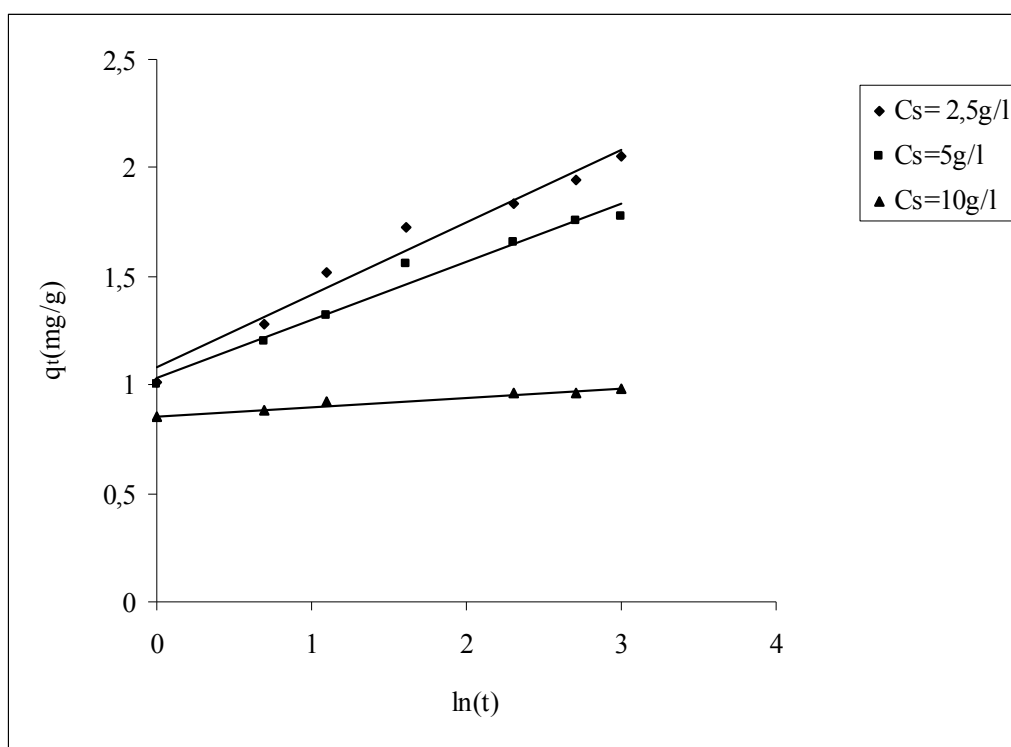


Figure III.34. Modèle d'Elovich pour l'adsorption du Fe³⁺ sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant en absence du colorant.

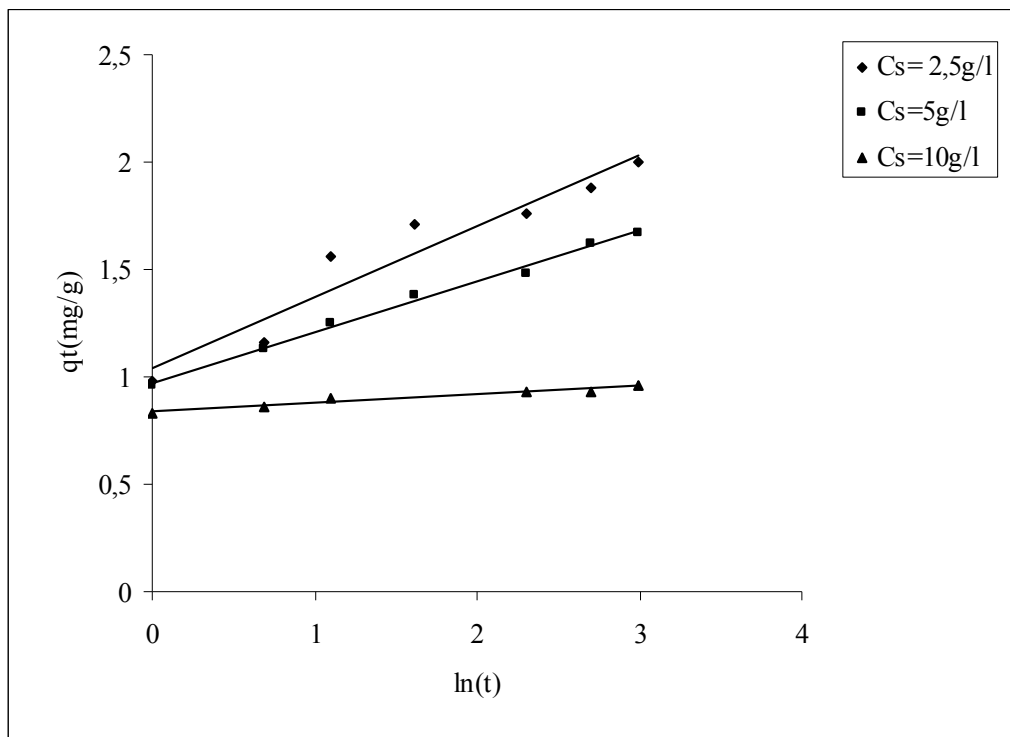


Figure III.35. Modèle d'Elovich pour l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant en présence du colorant.

Tableau III.15. Paramètres du modèle d'Elovich pour l'adsorption des ions Fe^{3+} sur les membranes.

Paramètres	$\beta_{el} \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	$\alpha_{el} \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	R^2
En absence du colorant			
$C_s \text{ (g l}^{-1}\text{)}$	2,98	8,41	0,9706
2,5	3,74	12,65	0,9741
5	23,26	$\gg 10^{+3}$	0,9632
10			
En présence du colorant			
$C_s \text{ (g l}^{-1}\text{)}$	3,04	7,85	0,9246
2,5	4,25	14,65	0,9937
5	25,84	$\gg 10^{+3}$	0,9442
10			

III.2.2.2.3. Détermination de la constante de vitesse intra particulaire de Fe^{3+}

Le modèle de diffusion intra particulaire de Weber et Morris a été appliqué, les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau (III.16). Nous remarquons que les constantes de vitesse de diffusion de Fe^{3+} en présence et en absence du colorant diminuent légèrement en augmentant la dose en adsorbant.

Tableau III.16. Constantes cinétiques de l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes calculées selon le modèle de diffusion intraparticulaire.

Paramètres	C (mg g^{-1})	K_i ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$)	R^2	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) 10^{+8}
En absence du colorant				
$C_s(\text{g l}^{-1})$				
2,5	0,454	0,584	0,9842	1,14
5	0,555	0,448	0,9984	1,38
10	0,753	0,094	0,9944	7,01
En présence du colorant				
$C_s(\text{g l}^{-1})$				
2,5	0,353	0,600	0,9908	1,13
5	0,636	0,34	0,9886	1,26
10	0,733	0,095	0,9915	6,38

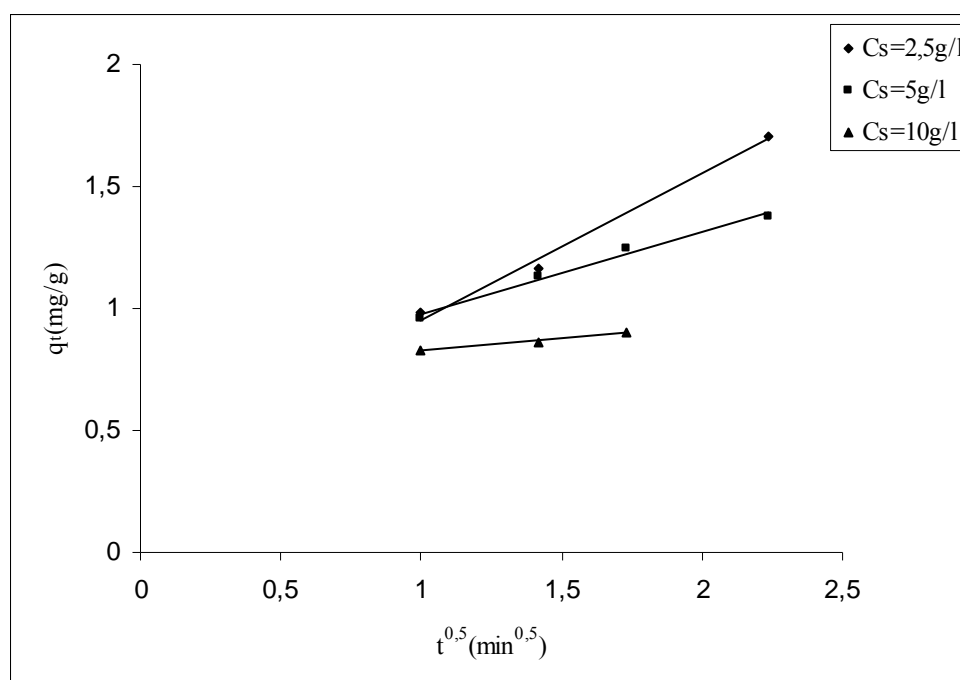


Figure III.36. Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant en présence du colorant.

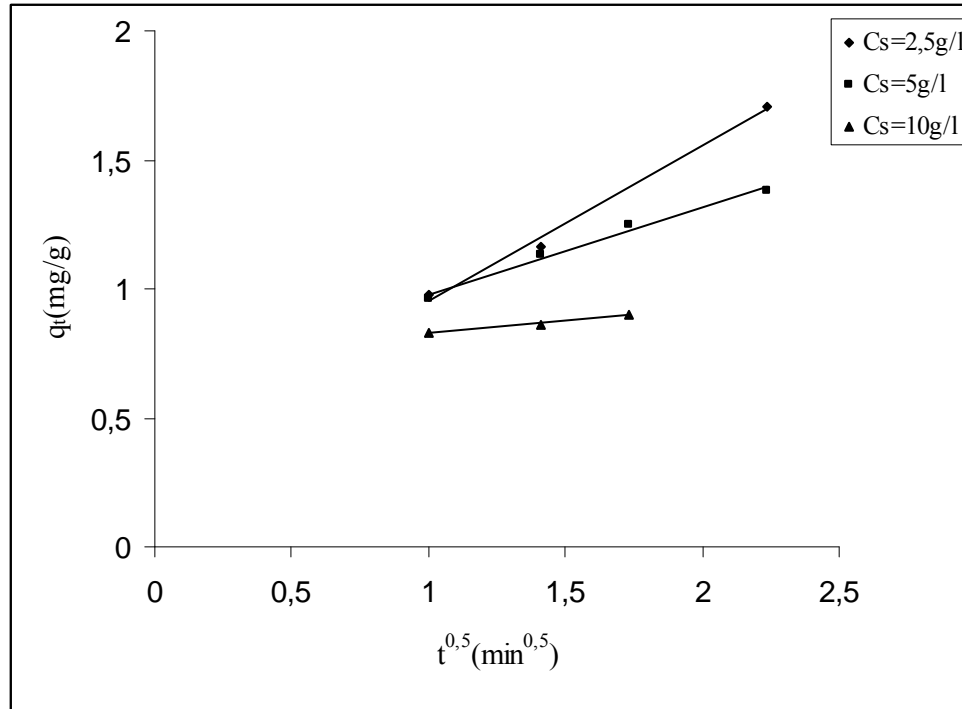


Figure III.37. Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du Fe^{3+} sur les membranes à différentes concentrations en adsorbant en absence du colorant.

III.2.2.2.4. Modèle de Bangham

L'application du modèle de Bangham sur les données expérimentales de l'adsorption du fer ferrique en absence et en présence d'une concentration de $11mg\ l^{-1}$ de bleu Maxilon a donné des profils linéaires avec des coefficients de corrélation variant entre 0,9032-0,9934 montrant que la diffusion des ions Fe^{3+} dans les pores de membranes n'est pas l'unique étape de contrôle de vitesse.

Tableau III.17. Paramètres du modèle de Bangham pour l'adsorption des ions Fe^{3+} sur les membranes.

Paramètres	α	K_0 ($l\ (g/l)^{-1}$)	R^2
En absence du colorant			
C_s ($g\ l^{-1}$)			
2,5	0,286	0,128	0,9503
5	0,396	0,142	0,9842
10	0,239	0,188	0,9823
En présence du colorant			
C_s ($g\ l^{-1}$)			
2,5	0,288	0,123	0,9032
5	0,333	0,132	0,9934
10	0,174	0,180	0,9411

III.2.2.2.5. Etude de la sélectivité de l'adsorption du Fe^{3+} et du bleu Maxilon

L'adsorption relative (a_r) du Fe^{3+} et du bleu Maxilon sur les membranes en système binaire est donnée par l'équation suivante :

$$a_r = \frac{[q_t]_B}{[q_t]_S} \quad (\text{III.12})$$

Avec $[q_t]_B$ et $[q_t]_S$ capacité d'adsorption de chaque adsorbat en système binaire et unique à l'instant t .

De même, la sélectivité de l'adsorption sur les membranes est définie selon l'équation suivante :

$$S = \frac{[a_r]_{\text{Fe}^{3+}}}{[a_r]_{\text{BM}}} \quad (\text{III.13})$$

La figure (III.38) montre que le temps de contact n'affecte pas l'adsorption relative du fer contrairement au bleu Maxilon qui augmente graduellement en fonction du temps ce qui confirme que la présence du colorant dans le milieu n'influe pas sur l'adsorption du fer sur les membranes. Il est à noter également que la sélectivité diminue en fonction du temps puis atteint un palier de saturation au bout de 5min d'adsorption.

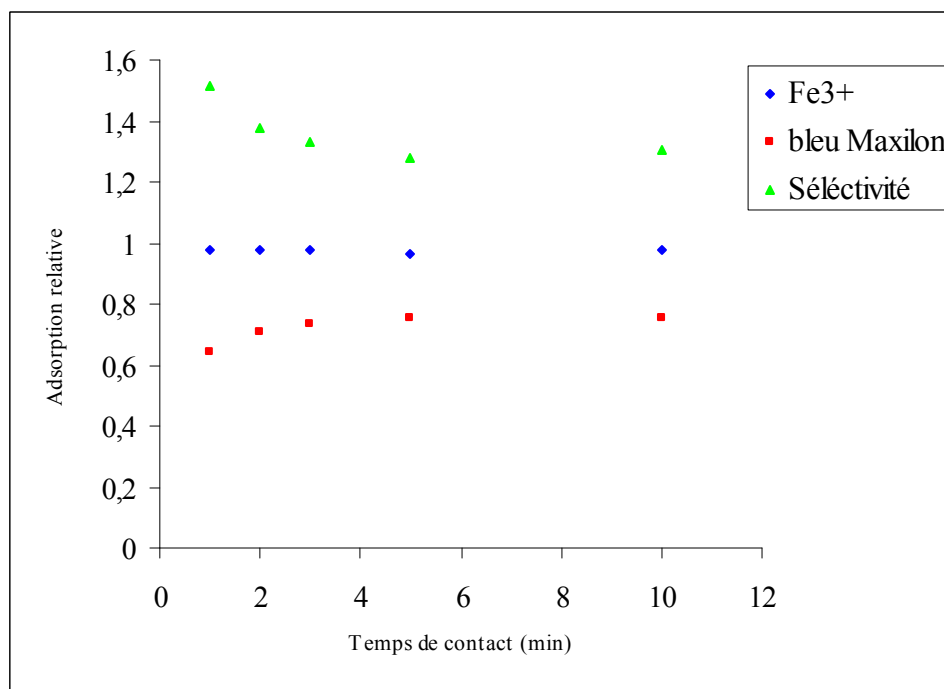


Figure III.38. Sélectivité de Fe^{3+} et du bleu Maxilon.

III.3. Grandeurs thermodynamiques

Dans le but de déterminer le mécanisme d'adsorption, des paramètres thermodynamiques telles que : l'énergie libre ΔG , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° ont été évaluées.

La variation de l'énergie libre est le critère fondamental de spontanéité, la valeur négative de ΔG indique une réaction spontanée.

La variation d'entropie nous renseigne sur l'état du désordre à l'interface solide-liquide durant l'adsorption.

La variation de l'enthalpie indique un processus d'adsorption exothermique si $\Delta H < 0$ et endothermique si $\Delta H > 0$.

III.3.1. Energie libre, enthalpie et entropie :

L'énergie libre ΔG d'adsorption est calculée en utilisant l'équation (III.14)

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (\text{III.14})$$

Où

T est la température (°K), R constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et K_c constante d'équilibre (coefficient de distribution).

La constante K_c est déterminée par la relation suivante :

$$K_c = \frac{C_i - C_e}{C_e} \quad (\text{III.15})$$

Avec:

C_i : Concentration initiale du colorant (mg l^{-1}).

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre (mg l^{-1}).

La variation d'enthalpie ΔH° et de l'entropie ΔS° de l'adsorption peuvent être estimées en utilisant l'équation de Van't Hoff donnée par l'équation (III.16) :

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{III.16})$$

ΔS^0 et ΔH^0 sont obtenues respectivement de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite représentant $\ln K_c$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (Figure III.39)

Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.18.

Les valeurs négatives de la variation d'énergie libre confirment la faisabilité du processus d'adsorption et montrent une adsorption de nature spontanée avec un degré d'affinité élevé entre les molécules du colorant et la surface d'adsorbant.

D'autre part la valeur de l'enthalpie obtenue ($-39,417 \text{ KJ mole}^{-1}$) traduit une adsorption de nature physique, en général, pour des valeurs d'enthalpie comprises entre -4 et -40 KJ mole^{-1} , le processus d'adsorption est physique et il est de nature chimique pour la gamme comprise entre -40 à 800 KJ mole^{-1} (Crini et Badot., 2008). En outre la valeur négative de l'enthalpie implique un processus d'adsorption exothermique, alors que la valeur négative de l'entropie est le résultat des interactions entre le colorant bleu Maxilon et les membranes et révèle la diminution du désordre à l'interface solide/solution durant l'adsorption.

Des résultats analogues des valeurs négatives de (ΔG), (ΔH°) et (ΔS°) ont été reportés pour la sorption du bleu de turquois de Gemazol sur la pulpe de betterave (Aksu et Isoglu., 2006)

Tableau III.18. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu Maxilon sur les membranes.

T (°K)	ΔG (KJ mole ⁻¹)	ΔH° (KJ mole ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mole ⁻¹)	R ²
301	-5,931			
308	-5,429	-39,417	-112,488	0,9538
313	-4,559			

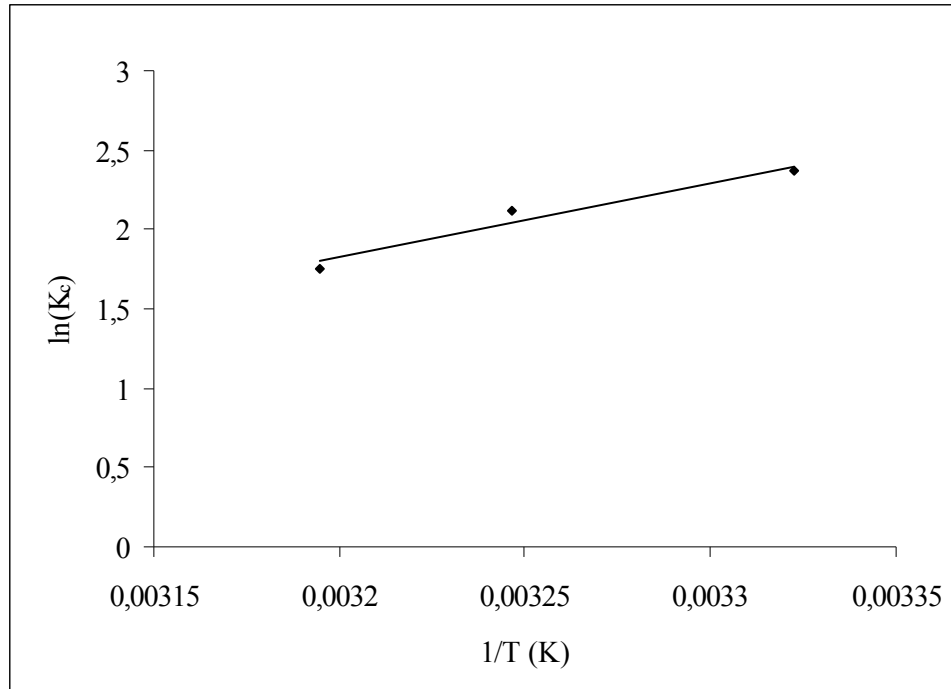


Figure III.39. Variation de $\ln(K_c)$ en fonction de $1/T$.

III.4.Conclusion

L'application de modèles cinétiques nous a permis d'évaluer l'ordre de la réaction de fixation des différents systèmes étudiés, de même que les paramètres liés aux résistances de transfert de matière interne.

L'exploitation des résultats de cette étude cinétique nous conduit à déduire que :

- * La cinétique d'adsorption du colorant bleu Maxilon, Fe^{3+} et la mixture sur les membranes est d'ordre 2, cette conclusion est basée sur les coefficients de corrélation élevés et la concordance des valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre q_e calculées à partir du modèle du second ordre avec celles déterminées expérimentalement pour la plupart des expériences effectuées.

- * La diffusion du colorant se produit seulement dans les macro pores, la même tendance a été également observée dans le cas du système bleu Maxilon –Fer – membrane et Fe^{3+} -membrane.

* La diffusion dans les pores n'est pas l'unique étape de contrôle de vitesse, ce résultat est vérifié par l'application du modèle de Bangham pour les différents systèmes étudiés.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier les performances d'un adsorbant d'origine animale rejeté sans valorisation vis à vis d'un colorant basique le bleu Maxilon caractérisé par une faible biodégradabilité et d'un métal lourd le fer ferrique.

Les résultats de l'analyse des propriétés physiques et structurales du matériau adsorbant a révélé des groupements fonctionnels (amine, hydroxyle, carboxyle.....).

L'étude cinétique a montré la rapidité du processus d'adsorption du colorant bleu Maxilon et de Fe^{3+} sur les membranes un quasi équilibre est atteint au bout de 5 à 10 minutes.

L'application des modèles cinétiques nous a permis d'évaluer l'ordre de la réaction de fixation et les paramètres liés aux résistances de transfert de matière interne pour les différents systèmes étudiés. En égard des résultats obtenus, la vitesse d'adsorption suit l'ordre 2.

Des corrélations permettant de prédire l'évolution de la quantité de fixation du colorant en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en colorant et concentration en adsorbant ont été établies avec une marge d'erreur acceptable respectivement égale à 2,50 et 3,67%

L'analyse thermodynamique révèle une réaction de fixation spontanée ($\Delta G < 0$) et exothermique ($\Delta H < 0$); elle révèle également une valeur négative de l'entropie (ΔS) montrant une diminution du désordre à l'interface solide-liquide.

En système binaire, le fer a montré une affinité et une sélectivité élevée pour les membranes.

L'étude d'équilibre d'adsorption a été examinée en faisant varier le pH et la masse d'adsorbant pour différentes concentrations initiales de l'adsorbat.

Les isothermes d'adsorption obtenues sont adéquatement décrites par le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélation élevés indiquant l'hétérogénéité de la surface des membranes.

Et enfin, pour terminer, nous retenons que la membrane coquillière n'ayant subi aucun traitement est très efficace pour l'élimination du colorant bleu Maxilon et du fer ferrique des solutions aqueuses et confirme l'intérêt technique et économique du procédé d'adsorption sur des déchets disponibles.

D'autre part, nous proposons également comme perspective de ce travail de tester l'efficacité des membranes sur une mixture de composés organiques tels que les colorants et les additifs alimentaires.

Références Bibliographiques

- Aksu, Z., Isoglu, I. A., 2006.** Use of agricultural Waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials B* 137, 418-430.
- AL-Futaisi, A., Jamrah, A., Al-Hanai., 2007.** Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite. *Desalination* 214, 327-342.
- Al-Ghouti, M. A., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., Ahmed, M. N., 2003.** The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environment Management* 69, 229-238.
- Alkan, M., Dogan, M., Turhan, Y., Demirbas, O., Turan, P., 2008.** Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 139, 213-223.
- Allen, S. J., Koumanova, B., 2005.** Decolourisation of water/wastewater using adsorption: review. *Chem.Techol. metal* 3, 175-192.
- Arami, M., Limace, N. Y., Mahmoodi, N. M., 2006.** Investigation on the adsorption capability of eggshell membrane towards model textile dyes. *Chemosphere* 65, 1999-2008.
- Attia, A. A., Girgis, B. S., Kedr, S. A., 2003.** Capacity of activated carbon derived from pistachio shells by H_3PO_4 in the removal of dyes and phenolics. *J.Chem. Technol. Biotechnol* 78, 611-619.
- Aydin, H., Bulut, Y., Yerlikaya, C., 2008.** Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management* 87, 37-45.
- Babibuyuk, M., Forster, C. F., 2003.** An examination of the adsorption characteristics of basic dye onto live activated sludge system. *Process Biochemistry* 38, 1311-1316.
- Basar, C. A., 2006.** Applicability of various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Matererials B*135, 232-241.
- Batzias, F. A., Sediras, D. K., 2007.** Simulation of dye adsorption by beech sawdust batch as affected by pH. *Journal of Hazardous Matererials* 141, 668-679.
- Cardot, C., 2002.** Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques cours et problèmes résolus.
- Cavas, L., Cengiz, S., 2008.** Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Bioresource Technology* 99, 2357-2363.
- Chakraborty, S., De, S., DasGupta, S., Basu, J. K., 2005.** Adsorption study for the removal of basic dye: experimental and modelling. *Chemosphere* 58, 1079-1086.
- Chien, S. H., Clayton, W. R., 1980.** Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soil. *J.Am.Soil Sci.Soc.*44,265-268.
- Chitour, C. E., 1992.** Physico-chimie des surfaces, volume II, ed OPU, Alger.
- Chitour, C. E., 2004.** Physico-chimie des surfaces, L'adsorption gaz- solide et liquide- solide, 2^{ème} édition augmentée, tome 2, Alger.
- Choy, K. K. H., Ko, D. C. K., Cheung, C. W., Porter, J. F., Mckay, G., 2004.** Film and Intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. *Journal of Colloid and Interface Science* 271, 284-295.
- Chu, H. C., Chen, K. M., 2002.** Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochemistry* 37, 595-600.

- Crini, G., 2008.** Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. *Dyes and pigments* 77, 415-426.
- Crini, G., Badot, P. M., 2008.** Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* 33, 399-447.
- Crini, G., Gimbert, F., Robert, C., Martel, B., Adam, O., Morin-Crini, N., DeGiorgi, F., Badot, P. M., 2008.** The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: batch studies. *Journal of Hazardous Materials* 153, 96-106.
- Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F., Robert, C., 2007.** Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology* 53, 97-110.
- Dali-Youcef, Z., Bouabdasselem, H., Bettahar, N., 2006.** Elimination des composés organiques par des argiles locales. *C.R. Chimie* 9, 1295-1300.
- Delia, T., Isik, M., 2005.** Toxicity and intermediates of C.I. Direct red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic. *Process Biochemistry* 40, 2235-2244.
- Demirbas, E., Kobya, M., Sulak, M.T., 2008.** Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. *Bioresource Technology* 99, 5368-5373.
- Doğan, M., Özdemir, Y., Alkan, M., 2007.** Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and pigments* 75, 701-713.
- Donzé, J. J., 1988.** Colorant textiles. *Techniques de l'ingénieur*, K 350.
- Eckenfelder, W. W., 1992.** Chemical oxidation, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth Technomic.
- El Hendawy, A. N. A., 2003.** Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon. *Carbon* 41, 713-722.
- El-Khaiary, M. I., 2007.** Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth. *Journal of Hazardous Materials* 147, 28-36.
- Encyclopédie Encarta., collection (2005).**
- Encyclopédie Universalis III., (1997).**
- Eren, Z., Acar, F. N., 2007.** Equilibrium and kinetic mechanism for Reactive Black 5 sorption onto high lime Soma fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 143, 226-232 .
- Gücek, A., Sava, S., Bilgen, S., Mazmanci, M. A., 2005.** Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 286, 53-60.
- Gupta, V. K., Jain, R., Varshney, S., 2007.** Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk-An Agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials* 142, 443-448.
- Gupta, V. K., Rastogi, A., 2008.** Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by non-living algal biomass *Oedogonium* sp. And *Nostoc* sp- A comparative study. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 64, 170-178.
- Gürses, A., Doğan, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., Karaca, S., 2007.** The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials* B139, 217-228.

Hamdaoui, O., 2006. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials B* 135, 264-273.

Hameed, B. H., El Khaiary, M. I., 2008. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. *Journal of Hazardous Materials* 153, 701-708.

Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., Ahmad, A.L., 2008. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent : Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste.

Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., Ahmad, A.L., 2008. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 316, 78-84.

Ho, Y. S., Chiang, T. H., Hsueh, Y. M., 2005. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemistry* 40, 119-124.

Ho, Y. S., McKay, G., 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection* 76 B, 183-191.

Ho, Y. S., 2006. Review of second order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials B* 136, 681-689.

Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem.Rev*; 95, 69-96.

Imamoglu, M., O, Tekir., 2008. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination* 228, 108-113.

Jumasiah, A., Chuah, T. G., Gimbon, J., Choong, T. S. Y., Azni, I., 2005. Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetic studies. *Desalination* 186, 57-64.

Karagozoglul, B., Tasdemir, M., Demirbas, E., Kobya, M., 2007. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 147, 297-306.

Karaka, S., Gürses, A., Bayrak, R., 2004. Effect of some treatments on the adsorption of methylene blue by bakays lignite. *Energy Convers Manag* 45, 1693-1704.

Kavitha, D., Namasivayam, C., 2007. Recycling coir pith, an agricultural solid waste, for the removal of procion orange from wastewater. *Dyes and pigments* 74, 237- 248.

Koller, E., 2001. Génie chimique, dunod Paris, pp339-364.

Kumar, K. V., Rramamuthi, V., Sivanesan, S., 2005. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 284, 14-21.

Kumar, K. V., Porkodi, K., 2007. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *Journal of Hazardous Materials* 146, 214-226.

Kumar, K. V., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2006. Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* sp,afresh water algae. *Dyes and pigments* 69, 102-107.

Lata, H., Garg, V. K., Gupta, R. K., 2007. Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using parthenium hysterophorus. An agricultural waste. *Dyes and pigments* 74, 653-658.

Le Cloirec, P. Adsorption en traitement de l'air. *Techniques de l'ingénieur*, G 1770.

- Lyubchik, S. I., Lyubchik, A. I., Galushko, O. L., Tikhonova, L. P., Vital, J., Fonseca, I. M, Lyubchik, S. B., 2004.** Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. *Colloids and Surfaces A: Physicochem .Eng.Aspects* 242, 151-158.
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., 2006.** Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash- kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and pigments* 69, 210-223.
- Marungrueng, K., Pavasant, T., 2006.** Removal of basic dye (Astrazon blue FGRL) using macroalgae *Caulerpa lentillifera*. *Journal of Environmental Management* 78 , 268-274.
- Masschelein, W. J.** Processus unitaires du traitement de l'eau potable, traduit de l'américain par H.Chevolet.
- Ming-Shen, C., Pang-Yen, L., Hsing-ha, L., 2003.** Adsorption behaviour of dye AAVN and RB4 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 34, 625-634.
- Miretzky, P., Saralegui, A., Cirelli, A. F., 2006.** Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere* 62, 247-254.
- Mishra, S. K., Kanungo, S. B., Rajeev, R., 2003.** Adsorption of sodium dodecyl benzenesulfonate onto coal. *Journal of Colloid and Interface Science* 267, 42-48.
- Morais, L. C., Freitas, E. P., Goncalves, L. T., Vasconcelos, C. G., 1999.** Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. *Water Research* 33, 979-988.
- Nadeem, M., Mahmood, A., Shahid, S. A., Shah, S. S., Khalid, A. M, McKay, G., 2006.** Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. *Journal of Hazardous Materials B138*, 604-613.
- Namasivayam, C., Kanchana, N., Yamuna, R. T., 1993.** Waste banana pith as adsorbent for the removal of Rhodamine B from aqueous solution. *Waste Management* 13, 89-95.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B., Seffen, M., 2007.** Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L) fibres. *Journal of Hazardous Materials B139*, 280-285.
- Nehrenheim, E., Gustafsson, J. P., 2008.** Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments. *Bioresource Technology* 99, 1571-1577.
- Neyense, E., Baeyens, J., Weemaes, M., De Heyder, B., 2003.** Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials B1998*, 91-106.
- Noroozi, B., Sorial, G. A., Bahrami, H., Arami, M., 2007.** Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent silk worm pupa. *Journal of Hazardous Materials B139*, 167-174.
- Pehlivan, E., Yanik, B. H., Ahmetli, G., Pehlivan, M., 2008.** Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. *Bioresource Technology* 99, 3520-3527.
- Rathinam, A., Raghava, R., Balachanchan, U., 2007.** Removal of basic yellow dye from caulerpa scalpelliformis. *Journal of Hazardous Materials* 147, 68-76 46.
- Rodier, J., Bazin, C., Broutin, J. P., Chambon, P., Champsaur, H., Rodi, L., 2005.** L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. *Chimie, Physico-Chimie, Microbiologie, Biologie, Interprétation des résultats*.
- Rozada, F., Otero, M., Morán, A., García, A. I., 2008.** Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials. *Bioresource Technology* 99, 6332-6338.

Sani, R. K., Banerjee, U. C., 1999. Decolorisation of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp. *Enzyme and microbial Technology* 24, 433 – 437.

Saucedo, I., Guibal, E., Roussy, J., Le Cloirec, P. Traitement des eaux uranifères par biosorption sur chitosanes modifiés.

Sener, S., 2008. Use of solide wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 138, 207-214.

Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarayan, P. R., Subburaam, C. V., 2006. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology* 97, 1618-1625.

Shivaji, S., Ranyana, S., Roy, D., 2004. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic toxicology* 66, 319-329.

Singh, D. K., Srisvatava, B., 2001. Basic dyes removal from wastewater by adsorption on rice husk. *Carbon, Indian J. Chem. Technol* 8, 133-139.

Stumm, W., Morgan, J. J., 1981. *Aquatic Chemistry*, 2nd ed. Wiley Interscience, New York.

Sulak, M. T., Dermirbas, E., Kobya, M., 2007. Removal of Astrazon yellow 7 GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource Technology* 98, 2590-2598.

Sun, L. M., Meunier, F., 1998. Adsorption. Aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur*, J2730.

Tsai, W. T., Yang, J. M., Lai, C. W., Cheng, Y. H., Lin, C. C., Yeh, C. W., 2006. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology* 97, 488-493.

Van Der Bruggen, B., Lejon, L., Vandecasteele, C., 2003. Reuse, Treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Technol* 37, 17, 3733-3738.

Viraraghavan, T., Fu, Y., 2002. Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology* 82, 139-145.

Wang, S., Ariyanto, E., 2007. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 25-31.

Weber, W. J., Morris, J. C., 1962. Advances in water pollution research: Ind. Proc. Int. Conf. On water pollution Symp 2, 231-266.

Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., McKay, G., 2004. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry* 39, 693-702.

Yeddou, N., Bensmaili, A., 2005. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture. *Desalination* 185, 499-508.

Yeddou, N., Bensmaili, A., 2006. Equilibrium and kinetic modelling of methylene blue biosorption by pretreated dead *Streptomyces rimosus*: effect of temperature. *Chemical Engineering Journal* 119, 121-125.

Yeddou, N., Bensmaili, A., 2007. Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. *Desalination* 206, 127-134.

Yeddou, N., Bensmaili, A., 2008. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*. Article in press doi: 10.1016/j. CEJ. 2008.06. 024.

Références Bibliographiques

Yu, L. J., Shukla, S. S., Dorris, K. L., Shukla, A., Margrave, J. L., 2003. Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. *Journal of Hazardous Materials B100*, 53-63.

Zawlotzki Guivarch, E., 2004. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat. Université de Marne-la-vallée.

ANNEXES

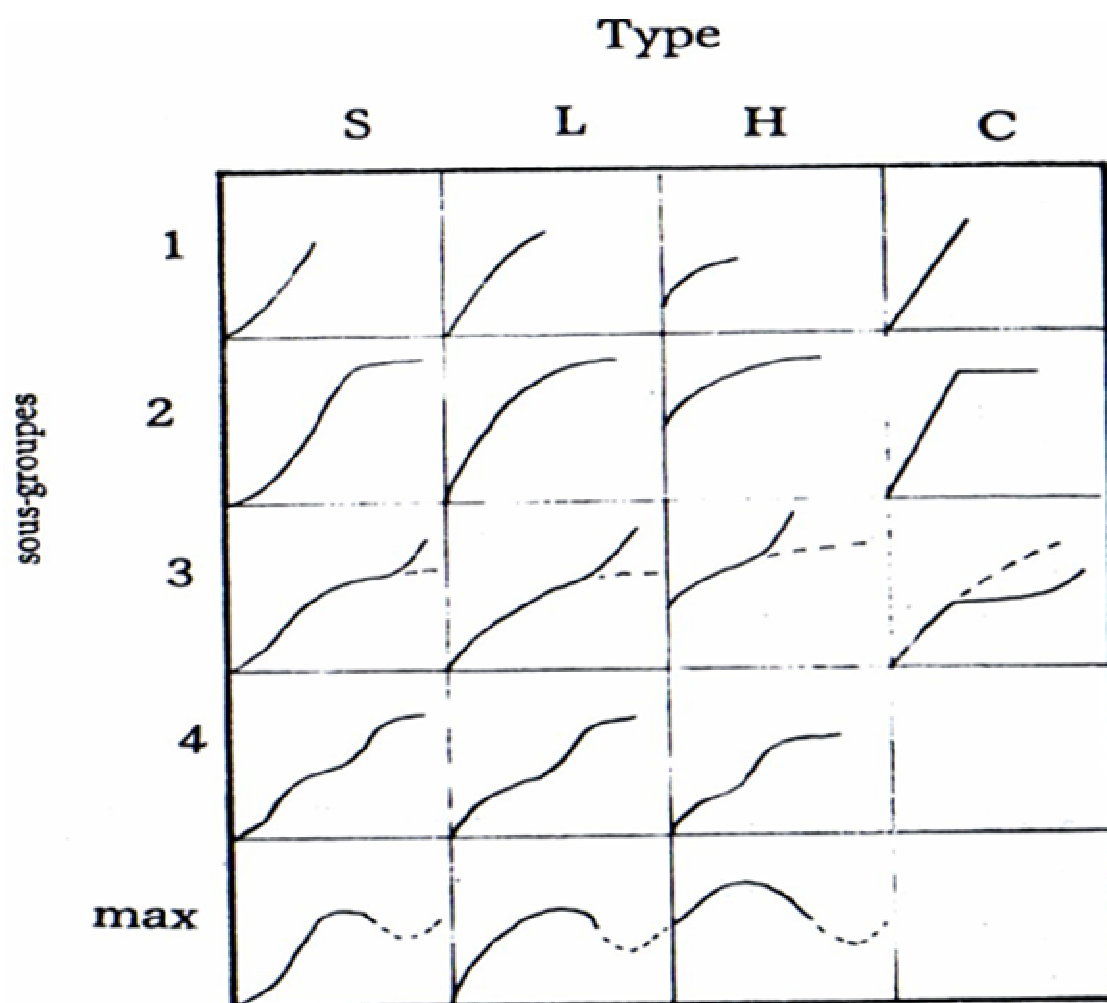


Figure A1. Classes d'isothermes d'après Giles.

Distribution granulométrique

Le diamètre moyen des particules de membrane a été déterminé par tamisage (méthode d'analyse granulométrique).

Les résultats de l'analyse sont regroupés dans le tableau suivant :

N° du tamis	Ouverture du tamis (mesh)	d_i moyen (mesh)	% masse retenue	% massique cumlé haut	% massique cumlé bas
1	0,63	0,7119	0,2144	0,2144	98,8094
2	0,5	0,565	0,3305	0,5449	98,595
3	0,4	0,45	4,1142	4,6591	98,2645
4	0,315	0,3575	11,3233	15,9824	94,1503
5	0,25	0,2825	26,1738	42,1562	82,827
6	0,2	0,225	8,039	50,1952	56,6532
7	0,16	0,18	15,3384	65,5336	48,6142
8	0,125	0,1425	6,746	72,2796	33,2758
9	0,1	0,1125	11,2656	83,5452	26,5298
10	0	0,05	15,2642	98,8094	15,2642

Le diamètre moyen des particule de membrane : $d_p = 109$ micromètre.

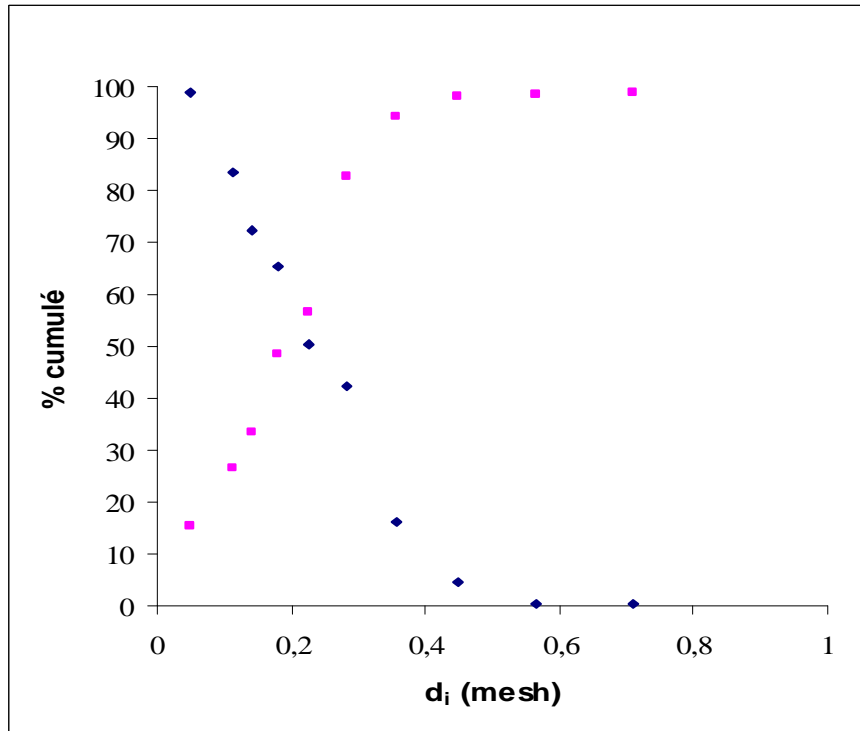


Figure B.1. Distribution granulométrique des particules de membrane

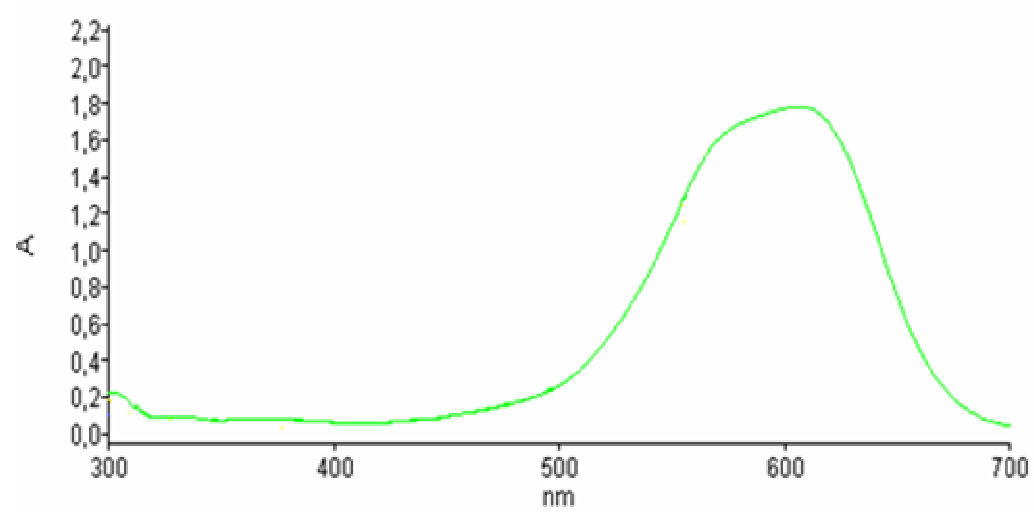


Figure C.1. Courbe de balayage de longueur d'onde du colorant Bleu Maxilon .

Méthode par spectrophotométrie d'absorption moléculaire à l'orthophénanthroline

Principe

Après oxydation en milieu acide, le fer est réduit à l'état ferreux et dosé par spectrophotométrie en utilisant la coloration rouge donnée par les sels ferreux avec la phénanthroline 1,10.

Réactifs

Préparer tous les réactifs à partir d'eau ultra pure exempte de toute trace de fer.

-Acide chlorhydrique($d=1,25$).

-Solution d'acétate d'ammonium :

Acétate d'ammonium 40g.

Acide acétique cristallisable 50ml.

Eau ultra pure 100ml.

-Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 100 g l^{-1} à renouveler toutes les semaines.

-Solution de peroxydisulfate de potassium à 40 g l^{-1} à conserver dans un flacon en verre brun.

-Solution de chlorhydrate de phénanthroline 1,10 à 0,5% . Conserver cette solution au réfrigérateur. La renouveler dès l'apparition d'une coloration.

-Solution mère étalon de fer à 1 g l^{-1}

Peser exactement 100 mg de fil de fer non oxydé, introduire dans une fiole conique, ajouter 5ml d'acide chlorhydrique et environ 40ml d'eau ultra pure. Chauffer jusqu'à ébullition pour obtenir la dissolution complète. Laisser refroidir, transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter les eaux de rinçage de la fiole conique, ajuster le volume.

-Solution fille étalon de fer à 10 mg l^{-1} .

Diluer au 1 / 100 la solution précédente au moment de l'emploi.

Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées de 50 ml, préparer les dilutions suivantes :

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV	V
Solution fille étalon de fer à $0,010 \text{ mg l}^{-1}$ (ml)	0	1	2	5	7.5	10
Eau ultra pure (ml)	50	49	48	45	42,5	40
Correspondance en milligrammes de fer par litre	0	0,2	0,4	1	1,5	2

Mode opératoire

Introduire 50 ml d'échantillon acidifié dans une fiole conique. Ajouter 5 ml de solution de peroxydisulfate de potassium, porter à ébullition pendant 40 min environ. Après refroidissement, ajuster le volume à 50 ml dans une fiole jaugée. Ajouter 2ml de solution d'acétate d'ammonium. Mélanger, vérifier que le pH est voisin de 4,5 (compris entre 3,5 et 5,5). Ajouter 2ml de solution de phénanthroline 1,10. Préparer un témoin avec 50 ml d'eau ultra pure traitée dans les mêmes conditions. Laisser à l'obscurité pendant 15min. Effectuer les lectures au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 510 nm. Tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

Résumé

L'objectif visé dans ce présent travail est d'examiner les capacités sorptives d'un déchet agroalimentaire (les membranes des coquilles d'œufs) vis à vis d'une mixture de colorant-métal lourd (bleu Maxilon-Fer). Les résultats issus des essais d'adsorption en batch ont montré que les capacités de fixation les plus élevées ont été obtenues à pH basique et à température ambiante. Des modèles cinétiques ont été appliqués aux différentes cinétiques obtenues. Il a été montré que les cinétiques d'élimination du colorant et du fer suivent l'ordre 2 pour les différents cas étudiés. De même, nous avons proposé des modèles mathématiques permettant de prédire les quantités de colorant adsorbées en fonction du temps, de la concentration initiale en adsorbat, et de la concentration en adsorbant.

Les résultats obtenus montrent que la présence du fer dans le milieu freine la fixation du bleu Maxilon sur les membranes par contre, nous remarquons une bonne adsorption du métal en présence de colorant. En système binaire, le fer a montré une affinité et une sélectivité élevées pour les membranes.

L'équilibre d'adsorption du colorant sur les membranes est parfaitement décrit par l'isotherme de Freundlich et ceci en présence et en absence des ions ferriques.

L'étude thermodynamique a montré des valeurs de chaleur d'adsorption négatives dans le domaine des températures étudiées. Ceci montre que l'adsorption est exothermique.

Abstract

The aim in this present work is to examine the sorptives capacities of an agroalimentary waste (membrane of the Egg shells) toward dye- heavy metal mixture (Maxilon blue- Iron).

The consequential results from the tests of adsorption in batch have shown that the highest adsorption capacities were obtained at pH basic and ambient temperature. Kinetic models were applied for various obtained kinetics. It was shown that the kinetics of dye and iron elimination follow order 2 for the various studied cases. In the same way, we had proposed mathematical models to let us to predict the quantities of dye adsorbed by time, the initial dye concentration, and the adsorbent dosage.

The results obtained show that the presence of iron in the medium slows down the adsorption of Maxilon blue on the membranes on the other hand; we detect a good adsorption of metal on presence of dye. In binary system, iron showed an affinity and a raised selectivity for the membranes.

The adsorption equilibrium of the dye on the membranes was established by Freundlich's isotherm in presence and absence of the ferric ions.

The thermodynamic study had shown negative heat adsorption values in the field of the temperatures studied. This explains that the adsorption is exothermic.