REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Département du Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de Fin d'Etudes de Master

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique

THEME

MODELISATION LINEAIRE ET NON LINEAIRE DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE AU MOYEN D'UN BIOSURFACTANT

Proposé et dirigé par :

Pr. BENKORTBI OTHMANE

Dr. LAIDI Maamar

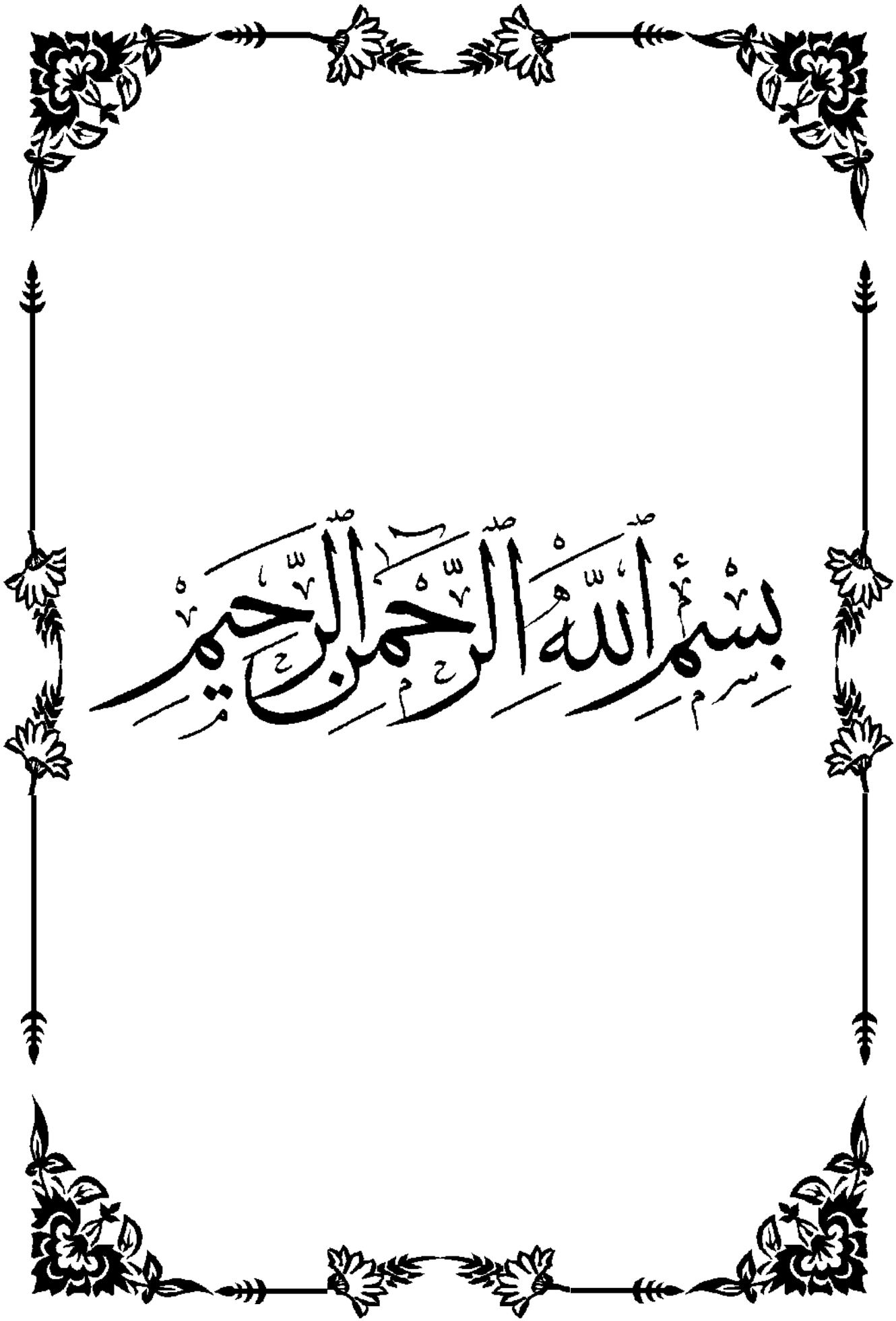
-

Présenté par :

IRKI Yasmine

BERKANI Kauther

Promotion : 2019/2020


بسم الله الرحمن الرحيم

Dédicaces

C'est avec un très grand honneur que je dédie ce modeste travail aux personnes les plus chères au monde après mon DIEU pour leurs sacrifices :

A Mes chers parents que dieu les gardes et préserve.

A Ma sœur.

A Mes frères

A toute la famille« IRKI» sans exception.

Je remercie mon amie berkani kauther qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail

A Mes amies

A Tous mes collègues de 2émes année master génie chimie

Promotion 2019/2020

yasmine

Dédicaces

C'est avec un très grand honneur que je dédie ce modeste travail aux personnes les plus chères au monde après mon DIEU pour leurs sacrifices :

A Mes chers parents que dieu les gardes et préserve.

A Mes sœur.

A Mon frères

A toute la famille« berkani» sans exception.

Je remercie mon amie irki yasmine qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail

A Mes amies

A Tous mes collègues de 2émes année master génie chimie Promotion 2019/2020

kauther

Remerciements

Tout d'abord, On rend grâce à Allah, le tout puissant qui nous a donné la santé et la volonté pour accomplir ce travail.

Nous tenons à exprimer à notre promoteur Monsieur BENKORTBI Othmane, Professeur à l'université de Médéa, notre profonde reconnaissance pour le grand souci scientifique dont il a fait preuve pour la réalisation de ce travail. Ses conseils, son soutien, et la confiance qu'il a eue à notre égard.

Nous exprimons aussi à notre co-promoteur Monsieur LAIDI Maamar, Maitre de conférences A à l'université de Médéa, notre parfaite considération pour la bienveillance et de la grande disponibilité dont il a fait preuve.

Nous remercions Monsieur NEDJHIOUI Mohamed, Maitre de conférences A à l'université de Médéa, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury.

Nos vifs remerciements iront à Mme BOUKHELKHAL Asmaa, Maitre de conférences B à l'Université de Médéa pour avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, nous adressons nos chaleureux remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, ainsi qu'à ceux qui nous ont soutenu et encouragé d'une façon ou d'une autre.

ملخص
تمت دراسة امتزاز الميثيلين الأزرق من محلول مائي على عامل حيوي وتم تحديد التوازن المتساوي. تم تحليل البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها بتركيزات أولية مختلفة باستخدام ثلاثة عشر نموذجًا متساويًا. من أجل تحديد أفضل متساوي للحرارة ، تم استخدام أربع وظائف خطأ لتقييم النتائج بطريقة الانحدار غير الخطي. وقد أظهر تحليل الأخطاء أن نموذج Langmuir-I ذي المعلمتين ونموذج Toth ذي المعلمات الثلاث هما النموذجان الأكثر ملاءمة لوصف بيانات الامتزاز لميثيلين الأزرق على العامل الحيوي مع تعديلات دقيقة للغاية. دقيقة لترتيب 0.996 و 0.996 على التوالي لجميع البيانات التجريبية. بالإضافة إلى ذلك ، تم تحديد طبيعة امتزاز الميثيلين الأزرق من المعلمات المتساوية الحرارة ، وخلص إلى أن الامتصاص الكيميائي هو الآلية المناسبة لامتصاص الميثيلين الأزرق على العامل الحيوي.
الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، العامل الحيوي ، توازن الحرارة ، تحليل الخطأ.

Résumé:
L'adsorption du Bleu de Méthylène à partir d'une solution aqueuse sur un biosurfactant a été étudiée et les isothermes d'équilibre ont été déterminées. Les données expérimentales obtenues à des différentes concentrations initiales ont été analysées en utilisant treize modèles d'isotherme. Afin de déterminer la meilleure isotherme convenable, quatre fonctions d'erreur ont été employées pour évaluer les résultats par la méthode de la régression non linéaire. L'analyse d'erreur a montré que le modèle de Langmuir-I à deux paramètres et le modèle de Toth à trois paramètres sont les modèles les plus convenable à décrire les données d'adsorption de Bleu de Méthylène sur le biosurfactant avec des ajustements très précis de l'ordre de 0,996 et de 0,996 respectivement à toutes les données expérimentales . En outre, la nature d'adsorption de Bleu de Méthylène a été déterminée à partir des paramètres d'isotherme, et elle est conclue que la chimisorption est le mécanisme approprié de l'adsorption de Bleu de Méthylène sur le biosurfactants .
Mots-clés: Adsorption, Biosurfactants, Isotherme d'équilibre, Analyse d'erreur.

Abstract:
Adsorption of Methylene Blue from aqueous solution onto biosurfactant was studied and the equilibrium isotherms were determined. Experimental data obtained at different initial concentrations were analyzed using thirteen isotherm models. In order to determine the best suitable isotherm, four error functions were used to evaluate the results using the nonlinear regression method. Error analysis has shown that the two-parameter Langmuir-I model and the three-parameter Toth model are the most suitable models to describe the Methylene Blue adsorption data on the biosurfactant with very precise adjustments of 0.996 and 0.996 respectively for all the experimental data. Furthermore, the adsorption nature of Methylene Blue was determined from isotherm parameters, and it was concluded that chemisorption is the appropriate mechanism for the adsorption of Methylene Blue on the biosurfactants.
Keywords: Adsorption, Biosurfactants, Equilibrium Isotherm, Error analysis.

Table des matières

Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des notation
Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1.Introduction ……...3
I.2.Gnéralités……..... 3
I.3. Classification des colorants……..……...……...4
I.3.1.Classification chimique……..4
I.3.1.1. Les Colorants azoïques……...…....4
I.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques……...…….……5
I.3.1.3 Les colorants triphénylméthanes……...…….……6
I.3.1.4. Les colorants indigoïdes……..……...6
I.3.1.5 Les colorants xanthènes ……...……...6
I.3.1.6. Les phtalocyanines……7
I.3.1.6. Les phtalocyanines……7
I.3.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés……..……...……...7
I.3.2. Classification technologique……7
I.3.3. Classification technique……7
I.3.3. Classification technique……7
I.3.3.1. Les colorants naturels……8
I.3.3.2. Les colorants synthétiques…….……...…….8
I.3.4 Classification tinctoriale ……..…….…...8
I.3.4.1. Colorants réactifs……...…9
I.3.4.2. Colorants directs……...10
I.3.4.3. Colorants dispersés……...…...10
I.3.4.4. Les colorants acides ou anioniques……...…...…...11
I.3.4.5. Les colorants basiques ou cationiques……...……...…..11
I.3.4.5. Les colorants basiques ou cationiques……...……...…..11
I.3.4.6. Colorants De Cuve……..……11
I.3.4.7. Les colorants au soufre……...……12
I.4. Toxicité des colorants……..……12
I.5. CONCLUSION…….....……...12

TABLE DES MATIERES

Chapitre II : Méthodes de traitement des colorants

II.1. Introduction……..……14
II.2. Necessite du traitement……14
II.2.1.le danger des rejets textiles…….…….....14
II.2.1.1.Les dangers evidents……...…….……...14
II.2.1.2.Les dangers a long terme…….……15
II.3. Actions curatives: traitements des colorants……...…..17
II.4 Methodes biologiques……..……..18
II.4.1.TRAITEMENT AEROBIE…….18
II.4.2.TRATEMENT ANAEROBIE…….18
II.5. METHODES PHYSIQUES …….19
II.5.1.Adsorption……...19
II.5.2.FIltration sur membrane…….…….20
II.5.3.Methode physico-chimique:coagulation-floculation……..20
II.6. MEthodes chimiques ……...…….21
II.7. Resume comparatif des procedes……..21
II.8. Conclusion…….22

TABLE DES MATIERES

Chapitre III : ADSORPTION

III.1. DEFINITION……25
III.1. 1. Adsorption physique (ou physisorption)……...25
III.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)……...25
III.3. THEORIE D'ADSORPTION……..…….26
III.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption……...……26
III.3.1.1. Modèle de Langmuir……27
III.3.1.2. Modèle de Freundlich……..……...27
III.3.1.3. Modèle de Temkin……..……..28
III.3.1.4. Modèle de Dubinin-Radushkevish……...……...28
III.3.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption…….……29
III.3.2.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre…….29
III.3.2.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre……..……30
III.3.2.3. Modèle d'Elovich……..……..31
III.3.2.4. Modèle de diffusion intra particule…….31
III.3.3. Thermodynamique de l'adsorption……..……..32

TABLE DES MATIERES

Chapitre IV: Procédure de modélisation

IV.1 ISOTHERME D'EQUILIBRE…….…….34
IV.2.1 Modèles à deux paramètres……35
IV.2.2 Modèles isothermes à trois paramètres…….…….37
IV.2.3 Modèles isothermes quatre paramètres…….……....39
IV.3 Fonctions d'erreurs……...…….39

Chapitre V: Résultats et Discussion

V.1 DETERMINATION DES ENSEMBLES DE PARAMETRES ISOTHERMES……...41
V.2 Modèles isothermes à deux paramètres…….……..42
V.2.1 Modèle de Langmuir ……42
V.2.2 Modèle de Freundlich……45
V.2.3 Modèle de Temkin……...……..46
V.2.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)…….…….48
V.2.5 Modèle de Jovanovic……...……...50
V.3 Modèles à trois paramètres…….……..53
V.3.1 Modèle de Redlich-Peterson ……..53
V.3.2 Modèle de Langmuir-Freundlich …….……..54
V.3.3 Modèle de Sips……...…….56
V.3.4 Modèle de Toth ……..……58
V.3.5 Modèle de Jovanovic –Freundlich……..59
V.3.6 Modèle de Langmuir étendu……...……61
V.4 Modèles à quatre paramètres…….64
V.4 .1 Modèle de Weber et Van Vliet……..……64
V.4 .2 Modèle de Fritz et Schluender……...……65

Conclusion Générale 69

Références Bibliographiques 70

Liste des tableaux

Les tableaux	Page
Chapitre I : Généralités sur les colorants	
Tableau. I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes [9]	4
Tableau.I.2: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile	9
Chapitre II : Méthodes de traitement des colorants	
Tableau II.1. Colorants azoïques révélés mutagènes et/ou carcinogènes [27]	16
Tableau II.2. Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [29]	17
Tableau II.3. Quelques études sur la réduction de colorants azoïques par des bactéries aérobie incubées dans des conditions limitées en oxygène [36	19
Tableau II.4. Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques [42].	22
Chapitre III : L'Adsorption	
Tableau.III.1. Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [46]	26
Chapitre IV : Procédure de modélisation	
Tableau IV 1 : Les modèles à deux paramètres utilisés dans cette étude	35
Tableau IV 2 : Les modèles à trois paramètres utilisés dans cette étude	38
Tableau IV 3 : : Les modèles à quatre paramètres utilisés dans cette étude	39
Tableau IV 4 : Les fonctions d'erreur utilisées dans cette étude	40
Chapitre V : Résultats et Discussion	
Tableau V.1 : Paramètres du modèle de Langmuir	42
Tableau V.2 : Valeurs de R_L	44
Tableau V.3 : Paramètres du modèle de Freundlich	45
Tableau V.4: Paramètres du modèle de Temkin.	47
Tableau V.5: Modèle de Dubinin-Radushkevich	49
Tableau V.6: Modèle de Jovanovic	50
Tableau V.7 : Paramètres du modèle de Redlich et Peterson	54
Tableau V.8: Paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich	56
Tableau V.9: Paramètres du modèle de Sips.	57
Tableau V.10: Paramètres du modèle de Toth	59
Tableau V.11: Paramètres du modèle de Jovanovic –Freundlich	60
Tableau V.12: Paramètres du modèle de Langmuir étendu	61
Tableau V.13: Paramètres du modèle de Weber et Van Vliet	65
Tableau V.14: Paramètres du modèle de Fritz et Schluender	66

Liste des figures

Les figures	Page
Chapitre I : Présentation de l'ouvrage	
Figure. I.1: La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracéne, dérivé de l'anthracène)	6
Figure. I.2: Structure du colorant triphénylméthane	6
Figure. I.3: : les groupes réactifs du colorant réactif	10
Chapitre V : Ferraillage des éléments résistants	
Figure V.1: Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le biosurfactant	41
Figure V.2: Formes linéaires des 5 types d'isotherme de Langmuir	43
Figure V.3: Forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir	44
Figure V.4: Variation du R_L en fonction de la concentration initiale du BM	45
Figure V.5: Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich	45
Figure V.6: : Forme non linéaire de Freundlich	46
Figure V.7**:** Forme linéaire de l'isotherme de Temkin	47
Figure V.8: forme non linéaire de l'isotherme de Temkin	48
Figure V.9**:** forme linéaire de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)	48
Figure V.12**:** Forme non linéaire de l'isotherme Dubinin-Radushkevich (D-R)	49
Figure V.13**:** Forme linéaire de l'isotherme de Jovanovic	50
Figure V.14**:** forme non linéaire de l'isotherme de Jovanovic	51
Figure V.15 **:** Comparaison de différentes isothermes d'adsorption en termes de valeurs de R^2.	51
Figure V.16 Comparaison des différentes isothermes d'adsorption en termes de valeurs R^2.	52
Figure V.17: **:** forme linéaire de l'isotherme de Redlich et Peterson	54
Figure V.18 **:** forme non linéaire de l'isotherme de Redlich et Peterson	54
Figure V.19: **:** forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir-Freundlich	55
Figure V.20**:** forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir-Freundlich	56
Figure V.21**:** forme linéaire de l'isotherme de Sips	57
Figure V.22 **:** forme non linéaire de l'isotherme de Sips	58
Figure V.23**:** forme linéaire de l'isotherme de Toth	59
Figure V.24**:** forme non linéaire de l'isotherme de Toth	59
Figure V.25: **:** forme linéaire de l'isotherme de Jovanovic –Freundlich	60
Figure V.26: forme non linéaire de l'isotherme de Jovanovic –Freundlich	61
Figure V 27: forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir étendu	62
Figure V 28: Comparaison de différentes isothermes d'adsorption en termes de valeurs de R^2.	62
Figure V 29: Comparaison de différentes isothermes d'adsorption en termes de valeurs de R^2	63
Figure V 30: Forme non linéaire du modèle de Weber et van Vliet	65

Figure V 31: Forme non linéaire du modèle de Weber et van Vliet	66
Figure V 32: Comparaison de différentes isothermes d'adsorption en termes de valeurs de R^2.	67

Notations

c : épaisseur de la couche limite (cm).

C_e : la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)

k_2: la constante de vitesse de pseudo-second ordre ((g/mg min))

k_{DR} : la constante de Dubinin-Radushkevish (mol^2/kJ^2).

k_{di} : constante de vitesse de diffusion intra particulaire ($mg/g\ min^{1/2}$)

K_c : constante d'adsorption (obtenu par linéarisation du modèle mathématique utilisé) à la température T (K).

k_F : coefficient de Freundlich représentant la capacité d'adsorption $((mg/g).(L/mg)^{1/n})$.

K_L : la constante de Langmuir (L/mg).

n : coefficient de Freundlich représentant l'intensité d'adsorption.

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

R : la constante des gaz parfaits ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$).

SSE: La somme de l'erreur quadratique

ARE: L'erreur relative moyenne

χ^2: Test du chi carré non linéaire

T : la température absolue (K).

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

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

ε : le potentiel de polanyi (J/mol)

Introduction Générale

L'utilisation intensive des colorants dans la vie courante a engendrée des problèmes aussi bien pour l'environnement que dans l'alimentation en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Il est important de mentionner qu'en environnement, la pollution est due aux rejets d'effluents des industries textiles, et qu'en alimentation, la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques [1]. En Algérie, la réutilisation agricole des eaux usées même industrielles est devenue une impérieuse nécessité.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brulures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux aussi bien pour l'être humain que pour les animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, de la transpiration et des sueurs froides abondantes [2].

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires, se base sur l'utilisation de la méthode classique du traitement qui comporte deux parties : l'une physico-chimique caractérisée par l'ajout de réactifs chimiques (chlorures d'aluminium, chlorures ferriques,) et l'autre biologique réalisée à l'aide des boues activées sous une aération suffisante [3]. La difficulté rencontrée avec l'utilisation des agents de coagulation-floculation, réside dans le fait qu'il est pratiquement impossible d'éliminer toute la quantité de colorants dans l'eau, en plus de la mauvaise décantabilité des flocons formés [4]. Les procédés de traitement biologique sont très peu utilisés dans le traitement des eaux polluées par des colorants à cause de la faible biodégradabilité des colorants. A l'échelle industrielle, on utilise le couplage physicochimie biodégradation pour traiter la pollution des colorants. D'autres traitements physico-chimiques sont actuellement utilisés. Ils incluent la chloration, l'ozonation et l'osmose inverse. Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, du fonctionnement et du coût financier [5].

La nouveauté de ce travail est d'apporter une contribution dans ce domaine, en proposant un nouveau procédé de traitement des eaux colorées. Dans ce contexte, nous

envisageons de tester l'efficacité d'un biosurfactant anionique compétitifs au charbon actif. Un biosurfactant à base d'une souche bactérienne de type « *pseudomonase aerogunosa* » est un tensioactif naturel, biodégradable et non toxique.

Dans ce travail, nous présenterons les résultats relatifs à l'élimination du bleu de méthylène par utilisation d'un biosrfactant. Pour ce faire, nous avons déterminé le temps de contact, l'influence de paramètres tels que la température, l'agitation, la nature des sels et la concentration initiale en substrat. Cette étude est nécessaire pour tenter de mieux comprendre les mécanismes régissant le processus d'élimination des colorants.

Le présent mémoire, se subdivise en cinq chapitres, dont :

- une synthèse bibliographique des travaux réalisés sur les colorants,
- les méthodes physico-chimiques du traitement des colorants
- Une description des tensioactifs et de leurs propriétés individuelles en détaillant les différents procédés de séparation utilisant ces agents amphiphiles. Un état de l'art des principaux travaux entrepris dans notre contexte est présenté tout au long du chapitre,
- l'étude du phénomènes d'adsorption

L'étude expérimentale portera sur des solutions synthétiques du composé organique (bleu de méthylène). La plupart des modèles linéaire et non linéaire ayant deux degrés de liberté à savoir **:** Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R et Jovanovic. ou trois degrés :Tôth, Redlich et Peterson, Sips, Langmuir-Freundlich, Jovanovic-Freundlich et Langmuir étendu ou quatre degrés Fritz – Schluender, Weber et van Vliet ont été utilisés pour la prédiction de l'équilibre de sorption du BM au moyen du biosurfactant .

Une conclusion générale retraçant les différentes étapes réalisées, résumant les résultats obtenus et soulignant les perspectives qui peuvent être envisagées dans le futur.

CHAPITRE I

Généralités sur les colorant

Généralités sur les colorants

I.1. INTRODUCTION

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malariques, etc.).

Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [6]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [7].

I.2. GENERALITES

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [8].

Le tableau I.1, donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule.

I.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [8].

I.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau I.1).

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes [9]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso (-NO ou –N-OH)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino ($-N(CH_3)2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO2 ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.3.1.1. Les Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich a découvert l'azobenzéne C_6H_5-N=N-C_6H_5, mais Peter Griess qui a effectué les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits [10]**.** Suivant le nombre de chromophores « ***azo »*** rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques. Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (**-N═N**-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répondue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [10,11]**.** Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [12]**.** Or ces composés organiques

cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistantes**.**

- **Toxicité des colorants azoïques :**

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

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

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et la rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme. Ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [13].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO_2) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [14]. L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

I.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [15]

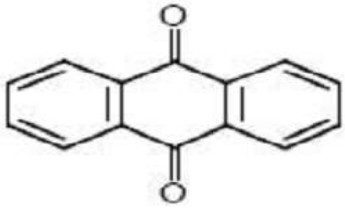


Figure I.1 : La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracéne, dérivé de l'anthracène)

I.3.1.3 Les colorants triphénylméthanes

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. La coloration intense des triphénylméthanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

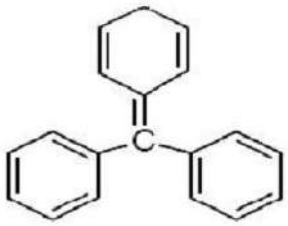


Figure I.2 : Structure du colorant triphénylméthane

I.3.1.4. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [15].

I.3.1.5 Les colorants xanthènes

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. [16].

I.3.1.6. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). [16]**.**

I.3.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO_2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

I.3.2. Classification technologique

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation …). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index "

I.3.3. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [9]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

1. Colorants naturels
2. Colorants synthétiques

I.3.3.1. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple: garance, cochenille, indigo,

pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

I.3.3.2. Les colorants synthétiques

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes. Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation.

Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène) [17]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [18]**.** Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = Red ; Y = Yalow ou G= Green; B = Blue ; 2B = more Blue, etc…) ou une qualité (L =résistant à la lumière) [18].

I.3.4 Classification tinctoriale

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

tableau I.2, représente les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile. [19].

Tableau I.2: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [19]

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

I.3.4.1. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif (s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [20]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,…etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [20].

Ces colorants ont les structures suivantes :

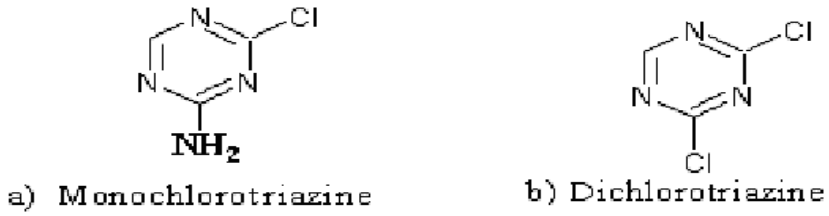


Figure I.3 : les groupes réactifs du colorant réactif

I.3.4.2. Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO_3Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [20]

I.3.4.3. Colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...) Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant (-SO_3Na). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses: Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset (CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, …etc. [18]**.** Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintes en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la

solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [16].

I.3.4.4. Les colorants acides ou anioniques

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

I.3.4.5. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

I.3.4.6. Colorants De Cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($Na_2S_2O_8$)**,** un colorant De Cuve donne un produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques**.** Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [21]**.**

I.3.4.7. Les colorants au soufre

Sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme d'un dérivé soluble après réduction par le sulfure de sodium. Ils sont ensuite réoxydés à leur état insoluble dans la fibre. Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques, dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne [21].

I.4. Toxicité des colorants

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

Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [22].

Parmi les colorants industriels, nous nous somme intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo (–N=N-). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou une rhinite d'origine professionnelle.

I.5. CONCLUSION

Les colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimés à plus de 800 000 t/an et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70%. Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physico- chimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. Dés études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et le traitement biologique de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur.

Le chapitre II sera consacré à l'étude des traitements physico-chimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) qui sont couramment utilisés pour les effluents industriels.

CHAPITRE II

Méthodes de traitement des colorants

Méthodes de traitement des colorants

II.1. INTRODUCTION

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles…), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la floculation/coagulation et la biodégradation.

II.2. NECESSITE DU TRAITEMENT

II.2.1. Le danger des rejets textiles

II.2.1. 1. Les dangers évidents

a. **Eutrophisation:** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable.

   Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

b. **Sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [23].

c. **Couleur, turbidité, odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs

pestilentielles et colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 10^{-6}g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [24].

II.2.1. 2. Les dangers à long terme

a. **La persistance: Les** colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [25]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

➢Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,

➢Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,

➢La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,

➢Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

b. **Bioaccumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

c. **Cancer :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [23]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [24].

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas, indirectement par leurs dérivés aminés [25]. La liaison azo est la partie la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre, chez des organismes mammifères incluant l'homme, sous l'action enzymatique d'une azoréductase exprimée au niveau du foie [26] ou d'une azoréductase exprimée par des microorganismes intestinaux strictement anaérobie pour se transformer en composés aminés cancérigènes. Ainsi l'azoréduction peut donc

augmenter ou diminuer la toxicité du colorant d'origine. Nous pouvons distinguer quatre cas, ceux du :

- colorant toxique à l'origine qui devient plus toxique après métabolisation;
- colorant toxique à l'origine qui perd sa toxicité après dégradation;
- colorant non toxique à l'origine qui reste non toxique après métabolisation;
- colorant non toxique à l'origine qui devient très toxique après métabolisation.

Tableau II.1. Colorants azoïques révélés mutagènes et/ou carcinogènes [27]

Colorants azoïques	Effet mutagène et/ou carcinogène	Références
Soudan I : mono azoïque	Mutagène et carcinogène	CHEN (2006)
Soudan II	Carcinogène	
Soudan III diazoïque	Carcinogénicité non évaluée	
Soudan IV	Mutagène	
Rouge de Para	Mutagène et carcinogène	
Colorant azoïques à base de benzidine : vert direct1 ; noire directe 38 ; rouge direct 17 ; rouge directe 28 ; bleue directe 2	Carcinogènes	GOLKA *et al.* (2004)
Bleu disperse 373 ; violet disperse 93 et orange disperse 37	Très mutagènes et carcinogènes	ALVES DE LIMA *et al.* (2007)
N,N-diméthyl-4-aminobenzène et N-méthyle-4-aminoazobenzène	Très mutagènes et carcinogènes	YAHAGI *et al.* (1975)
Rouge de méthyle et Jaune de méthyle	Très mutagènes	CHUNG *et al.* (1981)
Bleu disperse 291	Mutagène	UMBUZEIRO *et al.* (2005)
3-méthyl-diaminoazobenzène	Carcinogène	MEDVEDEV *et al.* (1988)
Orange de méthyle	Mutagène	QUILLARDET et HOFNUNG (1993) ; BEN MANSOUR *et al.* (2009a)
Acide violet 7	Mutagène et carcinogène	BEN MANSOUR *et al.* (2009b,c) ; BEN MANSOUR *et al.* (2010)

d. Sous produits de chloration (SPC): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [28].

II.3. ACTIONS CURATIVES: TRAITEMENTS DES COLORANTS

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau II.1). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau II.2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [29]

Classe de colorant	**Fixation(%)**	**Fibres utilisées**
Acide	80–93	Laine, nylon
Azoïque	90–95	Cellulose
Basique	97–98	Acrylique
De cuve	80–95	Cellulose
Direct	70–95	Cellulose
Dispersé	80–92	Synthétique
Réactif	50–80	Cellulose
Soufré	60–70	Cellulose
Dispersé	60-70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types :

- **Biologique** (Traitement aérobie, Traitement anaérobie)
- **Physique** (Méthodes de précipitation Ex : coagulation, floculation et sédimentation, Adsorption, Osmose inverse, filtration, Incinération).
- **Chimique** (Oxydation, Réduction, Méthode complexométrique, Résine échangeuse d'ions).

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants [30].

II.4 METHODES BIOLOGIQUES

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes:

Traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

II.4.1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. 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.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [30]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [31,32]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

II.4.2. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source

d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [33-35]. La réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20%. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

Tableau II.3. Quelques études sur la réduction de colorants azoïques par des bactéries aérobie incubées dans des conditions limitées en oxygène [36].

Bactérie	Colorants	% de décoloration (temps d'action)	Référence
Bacillus subtilis IFO 3002	p-aminoazobenzene	80-90	HORITSU *et al.* (1977)
Bacillus subtilis IFO 13719	2-carboxy-4' diméthyl-aminobenzène	100	YATOME *et al.* (1991)
Aeromonas hydrophila var 24B	Plusieurs colorants azoïques	50-90	IDAKA *et al.* (1978)
Aeromonas hydrophila var 24B	Plusieurs colorants azoïques	40-100	YATOME *et al.* (1987)
Sphingomonas xenophoga BN6	Acide rouge 27; Acide orange 20; Acide orange 7; Acide rouge 14; Acide jaune 23; Acide noire 1	-	RAU *et al.* (2002) ; RUSS *et al.* (2000)
Pseudomonas putida mt-2	Acide violet 7 ; Acide orange 52 et acide jaune 17	100	BEN MANSOUR *et al.* (2007) ; BEN MANSOUR *et al.* (2009a,b,c,d,e,f)
Enterococcus faecalis	Orange II; Orange G; Amarante Acide jaune 23	99,4 95,1 99,5 4,0	CHEN *et al.* (2004)
Pseudomonas luteola	Réactive rouge G Réactive RBB Réactive RP_2B Réactive V_2RP	37,4 93,2 92,4 88	HU (1994)
Pseudomonas luteola	Réactive rouge 22	90-99	CHANG *et al.* (2001)
Pseudomonas GM3 *Pseudomonas Q3* *Pseudomonas Z1*	Acide violet 7 Acide rouge 151 Réactive noire 5 Acide jaune 34	97,4; 94,2; 99,6 90,3; 91,4; 98,9 91,1; 87,5; 94,6 91,9; 90,0; 89,5	YU *et al.* (2001)
Pseudomonas pseudomallei 13NA	Bleue directe 6	100	YATOME *et al.* (1981)
Pseudomonas putida	Acide orange 63 Acide rouge 114 Acide orange 51	-	GHORPADE et SPENCER (1993)
Pseudomonas sp. PR41-1	Rouge de méthyle Rouge de Congo Azobenzène *p*-aminoazobenzène *p*-diméthylaminoazobenzène	-	SUGUIRA *et al.* (1999)

II.5. METHODES PHYSIQUES

II.5.1. Adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide.
Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [37].

II.5.2. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

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 grâce à une «membrane écran»[38,39].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause du prix des matériaux utilisés [40].

II.5.3. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation

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

Coagulants Inorganiques Donnent Des Résultats Plus Satisfaisants Pour La Décoloration Des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [41]. Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

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

II.6. METHODES CHIMIQUES

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

✓ le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations,

✓ en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge Polluante

✓ le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation

✓ en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [41,42].

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [43]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant.

Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme.

II.7. RESUME COMPARATIF DES PROCEDES

Bien que les méthodes physiques, chimiques et physicochimiques soient très rapides, elles se sont avérées très coûteuses et peu efficaces compte tenu des normes exigées. En effet, plusieurs études ont montré que ces méthodes sont, d'une part, efficaces contre certaines des molécules colorantes et pas sur d'autres, et d'autre part, qu'elles chargent le milieu naturel avec des polluants organiques parfois plus toxiques que les molécules

d'origines. Il est à noter aussi que ces méthodes sont très coûteuses et nécessitent un équipement bien sophistiqué. Ce constat a permis aux chercheurs et aux industriels de s'orienter vers la recherche d'autres méthodes qui soient plus efficaces et moins coûteuses : ce sont les procédés biologiques. Après ce bref aperçu des principes de fonctionnement des procédés physiques et chimiques de dépollution des rejets de colorants, le tableau II.4 résume les types d'application et leurs principaux avantages et inconvénients.

Tableau II.4. Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques [42].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation – floculation	Alun : $Al(OH)_3$ $Ca(OH)_2$ $FeCl_3$ Polyélectrolytes	Équipement simple Décoloration relativement rapide Réduction significative de la DCO	Formation de boues Adjonction obligatoire de produits chimiques Fonctionnement onéreux Coagulants non réutilisables Réduction spécifique de la couleur Peu d'information sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osmose inverse Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	Utilisation simple et rapide Pas d'addition de produits chimiques Faible consommation énergétique Réduction de la couleur Traitement de grands volumes	Investissement important Sélectif Encrassement rapide des membranes par colmatage Pré et post-traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé Silice	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	Investissements et coûts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume Régénération onéreuse des adsorbants (voir impossible) Sélectif Formation de boues
Oxydation chimique	Ozone Réactif de Fenton Chloration	Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration Décoloration rapide et efficace des colorants solubles et insolubles Opération simple Oxydant puissant Décoloration rapide et efficace	Investissements et coûts de fonctionnement élevés Efficacité limitée pour certains colorants Sous-produits d'oxydation inconnus Coûts élevés Sous-produits d'oxydation inconnus Formation de sous produits de chloration (trihalométhanes cancérogènes)
Réduction chimique	Chlorure d'étain Hydrosulfite de sodium	Décoloration rapide et efficace des azoïques	Formation d'amines aromatiques (toxiques) Dégradation incomplète

II.8. CONCLUSION

Les données bibliographiques montrent d'une part la diversité des techniques de traitement des effluents issus des activités industrielles et d'autre part celle des polluants présents dans les eaux. Les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels (le domaine automobile, chimique, papeterie, le secteur textile etc.…). Les rejets chargés de colorant posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montrés que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Il est par conséquent indispensable de suivre l'abattement de la DCO de l'eau à traiter et de vérifier que cette dernière s'annule après le processus. Dans ce sens, la majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et certains ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer.

CHAPITRE III

L'Adsorption

L'Adsorption

III.1. DEFINITION

C'est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

III.1. 1. Adsorption physique (ou physisorption)

Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van Der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est réversible. La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique) [44].

III.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique. On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^-, Cl^-, SO_4^-, etc…) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution [45].

Tableau III.1 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [46]

Propriétés	*Adsorption physique*	*Adsorption chimique*
Nature des forces	interaction moléculaire de type Van der Waals	liaison chimique covalente, polaire ou ionique
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Température du Processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Très élevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Possible sans changement de la nature de l'adsorbat	Difficile avec un changement chimique de l'adsorbat
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Formation en monocouche
Spécificité du phénomène	Non spécifique	Spécifique

III.3. THEORIE D'ADSORPTION

La modélisation de l'adsorption, d'un soluté en phase liquide sur un matériau solide, emprunte certaines relations utilisées pour l'étude de l'adsorption du gaz sur un oxyde métallique dans des conditions réversibles. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations du soluté et de l'adsorbat.

L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans spéculation aucune quant au chemin, souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption. Plusieurs isothermes établies de façon théorique ou empirique sont utilisées au cours de ce travail.

III.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption à l'équilibre est l'une des données les plus importantes pour comprendre le mécanisme des systèmes d'adsorption puisque le modèle d'isotherme d'adsorption permet la compréhension globale de la nature des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'analyse des données d'isothermes au moyen de différents modèles est une étape importante afin de trouver le modèle adapté qui peut être utilisé à des fins de conception. Plusieurs modèles ont été proposés et appliqués pour expliquer les caractéristiques de l'équilibre d'adsorption. [47].

III.3.1.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir suppose que les forces d'interaction adsorbat/adsorbant sont négligeables et que l'adsorption se produit au niveau de sites spécifiques homogènes jusqu'à la formation d'une monocouche [48]. La forme linéaire de ce modèle s'écrit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \qquad \text{(III.1)}$$

Où :

k_L : la constante de Langmuir (L/mg).

Les coefficients du modèle (k_L et q_m) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire du C_e/q_e en fonction de C_e. Ceci permet l'estimation du paramètre adimensionnel (R_L) considéré comme indicateur d'adsorption et définie par [49] :

$$R_L = \frac{1}{(1+k_L C_0)} \qquad \text{(III.2)}$$

- pour une adsorption défavorable, $R_L > 1$;
- pour une adsorption linéaire, $R_L = 1$;
- pour une adsorption favorable, $0 < R_L < 1$;
- pour une adsorption irréversible, $R_L = 0$.

III.3.1.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle est une expression empirique qui décrit l'adsorption sur des surfaces hétérogènes suivant un mécanisme d'adsorption en monocouche [45]. L'isotherme de Freundlich est donnée sous sa forme linéaire par :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n}\ln C_e \qquad \text{(III.3)}$$

Où

k_F : coefficient de Freundlich représentant la capacité d'adsorption ((mg/g).(L/mg)$^{1/n}$).

n : coefficient de Freundlich représentant l'intensité d'adsorption.

Les coefficients de Freundlich (k_F et n) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de ln(q_e) en fonction de ln(C_e). Ainsi, Il a été reporté qu'une valeur de 1/n comprise entre 0 et 1 correspond à une adsorption favorable [50].

III.3.1.3. Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [51] :

$$q_e = (RT / b_T)\ln(a_T C_e) \qquad \text{(III.4)}$$

Où :

a_T et b_T : constantes d'isotherme de Temkin.

R : la constante des gaz parfaits (J mol^{-1} K^{-1}).

T : la température absolue (K).

C_e : la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)

III.3.1.4. Modèle de Dubinin-Radushkevish

L'isotherme de Dubinin-Radushkevish est plus générale que celle de Langmuir car elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel d'adsorption constant. La forme linéaire de ce modèle est donnée par l'équation suivante [50] :

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{DR}\varepsilon^2 \qquad \text{(III.5)}$$

Où

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

k_{DR} : la constante de Dubinin-Radushkevish (mol^2/kJ^2).

ε : le potentiel de polanyi (J/mol), déterminé par :

$$\varepsilon = RT\ln\left(1+1/C_e\right) \qquad \text{(III.6)}$$

Les coefficients du modèle de Dubinin-Radushkevish (q_m et k_{DR}) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de ln(q_e) en fonction de ε^2. L'énergie moyenne d'adsorption E (kJ/mol) peut être obtenue à partir des valeurs de k_{DR} en employant l'équation suivante :

$$E = \sqrt{\frac{1}{2k_{DR}}} \qquad \text{(III.7)}$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés. [51]:

- E < 8 kJ/mol : la physisorption qui domine .
- 8 < E < 16 kJ/mol : l'échange ionique est le facteur dominant.
- E > 16 kJ/mol: la sorption est dominée par diffusion intra particule.

De nombreuses études relatant la détermination des isothermes d'adsorption décrivant l'adsorption des antibiotiques sur différents adsorbants ont été rapportées dans la littérature.

III.3.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Le modèle cinétique permet de déduire le mécanisme d'adsorption et les étapes contrôlant la vitesse d'adsorption. Les principaux modèles cinétiques rapportés dans la littérature pour l'évaluation des données cinétiques expérimentales sont: pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion interparticulaire [52].

III.3.2.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Lorsque l'adsorption est précédée par une diffusion à travers une couche limite, la cinétique suit l'équation de vitesse de pseudo-premier ordre ayant pour forme [53] :

$$\frac{dq_1}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \text{(III.8)}$$

L'intégration de l'équation (III.8) avec les conditions aux limites : $t = 0 \rightarrow t$ et $q_t = 0 \rightarrow q_t$ donne :

$$q_t = q_e\left(1 - \frac{1}{e^{k_1 t}}\right) \qquad \text{(III.9)}$$

La transformation en forme logarithmique donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \qquad \text{(III.10)}$$

Où

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

k_1: la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Les coefficients du modèle de pseudo-premier ordre (q_e et k_1) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t.

III.3.2.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Selon Putra et al., [54], le modèle de pseudo-second ordre est un modèle cinétique couramment utilisé dont la forme générale est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \text{(III.11)}$$

L'intégration de l'équation (III.11) avec les mêmes conditions aux limites que l'équation (I.14) donne :

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \qquad \text{(III.12)}$$

La linéarisation de cette équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{(III.13)}$$

Où

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

Les coefficients du modèle de pseudo-second ordre (q_e et k_2) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de t/q_t en fonction de t.

III.3.2.3. Modèle d'Elovich

Ce modèle qui a été envisagé pour décrire une cinétique de second-ordre en assumant que les sites d'adsorption sont énergétiquement hétérogènes est donné par [55] :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta . q_t) \qquad \text{(III.14)}$$

L'intégration de l'équation (I.14) donne :

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \qquad \text{(III.15)}$$

Où

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

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

Les coefficients du modèle d'Elovich (α et β) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de q_t en fonction de ln(t).

III.3.2.4. Modèle de diffusion intra particule

Selon Weber et Morriss [56], la diffusion interparticulaire contrôle la plupart des processus d'adsorption. Dans ce cas, l'élimination varie presque proportionnellement avec la racine carrée du temps et peut être représentée comme suit :

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + C \qquad \text{(III.16)}$$

Où

k_{di} : constante de vitesse de diffusion intra particulaire (mg/g $min^{1/2}$)

c : épaisseur de la couche limite.

Les coefficients de ce modèle (k_{di} et *c*) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de q_t en fonction de $t^{1/2}$. Ainsi, la résistance au transfert de masse externe augmente avec l'augmentation de l'ordonnée à l'origine. Lorsque cette dernière s'annule, la diffusion intra particulaire sera la seule étape limitant la vitesse d'adsorption [56].

III.3.3. Thermodynamique de l'adsorption

Selon Gherbi et Kammoe, [57] les constantes thermodynamiques à l'instar de l'énergie libre (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0), permettent d'évaluer la faisabilité thermodynamique du processus d'adsorption et en confirmer sa nature.

L'énergie libre (ΔG^0) est estimée par la relation de Gibbs suivante :

$$\Delta G^0 = -RT \ln Kc \qquad \text{(III.17)}$$

Où

R : constante des gaz parfaits (8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$),

K_c : constante d'adsorption (obtenu par linéarisation du modèle mathématique utilisé) à la température T (en Kelvin).

Les valeurs négatives de l'énergie libre (ΔG^0) indiquent que le procédé d'adsorption est spontané par nature tandis qu'une valeur positive de ΔG^0 indique un processus non spontané et dans ce cas, la réaction est considérée comme défavorisée.

En effet, l'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est caractérisé par:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad \text{(III.18)}$$

L'énergie d'adsorption de Gibbs est donc composée de deux termes, un terme enthalpique qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat -adsorbant envisagé. L'enthalpie libre de réaction (ΔH^0) et

l'entropie libre (ΔS^0) peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la relation de Van't Hoff :

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \qquad \text{(III.19)}$$

L'enthalpie ΔH^0 est positive dans les réactions endothermique, elle est négative dans les réactions exothermiques. Le changement d'entropie (ΔS^0) exprime le caractère aléatoire des constituants d'un système thermodynamique. Les valeurs positives et négatives de ΔS^0 traduisent respectivement l'augmentation et la diminution du caractère aléatoire à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption.

CHAPITRE IV

Procédure de modélisation

Procédure de modélisation

IV.1 ISOTHERME D'EQUILIBRE

En général, l'isotherme d'adsorption indique comment la quantité de molécules est répartie entre la phase liquide et la phase solide lorsque les processus d'adsorption atteignent l'équilibre [26]. Elle donne des informations importantes sur les principaux mécanismes impliqués dans l'élimination de l'adsorbat par l'adsorbant. Dans cette étude, l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur le biosurfactant a été étudiée en fonction de la concentration de cette dernière entre (0,1-1,2 $mg.L^{-1}$), et les données ont été analysées en utilisant dix différents modèles d'isothermes d'adsorption qui se distinguent par le nombre de degré de liberté :

Cinq modèles à deux paramètres comme: Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich (DR), Temkin et Jovanovic,

Six modèles à trois paramètres comme: Redlich-Peterson, Sips, Toth, Langmuir étendu, Langmuir-Freundlich et Jovanovic-Freundlich,

Deux modèles à quatre paramètres comme : Fritz – Schluender et Weber et van Vliet.

Le nombre de constantes dans un modèle représente le degré de liberté. L'applicabilité des modèles ayant le même degré de liberté fournit un aperçu théorique plutôt qu'une simple comparaison de l'ajustement du modèle. Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités entre l'adsorbant et l'adsorbat. Le meilleur modèle retenu parmi ceux que ont été testés sera évalué à partir des fonctions d'erreurs (ARE, SSD et χ^2) et la valeur de la quantité maximale obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

Afin de permettre de déterminer les valeurs des paramètres d'adsorption du bleu de méthylène au moyen du biosurfactant à partir des modèles utilisés, des formes linéaires et non linéaires des équations ont été utilisées. Les résultats obtenus ont été représentés et quantifier par les erreurs.

IV.2.1 Modèles à deux paramètres

Quatre modèles d'isothermes à deux paramètres ont été utilisés pour étudier le système d'adsorption du BM , à savoir: Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich (D-R) , Temkin et Jovanovic. La théorie de l'isotherme de Langmuir suppose la formation d'une monocouche d'adsorbat sur une surface d'adsorbant homogène où tous les sites d'adsorption sont identiques et énergétiquement équivalent [12]. Des développements de l'équation de Langmuir conduisent à cinq formes linéaires qui diffèrent dans la façon de calculer la constante K_L et Q_m [78]. Le modèle d'isotherme de Freundlich est valable pour l'adsorption multicouche sur une surface d'adsorbant hétérogène et prévoit que la concentration d'adsorbat sur l'adsorbant augmentera avec l'augmentation de la concentration d'adsorbat dans la solution [13].

En dehors de ceux-ci, le modèle Dubinin – Radushkevich (D-R) est appliqué pour distinguer entre l'adsorption physique et chimique [14], et enfin, le modèle d'isotherme de Temkin suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme [15]. Le modèle de Jovanovic est un modèle simple, appliqué pour les surfaces avec une énergie homogène et sans interactions latérales avec l'augmentation du taux de recouvrement et par la formation d'une monocouche **[64]**.
Les équations de Langmuir, Frendlich, Dubinin-Radushkevish (D-R), Temkin et Jovanovic sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Les modèles à deux paramètres utilisés dans cette étude

Isotherme	Forme non linéaire	Forme linéaire	Courbe
Langmuir-I	$Q_e = \frac{Q_{m\,K_L C_e}}{1 + K_L C_e}$ $K_L = \frac{1}{1 + K_L C_0)}$	$\frac{C_e}{Qe} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m}$	$\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$
Langmuir-II		$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m}\frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$	$\frac{1}{Q_e} = f(\frac{1}{C_e})$
Langmuir-III		$Q_e = Q_m - \frac{1}{K_L}\frac{Q_e}{C_e}$	$Q_e = f(\frac{Q_e}{C_e})$

Langmuir-IV		$\frac{Q_e}{C_e} = K_L Q_m - K_L Q_e$	$\frac{Q_e}{C_e} = f(Q_e)$
Langmuir-V		$\frac{1}{C_e} = \frac{K Q_m}{Q_e} - K$	$\frac{1}{C_e} = f(\frac{1}{Q_e})$
Langmuir	Forme non linéaire		
Freundlich	$Q_e = K_F C_e^{1/n}$	$Ln(Q_e) = Ln(K_F) + \frac{1}{n} Ln(C_e)$	$Ln(Qe) = f(Ln(Ce)$
Temkin	$Q_e = \frac{RT}{b_T} Ln(K_T C_e)$	$Q_e = BLnK_T + BLnC_e$ $B = \frac{RT}{b_T}$ B : Constant related to heat of sorption(J/mol) R=8,31 J/mol K	$Q_e = f(Ln\ C_e)$
Dubinin-Radushkevish	$Q_e = Q_m \exp(-\beta\varepsilon^2)$	$LnQ_e = LnQ_m - K_{D-R}\varepsilon^2$ $\varepsilon = \mathrm{RT\ Ln}(1 + 1/\mathrm{Ce})$ $E = \sqrt{\frac{1}{2k_{D-R}}}$	$LnQ_e = f(\varepsilon^2)$
Jovanovic Isotherm	$Q_e = Q_m(1 - \exp(-K_J\ Ce)$	$LnQ_e = LnQ_m - K_J\ C_e$	$LnQ_e = f(C_e)$

IV.2.2 Modèles isothermes à trois paramètres

Les modèles d'isothermes de Redlich-Peterson, de Sips, de Langmuir-Freundlich, de Toth, de Langmuir étendu et de Jovanovic-Freundlich ont été utilisés comme modèles à trois paramètres dans la présente étude. Le modèle d'isotherme de Redlich-Peterson [16]est utilisé pour représenter un équilibre d'adsorption sur une large plage de concentration. Il combine certains éléments des équations de Langmuir et de Freundlich et par conséquent, il peut être utilisé dans des systèmes hétérogènes ou homogènes.

Le modèle d'isotherme de Sips [17] est une forme combinée de modèles de Langmuir et de Freundlich: à une faible concentration d'adsorbat, ce modèle est réduit à l'isotherme de Freundlich et à des concentrations d'adsorbat élevées, il prédit une capacité d'adsorption en monocouche, caractéristique de l'isotherme de Langmuir [27]. Le modèle d'isotherme de Toth [19] est une autre isotherme, utile pour décrire l'adsorption hétérogène qui satisfait à la fois la limite inférieure et la limite supérieure de la concentration. En dehors de cela, le modèle de Langmuir–Freundlich est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes. Enfin, le modèle d'adsorption de Langmuir est étendu pour inclure un troisième paramètre.

Il est ensuite comparé aux modèles de Langmuir, Langmuir – Freundlich et Toth dans leur capacité à ajuster les données expérimentales.

Le modèle de Jovanovic conserve la même hypothèse que celle du modèle de Langmuir, en considérant, en outre, la possibilité d'un contact mécanique entre les molécules adsorbantes et désorbantes [15]. De plus, une extension différente du modèle de Jovanovic pour les surfaces hétérogènes, le modèle Jovanovic-Freundlich a été appliqué en tant que modèle semi-empirique à l'adsorption de polymères, dérivé pour décrire les équilibres d'adsorption à un seul composant sur des surfaces hétérogènes [16].

L'équation est obtenue en supposant que la vitesse de décroissance de la fraction de la surface inoccupée par les molécules d'adsorbats est proportionnelle à la puissance de la pression partielle de l'adsorbat. L'équation se réduit à l'équation de Jovanovic lorsque la surface devient homogène.

A basse pression, l'équation se réduit à l'isotherme de Freundlich alors que, à des pressions élevées, il ya formation d'une monocouche. La capacité de la monocouche et le paramètre

d'hétérogénéité présentent une faible dépendance à la température. Le troisième paramètre du modèle diminue de façon exponentielle avec l'augmentation de la température.

Les différents modèles utilisés sont résumés dans le tableau IV.2.

Tableau IV. 2: Les modèles à trois paramètres utilisés dans cette étude.

Isotherme	Forme non linéaire	Forme linéaire	Courbe
Redlich-Peterson	$Q_e = \frac{Q_m K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^{\beta}}$	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_{RP}} + \frac{1}{Q_m} C_e^{\beta}$	$\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e^{\beta})$
Sips	$\theta = \frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_S C_e^{ns}}{1 + K_S C_e^{ns}}$	$Ln\frac{\theta}{1-\theta} = LnK_S + n_s LnC_e$	$Ln\frac{\theta}{1-\theta} = f(LnC_e)$
Langmuir-Freundlich	$Qe = \frac{Qm(KC_e)^{1/n}}{1 + (KC_e)^{1/n}}$	$Ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \frac{1}{n} LnK_{L-F} + \frac{1}{n} LnC_e$	$Ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = f(LnC_e)$
Toth	$Q_e = \frac{Q_m K_T C_e}{(1 + (K_T C_e)^n)^{\frac{1}{n}}}$	$\left(\frac{C_e}{Q_e}\right)^n = \left(\frac{1}{Q_m K_T}\right)^n + \left(\frac{1}{Q_m}\right) Ce^n$	$\left(\frac{C_e}{Q_e}\right)^n = f(C_e^n)$
Langmuir Etendu	$Q_e = \frac{K_{LE} C_e}{(1 + K_{LE} C_e + \alpha\sqrt{K_{LE} C_e}}$		
Jovanovic - Freundlich	$Q_e = Q_m(1 - \exp(-K_{J-F} C_e^n)$	$Ln\,(1-\theta) = -K_{J-F}\, C_e^n$	$Ln\,(1-\theta) = f(C_e^n)$

IV.2.3 Modèles isothermes quatre paramètres

Les modèles de Fritz et Schluender et Weber et Van vliet ont été utilisés comme modèles à quatre degrés de liberté .Le modèle de Weber et van Vliet est une équation empirique, il exprime la capacité d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre
Le modèle de Fritz – Schluender est également une équation empirique et a été appliqué avec succès à l'adsorption en phase liquide des solutés organique sur la surface du charbon actif.

Par conséquent, il a été utilisé pour la modélisation des données expérimentales d'adsorption des colorants sur des surfaces de charbon actif et de biomasse fongique.

Tableau IV.3 : Les modèles à quatre paramètres utilisés dans cette étude.

Isotherme	Forme non linéaire	Courbe
Fritz et Schluender	$Q_e = \frac{AC_e^{\alpha}}{1 + BC_e^{\beta}}$	$Q_e = f(C_e)$
Weber et Van Vliet	$C_e = P_1 Q_e^{(P_2 - Q_e^{P_3} + P_4)}$	$Q_e = f(C_e)$

IV.3 Fonctions d'erreurs

Pour évaluer l'ajustement des modèles théoriques mentionnés ci-dessus aux données expérimentales, l'optimisation linéaire et non linéaire a été appliquée. Cette procédure nécessite de définir une fonction d'erreur afin de pouvoir évaluer l'ajustement du modèle aux données d'équilibre expérimentales. Outre le coefficient de régression (R^2), trois fonctions d'erreurs telles que la somme de l'erreur quadratique (SSE), l'erreur relative moyenne (ARE) et le test du chi carré non linéaire (χ 2) ont été examinées en minimisant la fonction d'erreur respective sur toute la plage de concentration étudiée. Les fonctions d'erreur utilisées dans cette étude sont présentées dans le tableau IV.4

Tableau IV.4: Les fonctions d'erreur utilisées dans cette étude

Fonctions d'erreurs	Formules
La somme de l'erreur quadratique (SSE)	$SSE = \sum_{i=1}^{n} \left(Q_{e,cal} - Q_{e,exp}\right)^2$
L'erreur relative moyenne (ARE)	$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_{e,cal} - Q_{e,exp}}{Q_{e,exp}}$
Test du chi carré non linéaire (χ^2)	$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{\left(Q_{e,cal} - Q_{e,exp}\right)^2}{Q_{e,cal}}\right]$

où n est le nombre de points de données, $Q_{e,exp}$ (mg/g) est la valeur d'équilibre obtenue à partir de l'expérience et $Q_{e,cal}$ (mg/g) est la valeur calculée à partir du modèle.

CHAPITRE V

Résultats et Discussion

Résultats et Discussion

V.1 DETERMINATION DES PARAMETRES DES ISOTHERMES

L'isotherme d'adsorption est une exigence de base pour la conception d'un système d'adsorption. La meilleure description précise de l'isotherme d'adsorption est importante pour la prévision des paramètres d'adsorption. Dans ce travail, les données d'isotherme d'adsorption pour différentes concentrations initiales du Bleu de méthylène (BM) ont été obtenues par les mesures de concentration du colorant après un temps de contact BM/Biosurfactant égale au temps d'équilibre 25 minutes. La figure V.1 montre la variation de la quantité du BM adsorbée sur le biosurfactant. Les résultats montrent que l'isotherme obtenue présente une forme de type L selon Giles & al. [72], classification, qui indique l'existence d'une affinité élevée entre l'échantillon du biosurfactant et la molécule du colorant.

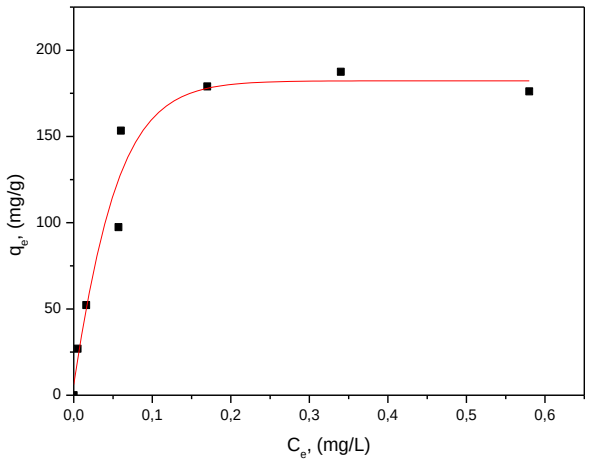


Figure V.1. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le biosurfactant

Afin de modéliser et de quantifier l'affinité du BM pour le biosurfactant, treize différents modèles d'isothermes d'adsorption (à savoir Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D-R), Temkin, Redlich-Peterson, Jovanovic, Sips, Langmuir–Freundlich, et Tôth, Langmuir étendu, Jovanovic-Freundlich, Fritz–Schluender, et Weber et van Vliet) ont été examinés en utilisant la méthode de régression linéaire et non linéaire. Trois fonctions d'erreur détaillées ci-dessus ont été appliquées à l'aide d'une procédure d'essai-erreur pour ajuster les données et déterminer les paramètres d'isotherme par utilisation du logiciel Origin Matlab 6.

V.2 Modèles à deux paramètres

V.2.1 Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est représentée par cinq expressions linéaires qui diffèrent dans la façon de calculer la constante K_L et Q_m (tableau V.1).

Tableau V.1 : Paramètres du modèle de Langmuir

	Langmuir I			Erreurs		
	Q_m	K_L	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
Régression Linéaire	192,30	34,66	0.996	2,09	2104,28	15,54
	Langmuir II			Erreurs		
	Q_m	K_L	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
	175,44	35,18	0.987	2,68	3240,63	25,09
	Langmuir III			Erreurs		
	Q_m	K_L	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
	193, 76	30,30	0.890	3,1%	5389,92	54,25
	Langmuir IV			Erreurs		
	Q_m	K_L	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
	211,90	24,30	0.890	27,14	118133,36	30,83
	Langmuir V			Erreurs		
	Q_m	K_L	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
	181,33	33,25	0.987	1,47	2701,78	16,35
Régression non linéaire	Q_m	K_L	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
	202.22	27.46	0,992	2,24	1906,73535	15,31

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système d'adsorption est favorable ou pas. Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le biosurfactant modélisés par l'équation de Langmuir des formes de I à V sont représentés sur la figure (V.2).

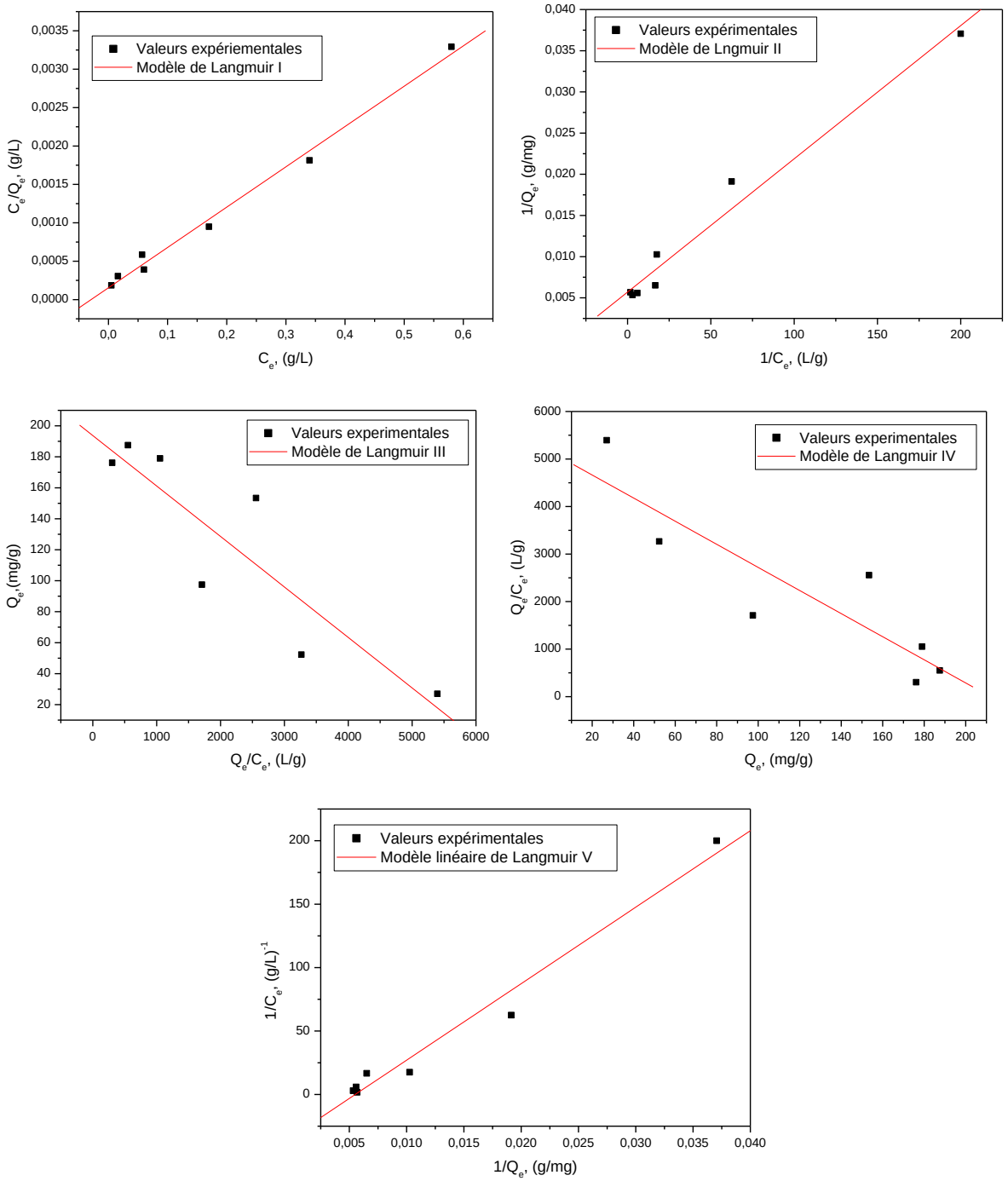


Figure V.2. Formes linéaires des 5 types d'isotherme de Langmuir

Le mode de régression non linéaire représente mieux les résultats expérimentaux vu les valeurs faibles des erreurs calculées et comparées à celles du mode linéaire. Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir, la quantité adsorbée à l'équilibre est recalculée par l'équation de Langmuir non linéaire en utilisant un logiciel Microlab-Origin6 . (figure(V.3)).

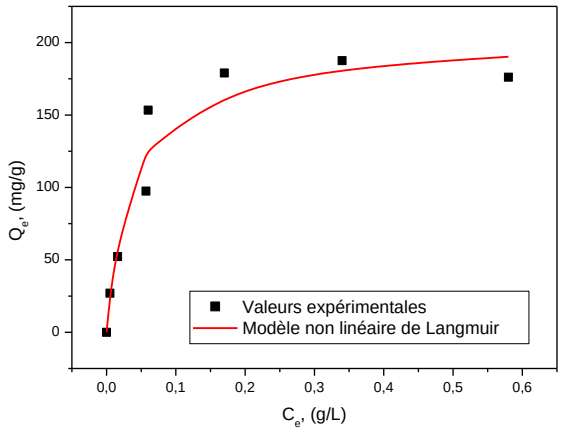


Figure V.3: Forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur de séparation sans dimensions (R_L), appelé aussi intensité d'adsorption.

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \qquad (V.1)$$

- $R_L > 1$, l'adsorption est défavorable,
- $R_L = 1$, l'adsorption est linéaire,
- $0 < R_L < 1$, l'adsorption est favorable,
- $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible.

Dans notre cas, les valeurs de R_L ont été calculées dans l'intervalle de concentrations étudiées. Pour l'adsorption du bleu de méthylène au moyen du biosurfactant, les valeurs de R_L obtenues sont dans l'intervalle de concentration allant de 0.1-1.2 mg/L (Tableau V.2), indiquant une adsorption favorable.

Tableau V.2 : Valeurs de R_L

C_0 (mg/L)	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2
R_L	0,267	0,154	0,083	0,057	0,043	0,035	0,029

Les valeurs de R_L sont comprises dans l'intervalle de validité pour le biosufactant.

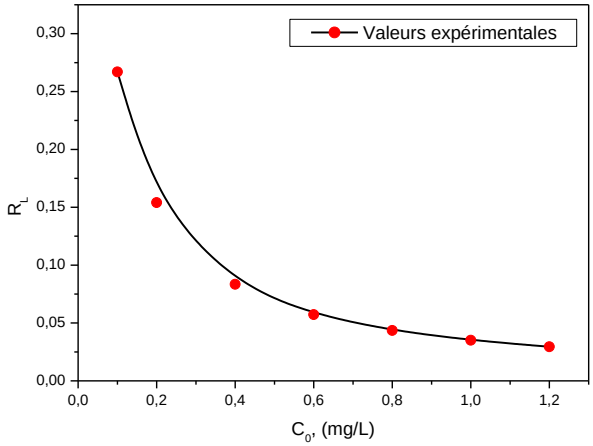


Figure V.4: Variation du R_L en fonction de la concentration initiale du BM

V.2.2 Modèle de Freundlich

Les résultats expérimentaux de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le biosurfactant modélisés par l'équation linéaire de Freundlich sont représentés sur la figure (V.5).

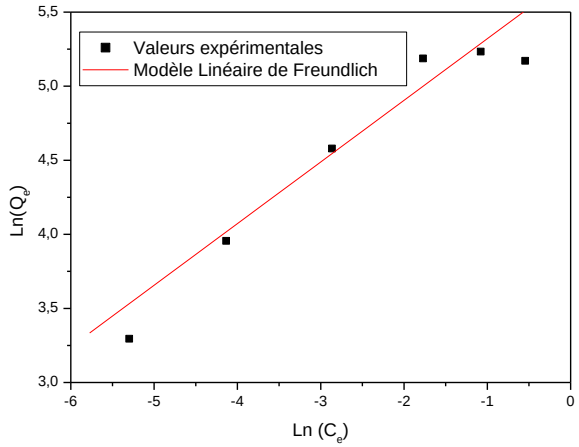


Figure V.5 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich

Les constantes de l'isotherme de Freundlich K_F, et n ((mg/g).(mg/.L)$^{-1}$) intègres tous les facteurs décrivant l'adsorption. Les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau (V.3). Les coefficients de corrélation (R^2) obtenus sont acceptables.

Tableau V.3 : Paramètres du modèle de Freundlich

	Freundlich			Erreurs		
	K_F	n	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
Régression linéaire	314,2	2,38	0,934	2,27	9591,07	64,47
Régression non linéaire	240	3,57	0,790	17,27	5424,086	52,12

La constante n donne une indication sur l'intensité de l'adsorption et indique si l'adsorption est favorable. Il est admettant que des faibles valeurs de 1/n (0.1 < n < 0.5) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées de 1/n (0.5 < n < 1) révèlent une adsorption modérée.

A partir du tableau V.3, la valeur de 1/n pour le bleu de méthylène est inferieur à 1, indiquant une adsorption favorable avec la formation des liaisons fortes entre le couple adsorbat-adsorbant. La valeur de K_F indique une capacité d'adsorption élevée.

A partir des résultats de modélisation de l'isotherme de Freundlich on observe que le modèle linéaire de Freundlich est mieux représenté en comparaison avec le modèle non linéaire pour l'adsorption du BM par le biosurfactant avec un coefficient de corrélation moins important que celui de la forme linéaire.

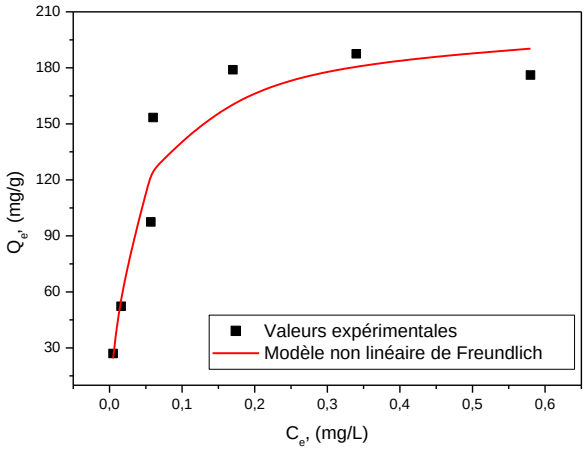


Figure V.6: Forme non linéaire de Freundlich

V.2.3 Modèle de Temkin

Ce modèle tient compte des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant de sorte que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le recouvrement de la surface en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. Le taux de recouvrement θ est lié à la concentration dans la solution à l'équilibre C_e (mg/L) grâce à la variation de l'énergie d'adsorption ΔQ (kJ.mol^{-1}) et de la constante de Temkin K_T (L.g^{-1}).

Les résultats expérimentaux de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène au moyen du biosurfactant modélisés par l'équation linéaire de Temkin sont représentés sur la figure (V.7).

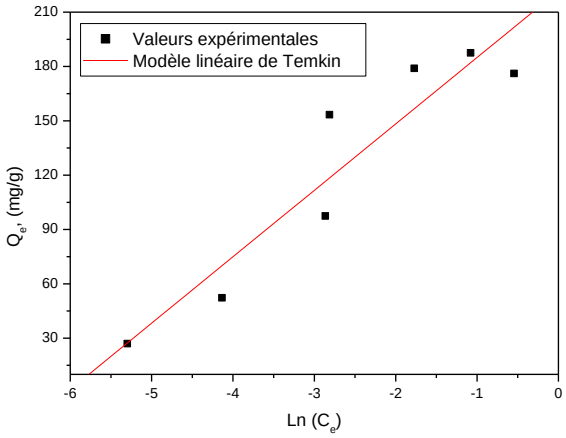


Figure V.7 : Forme linéaire de l'isotherme de Temkin

Les valeurs de K_T et de ΔQ, ont été déterminées à partir de la figure V.7 et sont regroupées dans le tableau (V.4). Suivant les valeurs des coefficients de corrélation obtenus, le modèle de la forme linéaire de Temkin s'adapte bien avec l'isotherme d'adsorption du BM sur le biosurfactant..

$$b_T = \frac{Q_m RT}{\Delta Q} \qquad (V.2)$$

En introduisant une valeur de Q_m prise à partir de l'isotherme de langmuir I , on détermine la variation d'énergie d'adsorption ΔQ

Les valeurs de ΔQ sont de l'ordre de 12.76 KJ/mol pour le mode linéaire et pour le mode non linéaire.

Tableau V.4 : Paramètres du modèle de Temkin.

	Temkin			Erreurs		
	K_T	b_T (kJ/mol)	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
Régression linéaire	421.54	66.4	0,938	4,46	3080,55	24,4
Régression non linéaire	421.27	66.4	0,881	4,58	3080,55	24,50

Afin de vérifier la validité du modèle de Temkin, il est nécessaire de calculer les quantités adsorbées à l'équilibre du BM en utilisant le logiciel Microlab-Origin 6 (option : ajustement de courbe non linéaire) (figure V.8). D'après les valeurs du tableau (V.4), on remarque que les valeurs des erreurs sont presque identiques sauf que le coefficient de corrélation est meilleur dans le cas linéaire.

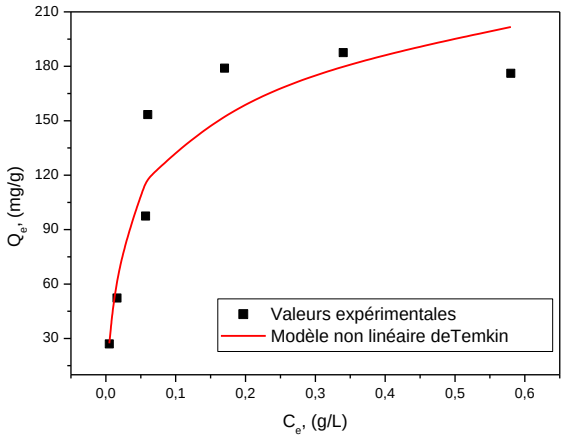


Figure V.8: forme non linéaire de l'isotherme de Temkin

V.2.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant comme le modèle de Langmuir. Il repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au taux de remplissage des micropores « θ ». La forme linéaire de l'équation de D-R peut s'écrire comme suit :

$$Ln\ Q_e = LnQ_m - K_{D-R}\varepsilon^2 \qquad \text{(V.3)}$$

En portant $Ln\ Q_e$ en fonction de ε^2 on obtient une droite de pente K_{D-R} est d'ordonnée à l'origine Q_m . Les résultats expérimentaux des équilibres d'adsorption sont représentés dans la figure (V.9).

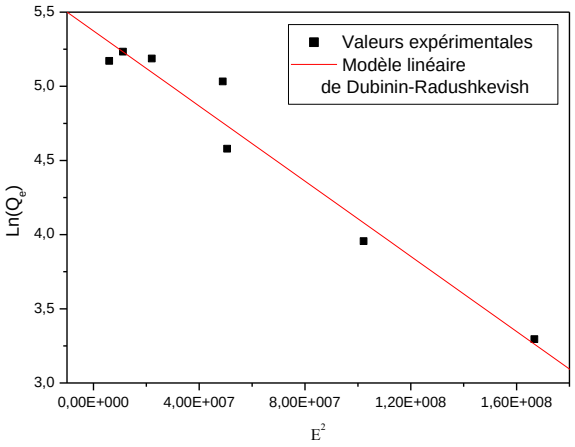


Figure V.9 : forme linéaire de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'expression de l'énergie d'adsorption E (KJ/mol) est : $E = \sqrt{\frac{1}{2k_{D-R}}}$

E est indépendante de la température, elle dépend de la nature du couple adsorbat-adsorbant. Elle est calculée pour estimer le type d'adsorption, si la valeur de E est entre 8-16 KJ/mol, le processus d'adsorption est du type chimique ou chimisorption et si E < 8 KJ/mol, il s'agit d'une adsorption du type physique ou physisorption. Les valeurs des paramètres du modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) sont regroupées dans le tableau (V.5).

Tableau V.5 : Modèle de Dubinin-Radushkevich .

	Dubinin-Radushkevich				Erreurs		
	Q_m	K_{D-R}	E	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
Régression linéaire	217,1	1.3 10^{-8}	6201.7	0.978	2,25	876,16	4,035
Régression non linéaire	282,13	1,310^{-4}	35.35	0.908	16,23	4525,96	43,72

D'après les résultats trouvés, la capacité d'adsorption maximale du BM obtenue par le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) est supérieure à celle obtenue par le modèle de Langmuir I. Le coefficient de corrélation est de l'ordre de 0.978.

Aussi, le modèle de la forme linéaire de Dubinin-Radushkevich s'adapte mieux que la forme non linéaire pour l'adsorption du BM sur le biosurfactant en comparaison avec les fonctions d'erreurs calculées (Figure V.11).

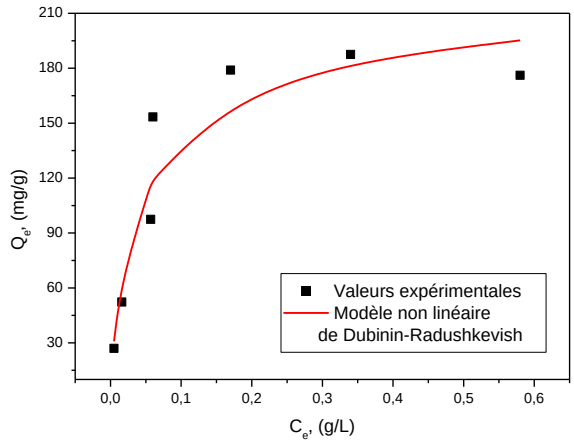


Figure V.12 : Forme non linéaire de l'isotherme Dubinin-Radushkevich (D-R)

V.2.5 Modèle de Jovanovic

Un modèle simple, appliqué pour les surfaces avec une énergie homogène et sans interactions latérales avec l'augmentation du taux de recouvrement et par la formation d'une monocouche

La forme linéaire de l'équation de Jovanovic est :

$$LnQ_e = LnQ_m - K_J\, C_e$$

(V.4)

En portant Ln Q_e en fonction de C_e, on obtient une droite de pente K_J et d'ordonnée à l'origine Ln Q_m

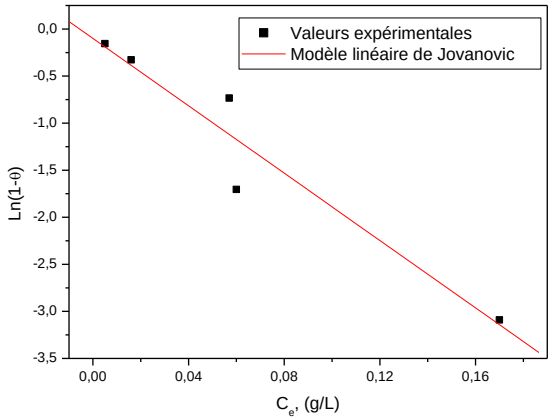


Figure V.13 : Forme linéaire de l'isotherme de Jovanovic

Les valeurs des paramètres du modèle de Jovanovic sont regroupées dans le tableau (V.6). Les pourcentages des erreurs sont de l'ordre de 7.22% et de 1.34% dans le cas de la forme linéaire et non linéaire, donc ce modèle s'adapte bien avec les résultats expérimentaux. Les capacités d'adsorption maximales obtenues par les modèles linéaire et non linéaire sont inférieurs aux celles obtenues par Langmuir.

Tableau V.6 : Modèle de Jovanovic

	Jovanovic				Erreurs		
	Q_m	K_J		R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
Régression linéaire	187,27	17,89		0 ,962	7,22	1693,15	21,10
Régression non linéaire	182,51	20,43		0,940	1,34	1525,24	13,64

L'adaptation des résultats expérimentaux à ce modèle est faite en utilisant une régression non linéaire par un Origin Microlab 8. La procédure de calcul permet d'obtenir les constantes caractéristiques de l'isotherme (figure V.14).

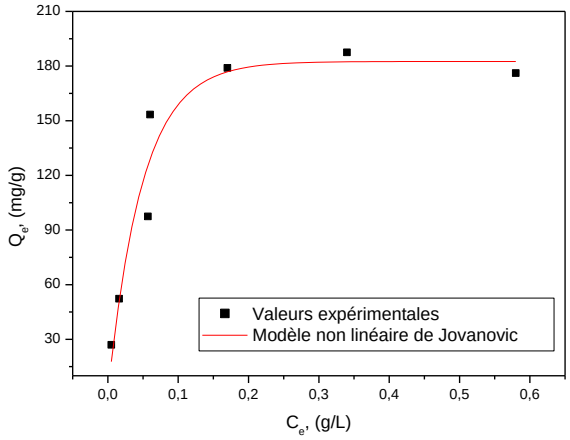


Figure V.14 : forme non linéaire de l'isotherme de Jovanovic

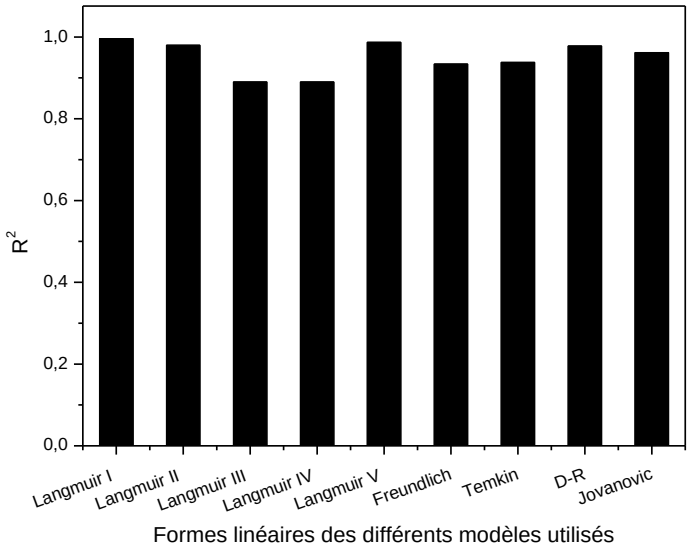


Figure.V. 15 : Comparaison de différentes isothermes d'adsorption en termes de valeurs de R^2.

Sur la figure V.15, les isothermes étudiés ont été comparés en termes de valeurs de R^2 à citer : Langmuir I à V, Freundlich, Dubinin – Radushkevich, Temkin et Jovanovic. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour l'isotherme de Langmuir du type I, V et II et le faible coefficient a été obtenu pour l'isotherme Freundlich.

En conclusion, presque tous les modèles des formes linéaires à deux paramètres qui ont été testés peuvent être appliqués aux résultats expérimentaux. Toutefois, quand on examine

dans le détail des données calculées par ces modèles, on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

Langmuir I (0,996 > Langmuir V (0,987) > Langmuir II (0,980)> D-R (0,978) > Jovanovic (0,962)> Temkin (0,938) > Freundlich (0,934) > Langmuir III (0,890) ≈ Langmuir V (0,890).

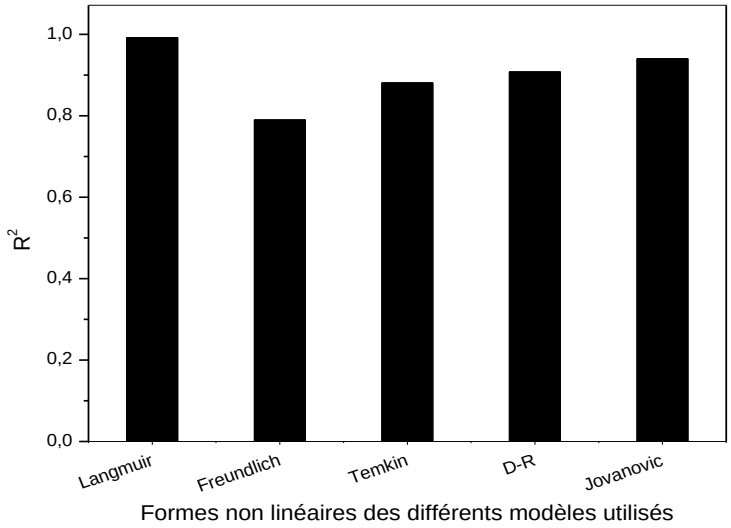


Figure V.16 : Comparaison des différentes isothermes d'adsorption en termes de valeurs R^2.

Sur la figure V.16, les isothermes étudiés ont été comparées en termes de valeurs R^2 se référant respectivement à Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich, Temkin et Jovanovic. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour l'isotherme de Langmuir-1 et le plus faible a été obtenu pour l'isotherme Freundlich. Le principal inconvénient est le fait que les isothermes fournissent une approche corrélative de la modélisation des données d'adsorption, ce qui signifie qu'il est nécessaire d'obtenir certaines données d'adsorption par des données expérimentales avant toute utilisation de ces isothermes.

En conclusion, les modèles à deux paramètres des formes non linéaires qui ont été testés, seul le modèle de Langmuir qui s'adapte avec précision aux données expérimentales pour l'élimination du BM par le biosurfactant suivi par le modèle de Jovanovic. Les autres modèles ayant un faible coefficient de corrélation représentent faiblement les données. Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par ces modèles, on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

Langmuir (0,992 > Jovanovic (0,940) > D-R (0,908) > Temkin (0,881) > Freundlich (0,794).

V.3 Modèles à trois paramètres

Les modèles à trois paramètres ont été développés pour améliorer la simulation des isothermes d'adsorption par rapport aux modèles à deux paramètres. Pour ce faire, les paramètres ont été déterminés en utilisant le logiciel Origin-Microlab 6. Les paramètres d'évaluation de la modélisation des isothermes expérimentales par les différents modèles sont trois fonctions d'erreur, l'erreur relative moyenne (ARE), la somme de l'erreur quadratique (SSE), et le test du chi carré non linéaire (χ^2).

V.3.1 Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle le plus utilisé dans la littérature, il est applicable sur une gamme de concentration assez large. C'est une équation empirique développée par Redlich-Peterson pour améliorer l'adaptation par l'équation de Langmuir et Freundlich. Il est largement considéré comme un compromis entre le modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de Langmuir pour les faibles concentrations.

Le modèle modifié de Redlich et Peterson est donné par l'équation suivante:

$$Q_e = \frac{Q_m K_{R-P} C_e}{1+(a_{R-P} C_e)^{\beta}} \qquad (V.5)$$

Avec :

β : paramètre de l'équation de Redlich et Peterson, paramètre d'hétérogénéité compris entre 0 et 1.

β =1 l'équation est similaire à l'équation de Langmuir avec ($K_{R-P} = K_L * Q_m$) et ($a_{R-P} = K_L$).

β = 0, similaire à l'équation de Henry.

Lorsque le taux de recouvrement est élevé, l'équation peut être ramenée à l'équation de Freundlich sous la forme suivante :

$$Q_e = \frac{K_{R-P}}{a_{R-P}} C_e^{1-\beta} \qquad (V.6)$$

D'où $\frac{K_{R-P}}{a_{R-P}}$ et (1-β) représentent respectivement les paramètres K_F et 1/n de l'équation de Freundlich. Les résultats modélisés par l'équation de Redlich et Peterson sont représentés sur la figure (V.17).

La forme linéaire de modèle de l'équation de Redlich et Peterson est comme suit :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_{RP}} + \frac{1}{Q_m} C_e^{\beta} \qquad (V.7)$$

Les constantes caractéristiques du modèle (K_{R-P} , β et Q_m) ont été déterminées à partir de la droite $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e^{\beta})$.

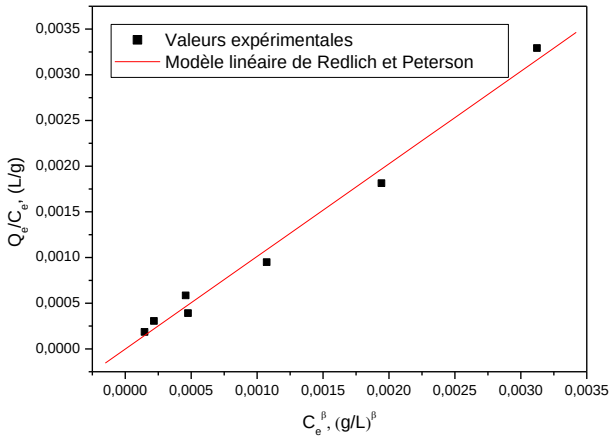


Figure V.17 : forme linéaire de l'isotherme de Redlich et Peterson

Le rapport K_{R-P}/a_{R-P} indique la capacité d'adsorption. Les resultats trouvés sont regroupés dans le tableau V.7.

Tableau V.7 : Paramètres du modèle de Redlich et Peterson

	Redlich et Peterson				Erreurs		
	Q_m	K_{R-P}	β	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
Régression linéaire	192,3	34,66	0.93	0.994	3,57	3355	26,88
Régression non linéaire	173,7	21.01	1.21	0.942	3 .44	1489,19	15,99

Au vu des résultats trouvés, la forme linéaire de Redlich et Peterson est en bon accord avec les données expérimentales mieux que la forme non linéaire.

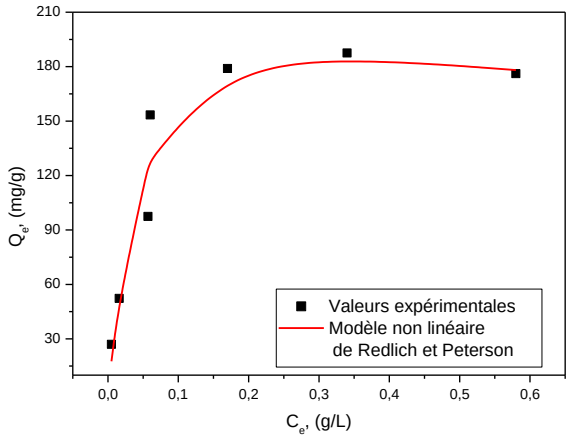


Figure V.18 : forme non linéaire de l'isotherme de Redlich et Peterson

V.3.2 Modèle de Langmuir-Freundlich

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et de Freundlich en même temps. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes. A des concentrations élevées en polluant, le modèle tend vers le maximum d'adsorption. Une équation équivalente à l'équation de Langmuir-Freundlich peut être aussi obtenue en supposant que la surface des particules de l'adsorbant est homogène, et que l'adsorption est due aux interactions adsorbants-adsorbats.

La forme linéaire de l'équation de Langmuir-Freundlich est représentée comme suit :

$$Ln\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{1}{n} LnK_{L-F} + \frac{1}{n} Ln\ C_e \qquad (V.8)$$

Avec :

θ : représente le taux de recouvrement

1/n : représente le paramètre de l'hétérogénéité ; pour 1/n > 1 les interactions sont positives, le modèle de Langmuir-Freundlich est équivalent à l'équation de Hill.

La représentation graphique de $Ln\frac{\theta}{1-\theta}$ en fonction de $Ln\ C_e$ donne une droite de pente 1/n et la constante de Langmuir Freundlich est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{n} LnK_{L-F}$

K_{L-F} : constante d'équilibre de l'équation de Langmuir-Freundlich (L^{β}/mg^{β}).

Les résultats expérimentaux et calculés par ce modèle sont représentés dans la figure (V.19).

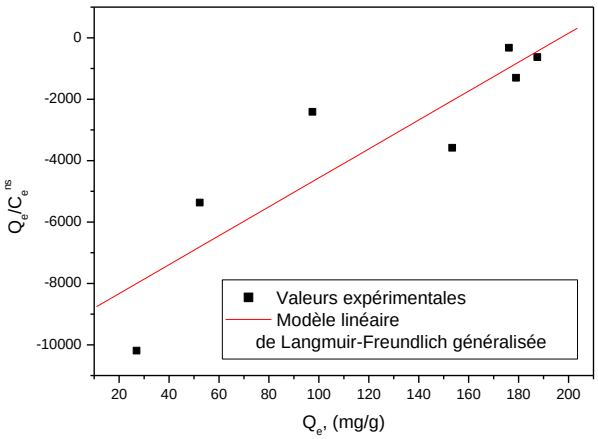


Figure V.19 : forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir-Freundlich

Les valeurs des paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich sont regroupées dans le tableau (V.8). Les capacités d'adsorption maximales du BM obtenues par le modèle de Langmuir-Freundlich sont presque égales à celles obtenues par le modèle de Langmuir.

Tableau V.8 : Paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich

	Langmuir-Freundlich				Erreurs		
	Q_m	K_{L-F}	1/n	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
Régression linéaire	196.84	25.1	1.2	0.890	7,02	1929,47	23,41
Régression non linéaire	193	29.63	1.22	0.931	6,95	2579,45	22,028

Les valeurs des erreurs sont très faibles pour le substrat utilisé. Aussi, ce modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux en termes de capacité.

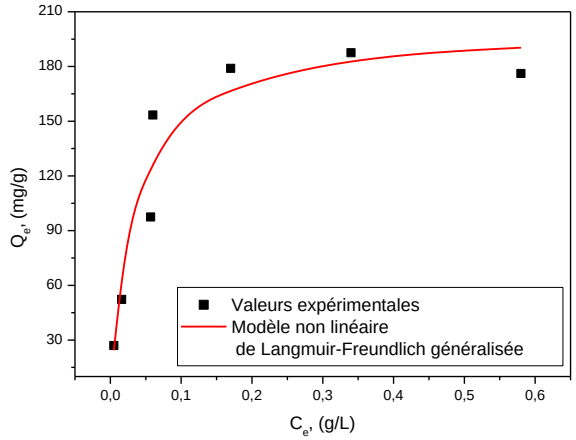


Figure V.20 : forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir-Freundlich

V.3.3 Modèle de Sips

Ce modèle est valable pour une adsorption localisée sans interaction entre adsorbat-adsorbant. A faibles concentrations, l'isotherme de Sips se réduit à celui de Freundlich, A fortes concentrations, le modèle de Sips prédit la capacité d'adsorption en monocouche, qui est une spécificité de l'isotherme de Langmuir.

Pour $n_s = 1$, l'équation de Sips est réduite au modèle de Langmuir.

La linéarisation de ce modèle donne une équation du type :

$$Ln\frac{\theta}{1-\theta} = LnK_S + n_s LnC_e \qquad (V.9)$$

Avec :

θ : représente le taux de recouvrement,

L'isotherme d'adsorption expérimentale et calculée est représentée sur la figure (V.21).

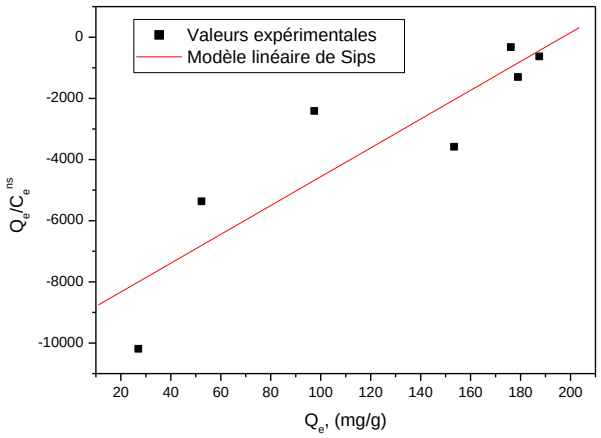


Figure V.21 : forme linéaire de l'isotherme de Sips

Les paramètres du modèle de Sips sont regroupés dans le tableau (V.9). Les résultats expérimentaux sont moins bien adaptés au modèle de Sips (figure V.21), La capacité d'adsorption maximale obtenue par ce modèle est égales à celle obtenue par le modèle de Langmuir-Freundlich alors que la constante K_S de Sips est supérieure à celle de Langmuir-Freundlich

Tableau V.9 : Paramètres du modèle de Sips.

	Sips				Erreurs		
	Q_m	K_S	n_S	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
Régression linéaire	197.3	47.10	1.12	0.890	27,90	1865,13	15,54
Régression non linéaire	192.89	63.49	1.22	0.931	21,95	1778,46	18,09

Le paramètre de l'hétérogénéité n_s est du même ordre de grandeur pour les deux modèles (Langmuir- Freundlich), toutefois, il est un peu plus faible dans le cas du modèle de Redlich-Peterson. La forme non linéaire de l'isotherme de Sips est mieux représentée par rapport à la forme linéaire en termes d'erreurs. (figure V.22).

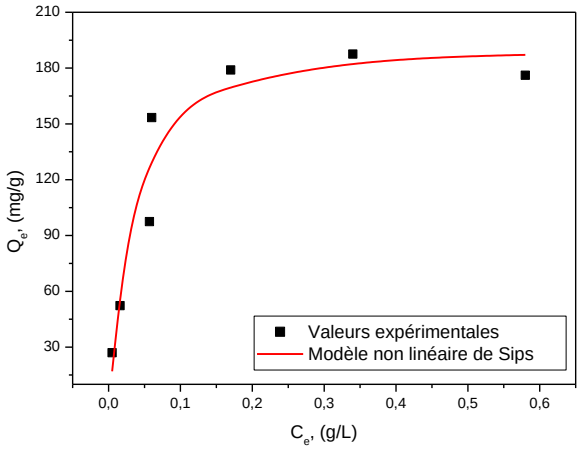


Figure V.22 : forme non linéaire de l'isotherme de Sips

V.3.4 Modèle de Toth

Le modèle de Tôth a été établi pour l'adsorption en phase gazeuse, à partir de l'isotherme de Langmuir en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. En phase liquide, il est utilisé comme une adaptation du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de Redlich-Peterson. Le modèle proposé par Tôth est une équation empirique qui décrit de nombreux systèmes d'adsorption, cette équation est plus adaptée pour une adsorption en monocouche. Elle est valide pour les faibles et les fortes concentrations. La forme linéaire de l'équation de Tôth est donnée comme suit :

$$\left(\frac{C_e}{Q_e}\right)^{n_T} = \left(\frac{1}{Q_m K_T}\right)^{n_T} + \left(\frac{1}{Q_m}\right) Ce^{n_T} \qquad \text{(V.10)}$$

Avec :

n_T : constante de l'équation de Tôth, elle est caractéristique de l'hétérogénéité.

K_T: constante d'équilibre d'adsorption ((L/mg),

Si β = 1, 1'équation de Tôth est réduite à l'équation de Langmuir, si elle s'éloigne de l'unité, le système est dit hétérogène. Les isothermes expérimentales et calculées par le modèle de Tôth sont représentées sur la figure (V.23).

A l'aide de la méthode essai-erreur, le tracé du $\left(\frac{C_e}{Q_e}\right)^{n_T}$ en fonction du Ce^{n_T} donne une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $\left(\frac{1}{Q_m K_T}\right)^{n_T}$

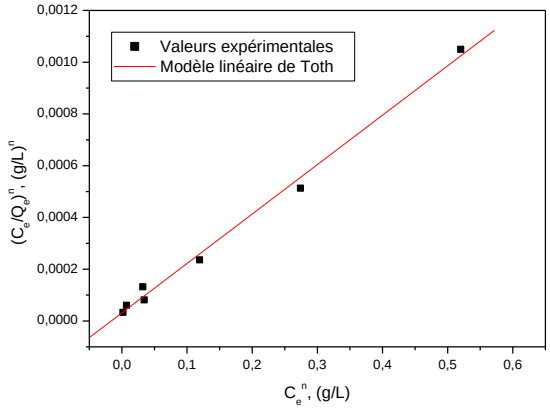


Figure V.23 : forme linéaire de l'isotherme de Toth

Les caractéristiques de l'équation de Toth sont regroupées dans le tableau V.10.

Tableau V.10 : Paramètres du modèle de Toth.

	Toth				Erreurs		
	Q_m	K_T	n_T	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
Régression linéaire	184.41	30.75	1.2	0.996	5,61	2090,90	17,08
Régression non linéaire	197.3	47.10	1.21	0.942	31,06	6258,87	50,20

Les résultats obtenus montrent que le modèle de Toth est en très bon accord avec les données expérimentales par la forme linéaire et ce d'après la valeur de la quantité adsorbée et les valeurs des erreurs trouvées.

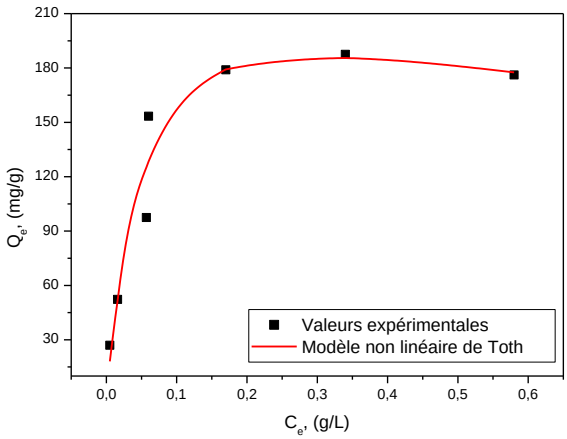


Figure V.24: forme non linéaire de l'isotherme de Toth

V.3.5 Modèle de Jovanovic –Freundlich

Un nouveau modèle de Jovanovic – Freundlich, a été établi pour décrire les équilibres d'adsorption à un seul composant sur des surfaces hétérogènes. L'équation a été obtenue en

supposant que la vitesse de décroissance de la fraction de la surface inoccupée par les molécules d'adsorbat est proportionnelle à la puissance de la pression partielle de l'adsorbat. L'équation se réduit à l'équation de Jovanovic lorsque la surface devient homogène. À basse pression, l'équation se réduit à l'isotherme de Freundlich mais à haute pression, la surface est recouverte par une monocouche.

Dans ce modèle, la capacité de la monocouche et le paramètre d'hétérogénéité présentent une faible dépendance à la température. Le troisième paramètre du modèle diminue de façon exponentielle avec l'augmentation de la température.

La linéarisation de l'équation de Jovanovic –Freundlich est comme suit :

$$Ln(1-\theta) = -K_{J-F}C_e^n \qquad (V.11)$$

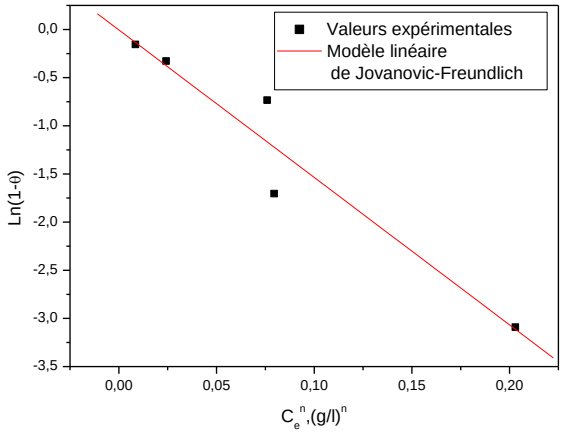


Figure V.24 : forme linéaire de l'isotherme de Jovanovic –Freundlich

La figure V.24 montre que la forme linéaire présente la meilleure concordance du modèle de Jovanovic – Freundlich aux données d'adsorption du BM comparativement avec le modèle non linéaire. Les paramètres du modèle sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.11 : Paramètres du modèle de Jovanovic –Freundlich

	Jovanovic –Freundlich				Erreurs		
	Q_m	K_{J-F}	n	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
Régression linéaire	185,62	15,31	0.9	0.963	1,86	1568,43	12,90
Régression non linéaire	183.36	16.41	0.93	0.941	1,34	1525,25	13,64

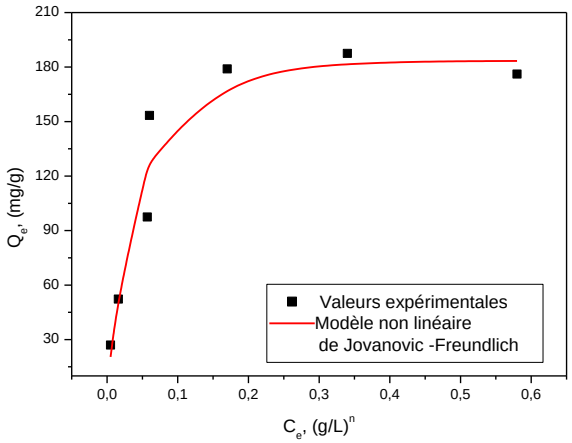


Figure V.25 : forme non linéaire de l'isotherme de Jovanovic –Freundlich

Les paramètres du modèle isotherme Jovanovic – Freundlich ont été identifiés avec une erreur plus petite que ceux de tous les autres modèles étudiés.

V.3.6 Modèle de Langmuir étendu

Nous avons proposé une extension du modèle de Langmuir et démontré par un exemple que le modèle de Langmuir étendu s'améliore considérablement par rapport au modèle de Langmuir et est meilleur que ou comparables aux modèles de Langmuir – Freundlich et de Toth en termes de précision dans l'ajustement des données expérimentales d'équilibre d'adsorption. Le modèle de Langmuir étendu préserve certaines des caractéristiques de base du modèle de Langmuir et est suffisamment simple pour que ses paramètres puissent être obtenus par des méthodes de régression linéaire.

$$Q_e = \frac{K_{LE}C_e}{(1+K_{LE}C_e+\alpha\sqrt{K_{LE}C_e})} \qquad \text{(V.12)}$$

Tableau V.12 : Paramètres du modèle de Langmuir étendu

	Langmuir étendu				Erreurs		
	Q_m	K_{L-E}	α	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
Régression non linéaire	162,15	17,55	-0,77	0.940	0,10	1416,59	11,95

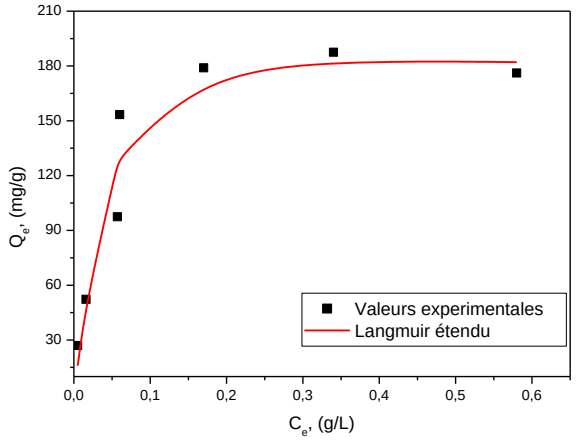


Figure V.26 : forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir étendu

On remarque que la valeur de Q_m est presque identique pour les modèles de Langmuir étendu et de Langmuir – Freundlich. Les écarts de la quantité calculée adsorbée à partir des valeurs expérimentales sont indiqués dans le tableau V.12, où l'on constate que l'écart moyen pour le modèle de Langmuir étendu est plus petit que celui pour le modèle de Langmuir – Freundlich.

On voit que les valeurs de Q_m sont très proches des modèles étendus de Langmuir et Toth. Dans le tableau 3 sont indiqués les écarts absolus et relatifs, où l'on voit que les écarts moyens sont à peu près les mêmes pour les modèles Langmuir étendu et Toth.

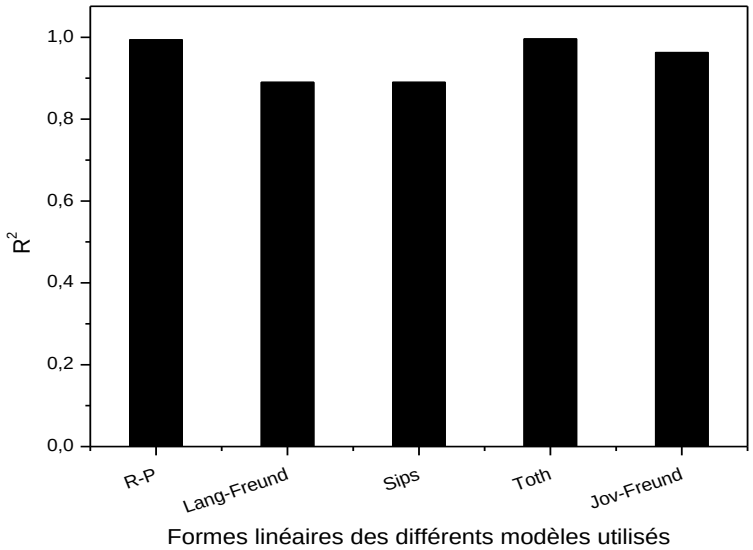


Figure V.27 : Comparaison de différentes isothermes d'adsorption en termes de valeurs de R^2.

Sur la figure V.27, les isothermes étudiées ont été comparées en termes de valeurs de R^2 à citer : Redlich–Peterson, Langmuir-Freundlich, Sips, Toth, Jovanovic-Freundlich. Les meilleurs résultats obtenus pour l'isotherme de Langmuir-1 et le plus faible a été obtenu pour l'isotherme de Sips. Le principal inconvénient est le fait que les isothermes fournissent une approche corrélative de la modélisation des données d'adsorption, ce qui signifie qu'il est nécessaire d'obtenir certaines données d'adsorption par des données expérimentales avant toute utilisation de ces isothermes.

En conclusion, les modèles à trois paramètres des formes linéaires qui ont été testés ont montré que modèle de Toth s'adapte très bien avec les données expérimentales pour l'élimination du BM par le biosurfactant suivi par le modèle de Jovanovic-Freundlich et Redlich et Peterson. Les autres modèles ayant un faible coefficient de corrélation ne représentent pas les données. Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par ces modèles, on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

Tôth (0,996)> Jovanovic-Freundlich (0,963)> Redlich et Peterson (0,994)> Sips (0,890)≈ Langmuir –Freundlich (0,890).

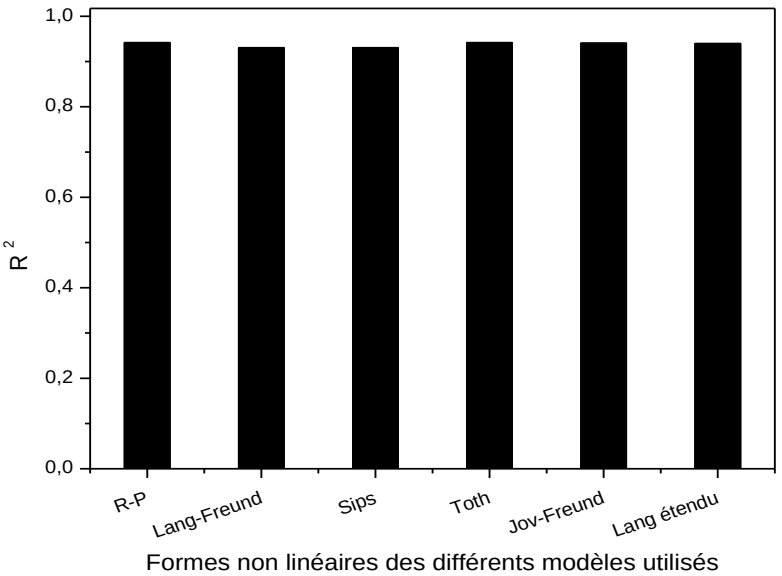


Figure V.28 : Comparaison de différentes isothermes d'adsorption en termes de valeurs de R^2.

Sur la figure V.28, les isothermes étudiés ont été comparées en termes de valeurs de R^2 à savoir : Redlich – Peterson, Langmuir-Freundlich, Sips, Toth, Jovanovic-Freundlich et

Langmuir étendu. Les résultats obtenus ont montré que les modèles utilisés présentent des coefficients de corrélation presque identiques ce qui permet de conclure que ces modèles sont en bon accord avec les données expérimentales de l'adsorption du BM au moyen du biosurfactant.

En conclusion, les modèles à trois paramètres des formes non linéaires testés s'appliquent moins bien avec les résultats expérimentaux.

Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par ces modèles (modèles à deux, à trois, à quatre et à cinq paramètres) on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

Tôth (0,942) ≈ Redlich et Peterson (0,942) ≈ Jovanovic-Freundlich (0,941) ≈ Langmuir étendu (0,940)> Sips (0,931)≈ Langmuir –Freundlich (0,931)

V.4 Modèles à quatre paramètres.

V.4 .1 Modèle de Weber et Van Vliet

C'est une formule empirique à quatre degrés de liberté, elle exprime la capacité d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre. Le modèle de Weber et Van Vliet **[49]** est représenté par l'équation suivante :

$$C_e = P_1 Q_e^{(P_2 - Q_e^{P_3} + P_4)} \qquad \text{(V.13)}$$

Avec :

P1, P2, P3 et P4 : paramètres de l'équation de Weber et Van Vliet.

Les données expérimentales d'équilibre d'adsorption et leurs ajustements sur le modèle pour quatre degrés de liberté sont présentés sur la figure. V.29.

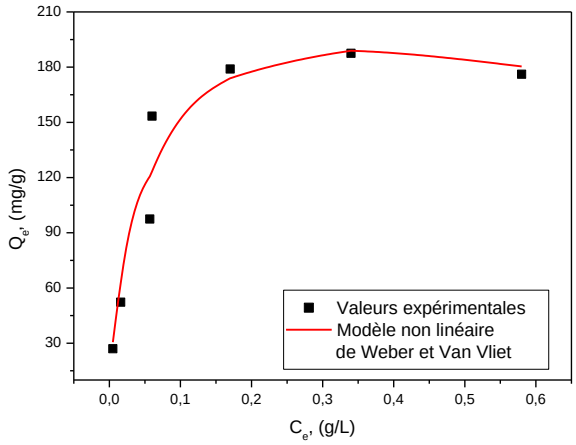


Figure V.29 : Forme non linéaire du modèle de Weber et van Vliet

Le modèle de Weber et van Vliet est semblable à l'équation à trois paramètres. Les valeurs des paramètres constants du modèle sont présentées dans le tableau V.13.

Tableau V. 13 : Paramètres du modèle de Weber et Van Vliet

		Weber et Van Vliet				Erreurs		
	P1	P2	P3	P4	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
Régression non linéaire	151.73	0.36	0.26	0.18	0.937	5,38	1607,86	14,18

Ce modèle a fourni un bon ajustement dans le cas de l'adsorption du BM par le biosurfactant avec R^2 = 0,937 et des erreurs très faible. Néanmoins, l'applicabilité du modèle de Weber et van Vliet a été signalée comme étant moins performant en termes de capacité maximale d'adsorption qui est inférieure à la valeur expérimentale.

Par conséquent, l'augmentation du degré de liberté de l'équation peut ne pas toujours améliorer le modèle. Bien que le coefficient de corrélation de Weber et van Vliet soit différent par rapport aux autres modèles utilisés, la tendance des courbes caractéristiques est très similaire.

V.4 .2 Modèle de Fritz et Schluender

Fritz–Schluender est également une équation empirique à quatre degrés de liberté et appliquée avec succès à l'adsorption en phase liquide des solutés organique sur la surface du charbon actif.

Le modèle de Fritz et Schluender est représenté par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{AC_e^{\alpha}}{1+BC_e^{\beta}} \qquad \text{(V.14)}$$

Avec :

A, B, α et β : paramètres de l'équation de Fritz et Schluender .

La figure V.30 présente l'isotherme expérimentale et calculée.

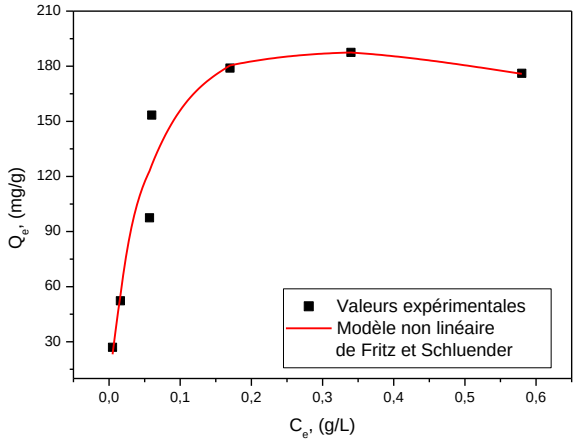


Figure V.30 : Forme non linéaire du modèle de Weber et van Vliet

Les valeurs des paramètres du modèle de Fritz et Schluender sont présentées dans le tableau V.14.

Tableau V.14 : Paramètres du modèle de Fritz et Schluender

		Fritz et Schluender				Erreurs		
	A	α	B	β	R^2	ARE	SSE 10^{-6}	χ^2 10^{-3}
Régression non linéaire	1538.36	0.78	8.91	1.17	0.945	0,10	1416,59	11,95

La présente étude a indiqué que l'isotherme de Fritz – Schluender a fourni un bon ajustement R^2 0,945 avec des erreurs très faibles. Les données d'équilibre de l'adsorption du BM sur la surface du biosurfactant ont été décrites d'une manière acceptable par l'équation de Fritz – Schluender. Ce modèle est de nature empirique avec plus de nombres de constantes. L'augmentation du nombre de constantes permettrait de bien simuler les variations du modèle. Les facteurs affectant l'adsorption sont importants. Dans le cas du processus du biosorption, dans les composés comme les colorants ayant différents types de groupes fonctionnels, les facteurs affectant la sorption sont importants. Ainsi, en l'absence d'un modèle théorique qui pourrait rendre compte de l'hétérogénéité chimique de la surface et de la prévalence simultanée de différents mécanismes de sorption, un modèle d'isotherme comportant un plus grand nombre de constantes de modèle devrait probablement être en mesure de mieux prédire. Dans la présente étude, cela est observé. Cependant, le modèle de Fritz – Schluender est mathématiquement plus complexe et sa solution nécessite l'application de techniques de régression non linéaire.

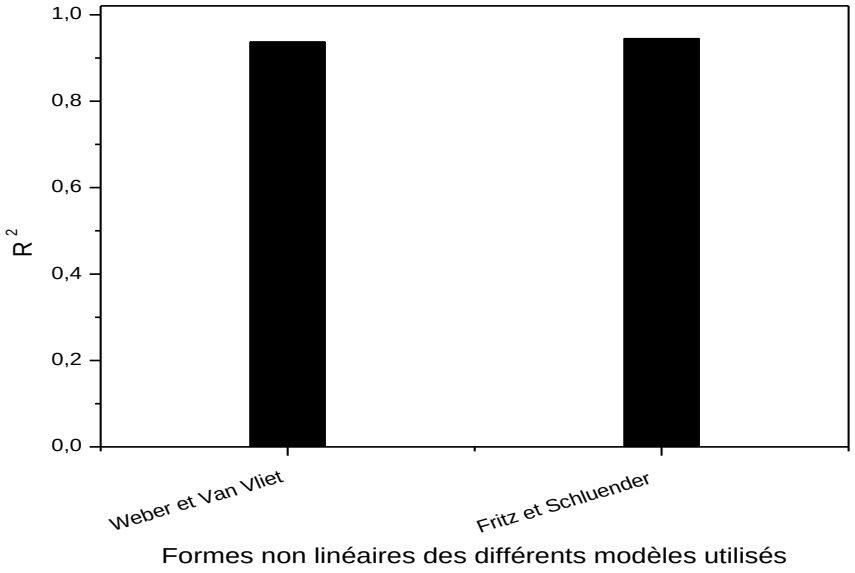


Figure.III. 3. Comparaison de différentes isothermes d'adsorption en termes de valeurs de R^2.

Sur la figure V.31, les isothermes étudiées ont été comparées en termes de valeurs R^2 à savoir : Weber et Van Vliet et Fritz–Schluender. Les résultats obtenus ont montré que les deux isothermes ont donné des coefficients de corrélation presque identiques. En termes de capacité maximale d'adsorption, le modèle de Fritz – Schluender est meilleure.

En conclusion, les modèles à quatre paramètres testés s'appliquent d'une manière satisfaisante avec les résultats expérimentaux. On peut classer les modèles suivant l'ordre de leurs applicabilités :

Fritz – Schluender (0,945) > Weber et van Vliet (0,937).

Toutefois, quand on examine en détail les données calculées par les modèles utilisés (modèles à deux, à trois, et à quatre paramètres) on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

Pour les formes linéaires

- ✓ **A deux paramètres**

  Langmuir I (0,996 > Langmuir V (0,987) > Langmuir II (0,980) et > D-R (0,978) > Jovanovic (0,962).

- ✓ **A trois paramètres**

  Tôth (0,996) > Redlich et Peterson (0,994) > Jovanovic-Freundlich (0,963) > Temkin (0,938) > Jovanovic-Freundlich (0,963).

Pour les formes non linéaires

- ✓ **A deux paramètres**

  Langmuir (0,992 > Jovanovic (0,940) > D-R (0,908).

- ✓ **A trois paramètres**

  Tôth (0,942) ≈ Redlich et Peterson (0,942) ≈ Jovanovic-Freundlich (0,941)≈ Langmuir étendu (0,940) > Sips (0,931)≈ Langmuir –Freundlich (0,931).

- ✓ **A quatre paramètres**

  Fritz – Schluender (0,945) > Weber et van Vliet (0,937).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail consiste à fournir une analyse comparative complète de différentes approches pour la modélisation et la simulation du processus d'adsorption. Pour ce faire, diverses méthodes ont été utilisées dans la littérature où les modèles d'isothermes sont largement disponibles. Les données d'équilibre d'adsorption du BM par un biosurfactant naturel ont été analysées à l'aide de treize modèles largement cités dans la littérature. Sur les 13 modèles d'isothermes, certains modèles sont basés sur des concepts théoriques bien établis, et leurs applications indiquent que les types de mécanismes de sorption en fonctionnement pendant l'adsorption pourraient être différents. La plupart des modèles linéaire et non linéaire ayant deux degrés de liberté à savoir **:** Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R et Jovanovic. ou trois degrés :Tôth, Redlich et Peterson, Sips, Langmuir-Freundlich, Jovanovic-Freundlich et Langmuir étendu ou quatre degrés Fritz – Schluender, Weber et van Vliet pourraient prédire l'équilibre de sorption du BM au moyen du biosurfactant avec un degré de corrélation variable.

En termes d'isothermes d'adsorption, les meilleurs résultats ont été obtenus pour l'isotherme de Langmuir-I à deux paramètres et le modèle de Toth à trois paramètres qui ont donné un ajustement très précis de l'ordre de 0,996 et de 0,996 respectivement à toutes les données expérimentales en comparaison avec les autres modèles utilisés dans la présente étude. Le plus faible ajustement a été obtenu pour l'isotherme de Freundlich.

Aussi, les résultats ont montré l'application des modèles ayant un grand nombre de paramètres n'est pas aussi simple et n'améliore pas toujours les prévisions.

Ainsi, les modèles de Langmuir à deux paramètres et Toth à trois paramètres pourraient être utilisés pour prédire les processus de biosorption du BM par utilisation du biosurfactant.

Le développement et l'utilisation de techniques et de modèles prédictifs sont très intéressants car ils peuvent être utilisés pour une analyse et une enquête de faisabilité antérieure des paramètres opérationnels efficaces du processus d'intérêt.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

[1] Dbik A., El Messaoudi N., Lacherai A, Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc): Application à l'élimination de bleu de méthylène, J. Mater. Environ. Sci. 5 (S2) (2014) 2510-2514.

[2] Daneshvar N., Salari D., Khataee, A.R, Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water: Investigation of the Effect of Operational Parameters, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 157, (2003), 111-116.

[3] Gupta G.S., Prasad G., Singh V.N, Removal of colour from wastewater by sorption for water reuse, J. Environ. Sci. Health A23 (1988) 205–218.

[4] Yang Y., Ladisch C., Ladisch M.R, Cellulosic adsorbents for treating textile mill effluents Enzym. Microb. Tech., 10 (1988) 632.

[5] Marchant, R., Banat, I.M, Microbial biosurfactants: Challenges and opportunities for future exploitation. Trends Biotechnol. 30: (2012), 558–565.

[6] Shinoda K, Solvent Properties of Surfactant Solutions, Ch. 1 et 2, Marcel Dekker New York, (1967).

[7] Kandori K., Mc. Greevy R., In-situ product removal by membrane extractionJ. Colloid Interface Sci., 113, (1989), 583.

[8] Salager J.L, Contribution à l'étude du comportement de phase des systèmes : mélanges de surfactifs-eau-huile Thèse phd, Univ. du Texas, USA, (1977).

[9] Moore J.A., «Chimie organique moderne, travaux pratiques», MASSON, (1975).

[10] Mehdjoubi K., Belmimouni M., « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités», Université de Tlemcen, (2010).

[11] Ramade F, Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, (2000).

[12] Dore M, Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition Paris(1989).

[13] Simont G, Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile (1982).

[14] Griffiths J., Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction, Society of Chemistry Industry, Oxford, (1984), 1 -30.

[15] Zollinger H., Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y,(1991).

[16] Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V. Chemisorption of phenols and acids on TiO_2 surface. Appl. Surf. Sci. 167, (2000), 51-58.

[17] Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J.M., Influence of Chemical Structure of Dyes, of pH and of Inorganic Salts on Their Photocatalytic Degradation by TiO2 Comparison of the Efficiency of Powder and Supported TiO_2. J. Photochem.Photobiol. A: Chem. 158, (2003), 27-36.

[18] Capon M., Courilleu V., Valette C., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).

[19] Moncada S., Palmer R.M., Higgs E.A., Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology. Pharmacol. Rev. 43, (1991), 109–142.

[20] Colin A. Chimie organique. Tome 2 éditions paris. (1970).

[21] Nestmann E.R., Douglas G.R., Matula T.I., Grant C.E., Kowbel D.J, Kinetic study of the discoloration of rhodamine B with persulfate, Iron activation. Cancer Res.39, (1979), 4412-4417.

[22] Rosenberg N., Rousselin X., Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, 34, (1988), 111 -114.

[23] Hedyatullah M., Les colorants synthétiques. 4éme trimestre, 1ére édition, (1976).

[24] Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L., Mosrati., R, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement." Revue des sciences de l'eau 243, (2011), 209–238.

[25] Manahan S.E., Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994.

[26] Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review Citation formats. JSDC, 114 (1998), 38-41.

[27] Ganesh R, Fate of azo dye in sludges. Thesis: Chemistry.: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.

[28] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).

[29] Santé Canada, Sous produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).

[30] Mills C., Bull R.J., Cantor K.P, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada, 19, (1998), p. 3.

[31] U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).

[32] Azbar N., Yonar T., Kestioglu K, Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. Chemosphere, , 55 (1), (2004), 35-43.

[33] Barclay S., Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, (2000).

[34] Kurbus T., Slokar Y.M, Le Marechal .A.M. Dyes Pigments. 54eme édition., (2002) 67-78.

[35] Sani R.K., Banerjee U.C, Biological Removal of Azo and Triphenylmethane Dyes and Toxicity.Enzyme and microbial Tech. 24, (1999), 433-437.

[36] Pagga U., Taeger K, Development of a method for adsorption of dyestuff on activated sludge. Wat. Res. 28(5): (1994), 1051-1057.

[37] Hitz H.R., Huber W., Reed R.H, Dyers and colorists. J. Soc. 94(2): (1978), 71-76.

[38] Weber, E., Wolfe, N.L., Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. Environ. Toxicol Chem, 6, (1987), pp 911-920.

[39] Carliell C.M., Barclay S.J., Naidoo N., Buckley C.A., Mulholland D.A., Senior E, Microbial decolorization of a reactive azo dye under anaerobic conditions, Water SA 21, (1995), 61-69.

[40] Venceslau M.C., Tom S., Simon J.J, Degradation of Textile Wastewater by Electrochemical Method . Environ. Technol. 15, (1994), 917-929.

[41] Raghavacharya C, Colour removal from industrial effluents–a comparative review of available technologies Chem. Eng. World 32, (1997), 53-54.

[42] Taylor J.S., Jacobs E.P, Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York, (1996) p. 70.

[43] Hamada K., Nishizawa M., Yoshida D., Mitsuishi M, Dyes Pigments 36, (1998), 313-322.

[44] M.IBN GHAZALA. Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophylite et leur applcation dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds.Thèse de doctorat Electrochimie et Chimie Analytique. Université Mohammed V – Agdal, Rabat.

[45] Hamouche A., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat en génie de l'environnement, Université de Boumerdes, Algérie.

[46]. Sigg L., Stumm W., Behra P. (1994)– Chimie des milieux aquatiques. Paris : Masson, 391p.

[47] Yong R. N., Mohamed A. M. O. (1992)– A study of particle interaction energies in wetting of unsaturated expansive clays. Can. Geotech. J., 29, 1060-1070

[48] Brummer cité par Marcos [Marcos L. (2001). Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. Thèse, Ecole des Mines de Nantes, 281p

[49] Auboiroux M. (1998)- Affinité de différents cations métalliques (Co2+, Ni 2+, Cu2+, Zn2+, Cd2+, Pb2+) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. Thèse Université d'Orléans. France.

[50] Christensen T. H. (1984a) Cadmium soil sorption at low concentration : I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. Water, Air and Soil Pollution, 21, 105-114.

[51] Coughlin B. R., Stone A. T. (1995)– Nonreversible adsorption of divalent metal ions Mn(II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Pb (II) onto goethite : Effects of acidification, Fe (II) addition and picolinic acid addition. Environ. Sci. Technol., 29, 2445-2455.

[52] Marcos L. (2001) Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. Thèse, Ecole des Mines de Nantes, 281p

[53] Kim Y., Cygan R. T., Kirkpatrick R. J. (1996) 133 Cs NMR and investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 1041-1052.].

[54]. Chakir A., Bessiere J., El Kacemi K., Marouf B. (2001) Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto expanded perlite. The I.J of Environmental Studies, 4, 1097-1104

[55] Erdemoglu M., Erdemoglu S., Sayýlkan F., Akarsu M. (2004) Organo-functional modified pyrophyllite: preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property. Applied Clay Science , 27, 41– 52

[56] Barbier F., Duc G., Petit-Ramel M. (2000) Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. Colloids and Surfaces, 166, 153-159

[57] Ugurlu M. and Karaoglu M. H., (2011), Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, Microporous and Mesoporous Materials, 139: 173-178.

[58] Yang S., Gao M., Luo Z., (2014), Adsorption of 2-Naphthol on the organo-montmorillonites modified by Gemini surfactants with different spacers, Chemical Engineering Journal, 256: 39–50.

[59] Zha S.X., Zhou Y., Jin X., Chen Z., (2013), The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite, Journal of Environmental Management 129: 569-576

[60] Malekbala M. R., Khan M. A., Hosseini S., Abdullah L. C., Choong T. S.Y., (2014), Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21: 369-377;

[61] Lin J., Zhan Y., (2012), Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites, Chemical Engineering Journal 200–202: 202–213.

[62] Sawalha M. F., Peralta-Videa J. R., Romero-Gonzalez J., Duarte-Gardea M., Gardea-Torresdey J. L., (2007), Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (Atriplex canescens), Journal of Chemical thermodynamics, 39: 488–492.

[63] Sureshkumar M.V., Namasivayam C., (2008), Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 317: 277–283.

[64] Hamdaoui O., Naffrechoux E., (2007), Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon, Journal of Hazardous Materials, 147: 381–394.

[65] Fakhri A., Adami S., (2013), Adsorption and thermodynamic study of cephalosporins antibiotics from aqueous solution onto Mgo nanoparticles, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45: 1001–1006.

[66] Visa M., Chelaru A. M., (2014), Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removalin advanced wastewater treatment, Applied Surface Science, 303: 14–22.

[67] Putra E. K., Pranowo R., Sunarso J., Indraswati N., Ismadji S., (2009), Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics, Water Research, 43: 2419–2430.

[68] Bajpai S. K., Bajpai M., Rai N., (2012), Sorptive removal of ciprofloxacin hydrochloride from simulated wastewater using sawdust: Kinetic study and effect of pH, Water SA, 38-5: 673-682.

[69] Weber W.J., Morris J.C., Sanit J., (1963), Kinetics of adsorption on carbon from solution, Engineering Division-American Society of Civil Engineers, 89: 31 – 60.

[70] Khenifi A., Bouberka Z., Bentaleb K., Hamani H., Derriche Z., (2009), Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study, Chemical Engineering Journal, 146: 345–354.

[71] Gherbi N., (2008), Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse de doctorat en génie des procédés, Université de Constantine, Algérie.

[72] Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. ,(1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, J. Colloid Interface Sci., 47 (3), 755–765.