



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



N° D'ORDRE:
SERIE:

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

THÈSE

En vue de l'obtention

DU DOCTORAT EN SCIENCES
EN CHIMIE INDUSTRIELLE

Par

CHAWKI DJELLOUL

**EXPERIMENTATION, MODELISATION ET
OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES
EFFLUENTS TEXTILES**

- Jury -

Mr M. OMARI	Professeur, Université de Biskra	Président
Mr A. HASSEINE	MCA, Université de Biskra	Rapporteur
Mr A.H. MENIAI	Professeur, Université de Constantine	Examineur
Mr. L. BENCHEIKH	Professeur, Université de Constantine	Examineur
Mr H. BENTEMAM	MCA, Université de Biskra	Examineur
Mr M. KORICHI	MCA, Université de OUARGLA	Examineur

10/04/2014

Résumé

Ce travail a pour objet d'étudier et de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), à partir de solutions aqueuses par un biomatériau, les graines de chardon de lait (GCL).

La caractérisation physicochimique des GCL montre que les teneurs en fonctions de surface acides, principalement les fonctions phénols puis lactones, sont plus importantes que celles des fonctions basiques. Le point de charge zéro des graines de chardon de lait est de 4,9.

Les effets des paramètres opératoires sur la sorption du BM par les graines de chardon de lait ont été étudiés et discutés. L'augmentation de la concentration initiale du BM entraîne un accroissement de la sorption. L'enlèvement du BM augmente avec l'augmentation de la dose de sorbant. Par contre, la quantité sorbée par unité de masse des graines de chardon de lait diminue quand la dose de sorbant augmente. La sorption du BM est favorisée par les basses températures. La force ionique défavorise la sorption du colorant. Les pH basiques se sont avérés les plus favorables à la sorption du BM.

L'étude et la modélisation des cinétiques de sorption du BM par les GCL permettent de dégager plusieurs résultats quant aux mécanismes susceptibles de régir les cinétiques et les équilibres isothermes de sorption. Les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sont utilisés pour analyser les données cinétiques. Les résultats obtenus montrent que les cinétiques de sorption sont adéquatement décrites par l'équation de pseudo-second ordre. Les deux étapes limitantes des cinétiques de sorption sont le transfert à travers le film externe et la diffusion intraparticulaire. Les isothermes de sorption sont du type L, ce qui indique qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption. De la modélisation des équilibres isothermes de sorption, il en ressort qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, mais de même entropie. La densité des sites décroît exponentiellement du fait qu'elle obéit à l'équation de Freundlich. La variation d'enthalpie est négative, ce qui montre que le processus de sorption du BM est exothermique. La variation de l'énergie libre est négative démontrant que le processus de sorption est spontané et favorable. Les valeurs de la variation de l'entropie sont petites et positives, ce qui indique qu'il n'y a pas de changement remarquable de l'entropie au cours de l'adsorption du colorant sur l'adsorbant.

La sorption du BM par l'GCL est également réalisée en présence d'ultrasons, Une combinaison correcte de l'irradiation ultrasonore et de l'agitation mécanique engendre une efficacité maximale de l'enlèvement du colorant par le biosorbant.

Mots-clés : Traitement de l'eau, Sorption, Colorant basique, Bleu de méthylène, graines de chardon de lait, Cinétique, Isotherme, Modélisation, Ultrason.

Abstract

The aim of this work was to study and model the sorption of basic dye, methylene blue (MB), from aqueous solutions by non conventional and low cost sorbent, milk thistle seed (MTS).

Physicochemical characterization of MTS shows that the concentrations of acidic surface functions, mainly phenols and lactones groups, are more important than basic functions. The point of zero charge of MTS is 4.9.

Effects of operating parameters on the sorption of MB by MTS have been studied and discussed. Increasing the initial concentration of MB leads to an increase of sorption. The removal of MB increases by increasing sorbent dosage. On the other hand, the sorbed amount per unit mass of MTS decreased when the sorbent dose increases. The sorption of MB is favored by low temperatures. The ionic strength disfavors the sorption of dye. Basic pHs are more favorable for MB sorption.

Study and modeling of sorption kinetics for the removal of MB by MTS conduct to several findings about the mechanisms that govern sorption equilibrium and kinetics. Kinetics data are analyzed by using the pseudo-first order and pseudo-second order models. The obtained results show that the sorption kinetics data are well described by the pseudo-second order equation. Analysis of sorption kinetic results indicated that both film- and particle-diffusion are effective sorption mechanisms. Sorption isotherms are of L type, which indicates that there is no strong competition between solvent and sorbate to occupy the sorption sites. The modeling of adsorption isotherms reveals that there are various types of adsorption sites of different energy, but with the same entropy. The density of sites decreases exponentially, owing to the fact that adsorption isotherms obeyed to Freundlich equation. Enthalpy variation is negative indicating that the sorption process is exothermic. The change in free energy is negative showing that the sorption of MB by MTS is spontaneous and favorable. The low value of the variation of the entropy may imply that no remarkable change in entropy occurred during the adsorption of MB by the material. In addition, the positive entropy change values correspond to a decrease in the degree of freedom of the sorbed species.

MB sorption by MTS is also tested in the presence of ultrasound. The simultaneous association of ultrasound and stirring leads to an intensification of the sorption.

Keywords: Water treatment, Sorption, Basic dye, Methylene blue, Milk Thistle seed, Kinetics, isotherm, Modeling, Ultrasound.

ملخص

هذا العمل يهدف إلى دراسة و نمذجة عملية اشتراب صبغ قاعدي، أزرق الميثيلان، من المحاليل المائية باستخدام بذور زهرة الشوك.

الدراسة الفيزيائية الكيميائية لمميزات بذور زهرة الشوك أظهرت أن تراكيز الوظائف السطحية الحمضية لهذه المادة، و المتمثلة في الفيولات ثم اللاكتونات، أكبر من تراكيز الوظائف القاعدية. و أن قيمة نقطة الشحنة المعدومة لبذور زهرة الشوك تساوي 4,9.

لقد تمت دراسة و مناقشة تأثير العوامل التجريبية على اشتراب أزرق الميثيلان بواسطة بذور زهرة الشوك. أظهرت النتائج أن ارتفاع التركيز الأولي للمحلول يؤدي إلى تحسين الاشتراب. و أن نسبة نزع الملون ترتفع بارتفاع كمية المادة المتشربة. بالمقابل فإن كمية أزرق الميثيلان المتشرب على وحدة الكتلة تتناقص عندما تتزايد كمية بذور زهرة الشوك. إن اشتراب أزرق الميثيلان يحفز بنقصان درجة الحرارة. كما أن القوة الأيونية تؤثر سلبا على الاشتراب و أن الأس الهيدروجيني القاعدي هو الأكثر تحفيزا لعملية اشتراب الملون.

دراسة و نمذجة حركية اشتراب أزرق الميثيلان بواسطة بذور زهرة الشوك يساعدنا على استخراج عدة نتائج حول آليات تسيير حركية و توازن الاشتراب. لقد استخدمنا نماذج شبه الدرجة الأولى و شبه الدرجة الثانية لمعاينة معطيات حركية الاشتراب. أظهرت النتائج أن حركية الاشتراب توافق نموذج شبه الدرجة الثانية. مرحلتي تحديد الحركية هما : الانتقال داخل الغشاء الخارجي و التحويل داخل المادة المتشربة. أما توازنات الاشتراب هي من نوع L، حيث أن المذيب لا يظهر منافسة عالية مع الملون لشغل مواقع الاشتراب. نمذجة توازن الاشتراب تظهر أن الاشتراب يتم على سطح غير متجانس. تغير الانتالبيا سالب و هذا يعني أن نظام اشتراب الملون ناشر للحرارة. أما تغير الطاقة الحرة فهو سالب مما يدل على أن النظام تلقائي و ملائم. كما أن تغير قيمة الانتروبيا صغيرة و موجبة.

تمت دراسة الاشتراب لأزرق الميثيلان بواسطة الأمواج فوق الصوتية. أثبتت التجارب أنه عندما يزامن الخلط الميكانيكي مع تدفق الأمواج فوق الصوتية فإن مردودية الاشتراب تكون في أعلى قيمها.

الكلمات الدالة: معالجة المياه، الاشتراب، صبغ قاعدي، أزرق الميثيلان، بذور زهرة الشوك ، الحركية، توازنات الاشتراب، الأمواج فوق الصوتية ، نمذجة.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Docteur HASSEINE Abdelmalek pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et de m'avoir permis de préparer mon doctorat dans les meilleures conditions. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour tous ses efforts et pour le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de cette étude.

Je remercie le Professeur Mr. OMARI Mahmoud qui m'a fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens à remercier aussi les membres du jury le Professeur Mr. MENIAI Abdelsalem-H, le Professeur Mr. BENCHEIKH Lehocine, le Docteur Mr. BENTEMAM Hachemi et le Docteur Mr. KORICHI Mourad, les assurant que leurs critiques auront le plus grand intérêt de ma part et que leurs conseils seront suivis à la lettre.

Je n'oublierai pas de remercier tous les responsables de l'université de Biskra, de la Faculté des sciences de l'ingénieur et du Département de Chimie industrielle pour leurs patiences et servitude.

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux.....	10
Liste des figures.....	12
INTRODUCTION.....	16
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	18
Introduction.....	18
I.1. Revue bibliographique sur les colorants.....	18
I.1.1. Définition des colorants.....	18
I.1.2. Classification des colorants.....	19
I.1.2.1. Classification chimique.....	19
a) Colorant azoïque.....	19
b) Colorant anthraquinonique.....	20
c) Colorant indigoïde.....	20
d) Colorant phtalocyanine.....	20
I.1.2.2. Classification tinctoriale.....	20
a) Colorant à mordant.....	20
b) Colorant acide ou anionique.....	20
c) Colorant direct.....	20
d) Colorant basique ou cationique.....	21
e) Colorant réactif.....	21
f) Colorant métallifère.....	21
g) Colorant de cuve.....	21
h) Pigment.....	21
I.1.3. Bleu de méthylène.....	22
I.1.4. Toxicité des colorants.....	22
I.1.4.1. Dangers évidents.....	22
☒ Eutrophisation.....	22
☒ Sous-oxygénation.....	22
☒ Couleur, turbidité, odeur.....	23
I.1.4.2. Dangers à long terme.....	23
☒ Persistance.....	23
☒ Bio-accumulation.....	23
☒ Cancer.....	23
☒ Sous-produits de chloration.....	23
I.1.5. Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux.....	23
• Physiques et physico-chimiques.....	24
• Chimique.....	24
• Biologique.....	24
I.2. Revue bibliographique sur l'adsorption.....	24
I.2.1. Introduction.....	24
I.2.2. Adsorption et adsorbants.....	24
I.2.2.1. Définition de l'adsorption.....	24
I.2.2.2. Adsorbants.....	26
I.2.2.2.1. Caractère et propriétés d'un adsorbant.....	26
I.2.2.2.2. Charbon activé.....	26
I.2.2.2.3. Biosorbants.....	27
✓ Cellulose.....	27
✓ Lignine.....	28
✓ Chitine.....	28
I.2.2.2.4. Critères de sélection des adsorbants.....	28

✓ Capacité.....	28
✓ Sélectivité.....	28
✓ Régénérabilité.....	28
✓ Cinétiques.....	28
✓ Résistances mécanique, chimique et thermique.....	28
✓ Coûts de fabrication.....	29
I.2.2.3. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants.....	29
I.2.2.3.1. Capacité d'adsorption.....	29
I.2.2.3.2. Cinétique d'adsorption.....	29
I.2.3. Cinétique d'adsorption.....	29
I.2.3.1. Mécanisme de transport.....	29
I.2.3.2. Modèles de la cinétique d'adsorption.....	30
➤ Modèle de Lagergren.....	31
➤ Modèle de Blanchard.....	31
➤ Modèle de Boyd.....	31
➤ Modèle de Weber et Morris.....	32
I.2.3.3. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption.....	32
I.2.4. Isothermes d'adsorption.....	32
I.2.4.1. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption.....	34
☒ Isotherme de Langmuir.....	34
☒ Isotherme de Freundlich.....	34
☒ Isotherme de Temkin.....	35
I.2.4.2. Facteurs influençant la capacité d'adsorption.....	35
I.2.5. Paramètres thermodynamiques.....	36
I.3. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ULTRASONS.....	36
I.3.1. GÉNÉRALITÉS.....	36
I.3.1.1. Définition.....	36
I.3.1.2. Génération des ondes ultrasonores.....	37
I.3.1.2.1. Transducteur piézoélectrique.....	37
I.3.2. LA CAVITATION ULTRASONORE.....	37
I.3.2.1. Définition.....	37
I.3.2.2. Dynamique d'une bulle de cavitation.....	38
I.3.2.2.1. Naissance.....	38
I.3.2.2.2. Croissance.....	38
I.3.2.2.3. Implosion.....	39
I.3.2.3. Modèles théoriques.....	39
I.3.2.3.1. Théorie du "point chaud".....	39
I.3.2.4. Effets microscopiques induits par la cavitation.....	39
I.3.2.4.1. Conditions de température et de pression.....	39
I.3.2.4.2. Ondes de choc et jets de liquide.....	40
I.3.3. Effets physiques des ultrasons.....	40
I.3.3.1. Effets thermiques.....	41
I.3.3.2. Courants acoustiques.....	41
I.3.3.3. Geyser acoustique.....	41
I.3.3.4. Courant de microagitation (microstreaming).....	41
I.3.4. Actions physiques des ultrasons.....	42
I.4. Résultats de quelques travaux antérieurs sur la biosorption du BM.....	42
1) Influence du temps de contact.....	43
2) Influence de la concentration initiale du soluté.....	44

3) Influence de la masse du sorbant.....	44
4) Influence des sels dissouts.....	44
5) Influence du pH.....	44
6) Influence de la température.....	44
7) Influence des ultrasons.....	45
8) Isotherme de sorption.....	45
9) Cinétique d'adsorption.....	45
10) Paramètres thermodynamiques.....	45
CONCLUSION.....	46

CHAPITRE II : SORPTION DU BLEU DE METHYLENE (BM) PAR LES GRAINES DE CHARDON DE LAIT (GCL) EN SYSTEME BATCH.....47

Introduction.....	47
II.1. Caractérisation des graines de chardon de lait.....	47
II.1.1. Relargage d'ions par les GCL.....	47
❖ pH-métrie.....	47
❖ Conductimétrie.....	48
II.1.2. Point de charge zéro.....	48
II.1.3. Détermination des fonctions de surface.....	49
II.2. Sorption du bleu de méthylène (BM) par les graines de chardon de lait (GCL) en système batch.....	51
II.2.1. Matériel et méthodes.....	51
II.2.1.1. Sorbant.....	51
II.2.1.2. Sorbats.....	51
II.2.1.3. Méthode analytique.....	51
II.2.1.4. Procédure de sorption.....	52
II.2.2. Etude et modélisation de la cinétique de sorption du BM par les GCL.....	52
II.2.2.1. Résultats et discussion.....	53
II.2.2.1.1. Effet de la masse du sorbant.....	53
II.2.2.1.1.1. Modélisation.....	55
➤ Diffusion intraparticulaire.....	55
➤ Modèle de Boyd.....	56
➤ Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre).....	57
➤ Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre).....	58
II.2.2.1.2. Effet de la concentration initiale.....	59
II.2.2.1.2.1. Modélisation.....	61
➤ Diffusion intraparticulaire.....	61
➤ Modèle de Boyd.....	63
➤ Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre).....	63
➤ Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre).....	64
II.2.2.1.3. Effet du pH initial.....	65
II.2.2.1.3.1. Modélisation.....	67
➤ Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre).....	67
➤ Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre).....	68
II.2.2.1.4. Effet de la température.....	69
II.2.2.1.4.1. Modélisation.....	71
➤ Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre).....	71
➤ Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre).....	72
II.2.2.1.5. Effet de la force ionique.....	73

II.2.2.1.5.1. Modélisation	74
➤ Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre).....	74
➤ Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre).....	75
II.2.3. Etude et modélisation des équilibres isothermes de sorption du BM par les GCL	76
II.2.3.1. Modélisation	76
II.2.3.1.1. Modèle de Langmuir	77
☞ Forme 1 de l'équation de Langmuir.....	77
☞ Forme 2 de l'équation de Langmuir.....	79
☞ Forme 3 de l'équation de Langmuir.....	80
☞ Forme 4 de l'équation de Langmuir.....	81
☞ Forme 5 de l'équation de Langmuir.....	82
II.2.3.1.2. Modèle de Freundlich	83
II.2.3.1.3. Modèle de Temkin	84
II.2.3.2. Paramètres thermodynamiques	85
CONCLUSION	87
Chapitre III : EFFETS DES ULTRASONS SUR LA SORPTION DU BLEU DE METHYLENE	89
INTRODUCTION	89
III.1. MATERIEL ET METHODES	89
III.1.1. Sorbant	89
III.1.2. Sorbats	89
III.1.3. Dispositif experimental	90
III.1.4. Cinétique de sorption	90
III.1.5. Equilibre isotherme de sorption	91
III.2. RESULTATS ET DISCUSSION	91
III.2.1. Effet de la puissance ultrasonore	91
III.2.2. Effet de la masse de sorbant	92
III.2.2.1. Modélisation	95
III.2.2.1.1. Modèle de Lagergren.....	95
III.2.2.1.2. Modèle de Blanchard.....	96
III.2.3 Effet de la concentration initiale	98
III.2.3.1. Modélisation	100
III.2.3.1.1. Modèle de Lagergren.....	100
III.2.3.1.2. Modèle de Blanchard.....	101
III.3. ISOTHERMES DE SORPTION	103
III.3.1. Modélisation des équilibres isothermes de la sorption	104
III.3.1.1. Équation de Langmuir.....	104
III.3.1.2. Équation de Freundlich.....	105
III.3.1.3. Équation de Temkin.....	105
Conclusion	107
CONCLUSIONS	108
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	111

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Principales caractéristiques des adsorbants.....	26
Tableau I.2 : Principales caractéristiques de sorption du BM par divers biosorbants.....	43

CHAPITRE II : ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE (BM) PAR LES GRAINES DE CHARDON DE LAIT (GCL) EN SYSTEME BATCH

Tableau II.1 : Fonctions acides et basiques de la surface des GCL.....	50
Tableau II.2 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour diverses masses de sorbant	56
Tableau II.3 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes masses de sorbant.....	58
Tableau II.4 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes masses de sorbant.....	59
Tableau II.5 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.....	62
Tableau II.6 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.....	64
Tableau II.7 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.....	65
Tableau II.8 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différents pH.....	68
Tableau II.9 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différents pH.....	68
Tableau II.10 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation à différentes températures.....	71
Tableau II.11 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation à différentes températures.....	72
Tableau II.12 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes salinités.....	74
Tableau II.13 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et des coefficients de corrélation pour différentes salinités de la solution.....	75
Tableau II.14 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 1 de l'équation de Langmuir pour la sorption du BM.....	78
Tableau II.15 : Comparaison entre les capacités de sorption de quelques charbons actifs avec celle des GCL.....	78
Tableau II.16 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 2 de l'équation de Langmuir pour la sorption du BM.....	80
Tableau II.17 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 3 de l'équation de Langmuir pour la sorption du BM.....	81
Tableau II.18 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 4 de l'équation de Langmuir pour la sorption du BM.....	82
Tableau II.19 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 5 de l'équation de Langmuir pour la sorption du BM.....	83
Tableau II.20 : Coefficients de corrélation et paramètres du modèle de Freundlich pour la sorption du BM.....	84

Tableau II.21 : Coefficients de corrélation et paramètres du modèle de Temkin pour la sorption du BM.....	85
Tableau II.22 : Paramètres thermodynamiques de la sorption du BM par les GCL.....	86

CHAPITRE III : EFFETS DES ULTRASONS SUR LA SORPTION DU BLEU DE METHYLENE

Tableau III.1 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes doses de sorbant.....	96
Tableau III.2 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes doses de sorbant.....	97
Tableau III.3 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.....	101
Tableau III.4 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.....	102
Tableau III.5 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme 2) pour l'enlèvement du BM avec et sans l'assistance des ultrasons.....	104
Tableau III-6 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'enlèvement du BM avec et sans l'assistance des ultrasons.....	105
Tableau III-7 : Paramètres du modèle de Temkin pour l'enlèvement du BM avec et sans l'assistance des ultrasons.....	106

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Structure chimique du bleu de méthylène.....	22
Figure I.2 : Diagramme énergétique de l'adsorption.....	25
Figure I.3 : Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité.....	30
Figure I.4 : Classe d'isothermes d'adsorption d'après GILES.....	33
Figure I.5 : Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et puissance.....	37
Figure I-6 : Évolution du diamètre d'une bulle transitoire au cours d'un cycle ultrasonore (eau, 25 kHz).....	39
Figure I-7 : Distribution des vecteurs de vitesse dans l'eau au sein d'un réacteur ultrasonore discontinu à 500 kHz et 60 W.....	41
Figure I-8 : Les quatre principaux modes de microagitation autour d'une bulle.....	42

CHAPITRE II SORPTION DU BLEU DE METHYLENE (BM) PAR LES GRAINES DE CHARDON DE LAIT (GCL) EN SYSTEME BATCH

Figure II.1 : Évolution du pH d'une suspension des graines de chardon de lait dans l'eau distillée.....	48
Figure II.2 : Évolution de la conductivité d'une suspension des graines de chardon de lait dans l'eau distillée.....	48
Figure II.3 : Principales fonctions oxygénées de surface.....	49
Figure II.4 : Classification des fonctions de surface.....	49
Figure II.5 : Représentation des fonctions superficielles de surface à caractère basique...	50
Figure II.6 : Réacteur ferme, agité et thermostaté.....	52
Figure II.7 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes masses de sorbant.....	53
Figure II.8 : Evolution du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes masses de sorbant.....	53
Figure II.9 : Effet de la masse du sorbant sur le temps d'équilibre.....	54
Figure II.10 : Effet de la masse du sorbant sur le pourcentage d'élimination du colorant.....	54
Figure II.11 : Effet de la masse du sorbant sur la quantité sorbée à l'équilibre.....	54
Figure II.12 : Évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour diverses masses de sorbant	56
Figure II.13 : Evolution de Bt en fonction du temps pour différentes masses de sorbant..	57
Figure II.14 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergren pour différentes masses de sorbant.....	58
Figure II.15 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes masses de sorbant.....	59
Figure II.16 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en colorant.....	60
Figure II.17 : Evolution du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes concentrations initiales.....	60
Figure II.18 : Effet de la concentration initiale sur la quantité sorbée à l'équilibre.....	61

Figure II.19 : Effet de la concentration initiale sur le pourcentage d'élimination du colorant.....	61
Figure II.20 : Évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour différentes concentrations initiales.....	62
Figure II.21 : Evolution de Bt en fonction du temps pour différentes concentrations initiales.....	63
Figure II.22 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergren pour différentes concentrations initiales.....	63
Figure II.23 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes concentrations initiales.....	64
Figure II.24 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différents pH initial de la solution.....	66
Figure II.25 : Evolution du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différents pH initial de la solution.....	66
Figure II.26 : Effet du pH initial de la solution sur le pourcentage d'élimination du colorant	66
Figure II.27 : Effet du pH initial de la solution sur la quantité sorbée à l'équilibre	67
Figure II.28 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre par le modèle de Lagergren pour différents pH.....	67
Figure II.29 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre par le modèle de Blanchard pour différents pH.....	68
Figure II.30 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps à différentes températures.....	69
Figure II.31 : Effet de la température sur la quantité sorbée à l'équilibre.....	69
Figure II.32 : Evolution du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps à différentes températures.....	70
Figure II.33 : Effet de la température sur le pourcentage d'élimination du colorant.....	70
Figure II.34 : Effet de la température sur le temps d'équilibre.....	70
Figure II.35 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre par le modèle de Lagergren à différentes températures.....	71
Figure II.36 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre par le modèle de Blanchard à différentes températures.....	72
Figure II.37 : Effet de la force ionique sur la sorption du BM par les GCL.....	73
Figure II.38 : Effet de la force ionique sur la capacité d'adsorption à l'équilibre.....	73
Figure II.39 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre par le modèle de Lagergren pour différentes salinités de la solution.....	74
Figure II.40 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre par le modèle de Blanchard pour différentes salinités de la solution.....	75
Figure II.41 : Équilibres isothermes de sorption du BM par les GCL.....	76
Figure II.42 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 1 de l'équation de Langmuir.....	78
Figure II.43 : Evolution du paramètre de Hall, calculé à partir de la forme 1 de l'équation de Langmuir, en fonction de la concentration initiale.....	79
Figure II.44 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 2 de l'équation de Langmuir.....	80
Figure II.45 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 3 de l'équation de Langmuir.....	81
Figure II.46 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 4 de l'équation de Langmuir.....	82

Figure II.47 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 5 de l'équation de Langmuir.....	83
Figure II.48 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Freundlich.....	84
Figure II.49 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Temkin.....	85
Figure II.50 : Variation de $\ln b$ en fonction de $1/T$	86

CHAPITRE III

EFFETS DES ULTRASONS SUR LA SORPTION DU BLEU DE METHYLENE

Figure III.1 : Dispositif expérimental	90
Figure III.2 : Cinétique de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait pour différentes puissances ultrasonores	91
Figure III.3 : Effet de la masse de sorbant sur l'élimination du BM par les GCL en l'absence des ultrasons (agitation seule).....	94
Figure III.4 : Effet de la masse de sorbant sur l'élimination du BM par les GCL en présence d'ultrasons (agitation + us 60W).....	94
Figure III.5 : Effet de la masse du sorbant sur la quantité sorbée à l'équilibre en l'absence et en présence d'ultrasons.....	94
Figure III.6 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre pour différentes masses de sorbant (agitation seule).....	95
Figure III.7 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre pour différentes masses de sorbant (agitation + ultrason).....	95
Figure III.8 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes masses de sorbant (agitation seule).....	96
Figure III.9 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes masses de sorbant (agitation + ultrason).....	97
Figure III.10 : Sorption du BM par les GCL en l'absence d'ultrasons (agitation seule) pour différentes concentrations initiales	98
Figure III.11 : Sorption du BM par les GCL en présence d'ultrasons (agitation et ultrasons) pour différentes concentrations initiales	98
Figure III.12 : Effet de la concentration initiale sur la quantité sorbée à l'équilibre en l'absence et en présence d'ultrasons	99
Figure III.13 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales (agitation seule).....	100
Figure III.14 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales (agitation + ultrason).....	100
Figure III.15 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes concentrations initiales (agitation seule).....	101
Figure III.16 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes concentrations initiales (agitation + ultrason).....	102
Figure III.17 : Isothermes de sorption du BM par les GCL en l'absence d'ultrasons (agitation) et par la combinaison des deux processus simultanément (agitation + ultrasons) à 25 °C.....	103
Figure III.18 : Modélisation des isothermes de sorption obtenues en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de Langmuir-2.....	104
Figure III.19 : Modélisation des isothermes de sorption obtenues en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de Freundlich.....	105

Figure III-20 : Modélisation des isothermes de sorption obtenues en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de Temkin.....106

Introduction

La pollution générée par les activités anthropiques représente une menace de plus en plus inquiétante vis-à-vis de l'homme et des écosystèmes. Les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles et pharmaceutiques constituent les causes majeures de pollution de l'environnement. La mise au point de procédés de dépollution efficaces vise à réduire le pouvoir toxique des polluants. Parmi les nombreux procédés développés, l'adsorption sur charbon actif, rapporte Derbyshire *et al.* [1], est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux. Elle permet en effet, d'éliminer les goûts, les odeurs, les pesticides, les phénols, les crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables, tels que les métaux [2]. Cependant, l'utilisation des charbons actifs présente de nombreux inconvénients généralement liés à leurs coûts relativement élevés [3] et de plus, le rapport coût/dépollution est injustifié dans la plupart des cas [4].

Ainsi, la recherche de sorbants bon marché aussi performants que les charbons actifs commerciaux constitue l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs. Parmi les matériaux étudiés, figurent pour la plupart des déchets d'origine aquatique et agroindustrielle tels que les algues marines [5], les biomasses microbiennes [6], l'écorce de pin [7], le coton [8], la pulpe de betterave [9], les sciures de pin [10], la bagasse de canne à sucre [11], les fibres de jute [12], les noyaux d'olive [13], la noix de coco [14], les cosses de riz [15]. Les résultats de ces études et, bien d'autres encore, ont montré que les biosorbants pourraient constituer une alternative aux charbons actifs dans les processus de traitement des eaux à l'échelle industrielle.

Cette étude a pour objectif l'évaluation des graines de chardon de lait comme sorbant non conventionnel à faible coût pour l'enlèvement d'un colorant basique (le bleu de méthylène) à partir de solutions aqueuses.

Ce travail est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est une revue bibliographique consacrée à la pollution par les colorants et leurs effets sur l'environnement, aux différents procédés d'élimination des colorants présents dans les effluents industriels, à la description de l'adsorption et les facteurs influents sur les cinétiques et les isothermes d'adsorption et à l'examinations de quelques travaux antérieurs sur la sorption du bleu de méthylène par divers matériaux biosorbants.

Dans le deuxième chapitre, nous allons présenter, discuter et analyser les caractéristiques physicochimiques des graines de chardon de lait susceptibles d'être prises en compte lors de la sorption des colorants. Aussi, nous allons étudier et modéliser la cinétique de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait en système batch pour générer une base de données de sorption, en termes de vitesses et de coefficients cinétiques et de transfert de matière, afin de mieux appréhender les interactions sorbat-sorbant. L'influence de certains paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, la température, la masse du sorbant, le pH et la force ionique sur la cinétique de sorption est examinée. Nous allons également étudier et modéliser les isothermes de sorption et calculer les paramètres thermodynamiques.

Le but du troisième chapitre est d'étudier les effets des ultrasons sur la sorption du colorant par les graines de chardon de lait. Les effets de la puissance acoustique, la concentration initiale, la masse de sorbant et la combinaison ultrasons-agitation sont également discutés.

Enfin, la thèse est achevée par une conclusion générale.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Cette revue bibliographique est consacrée à la pollution par les colorants et leurs effets sur l'environnement, à la description de l'adsorption et les facteurs influant sur les cinétiques et les isothermes de sorption et à l'examen de quelques travaux antérieurs sur la biosorption du bleu de méthylène, un colorant basique, par divers matériaux biosorbants.

Dans une première partie, les principales définitions et classifications des colorants ainsi que leurs effets sur l'homme et l'environnement sont présentés. Les procédés d'élimination des colorants présents dans les effluents industriels sont également revus.

Dans une deuxième partie, les principes de base concernant l'adsorption sont rappelés. Les types d'adsorption ainsi que ses principales applications sont particulièrement détaillés. Les diverses étapes gouvernant le processus d'adsorption sont abordées. Les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption sont présentés et les principaux facteurs influençant l'adsorption sont également évoqués.

Quelques données concernant les ultrasons sont rappelés dans la troisième partie. La cavitation qui apparaît comme le phénomène principal qui est à l'origine des effets des ultrasons est particulièrement détaillée. Quelques aspects de la cavitation comme la nucléation, l'apparition de bulles stables et transitoires ou la dynamique de ces bulles sont abordés. Les effets macroscopiques et microscopiques liés à la transmission des ultrasons à travers un liquide sont également revus.

Finalement, les résultats de quelques travaux de recherche récents sur la biosorption du bleu de méthylène en phase aqueuse sont révisés.

I.1. Revue bibliographique sur les colorants

Ce n'est qu'en 1856, que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) et l'industrie des colorants synthétiques était née [16].

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application.

L'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants.

I.1.1. Définition des colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résulte d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont

appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. La coloration est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Finalement, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes. Un composé est rouge s'il absorbe toutes les ondes électromagnétiques de la lumière à l'exception de celles qui correspondent à la couleur rouge.

- Chromophores : ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.
- Auxochromes : ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{\max} et l'intensité du maximum d'absorption.

Voici quelques exemples de groupes chromophores :

- Méthine : $\text{CH} =$ ou $\text{CR} =$
- Azométhine : $\text{CH} = \text{NH}$
- Nitroso : $\text{N} = \text{O}$
- Carbonyle : $\text{C} = \text{O}$ (qui donne les colorants anthraquinoniques)
- Thiocarbonyle : $>\text{C} = \text{S}$
- Nitro : NO_2

et de groupes auxochromes :

- amine tertiaire : NR_2
- amine secondaire : NHR
- amine primaire : NH_2
- hydroxyle : OH

I.1.2. Classification des colorants

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Ces derniers peuvent être classés en fonction de leur mode d'application sur les substrats ou de leur structure chimique. La seconde classification est fondée sur la nature du chromophore.

I.1.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. On distingue 20 à 30 différents groupes de colorants et nous allons citer ici les groupes les plus répondus.

a) Colorant azoïque

Les liaisons azoïques sont un exemple de groupes chromophores; ils font intervenir la liaison azo ($\text{N}=\text{N}$). Les composés azoïques sont répartis en plusieurs familles selon le

nombre de liaisons azo que l'on trouve dans leurs molécules: monoazoïques, bisazoïques et polyazoïques (3 et plus).

b) Colorant anthraquinonique

Leurs chromophores sont des groupes carbonyles $> C = O$. En particulier, le rouge d'alizarine est obtenu par remplacement de deux atomes d'hydrogène H par deux groupements hydroxy OH.

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 [16].

c) Colorant indigoïde

Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo.

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [16].

d) Colorant phtalocyanine

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.1.2.2. Classification tinctoriale

C'est une classification par domaine d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois ci par les auxochromes (acide, basique, réactif, direct, mordant, dispersé, cuve, pigment, métalifer, colorants au soufre, etc.)

a) Colorant à mordant

Ce sont des colorants dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec des ions métalliques (Al, Fe, Co et plus souvent le chrome) qui sont fixés préalablement sur la fibre textile

b) Colorant acide ou anionique

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéinique, polyamide) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau.

c) Colorant direct

Le premier colorant de cette série fut le rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs (également appelés substantifs) sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatique. Ils

sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres.

d) Colorants basiques ou cationiques

Alors que les colorants acides, à mordant et directs sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont principalement utilisés pour colorer la laine, la soie ainsi que certains nylons et polyesters. Ils peuvent être utilisés sur le coton en présence d'un mordant. Les performances de solidité sur les fibres acryliques sont excellentes.

Les colorants basiques sont des dérivés mono- ou diazoïques ainsi que des dérivés azino.

e) Colorant réactif

Les colorants réactifs sont constitués d'un chromophore attaché à un groupe réactif. Ce chromophore est le responsable de la couleur dans la molécule, alors que le groupe réactif est responsable de la réaction colorant—fibre.

Il existe plusieurs types de groupes réactifs; les plus utilisés sont le triazine et le vinylsulfone.

f) Colorants métallifères

Les colorants métallifères (également appelées pré-métallisés) ont une grande affinité pour les fibres protéiniques. Parmi les colorants métallifères, les colorants à complexes métallifères conviennent également pour les fibres polyamides.

Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teintée à l'aide de colorants au chrome où de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères.

La solidité à la lumière est excellente, tandis que la solidité au lavage n'est pas aussi bonne qu'avec les colorants au chrome.

g) Colorant de cuve

Les colorants de cuve sont normalement insolubles dans l'eau, mais ils deviennent solubles dans l'eau et substantifs pour la fibre après réduction en milieu alcalin. Ils sont ensuite oxydés et retrouvent leur état insoluble d'origine et restent ainsi fixés sur la fibre.

h) Pigments

Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires (liants), comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion avec le support.

Les pigments sont utilisés dans les encres et les peintures. Les peintures contiennent 2 composants de base : le pigment et le liant.

Le liant est dissous dans un solvant ce qui rend la peinture plus liquide. Après application de la peinture, le solvant s'évapore et le liant s'oxyde et se polymérise en un film protecteur qui se fixe au support tout en englobant les pigments.

I.1.3. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure, de formule brute: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (Figure I.1). Sa masse molaire est de 319,852 g/mol. Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20 °C) et plus légèrement dans l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °C).

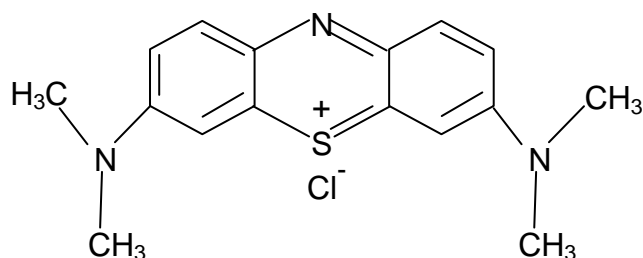


Figure I.1 : Structure chimique du bleu de méthylène.

Il est utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore,
- Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique),
- Comme antiseptique en aquariophilie,
- Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine.

Il est nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

I.1.4. Toxicité des colorants [17]

I.1.4.1. Dangers évidents

☒ Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

☒ Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [18] estime que 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.

☒ **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, une prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles et des colorations anormales. Willmott *et al.* [19] ont évalué qu'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.

I.1.4.2. Dangers à long terme

☒ **Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [20]. 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 la persistance des colorants plus que les groupements alkyles.

☒ **Bio-accumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [16].

☒ **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [16].

☒ **Sous-produits de chloration**

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

I.1.5. Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [21] et Kurbus *et al.* [22] se divisent en trois types :

- **Physiques et physico-chimiques**
 - Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
 - Adsorption (sur charbon actif),
 - Osmose inverse, filtration.
- **Chimique**
 - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
 - Réduction (Na₂S₂O₄),
 - Méthode complexométrique,
 - Résine échangeuse d'ions.
- **Biologique**
 - Traitement aérobie,
 - Traitement anaérobie.

I.2. Revue bibliographique sur l'adsorption

I.2.1. Introduction

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [23].

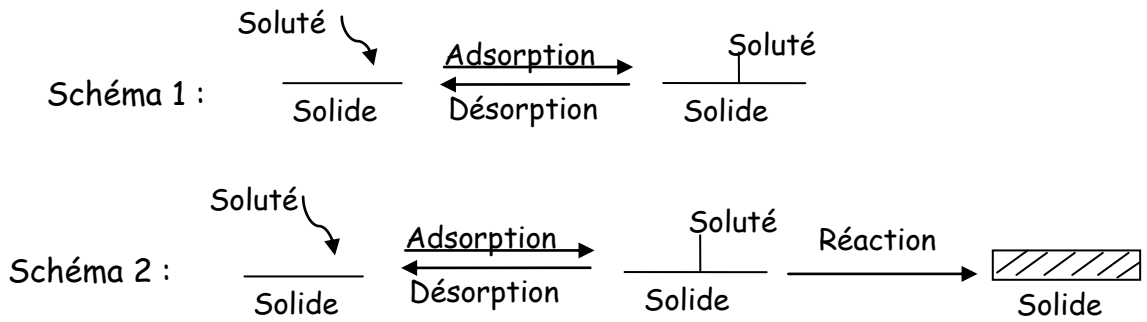
I.2.2. Adsorption et adsorbants

I.2.2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses : on distingue souvent la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement adsorbat la molécule qui s'adsorbe et adsorbant le solide sur lequel s'adsorbe la molécule.

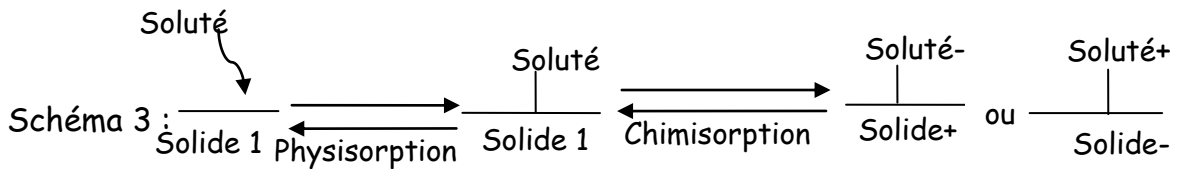
Ce phénomène s'explique par le fait que toute surface est constituée d'atomes dont certaines liaisons chimiques ne sont pas établies. Ces anomalies locales sont à l'origine d'interactions entre les atomes de surface et les constituants de l'environnement liquide ou gazeux : des molécules de liquide ou gaz sont piégées et stabilisent le système. Par conséquent, lorsqu'une phase liquide ou gazeuse et un solide entrent en contact, la concentration du fluide ou d'un de ses composants (le plus sensible aux interactions) croît à l'interface [24].

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement aux interactions liquide/solide. Ces interactions entre molécules de liquide et le solide peuvent être modélisées de deux façons différentes selon que la molécule est simplement fixée sur le solide (schéma 1) ou qu'elle réagit avec lui (schéma 2). Le premier phénomène est appelé adsorption.



Dans le premier schéma, les interactions soluté/solide se limitent au phénomène d'adsorption, mais dans le deuxième, le phénomène d'adsorption ne constitue qu'une étape de la réaction globale.

Concernant le phénomène d'adsorption, il peut être constitué de deux étapes renversables : la physisorption et la chimisorption, deux processus successifs et contrôlés par les conditions thermodynamiques (schéma 3).



La physisorption et la chimisorption diffèrent par le type de forces qui retiennent les solutés à la surface du solide.

L'adsorption physique est un phénomène spontané [24] (Figure I.2), toujours exothermique; le déplacement de l'équilibre (dans le sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures. Les forces d'interaction mises en jeu sont de l'ordre de 30 à 40 kJ/mol; ce sont des forces de types Van der Waals, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface.

L'adsorption chimique est généralement un phénomène activé. La courbe $\phi=f(r)$ passe d'abord par un maximum (Figure I.2) ce qui implique une énergie d'activation E_a . La chimisorption est en réalité beaucoup plus proche d'une réaction chimique. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 80 et 800 kJ/mol [24].

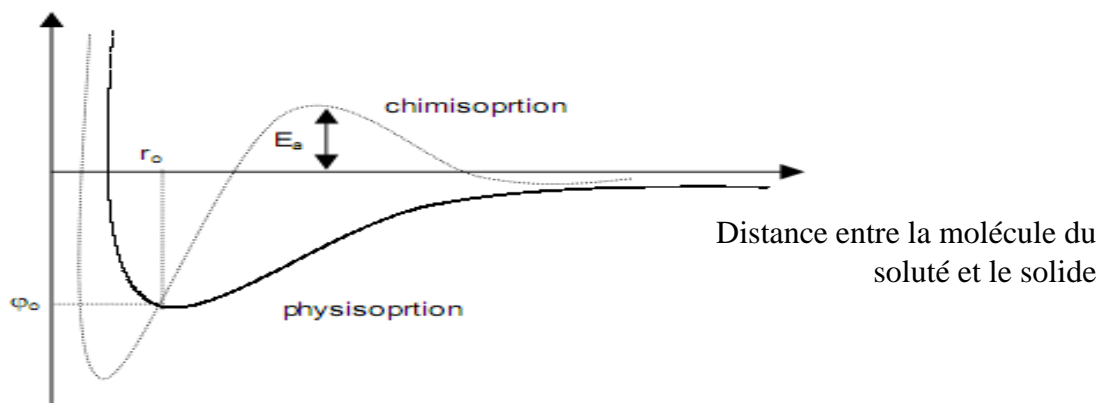


Figure I.2 : Diagramme énergétique de l'adsorption.

I.2.2.2. Adsorbants

I.2.2.2.1. Caractère et propriétés d'un adsorbant

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g [23].

La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores, certaines molécules ne peuvent être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur.

On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes :

- Macropores : $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$
- Mésopores : $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$
- Micropores : $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires) [23].

Tableau I.1 : Principales caractéristiques des adsorbants.

Adsorbants	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg/m ³)
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

I.2.2.2.2. Charbon activé

Le charbon activé élimine les impuretés de l'eau à cause de sa grande surface par unité de volume et sa forme poreuse engendrée par son activation. On peut produire du charbon activé à partir de matériaux comme le bois, la tourbe, la noix de coco et les résidus du pétrole. Le charbon activé utilisé dans le traitement des eaux est surtout produit à partir du charbon, du coke ou de la lignine.

Les qualités adsorbantes du charbon activé sont fonction des matières premières, des procédés de transformation et des procédés d'activation. Les charbons actifs se présentent

traditionnellement sous forme de grains. Selon leur taille, ces grains sont classés dans l'une des deux catégories suivantes : les poudres (CAP) et les granulés (CAG).

- Charbon en poudre : le charbon en poudre se présente sous forme de grains de dimensions comprises entre 10 et 50 μm et est utilisé généralement en combinaison avec les traitements de clarification. Introduit en continu dans l'eau avec des réactifs de floculation, il se trouve inversé dans les floccs, éliminé ensuite par décantation et/ou filtration. Il est impossible de le régénérer lorsqu'il est récupéré en mélange avec les boues.

- Charbon en grain : on constate de larges variétés dont il est fondamental de tenir compte lors du choix du charbon, sa granulométrie varie de 0,45 à 2,2 mm. Il est souvent utilisé sous forme de lit traversé par l'eau à traiter; l'eau débarrassée progressivement de ses polluants rencontre des fractions de charbon actif de moins en moins saturées et donc de plus en plus actives.

I.2.2.2.3. Biosorbants

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tels que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco et de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz, la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures et les champignons.

Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des biopolymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine, le chitosane. De part leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché. En effet, Bailey *et al.* [25] notent qu'un sorbant est taxé de "bon marché" s'il est abondant.

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel. Ces derniers regroupent les matériaux d'origine végétale, qui sont riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [25]. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [15].

✓ Cellulose

La cellulose est un glucide. Elle est un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur terre (plus de 50 % de la biomasse) [26].

✓ **Lignine**

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième bio polymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. La biomasse cumulée entre la cellulose et la lignine représente environ 70% de la biomasse totale. La lignine est un polymère constitué par trois types de monomères : le coniféryle, le p-coumaryle et les alcools sinapiques. La lignine, étant très résistante à la compression, confère aux cellules végétales de la solidité. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention des polluants. C'est le cas, entre autres, de la lignine extraite de la bagasse, étudiée par Peternel *et al.* [3], dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb (0,388 mmol/g) est plus de trois fois supérieure à celle obtenue avec le charbon actif en poudre (0,13 mmol/g) dans des conditions opératoires identiques (pH= 5, T= 30 °C).

✓ **Chitine**

La chitine est un polymère linéaire contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés [27]. Elle constitue le squelette de différents arthropodes, comme les crustacés et les insectes et dans la paroi des cellules de certaines espèces de champignons. La chitine possède une bonne capacité d'adsorption. Cependant son dérivé deacétylé, le chitosane, est plus utilisé dans les processus d'adsorption, en raison de l'existence de ses groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption. Le chitosane est obtenu soit chimiquement ou naturellement dans les parois cellulaires de certains champignons [25].

1.2.2.4. Critères de sélection des adsorbants

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères [23].

✓ **Capacité**

Il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer.

✓ **Sélectivité**

Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants.

✓ **Régénérabilité**

Pour les procédés avec régénération *in situ*, les adsorbants doivent être faciles à régénérer.

✓ **Cinétiques**

La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements.

✓ **Résistances mécanique, chimique et thermique**

Les adsorbants doivent être résistants à l'attraction, au changement de conditions opératoires et aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.

✓ Coûts de fabrication

Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

I.2.2.3. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants

L'évaluation de l'efficacité d'un biosorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbant, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre le sorbant et les polluants.

I.2.2.3.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un biosorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec.

L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbé, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption. Grace aux essais effectués à température constante, le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey-Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans la littérature. (q_m) est le paramètre retenu par Langmuir en vue de quantifier la capacité maximale d'adsorption d'un adsorbant.

I.2.2.3.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

I.2.3. Cinétique d'adsorption

I.2.3.1. Mécanisme de transport [23]

Du point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories :

- les adsorbants homogènes dont la structure poreuse est homogène sur toute l'échelle d'un grain ;
- les adsorbants hétérogènes à double porosité (micro et macropores) issus de l'agglomération de cristaux ou des microparticules.

Les gels de silice, les alumines activées et la plupart des charbons actifs font partie de la première catégorie alors que les zéolites et les tamis moléculaires carbonés font partie de la deuxième catégorie.

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption globale, après le transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule, dans les adsorbants agglomérés et dispersés ayant une structure à double porosité peut être limitée par les quatre étapes suivantes (Figure I.3) :

1. transfert de matière externe (résistances de surface) : les molécules doivent traverser les couches limites (film) autour des grains de l'adsorbant pour arriver à la surface de ces derniers ;
2. transferts de matière internes macroporeux : les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide ;
3. transferts de matière internes microporeux : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption) ;
4. cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie.

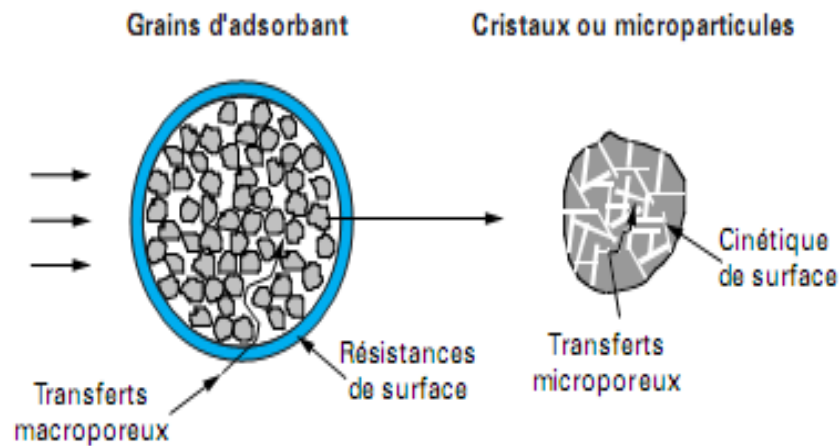


Figure I.3 : Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité.

La cinétique d'adsorption intrinsèque est très rapide pour les systèmes d'adsorption physique, et par conséquent il est généralement bien admis que la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les processus de transport.

Pour un grain d'adsorbant homogène, le deuxième et le troisième transfert ne constituent qu'une seule étape.

I.2.3.2. Modèles de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier

ordre), le modèle cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

➤ **Modèle de Lagergren**

L'équation de Lagergren [28] est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle est représentée de la manière suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (I.1)$$

L'intégration de l'équation (I.1) pour les conditions aux limites $q = 0$ à $t = 0$

$$\text{et } q = q \text{ à } t = t \text{ donne : } \ln \frac{q_e - q}{q_e} = -k_1 \cdot t \quad (I.2)$$

où k_1 : constante de vitesse d'adsorption (1/min),
 q : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),
 q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
 t : temps (min).

En traçant $\ln [(q_e - q)/q_e]$ en fonction du temps t , on peut déterminer la constante de vitesse d'adsorption k_1 .

➤ **Modèle de Blanchard**

La cinétique de sorption peut être analysée par l'expression de Blanchard [29] (de pseudo-second ordre) linéarisée par Ho [30] :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.3)$$

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

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption h (mg/g min) en utilisant l'équation suivante :

$$h = k_2 q_e^2 \quad (I.4)$$

➤ **Modèle de Boyd**

Pour déterminer l'étape limitante de la cinétique d'adsorption, Boyd a proposé un modèle basé sur la supposition que la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitante contrôlant le processus.

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) \quad (I.5)$$

avec $Bt = -0,4977 - \ln(1 - F)$ où $F = q/q_e$

q : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

B : fonction mathématique de F .

Si l'évolution de Bt en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine alors l'hypothèse est vérifiée et la diffusion dans les pores est l'étape limitante qui contrôle le processus, sinon c'est la diffusion externe qui tient le contrôle [31].

➤ **Modèle de Weber et Morris**

L'équation de Weber et Morris [32] permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores en utilisant l'équation suivante :

$$q = k_d \cdot t^{1/2} + C_d \quad (I.6)$$

K_d : Constante de vitesse de diffusion dans les pores ($\text{mg/g min}^{1/2}$),

C_d : ordonné à l'origine (mg/g).

Si $q = f(t^{1/2})$ est une droite, la pente de cette droite sera égale à K_d .

I.2.3.3. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption est d'autant plus grande que :

- La concentration du soluté est élevée,
- La granulométrie de l'adsorbant est faible,
- La surface spécifique de l'adsorbant est élevée,
- La taille des molécules adsorbables est faible.

✍ Certains facteurs accélèrent la cinétique de la diffusion extraparticulaire comme l'agitation et la concentration du soluté.

✍ D'autres facteurs accélèrent la diffusion intraparticulaire et la cinétique de fixation comme la faible taille des particules et la grande affinité du soluté pour l'adsorbant.

I.2.4. Isothermes d'adsorption

Comme leurs noms l'indiquent, les isothermes n'ont de sens qu'à une température constante. Elles ne sont pas des modèles dynamiques car elles ne dépendent pas du temps. Les isothermes communément employées sont l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich.

Les isothermes permettent de déterminer la capacité d'adsorption du solide pour un soluté donné; elles permettent donc de mettre en évidence si une purification est réalisable ou non. Elles permettent également d'estimer approximativement la quantité de solide nécessaire pour atteindre un rendement de traitement.

Les isothermes sont des courbes mettant en relation la quantité de polluants adsorbée par unité de masse de matériau (q_e) et la concentration de polluants restant en solution (C_e).

Les isothermes d'adsorption ont été classées par GILES en quatre principales classes: C, S, L et H, pour différents solutés à solubilité limitée (Figure I.4) [33] :

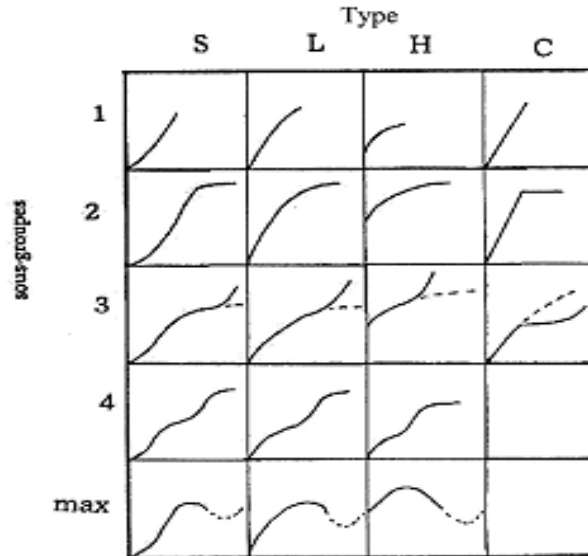


Figure I.4 : Classe d'isothermes d'adsorption d'après GILES.

➤ Type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [34].

➤ Type S

Lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif; les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale ce qui donne une couche adsorbée verticalement.

➤ Type L

Les courbes de type L (dites de Langmuir) sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement est rencontré dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

➤ Type H (haute affinité)

S'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions. L'adsorption initiale du soluté dans les pores, produit vraisemblablement, une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer.

I.2.4.1. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption

☒ Isotherme de Langmuir [35]

L'isotherme de Langmuir, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- a) Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du solide,
- b) Chacun des sites peut adsorber une seule molécule, et par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée,
- c) Chacun de ces sites a la même affinité pour un certain soluté (surface d'adsorption énergétiquement homogène).
- d) Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

Par conséquent, le modèle de Langmuir présente un maximum (q_m) pour la quantité de soluté adsorbé à la surface d'un gramme de solide lorsque la concentration du soluté dans la solution tend vers l'infini.

Puisqu'il y a équilibre entre les molécules en phase aqueuse et celles qui sont sorbées, on peut écrire : vitesse d'adsorption = vitesse de désorption

$$K_a C (1 - \theta) = K_d C \theta \quad (I.7)$$

K_a et K_d représentent les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement,

$\theta = q/q_m$ = le taux de recouvrement de la surface du solide.

L'équation précédente se réarrange : $K_a C - K_a C \theta = K_d C \theta$

Donc, on pose $b = K_a/K_d$ et à l'équilibre, on retrouve une équation telle que :

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

où q_e est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g),

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L),

Le paramètre q_m (mg/g ou mmol/g) représente la capacité maximale d'adsorption,

b (L/mg ou L/mmol) représente le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption et, par conséquent, b dépend de la température et a une relation avec l'enthalpie libre selon la relation :

$$\ln(1/b) = \Delta G^\circ / RT \quad (I.9)$$

b est aussi appelée constante d'affinité.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

☒ Isotherme de Freundlich [36]

Cette relation établie pour l'adsorption des gaz a été, et est encore, très utilisée pour décrire l'adsorption des solutés sur des solides. Elle est destinée à décrire l'adsorption sur les surfaces hétérogènes en considérant qu'elle résulte de l'adsorption sur un grand nombre de petites surfaces homogènes décrites, quant à elles, par la relation de Langmuir.

Elle s'écrit : $q_e = k_f (C_e)^{1/n}$ (I.10)

avec $n > 1$ où

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L),

k_f et n sont deux coefficients dont la signification n'est pas immédiatement accessible, indiquant simplement que k_f dépend du nombre total des sites d'adsorption et que n est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption.

L'application de cette formulation se fait par passage au logarithme :

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.11})$$

La représentation graphique de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ devrait être une droite.

☒ Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev [37] considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule : $q_e = B \ln(aC_e)$ (I.12)

Linéarisée sous la forme : $q_e = \frac{R_g T}{b_t} \ln a_t + \frac{R_g T}{b_t} \ln C_e$ (I.13)

où

b_t : constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (J/mol),

a_t : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg),

R_g : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol K),

T : température (K),

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

I.2.4.2. Facteurs influençant la capacité d'adsorption [38]

La capacité d'adsorption d'un solide dépend de différents facteurs :

- Des caractéristiques du solide : propriétés texturales, chimie de surface, présence de cendres ...etc. La capacité d'adsorption dépend en particulier de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores : par exemple l'adsorption de petites molécules comme le phénol se fait dans les micropores, dans les mésopores pour les matières organiques naturelles et les colorants et dans les macropores pour les bactéries.

La capacité d'adsorption est significativement influencée par la chimie de surface du charbon. Cette surface est usuellement divisée en trois zones : plan de base, fonction de surface (surtout oxygénée) et cendres inorganiques. Différentes études ont montré que les fonctions acides oxygénées de la surface diminuent l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse, tandis que leur absence favorise l'adsorption indépendamment de la polarité des composés. Ceci a été justifié par le fait que l'eau est surtout adsorbée sur la surface via des liaisons hydrogène avec les fonctions de surface oxygénées. Une autre justification implique le fait que les fonctions oxygénées réduisent l'hydrophobicité de la surface, et par conséquent les interactions hydrophobes. Les forces d'attraction entre les composés organiques hydrophobes et la surface hydrophobe du solide sont fortes : ceci peut être démontré en utilisant la règle de TRAUBE qui implique l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la chaîne hydrocarbonée des molécules des acides aliphatiques.

- Des caractéristiques du polluant à adsorber comme sa masse molaire, sa solubilité, son pKa, sa taille moléculaire et ses groupements fonctionnels. On peut mettre en évidence le rôle important de la taille moléculaire qui donne une idée de l'accessibilité aux pores du solide, de la solubilité qui détermine les interactions hydrophobes et du pKa qui contrôle la dissociation des molécules (s'il s'agit d'un électrolyte) et qui va définir les interactions électrostatiques.

- Des conditions de la solution à dépolluer comme le pH, la concentration du polluant et la présence possible d'autres solutés.

La charge de la surface dépend étroitement du pH de la solution :

- Elle est négative lorsque le $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ et ça a, par conséquent, une grande affinité d'adsorber les cations (colorants cationiques par exemple).

- La surface du même solide est positive lorsque le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ et ça a, par conséquent, une grande affinité d'adsorber les anions (colorant anionique par exemple).

Rappelons que le pH_{pzc} est le pH d'une solution pour le quel la charge de la surface d'un solide, dans cette solution, est nulle.

I.2.5. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 de l'adsorption sont calculés à partir des équations suivantes [39] :

- La variation de l'énergie libre ΔG^0 : $\ln(1/b) = \Delta G^0/RT$ (I.14)

- La variation de l'enthalpie ΔH^0 : $\ln b = \ln b' - \Delta H^0/RT$ (I.15)

- La variation de l'entropie ΔS^0 : $\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T$ (I.16)

où R : constante des gaz parfaits (J/mol K),

T : température (K),

b : constante de Langmuir (L/mol).

I.3. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ULTRASONS

I.3.1. Généralités

I.3.1.1. Définition

Les ultrasons sont des ondes élastiques dont la fréquence est comprise entre 16 kHz, valeur qui correspond à la limite de l'audition humaine, et plusieurs centaines de mégahertz (figure I-5). Les ultrasons peuvent se classer en plusieurs catégories en fonction de leur fréquence et de leur puissance. Ainsi, les ultrasons de basses fréquences se situent entre 20 et 100 kHz, les ultrasons de hautes fréquences entre 100 kHz et 1 MHz et les ultrasons de très hautes fréquences au-delà de cette limite. Il est également possible de distinguer les ultrasons de faible puissance (inférieure à 1 Watt) et les ultrasons de puissance (supérieure à quelques dizaines de Watts).

Les ultrasons de très haute fréquence et de faible puissance ne générant pas de modifications physico-chimiques des milieux qu'ils traversent sont utilisés en médecine pour effectuer des diagnostics et dans les contrôles non destructifs. Les ultrasons de puissance quant à eux interagissent avec la matière. Ces interactions peuvent être de nature physique. Dans ce cas, les ultrasons sont employés pour l'émulsification, le nettoyage, le dégazage. Elles peuvent être aussi de nature chimique et les ultrasons trouvent alors leurs

applications dans la synthèse organique et la dégradation de polluants. Cette dernière application est nommée sonochimie.

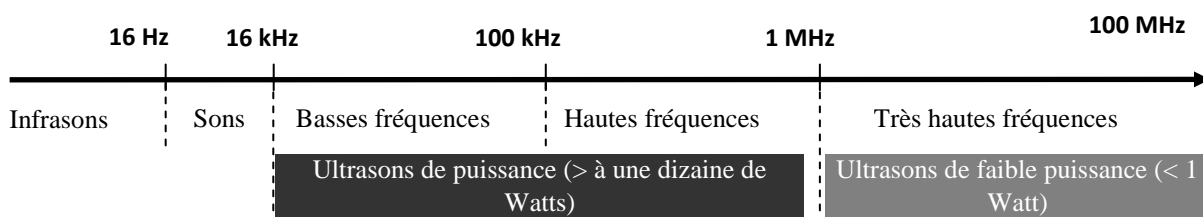


Figure I-5 : Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et puissance [40].

Les ultrasons sont de la même nature que les ondes sonores ; leur propagation et absorption dans les divers milieux sont régies par les mêmes lois que celles qui régissent les transmissions des sons. Nous n'avons pas l'intention de développer ici les caractéristiques de l'onde ultrasonore largement détaillées dans la bibliographie [40, 41].

I.3.1.2. Génération des ondes ultrasonores

Les ondes ultrasonores sont généralement le résultat de l'association d'un générateur de puissance et d'un transducteur. Ce dernier est un élément particulier généralement défini comme tout moyen de transformer une forme d'énergie en une autre. Dans notre cas, le transducteur assure la transformation d'énergie électrique ou mécanique en énergie ultrasonore. Il existe deux grandes familles de transducteurs : les magnétostrictifs et les piézoélectriques. Seuls ces derniers ont été utilisés lors de notre étude et seront développés ci-dessous.

I.3.1.2.1. Transducteur piézoélectrique

Les matériaux piézoélectriques ont la propriété de transformer par déformation une onde électrique en onde mécanique de même fréquence (effet direct). La variation des dimensions des cristaux du matériau quand on leur applique une tension électrique (effet inverse) peut provoquer la dilation et la compression périodique d'un matériau et donc générer des ultrasons. L'utilisation des céramiques ferroélectriques (titane de baryum ou titane zirconate de plomb) comme matériaux piézo-électriques à partir du milieu du vingtième siècle a entraîné un développement rapide des ultrasons. Il est en effet possible de générer des ultrasons dans un large domaine de fréquence avec une intensité acoustique élevée et un bon rendement énergétique. Au-delà d'un certain seuil de température appelé température de Curie, les propriétés piézoélectriques du matériau sont détruites définitivement. Il est recommandé par les constructeurs de ne pas dépasser la demi-température de Curie.

I.3.2. La cavitation ultrasonore

I.3.2.1. Définition

Lors de la propagation d'ondes ultrasonores dans un liquide, les molécules subissent alternativement des compressions et des dépressions. Lorsque la dépression est suffisante pour vaincre les forces d'attraction entre les molécules du liquide, la cohésion du liquide

est rompue et des microbulles se forment [42]. La cavitation ultrasonore comporte trois étapes : la formation de la bulle, puis sa croissance et enfin son implosion ou effondrement.

I.3.2.2. Dynamique d'une bulle de cavitation

I.3.2.2.1. Naissance

La propagation d'une onde dans un liquide se traduit par des variations de pression autour d'une valeur moyenne. Il existe une pression minimale à partir de laquelle une bulle peut se former dans le liquide : c'est le seuil de cavitation. Les liquides très purs sont capables de résister à des dépressions de plusieurs dizaines de méga pascals. Blake [43] a établi un modèle basé sur les forces statiques en présence. Il détermine l'amplitude acoustique minimale, appelée pression acoustique critique ou seuil de Blake, pour générer une bulle de cavitation au sein d'un liquide pur. Dans ces conditions, la cavitation semble difficile à générer. C'est grâce aux impuretés présentes dans le liquide qu'elle apparaît. Il s'agit de minuscules particules solides ou de gaz dissous, appelés nucléi, qui favorisent l'apparition de la cavitation à des tensions plus faibles.

I.3.2.2.2. Croissance

Une fois les bulles de cavitation formées, la majeure partie d'entre elles oscillent dans le champ ultrasonore et ont une durée de vie de plusieurs cycles acoustiques pendant lesquels elles croissent par diffusion rectifiée, coalescent puis remontent à la surface du liquide. C'est ce que l'on appelle la cavitation stable. Il existe un autre type de cavitation dit transitoire du fait que les bulles ont une durée de vie très courte, guère plus d'un cycle acoustique. C'est ce type de bulle qui est particulièrement étudié.

Selon Crum [44], deux phénomènes coexistent et régissent la croissance des bulles : l'effet de surface et l'effet de coquille. Lors des phases d'expansion, la taille des bulles augmente et la concentration des gaz contenus dans la cavité diminue. Les gaz diffusent de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle. Au contraire, lors des phases de compression, la concentration à l'intérieur de la cavité augmente et les gaz diffusent alors vers l'extérieur. Le flux de diffusion étant proportionnel à la surface d'échange, le flux entrant est plus important que le flux sortant donc globalement, au cours d'un cycle, les bulles croissent. C'est l'effet de surface.

L'effet de coquille accompagne l'effet de surface lors de la croissance de la bulle. Ce modèle suppose l'existence d'une couche sphérique de liquide entourant la bulle de cavitation telle une coquille. Le flux de diffusion d'un gaz dans un liquide étant proportionnel au gradient de concentration du gaz dissous de part et d'autre de l'interface, lors des périodes de compression, la couche entourant la cavité s'épaissit et la concentration en gaz au voisinage de la bulle diminue. De ce fait, le flux de diffusion vers l'extérieur augmente. À l'opposé, lorsque la bulle se dilate, l'épaisseur de la coquille diminue et sa concentration en gaz augmente. Le flux de diffusion augmente donc vers l'intérieur. Ce phénomène favorise le transfert de matière entre la bulle de cavitation et le liquide. Associé à l'effet de surface, il décrit le mécanisme de la diffusion rectifiée qui conduit à la croissance de la bulle de cavitation.

I.3.2.2.3. Implosion

Sous l'action de la pression, les bulles transitoires s'effondrent brusquement (figure I-4). La bulle de cavitation libère alors toute l'énergie accumulée et concentrée durant sa croissance. Initialement de quelques micromètres, le rayon de la bulle croît jusqu'à 45 μm puis, du fait de l'importante différence de pression régnant de part et d'autre de la paroi, la bulle implose sur elle-même, rebondit plusieurs fois pour finalement se fragmenter.

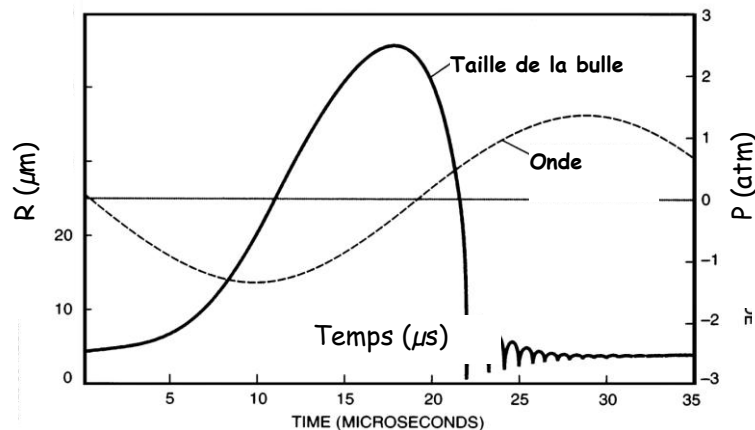


Figure I-6 : Évolution du diamètre d'une bulle transitoire au cours d'un cycle ultrasonore (eau, 25 kHz) [45].

I.3.2.3. Modèles théoriques

Deux grandes théories s'opposent et/ou se complètent pour tenter d'expliquer les phénomènes engendrés par la cavitation ultrasonore. Il s'agit des théories thermiques (théorie du "point chaud") et des théories électriques. Récemment, les théories électriques ont été abandonnées au profit de la théorie du point chaud.

I.3.2.3.1. Théorie du "point chaud"

Selon cette théorie, l'implosion de la bulle de cavitation correspondrait à une brutale compression qui, en concentrant l'énergie acoustique, conduirait à des températures et des pressions très élevées à l'intérieur de la bulle. Le modèle établi sur la base de ces hypothèses par Nolting et Neppiras [46, 47] permet d'estimer la pression et la température maximale à plusieurs dizaines de méga pascals et plusieurs milliers de Kelvin. Le temps d'implosion serait quant à lui de l'ordre de la microseconde.

I.3.2.4. Effets microscopiques induits par la cavitation

I.3.2.4.1. Conditions de température et de pression

L'implosion des bulles engendre des conditions locales de température et de pression très élevées. Très difficiles voire quasiment impossible à mesurer expérimentalement, certains auteurs ont néanmoins tenté de les estimer en se basant sur des cas particuliers. Deux démarches expérimentales permettent de déterminer les températures régnant au sein de la bulle lors de son implosion.

La première est d'utiliser le spectre d'émission de sonoluminescence pour mesurer l'énergie des photons émis et en déduire les températures associées. C'est ce que réalisent

Flint et Suslick [48] en examinant le spectre d'émission de bulles d'argon dans de l'huile de silicone. En modélisant la molécule d'argon de manière à représenter ses énergies de vibration et de rotation, ils montrent qu'il est possible d'en déduire les énergies de transition de la molécule et estiment la température de cavitation à 5000 K. Ces résultats sont controversés par Hiller [49] qui étudie la cavitation d'une bulle d'air dans l'eau et détermine une température de plus de 40000 K à l'intérieur de la cavité au moment de l'implosion.

Ces énormes variations d'une étude à l'autre peuvent s'expliquer par des conditions expérimentales très différentes. En effet, Flint et Suslick [48] étudient une multitude de bulles d'argon dans de la silicone alors que Hiller s'est intéressé à une bulle unique d'air dans de l'eau. Crum [50] explique qu'il existe plusieurs types de sonoluminescence qui dépendent des conditions opératoires et vont donner lieu à des spectres d'émission lumineuse et des températures sensiblement différentes. Par exemple, dans le cas d'une multitude de bulles, leur proximité engendrerait une compression dissymétrique provoquant l'intrusion de liquide au sein des cavités. La lumière émise serait alors caractéristique à la fois du gaz et du liquide présents dans la bulle qui seraient échauffés simultanément lors de l'implosion. La dissymétrie lors de l'implosion participerait également à l'abaissement de la température finale. Dans le cas d'une bulle unique de cavitation, l'implosion serait symétrique, l'élévation de la température beaucoup plus importante et l'émission de lumière uniquement caractéristique du gaz présent à l'intérieur de la bulle.

La deuxième technique destinée à estimer la température au moment de l'implosion consiste à utiliser les constantes de vitesse de disparition de composés organiques susceptibles de réagir dans la bulle. En assimilant la réaction sonochimique à une réaction de type pyrolytique, il est alors possible d'en déduire les températures de réaction et de ce fait, la température au sein de la bulle. Suslick [51] étudie du décane et estime par cette méthode la température régnant au sein de la cavité à 5200 K.

I.3.2.4.2. Ondes de choc et jets de liquide

L'implosion de la bulle donne également lieu à des ondes de choc violentes et des jets de liquide générant un phénomène d'érosion très utilisé dans les procédés de nettoyage. Les ondes de choc produites sont estimées à plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de méga-pascals [47, 52] et les vitesses des jets de liquide sont susceptibles de dépasser 100 m/s [53]. Ces jets de liquide et ces ondes de choc génèrent un micromélange très important [54-57].

I.3.3. Effets physiques des ultrasons

Le passage d'une onde ultrasonore dans un liquide s'accompagne d'effets physiques tels que l'échauffement du milieu, les ondes de choc et les jets de liquide associés à la cavitation, les courants acoustiques, la force de radiation qui se matérialise par la formation d'un geyser et les courants de microagitation.

I.3.3.1. Effets thermiques

Dans un liquide soumis aux ultrasons, une partie de l'énergie est transformée en chaleur. Les mouvements dus au passage de l'onde ultrasonore induisent des frottements qui donnent lieu à un échauffement du liquide du fait de la viscosité de la solution.

I.3.3.2. Courants acoustiques

Les ultrasons sont à l'origine de la formation de courants acoustiques facilement observables à l'œil nu. À 500 kHz, les vitesses ont été mesurées par Chouvellon [58] par tomographie laser. Dans l'eau à 500 kHz et pour une puissance ultrasonore de 60 W, ces vecteurs locaux de vitesse atteignent plusieurs centimètres par seconde. La figure I-7 montre la distribution de ces vecteurs sur une section d'un réacteur discontinu rectangulaire au-dessus de la céramique piézoélectrique.

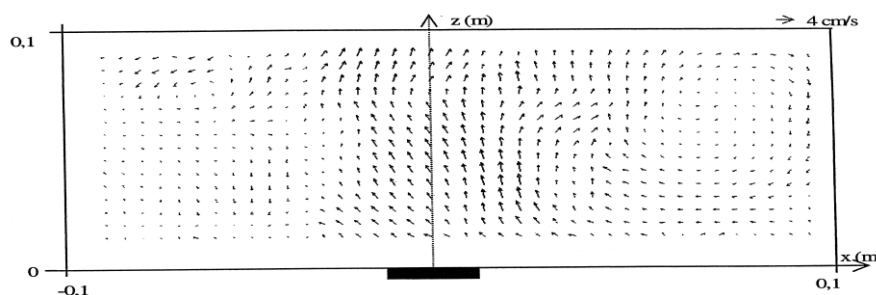


Figure I-7 : Distribution des vecteurs de vitesse dans l'eau au sein d'un réacteur ultrasonore discontinu à 500 kHz et 60 W [58].

I.3.3.3. Geysier acoustique

L'onde ultrasonore exerce une force sur la source qui l'émet et sur tout objet disposé dans le champ. Elle résulte de la différence des densités d'énergie de part et d'autre d'une surface de séparation. Cette force de radiation, si l'intensité de l'onde est suffisante, se concrétise à l'interface liquide-atmosphère par le soulèvement de la surface formant le geysier acoustique. Ce phénomène particulièrement intense à haute fréquence est mis à profit dans les nébuliseurs ultrasonores.

I.3.3.4. Courant de microagitation (microstreaming)

Le courant de microagitation (souvent appelé microstreaming) désigne le mouvement du liquide au voisinage de petits obstacles dans un champ acoustique ou près de sources vibrantes. Il n'est pas lié à l'atténuation spatiale mais aux forces de friction qui s'appliquent entre une frontière et un milieu vibrant. Le courant de microagitation engendré par les bulles présente un grand intérêt ; Luche [59] indique qu'il permet notamment l'amélioration du transfert des espèces chimiques

Avec l'introduction de particules d'aluminium dans un liquide, Elder [60] a visualisé quatre modes principaux de microagitation autour d'une bulle unique de rayon proche de celui de la résonance suivant la viscosité du liquide et l'amplitude de vibration de la bulle (figure I-8). Le premier mode est observé dans un liquide de faible viscosité. Le second sur un large champ d'amplitudes et de viscosités. Le troisième régime est observé plus

facilement dans les liquides de faible viscosité mais peut aussi être observé pour des viscosités plus fortes à condition que les amplitudes soient importantes. Enfin, le dernier mode ne se produit que dans les solutions de très faibles viscosités.

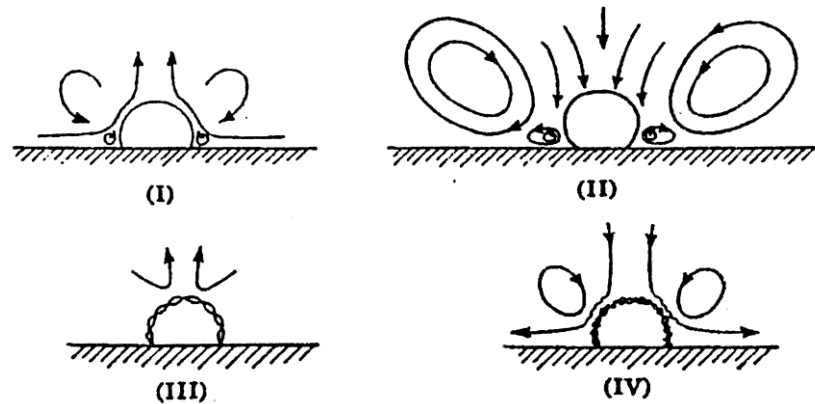


Figure I-8 : Les quatre principaux modes de microagitation autour d'une bulle.

I.3.4. Actions physiques des ultrasons [50]

L'action des ultrasons est, dans ce cas, surtout mécanique envers des corps solides cassage, nettoyage en surface (dépassivation) ou activation en surface par des microjets de liquide, lors de l'implosion ou de fragmentation des bulles. Par une action de micromélange, ils favorisent également l'imprégnation des réactifs sur un support catalytique solide. Dans un tout autre cadre; on peut également citer les réactions par transfert de phase, réactions dans lesquelles les ultrasons peuvent accélérer la cinétique en présence ou absence du catalyseur. Les ultrasons rendent également possible un mélange intime permanent entre les deux phases comme pour la réalisation d'émulsions. D'autres types de réactions sont réalisés à l'aide des ultrasons. Entre autres, on rencontre la sonochimie ou encore l'application des ultrasons en biotechnologies (réaction enzymatiques).

I.4. Résultats de quelques travaux antérieurs sur la biosorption du BM

Depuis des années, plusieurs chercheurs essayent de trouver un substituant au charbon actif pour minimiser le coût d'une éventuelle utilisation lors du traitement des eaux par sorption. Ils essayent de trouver un sorbant d'origine minérale ou organique qui pourra avoir les capacités d'adsorption du charbon actif, mais sans aucun traitement chimique ou thermique.

Nous présenterons dans cette partie du chapitre, une synthèse d'une vingtaine de recherche moyennant différents matériaux d'origine agricole et des déchets forestiers, évalués tous pour leurs capacités de sorption d'un seul colorant basique, le bleu de méthylène [61 à 80].

Le Tableau I.2 résume pour chaque biosorbant les principales caractéristiques de sorption du BM décrites par les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre (ppo), de pseudo-second ordre (ps2o) ou l'équation d'Avrami.

Tableau I.2 : Principales caractéristiques de sorption du BM par divers biosorbants.

Réf.	Biosorbant	Modèle cinétique	Modèle de l'isotherme	q _{max} (mg/g)
[61]	Écorces de fruits de la passion jaune	---	-----	2,17
[62]	Fibres de Posidoniaoceanica, une biomasse lignocellulosique marine	Pso	Langmuir	5,56
[63]	Algues marines envahissantes	Pso	Langmuir	5,23
[64]	Coques de café	Pso	Langmuir	90,09
[65]	Poudre de feuilles de Neem	ppo	Freundlich	8,76
[66]	paille de céréales	---	Langmuir	20,3
[67]	Grains de papaya	Pso	Langmuir	555,55
[68]	Écorces de jacquier	Pso	Langmuir	285
[69]	Déchets de fruits de la passion jaune	ppo	Sips	44,7
[70]	Déchets de thé	Pso	Langmuir	85,16
[71]	Fibres de palmiste	Pso	-----	671,59
[72]	Déchets des Noix de coco	Pso	Langmuir	70
[73]	Pelure d'ail	Pso	Freundlich	82,64
[74]	Déchet de tige d'ananas	Pso	Langmuir	119,05
[75]	Déchets d'herbe	Pso	Langmuir	457,64
[76]	Déchets de tige de banane	Pso	Langmuir	243,9
[77]	herbe de jardin	Pso	Langmuir	31,4
[78]	coquilles de noisettes	Pso	-----	<63,82
[79]	coquille de fruits de pin	avrami	Sips	252
[80]	feuilles de thé usé	Pso	Langmuir	300,52

1) Influence du temps de contact

Tous les biosorbants étudiés montrent trois phases de cinétique de sorption :

- Une vitesse d'enlèvement rapide due à une sorption rapide par la surface externe du solide et à la différence entre la concentration du soluté dans la solution et à la surface du solide : la force motrice.
- Un ralentissement de la vitesse de sorption au fur et à mesure que le soluté est adsorbé du fait de la diminution du nombre de sites de sorption et de la force motrice.
- Un stade d'équilibre, où il n'y a plus de site de sorption libre ou accessible. Le début de cette phase est indiqué par un temps appelé temps d'équilibre qui s'étale, selon le biosorbant et les paramètres opératoires, de 10 minutes [72] à 56 heures [73].

2) **Influence de la concentration initiale du soluté**

Tous les biosorbants étudiés montrent une augmentation de la capacité de sorption lorsque la concentration initiale du BM augmente. Ceci est dû à l'augmentation de la force motrice. Aussi, l'augmentation de la concentration initiale engendre une diminution du pourcentage d'élimination.

3) **Influence de la masse du sorbant**

Pour ceux qui ont étudié l'influence de la masse du sorbant, la capacité de sorption diminue et le pourcentage d'élimination augmente lorsque la quantité du sorbant augmente du fait de l'augmentation du nombre de sites de sorption.

4) **Influence des sels dissous**

Runping *et al.* [66] ont trouvé que la capacité de sorption diminue lorsque la concentration des sels dissous augmente. Ceci est dû à la compétition entre les cations des sels et les cations du BM. Par contre, Dogan *et al.* [78] ont trouvé que la sorption augmente avec la concentration des sels du fait que les sels augmentent le degré de dissociation des molécules de colorants.

5) **Influence du pH**

Mise à part Krishna *et al.* [65] qui ont constaté que la variation du pH n'a pas beaucoup d'effet sur la sorption, le reste des chercheurs confirment une étroite relation entre le pH de la solution et la capacité de sorption. L'adsorption est nettement plus importante dans les conditions de pH basiques à cause de :

✚ Pour certains [64, 65, 70, 79], la surface d'un solide est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à son pH_{pzc} et elle est chargée négativement lorsque le pH de la solution est supérieur à son pH_{pzc} . Donc, le BM est mieux attiré par les forces électrostatiques vers la surface de charge opposée, c'est-à-dire dans une solution à $pH > pH_{pzc}$.

✚ Pour le reste des biosorbants étudiés, l'explication est liée aux fonctions de surface des solides, principalement les groupes carboxyliques, phénoliques et les fonctions amines, qui présentent des forces d'attraction électrostatiques avec le BM.

6) **Influence de la température**

✚ Pour la cinétique, l'augmentation de la température accélère la diffusion à travers le film et dans les pores à cause de la diminution de la viscosité de la solution [73].

✚ Pour l'équilibre, la capacité de sorption est bien supérieure à des températures élevées pour les processus endothermiques [65, 66, 73, 78].

Dans les vingt articles étudiés, il n'y a pas de sorption exothermique. Seul Racemosa *et al.* [63] ont constaté que la température n'a aucun effet sur la sorption malgré que le processus soit endothermique.

7) **Influence des ultrasons**

Plusieurs chercheurs ont étudié les effets des ultrasons sur les processus d'adsorption-désorption [81-89]. Ils ont trouvé que les ondes ultrasonores accélèrent les phénomènes de transfert de matière et de ce fait augmentent et améliorent la vitesse de sorption, mais l'influence des ultrasons sur la quantité sorbée à l'équilibre et les isothermes de sorption est très controversée et contradictoire. Hamdaoui et al [81] ont examiné l'adsorption du 4-chlorophénol sur charbon actif en grain. Ils ont montré que les équilibres isothermes d'adsorption sont déplacés vers les faibles capacités d'adsorption en présence du champ ultrasonore. Breitbach et Bathen [82], Li et al [83,84] et Ji et al [85] ont obtenu la même tendance pour l'adsorption de fructose sur une résine microporeuse, du phénol sur une résine polymérique et du géniposide sur une résine polymérique respectivement. Schueller et Yang [86] ont indiqué qu'il n'y a aucun effet des irradiations ultrasonores sur les isothermes d'adsorption du phénol sur une résine polymérique. En étudiant l'adsorption d'acide acétique sur une résine échangeuse d'ions faiblement basique, Qin et al [87] ont trouvé des capacités d'adsorption plus élevées en présence d'ultrasons. Récemment, des résultats identiques ont été obtenus par quelques chercheurs pour différents systèmes de sorption [88,89].

8) **Isotherme de sorption**

Plusieurs modèles d'isotherme ont été testés, mais comme les résultats du Tableau I.2 le montrent, la majorité des biosorbants donnent des résultats d'équilibre décrits par le modèle de Langmuir indiquant ainsi une surface homogène avec une monocouche de sorbat.

9) **Cinétique de sorption**

La cinétique, comme le montre le Tableau I.2, pour la majorité des biosorbants lors de l'enlèvement du BM, suit le modèle de pseudo-second ordre. En plus, il a été constaté que la diffusion intraparticulaire est impliquée dans la cinétique mais elle n'est pas la seule étape limitante.

10) **Paramètres thermodynamiques**

Comme on a indiqué dans le paragraphe de l'influence de la température, dans les cas traités ici [63, 65, 66, 73, 78], le processus global de la sorption est endothermique. Les références restantes [61, 62, 64, 67-72, 74-77, 79, 80] n'ont pas déterminées les paramètres thermodynamiques.

L'enthalpie libre pour *Racemosa et al.* [63], *Krishna et al.* [65] et *Runping et al.* [66] a une valeur négative indiquant un processus spontané, par contre, la valeur obtenue par *Dogan et al.* [78] est positive indiquant que la sorption nécessite une énergie.

La variation d'entropie est négative pour *Racemosa et al.* [63], *Runping et al.* [66] et *Dogan et al.* [78], ce qui signifie une diminution du désordre du soluté à la surface du solide par rapport à la solution, contrairement à *Krishna et al.* [65] où la variation d'entropie est positive.

CONCLUSION

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve presque dans tous les domaines et surtout dans le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Ces rejets colorés posent des problèmes esthétique mais également sanitaire, car un grand nombre de ces colorants sont toxiques et cancérigène et ont une tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et peuvent se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques.

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement des colorants présents dans les effluents industriels. Parmi toutes les méthodes employées, l'adsorption s'est avérée la meilleure technique de traitement des effluents industriels en raison du coût initial, de la simplicité de conception, de la facilité d'emploi et de l'insensibilité aux substances toxiques. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement employé mais son utilisation est limitée en raison de son coût élevé. De ce fait, la recherche de produits de remplacement à faible coût paraît comme une solution très attrayante.

L'utilisation de sorbants peu coûteux pour éliminer les colorants des eaux peut constituer un procédé alternatif aux méthodes classiques. Nous nous sommes proposé de nous orienter vers un procédé à faible coût utilisant comme matériau biosorbant les graines de chardon de lait qui sont des déchets agricoles très abondants en Algérie.

CHAPITRE II

Sorption du bleu de méthylène (BM) par les graines de chardon de lait (GCL) en système batch

Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier les caractéristiques des graines de chardon de lait en termes de relargage d'ions, de point de charge zéro et des fonctions de surface puis évaluer les graines de chardon de lait, comme sorbant naturel, pour l'enlèvement du bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses en mode discontinu. Les effets des conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse du matériau sorbant, le pH de la solution, la température et la salinité du milieu sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène sont examinés. L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de sorption permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de sorption en termes de vitesse et de capacités de sorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de sorption du bleu de méthylène par le matériau biosorbant.

II.1. Caractérisation des graines de chardon de lait

L'efficacité d'un procédé de sorption dépend essentiellement de la qualité de l'effluent à traiter et de la surface du sorbant et de ses fonctions. Il est donc essentiel, lorsqu'on veut prévoir les résultats d'un traitement par un sorbant ou pour pouvoir expliquer les résultats, de procéder à des essais de laboratoire pour mieux comprendre la structure chimique de la surface des graines de chardon de lait (GCL). Pour cela, le relargage des ions par le sorbant dans l'eau distillée a été étudié par conductimétrie et pH-métrie. Le point de charge zéro (pzc) est aussi déterminé. La méthode de Boehm est appliquée dans le but de déterminer les fonctions de surface du sorbant.

II.1.1. Relargage d'ions par les GCL

La détermination quantitative des ions éventuellement relargués par les graines de chardon de lait dans l'eau revêt une grande importance. En effet, certains ions peuvent donner lieu à des phénomènes de co-sorption quand ils se trouvent en même temps que le sorbat près de la surface du matériau sorbant.

Afin de quantifier les éléments relargués par les GCL, des mesures de pH et de conductivité électrique sont réalisées à partir d'une suspension de 0,5 g des GCL dans 100 mL d'eau distillée mise sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 300 tr/min.

❖ pH-métrie

L'évolution du pH d'une suspension de 0,5 g des GCL dans 100 mL d'eau distillée est présentée sur la Figure II.1. On peut conclure que cette suspension a un caractère basique capable d'augmenter la valeur du pH de l'eau distillée. Cette légère variation du pH est probablement due à la sorption des ions H^+ .

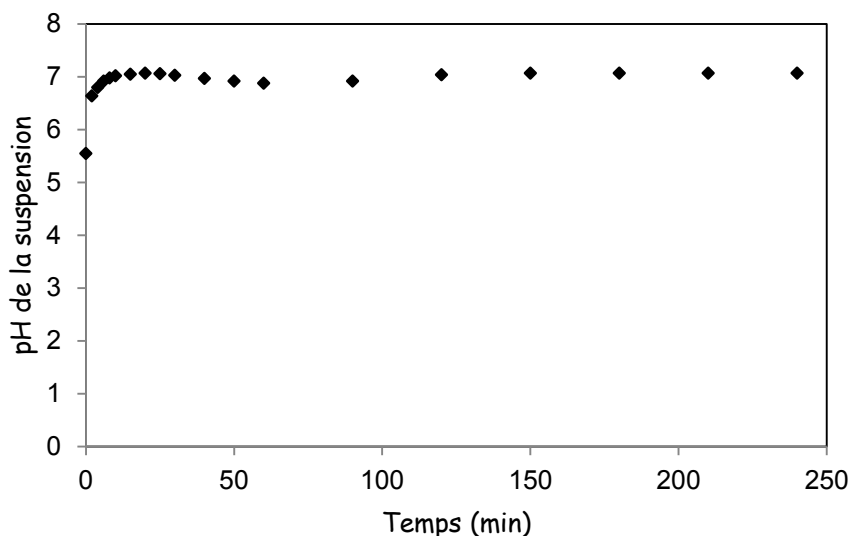


Figure II.1 : Évolution du pH d'une suspension d' graines de chardon de lait dans l'eau distillée.

❖ Conductimétrie

L'évolution de la conductivité d'une suspension des GCL dans l'eau distillée est présentée sur la Figure II.2. Cette figure montre que la cinétique de relargage des ions est relativement rapide et une valeur constante de la conductivité est atteinte après 150 minutes.

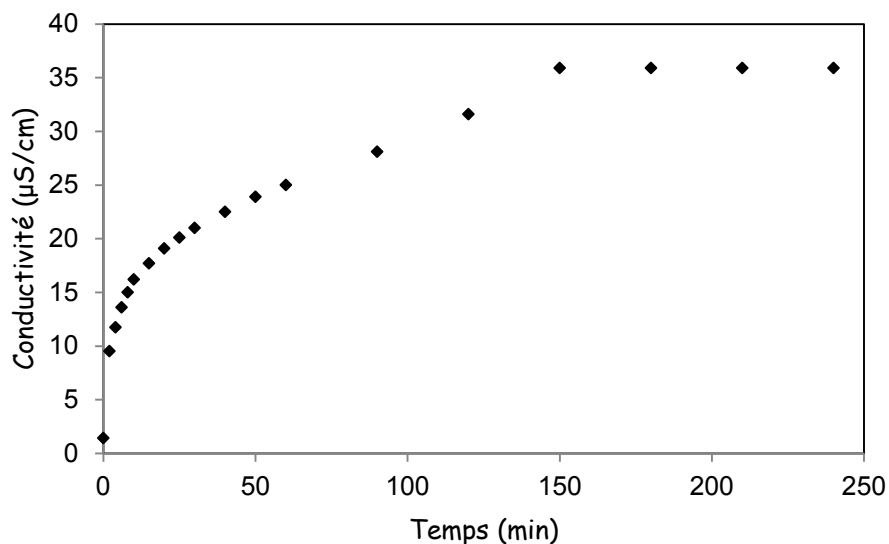


Figure II.2 : Évolution de la conductivité d'une suspension de graines de chardon de lait dans l'eau distillée.

II.1.2. Point de charge zéro (PZC)

Le point de charge zéro (PZC) est déterminé en mettant en contact 0,5 g de graines de chardon de lait dans 10 mL d'eau préalablement dégazée afin d'éliminer le CO₂ libre. Le mélange est mis sous agitation pendant 48 h. Le pH de la solution est mesuré et cette valeur correspond au point de charge zéro.

Suivant la procédure décrite précédemment, le PH_{PZC} est égale à 4,9, ce qui signifie que la surface des GCL est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à 4,9 et elle est chargée négativement lorsque le pH de la solution est supérieur à 4,9.

II.1.3. Détermination des fonctions de surface

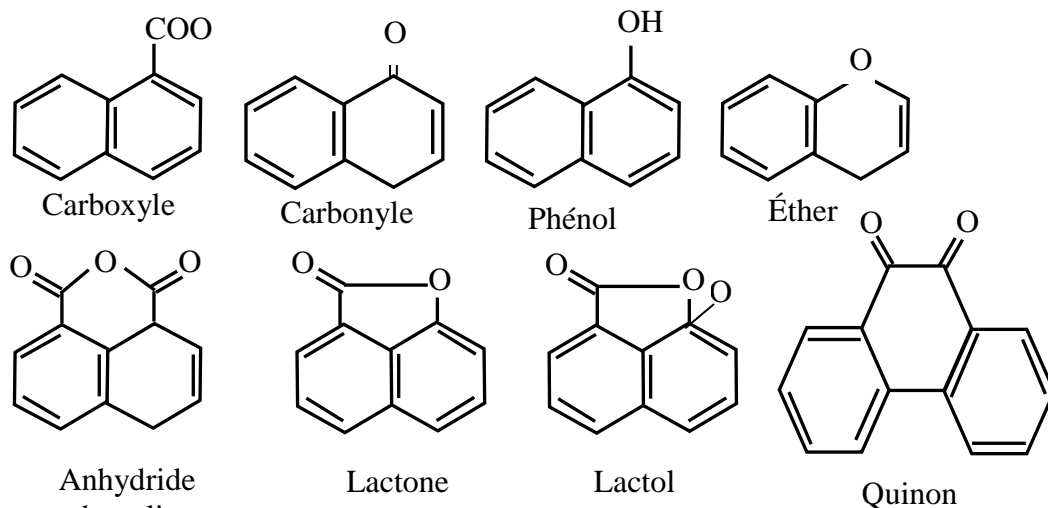


Figure II.3 : Principales fonctions oxygénées de surface [91].

Le dosage des fonctions de surfaces acides des sorbants peut être effectué selon la méthode de Boehm [90] qui repose sur la force acido-basique des fonctions de surface. L'échantillon à étudier est mis en contact avec une solution de l'une des quatre bases de forces différentes : NaHCO_3 , Na_2CO_3 et NaOH .

Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides peuvent être présentes à la surface des sorbants (Figure II.3).

On dose alors l'excès de base en retour par une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N. Ceci permet de classer les fonctions acides en trois groupes de force décroissante selon la Figure II.4.

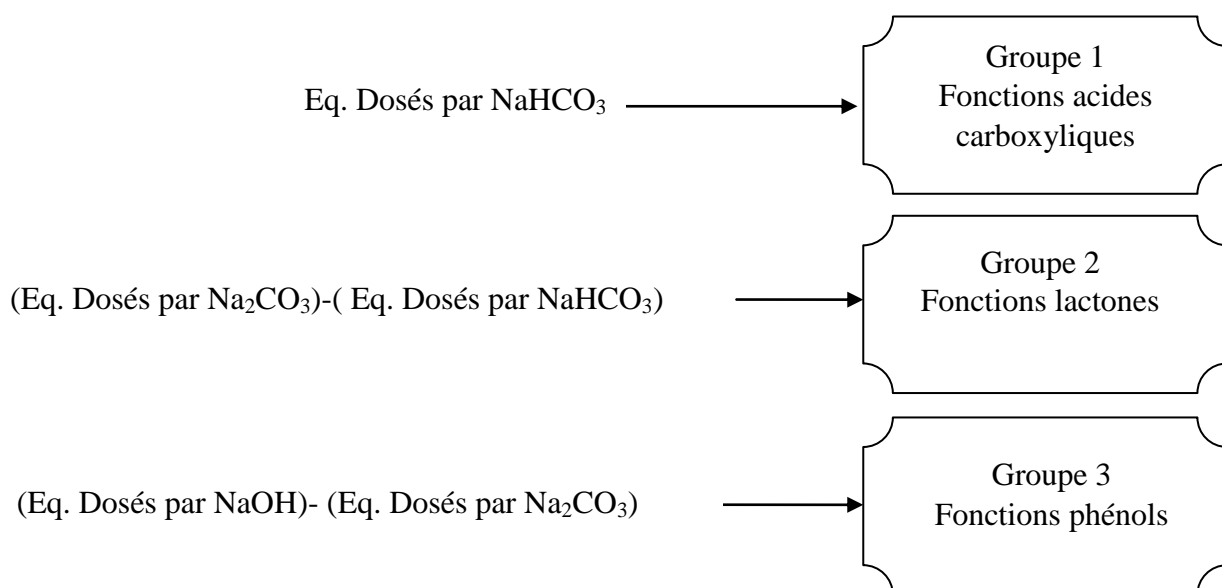


Figure II.4 : Classification des fonctions de surface [63].

Les fonctions basiques de surface sont pour Boehm [90] et Leon y Leon *et al.* [92] de type pyrone, tandis que Garden et Weiss [93] proposent des fonctions de type chromène (Figure II.5).

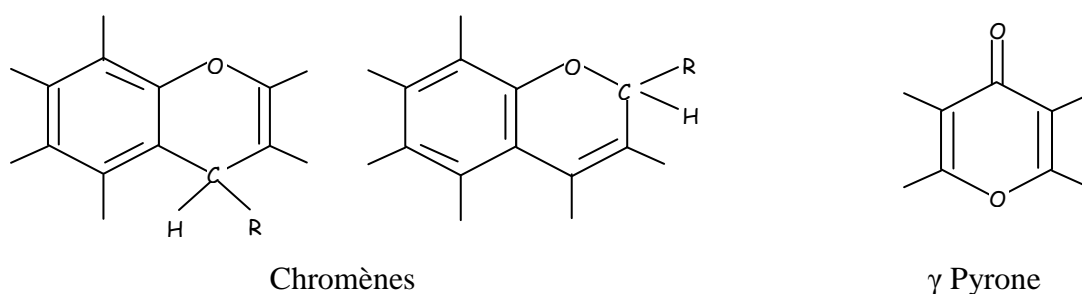


Figure II.5 : Représentation des fonctions superficielles de surface à caractère basique.

🔧 Protocole expérimental

- ✓ Préparation de 50 mL des quatre solutions suivantes : NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ et HCl à une concentration de 0,1 N,
- ✓ 1 g des GCL est introduit dans chaque solution,
- ✓ les solutions sont agitées pendant 72 heures afin de s'assurer qu'un maximum de groupements de surface a réagi,
- ✓ dosage des quatre solutions (le solide a été retiré au préalable), les solutions basiques sont dosées par l'acide chlorhydrique 0,1 N et la solution acide par la soude 0,1 N.

Les concentrations des fonctions de surface de les GCL sont regroupées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Fonctions acides et basiques de la surface de les GCL.

Concentration en fonctions de surface	meq/g
Carboxylique	0,05
Lactone	0,30
Phénol	1,75
Fonctions de surface acides	2.10
Fonctions de surface basiques	0,30

Les résultats des fonctions de surface de les GCL montrent que le nombre de groupements acides est plus important que celui des groupements basiques. Les groupes phénols sont prédominants parmi les fonctions oxygénées acides suivis par les groupements lactones.

II.2. Sorption du bleu de méthylène (BM) par les graines de chardon de lait (GCL) en système batch

La connaissance de la cinétique de sorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un sorbant au cours d'une opération industrielle et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un sorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Aussi, l'étude des équilibres de sorption permet d'apprécier les capacités des graines de chardon de lait à sorber le bleu de méthylène, paramètres indispensables pour la conception et le dimensionnement d'un sorbeur.

Cette partie du chapitre est consacrée à l'étude et la modélisation des cinétiques et des équilibres isothermes de sorption du BM par les GCL.

II.2.1. Matériel et méthodes

II.2.1.1. Sorbant

Les graines de chardon de lait (GCL) ont été collectées durant l'été 2011 dans la région de Batna. Les GCL ont été séchées à l'air ambiant pendant 2 à 3 jours, puis, elles ont été broyées et tamisées à l'aide d'une tamiseuse vibrante (diamètre compris entre 0,5 et 1 mm). Ensuite, les GCL sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la disparition de la couleur de l'eau de lavage. Les GCL sont ensuite séchées à 50°C dans une étuve pendant 12 heures puis refroidies dans un dessiccateur et conditionnées dans des bouteilles étanches.

II.2.1.2. Sorbat

Le sorbat utilisé est un colorant basique : le bleu de méthylène (BM) pur (Cheminova) de formule chimique brute $C_{16}H_{18}ClN_3S$.

Une solution mère à 1 g/L a été préparée et les solutions filles de différentes concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère.

II.2.1.3. Méthode analytique

Le colorant employé présente la propriété, du fait de sa couleur apparente, d'absorber sélectivement certaines radiations du spectre de la lumière blanche. Cette propriété est utilisée pour mesurer la concentration en colorant dans l'eau. Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons.

Le bleu de méthylène est dosé par spectrophotométrie d'absorption visible à l'aide d'un appareil Jenway 6405. La résolution de la longueur d'onde et la largeur de la bande sont de 1 nm et 0,5 nm respectivement. Des cuves en verre de 1 cm de trajet optique ont été employées.

Nous avons réalisé le spectre d'absorption visible du colorant en solution aqueuse afin de déterminer une longueur d'onde optimale pour effectuer le dosage et suivre l'évolution de la concentration au cours de la sorption : il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle la substance présente un maximum d'absorption. La longueur d'onde utilisée pour le dosage du colorant est 664 nm.

La courbe d'étalonnage est établie pour une gamme de concentration allant de 0 à 10 mg/L de BM. La droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance permet d'obtenir le coefficient d'extinction du composé étudié.

II.2.1.4. Procédure de sorption

L'étude de la cinétique de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait est réalisée dans un réacteur fermé parfaitement agité et thermostaté présenté sur la Figure II.6.

Le dispositif expérimental est constitué de :

- un réacteur thermostaté de 500 mL de capacité,
- un agitateur mécanique (Janke & Kunkel RW20). Deux plages de vitesse permettent de régler la rotation des tiges entre 60 et 2000 tours par minute. Le mobile d'agitation utilisé est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°,
- un thermomètre pour mesurer la température,
- une pipette pour prélever des échantillons de la solution.

Pour chaque manipulation, une masse de graine de chardon de lait est introduite dans 200 mL de solutions de colorant à une concentration de 50 mg/L. Le réacteur est continuellement agité à une vitesse de 300 tr/min. Des échantillons sont prélevés à différents intervalles de temps afin de suivre l'enlèvement du colorant par sorption.

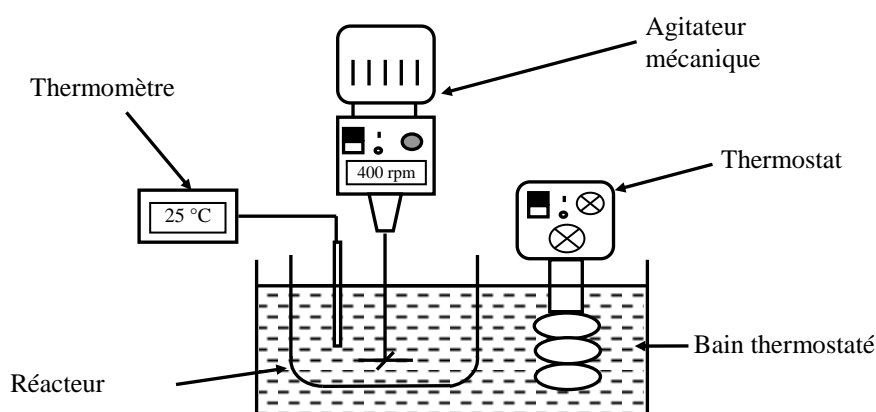


Figure II.6 : Réacteur fermé, agité et thermostaté.

En résumé, les conditions opératoires sont les suivantes :

$V = 200 \text{ mL}$,

$m = 0,1-0,8 \text{ g}$,

$C_0 = 50-250 \text{ mg/L}$,

pH naturel de 5,3,

$T = 25-45 \text{ °C}$,

Vitesse d'agitation = 300 tr/min.

Chaque expérience est réalisée au minimum deux fois et les valeurs moyennes sont présentées. Un écart type maximum de $\pm 2 \%$ a été obtenu.

II.2.2. Etude et modélisation de la cinétique de sorption du BM par les GCL

Le but de cette partie est d'étudier et de modéliser la cinétique de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait en mode discontinu (Batch). Les effets des

conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse du matériau sorbant, le pH de la solution, la température et la salinité du milieu sur la cinétique de sorption du colorant sont examinés.

Dans l'objectif de générer une base de données de sorption du BM par les GCL en termes de vitesse et de capacités de sorption, diverses équations sont appliquées. L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques de sorption permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de sorption du colorant par le matériau biosorbant.

II.2.2.1. Résultats et discussion

II.2.2.1.1. Effet de la masse du sorbant

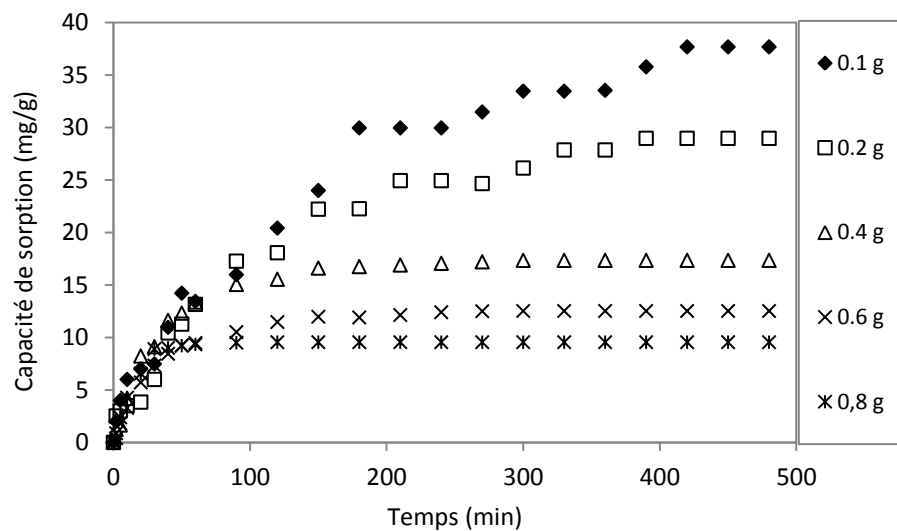


Figure II.7 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes masses de sorbant.

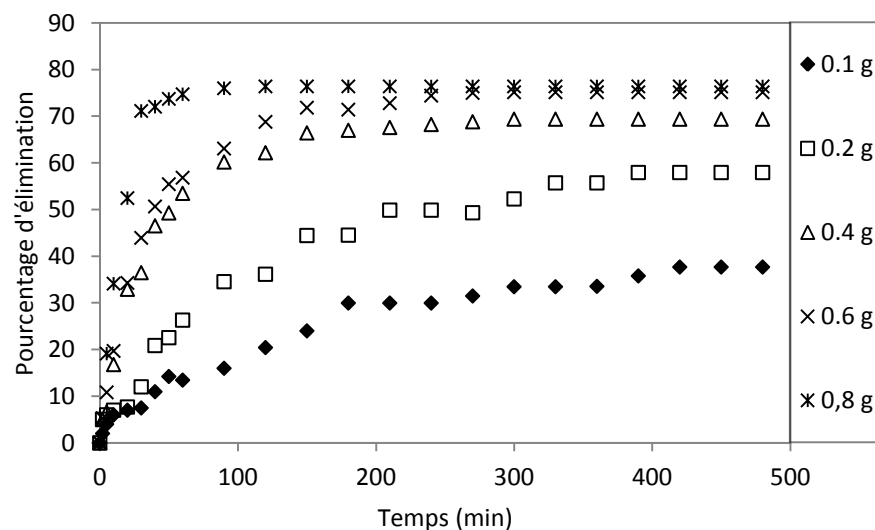


Figure II.8 : Evolution du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes masses de sorbant.

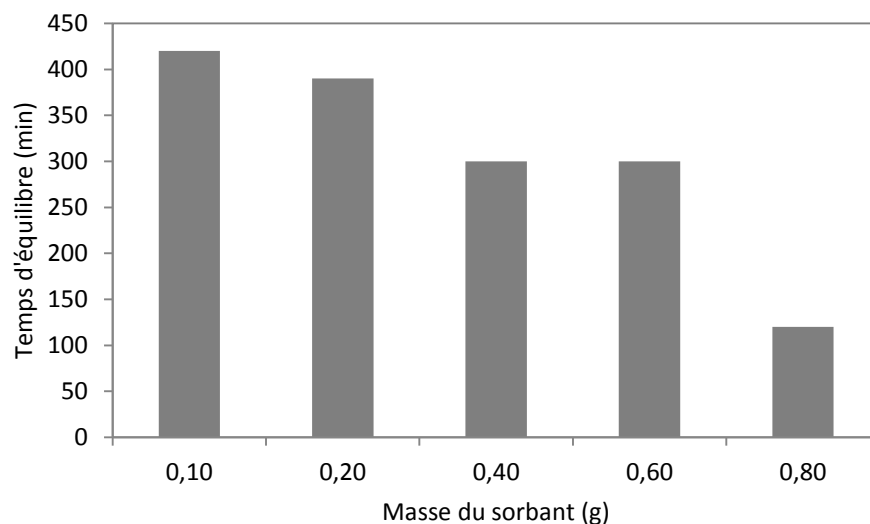


Figure II.9 : Effet de la masse du sorbant sur le temps d'équilibre.

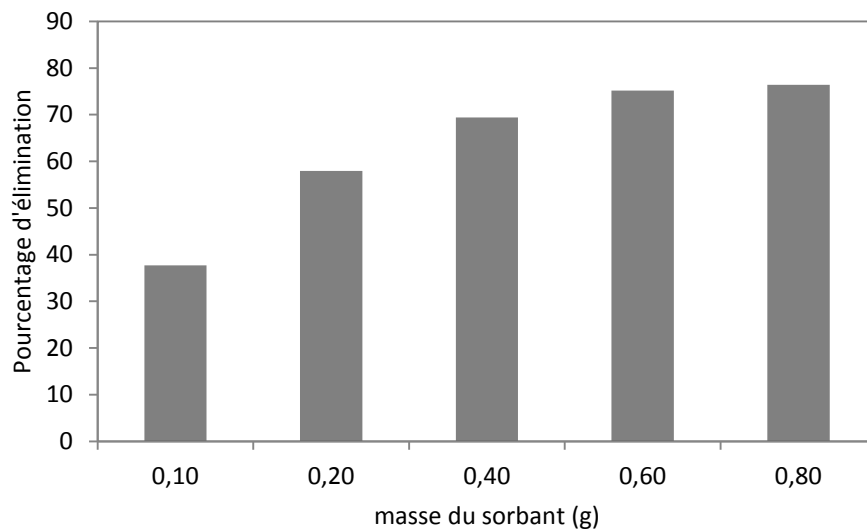


Figure II.10 : Effet de la masse du sorbant sur le pourcentage d'élimination du colorant.

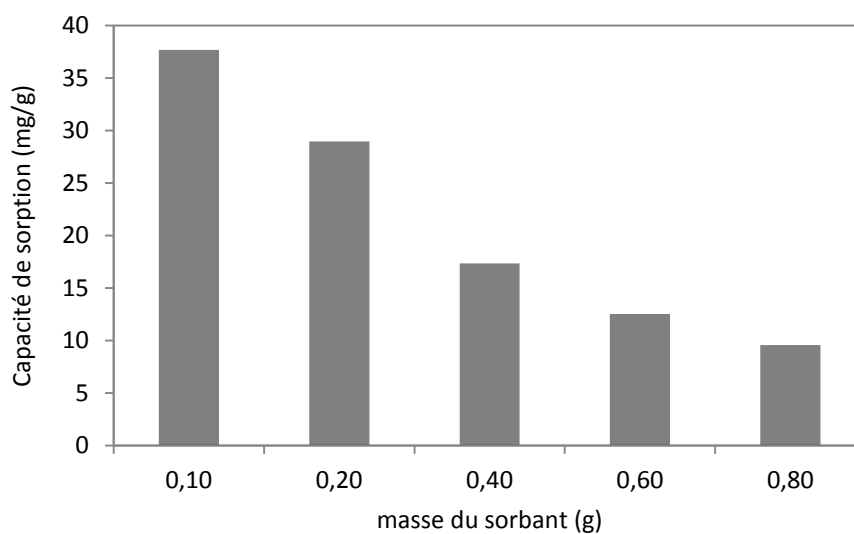


Figure II.11 : Effet de la masse du sorbant sur la quantité sorbée à l'équilibre.

L'effet de la masse du sorbant sur la sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait a été étudié en variant la masse du sorbant de 0,1 à 0,8 g. Le volume de la solution et la concentration initiale sont de 200 mL et 50 mg/L respectivement. Les Figures II.7 à II.11 montrent l'effet de la masse du sorbant sur la cinétique de sorption du colorant. Ces figures révèlent que :

- l'augmentation de la masse des graines de chardon de lait entraîne une diminution de la capacité de sorption par unité de masse de sorbant et une diminution de la concentration du colorant en solution, c'est-à-dire une meilleure élimination du polluant. Lorsque la masse du sorbant passe de 0,1 à 0,8 g, la capacité de sorption diminue de 37,68 à 9,55 mg/g respectivement comme le montre les Figures II.7 et II.11, mais le pourcentage d'élimination augmente de 37,68 à 76,4% (Figures II.8 et II.10). Ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface disponible et à l'augmentation du nombre de sites actifs à la surface du matériau utilisé.
- pour des masses élevées de sorbant, il y a une sorption superficielle très rapide et, par conséquent, une diminution du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Lorsque la masse du sorbant augmente de 0,1 à 0,8g, le temps d'équilibre diminue de 420 à 120 min respectivement (Figure II.9).
- Pour les masses de sorbant supérieures ou égale à 0,6 g, le pourcentage d'élimination du colorant reste constant.

II.2.2.1.1.1. Modélisation

➤ Diffusion intraparticulaire

Weber et Morris ont rapporté que si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption, en portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps, nous devons obtenir une droite. Cette étape est l'étape limitante si la droite passe par l'origine.

$$q = k_d t^{1/2} + C_d \quad (\text{II.1})$$

q : quantité sorbée au temps t (mg/g),

t : temps (min),

k_d : constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g min^{1/2}),

C_d : ordonnée à l'origine (mg/g).

La modélisation des données expérimentales par le modèle de Weber et Morris est présentée sur la Figure II.12. L'ordonnée à l'origine renseigne sur l'effet de la couche limite, plus elle est grande plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de la vitesse de sorption est importante.

De la Figure II.12, il en ressort que les courbes présentent trois linéarités successives: la première est la sorption instantanée ou la sorption à la surface externe du solide. La deuxième est l'étape de sorption progressive où la diffusion intraparticulaire est limitante. Une troisième région existe qui est l'étape finale avant l'équilibre où la diffusion intraparticulaire commence à ralentir en raison de la faible concentration du soluté en solution. Les tracés ne sont pas linéaires pour tout l'intervalle de temps, ce qui indique que la sorption est affectée par plusieurs processus. Des résultats similaires ont été obtenus par plusieurs chercheurs [71, 74, 76-78, 80].

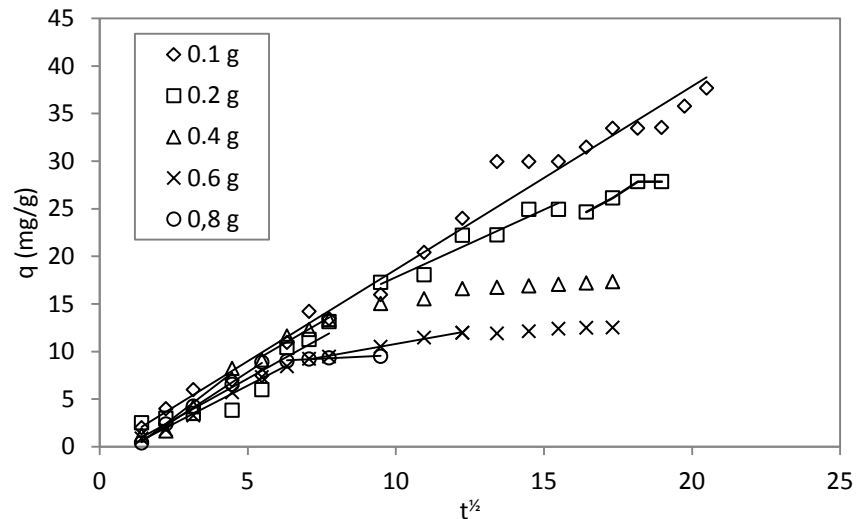


Figure II.12 : Évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour diverses masses de sorbant.

Tableau II.2 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour diverses masses de sorbant.

m (g)	K_d (mg/g min ^{1/2})	C_d (mg/g)	R
0,1	2,07113	-1,6048	0,991
0,2	1,72167	-1,44342	0,937
	1,41791	3,63557	0,964
0,4	2,38103	-2,88479	0,974
	1,79796	-0,35487	0,971
0,6	1,60287	-1,59354	0,999
	0,55336	5,27582	0,997
0,8	2,03321	-2,31411	0,999
	0,14839	8,12878	0,959

Les constantes K_d et C_d ainsi que les coefficients de corrélation (R) sont consignés dans le Tableau II-2.

Les données du Tableau II.2 et de la Figure II.12 montrent que les droites de la régression linéaire ont de bons coefficients de corrélation mais ne passent pas par l'origine ($C_d \neq 0$), ce qui signifie que la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le mécanisme d'élimination, mais n'est pas la seule étape limitante.

➤ **Modèle de Boyd**

Afin de distinguer entre la diffusion extraparticulaire et intraparticulaire, Boyd a proposé le modèle suivant : $Bt = -0,4977 - \ln(1-F)$ (II.2)

où $F = q/q_e$ avec $F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt)$ (II.3)

F : fraction sorbée,

t : temps (min),

q : quantité sorbée à l'instant t (mg/g),

q_e : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g).

Si le tracé de Bt en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine, la sorption est contrôlée par la diffusion dans les pores; autrement, elle est limitée par le transport extraparticulaire.

L'évolution de Bt en fonction du temps est présentée sur la Figure II.13. A partir de cette figure, on remarque que les résultats expérimentaux de la cinétique de sorption ne représentent pas des droites qui passent par l'origine. De ce fait, nous pouvons confirmer que la diffusion extraparticulaire est l'étape limitante du processus de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait.

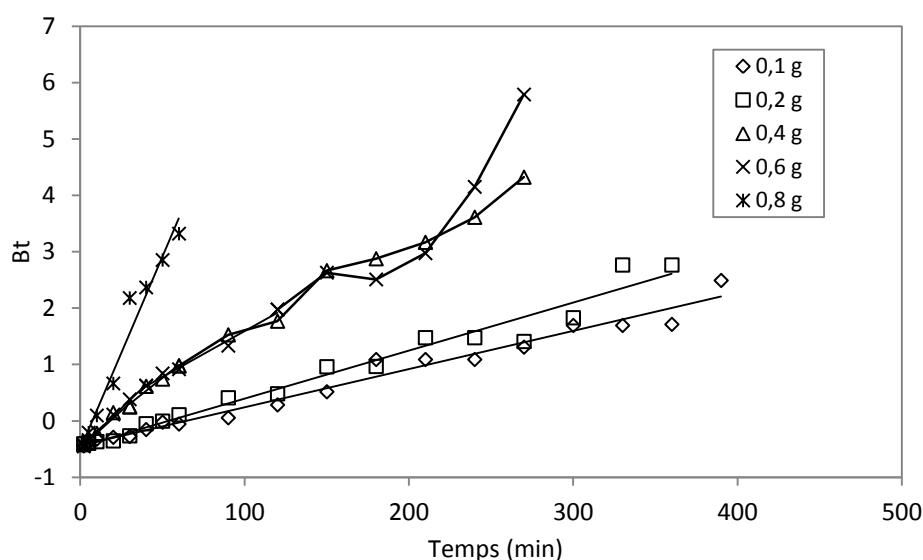


Figure II.13 : Evolution de Bt en fonction du temps pour différentes masses de sorbant.

➤ **Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre)**

La modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques de sorption pour différentes masses de sorbant par le modèle de Lagergren est présentée sur la Figure II.14. Les paramètres du modèle de Lagergren et les coefficients de corrélation sont regroupés dans le Tableau II.3.

Les coefficients de corrélation consignés dans le Tableau II.3 sont bons et les valeurs des capacités de sorption théoriques présentent un écart considérable par rapport aux valeurs expérimentales pour les masses de sorbants de 0,4, 0,6 et 0,8 g, par contre les valeurs des quantités sorbées à l'équilibre obtenues à l'aide du modèle de Lagergren sont très proches des valeurs déterminées expérimentalement pour les masses du sorbant de 0,1 et 0,2 g. Ceci confirme que le modèle de Lagergren n'est pas adéquat pour la description des cinétiques de sorption pour les grandes masses du sorbant. Aussi, Les valeurs de k_1 augmentent lorsque la masse du sorbant augmente ce qui à engendrer une diminution du temps d'équilibre lorsque la masse du sorbant augmente.

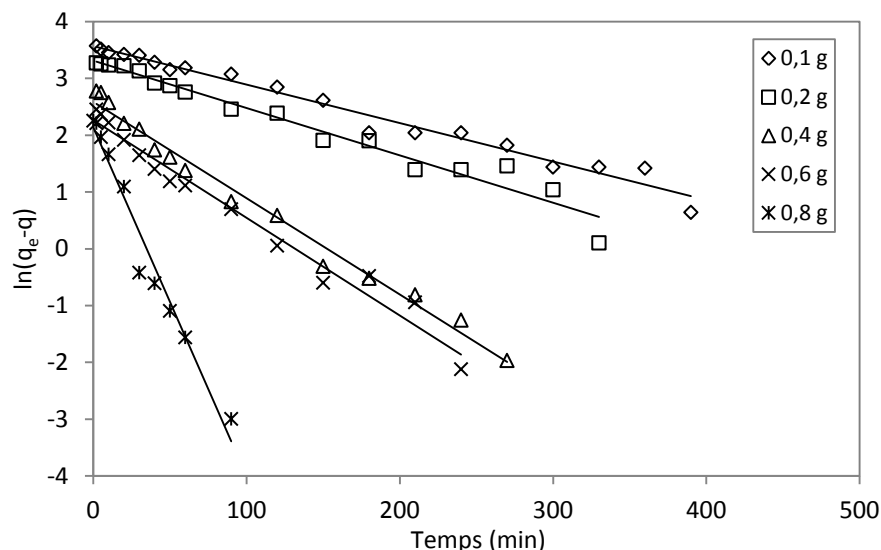


Figure II.14 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergren pour différentes masses de sorbant.

Tableau II.3 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes masses de sorbant.

m (g)	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
R	0,988	0,982	0,993	0,987	0,985
k₁ (1/min)	0,00677	0,00833	0,01696	0,01719	0,06143
q_e (mg/g) (théorique)	35,46	27,40	13,26	9,62	8,48
q_e (mg/g) (exp)	37,68	28,97	17,35	12,52	9,55

➤ **Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)**

La modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques de sorption pour différentes masses de sorbant par le modèle de Blanchard est présentée sur la Figure II.15. Les paramètres du modèle de Blanchard et les coefficients de corrélation sont regroupés dans le Tableau II.4.

À partir des résultats présentés dans le Tableau II.4, nous observons que :

- Les valeurs de k_2 augmentent lorsque la masse du sorbant augmente,
- Les valeurs des quantités sorbées à l'équilibre obtenues à l'aide du modèle de Blanchard sont très proches des valeurs déterminées expérimentalement, à l'exception des masses du sorbant de 0,1 et 0,2 g.
- Les résultats sont convenablement présentés par une cinétique de pseudo-deuxième ordre, sauf pour les masses les plus faibles (0,1 et 0,2 g).

En récapitulatif à l'étude et de la modélisation de l'effet de la masse du sorbant sur la sorption du BM par les GCL, nous constatons que :

- Lorsque la masse du sorbant diminue, la quantité sorbée par gramme de solide augmente,

- Lorsque la dose du sorbant diminue, le pourcentage du polluant éliminé diminue, mais le temps d'équilibre augmente,
- La cinétique de sorption suit le modèle du pseudo-second ordre sauf pour les doses de sorbant les plus faibles (0,1 et 0,2 g),
- Pour la suite de l'étude, une masse de sorbant de 0,6 g a été choisie du fait que le pourcentage d'élimination reste constant à partir de cette masse de sorbant.

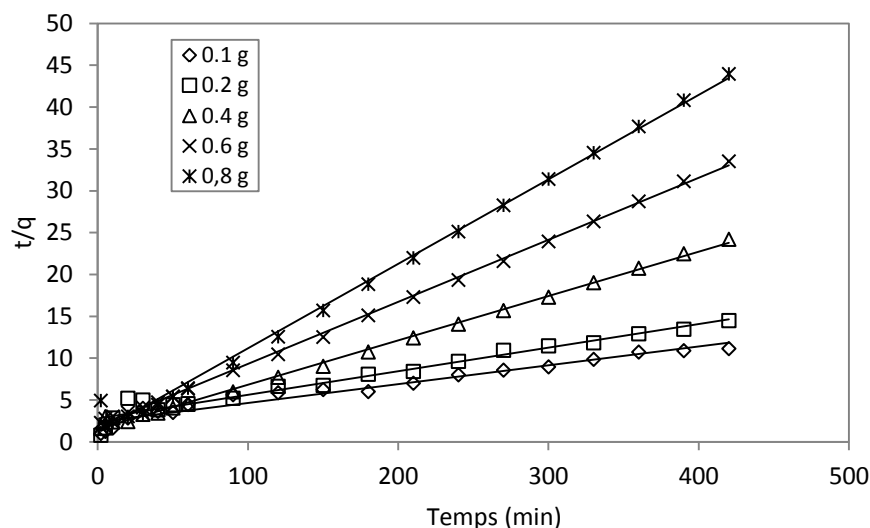


Figure II.15 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes masses de sorbant.

Tableau II.4 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes masses de sorbant.

m(g)	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
R	0,977	0,981	0,999	1,000	0,998
h (mg/g min)	0,420	0,359	0,657	0,529	9,043
K₂ (g/mg min)	2,13E-04	2,86E-04	1,84E-03	2,91E-03	9,21E-02
q_e (mg/g) théorique	44,40	35,42	18,87	13,49	9,91
q_e (mg/g) (exp.)	37,68	28,97	17,35	12,52	9,55

II.2.2.1.2. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale du colorant sur la sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait a été étudié en variant la concentration initiale de 50 à 250 mg/L en présence de 0,6 g de biosorbant dans 200 mL de solution. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre du colorant qu'elle contient à une vitesse de 300 tr/min et une température de 25 °C. Les prélèvements effectués au cours

du temps permettent de suivre l'évolution de la concentration du colorant restant en solution. L'influence de la concentration initiale sur la sorption du BM par les GCL est présentée sur la Figure II.16.

D'après les résultats obtenus (Figures II.16 à II.19), nous remarquons que :

- une augmentation de la concentration de 50 à 250 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 12,52 à 53,33 mg/g et une diminution du pourcentage d'élimination de 74,14 à 64 % respectivement,

- la vitesse initiale de sorption est plus grande pour les concentrations élevées du fait de l'augmentation de la force motrice,

Des résultats similaires ont été obtenus par divers chercheurs [65-68, 72-75].

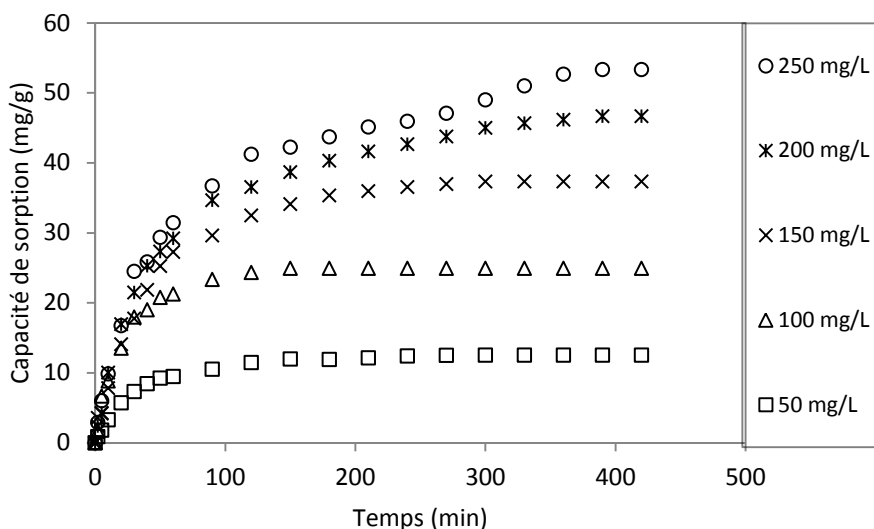


Figure II.16 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en colorant.

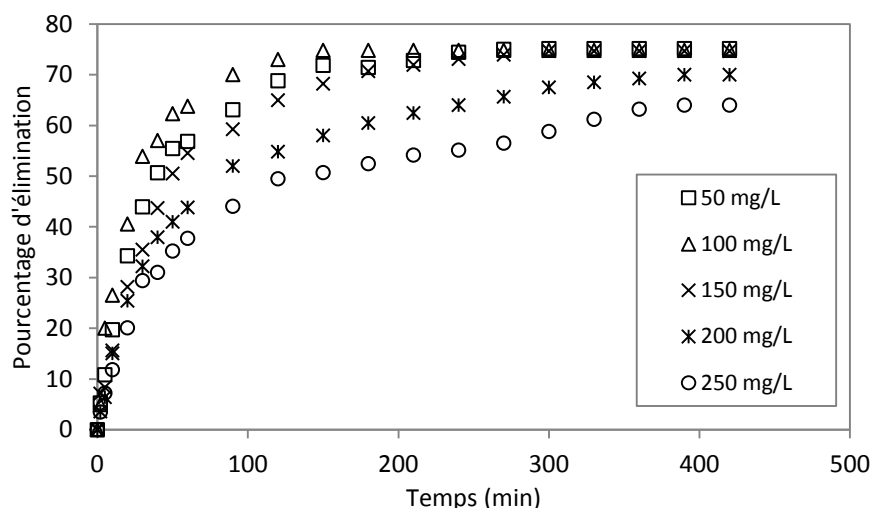


Figure II.17 : Evolution du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes concentrations initiales.

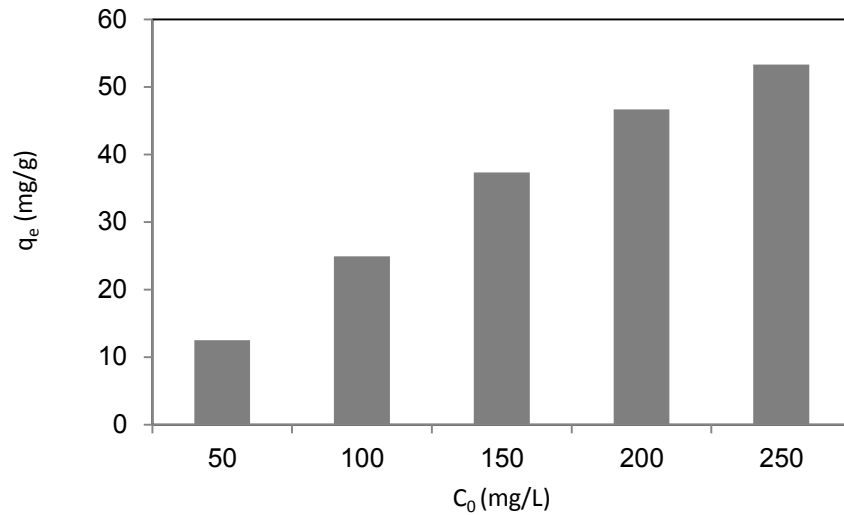


Figure II.18 : Effet de la concentration initiale sur la quantité sorbée à l'équilibre.

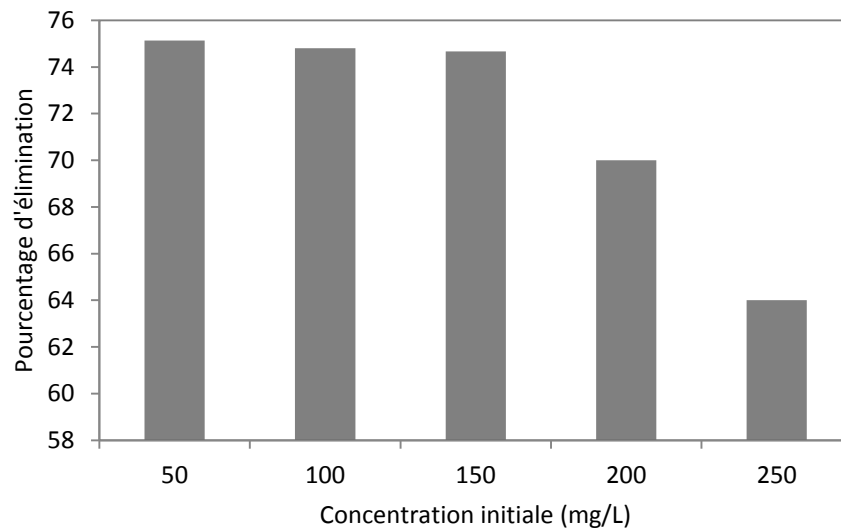


Figure II.19 : Effet de la concentration initiale sur le pourcentage d'élimination du colorant.

II.2.2.1.2.1. Modélisation

➤ Diffusion intraparticulaire

L'évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps est présentée sur la Figure II.20. Les paramètres du modèle de Weber et Morris sont regroupés dans le Tableau II.5.

À partir des résultats présentés sur la Figure II.20 et dans le Tableau II.5, nous observons que :

- ☞ les coefficients de corrélation sont bons ($R \geq 0,9821$),
- ☞ les droites obtenues ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus de sorption mais n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption, il paraît que d'autres mécanismes sont impliqués,

☞ pour la première région linéaire, une augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

☞ pour la deuxième région linéaire, une augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la valeur de l'ordonnée à l'origine ce qui indique que la diffusion intraparticulaire est de moins en moins impliquée dans le processus de sorption, l'ordonnée à l'origine renseigne sur l'effet de la couche limite, plus elle est grande plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de la vitesse de sorption est importante.

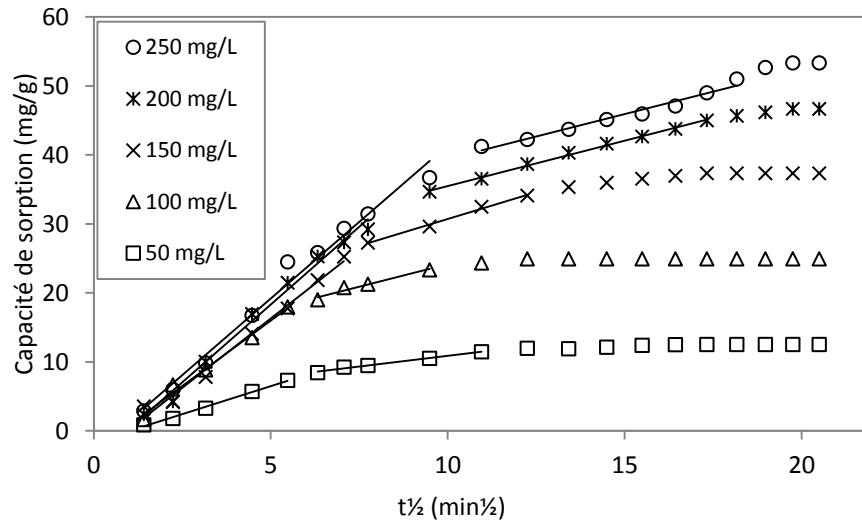


Figure II.20 : Évolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps pour différentes concentrations initiales en colorant.

Tableau II.5 : Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.

C_0 (mg/L)	K_d (mg/gmin ^{1/2})	C_d (mg/g)	R
50	1,63052	-1,66614	0,9976
	0,62215	4,6532	0,9948
100	3,7927	-2,98593	0,9930
	1,29603	11,17033	0,9821
150	4,02511	-3,84536	0,9936
	1,56197	15,07892	0,9967
200	4,5083	-4,24171	0,9948
	1,31478	22,35338	0,9982
250	4,43991	-3,00878	0,9914
	1,30388	26,34852	0,9858

➤ **Modèle de Boyd**

L'évolution de Bt en fonction du temps pour différentes concentrations initiales est présentée sur la Figure II.21. D'après cette figure, nous observons que toutes les droites ne passent pas par l'origine, ce qui montre que le transport externe est l'étape limitante du processus de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait.

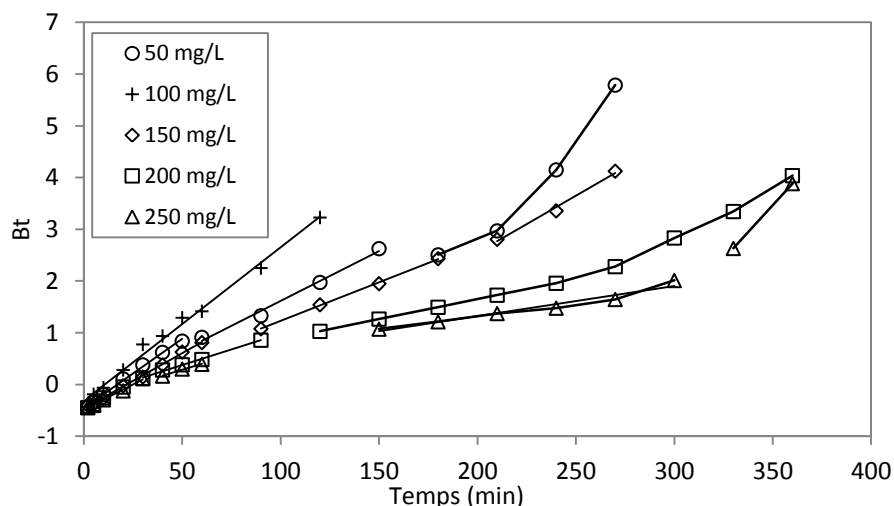


Figure II.21 : Evolution de Bt en fonction du temps pour différentes concentrations initiales.

➤ **Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre)**

La modélisation des cinétiques de sorption du BM par les GCL par l'équation de Lagergren pour différentes concentrations initiales de sorbat est présentée sur la Figure II.22. Dans le Tableau II.6 sont regroupés les paramètres du modèle de Lagergren et les coefficients de corrélation.

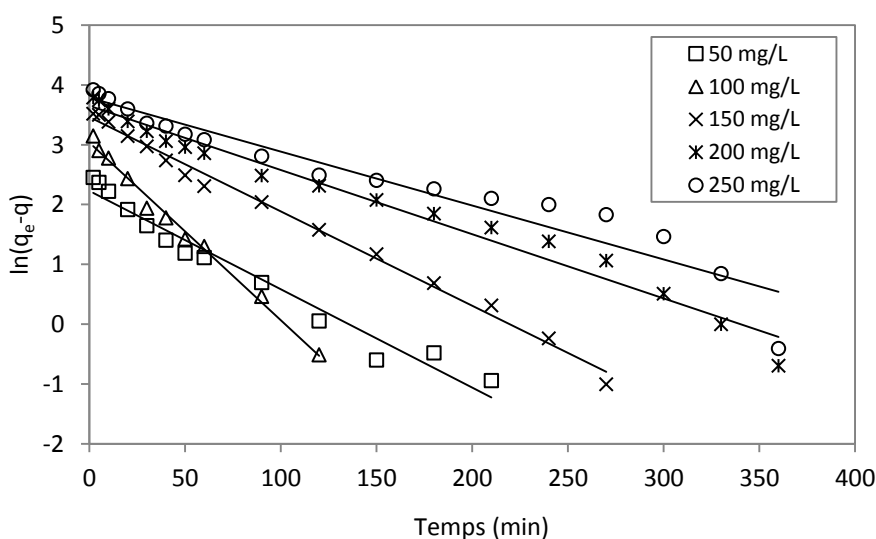


Figure II.22 : Détermination de la constante de vitesse de sorption par le modèle de Lagergren pour différentes concentrations initiales.

Tableau II.6 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.

C_0 (mg/L)	50	100	150	200	250
R	0,9829	0,9955	0,9965	0,9884	0,9614
K_1 (1/min)	0,01646	0,02969	0,01576	0,01074	0,00901
q_e (mg/g) (théorique)	9,29	20,85	31,84	38,59	44,07
q_e (mg/g) (exp.)	12,52	24,93	37,33	46,67	53,33

Les coefficients de corrélation consignés dans le Tableau II.6 sont bons, mais les valeurs des capacités de sorption théoriques sont très différentes des valeurs expérimentales, ce qui confirme que le modèle de Lagergren n'est pas applicable pour la description de la sorption du BM par les GCL.

➤ **Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)**

L'évolution de t/q en fonction du temps, présentée sur la Figure II.23, donne des droites avec de très bons coefficients de corrélation. Dans le Tableau II.7 sont regroupés les paramètres du modèle de Blanchard et les coefficients de corrélation.

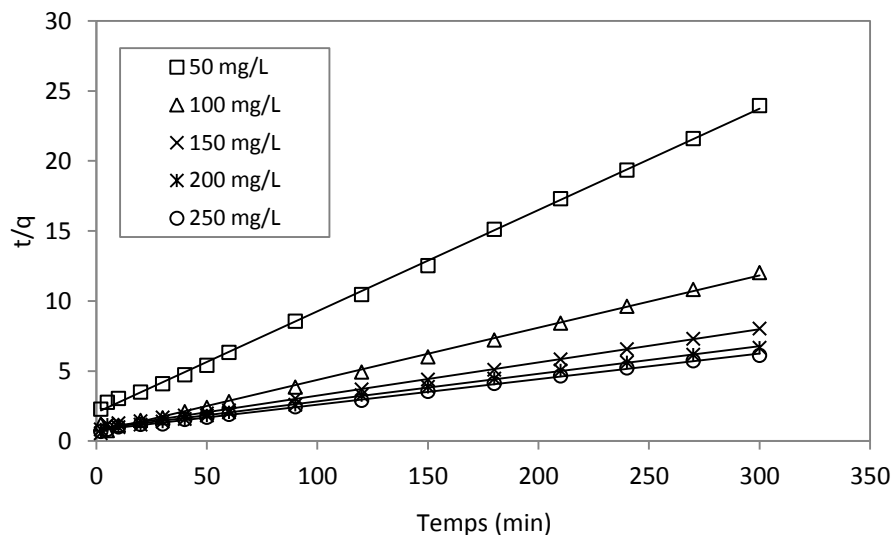


Figure II.23 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes concentrations initiales.

À partir des résultats présentés dans le Tableau II.7, nous observons que :

☞ les coefficients de corrélation sont très bons montrant que la linéarisation est de très bonne qualité,

☞ les valeurs des quantités sorbées à l'équilibre déterminées théoriquement sont très proches des valeurs expérimentales,

☞ dans tous les cas, les coefficients de corrélation obtenus par l'équation de Blanchard sont supérieurs à ceux déterminés à partir de la relation de Lagergren.

Toutes ces constatations confirment que les cinétiques de sorption du BM par les GCL sont de pseudo-second ordre.

Tableau II.7 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.

C₀ (mg/L)	50	100	150	200	250
R	0,9996	0,9989	0,9986	0,9992	0,9993
h (mg/g min)	0,491	1,548	1,144	1,165	1,293
K₂ (g/mg min)	2,57E-03	2,15E-03	6,44E-04	4,53E-04	4,33E-04
q_e (mg/g) (théorique)	13,83	26,85	42,16	50,71	54,67
q_e (mg/g) (exp.)	12,52	24,93	37,33	46,67	53,33

II.2.2.1.3. Effet du pH initial

Le pH du milieu représente un paramètre ayant une influence significative sur la capacité de fixation du sorbat sur les GCL. Nous avons étudié l'évolution de la quantité sorbée du BM pour différentes valeurs de pH en employant une concentration initiale de 50 mg/L et 0,6 g des GCL dans 200 mL de solution. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre à une vitesse de 300 tr/min et une température de 25 °C. Le pH est ajusté par ajout d'acide chloridrique 0,1 N ou d'hydroxyde de sodium 0,1 N.

Les Figures II.24 à II.27 montrent l'effet du pH sur la sorption du BM par les GCL. Les résultats présentés sur ces figures montrent que la quantité sorbée augmente avec la hausse du pH de la solution. La quantité de BM sorbée passe de 4,84 à 13,33 mg/g et le pourcentage d'élimination augmente de 29,02 à 79,96 % lorsque le pH passe de 3 à 11 respectivement. Ces résultats peuvent être expliqués par la charge de la surface de les GCL qui est chargée négativement à des pH basiques, ce qui favorise l'attraction électrostatique entre les cations du BM et la surface de les GCL. Par contre, dans les conditions de pH acides, la surface des graines de chardon de lait est chargée positivement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les cations de BM et la surface du sorbant. Par conséquent, la sorption à pH basiques est meilleure. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature [62-64, 66, 68, 69, 75, 79, 80].

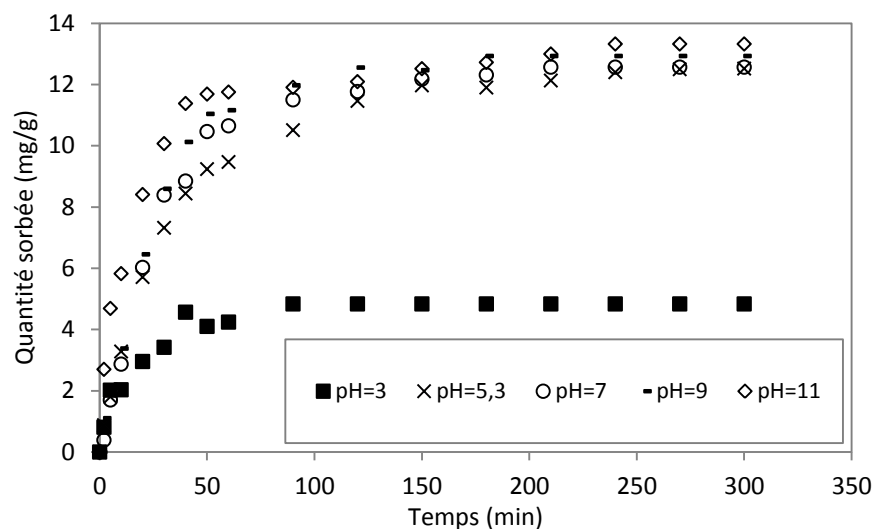


Figure II.24 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différents pH initial de la solution.

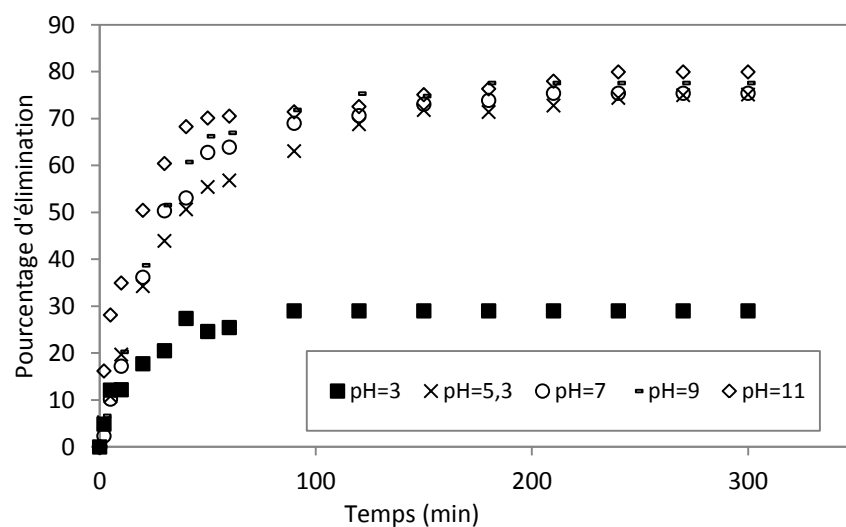


Figure II.25 : Evolution du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différents pH initial de la solution.

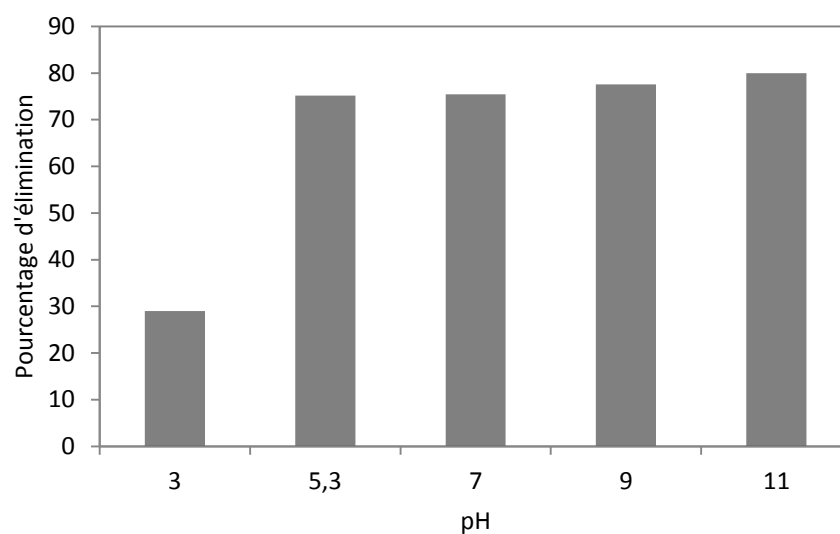


Figure II.26 : Effet du pH initial de la solution sur le pourcentage d'élimination du colorant.

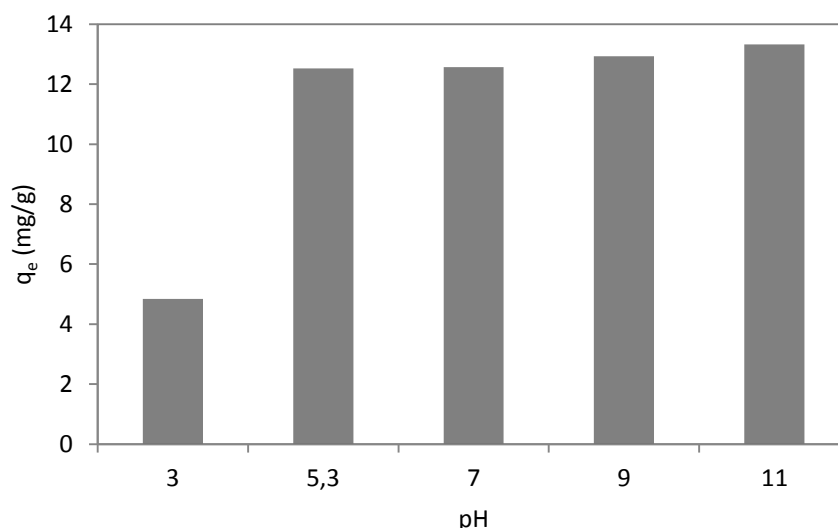


Figure II.27 : Effet du pH initial de la solution sur la quantité sorbée à l'équilibre.

II.2.2.1.3.1. Modélisation

➤ Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre)

La modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait en utilisant l'équation de Lagergren pour différents pH est présentée sur la Figure II.38. Les paramètres du modèle de Lagergren et les coefficients de corrélation obtenus sont regroupés dans le Tableau II.8.

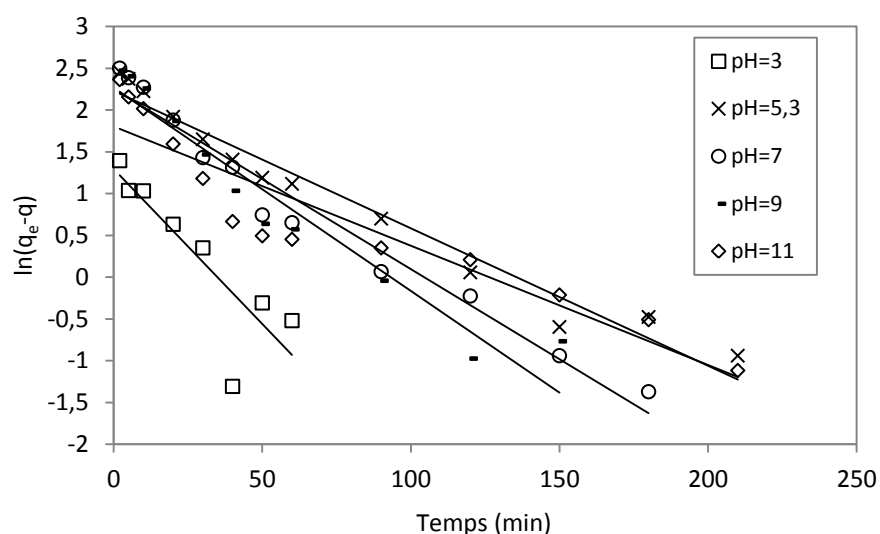


Figure II.28 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre par le modèle de Lagergren pour différents pH.

Le Tableau II.8 montre que la modélisation des cinétiques de sorption par le modèle de pseudo-premier ordre est inadéquate car les quantités sorbées calculées par ce modèle sont différentes des quantités obtenues expérimentalement et les coefficients de corrélations sont mauvais.

Tableau II.8 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différents pH.

pH	3	5,3	7	9	11
R	0,86020	0,98290	0,98221	0,96677	0,93402
k_1 (1/min)	0,03706	0,01646	0,02155	0,02434	0,01427
q_e (mg/g) théorique	3,64	9,29	9,50	9,67	6,06
q_e (mg/g) exp.	4,84	12,52	12,57	12,93	13,33

➤ **Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)**

L'ajustement des résultats expérimentaux de l'élimination du colorant par les graines de chardon de lait en utilisant le modèle de Blanchard est illustré sur la Figure II.30. Les paramètres du modèle de Blanchard et les coefficients de corrélation obtenus par ce modèle sont regroupés dans le Tableau II.9.

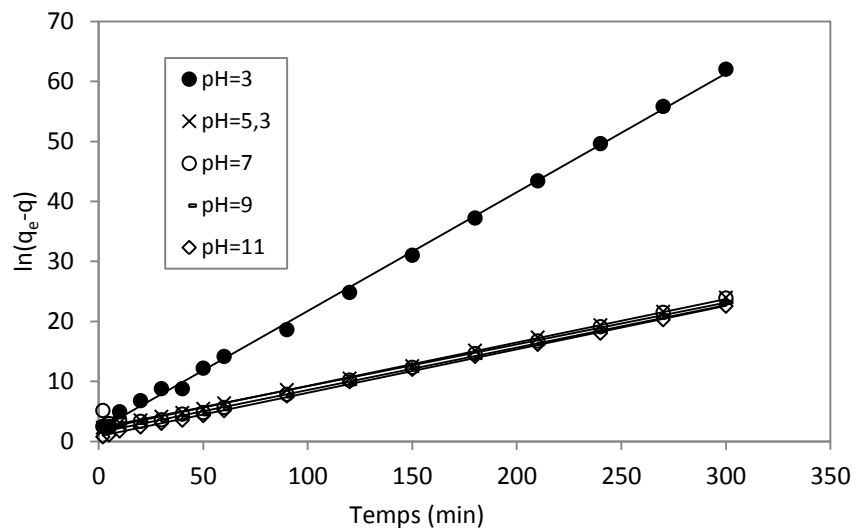


Figure II.29 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre par le modèle de Blanchard pour différents pH.

Tableau II.9 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différents pH.

pH	3	5,3	7	9	11
R	0,9994	0,9996	0,9921	0,9983	0,9996
h (mg/g min)	0,513	0,491	0,452	0,665	1,207
K_2 (g/mg min)	2,01E-02	2,57E-03	2,20E-03	3,33E-03	6,37E-03
q_e (mg/g) (théorique)	5,05	13,83	14,32	14,14	13,77
q_e (mg/g) (exp.)	4,84	12,52	12,57	12,93	13,33

Par rapport aux résultats fournis par l'équation de Lagergren, le modèle de Blanchard donne un meilleur ajustement des données expérimentales en termes de capacité de sorption et de coefficient de corrélation. Les coefficients de corrélation obtenus sont très bons.

II.2.2.1.4. Effet de la température

Afin d'examiner l'influence de la température de la solution sur la sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait, nous avons étudié l'évolution de la quantité sorbée à différentes températures en utilisant une concentration initiale de 50 mg/L et une masse de 0,6 g des GCL dans 200 mL de solution. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre à une vitesse de 300 tr/min. L'influence de la température sur la sorption du colorant par le biomatériau est présentée sur les Figures II.30 à II.34.

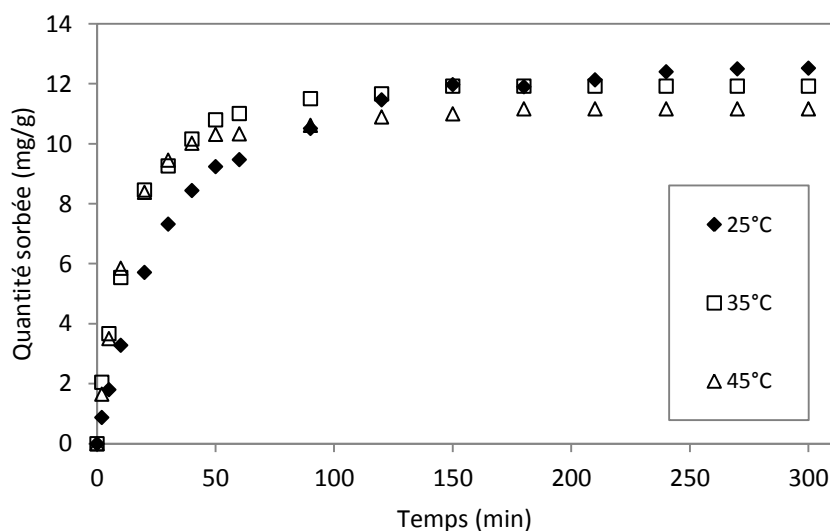


Figure II.30 : Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps à différentes températures.

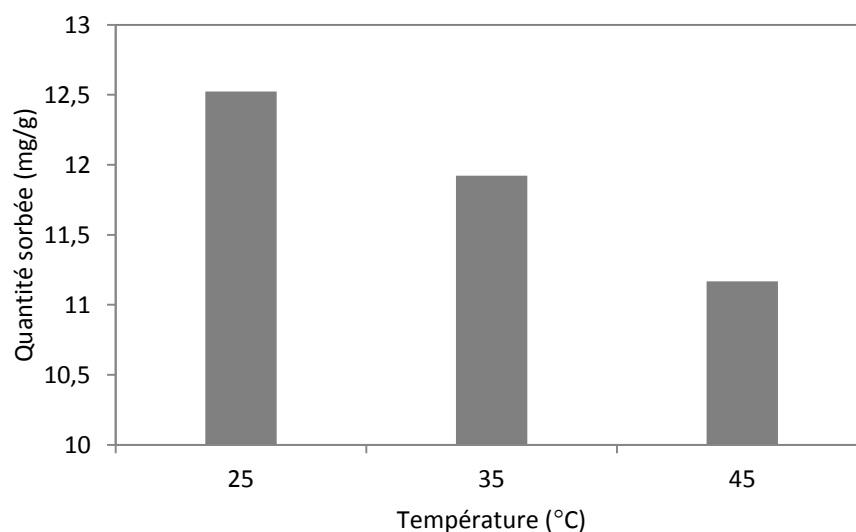


Figure II.31 : Effet de la température sur la quantité sorbée à l'équilibre.

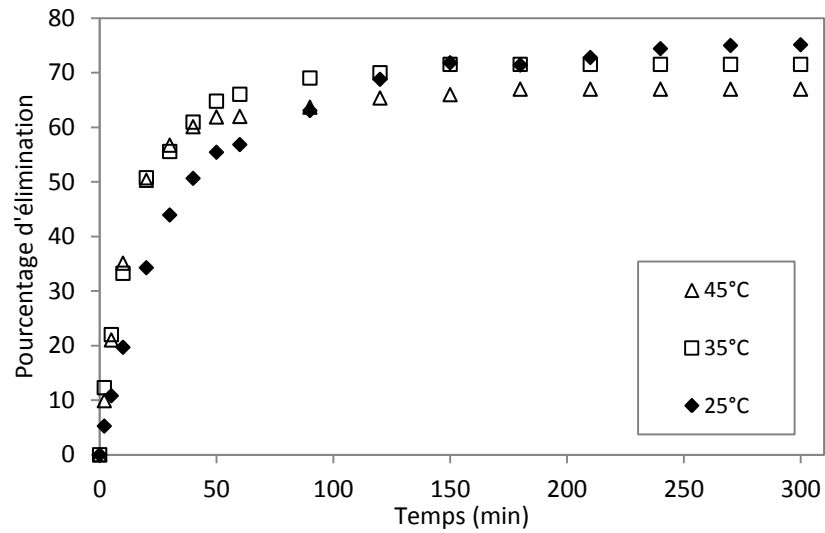


Figure II.32 : Evolution du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps à différentes températures.

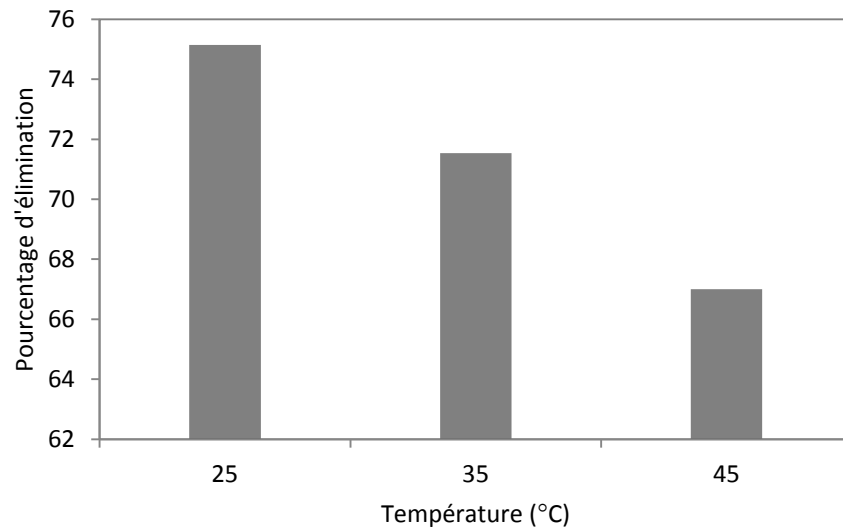


Figure II.33 : Effet de la température sur le pourcentage d'élimination du colorant.

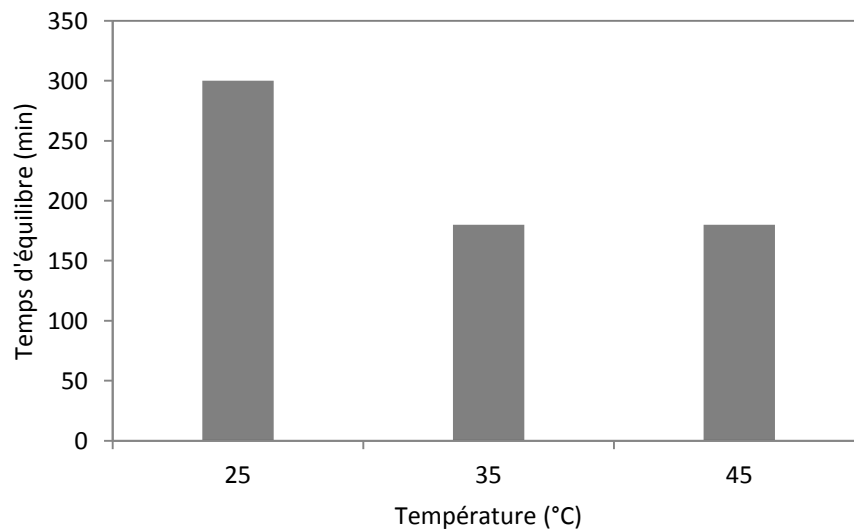


Figure II.34 : Effet de la température sur le temps d'équilibre.

D'après ces figures, on peut constater que :

- ☞ l'élévation de la température de la solution entraîne une diminution de la sorption,

- ☞ lorsque la température augmente de 25 à 45 °C, la quantité sorbée diminue de 12,52 à 11,17 mg/g et le pourcentage d'élimination passe de 75,14 à 67% respectivement. Ceci peut être expliqué par l'exothermicité du processus de sorption et par l'affaiblissement des liaisons entre le colorant et les sites actifs du sorbant pour les températures les plus élevées.

- ☞ Le temps d'équilibre diminue de 300 à 180 min lorsque la température augmente de 25 à 45 °C respectivement. Ceci est vraisemblablement dû à l'amélioration de la diffusion avec l'élévation de la température.

II.2.2.1.4.1. Modélisation

➤ Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre)

L'ajustement des résultats expérimentaux de la sorption du colorant par le modèle de Lagergren à différentes températures est illustré sur la Figure II.36. Dans le Tableau II.10 sont regroupés les paramètres du modèle de Lagergren et les coefficients de corrélation.

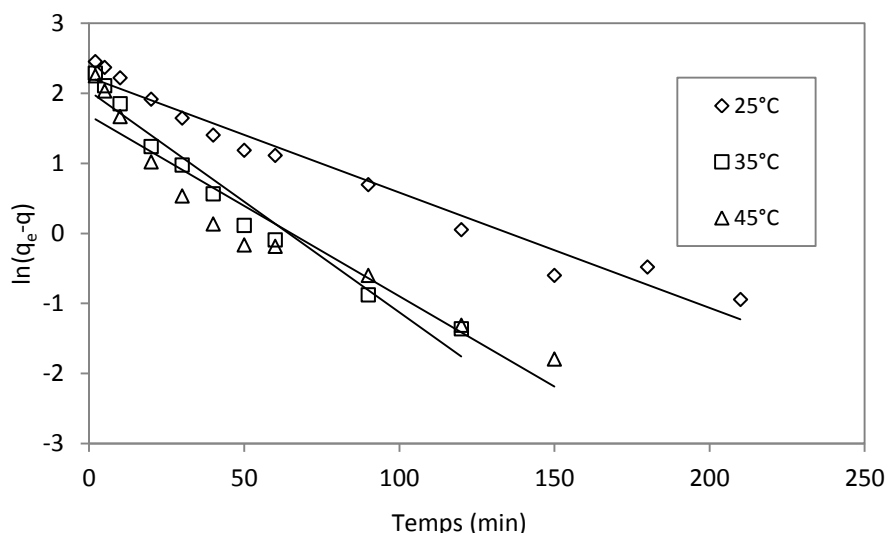


Figure II.35 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre par le modèle de Lagergren à différentes températures.

Tableau II.10 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation à différentes températures.

Température	25 °C	35 °C	45 °C
R	0,9829	0,9789	0,9508
K₁ (1/min)	0,01646	0,03156	0,02576
q_e (mg/g) (théorique)	9,29	7,62	5,36
q_e (mg/g) (exp.)	12,52	11,92	11,17

A partir du Tableau II.10, on remarque que l'application du modèle de Lagergren aux données expérimentales est inconvenable. Bien que de bons coefficients de corrélation été obtenus, les quantités sorbées théoriques sont différentes des quantités sorbées expérimentales.

➤ **Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)**

La modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques de sorption à différentes températures par le modèle de Blanchard est présentée sur la Figure II.36. Les paramètres du modèle de Blanchard et les coefficients de corrélation sont regroupés dans le Tableau II.11.

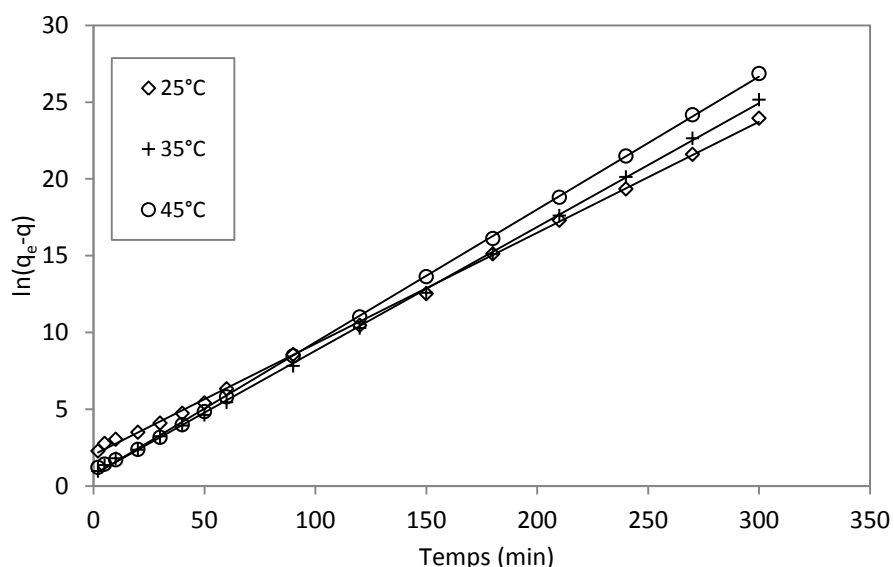


Figure II.36 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre par le modèle de Blanchard à différentes températures.

Tableau II.11 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation à différentes températures.

Température	25 °C	35 °C	45 °C
R	0,9996	0,9998	0,9998
h (mg/g min)	0,491	1,352	1,408
k₂ (g/mg min)	2,57E-03	8,79E-03	1,05E-02
q_e (mg/g) (théorique)	13,83	12,40	11,56
q_e (mg/g) (exp.)	12,52	11,92	11,17

Les résultats du Tableau II.11 permettent de constater que :

☞ les coefficients de corrélation sont très bons ($R \geq 0,999$) et supérieurs à ceux déterminés par la relation de Lagergren,

☞ les valeurs de la constante de vitesse de sorption et de la vitesse initiale de sorption augmentent lorsque la température passe de 25 à 45 °C, mais la quantité sorbée à l'équilibre diminue,

☞ les valeurs des capacités de sorption théoriques et expérimentales sont très proches,

Par conséquent, la description des données expérimentales par le modèle de pseudo-second ordre est de bonne qualité.

II.2.2.1.5. Effet de la force ionique

L'effet de la salinité du milieu sur la sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait a été étudié en présence de sulfate de potassium (K_2SO_4) pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/L en présence de 0,6 g de biosorbant.

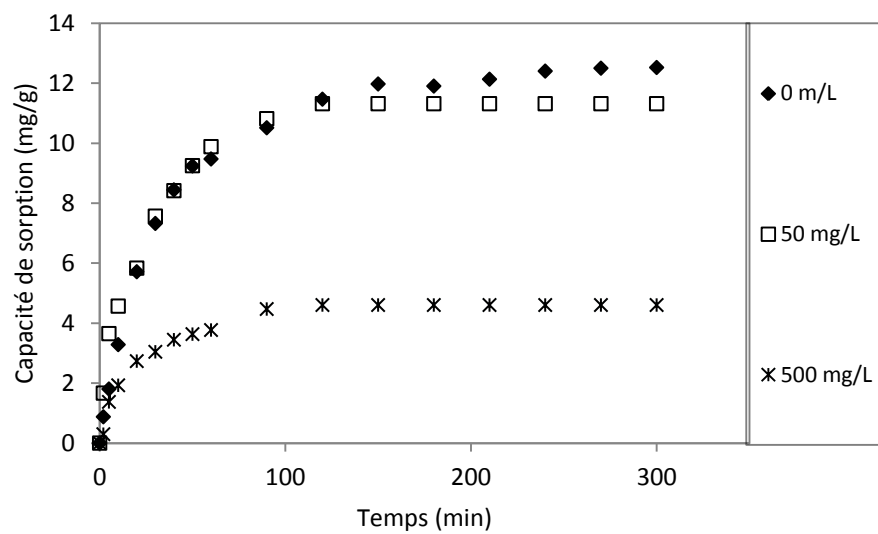


Figure II.37 : Effet de la force ionique sur la sorption du BM par les GCL.

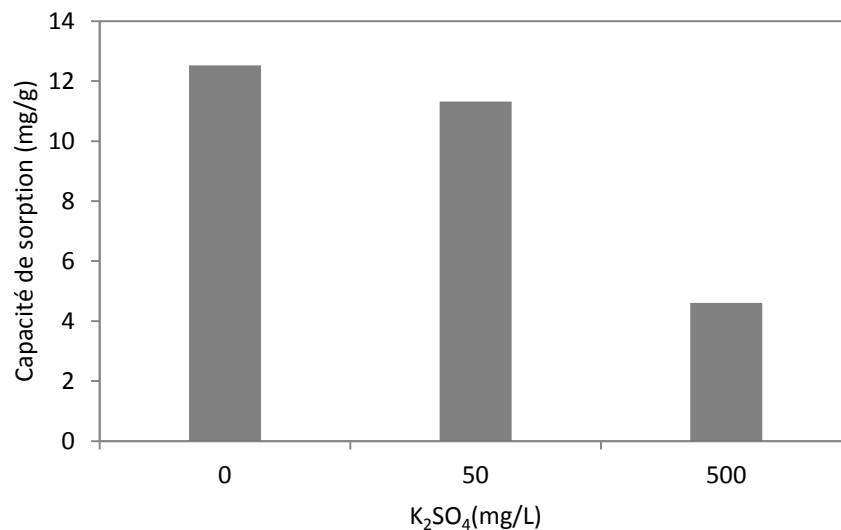


Figure II.38 : Effet de la force ionique sur la capacité de sorption à l'équilibre.

Les Figures II.37 et II.38 montrent l'effet de la salinité sur la sorption du BM par les GCL. À partir des résultats de ces figures, nous remarquons qu'une augmentation de la force ionique entraîne une diminution de la quantité sorbée à l'équilibre. Il semble que les

cations K^+ entrent en compétition avec les cations du BM pour occuper les sites de sorption. De plus, le sel forme des écrans qui bloquent les interactions électrostatiques entre le sorbant et le sorbat, engendrant une réduction de la quantité sorbée avec l'augmentation de la concentration de K_2SO_4 .

II.2.2.1.5.1. Modélisation

➤ Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre)

La linéarisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait à l'aide de la relation de Lagergren pour différentes concentrations de K_2SO_4 est présentée sur la Figure II.39 et les paramètres du modèle sont rassemblés dans le Tableau II.12. Les résultats montrent que la modélisation des cinétiques de sorption par le modèle de pseudo-premier ordre est inadéquate car les quantités sorbées calculées par ce modèle sont différentes des quantités obtenues expérimentalement ou les coefficients de corrélations sont moins bons.

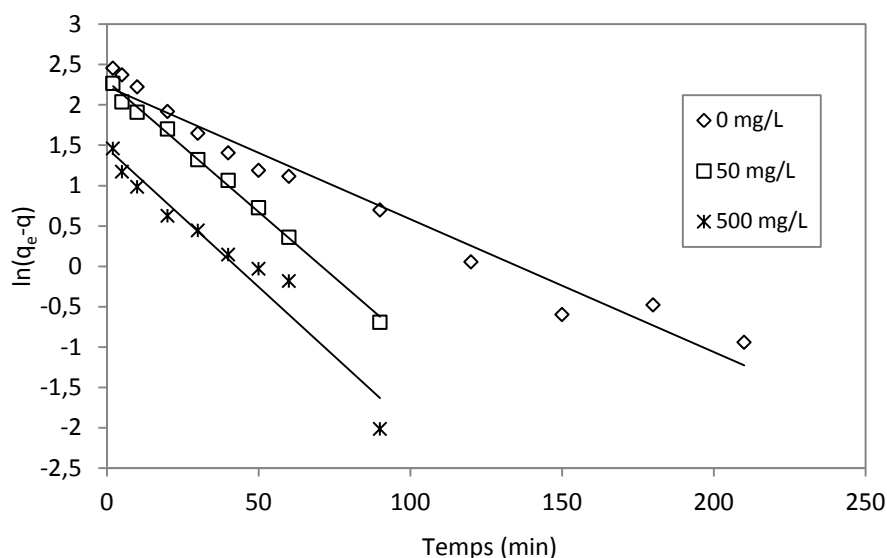


Figure II.39 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre par le modèle de Lagergren pour différentes salinités de la solution.

Tableau II.12 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes salinités.

$[K_2SO_4]$	0 mg/L	50 mg/L	500 mg/L
R	0,9829	0,9979	0,9739
k_1 (1/min)	0,01646	0,03244	0,03439
q_e (mg/g) (théorique)	9,29	9,92	4,32
q_e (mg/g) (exp.)	12,52	11,32	4,60

➤ **Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)**

La modélisation des cinétiques de sorption du BM par les GCL par le modèle de Blanchard pour différentes concentrations de K_2SO_4 est présentée sur la Figure II.40. L'évolution de t/q en fonction du temps est présentée sur cette figure. Dans le Tableau II.13 sont regroupés les paramètres du modèle de Blanchard et les coefficients de corrélation.

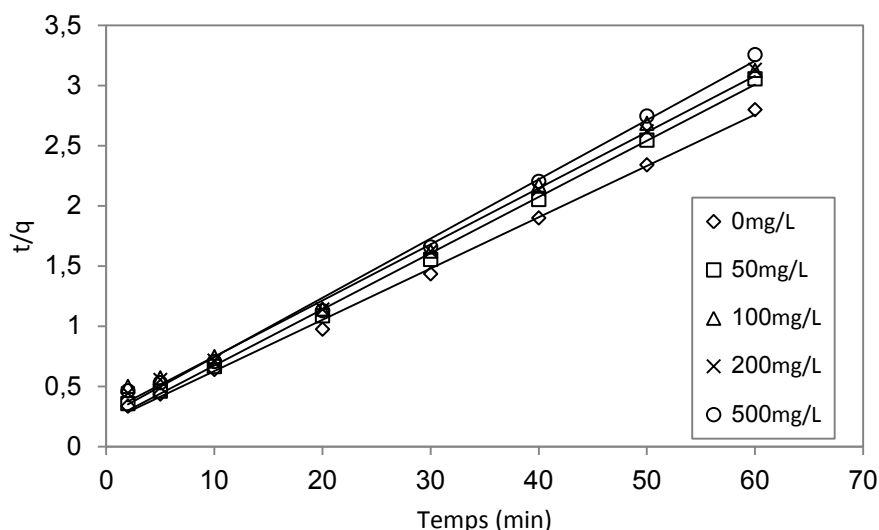


Figure II.40 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre par le modèle de Blanchard pour différentes salinités de la solution.

Tableau II.13 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et des coefficients de corrélation pour différentes salinités de la solution.

[K_2SO_4]	0 mg/L	50 mg/L	500 mg/L
R	0,9996	0,9993	0,9986
h (mg/g min)	0,491	10,259	1,451
k_2 (g/mg min)	2,57E-03	7,10E-02	5,92E-02
q_e (mg/g) (théorique)	13,83	12,02	4,95
q_e (mg/g) (exp.)	12,52	11,32	4,60

À partir des résultats présentés dans le Tableau II.13, nous observons que :

- ☞ les coefficients de corrélation sont très bons ($R \geq 0,998$) montrant que la linéarisation est de bonne qualité,

- ☞ les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre théoriques sont très proches des valeurs expérimentales. Ceci montre que les cinétiques de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait pour différentes concentrations de K_2SO_4 sont de pseudo-second ordre.

II.2.3. Etude et modélisation des équilibres isothermes de sorption du BM par les GCL

La relation spécifique obtenue entre la concentration d'un soluté en solution et son degré d'élimination par un sorbant à température constante est définie comme une isotherme de sorption. L'isotherme de sorption fournit des données physico-chimiques fondamentales afin d'évaluer l'applicabilité du procédé de sorption comme une opération unitaire.

Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté sorbée par unité de masse de sorbant à l'équilibre q_e et la concentration de soluté en solution à l'équilibre C_e .

La quantité de soluté sorbée est calculée à l'aide de l'équation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{II.4})$$

où

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L),

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),

q_e : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

m : masse de sorbant (g),

V : volume de la solution (L).

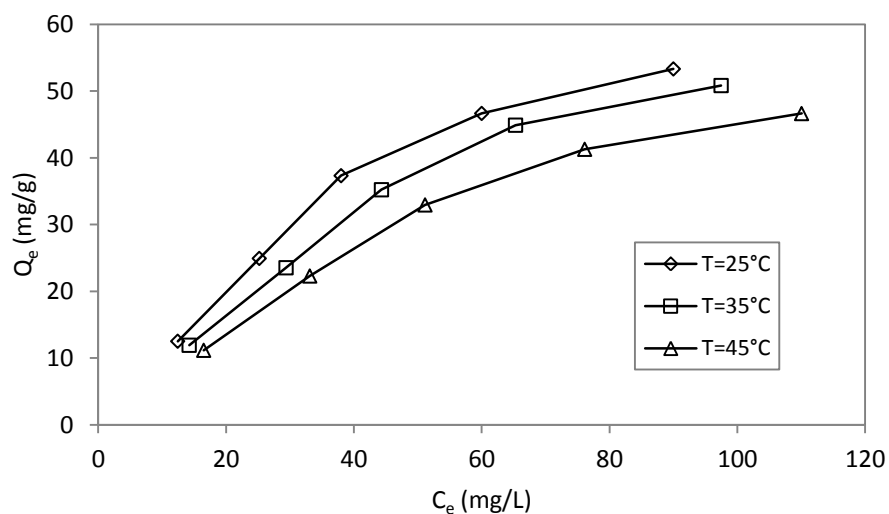


Figure II.41 : Équilibres isothermes de sorption du BM par les GCL.

Les isothermes de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait pour différentes températures sont présentées sur la Figure II.41. D'après la classification de Giles *et al.* [33], toutes les isothermes montrent une allure du type L (dite de Langmuir). La forme L des isothermes de sorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption [33].

II.2.3.1. Modélisation

La description mathématique de la sorption à l'interface solide-liquide est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la

matière. Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes. Les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont les plus utilisés.

Ce travail a pour objectif de trouver les modèles qui peuvent décrire avec précision les résultats expérimentaux des isothermes de sorption et de bien préciser les grandeurs que nous pouvons déterminer.

Une moyenne des pourcentages d'erreur (MPE) est calculée pour pouvoir choisir le modèle le plus adéquat pour la description des isothermes de sorption. La MPE est calculée selon l'équation II.7.5.

$$APE(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{(q_e)_{exp} - (q_e)_{calc}}{(q_e)_{exp}} \right|}{N} \times 100 \quad (II.5)$$

Où, $(q_e)_{exp}$ est la valeur expérimentale de la quantité sorbée à l'équilibre, $(q_e)_{calc}$ est la valeur calculée théoriquement par le modèle de la quantité sorbée à l'équilibre et N est le nombre des données expérimentales.

II.2.3.1.1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (II.6)$$

où

q_e : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

q_m : quantité maximale sorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale de sorption (mg/g),

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L),

b : constante reliée à l'énergie libre de sorption (L/mg).

☞ **Forme 1 de l'équation de Langmuir**

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de *Stumm et Morgan* [94] (forme 1) comme suit :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (II.7)$$

En traçant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$, on obtient une droite de pente $1/bq_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$.

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du BM par les GCL est présentée sur la Figure II.42 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau II.14.

Les résultats fournis par la première transformée linéaire du modèle de Langmuir montrent que :

- ✓ La forme 1 de cette équation donne un excellent ajustement des données expérimentales car les coefficients de corrélation obtenus sont très bons ($R \geq 0,998$).

La capacité maximale de sorption diminue avec l'élévation de la température. Elle est de 264,55 mg/g à 25°C, ce qui représente une valeur importante par rapport à d'autres biosorbants [61-66, 68-70, 72-74, 76-80] et même par rapport à certains charbons actifs (Tableau II.15).

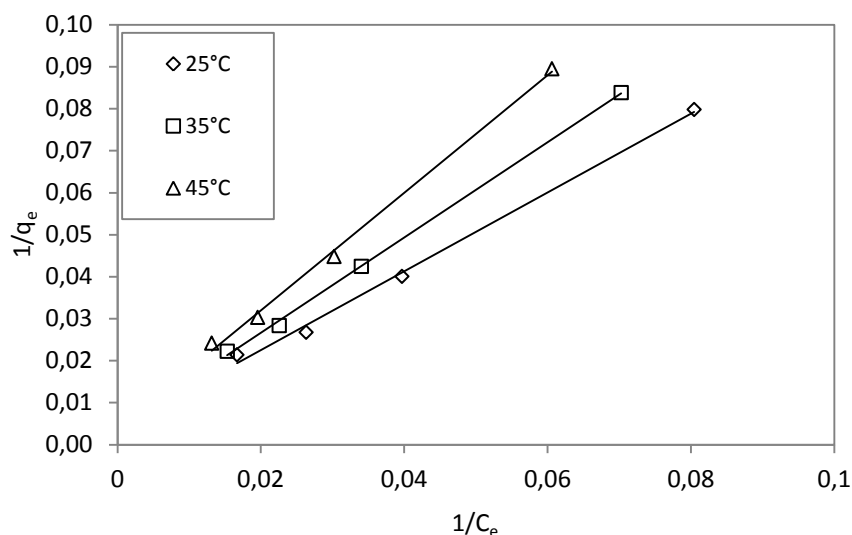


Figure II.42 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 1 de l'équation de Langmuir.

Tableau II.14 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 1 de l'équation de Langmuir pour la sorption du BM.

Température	25 °C	35 °C	45 °C
R	0,9981	0,9995	0,9987
q_m (mg/g)	264,55	257,73	251,26
b (L/mg)	4,028E-03	3,415E-03	2,841E-03
MPE(%)	4,668	2,181	3,740

Tableau II.15 : Comparaison entre les capacités de sorption de quelques charbons actifs avec celle des GCL.

adsorbant	q _m (mg/g)	Référence
Charbon de son de blé déshydraté	185,2	[95]
Graines de Rosa canina activées (500°C)	47,2	[96]
Charbon actif à base de Rotin	294,12	[97]
Charbon activé de fibre de palmier	277,78	[98]
Charbon activé de pierre d'Olive	166,1	[99]
Charbon activé	385	[100]
Graines de chardon de lait	264,55	Ce travail

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir sont données par le nombre adimensionnel de Hall (R_L) [101], appelé aussi facteur de séparation ou facteur d'équilibre.

$$R_L = \frac{1}{1+b \times C_0} \quad (II.8)$$

où C_0 : concentration initiale du soluté (mg/L),

b : constante de l'équilibre de sorption de Langmuir (L/mg).

Si :

- $R_L = 0$, l'isotherme est irréversible,
- R_L compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable,
- $R_L = 1$, l'isotherme est linéaire,
- $R_L > 1$, l'isotherme est défavorable.

Les résultats de l'évolution du paramètre de Hall, calculé à partir de la forme 1 de l'équation de Langmuir, en fonction de la concentration initiale sont présentés sur la Figure II.43. Ces résultats montrent que les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1, traduisant une sorption favorable du BM par les GCL. On remarque également que :

☞ L'augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution de la valeur de R_L , ce qui indique que l'augmentation de la concentration initiale favorise le processus de sorption du BM par les GCL.

☞ L'élévation de la température provoque un accroissement de la valeur de R_L , ce qui signifie que l'augmentation de la température n'est pas favorable à la sorption du BM par les GCL.

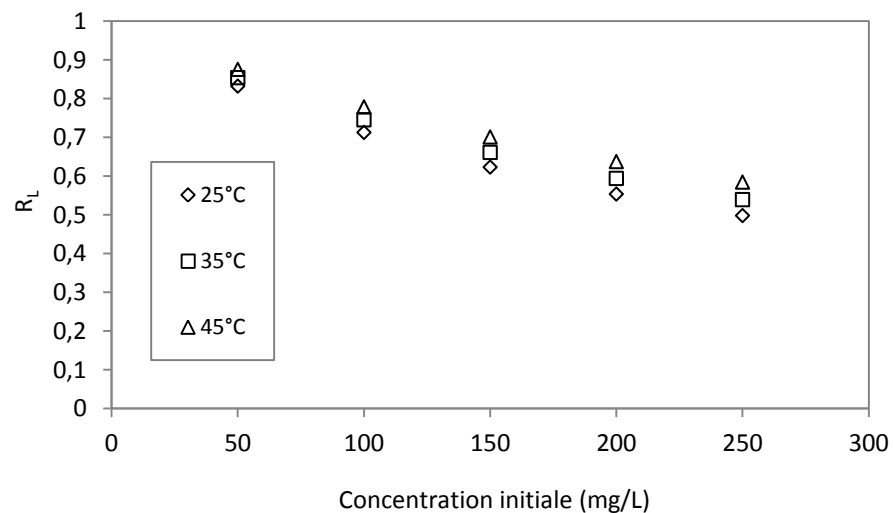


Figure II.43 : Evolution du paramètre de Hall, calculé à partir de la forme 1 de l'équation de Langmuir, en fonction de la concentration initiale.

☞ Forme 2 de l'équation de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de Weber [102] (forme 2) comme suit:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{1}{q_m} \times C_e \quad (II.9)$$

En traçant C_e/q_e en fonction de C_e on obtient une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/bq_m$.

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du BM par les GCL est présentée sur la Figure II.44 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau II.16.

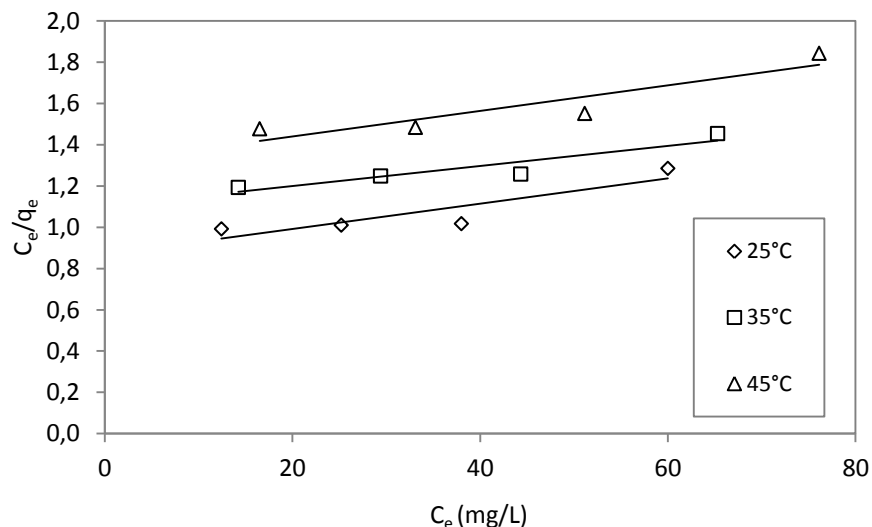


Figure II.44 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 2 de l'équation de Langmuir.

Tableau II.16 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 2 de l'équation de Langmuir pour la sorption du BM.

Température (°C)	25	35	45
R	0,893	0,930	0,915
q_m (mg/g)	162,60	205,34	161,55
b (L/mg)	7,084E-03	4,419E-03	4,704E-03
MPE(%)	4,528	2,314	11,297

Les coefficients de corrélation, rassemblés dans le Tableau II.16, sont mauvais ($R \leq 0,93$), d'où les résultats expérimentaux sont mieux représentés par la forme 1 du modèle de Langmuir. Aussi, les résultats des capacités de sorption maximales ne sont pas en accord avec les capacités de sorption expérimentales. Il semble que la forme 2 du modèle de Langmuir ne décrit pas adéquatement les résultats expérimentaux des isothermes de sorption.

☞ **Forme 3 de l'équation de Langmuir**

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente aussi selon la forme suivante [103] :

$$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + q_m \quad (\text{II.10})$$

En traçant q_e en fonction de q_e/C_e , on obtient une droite de pente $-1/b$ et d'ordonnée à l'origine q_m .

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du BM par les GCL est présentée sur la Figure II.45 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau II.17.

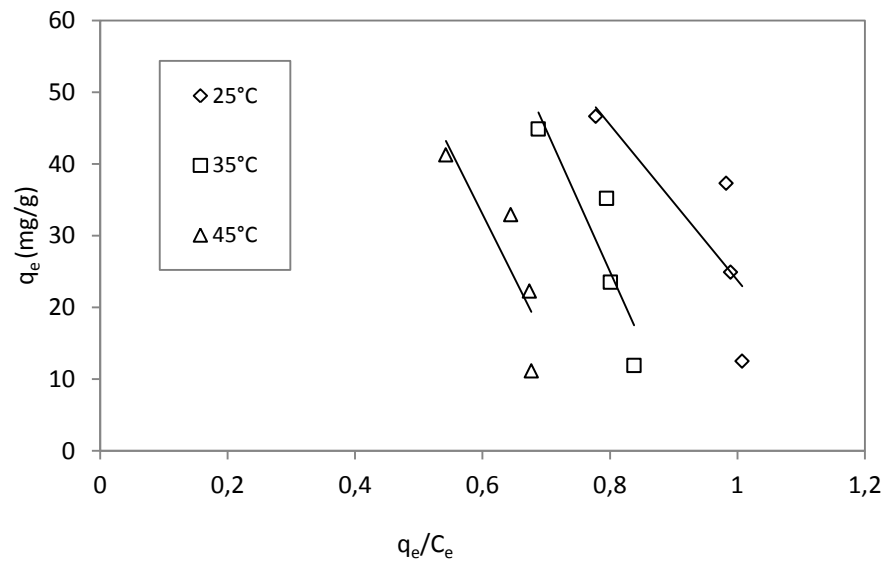


Figure II.45 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 3 de l'équation de Langmuir.

Tableau II.17 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 3 de l'équation de Langmuir pour la sorption du BM.

Température (°C)	25	35	45
R	0,793	0,894	0,915
q_m (mg/g)	132,58	183,12	139,50
b (L/mg)	9,189E-03	5,060E-03	5,635E-03
APE(%)	29,315	20,915	28,170

Les coefficients de corrélation, rassemblés dans le Tableau II.17, sont mauvais ($R \leq 0,915$). Il semble que la forme 3 du modèle de Langmuir ne décrit pas adéquatement les résultats expérimentaux des isothermes de sorption.

☞ **Forme 4 de l'équation de Langmuir**

Le modèle de Langmuir peut également être présenté sous la forme suivante [103]

(forme 4) :
$$\frac{q_e}{C_e} = -bq_e + bq_m \quad (\text{II.11})$$

En traçant q_e/C_e en fonction de q_e , on obtient une droite de pente $-b$ et d'ordonnée à l'origine bq_m .

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du BM par les GCL est présentée sur la Figure II.46 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau II.18.

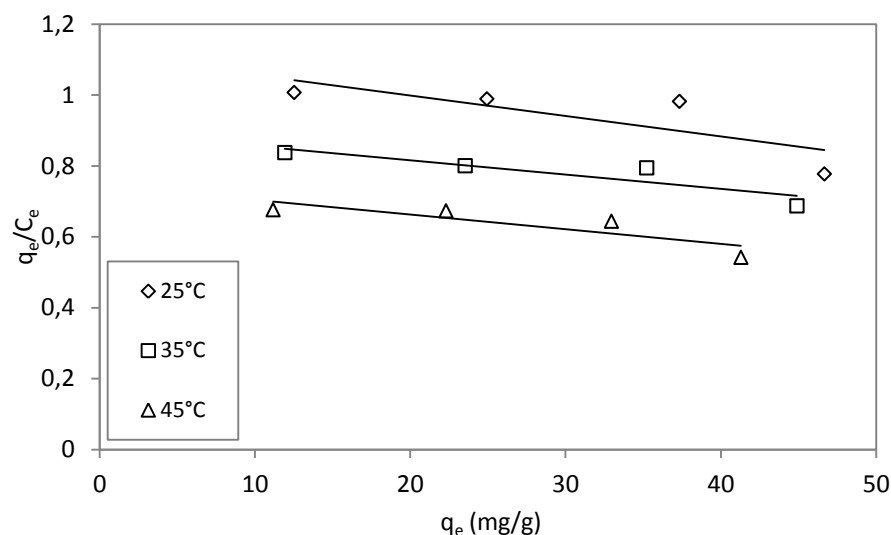


Figure II.46 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 4 de l'équation de Langmuir.

Tableau II.18 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 4 de l'équation de Langmuir pour la sorption du BM.

Température (°C)	25	35	45
R	0,793	0,894	0,855
q_m (mg/g)	193,16	222,07	180,88
b (L/mg)	5,77E-03	4,04E-03	4,120E-03
APE(%)	5,626	2,652	4,443

Les coefficients de corrélation, rassemblés dans le Tableau II.18, sont mauvais. Aussi, les résultats des capacités de sorption maximales ne sont pas en accord avec les capacités de sorption expérimentales. Il semble que la forme 4 du modèle de Langmuir ne décrit pas adéquatement les résultats expérimentaux des isothermes de sorption.

☞ **Forme 5 de l'équation de Langmuir**

Le modèle de Langmuir peut également être linéarisé sous la forme suivante [103] :

$$\frac{1}{C_e} = b q_m \frac{1}{q_e} - b \quad (\text{II.12})$$

En traçant $1/C_e$ en fonction de $1/q_e$, on obtient une droite de pente bq_m et d'ordonnée à l'origine $-b$.

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du BM par les GCL est présentée sur la Figure II.47 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau II.19.

Les coefficients de corrélation, rassemblés dans le Tableau II.19, sont très bons ($R \geq 0,998$) et les capacités de sorption maximales sont en accord avec les capacités de sorption expérimentales, mais les moyennes des pourcentages d'erreur sont supérieurs à ceux donnés par la forme 1 du modèle de Langmuir.

Il semble que la forme 5 du modèle de Langmuir ne décrit pas adéquatement les résultats expérimentaux des isothermes de sorption.

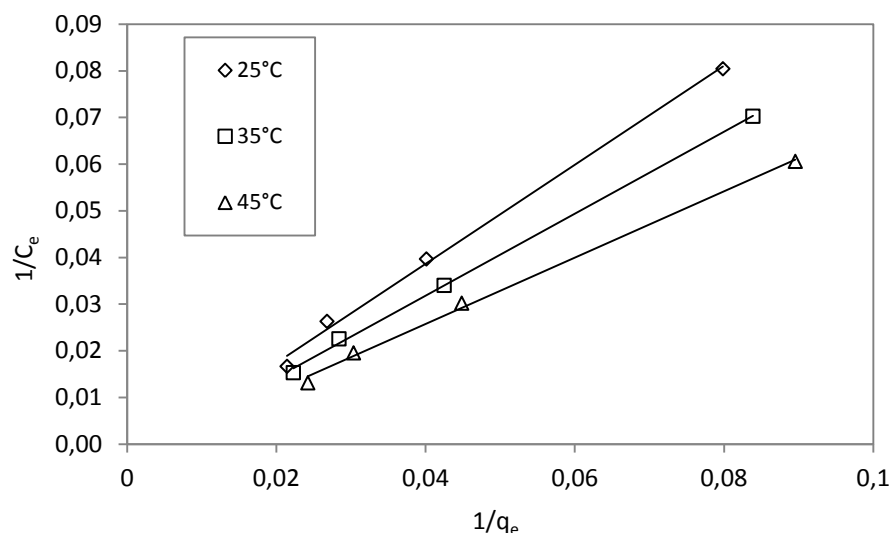


Figure II.47 : Modélisation des isothermes de sorption par la forme 5 de l'équation de Langmuir.

Tableau II.19 : Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 5 de l'équation de Langmuir pour la sorption du BM.

Température (°C)	25	35	45
R	0,9981	0,9995	0,9987
qm (mg/g)	275,743	260,953	258,880
b (L/mg)	3,850E-03	3,370E-03	2,750E-03
APE(%)	5,739	2,609	4,493

La comparaison des résultats obtenus de la modélisation des équilibres isothermes de sorption du BM par les GCL par les différentes formes de l'équation de Langmuir montre que la forme 1 est la plus convenable.

II.2.3.1.2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich [36] est donnée par la formule suivante :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.13})$$

k_F et n sont les constantes de Freundlich.

Si la variation de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ est linéaire, nous devons obtenir une droite de pente égale à $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln k_F$. La modélisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la relation de Freundlich est présentée sur la Figure II.48. Les paramètres du modèle ainsi que les coefficients de corrélation sont consignés dans le Tableau II.20.

Les résultats enregistrés dans le Tableau II.20 montrent que :

□ Dans tous les cas, les coefficients de corrélation obtenus par la forme 1 de l'équation de Langmuir sont supérieurs à ceux déterminés par la relation de Freundlich, mais les moyennes des pourcentages d'erreur calculées par le modèle de Freundlich sont inférieures à ceux données par la forme 1 du modèle de Langmuir.

- On peut donc conclure que l'équation de Freundlich donne un meilleur ajustement des données expérimentales par rapport à la forme 1 du modèle de Langmuir.
- Les valeurs de n sont supérieures à 1 ($n \geq 1,127$). Cela signifie que la sorption du BM par les GCL est favorable.

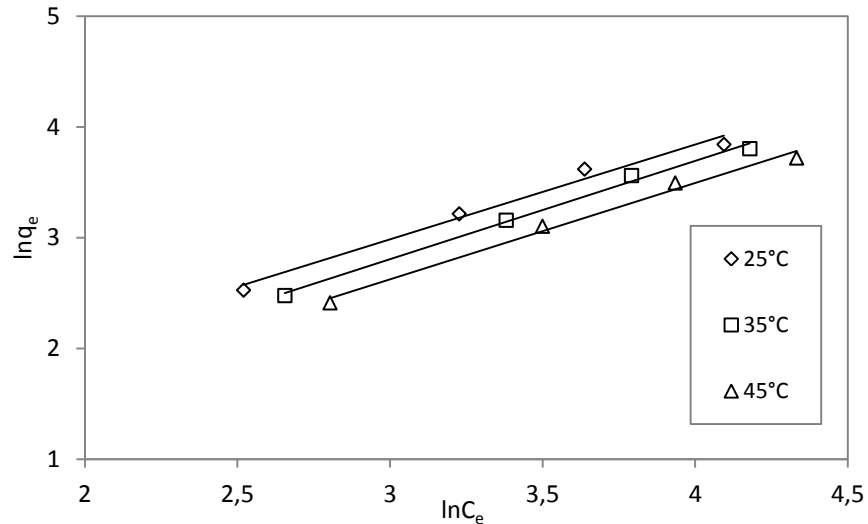


Figure II.48 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Freundlich.

Tableau II.20 : Coefficients de corrélation et paramètres du modèle de Freundlich pour la sorption du BM.

Température (°C)	25	35	45
R	0,99113	0,99711	0,99442
k_F (mg^{1-1/n}L^{1/n}g⁻¹)	1,1533	1,1554	1,0120
n	1,167	1,127	1,149
APE(%)	1,873	1,026	1,616

II.2.3.1.3. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin a été appliqué aux résultats expérimentaux de l'isotherme de sorption du BM par les GCL.

L'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{R_g T}{b_t} \ln a_t + \frac{R_g T}{b_t} \ln C_e \quad (\text{II.14})$$

où

b_t : constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (J/mol),

a_t : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg),

R_g : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol K),

T : température (K),

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L),

q_e : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g).

En portant q_e en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $R_g T/b_t$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln a_t R_g T/b_t$. Les résultats de la modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Temkin sont présentés sur la Figure II.49. Les paramètres de Temkin et les coefficients de corrélation sont consignés dans le Tableau II.21.

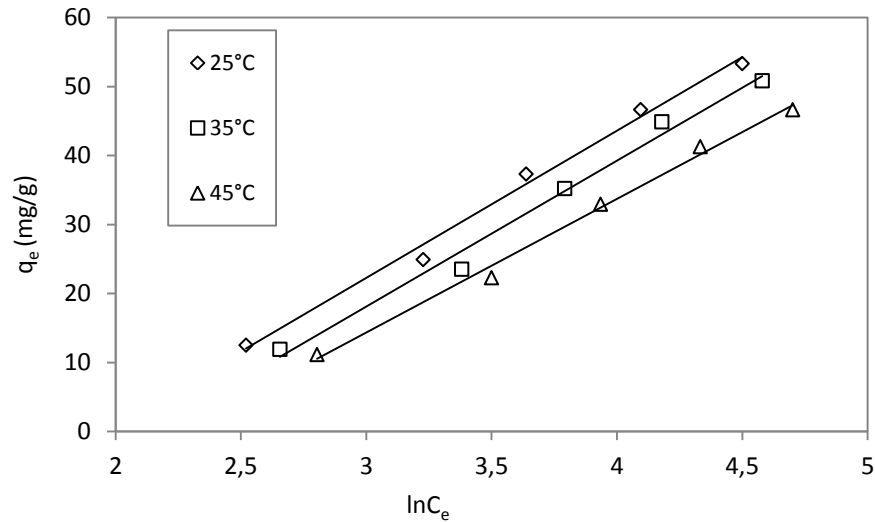


Figure II.49 : Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Temkin.

Tableau II.21 : Coefficients de corrélation et paramètres du modèle de Temkin pour la sorption du BM.

T (°C)	25	35	45
R	0,9958	0,9939	0,9968
b_t (j/mol)	116,10	121,03	136,54
a_t (L/mg)	0,1412	0,1172	0,1044
APE(%)	4,76	6,394	4,450

La régression linéaire est très bonne, mais les moyennes des pourcentages d'erreur calculées par le modèle de Freundlich sont inférieures à ceux données par le modèle de Temkin.

On peut donc conclure que l'équation de Freundlich donne un meilleur ajustement des données expérimentales par rapport aux différentes formes du modèle de Langmuir et celui de Temkin.

II.2.3.2. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° de la sorption du BM par les GCL sont calculés à partir des équations suivantes [104] :

- La variation de l'énergie libre ΔG° :

$$\ln(1/b) = \Delta G^\circ / R_g T \quad (\text{II.15})$$

- La variation de l'enthalpie ΔH° :

$$\ln b = \ln b' - \Delta H^\circ / R_g T \quad (\text{II.16})$$

- La variation de l'entropie ΔS° :

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T \quad (\text{II.17})$$

où R_g : constante des gaz parfaits (J/mol K),

T : température (K),

b : constante de Langmuir (L/mol).

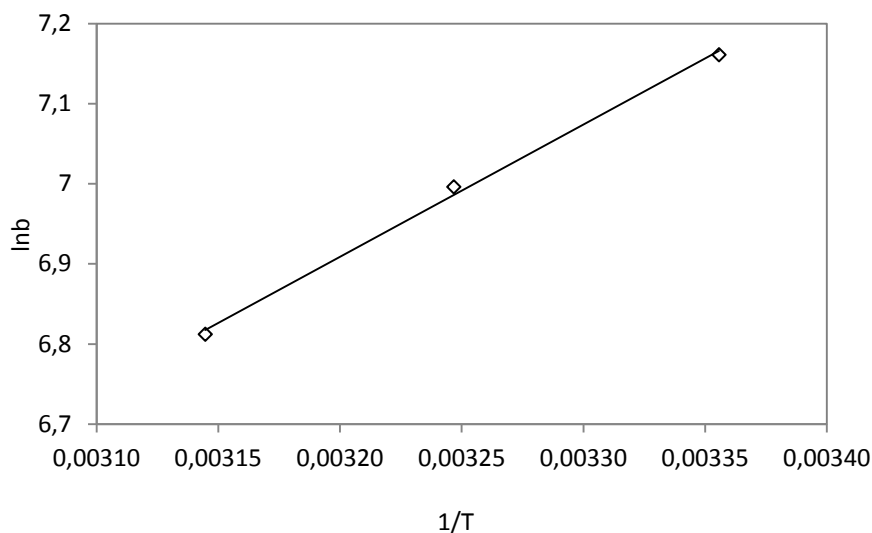


Figure II.50 : Variation de $\ln b$ en fonction de $1/T$.

La variation de $\ln b$ en fonction de $1/T$ est portée sur la Figure II.50. La représentation de $\ln b = f(1/T)$ nous donne une droite (Figure II.50) d'une pente égale à $-\Delta H^\circ/R$ avec un bon coefficient de corrélation ($R = 0,998$). Il est important de noter que nous avons utilisé la constante de la forme 1 de l'équation de Langmuir pour la détermination des paramètres thermodynamiques. Tous les paramètres thermodynamiques calculés sont regroupés dans le Tableau II.22.

Tableau II.22 : Paramètres thermodynamiques de la sorption du BM par les GCL.

T (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
298	-13,743	-17,742	13,42
308		-17,915	13,55
318		-18,010	13,42

Les résultats mentionnés dans le Tableau II.22 montrent que :

- le processus global de sorption est exothermique du fait de la valeur négative de la variation de l'enthalpie standard,
- les valeurs de la variation de l'entropie sont petites et positives, ce qui indique qu'il n'y a pas de changement remarquable de l'entropie au cours de l'adsorption du colorant sur le sorbant. Les petites valeurs positives de l'entropie indiquent une légère augmentation du désordre à l'interface solide-solution durant la sorption du colorant,

- le processus est spontané car les valeurs de la variation de l'enthalpie libre standard sont négatives.

CONCLUSION

Les principales caractéristiques des graines de chardon de lait employées dans cette étude ont été déterminées. Les graines de chardon de lait misent en contact avec l'eau relarguent une petite quantité d'ions. Cette quantité d'ions contribuant à l'augmentation de la conductivité électrique est relarguée durant 30 minutes.

Les valeurs déterminées pour les teneurs en fonctions de surface acides indiquent que les fonctions phénols puis lactones sont prédominantes. Le total des fonctions acides est plus important que celui des fonctions basiques. Le point de charge zéro du sorbant est de 4,9.

L'étude de la modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait permet de dégager plusieurs résultats quant aux mécanismes susceptibles de régir la cinétique de sorption. Cette étude a permis de caractériser les deux étapes limitantes des cinétiques de sorption du BM par les GCL en réacteur batch : le transport à travers le film externe et la diffusion intraparticulaire.

La comparaison des capacités de sorption théoriques obtenues par les transformées linéaires des modèles de Lagergren et de Blanchard avec celles des données expérimentales révèle que le modèle de Blanchard donne un meilleur ajustement des résultats expérimentaux. Ainsi, la cinétique de sorption du BM par les GCL est de pseudo-second ordre.

Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du soluté, la masse du sorbant, la température du milieu, le pH de la solution et la force ionique ont été examinés. L'enlèvement du BM augmente avec l'augmentation de la dose de sorbant. L'augmentation de la concentration du colorant de 50 à 250 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 12,52 à 53,33 mg/g respectivement.

L'augmentation de la masse des graines de chardon de lait entraîne une diminution de la capacité de sorption par unité de masse de sorbant et une diminution de la concentration du colorant en solution, c'est-à-dire une meilleure élimination du polluant. Lorsque la masse du sorbant passe de 0,1 à 0,8 g, la capacité de sorption diminue de 37,68 à 9,55 mg/g respectivement, mais le pourcentage d'élimination augmente de 37,68 à 76,4% respectivement.

L'effet de la température du milieu sur les cinétiques de sorption du BM par les GCL montre que l'élévation de la température de la solution entraîne une diminution de la sorption, ce qui confirme que le processus de sorption du BM par les GCL est exothermique. La salinité du milieu entraîne une diminution de la quantité sorbée à l'équilibre. Il semble que les cations K^+ entrent en compétition avec les cations du BM pour occuper les sites de sorption. L'effet du pH a été étudié pour des pH allant de 3 à 11. A pH 3, la sorption est faible du fait de la compétition des ions H^+ avec les molécules de BM pour occuper les sites de sorption. A ce pH, la surface de les GCL est chargée positivement ($pH < pH_{PZC} = 4,9$). Ceci engendre des répulsions électrostatiques entre la surface du sorbant et les cations du BM. La quantité sorbée augmente avec la hausse du pH de la solution. La quantité de BM sorbée passe de 4,84 à 13,33 mg/g et le pourcentage

d'élimination augmente de 29,02 à 76,96 % lorsque le pH passe de 3 à 11 respectivement. Dans les solutions basiques, la surface de les GCL est chargée négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$), ce qui favorise l'attraction électrostatique entre les cations du BM et la surface de les GCL.

La détermination des isothermes de sorption du BM par les GCL, réalisée en réacteur fermé et parfaitement agité, permet d'établir un certains nombres de constatations. Nous relevons que les isothermes obtenues à différentes températures sont du type L, ce qui signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption.

L'ajustement des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du BM obtenues à différentes températures par l'équation de Freundlich est plus adéquat que les autres équations. Les valeurs du paramètre n du modèle de Freundlich sont supérieures à 1 ce qui indique que la sorption est favorable. Les moyennes des pourcentages d'erreur obtenus en appliquant la forme I de l'isotherme de Langmuir sont supérieures à ceux déterminées en utilisant l'équation de Freundlich. Par conséquent, le modèle de Freundlich donne un meilleur ajustement des données expérimentales par rapport à l'équation de Langmuir.

Les valeurs du paramètre adimensionnel de Hall sont comprises entre 0 et 1, ce qui prouve que les isothermes de sorption du BM par les GCL sont favorables. L'augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution des valeurs du paramètre de Hall. Ceci montre que l'augmentation de la concentration initiale du colorant favorise le processus de sorption.

L'application du modèle de Temkin montre que ce dernier ne peut pas décrire les données expérimentales de la sorption du BM par les GCL du fait des valeurs des moyennes des pourcentages d'erreur qui sont supérieures à ceux données par le modèle de Freundlich.

L'étude thermodynamique des isothermes de sorption indique que le processus de sorption du BM est spontané ($\Delta G^\circ < 0$). La variation de l'enthalpie est négative, ce qui indique l'exothermicité du processus de sorption. La valeur de l'entropie est petite et positive démontrant une légère augmentation du désordre à l'interface solide-solution durant la sorption du colorant.

En conclusion de la modélisation des équilibres isothermes de sorption, il en ressort qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente du fait qu'elle obéit à l'équation de Freundlich.

Aussi, une capacité maximale de sorption à 25°C de 264,55 mg/g a été obtenue par la forme 1 de l'équation de Langmuir. Cette capacité de sorption montre les aptitudes des GCL comme biosorbant à faible coût pour le traitement des eaux contaminées par le BM.

CHAPITRE III

EFFETS DES ULTRASONS SUR LA SORPTION DU BLEU DE METHYLENE

INTRODUCTION

Plusieurs chercheurs ont étudié les effets des ultrasons sur les processus d'adsorption-désorption [81-89]. Ils ont trouvé que les ondes ultrasonores accélèrent les phénomènes de transfert de matière et de ce fait augmentent et améliorent la vitesse de sorption, mais l'influence des ultrasons sur la quantité sorbée à l'équilibre et les isothermes de sorption est très controversée et contradictoire. Hamdaoui et al [81] ont examiné l'adsorption du 4-chlorophénol sur charbon actif en grain. Ils ont montré que les équilibres isothermes d'adsorption sont déplacés vers les faibles capacités d'adsorption en présence du champ ultrasonore. Breitbach et Bathen [82], Li et al [83,84] et Ji et al [85] ont obtenu la même tendance pour l'adsorption de fructose sur une résine microporeuse, du phénol sur une résine polymérique et du génipisode sur une résine polymérique respectivement. Schueller et Yang [86] ont indiqué qu'il n'y a aucun effet des irradiations ultrasonores sur les isothermes d'adsorption du phénol sur une résine polymérique. En étudiant l'adsorption d'acide acétique sur une résine échangeuse d'ions faiblement basique, Qin et al [87] ont trouvé des capacités d'adsorption plus élevées en présence d'ultrasons. Récemment, des résultats identiques ont été obtenus par quelques chercheurs pour différents systèmes de sorption [88,89].

Les objectifs fondamentaux de cette partie sont d'étudier la sorption du bleu de méthylène à partir de solution aqueuse par un déchet naturel, les graines de chardon de lait, en l'absence et en présence d'ultrasons de basse fréquence et de clarifier et expliquer l'influence des irradiations ultrasonores sur les cinétiques et les isothermes de sorption. Le but principal est de trouver une combinaison appropriée entre l'irradiation ultrasonore et l'agitation qui pourrait fournir une efficacité maximale pour l'enlèvement du colorant de la phase liquide par les GCL.

III.1. Matériels et méthodes

III.1.1. Sorbant

Les graines de chardon de lait utilisées au cours de cette étude n'ont subi aucun traitement spécial à l'exception d'un broyage, tamisage et lavage analogue à celui décrit dans le chapitre précédent (cf. II.2.1.1.).

III.1.2. Sorbats

Les solutions aqueuses du bleu de méthylène ont été préparées par dissolution d'une quantité appropriée de colorant dans l'eau distillée.

III.1.3. Dispositif experimental

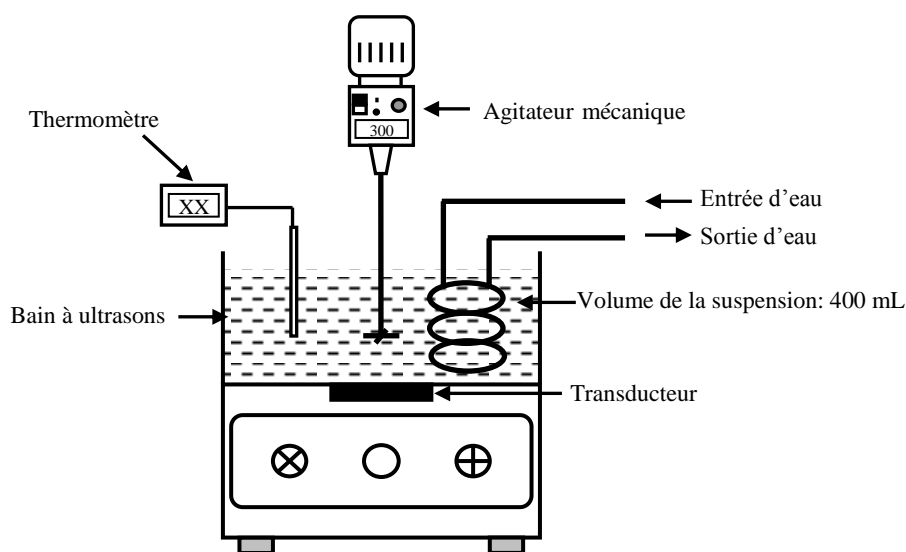


Figure III-1: Dispositif expérimental.

Les expérimentations de sorption sont réalisées en utilisant le dispositif présenté sur la Figure III-1. La sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait a été réalisée dans un bain à ultrasons de 400 mL de capacité opérant à une fréquence de 40 KHz et deux puissances électriques de 30 et 60 W. L'agitation est réalisée grâce à un agitateur mécanique (Janke & Kunkel RW20) et la vitesse d'agitation est fixée à 300 tr/min. La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre numérique.

Les quantités de polluant sorbées par les graines de chardon de lait ont été déterminées à partir d'un bilan de matière. La concentration résiduelle en solution est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de marque Jenway 6405.

III.1.4. Cinétique de sorption

La détermination des cinétiques de sorption en l'absence et en présence des irradiations ultrasonores est menée en introduisant une masse prédéterminée des graines de chardon de lait dans un volume de 400 mL d'une solution aqueuse du bleu de méthylène à des concentrations variant de 50 à 200 mg/L. La température est maintenue constante et égale à 25 °C.

La solution est agitée à une vitesse fixe de 300 tr/min (méthode conventionnelle) ou irradiée par ultrasons (30 ou 60 W) et agité simultanément (300 tr/min) jusqu'à l'équilibre. Des prélèvements sont effectués de façon rapprochée en début de manipulation, puis sont espacés dans le temps. Ces échantillons sont analysés par la méthode spectrophotométrique.

Les conditions opératoires sont donc les suivantes :

$V = 400 \text{ mL}$,

$m_0 = 0,2 \text{ à } 1,2 \text{ g}$,

$C_0 = 50 \text{ à } 200 \text{ mg/L}$,

température = $25 \pm 1^\circ\text{C}$,

la puissance électrique du bain à ultrason = 30 ou 60 W.

III.1.5. Equilibre isotherme de sorption

Les d'équilibres isothermes de sorption sont déterminés en mettant en contact une masse fixe des (0,2 g) avec 400 mL de solution du bleu de méthylène à des concentrations variant de 50 à 200 mg/L. Les suspensions sont agitées à une vitesse de 300 tr/min.

Pour l'isotherme déterminée en combinant l'agitation mécanique et les ultrasons, les suspensions sont agitées et sonifiées (60 W) simultanément à une température constante de 25 °C.

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Effet de la puissance ultrasonore

Avant de réaliser les expérimentations de sorption, les effets des ultrasons sur la dégradation du bleu de méthylène on été examinés. Dans nos conditions (40 kHz, 30-60 W, concentrations 50-200 mg/L), les résultats obtenus montrent qu'aucune dégradation du colorant n'a été détectée jusqu'à un temps de sonification de 10 heures.

L'effet de la puissance ultrasonore sur la sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait a été étudié en variant la puissance électrique du bain à ultrason de 0 W (agitation seule), 30 W et 60 W (méthode combinée). La masse du sorbant est de 0,2 g. Le volume de la solution et la concentration initiale sont de 400 mL et 50 mg/L respectivement.

Les cinétiques de sorption du BM par les GCL sont présentées sur la figure III-2. La comparaison des courbes cinétiques montre qu'en présence du champ ultrasonore, la vitesse initiale de sorption et la quantité sorbée augmentent considérablement, surtout pour une puissance acoustique de 60 W. La figure III-2 montre que la capacité de sorption du BM par les GCL passe de 37.68 mg/g à 47.88 mg/g, soit une augmentation de 27.07% lorsque la puissance ultrasonore passe de 0 W (agitation seule) à 30 W (méthode combinée), respectivement. Cette capacité à augmenté de 82.17% (68.64 mg/g) par rapport à l'agitation seul, lorsque la suspension est agitée et sonifiée à 60W simultanément.

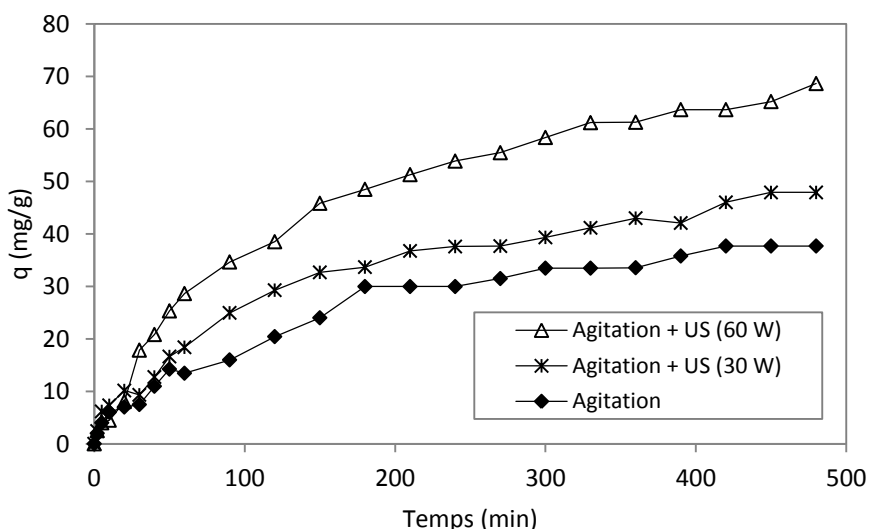


Figure III -2 : Cinétique de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait pour différentes puissances ultrasonores.

Les bulles de cavitation, agissant comme des transformateurs d'énergie, générées par les ultrasons croissent pendant plusieurs cycles acoustiques jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille critique. Alors, elles implosent durant une fraction de cycle et une importante énergie est libérée. Lorsqu'une bulle implose près d'une surface solide, dont la taille est beaucoup plus importante que celle de la bulle, la cavitation symétrique est gênée et l'implosion se produit asymétriquement. Au moment de l'implosion de la bulle, des secteurs localisés de températures et de pressions très élevées sont générés, ce qui provoque une légère élévation de la température du système et engendre la formation de microjets de grande vitesse. De plus, des ondes de chocs sont également produites au moment de l'implosion, ce qui offre des possibilités de créer une turbulence microscopique dans la couche limite entourant les particules du sorbant, augmentant ainsi la vitesse de transfert de matière à proximité de la surface du matériau sorbant. Aussi, les événements de cavitation engendrent une microagitation acoustique (microstreaming) ou la formation de micro-tourbillons qui augmentent le transfert de matière et de chaleur à l'interface solide-liquide et dans les pores. Par conséquent, les ondes ultrasonores pourraient produire non seulement des microjets de grande vitesse mais également des ondes de chocs de haute pression et une microagitation par la formation de tourbillons acoustiques. Ces actions mènent à une amélioration de la sorption suite à l'intensification des phénomènes de transfert de matière à travers la couche limite aussi bien que dans les pores. D'autre part, l'agitation acoustique, qui est le mouvement du liquide induit par l'onde ultrasonore, augmente et améliore le transfert de matière dans la solution et dans la couche limite.

La quantité du BM sorbée par les GCL augmente avec l'augmentation de l'intensité des ultrasons (figure III-2), probablement parce que pour des puissances élevées plus d'événements de cavitation se produisent, ce qui entraîne une amélioration du transfert de matière. De ce fait, il y a une puissance acoustique optimale, qui peut être appliquée pendant l'irradiation ultrasonore dans l'objectif d'obtenir des capacités de sorption maximales.

Une combinaison appropriée de l'irradiation ultrasonore et de l'agitation mécanique fournit une efficacité maximale concernant l'enlèvement du BM de la phase liquide par le biosorbant. Ce comportement peut être expliqué par les courants convectifs forts se produisant dans le réacteur. Ces effets liés aux phénomènes hydrodynamiques dus à la cavitation acoustique et l'agitation mécanique sont responsables de la meilleure agitation du contenu du réacteur. Il a été établi que sous l'action du champ ultrasonore le réacteur employé est parfaitement agité. Aussi Les microjets et les ondes de chocs produits par la cavitation acoustique peuvent perturber la structure du sorbant et conduire à une amélioration de la capacité de sorption. De plus, les conditions extrêmes produites par la cavitation acoustique conduisant à des pressions et des températures très élevées sur la surface du solide peuvent changer la morphologie de la surface et la granulométrie du biosorbant [81]. Ces phénomènes peuvent créer de nouveaux sites de sorption qui mènent à un enlèvement maximal du polluant de la solution aqueuse.

III.2.2. Effet de la masse de sorbant

L'influence de la dose de sorbant sur la sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait en l'absence et en présence d'ultrasons a été étudiée en variant la dose

de biosorbant de 0,2 à 1,2 g/400 mL et une concentration initiale de 50 mg/L à une température de 25°C, la puissance électrique du bain à ultrason employée est 60 W.

Les figures III-3 à III-5 présentent l'effet de la dose de sorbant sur la sorption du BM sans l'assistance de l'irradiation ultrasonore et par l'association des deux processus simultanément. Dans les deux cas, l'enlèvement du BM augmente avec l'augmentation de la dose de sorbant. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique et la disponibilité des sites de sorption. Mais la quantité sorbée du colorant par unité de masse de sorbant diminue quand la dose de biosorbant augmente.

Pour des doses élevées de sorbant, il y a une sorption superficielle qui engendre une faible concentration de soluté dans la solution. C'est parce qu'une certaine masse de biosorbant ne peut sorber qu'une quantité fixe de colorant. Par conséquent, plus le dosage du sorbant est élevé, plus le volume d'effluent qu'une certaine dose de sorbant peut épurer est grand. La diminution de la quantité du bleu de méthylène sorbée avec l'augmentation de la dose de sorbant est due au gradient de concentration du soluté entre la solution et la surface du matériau sorbant.

Les vitesses de sorption ainsi que les quantités sorbées à l'équilibre en présence du champ ultrasonore sont plus élevées que celles obtenues par la méthode classique, quelle que soit la dose de sorbant. Ceci peut être attribué à l'amélioration du transfert de matière en présence des irradiations ultrasonores due aux effets hydrodynamique et thermique des ultrasons. De plus, les microjets et les ondes de choc produits par la cavitation acoustique peuvent perturber ou modifier la structure du sorbant, ce qui mène à une capacité de sorption plus élevée.

Pour le dosage le plus élevé, l'amélioration de la sorption en présence d'ultrasons est faible. Ceci est dû à la grande disponibilité des sites de sorption. Pour un dosage de sorbant de 1,2 g/400 mL, la capacité de sorption augmente de 12,52 mg/g dans le cas de la méthode conventionnelle à 12,90 mg/g en présence d'ultrasons (méthode combinée). Pour la plus faible quantité de sorbant, l'amélioration de la quantité sorbée à l'équilibre par agitation et ultrasonification simultanée est significative. La capacité de sorption augmente 0,8 fois avec l'assistance du champ ultrasonore pour un dosage de sorbant de 0,2 g/400 mL. La capacité de sorption augmente avec la diminution du dosage de sorbant. Avec la diminution de la dose de sorbant de 1,2 à 0,2 g/400 mL, la quantité de colorant sorbée à l'équilibre augmente 3 fois en l'absence d'ultrasons et 5,3 fois en combinant l'irradiation ultrasonore et l'agitation mécanique.

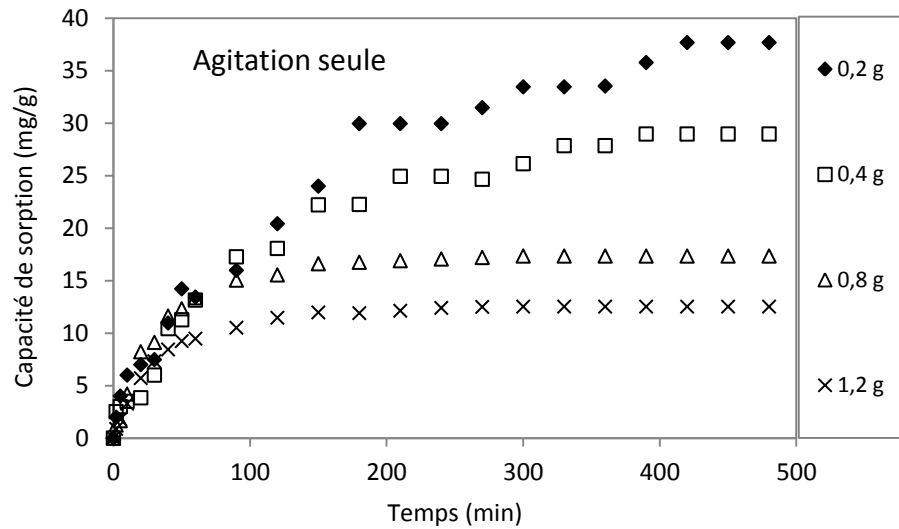


Figure III-3 : Effet de la masse de sorbant sur l'élimination du BM par les GCL en l'absence des ultrasons (agitation seule).

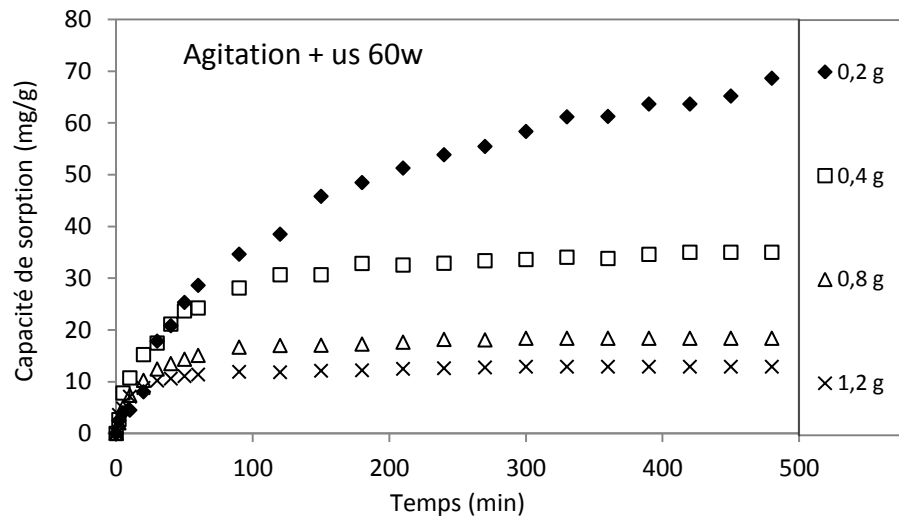


Figure III-4 : Effet de la masse de sorbant sur l'élimination du BM par les GCL en présence d'ultrasons (agitation +us 60W).

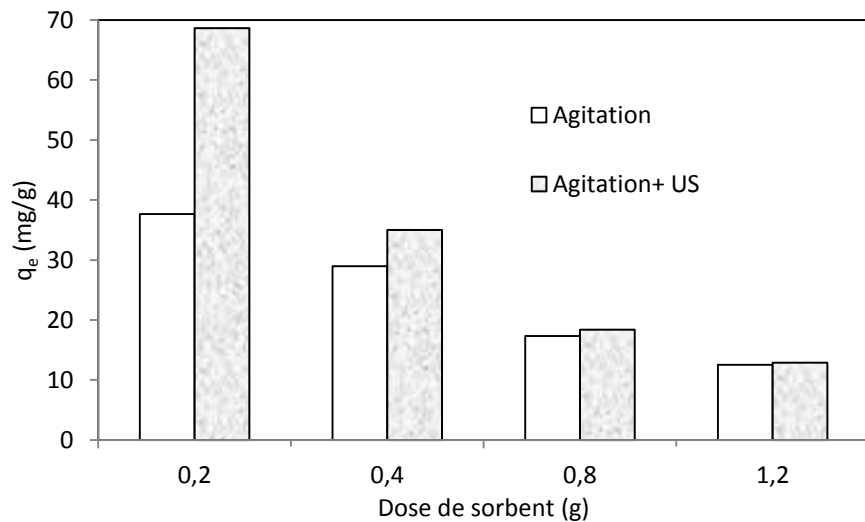


Figure III-5 : Effet de la masse du sorbant sur la quantité sorbée à l'équilibre en l'absence et en présence d'ultrasons.

III.2.2.1. Modélisation

III.2.2.1.1. Modèle de Lagergren

Les modélisations des cinétiques de sorption du BM par les GCL par l'équation de Lagergren pour différentes masses de sorbant en l'absence et en présence d'ultrasons sont présentées sur les figures III-6 et III-7 respectivement. Dans le tableau III-1 sont regroupés les paramètres du modèle de Lagergren et les coefficients de corrélation.

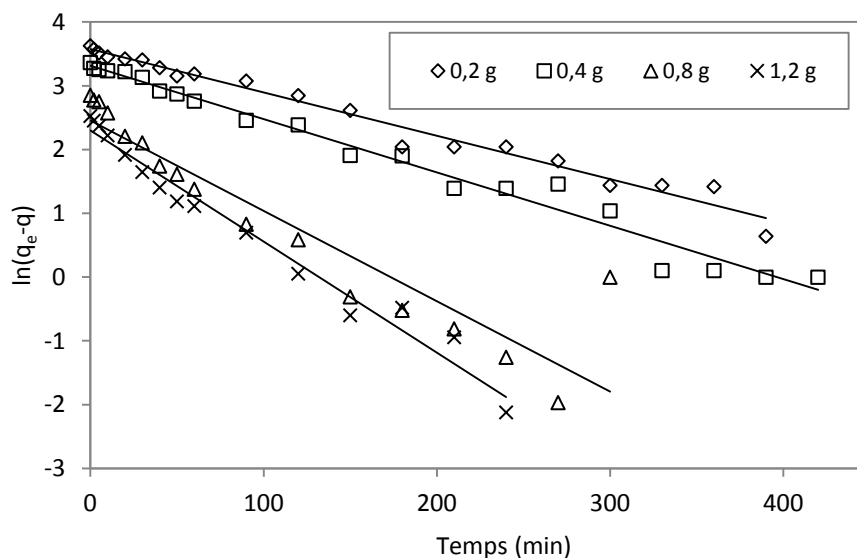


Figure III-6 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre pour différentes masses de sorbant (agitation seule).

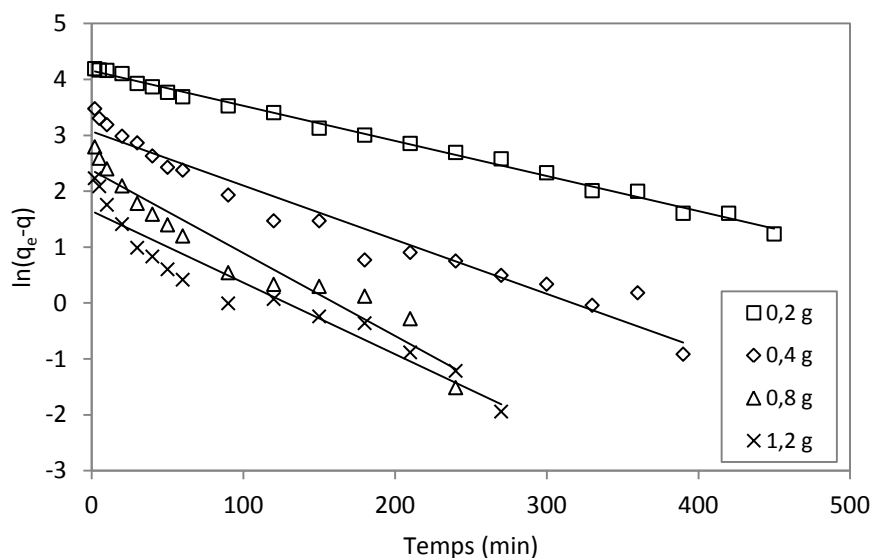


Figure III-7 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre pour différentes masses de sorbant (agitation + ultrason).

Les résultats consignés dans le tableau III-1 montrent que le modèle de Lagergren n'est pas approprié puisque les valeurs de la quantité sorbée à l'équilibre déterminées théoriquement sont beaucoup plus petites par rapport aux valeurs expérimentales et les coefficients de corrélation sont mauvais sauf pour les doses de sorbant les plus faibles.

La linéarisation est de bonne qualité pour les masses de sorbant les plus faibles (0,2 et 0,4 g) lors de l'agitation seule et pour la dose de sorbant de 0,2 g lors de l'agitation et la sonification simultanée, où les coefficients de corrélation sont très bon ($R \geq 0,9816$) et les valeurs de la quantité sorbée à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches aux valeurs expérimentales.

Tableau III-1 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes doses de sorbant.

m (g)	Agitation				Agitation + US			
	0,2	0,4	0,8	1,2	0,2	0,4	0,8	1,2
R	0,9882	0,9816	0,9929	0,9870	0,9971	0,9766	0,9655	0,9590
$k_1(10^{-3})$ (1/min)	6,77	8,33	16,96	17,19	6,27	9,69	14,82	12,81
q_e (mg/g) (théo.)	35,46	27,40	13,26	9,62	63,71	21,49	10,73	5,18
q_e (mg/g) (exp.)	37,68	28,97	17,35	12,52	68,64	35,01	18,40	12,90

III.2.2.1.2. Modèle de Blanchard

La modélisation des cinétiques de sorption du BM par les GCL à l'aide du modèle de Blanchard pour différentes masses de sorbant en l'absence et en présence d'ultrasons est présentée sur les figures III-8 et III-9 respectivement. Les valeurs des paramètres du modèle de Blanchard et les coefficients de corrélation sont présentées dans le tableau III-2.

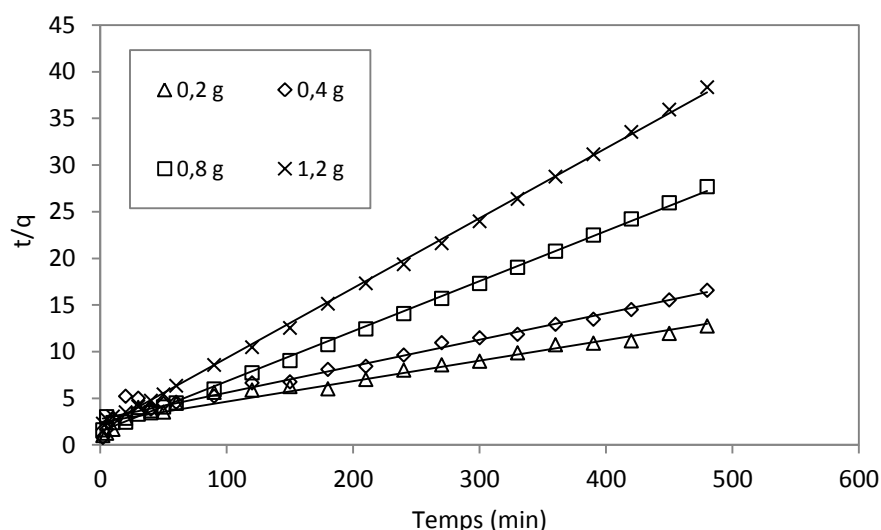


Figure III-8 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes masses de sorbant (agitation seule).

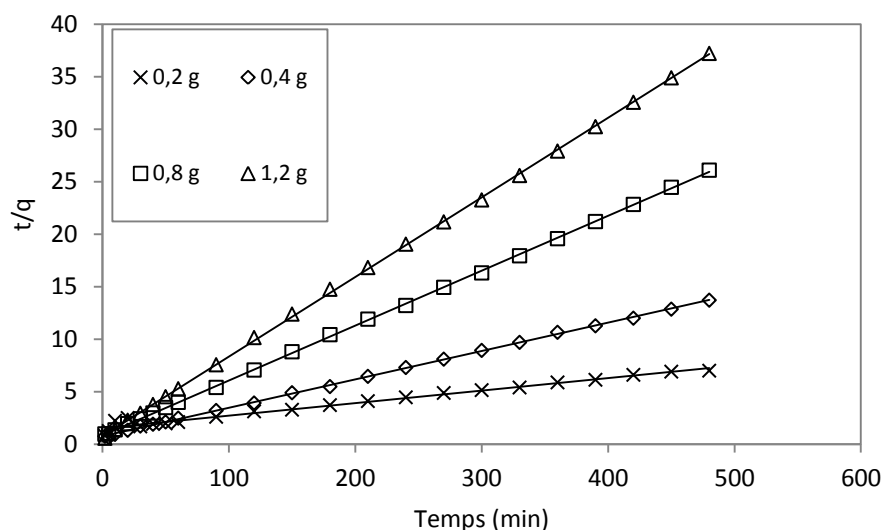


Figure III-9 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes masses de sorbant (agitation + ultrason).

Tableau III-2 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes doses de sorbant.

m (g)	Agitation				Agitation + US			
	0,2	0,4	0,8	1,2	0,2	0,4	0,8	1,2
R	0,982	0,986	0,999	0,9996	0,9889	0,9998	0,9999	0,9999
$K_2 (10^{-5})$ (g/mg min)	19,9	29,1	197	309	9,37	98,2	332	782
h (mg/g min)	0,412	0,361	0,686	0,551	0,659	1,341	1,22	1,358
q_e (mg/g) (théo.)	45,43	35,24	18,64	13,35	83,82	36,95	19,13	13,18
q_e (mg/g) (exp.)	37,68	28,97	17,35	12,52	68,64	35,01	18,40	12,90

D'après ces résultats, nous remarquons que les coefficients de corrélation sont très bons ($R \geq 0,982$) et les valeurs de la quantité sorbée à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches aux valeurs expérimentales montrant que la linéarisation est de bonne qualité sauf pour les masses de sorbant les plus faibles (0,2 et 0,4 g) lors de l'agitation seule et pour la dose de sorbant de 0,2 g lors de l'agitation et la sonification simultanée, où les données expérimentales sont mieux présentées par le modèle de pseudo-premier ordre. Aussi, la vitesse initiale de sorption du colorant et la constante de vitesse augmentent avec l'augmentation de la masse de sorbant.

Mise à part la dose de sorbant la plus petite (0,2 g), les ultrasons font augmenter la constante de vitesse d'une façon considérable. Aussi, la vitesse initiale de sorption du BM

par les GCL augmente de 0,6 à 1,46 fois, lorsque l'agitation est assistée par les radiations ultrasonores.

III.2.3. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur les cinétiques de sorption sans et avec l'assistance des ultrasons (60 W) est présenté sur les figures III-10 à III-12, les concentrations initiales de colorant sont variées de 50 à 200 mg/L avec une masse de sorbant de 0,2 g/400 mL et à une température de 25°C.

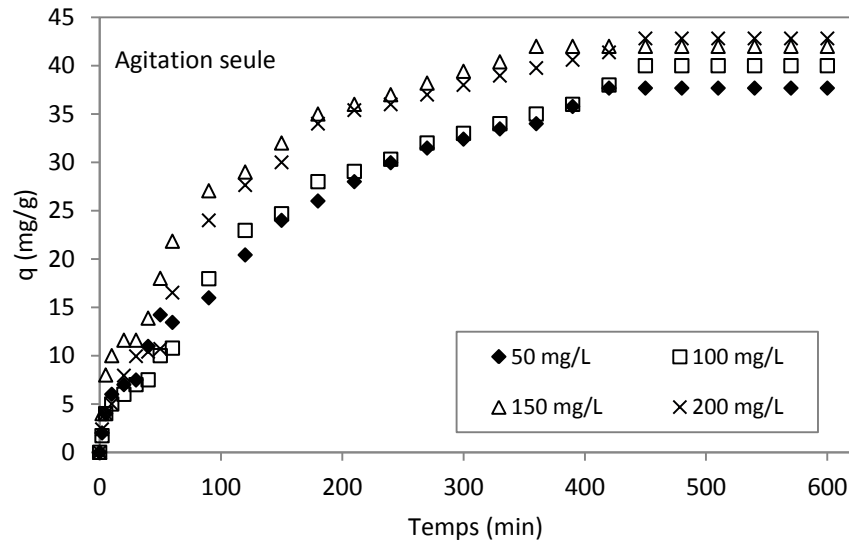


Figure III-10 : Sorption du BM par les GCL en l'absence d'ultrasons (agitation seule) pour différentes concentrations initiales.

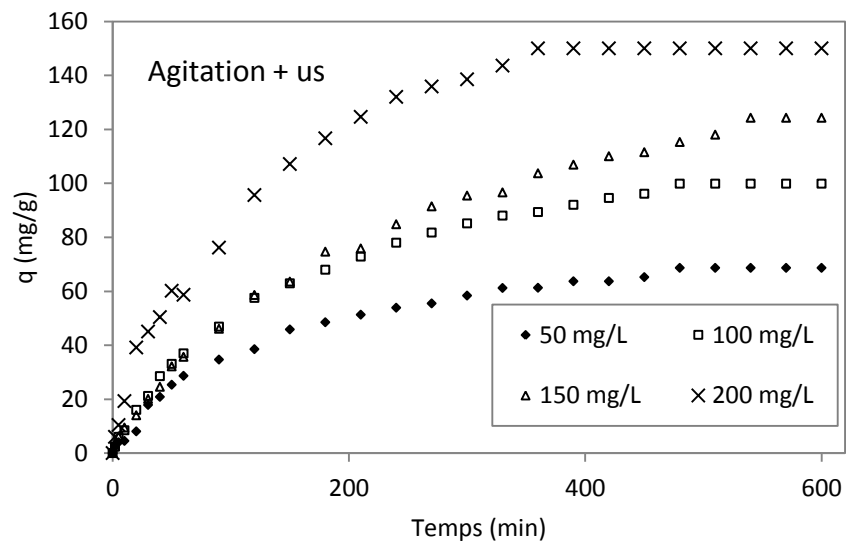


Figure III-11 : Sorption du BM par les GCL en présence d'ultrasons (agitation et ultrasons) pour différentes concentrations initiales.

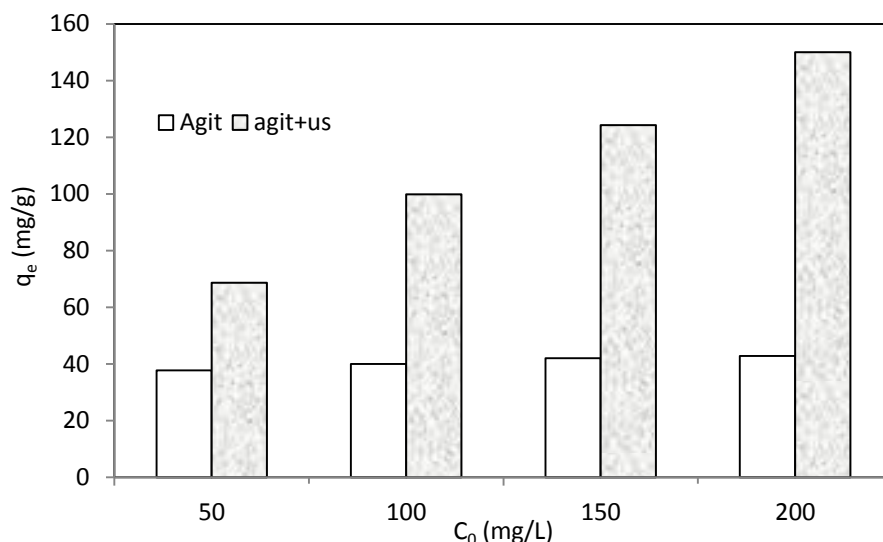


Figure III-12 : Effet de la concentration initiale sur la quantité sorbée à l'équilibre en l'absence et en présence d'ultrasons.

D'après la figure III-10 et III-11, il apparaît clairement que l'efficacité de sorption augmente progressivement avec le temps de contact jusqu'à ce qu'on atteigne une quantité sorbée constante. Dans les deux cas (méthode conventionnelle et processus combiné), une augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène entraîne un accroissement de la capacité de sorption et du temps d'équilibre.

Pour toutes les concentrations initiales en colorant, une sorption beaucoup plus importante s'est produite par la combinaison des ultrasons et du mélange mécanique que par la méthode conventionnelle (figure III-12), lorsque la concentration initiale du colorant passe de 50 à 200 mg/L, la capacité de sorption augmente de 37,68 à 42,82 mg/g pour la méthode conventionnelle et de 68,64 à 150 mg/g pour la combinaison de l'agitation mécanique et de l'ultrasonification. Ceci indique que l'efficacité de l'assistance des ultrasons augmente lorsque la solution est concentrée, l'augmentation de la sorption avec l'assistance des ultrasons a passé de 0,8 à 2,5 fois lorsque la concentration du polluant augmente de 50 à 200 mg/L.

De plus, en présence d'ultrasons, il est observé que la vitesse initiale de sorption est très élevée par rapport à celles obtenues dans les conditions conventionnelles (simple agitation). Cette amélioration peut être expliquée par l'intensification des phénomènes de transfert de matière par la microagitation acoustique, les ondes de choc, les microjets et les effets thermiques des ultrasons. Aussi, le matériau biosorbant absorbe l'énergie ultrasonore, qui est probablement une autre raison de l'augmentation et l'amélioration de la sorption.

En associant la sonification et l'agitation mécanique, la perfection de l'enlèvement du colorant est due au mélange parfait produit dans le réacteur. Ce comportement peut être attribué à la turbulence induite et aux courants convectifs additionnels à l'intérieur des pores et sur la surface du sorbant provoqués par les microjets de grande vitesse et les ondes chocs de haute pression ainsi que par la microagitation (microstreaming).

III.2.3.1. Modélisation

III.2.3.1.1. Modèle de Lagergren

Les modélisations des cinétiques de sorption du colorant par les graines de chardon de lait obtenues en l'absence et en présence d'ultrasons à l'aide du modèle de Lagergren sont présentées sur les figures III-13 et III-14 respectivement. Les paramètres du modèle de Lagergren et les coefficients de corrélation sont regroupés dans le tableau III-3.

Dans les deux cas, les coefficients de corrélation rassemblés dans le tableau III-3, sont très bons ($R \geq 0,99$), aussi, les valeurs de la capacité de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont très proches par rapport aux valeurs expérimentales, ce qui montre que le modèle de Lagergren est convenable pour décrire la sorption du colorant par le biomatériau.

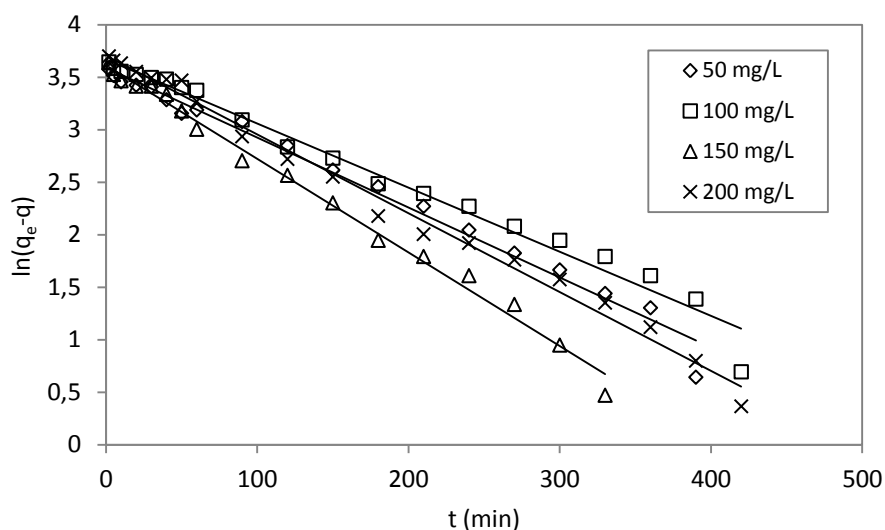


Figure III-13 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales (agitation seule).

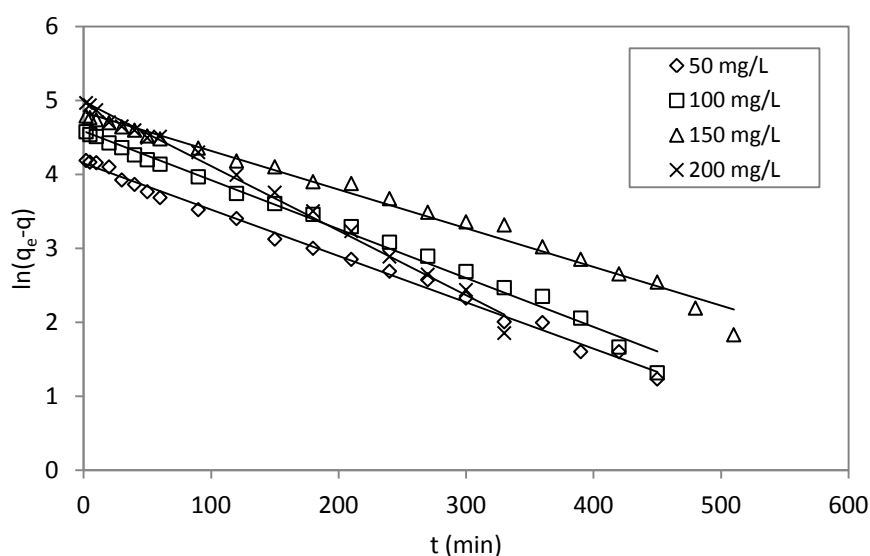


Figure III-14 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales (agitation + ultrason).

Tableau III-3 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.

C_0 (mg/L)	Agitation				Agitation + US			
	50	100	150	200	50	100	150	200
R	0,9933	0,9906	0,9963	0,9909	0,9971	0,9954	0,9932	0,9959
$k_1(10^{-3})$ (1/min)	6,66	6,11	8,92	7,51	6,27	6,62	5,23	8,73
q_e (mg/g) (théo.)	36,27	39,22	37,12	40,71	63,71	98,30	126,66	146,64
q_e (mg/g) (exp.)	37,68	40,00	42,00	42,82	68,64	99,84	124,26	150,00

III.2.3.1.2. Modèle de Blanchard

La modélisation des cinétiques de sorption du colorant en utilisant le modèle de Blanchard pour différentes concentrations initiales est présentée sur la figure III-15. Les paramètres du modèle de Blanchard et les coefficients de corrélation sont présentés dans le tableau III-4.

Les résultats rassemblés dans le tableau III-4 permettent de constater que :

- ☞ les coefficients de corrélation sont très bons ($R \geq 0,98$);
- ☞ les valeurs de la vitesse initiale de sorption sont très élevée par rapport à celles obtenues dans les conditions conventionnelles (simple agitation) ;
- ☞ les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre théoriques et expérimentales sont très différentes ce qui permet de dire que le modèle de Blanchard n'est pas approprié.

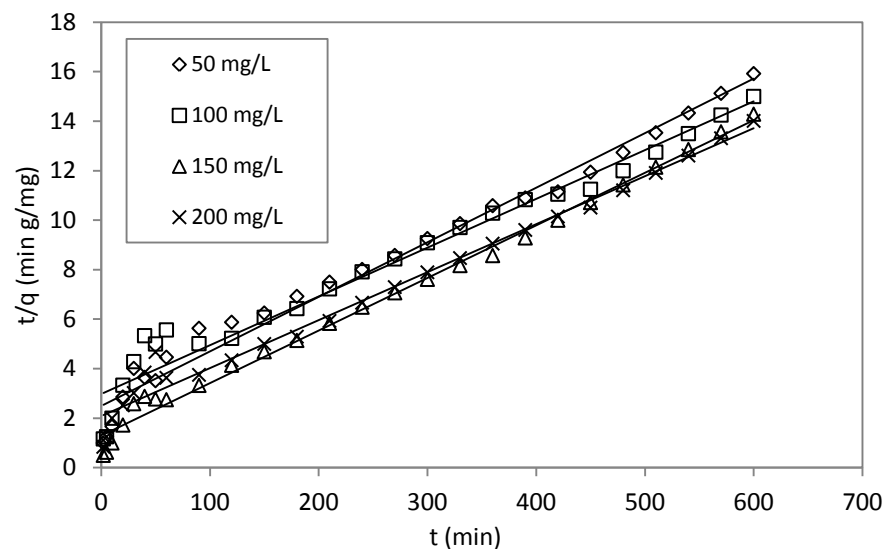


Figure III-15 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes concentrations initiales (agitation seule).

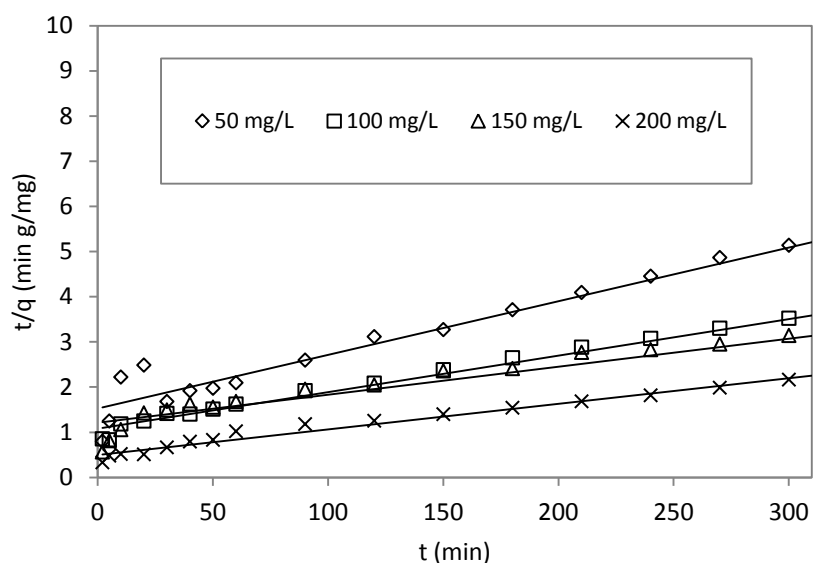


Figure III-16 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre pour différentes concentrations initiales (agitation + ultrason).

Tableau III-4 : Valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.

C_0 (mg/L)	Agitation				Agitation + US			
	50	100	150	200	50	100	150	200
R	0,9899	0,9809	0,9963	0,9911	0,9937	0,9981	0,9869	0,997
K_2 (10^{-5}) (g/mg min)	19,5	13,0	35,0	18,1	9,27	6,03	3,17	6,44
h (mg/gmin)	0,401	0,336	0,775	0,481	0,656	0,923	0,825	2,01
q_e (mg/g) (théo.)	45,35	50,76	47,04	51,47	84,18	123,76	161,29	176,68
q_e (mg/g) (exp.)	37,68	40,00	42,00	42,82	68,64	99,84	124,26	150

Les coefficients de corrélation déterminés par l'équation de Lagergren sont supérieurs ou égaux à ceux déterminés à l'aide de la relation de Blanchard et les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre calculées par le modèle de Lagergren sont plus proches que ceux calculées par le modèle de Blanchard, ce qui montre que le modèle de Lagergren est plus convenable pour décrire la sorption du colorant par le biomatériau.

Lors de la modélisation de la cinétique de sorption du BM par différentes doses de sorbants, il a été constaté que la cinétique est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre sauf pour les doses de sorbant les plus faibles (0,2 g), ainsi, en maintenant cette dose de sorbant et en variant la concentration initiale du colorant, la cinétique de sorption reste bien décrite par le modèle de pseudo-premier ordre soit pour la méthode conventionnelle (simple agitation) ou pour la méthode combinée (agitation + ultrason).

III.3. ISOTHERMES DE SORPTION

Les isothermes de sorption du BM par les GCL, à une température de 25 °C, obtenues en l'absence et en présence du champ ultrasonore sont présentées sur la figure III-17. Les concentrations initiales de colorant ont été variées de 50 à 200 mg/L, la dose de sorbant utilisée est de 0,2 g/400 mL et la puissance électrique du bain à ultrason employée est de 60 W.

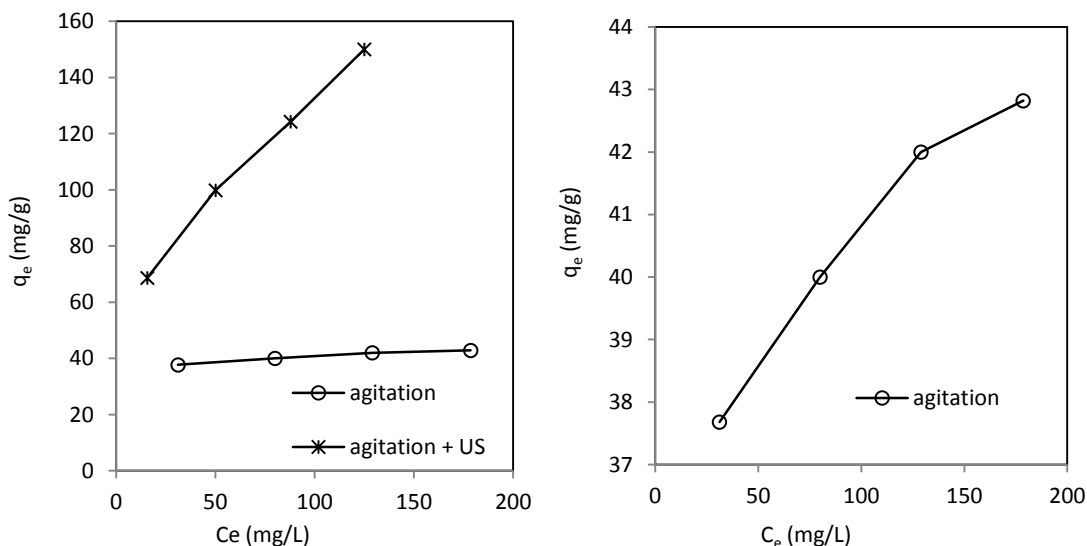


Figure III-17 : Isothermes de sorption du BM par les GCL en l'absence d'ultrasons (agitation) et par la combinaison des deux processus simultanément (agitation + ultrasons) à 25 °C.

D'après la classification de Giles et al [33], toutes les isothermes montrent une allure du type L. La forme L des isothermes de sorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption.

La comparaison des isothermes de sorption du BM montre que les quantités sorbées à l'équilibre obtenues en présence d'ultrasons sont très élevées par rapport à celles déterminées par simple agitation, quelle que soit la concentration de la solution. Il paraît que les irradiations ultrasonores ne modifient pas le processus de sorption mais déplacent l'équilibre vers des capacités de sorption plus élevées. L'amélioration de la capacité de sorption avec l'assistance des ultrasons est liée aux processus hydrodynamiques et thermiques produits par la cavitation acoustique et aux courants convectifs forts qui se produisent dans le réacteur le long de l'axe du transducteur. Ces actions mènent à une augmentation de la sorption du fait de l'intensification du transfert de matière dans la solution, dans la couche limite et dans pores du sorbant. Avec de tels événements de cavitation, les sites actifs disponibles pour la sorption et le nombre de cations de sorbat atteindront un nouvel état d'équilibre.

La description mathématique de la sorption à l'interface solide-liquide est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière.

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été appliqués aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption du colorant étudié.

III.3.1. Modélisation des équilibres isothermes de la sorption

III.3.1.1. Équation de Langmuir

Les résultats expérimentaux des isothermes de sorption du colorant obtenus en l'absence et en présence d'ultrasons pour différentes concentrations initiales par le biosorbant sont modélisés à l'aide de la forme 2 de l'équation de Langmuir (cf. II.2.3.1.1.) (Figure III-18). Dans le tableau III-5 sont regroupés les paramètres du modèle de Langmuir-2 et les coefficients de corrélation.

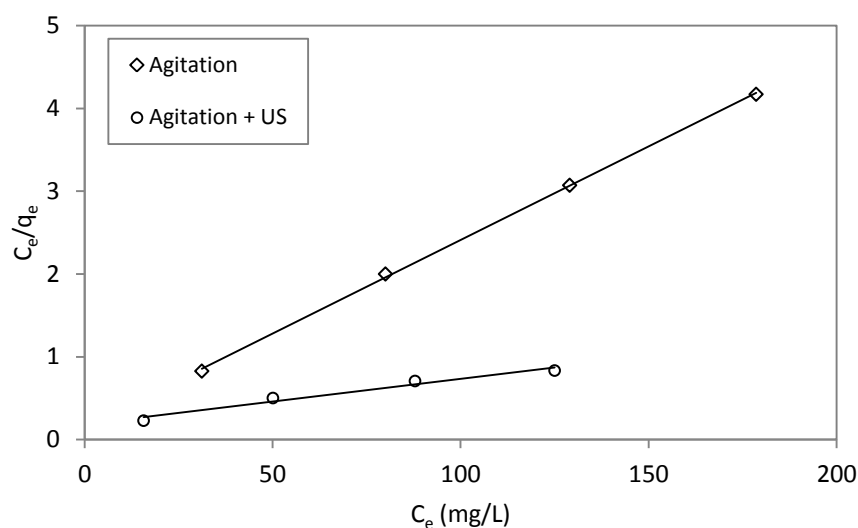


Figure III-18 : Modélisation des isothermes de sorption obtenues en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de Langmuir-2.

D'après les résultats rassemblés dans le tableau III-5, nous observons que les coefficients de corrélation obtenus par l'équation de Langmuir-2 sont bons ($r \geq 0,9842$) ce qui confirme que les isothermes de sorption sont acceptablement décrites par la forme-2 du modèle de Langmuir, surtout pour les isothermes de sorption par agitation seule, ceci est confirmé par les valeurs des moyennes de pourcentage d'erreur (MPE), la valeur de ce dernier pour agitation seule est de 1,51 % par contre, celle de la méthode combinée est de 9,23 %.

Les résultats obtenus nous permettent de proposer un classement de la sorption du colorant en l'absence et en présence d'ultrasons suivant:

- ☒ la capacité de sorption maximale q_m Ultrasons + Agitation > Agitation
- ☒ la constante de Langmuir b Ultrasons + Agitation < Agitation

Tableau II-5. Paramètres du modèle de Langmuir (forme 2) pour l'enlèvement du BM avec et sans l'assistance des ultrasons.

	Agitation	Agitation + Ultrason
b ($L\ mg^{-1}$)	0,1491	0,0299
q_m ($mg\ g^{-1}$)	44,25	181,49
R	0,9997	0,9842
MPE (%)	1,51	9,23

III.3.1.2. Équation de Freundlich

Le modèle de Freundlich (cf. II.2.3.1.2.) a été appliqué aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption du BM en l'absence et en présence d'ultrasons par les GCL. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-19. Les paramètres de Freundlich et les coefficients de corrélation sont consignés dans le tableau III-6.

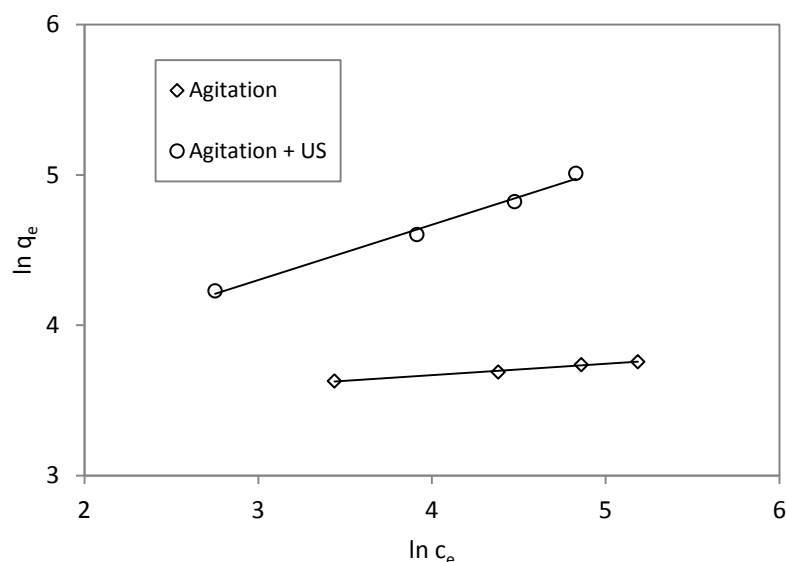


Figure III-19 : Modélisation des isothermes de sorption obtenues en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de Freundlich.

Tableau III-6 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'enlèvement du BM avec et sans l'assistance des ultrasons.

	Agitation	Agitation + Ultrason
n	13,39	2,72
K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$)	29,06	24,49
R	0,9950	0,9951
MPE (%)	0,58	2,75

Les coefficients de corrélation obtenus sont très bons ($R \geq 0,995$) montrant la bonne description des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich. Les valeurs du paramètre n de l'équation de Freundlich obtenues sont supérieures à 2, ce qui montre que la graine de chardon de lait est un excellent sorbant du bleu de méthylène. Aussi les valeurs des moyennes de pourcentage d'erreur (MPE) sont très faibles, la valeur de ce dernier pour agitation seule est de 0,58 % et celle de la méthode combinée est de 2,75 %, ce qui confirme que le modèle de Freundlich donne un meilleur ajustement des données expérimentales par rapport à l'équation de Langmuir-2.

III.3.1.3. Équation de Temkin

Le modèle de Temkin (cf. II.2.3.1.3.) a été appliqué aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption du BM en l'absence et en présence d'ultrasons par les GCL. Les

résultats obtenus sont présentés sur la figure III-20. Les paramètres de Temkin et les coefficients de corrélation sont consignés dans le tableau III-7.

D'après les résultats rassemblés dans le tableau III-7, nous observons que les coefficients de corrélation obtenus par l'équation de Temkin sont bons ($R \geq 0,9767$) ce qui confirme que les isothermes de sorption sont acceptablement décrites par l'équation de Temkin, surtout pour les isothermes de sorption par agitation seule, où la valeur des moyennes de pourcentage d'erreur (MPE) pour agitation seule est de 0,47 % par contre, celle de la méthode combinée est de 5,77 %.

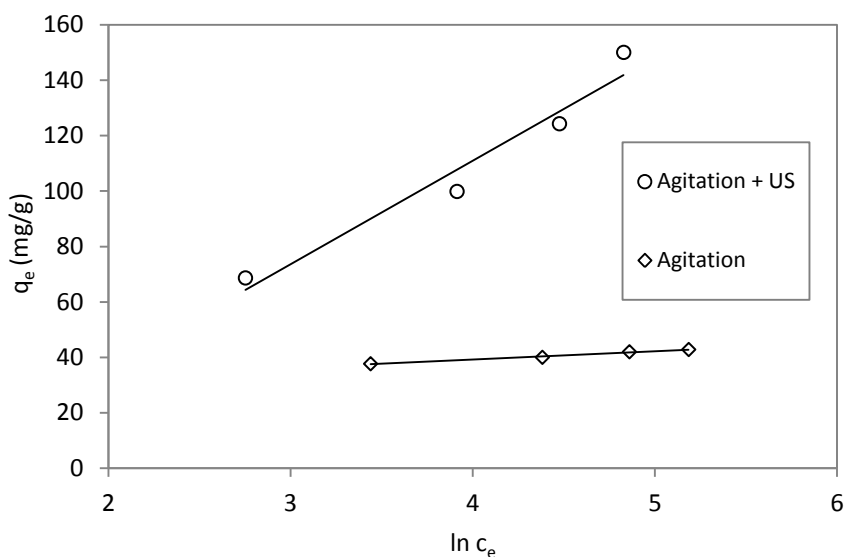


Figure III-20 : Modélisation des isothermes de sorption obtenues en l'absence et en présence d'ultrasons par l'équation de Temkin.

Tableau III-7 : Paramètres du modèle de Temkin pour l'enlèvement du BM avec et sans l'assistance des ultrasons.

	Agitation	Agitation + Ultrason
a_t (Lmg^{-1})	8839,86	0,36
b_t (Jmol^{-1})	826,58	66,39
R	0,9938	0,9767
MPE (%)	0,47	5,77

Par la comparaison des résultats des coefficients de corrélation et des valeurs des moyennes de pourcentage d'erreur, les trois modèles étudiés semblent valables, mais le modèle de Freundlich paraît le plus convenable pour la description des isothermes de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait, puis le modèle de Temkin et celui de Langmuir.

Conclusion

Le but de cette partie est d'étudier les effets de l'irradiation ultrasonore par la combinaison des ultrasons et de l'agitation mécanique sur la sorption du bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses par les graines de chardon de lait.

Les vitesses initiales de sorption obtenues en présence de l'irradiation ultrasonore (60 W), sont supérieures à celles observées en l'absence d'ultrasons par simple agitation (300 tr/min). Aussi, la capacité de sorption à l'équilibre augmente avec l'intensité des ultrasons de 30 à 60 W. Ce comportement est essentiellement dû à l'intensification des phénomènes de transfert de matière.

Les vitesses initiales de sorption ainsi que les quantités sorbées à l'équilibre en présence du champ ultrasonore sont plus élevées que celles obtenues par la méthode classique, quelle que soit la dose de sorbant. Ceci peut être attribué à l'amélioration du transfert de matière en présence des irradiations ultrasonores. Pour le dosage le plus élevé, l'amélioration de la sorption en présence d'ultrasons est faible, ceci est dû à la grande disponibilité des sites de sorption. Par contre pour la plus faible masse de sorbant, l'amélioration de la quantité sorbée à l'équilibre par agitation et ultrasonification simultanée est significative.

Pour toutes les concentrations initiales en colorant, une sorption beaucoup plus importante s'est produite par la combinaison des ultrasons et du mélange mécanique que par la méthode conventionnelle, aussi l'efficacité de l'assistance des ultrasons augmente lorsque la solution est concentrée. Cette amélioration peut être expliquée par l'intensification des phénomènes de transfert de matière par la microagitation acoustique, les ondes de choc, les microjets et les phénomènes hydrodynamiques dus à la cavitation acoustique et l'agitation mécanique.

La modélisation de la cinétique de sorption du BM par différentes doses de sorbants, montre que la cinétique est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre sauf pour les doses de sorbant les plus faibles (0,2 g), ainsi, en maintenant cette dose de sorbant et en variant la concentration initiale du colorant, la cinétique de sorption reste bien décrite par le modèle de pseudo-premier ordre.

Les isothermes de sorption du BM par les GCL, à une température de 25 °C, obtenues en l'absence et en présence du champ ultrasonore montrent que toutes les isothermes ont une allure du type L. ce qui signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption.

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été appliqués aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption du colorant étudié. Par la comparaison des résultats des coefficients de corrélation et des valeurs des moyennes de pourcentage d'erreur, les trois modèles étudiés semblent valables, mais le modèle de Freundlich paraît le plus convenable pour la description des isothermes de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait, puis le modèle de Temkin et celui de Langmuir.

La combinaison ultrasons-agitation semble être une technique très intéressante pour l'enlèvement du bleu de méthylène des effluents industriels par sorption.

Conclusions

Afin d'évaluer les graines de chardon de lait comme sorbant non conventionnel et à faible coût pour l'enlèvement d'un colorant basique, le bleu de méthylène, à partir de solutions aqueuses, des études ont été réalisées en modes batch.

Les principales caractéristiques des graines de chardon de lait employées dans cette étude ont été déterminées. Les graines de chardon de lait misent en contact avec l'eau relarguent une petite quantité d'ions. Cette quantité d'ions contribuant à l'augmentation de la conductivité électrique est relarguée durant 30 minutes.

Les valeurs déterminées pour les teneurs en fonctions de surface acides indiquent que les fonctions phénols puis lactones sont prédominantes. Le total des fonctions acides est plus important que celui des fonctions basiques. Le point de charge zéro du sorbant est de 4,9.

L'étude de la modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait permet de dégager plusieurs résultats quant aux mécanismes susceptibles de régir la cinétique de sorption. Cette étude a permis de caractériser les deux étapes limitantes des cinétiques de sorption du BM par les GCL en réacteur batch : le transport à travers le film externe et la diffusion intraparticulaire.

La comparaison des capacités de sorption théoriques obtenues par les transformées linéaires des modèles de Lagergren et de Blanchard avec celles des données expérimentales révèle que le modèle de Blanchard donne un meilleur ajustement des résultats expérimentaux. Ainsi, la cinétique de sorption du BM par les GCL est de pseudo-second ordre.

Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du soluté, la masse du sorbant, la température du milieu, le pH de la solution et la force ionique ont été examinés. L'enlèvement du BM augmente avec l'augmentation de la dose de sorbant. L'augmentation de la concentration du colorant de 50 à 250 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 12,52 à 53,33 mg/g respectivement.

L'augmentation de la masse des graines de chardon de lait entraîne une diminution de la capacité de sorption par unité de masse de sorbant et une diminution de la concentration du colorant en solution, c'est-à-dire une meilleure élimination du polluant. Lorsque la masse du sorbant passe de 0,1 à 0,8 g, la capacité de sorption diminue de 37,68 à 9,55 mg/g respectivement, mais le pourcentage d'élimination augmente de 37,68 à 76,4 % respectivement.

L'effet de la température du milieu sur les cinétiques de sorption du BM par les GCL montre que l'élévation de la température de la solution entraîne une diminution de la sorption, ce qui confirme que le processus de sorption du BM par les GCL est exothermique. La salinité du milieu entraîne une diminution de la quantité sorbée à l'équilibre. Il semble que les cations K^+ entrent en compétition avec les cations du BM pour occuper les sites de sorption. L'effet du pH a été étudié pour des pH allant de 3 à 11. A pH 3, la sorption est faible du fait de la compétition des ions H^+ avec les molécules de BM pour occuper les sites de sorption. A ce pH, la surface de les GCL est chargée positivement ($pH < pH_{PZC} = 4,9$). Ceci engendre des répulsions électrostatiques entre la

surface du sorbant et les cations du BM. La quantité sorbée augmente avec la hausse du pH de la solution. La quantité de BM sorbée passe de 4,84 à 13,33 mg/g et le pourcentage d'élimination augmente de 29,02 à 76,96 % lorsque le pH passe de 3 à 11 respectivement. Dans les solutions basiques, la surface de les GCL est chargée négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$), ce qui favorise l'attraction électrostatique entre les cations du BM et la surface de les GCL.

La détermination des isothermes de sorption du BM par les GCL, réalisée en réacteur fermé et parfaitement agité, permet d'établir un certains nombres de constatations. Nous relevons que les isothermes obtenues à différentes températures sont du type L, ce qui signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption.

L'ajustement des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du BM obtenues à différentes températures par l'équation de Freundlich est plus adéquat que les autres équations. Les valeurs du paramètre n du modèle de Freundlich sont supérieures à 1 ce qui indique que la sorption est favorable. Les moyennes des pourcentages d'erreur obtenus en appliquant la forme I de l'isotherme de Langmuir sont supérieures à ceux déterminées en utilisant l'équation de Freundlich. Par conséquent, le modèle de Freundlich donne un meilleur ajustement des données expérimentales par rapport à l'équation de Langmuir.

Les valeurs du paramètre adimensionnel de Hall sont comprises entre 0 et 1, ce qui prouve que les isothermes de sorption du BM par les GCL sont favorables. L'augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution des valeurs du paramètre de Hall. Ceci montre que l'augmentation de la concentration initiale du colorant favorise le processus de sorption.

L'application du modèle de Temkin montre que ce dernier ne peut pas décrire les données expérimentales de la sorption du BM par les GCL du fait des valeurs des moyennes des pourcentages d'erreur qui sont supérieures à ceux données par le modèle de Freundlich.

L'étude thermodynamique des isothermes de sorption indique que le processus de sorption du BM est spontané ($\Delta G^\circ < 0$). La variation de l'enthalpie est négative, ce qui indique l'exothermicité du processus de sorption. La valeur de la variation de l'entropie est petite et positive démontrant une légère augmentation du désordre à l'interface solide-solution durant la sorption du colorant.

En conclusion de la modélisation des équilibres isothermes de sorption, il en ressort qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente du fait qu'elle obéit à l'équation de Freundlich.

Aussi, une capacité maximale de sorption à 25°C de 264,55 mg/g a été obtenue par la forme 1 de l'équation de Langmuir. Cette capacité de sorption montre les aptitudes des GCL comme biosorbant à faible coût pour le traitement des eaux contaminées par le BM.

La capacité de sorption à l'équilibre augmente avec l'intensité des ultrasons de 30 à 60 W. Ce comportement est essentiellement dû à l'intensification des phénomènes de transfert de matière.

Les vitesses initiales de sorption ainsi que les quantités sorbées à l'équilibre en présence du champ ultrasonore sont plus élevées que celles obtenues par la méthode classique, quelle que soit la dose de sorbant. Ceci peut être attribué à l'amélioration du

transfert de matière en présence des irradiations ultrasonores. Pour le dosage le plus élevé, l'amélioration de la sorption en présence d'ultrasons est faible, ceci est dû à la grande disponibilité des sites de sorption. Par contre pour la plus faible masse de sorbant, l'amélioration de la quantité sorbée à l'équilibre par agitation et ultrasonification simultanée est significative.

Pour toutes les concentrations initiales en colorant, une sorption beaucoup plus importante s'est produite par la combinaison des ultrasons et du mélange mécanique que par la méthode conventionnelle, aussi l'efficacité de l'assistance des ultrasons augmente lorsque la solution est concentrée. Cette amélioration peut être expliquée par l'intensification des phénomènes de transfert de matière par la microagitation acoustique, les ondes de choc, les microjets et les phénomènes hydrodynamiques dus à la cavitation acoustique et l'agitation mécanique.

La modélisation de la cinétique de sorption du BM par différentes doses de sorbants, montre que la cinétique est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre sauf pour les doses de sorbant les plus faibles (0,2 g), ainsi, en maintenant cette dose de sorbant et en variant la concentration initiale du colorant, la cinétique de sorption reste bien décrite par le modèle de pseudo-premier ordre.

Les isothermes de sorption du BM par les GCL, à une température de 25 °C, obtenues en l'absence et en présence du champ ultrasonore montrent que toutes les isothermes ont une allure du type L. ce qui signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption.

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été appliqués aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption du colorant étudié. Par la comparaison des résultats des coefficients de corrélation et des valeurs des moyennes de pourcentage d'erreur, les trois modèles étudiés semblent valables, mais le modèle de Freundlich paraît le plus convenable pour la description des isothermes de sorption du bleu de méthylène par les graines de chardon de lait, puis le modèle de Temkin et celui de Langmuir.

La combinaison ultrasons-agitation semble être une technique très intéressante pour l'enlèvement du bleu de méthylène des effluents industriels par sorption.

Après cette étude, nous pouvons juger que les graines de chardon de lait sont un biosorbant bon marché à faible coût, qui possède une grande capacité pour éliminer le bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses en réacteur fermé. Nous proposons d'approfondir ce travail en étudiant :

- la désorption du BM par les GCL et les possibilités de régénération totale,
- étudier la sorption d'autres colorants par les GCL.
- étudier la sorption en mode continu des colorants par les GCL.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R., Rao A., Martin-Gullon I., Grulke E. Carbon materials in environmental applications. In: Radovic, L.R. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, 27, 1-66, 2001.
- [2] Desjardins R. *Le traitement des eaux*. Deuxième édition, Ecole polytechnique de Montréal, 1990.
- [3] Peternel W.S., Winkler-Hechenleitner A.A., and Gómez Pineda E.A. Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. *Biores. Technol.*, 68, 95-100, 1999.
- [4] Streat, M., Patrick, J.W., Pérez, M.J. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Res.*, 29, 467-472, 1995.
- [5] Lodeiro P., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: Kinetic and equilibrium studies. *Environement. poll.*, 5, 1-10, 2005.
- [6] Chandra Sekhar K., Subramanian S., Modak J.M., Natarajan K.A. Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. *Int. J. Miner. Process.*, 53, 107-120, 1998.
- [7] Al-Asheh S., Banat F., Al-Omari R., Duvnjak Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere*, 41, 659-665, 2000.
- [8] Mckay G., Ho Y.S. Pseudo-second-order model for sorption process. *Process. Biochem.*, 34, 451-465, 1999.
- [9] Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Le Cloirec P. Modeling of single and competitive metal adsorption onto a natural polysaccharide, *Environ. Sci. Technol.* 36, 2242–2248, 2002.
- [10] Özacar M., Ayhan engilb I. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Biores. Technolog.*, 96, 791-795, 2005.
- [11] Joseph O. Pignon M. H. Emmanuel E. Gourdon R. *Utilisation de la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds*. Ed. SFGP, Paris, France. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 96, 2007.
- [12] Banerjee S, Dastidar M.G. Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics. *Biores. Technolog.*, 96, 1919- 1928, 2005.
- [13] Fiol N., Villaescusa I., Martõnez M., Miralles N., Poch J. Joan Serarols Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology*, 50, 132-140, 2006.
- [14] Phan N. H., Rio S., Faur C., Le Coq L., Le Cloirec P., Nguyen T. Hong. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Sci. Dir. Carbon*, 44, 2569-2577, 2006.
- [15] Kumar U., Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Biores. Technolog.*, 97, 104-109, 2006.
- [16] Zawlotzki Guivarch E., *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrichimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques*, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 24 septembre 2004.
- [17] Gulkaya I., Surucu G. A., Dilek F. B., Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *J. Hazardous Materials*, 136, 763-769, 2006.
- [18] Manahan S.E., *Environmental chemistry*, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, 1994.

- [19] Willmott NJ., Guthrie JT., Nelson G. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *JSDC*, 114, 38-41, 1998.
- [20] Pagga U., Brown D. The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15, 4, 479-491, 1986.
- [21] Barclay S., Buckley C. Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, for the South African. Water Research Commission, Vol.1, January 2000.
- [22] Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M. The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes and Pigments*, 54, 67-78, 2002.
- [23] Sun L-M., Meunier F. Adsorption. Aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur*, J 2730.
- [24] Meljac L. Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées, modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et de l'Université Jean Monnet, décembre 2004.
- [25] Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 33, 2469-2479, 1999.
- [26] Arnaud P. Chimie organique. 16e édition, Bordas, Paris, p. 529, 1997.
- [27] Chiou, M.S., Ho, P.Y., Li, H.Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes Pigments*, 60, pp. 69-84, 2004.
- [28] Lagergren S., Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, *K sven. Vetenskapsak. Handl.* 24, 1-39, 1898.
- [29] Blanchard G., Maunaye M., Martin G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18, 1501-1507, 1984.
- [30] Ho Y.S., McKay G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng* 76, 822-827, 1998.
- [31] Boyd G.E., Adamson A.E., Meyers L.S. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2836-2848, 1947.
- [32] Weber J. Jr. Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, *Weley interscience*, N Y, Chap. 5, 199-259, 1972.
- [33] Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 10, 3973-3993, 1960.
- [34] Limousin G., gaudet J.-P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M. "Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement", *Applied Geochemistry*, 22, 294-275, 2007.
- [35] Chitour Ch.E., physico-chimie des surfaces, tome 2, deuxième édition, Office des Publications Universitaires, 135-140, 1981.
- [36] Freundlich H. On adsorption in solution. *Z. Physik. Chem.* 57, 385-471, 1906.
- [37] Temkin M.J., Pyzhev V., Recent modifications to Langmuir Isotherms, *Acta Physiochim. USSR* 12, 217-222, 1940.
- [38] Grini G, Badot P-M, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Edition Presses Universitaires de Franche-comté, 2007.
- [39] Özer A., Tümen F., Bildik M. Cr(III) removal from aqueous solutions by depectinated sugar beet pulp. *Environmental Technology*, 18, 893-901, 1997.
- [40] Gonze E. Contribution au développement industriel de réacteurs à ultrasons de haute fréquence. Application à l'oxydation de polluants organiques. Association de systèmes émetteurs. Conception et modélisation. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 1996.

- [41] Valette E. Contribution expérimentale à l'étude de l'hydrodynamique et du micromélange engendré par les ultrasons de haute fréquence. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 2002.
- [42] Suslick K.S. *Ultrasound: Its chemical, physical and biological effects*, VCH Publishers, New York, 1988.
- [43] Blake F.G. Tech. Mem. N°9, Acoustics Research Laboratory, Harvard University, Massachusetts, 1949.
- [44] Crum L.A. Rectified diffusion. *Ultrasonics* 215-223, 1984.
- [45] Putterman S.J. Sonoluminescence: sound into light. *Scientific American*, 32-37, 1995.
- [46] Nolting B.E., Neppiras E.A. Cavitation produced by ultrasonics. *Proceedings of the Physical Society* 63, 674-685, 1950.
- [47] Neppiras E.A. Acoustic cavitation. *Physics Reports* 61, 160-251, 1980.
- [48] Flint E.B., Suslick K.S. The temperature of cavitation. *Science* 253, 1397-1399, 1991.
- [49] Hiller R., Putterman S.J., Barber B. Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence. *The American Physical Society* 69, 1182-1184, 1992.
- [50] Crum L.A. Sonoluminescence, sonochemistry, and sonophysics. *The journal of Acoustical Society of America* 95, 559-562, 1994.
- [51] Suslick K.S., Gawienowski J.J., Schubert P.F., Wang H.H. Alkane sonochemistry. *The Journal of Physical Chemistry* 87, 2299-2301, 1983.
- [52] Sirotiyuk M.G. Ultrasonic cavitation. *Soviet Physics Acoustics* 8, 255-272, 1962.
- [53] Suslick K.S. The chemical effects of ultrasound. *Scientific American* 260, 80-86, 1989.
- [54] Monnier H., Wilhelm A.-M., Delmas H. Influence of ultrasound on mixing on the molecular scale for water and viscous liquids. *Ultrasonics Sonochemistry* 6, 67-74, 1999.
- [55] Monnier H., Wilhelm A.M., Delmas H. The influence of ultrasound on micromixing in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Science* 54, 2953-2961, 1999.
- [56] Frenkel V., Gurka R., Liberzon A., Shavit U., Kimmel E. Preliminary investigations of ultrasound induced acoustic streaming using particle image velocity. *Ultrasonics* 39, 153-156, 2001.
- [57] Boldo P., Renaudin V., Gondrexon N., Chouvellon M. Enhancement of the knowledge on the ultrasonic reactor behaviour by an interdisciplinary approach. *Ultrasonics Sonochemistry* 11, 27-32, 2004.
- [58] Chouvellon M. Étude expérimentale par visualisation et spectrométrie des caractéristiques physiques d'un réacteur sonochimique. Thèse de l'Université Jean Monnet, Saint-Étienne, 1999.
- [59] Luche J.L. *Synthetic organic sonochemistry*. Plenum Press, New-York et Londres, Chapter 1, 1998.
- [60] Elder S.A. Cavitation micristreaming. *Journal of Acoustical Sonochemistry of America* 31, 54-64, 1958.
- [61] Pavan F.A., Mazzocato A. C., Gushikem Y. Bioresource Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology* 99, 3162-3165, 2008.
- [62] Ncibi M.Ch., Mahjoub B.a.b., Seffen M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption, by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *Journal of Hazardous Materials B139*, 280-285, 2007.
- [63] Racemosa C.var. Sevilay Cengiz C., Cavas L. Removal of methylene blue by invasive marine seaweed. *Bioresource Technology* 99, 2357-2363, 2008.

- [64] Leandro Oliveira S., Adriana Franca S., Thiago Alves M., Sonia Rocha D.F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters *Journal of Hazardous Materials* 155, 507–512, 2008.
- [65] Krishna G. Bhattacharyya, Arunima Sh. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes and Pigments* 65, 51-59, 2005.
- [66] Runping H., Yuanfeng W., Pan H., Jie Sh., Jian Yang b., Yongsen L. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode. *Journal of Hazardous Materials B137*, 550–557, 2006.
- [67] Hameed B.H. Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* 162, 939–944, 2009.
- [68] Hameed B.H. Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 162, 344–350, 2009.
- [69] Flavio A. Pavan, Lima Eder C., Silvio L.P. Dias a,b, Mazzocato Ana C. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous Materials* 150, 703–712, 2008.
- [70] Tamez Uddin Md., Akhtarul Islam Md., Shaheen M., Rukanuzzaman Md. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164, 53–60, 2009.
- [71] Ofomaja E. Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose Augustine. *Biochemical Engineering Journal* 40, 8–18, 2008.
- [72] Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials* 158, 65–72, 2008.
- [73] Hameed, B.H.; Ahmad, A.A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *J. Hazard. Mater.*, 164, 870–875, 2009.
- [74] Hameed B.H., Krishni R.R., Sata S.A. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions *Journal of Hazardous Materials* 162, 305–311, 2009.
- [75] Hameed B.H. Grass waste: A novel sorbent for the removal of basic dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 233-238 2008.
- [76] Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous Materials* 158, 499–506, 2008.
- [77] Vasanth Kumar K., Porkodi K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *Journal of Hazardous Materials* 146, 214–226, 2007.
- [78] Dogan M., Abak H., Alkan M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *Journal of Hazardous Materials* 164, 172–181, 2009.
- [79] Betina R., Cardoso N. F., Lima E. C., Vaggetti J. C.P., Simon N. M., Calvete T., Catalu~na Veses R. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 536–550, 2008.
- [80] Hameed B.H. Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions *Journal of Hazardous Materials* 161, 753–759, 2009.
- [81] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Tifouti L., Pétrier C. Effects of ultrasound on adsorption-desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon. *Ultrason. Sonochem* 10, 109-114, 2003.
- [82] Breitbach M., BATHEN D. Influence of ultrasound on adsorption processes. *Ultrason. Sonochem* 8, 277-283, 2001.

- [83] Li Z., Li X., Xi H., Hua B. Effects of ultrasound on adsorption equilibrium of phenol on polymeric adsorption resin. *Chem. Eng J* 86, 375-379, 2002.
- [84] Li Z., Xu K., Li X., Xi H., Hua B., Li F. Effect of ultrasound on desorption kinetics of phenol from polymeric resin. *Ultrason. Sonochem* 13, 225–231, 2006
- [85] Ji J.-b., Lu, X.-h., Xu, Z.-C. Effect of ultrasound on adsorption of Geniposide on polymeric resin. *Ultrason. Sonochem* 13, 463-470, 2006.
- [86] Schueller B.S., Yang R.T. Ultrasound enhanced adsorption and desorption of phenol on activated carbon and polymeric resin. *Ind. Eng. Chem Res* 40, 4912-4918, 2001.
- [87] Qin W., Wang D., Dai Y. Effect of ultrasound on resin adsorption dynamics of acetic acids. *Qinghua Daxue Xuebao. Ziran Kexueban* 41, 28-31, 2001.
- [88] Entezari M.H., Ghows N., Chamsaz M. Combination of ultrasound and discarded tire rubber: removal of Cr (III) from aqueous solution. *J. Phys. Chem A* 109, 4638–4642, 2005.
- [89] Juang R.-S., Lin S.-H., Cheng C.-H. Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound. *Ultrason. Sonochem* 13, 251-260, 2006.
- [90] Boehm H P. Chemical identification of surface groups. *Advances in Catalysis* 16, 179-274, 1966.
- [91] Lautrette S. Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation application à la synthèse d’analogues de saponines et de nucléosides, Thèse de doctorat, Université de limoges, 2004.
- [92] Leon C A., Leon y., Solar J M., Calemma V., Radovic L R. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon* 30, 797-811, 1992.
- [93] Garden V A., Weiss D E., Willis J B. A new interpretation of the acidic and basic structures in carbon (I). Lactone groups of the ordinary and fluorescence types in carbons. *Aust. J. Chem* 10, 195-308, 1957.
- [94] Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic Chemistry*, Weley- interscience, John Wiley et Sons, 2nd edition, 1981.
- [95] Özer A., Dursun G. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *J. Hazard. Mater.* 146, 262–269, 2007.
- [96] Gürses A., Do gar C., Karaca S., İkyıldız M. Ac., Bayrak R. Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye, *J. Hazard. Mater.* 131, 254–259, 2006.
- [97] Hameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes Pigments* 75, 143–149, 2007.
- [98] Tan I.A.W., Hameed B.H., Ahmad A.L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon, *Chem. Eng. J.* 127, 111–119, 2007.
- [99] El-Sharkawy E.A., Soliman A.Y., Al-Amer K.M. Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation, *J. Colloid Interface Sci.* 310, 498–508, 2007.
- [100] El-Qada E.N., Allen S.J., Walker G.M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *Chem. Eng. J.* 135, 174–184, 2008.
- [101] Hall K.R.; Eagleton L.C.; Acrivos A.; Vermeulen T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam* 5, 212-223. 1966.
- [102] Weber J.Jr. Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R.L. et Pitts J.N., Weley interscience N. Y. 5, 199-259, 1972.
- [103] Hamdaoui O., Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations

allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147, 381-394, 2007.

- [104] Özer A., Tümen F., Bildik M. Cr(III) removal from aqueous solutions by depectinated sugar beet pulp. *Environmental Technology* 18, 893-901, 1997.