

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE Génie des procédés



Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de master

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Thème

**Etude de capacité d'adsorption d'un déchet
végétal**

Présenté par :

HAMADOUCH MED YACINE

Soutenu le 06/07/2020 devant le jury composé de

Président : HADOU Nabila

MCB

Université de Mostaganem

Examineur : DELALI Halima

MAA

Université de Mostaganem

Encadreur : BENZEKRI BENALLOU .M

MCB

Université de Mostaganem

Année universitaire : 2019-2020

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné le souffle et la capacité de terminer ce travail.

J'exprime ma sincère gratitude à M. BENZEKRI MOKHTAR qui m'a guidé et encadré, et je le remercie pour tous ses conseils et son aide dans l'avancement de mes recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout au long de la réalisation de cet humble travail. Je remercie les membres du jury qui ont accepté d'examiner mon travail et de l'enrichir de leurs propositions. Un grand merci aux membres du laboratoire pour leur soutien et leurs encouragements. Enfin, je voudrais également remercier toutes les personnes qui ont participé directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Résumé

L'objectif de cette étude est la mise en place d'un nouveau matériau naturel (biomasse) pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) comme modèle de colorant organique. Le Biosorbant a été préalablement caractérisé par la détermination de l'indice d'iode, le pHPCZ, et la méthode de Boehm. Nous avons étudié le phénomène d'adsorption en variant certains paramètres physicochimiques (concentration initiale du bleu de méthylène (BM), pH, temps de contact, concentration en biomasse et la température). L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la biomasse est bien décrite par le modèle du second ordre. L'isotherme d'adsorption est mieux décrite par le modèle de Langmuir avec un coefficient de détermination plus élevé que celui de Freundlich. La quantité maximale éliminée par le Biosorbant étant de 285,7 mg.g⁻¹. Le pH de la solution a une influence importante sur le rendement de décoloration. D'autre part, l'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée et exothermique. L'efficacité de ce Biosorbant a aussi été montrée par la dépollution des eaux usées réelles,

Mots clés : Biosorption, Elimination, Biosorbant, Bleu de Méthylène, Biomasse.

Abstract

The objective of this study is the establishment of a new natural material (biomass) for the elimination of methylene blue (BM) as an organic dye model. The Biosorbent was previously characterized by the determination of the iodine index, the pHZPC, and the Boehm method. We studied the adsorption phenomenon by varying certain physicochemical parameters (initial concentration of methylene blue (BM), pH, contact time, biomass concentration and temperature). All of the results obtained show that the kinetics of methylene blue adsorption on biomass is well described by the second order model. The adsorption isotherm is better described by the Langmuir model with a higher coefficient of determination than that of Freundlich. The maximum amount eliminated by the Biosorbent being 285.7 mg.g⁻¹. The pH of the solution has an important influence on the discoloration yield. On the other hand, the thermodynamic study revealed that the adsorption is spontaneous and exothermic. The effectiveness of this Biosorbent has also been shown by the depollution of real wastewater.

Keywords: Biosorption, Elimination, Biosorbent, Methylene Blue, Biomass.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير مادة طبيعية للتخلص من أزرق الميثيلين. درسنا ظاهرة الامتزاز من خلال تغيير بعض المعايير الفيزيائية و الكيميائية. تظهر جميع النتائج التي تم الحصول عليها أن حركية امتزاز أزرق الميثيلين على الكتلة الحيوية جيدة في نموذج الترتيب الثاني. يتم وصف حركة الامتزاز بشكل أفضل من قبل نموذج لونغمير. الكمية القصوى التي تم التخلص منها بواسطة المدمص هي 7.285 مغ. ع^٤. إن الأس الهيدروجيني للمحلول له تأثير مهم على عائد تغير اللون. من ناحية أخرى، كشفت الدراسة الديناميكية الحرارية أن الامتزاز عفوي وحراري. وقد أظهرت فعالية هذا الماصة الحيوية أيضاً من خلال تلوث المياه العادمة الحقيقية.

الكلمات المفتاحية: الامتصاص البيولوجي، الإزالة، الامتصاص البيولوجي، الميثيلين الأزرق، الكتلة الحيوية

Liste des figures

Figure I - 1: Schéma de l'adsorption physique [8].	16
Figure I - 2: Diagramme d'énergie d'une molécule adsorbée [11].	17
Figure I - 3: représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif.	20
Figure III - 1: Méthode de préparation d'un Biosorbant.	34
Figure III - 2: Détermination du pHPCZ du Biosorbant.	36
Figure III - 3: Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.	39
Figure III - 4: Taux d'élimination de Bleu du Méthylène en fonction du temps.	41
Figure III - 5: Taux d'élimination du Bleu Méthylène.	42
Figure III - 6: Taux d'élimination en fonction du pH.	43
Figure III - 7: Isotherme d'adsorption.	45
Figure III - 8: Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du colorant BM.	46
Figure III - 9: Application du modèle de Freundlich.	46
Figure III - 10: Application du modèle de Temkin.	47
Figure III - 11: Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre.	48
Figure III - 12: Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre.	48
Figure III - 13: Modèle de la cinétique selon la diffusion intra-particulaire.	49
Figure III - 14: Evolution de Ln Kd en fonction de 1/T pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par un Biosorbant (100 mg.L ⁻¹).	50

Liste des tableaux

Tableau I - 1: Tableau comparatif entre la physiosorption et la chimisorption [12].....	17
Tableau II - 1: résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.	30
Tableau III - 1: Résultats de pH initial et pH final.	36
Tableau III - 2: Résultats de l'indice de BM, surface accessible et pHZPC de biosorbant étudié.....	37
Tableau III - 3: Groupements chimiques à la surface du biosorbant (méthode de Boehm)	38
Tableau III - 4: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du BM.	39
Tableau III - 5: Etude du temps d'équilibre d'adsorption pour les deux concentrations.	40
Tableau III - 6: Effet de la dose sur l'adsorption du BM avec 100 mg.L^{-1} et 60 min.	41
Tableau III - 7: Effet du pH sur l'adsorption (BM) avec 8 g.L^{-1} , 100 g.L^{-1} et 60 min.	42
Tableau III - 8 : Les valeurs de l'isotherme d'adsorption de BM (pH=11).....	44
Tableau III - 9: Paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption du colorant BM sur un biosorbant.....	47
Tableau III - 10: Paramètre cinétiques d'adsorption du Bleu Méthylène.....	49
Tableau III - 11: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant (BM) par un Biosorbant.	50

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	12
-------------------	----

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

I.1. Généralités.....	15
I.2. Types d'adsorption	15
I.2.1. Adsorption physique (ou physisorption)	15
I.2.2. Adsorption chimique	16
I.3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	18
I.3.1. Nature du soluté	18
I.3.2. Caractéristiques physico-chimiques de la solution	18
I.3.3. Caractéristiques de l'adsorbant.....	18
I.4. La surface spécifique des adsorbants.....	19
I.5. Cinétique d'adsorption.....	20
I.5.1. Modèle pseudo-premier ordre.....	21
I.5.2. Modèle pseudo- second ordre	21
I.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	21
I.6. Modèles d'isothermes d'adsorption.....	22
I.6.1. Model de Langmuir	22
I.6.2. Model de Freundlich.....	22
I.6.3. Modèle de Temkin.....	23
I.7. La thermodynamique d'adsorption.....	23

Chapitre II : Généralités les colorants

II.1. Introduction.....	26
II.2. Classification des colorants.....	26
II.2.1. Classification chimique	26
II.2.2. Classification selon le domaine d'application	28
II.2.2.1. Colorants à mordant.....	28
II.2.2.2. Colorants acides ou anioniques	28
II.2.2.3. Colorants basiques ou cationiques.....	29
II.2.2.4. Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés	29

II.2.2.5. Colorants réactifs	29
II.2.2.6. Colorants directs	29
II.2.2.7. Colorants dispersés	29
II.2.3. Colorant étudié.....	30
II.3. Toxicité du bleu de méthylène	31
II.4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	31

Chapitre III : Etude expérimentale

III.1 Préparation de l'adsorbant	34
III.2. Techniques de caractérisation	35
III.2.1. Indice de bleu de méthylène	35
III.2.2. Détermination de la surface accessible au bleu de méthylène	35
III.2.3. pH de Point de Charge Zéro (pH _{PCZ})	35
III.2.4. Méthode de Boehm.....	37
III.3 Principe de la spectrophotométrie UV /Visible	38
III.4. Adsorption du colorant (BM) sur un biosorbant.....	39
III.4.1. Préparation de la solution de colorant (BM)	39
III.4.2. Courbes d'étalonnage.....	39
III.4.3 Détermination des temps d'équilibre d'adsorption du colorant	40
III.4.4 L'effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption	41
III.4.5. Influence du pH	42
III.4.6. Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène	43
III.4.7. Cinétique d'adsorption.....	48
III.4.8. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption de colorant	50
Conclusion générale	52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	54

Introduction générale

INTRODUCTION

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance. L'eau potable est bien sûr le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme il est clair que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace et/ou une difficulté pour la production d'eau potable [1].

A l'instar des autres pays bien avancés au niveau de la protection de l'environnement, l'Algérie fait son bonhomme de chemin, en décrétant des lois qui contraindraient les industriels en fonction de leur activité à s'équiper d'unités de traitement des eaux pour diminuer la charge polluante des effluents avant leur déversement dans les cours d'eau ou dans la mer via les réseaux d'assainissement.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants [2].

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des différents polluants. Aujourd'hui la séparation par adsorption constitue une des technologies d'élimination des polluants les plus importantes, jugée supérieure à d'autres techniques de réutilisation de l'eau en termes de coût initial, la simplicité de la conception, la facilité d'utilisation et l'insensibilité à des substances toxiques [3].

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique ou cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation [4].

L'objectif de notre travail au laboratoire est l'évaluation d'un déchet végétal à l'état brut comme adsorbant pour l'élimination des polluants issus d'un colorant synthétique.

Chapitre I

I.1. Généralités

Les propriétés d'adsorption ont été utilisées depuis longtemps. Les égyptiens, dans les années 1550 A.C., ont utilisé le charbon actif pour le traitement des odeurs en médecine. Un siècle plus tard, les phéniciens ont été les précurseurs de l'utilisation du charbon actif pour la purification de l'eau potable. Beaucoup plus tard, le charbon actif a été utilisé au niveau industriel (18ème siècle) pour la décoloration de sirop de sucre. Actuellement, le domaine d'application des procédés d'adsorption est varié, soit dans la chimie fine soit dans la pétrochimie, spécialement en ce qui concerne l'environnement (séparation et purification des effluents) [5].

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [4] [1].

Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions [6].

I.2. Types d'adsorption

I.2.1. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses contrairement à la chimisorption. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [7]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées [8].

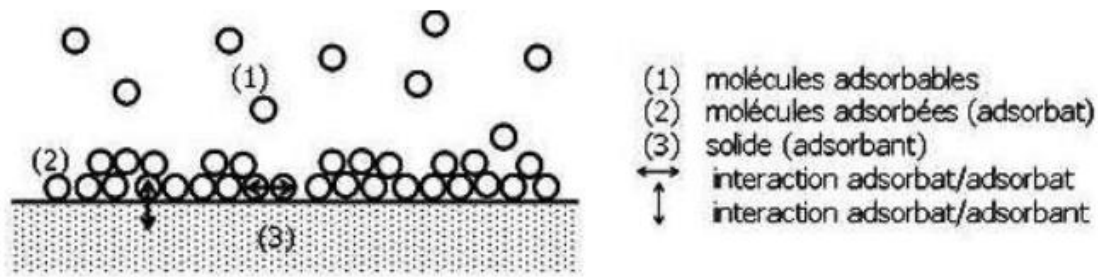


Figure I - 1: Schéma de l'adsorption physique [8].

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles [8].

I.2.2. Adsorption chimique

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 kcal/mol) plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [9].

Pour ce mode d'adsorption les molécules adsorbées subissent un changement de structure et un réarrangement de la densité d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante. La particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse ou liquide. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, nous pouvons envisager différents types de liaisons, soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons, soit une liaison covalente.

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [10].

La figure suivante illustre les énergies mises en jeu au cours de l'adsorption d'une molécule.

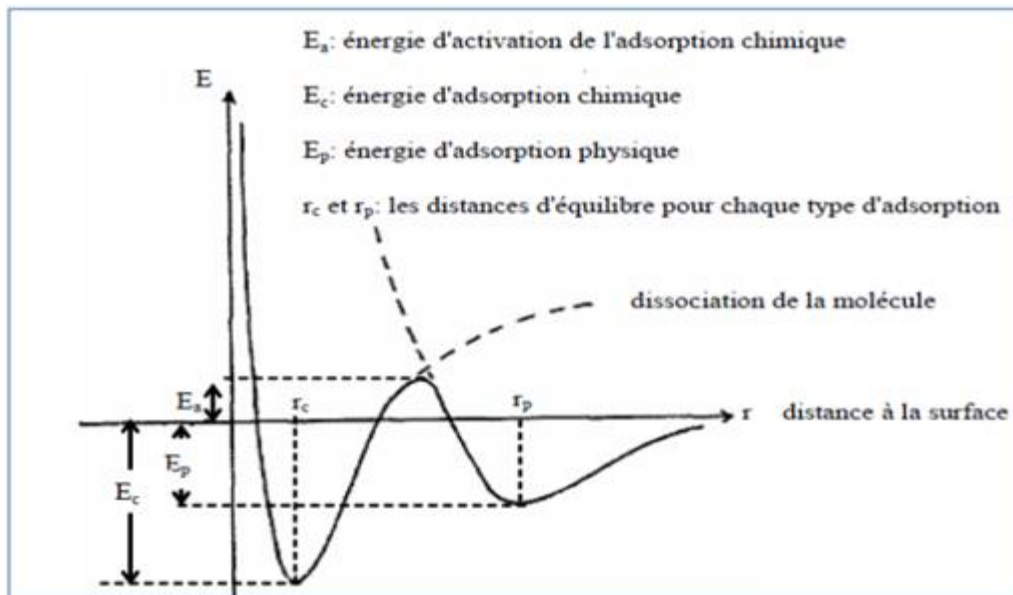


Figure I - 2: Diagramme d'énergie d'une molécule adsorbée [11].

Tableau I - 1: Tableau comparatif entre la physiosorption et la chimisorption [12].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaison	Forces de Van Der-Waals	Liaisons chimiques
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide et pratiquement indépendante de la température	Très lente
Formation des couches	Formation de monocouche ou Multicouches	Formation d'une monocouche Seulement
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Energie d'activation peut être mise en jeu dans le procédé
Chaleur d'adsorption	Exothermique 1 à 10 kcal/mol	Exothermique 15 à 25 kcal/mol
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbat	plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Identité de l'adsorbat	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules

I.3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

I.3.1. Nature du soluté

L'adsorption d'un soluté sur charbon actif est fortement liée à la nature du soluté (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation, solubilité). La solubilité joue un rôle important, d'où la capacité d'adsorption semble être plus favorisée pour les composés moins solubles [13]. La taille de la molécule (ou la masse molaire) est également à prendre en compte, puisque l'encombrement de la molécule peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les plus petits pores. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile [14].

I.3.2. Caractéristiques physico-chimiques de la solution

De très nombreux auteurs ont noté la diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmente [15]. L'augmentation de la température conduit, en effet, d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption.

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable. Par contre, pour les composés dont le pKa est voisin des pH étudiés, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés [16]. L'adsorption de composés organiques n'est pas modifiée par la présence de tampon dans le milieu [17].

I.3.3. Caractéristiques de l'adsorbant

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels à la surface du charbon par traitement chimique des charbons, l'augmentation de l'acidité de la surface se traduit par une augmentation de la polarité de la surface et donc favorise une diminution de l'adsorption des composés hydrophobes.

Shaobin Wang [18] a utilisé le HNO₃ comme agent activant du charbon actif, ce qui lui a permis de percevoir la production importante des groupements fonctionnels sur sa surface,

tels que les acides carboxyles et lactone, résultant en une réduction de l'adsorption des colorants basiques.

Toutefois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté-charbon sont principalement de nature physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon [14].

I.4. La surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption monocouche « q_m » [14].

La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse S_{mic} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. Elle est reliée au volume du pore W_0 ($\text{cm}^3 .\text{g}^{-1}$), et à la largeur du pore L (nm) par une simple relation géométrique.

$$S_{\text{mic}} = \frac{2.10^3 W_0}{L} \quad \text{I.1}$$

La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ environ [19].

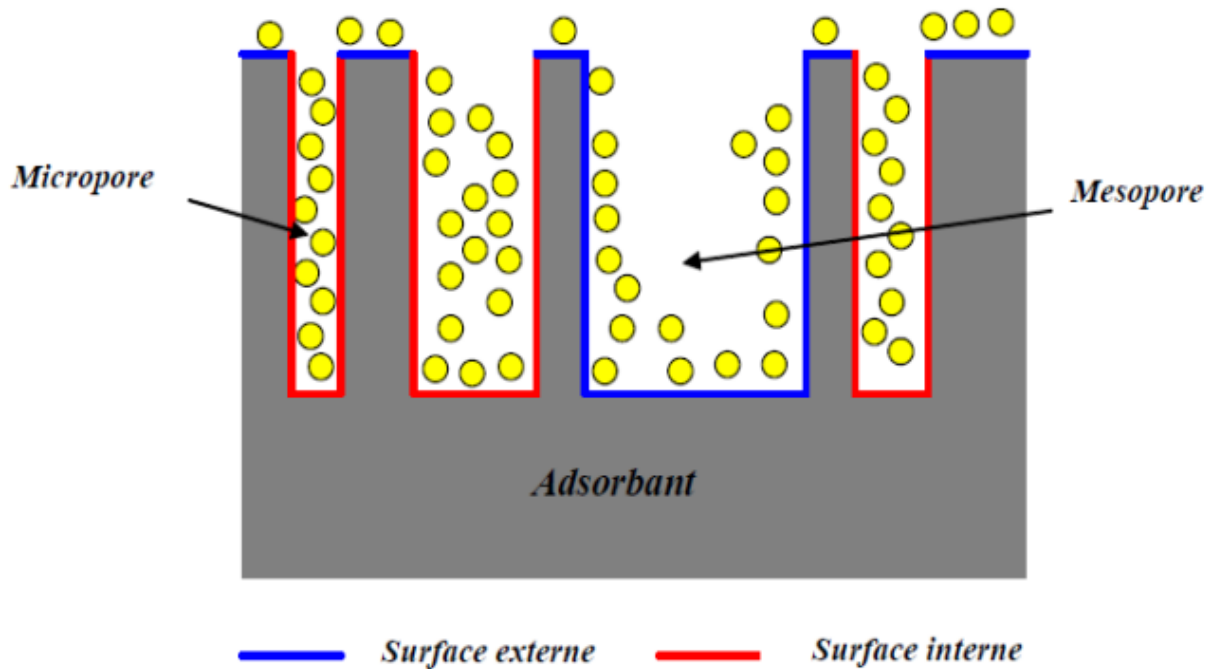


Figure I - 3: représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif.

I.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la variation de la quantité de polluant adsorbé sur un support solide en fonction du temps. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. Cette modélisation a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption [20, 21].

Trois étapes limitantes sont généralement considérées :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant.
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs.
- la réaction d'adsorption elle-même.

Au cours des expériences d'adsorption, une agitation des solutions est généralement maintenue, ce qui permet de les considérer comme homogènes et de négliger la diffusion des espèces dans le volume de la solution [20].

Trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire [21].

I.5.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-premier ordre a été proposé par Lagergren en 1898. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite avec l'équation I.2.

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q(t)) \quad \text{I.2}$$

$q(t)$ est la quantité de soluté adsorbé au temps t en (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1}) ;

q_e : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1}) ;

k_1 une constante cinétique.

Après intégration, on obtient l'équation I.3.

$$\ln(q_e - q(t)) = \ln(q_e - q_0) - k_1 t \quad \text{I.3}$$

q_0 est la quantité initiale de soluté en (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1}).

I.5.2. Modèle pseudo- second ordre

Développé par Y.S. Ho et G. McKay [22] pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo- second ordre suit l'équation II.4.

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q(t))^2 \quad \text{I.4}$$

$q(t)$ est la quantité de soluté adsorbé au temps t en (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1}) ;

q_e : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1}) ;

k_2 une constante cinétique.

Après intégration, on obtient l'équation II.4

$$\frac{1}{q_e - q(t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{I.5}$$

Cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo ordre 1 pour de nombreux biosorbants [22].

I.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Allen et al. (Allen et al. 1989) ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée de t (équation II.5.)

$$q(t) = k_{int} t^{1/2} \quad \text{I.6}$$

k_{int} est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

I.6. Modèles d'isothermes d'adsorption

Il existe différents modèles théoriques qui décrivent la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre et la concentration. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes. Ces modèles peuvent illustrer des adsorptions en mode statique ou dynamique. Dans ce qui suit, nous exposerons quelques modèles :

I.6.1. Model de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se mettent en place (Do, 1998). Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- Chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [23].

L'équation de Langmuir peut être écrite comme suit :

$$\text{Forme non linéaire : } q_e = \frac{bK_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{I.7}$$

$$\text{Forme linéaire : } \frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L b} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{b} \quad \text{I.8}$$

Avec :

q_e : est la quantité de soluté adsorbée par unité de poids adsorbant (mg.g^{-1}) ;

C_e : la concentration d'équilibre du soluté dans la solution en vrac (mg.L^{-1}) ;

b : la capacité d'adsorption monocouche (mg.g^{-1}) ;

K_L : est la constante liée à l'énergie d'adsorption libre.

(K_L est l'inverse de la concentration à laquelle la moitié de la saturation de l'adsorbant est atteinte) [24].

I.6.2. Model de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface, les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique

des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes :

$$\text{Forme non linéaire :} \quad q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{I.9}$$

$$\text{Forme linéaire :} \quad \ln q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_F \quad \text{I.10}$$

Avec :

q_e : est la quantité de soluté adsorbé par unité de poids de charbon actif (mg.g^{-1}),

C_e : la concentration à l'équilibre de soluté dans la solution globale (mg.L^{-1}),

K_F : constante indicative de la capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg.g^{-1}),

$1/n$: constante indique l'intensité de l'adsorption [25].

I.6.3. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbant décroît linéairement avec le taux de recouvrement θ . C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène.

Le modèle a été ensuite utilisé en phase liquide, en traçant q_e ou θ en fonction de $\ln C_e$

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \theta = (RT/\Delta Q) \ln(K_T \cdot C_e) \quad \text{I.11}$$

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

T température absolue (en K) ;

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (en J.mol^{-1}) ;

K_T : constante de Temkin (en L.mg^{-1}) [14].

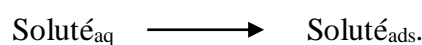
La linéarisation de cette équation donne :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad \text{I.12}$$

Si l'équation de Temkin est vérifiée, en traçant θ en fonction de $\ln C_e$ nous devons obtenir une droite dont la pente conduit à $RT/\Delta Q$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $RT \ln K_T / \Delta Q$.

I.7. La thermodynamique d'adsorption

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est un équilibre thermodynamique pouvant être schématisé comme suit :



Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre K_d donnée par la loi d'action de masse :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{I.13}$$

Sachant que :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad \text{I.14}$$

Donc :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} * \frac{V}{m} \quad \text{I.15}$$

Avec : q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ;
 C_0 : concentration initiale en soluté ;
 C_e : concentration résiduelle à l'équilibre.

La variation de l'enthalpie libre d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est la différence entre l'enthalpie libre des produits (soluté adsorbé sur le solide) et la somme des enthalpies des réactifs (solide + soluté).

Elle est exprimée comme suit :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{I.16}$$

Où : ΔH : variation de l'enthalpie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

ΔS : variation de l'entropie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction de la constante d'équilibre K_d .

$$\Delta G = \Delta G + RT \ln K_d \quad \text{I.17}$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G = - RT \ln K_d \quad \text{I.18}$$

L'enthalpie libre est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard grâce à la formule suivante.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{I.20}$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{I.21}$$

Les valeurs de ΔS° et ΔH° sont déterminées à partir du tracé de $\ln K_d = f(1/T)$ [26].

Chapitre II

II.1. Introduction

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant.

Les colorants font partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire. Ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite), jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base des minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandra et le bleu égyptien. Ensuite, à partir du 17ème siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu, pour le textile jusqu'à aujourd'hui [27].

Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles [28], C'est le plus souvent un composé organique.

Ces composés chimiques colorés contiennent habituellement certains groupes qui s'appellent chromophores attachés généralement aux anneaux aromatiques. La couleur de ces composés peut être intensifiée ou modifiée par certains d'autres groupes appelés auxochromes [29].

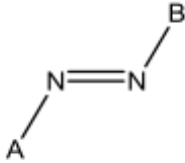
II.2. Classification des colorants

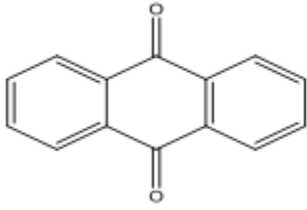
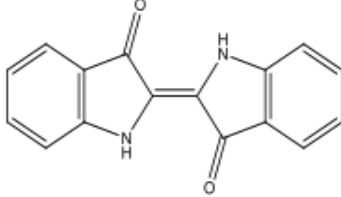
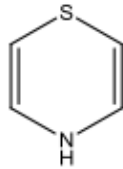
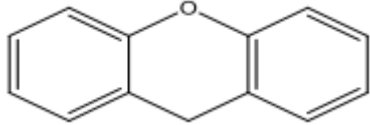
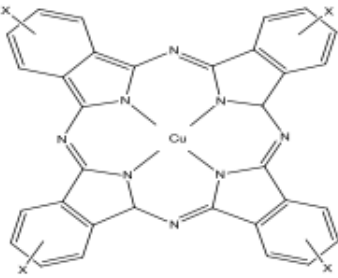
Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application.

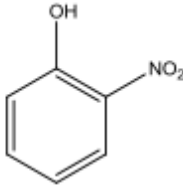
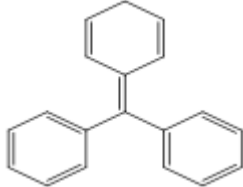
II.2.1. Classification chimique

La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore :

Tableau II.1 : classification chimique des colorants

Colorants	Utilisations	Structures
Azoïques : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque	Teinture des fibres cellulosiques.	 A structure chimique montrant deux atomes d'azote (N) liés par une double liaison (=N=N-). Le premier atome d'azote est lié à un substituant A, et le second atome d'azote est lié à un substituant B.

symétrique et dissymétrique)		
<p>Anthraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10-antraquinone. L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂.</p>	Teinture de textile	
<p>Indigoïdes : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.</p>	Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.	
<p>Thiazines : Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Textile, - médecine, - pharmacie, - peinture 	
<p>Xanthènes : Composés hétérocycliques de formule C₁₃H₁₀O, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Teinture de textile - fongicide. 	
<p>Phtalocyanines : Ils 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.).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Colorants - pigments 	

<p>Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>	<p>Coloration de papier</p>	
<p>Triphénylméthanés : Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.</p>	<p>- Colorants textile, - Indicateur de pH.</p>	

II.2.2. Classification selon le domaine d'application

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas en se basant sur le groupe auxochrome.

II.2.2.1. Colorants à mordant

Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanés.

II.2.2.2. Colorants acides ou anioniques

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

II.2.2.3. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques.

II.2.2.4. Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés

L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

Cette insolubilisation est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie

II.2.2.5. Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. La plupart (~80%) des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phtalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu.

II.2.2.6. Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonâtes), et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé.

II.2.2.7. Colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs).

II.2.3. Colorant étudié

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB.) C'est un colorant cationique, dérivé de la phénothiazine. C'est une poudre de couleur verte foncée.

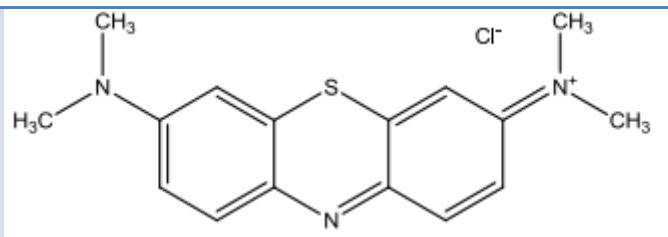
Il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [32], le plus courant c'est le trihydraté [33]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [34]. Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, dû à la perte du doublet libre de l'azote et l'introduction d'un atome d'hydrogène [35].

Le MB est utilisé intensivement dans différents domaines tels que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé:

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- il accélère la réduction des méthémoglobines;
- un antiseptique [36], un antirhumatismal [37];
- coloration du coton, bois, soie et papier [38, 39];
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [40];
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [41];
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique. [42]

Tableau II - 1: résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Propriétés		Réf
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic bleu 9 (C.I.)	
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium	
Famille	Colorant basique	
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3Cl$	
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	319,85	Directive 2001/58/CE
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹) à 20°C	40	Directive 2001/58/CE
Point de fusion (°C)	180	Directive

		2001/58/CE
pH	5,9	[23]
pK _a	3,8	Directive 2001/58/CE
λ _{max} (nm)	665	[18, 23]
Structure		[11]

II.3. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [43], dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même une coloration de la peau si la dose est élevée [44]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [45] et les eaux [46]. L'exposition aiguë à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [47, 48] ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [49] et augmentation de la fréquence cardiaque [50] ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [51], nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains. [52-54]

II.4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

- **Sur l'environnement:** la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [28].

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetés lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de dépollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

- **Les impacts dangereux sur la santé:** sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent:
 - ♣ Etre mutagènes ;
 - ♣ Etre Génotoxiques ;
 - ♣ Entraîner des cancers de la thyroïde ;
 - ♣ Entraîner des tumeurs des glandes surrénales ;
 - ♣ Contenir des substances cancérigènes ;
 - ♣ Avoir des actions sur le système nerveux central ;
 - ♣ Inhibition ou déficit de certaines enzymes ;
 - ♣ Augmentation de la perméabilité intestinale.

Chapitre III

III.1 Préparation de l'adsorbant

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de valoriser un déchet végétal local en vue de l'élimination de certains polluants organique. Le biosorbant utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire. La matière a été broyée et tamisée à un diamètre de 0,14 mm puis lavée avec l'eau distillée. Puis a été séchée dans l'étuve pendant 24 h à 110 °C. Après séchage à l'étuve, le matériau a été broyé et tamisé à un diamètre de 80 µm

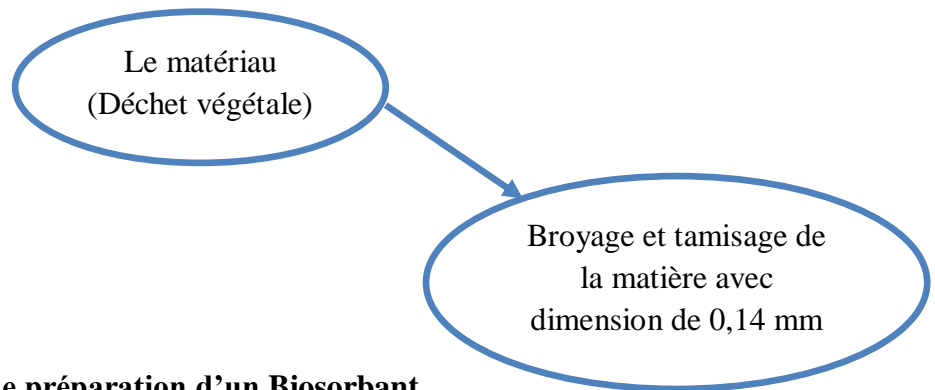
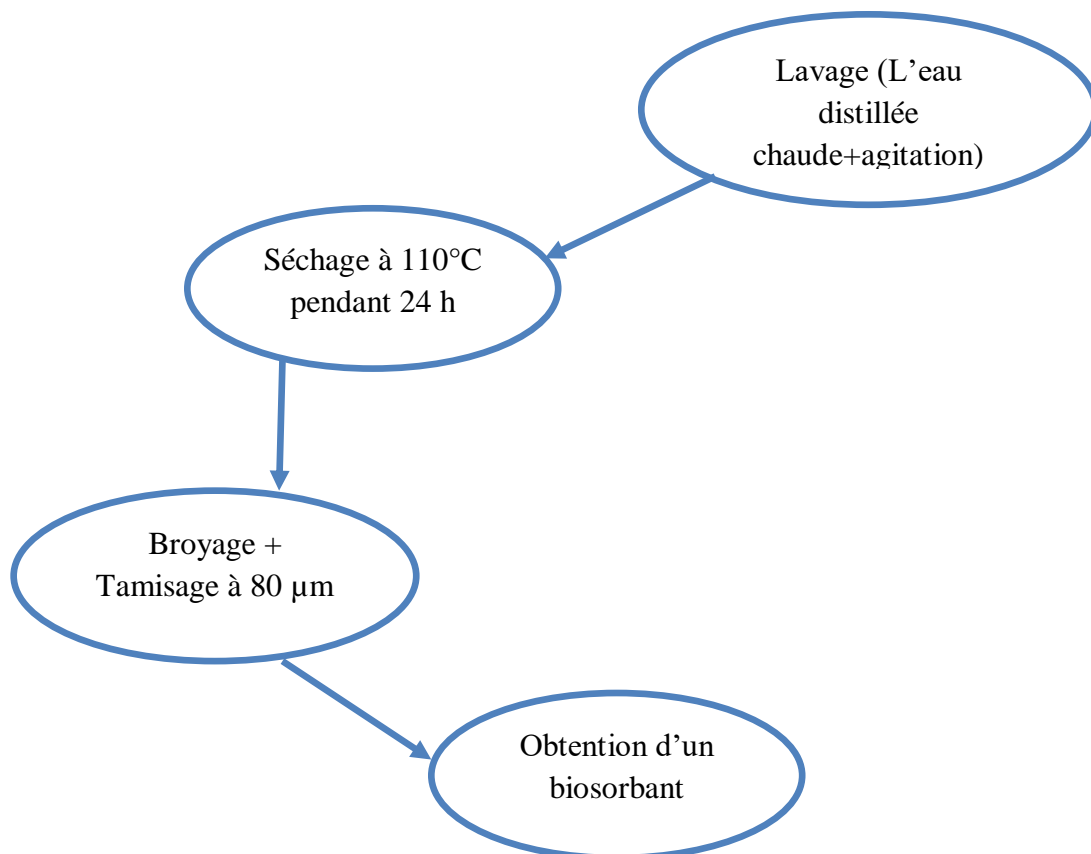


Figure III - 1: Méthode de préparation d'un Biosorbant.



III.2. Techniques de caractérisation

III.2.1. Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène est un paramètre très important dans la caractérisation de biosorbant, il caractérise les mésopores existant à la surface du biosorbant.

Mode de travail : Dans un bécher, nous mettons une quantité du Biosorbant d'une valeur de 0,2 g, puis nous ajoutons 25 ml de solution de Bleu de Méthylène de concentration 1200 mg.L⁻¹.

Ensuite, on met notre échantillon sur un agitateur pendant 30 min, puis on centrifuge et le filtrat obtenu est analysé par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde maximale de 620 nm.

III.2.2. Détermination de la surface accessible au bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,2 g du matériau étudié est agité avec 25 mL de solution de bleu de méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant une heure puis filtré et analysé. L'isotherme de Langmuir, peut être utilisée pour calculer la surface disponible au bleu de méthylène par l'équation suivante :

$$S_{BM} = \frac{b \times N \times S}{M_m} \quad (III. 1)$$

Avec :

S_{BM} : surface spécifique (m².g⁻¹).

b : capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹) (obtenue à partir de l'isotherme de Langmuir).

N : nombre d'Avogadro (6,023 10²³ mol⁻¹).

S : surface occupée par une molécule de bleu méthylène (119 Å²).

M_m : masse molaire du bleu de méthylène hydraté (319,86 g.mol⁻¹).

III.2.3. pH de Point de Charge Zéro (pH_{PCZ})

Le pH_{PCZ} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec le CA.

Protocole expérimental : un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0,15 g d'adsorbant est ensuite ajouté aux solutions de NaCl.

Après 48 heures d'agitation le pH_f (final) est mesuré. On trace le pH_f (final) en fonction du pH_i (initial). Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $pH_f = pH_i$ est le pH_{PCZ} du biosorbant.

Les résultats obtenus sont représentés sur les tableaux III.1 et III.2 et la Figure III.2.

Tableau III - 1: Résultats de pH initial et pH final.

pH_i	pH_f	pH
/	/	0
3,4	5,5	2
4	5,7	3
6,1	6,3	5
7	5,6	7
8,03	6,28	8
10	6,4	9
11	6,8	11

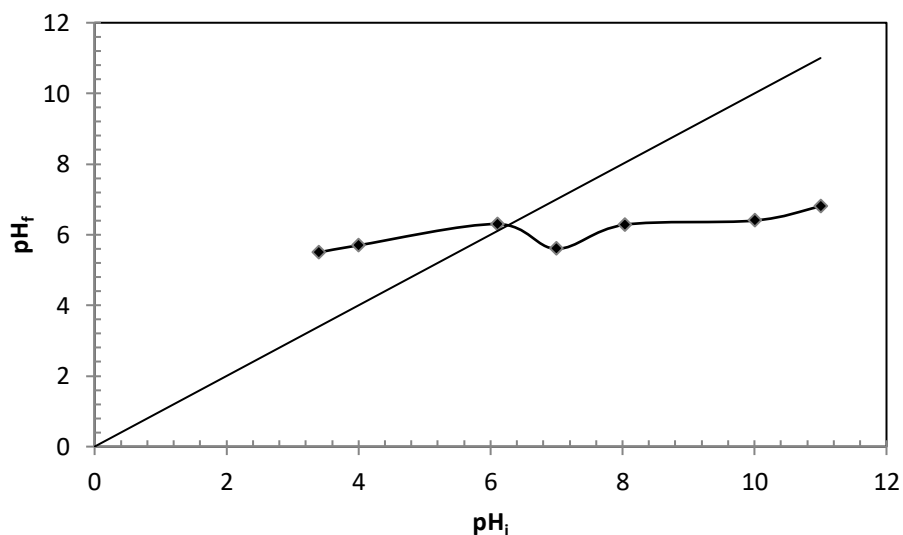


Figure III - 2: Détermination du pH_{PCZ} du Biosorbant.

La valeur du pH au point de charge zéro (pH_{PZC}) est obtenue à l'intersection du pH initial avec le pH final. La figure III.2 montre que le pH_{PZC} du biosorbant étudié est 6,25.

À pH inférieur à 6,25 la surface de la biomasse a une charge positive, tandis qu'au-dessus de pH 6,25 la surface a une charge négative.

Tableau III - 2: Résultats de l'indice de BM, surface accessible et pHZPC de biosorbant étudié.

<i>Indice de BM (mg.g⁻¹)</i>	<i>Surface accessible au BM (m².g⁻¹)</i>	<i>pHZPC</i>
119,5	640,2	6,25

Le test de caractérisation à l'indice de BM et la surface accessible au BM cités dans le tableau III.2 indiquent que le biosorbant a une mésoprosité importante.

III.2.4. Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par la méthode de Boehm. [46].

Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différentes acidités qui pourraient être évaluées par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralise seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [47]. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, NaHCO₃, le carbonate de sodium, Na₂CO₃, l'hydroxyde de sodium, le NaOH, éthanolate de sodium NaOC₂H₅ [48]. Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium les groupes carboxyliques et les lactones, la soude les groupes phénoliques.

Les adsorbants ont été réduits sous forme de poudre, puis mis en contact avec l'une des quatre bases suivantes : NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, NaOC₂H₅. Après filtration de la suspension, on dose l'excès de base en retour par une solution d'HCl (0,1N). A partir des courbes de titrages, on déduit par la classification de Boehm, le type de site contenu dans le charbon actif. Des masses de 0,15 g de l'adsorbant testé ont été mises successivement dans des fioles jaugées de 50 mL. Dans chaque fiole, 50mL de chaque base de concentration 0,1 N sont ajoutés et l'agitation est maintenue pendant 48 heures à la température de (25 ± 2) °C. Après filtration, la quantité de base consommée par le Biosorbant est déterminée par titrage d'un volume connu de filtrat (10 mL) par l'acide chlorhydrique (0,1 N).

La concentration de surface des groupes fonctionnels basiques a été directement obtenue à partir du titrage en retour, celles des groupes acides ont été évaluées en faisant les hypothèses suivantes :

- La solution de NaOH neutralise les groupes carboxyliques, phénoliques et lactones.

- la solution de Na_2CO_3 neutralise les groupes carboxyliques, et lactones.
- la solution de NaHCO_3 neutralise les groupes carboxyliques.

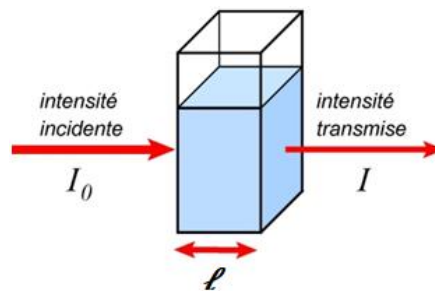
Tableau III - 3: Groupements chimiques à la surface du biosorbant (méthode de Boehm)

G. Basique (meq-g.g ⁻¹)	G Acide		
	G. Carboxylique (meq-g.g ⁻¹)	G. Laconique (meq-g g ⁻¹)	G. Phénolique (meq-g g ⁻¹)
1,247	0,952	0,068	1,769
	2,789		

III.3 Principe de la spectrophotométrie UV /Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de *Beer-Lambert*. [49]

Loi de Beer-Lambert : Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve.



La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon_\lambda \times l \times C = k \times C \quad (\text{III. 3})$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé (mg.L^{-1}).

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

ϵ_λ : coefficient spécifique d'absorbance ($\text{dm}^2.\text{mg}^{-1}$).

ℓ : épaisseur de la cuve (dm).

III.4. Adsorption du colorant (BM) sur un biosorbant

III.4.1. Préparation de la solution de colorant (BM)

Pour préparer la solution de Bleu de Méthylène, on mélange la poudre de colorant avec de l'eau distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé la solution mère à une concentration de 1000 mg.L^{-1} .

Pour cela, on a fait dissoudre 1000 mg de colorant dans 1 L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation. La solution fille a été préparée à partir de la solution mère.

III.4.2. Courbes d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène, par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) de colorant qui est de 665 nm .

Pour effectuer l'étalonnage nous avons préparé par dilution des solutions de concentration croissantes à partir d'une solution mère de concentration de 1000 mg.L^{-1} .

Le résultat obtenu de la courbe d'étalonnage pour le colorant BM est représenté dans le tableau III.4.

Tableau III - 4: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du BM.

C (mg.L^{-1})	0	1	2	3	4	5	6
Abs (BM)	0	0,213	0,384	0,573	0,753	0,846	1,082

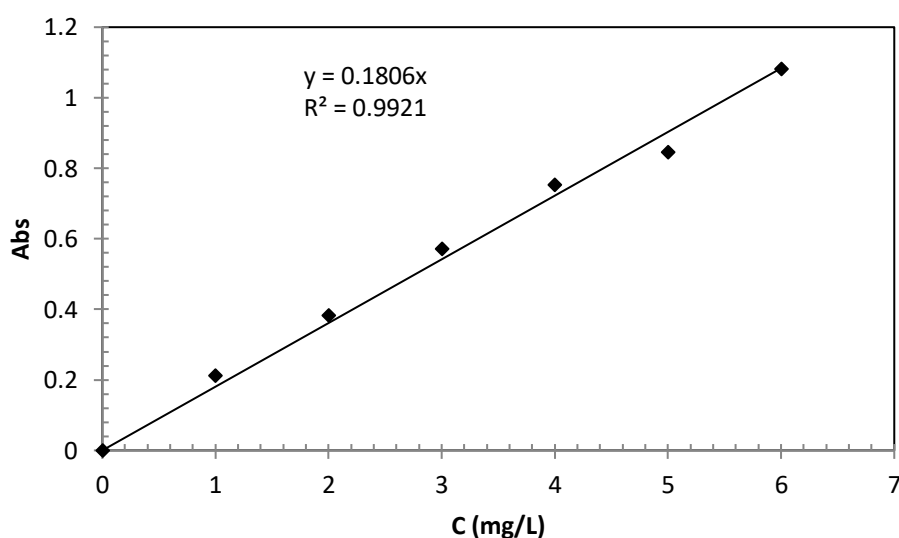


Figure III - 3: Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.

Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure III.3. La régression linéaire a été donnée pour Bleu Méthylène, $Abs = 0,1806 * C$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9921$ ce qui représente un très bon ajustement linéaire.

Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations des solutions données.

III.4.3 Détermination des temps d'équilibre d'adsorption du colorant

Le temps de contact est nécessaire pour établir l'adsorption entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Afin d'étudier le temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption du colorant (BM), nous avons préparé deux solutions filles de concentration de 30 mg.L^{-1} et 50 mg.L^{-1} et est suivi par la procédure suivante :

- ✓ Dans une série de béchers, nous mettons dans chaque bécher 0,1 g de biosorbant et 25 mL de solution de l'adsorbat étudié;

- ✓ L'ensemble est agité à des temps d'agitation de 15 à 240 minutes, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.5 et représentés graphiquement sur la figure (III.4).

Tableau III - 5: Etude du temps d'équilibre d'adsorption pour les deux concentrations.

temps (min)	15	30	45	60	90	120	150	180	240
% d'élimination (30 mg.L^{-1})	97,6	98,2	98,4	98,3	98,4	98,4	98,2	97,9	96,1
% d'élimination (50 mg.L^{-1})	96,4	97,5	97,6	97,6	97,6	97,6	97,6	97,8	97,7

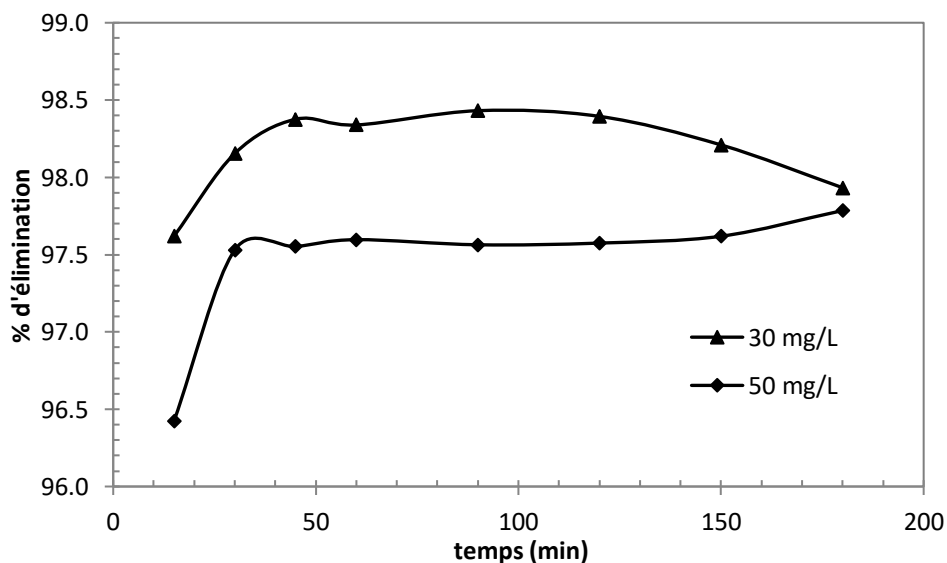


Figure III - 4: Taux d'élimination de Bleu du Méthylène en fonction du temps.

La figure III.4 montre les résultats obtenus pour l'adsorption du BM. Le pourcentage d'élimination de cette substance augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le biosorbant et l'adsorbat présent dans la solution aqueuse.

On constate que le taux d'élimination du Bleu de Méthylène (BM) par le biosorbant augmente avec le temps pour les deux concentrations choisies jusqu'à l'obtention d'un palier de saturation au bout de 60 min pour le BM

III.4.4 L'effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption

Un autre facteur influençant les propriétés de l'adsorption est la dose de biosorbant qui est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption.

Un volume de 25 mL de solution à étudier de concentration connue (100 mg.L^{-1}) a été mélangé et agité avec 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,3 ; 0,35 et 0,4 g du biosorbant étudié pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du pourcentage d'élimination de la substance à fixer.

Les résultats de la dose de l'adsorbant sont regroupés dans le tableau III.6 et représentés graphiquement sur la figure III.5.

Tableau III - 6: Effet de la dose sur l'adsorption du BM avec 100 mg.L^{-1} et 60 min.

dose (g.L^{-1})	2	4	6	8	10	12	14
% d'élimination	92,0	96,4	97,6	98,4	98,7	98,6	98,7

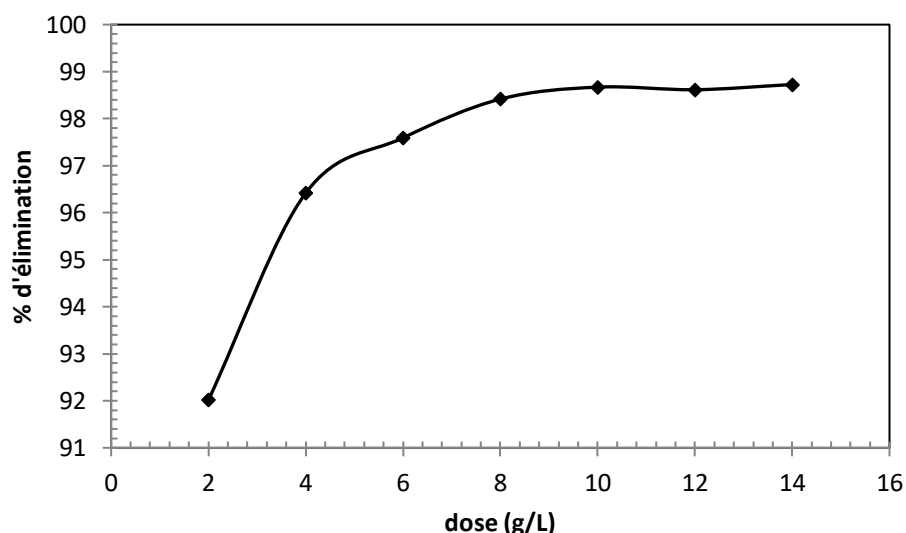


Figure III - 5: Taux d'élimination du Bleu Méthylène.

La Figure III.5 montre qu'une augmentation de la concentration de l'adsorbant cause une augmentation du taux d'élimination de l'adsorbat et que l'adsorption est maximale pour une dose d'adsorbant de 8 g.L⁻¹. Par conséquent nous allons prendre cette dose optimale pour le reste des expériences d'adsorption.

III.4.5. Influence du pH

Le pH de la solution est un facteur qui permet le contrôle du processus d'adsorption [50, 51]. Beaucoup d'études [52] indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH (2 à 11) sur l'adsorption du colorant pour une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹ (BM) et un rapport de 8 g.L⁻¹ de biosorbant en ajustant le pH initial des solutions de colorants en utilisant les solutions de NaOH (0,1 N) et HCl (0,1 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées pour le colorant.

Tableau III - 7: Effet du pH sur l'adsorption (BM) avec 8 g.L⁻¹, 100 g.L⁻¹ et 60 min.

pH	2,4	4,3	5,1	6,8	9,4	11,04
% d'élimination	80,8	97,4	97,2	97,6	98,4	98,6

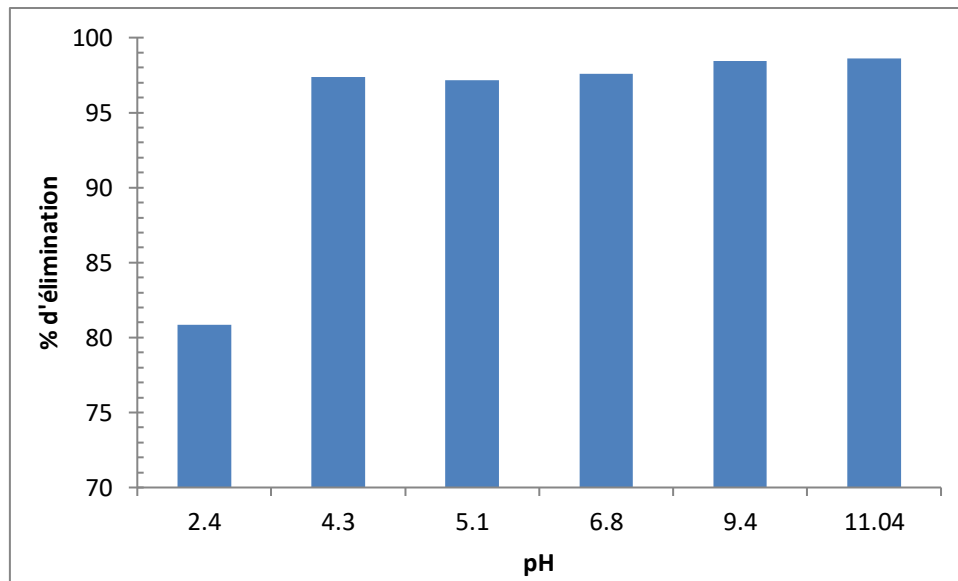


Figure III - 6: Taux d'élimination en fonction du pH.

Les résultats d'adsorption sont résumés dans le tableau (III.7) et représentés graphiquement par la figure (III.6). On peut observer sur cette figure que le meilleur taux d'élimination est obtenu à $\text{pH} = 11$

On pourrait expliquer ce phénomène par le fait qu'à une forte valeur acide du pH, une attraction électrostatique importante existe entre la surface de l'adsorbant chargé positivement et le colorant acide anionique. Quand le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente et ceux chargés positivement diminuent. Aussi, l'adsorption du colorant acide à des pH alcalins est due à la présence d'un excès d'ions hydroxydes, qui sont en compétition avec les anions du colorant acide pour les sites d'adsorption [53, 54] comme c'est le cas avec le biosorbant.

L'adsorption des cations est favorisée à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$; l'adsorption des anions est favorisée à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$. Dans ces conditions l'adsorption du colorant anionique est soutenue par un environnement acide [55].

III.4.6. Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbat et un adsorbant. Il caractérise le processus d'adsorption, et exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant).

Dans une série de béchers contenant 25 mL de solution de concentration qui varie entre 100 mg.L⁻¹ à 1000 mg.L⁻¹, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé, puis centrifugé et analysé.

La quantité q_e (masse adsorbée par gramme d'adsorption) est déterminée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m \times 1000} \times V \quad III. 3$$

Ou :

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.L⁻¹) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L⁻¹) ;

m : masse d'adsorbat (g) ;

V : volume d'adsorbat (mL) ;

1000 : coefficient de conversion.

Les valeurs de cette étude sont récapitulées dans le tableau III.8 et représentées graphiquement sur les figures III.7 - 10.

Tableau III - 8 : Les valeurs de l'isotherme d'adsorption de BM (pH=11).

C_0 (mg.L ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R_L
100	0,6	12,4	0,994
200	0,6	24,9	0,988
300	1,4	37,3	0,982
400	1,6	49,8	0,976
500	1,5	62,3	0,970
600	1,8	74,8	0,965
700	2,0	87,3	0,959
800	2,6	99,7	0,953
900	2,7	112,2	0,947
1000	2,8	124,7	0,942
1200	4,3	149,5	0,932

1400	10,7	173,7	0,921
1600	13,8	198,3	0,911
1800	17,9	222,8	0,901
2000	24,7	246,9	0,891
2200	40,1	270,0	0,882
2400	82,5	289,7	0,872
2600	221,2	297,3	0,863
2800	493,4	288,3	0,854
3200	911,4	286,1	0,837

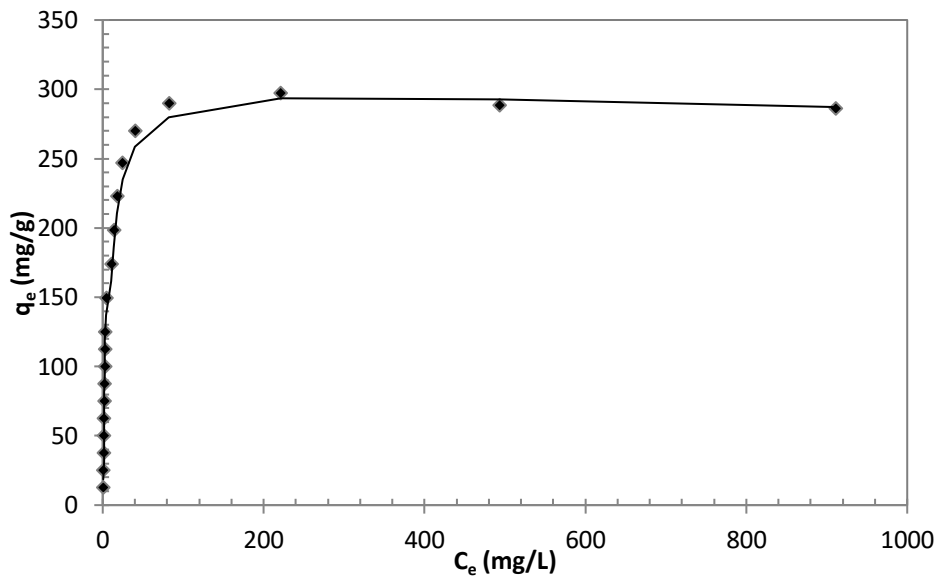


Figure III - 7: Isotherme d'adsorption.

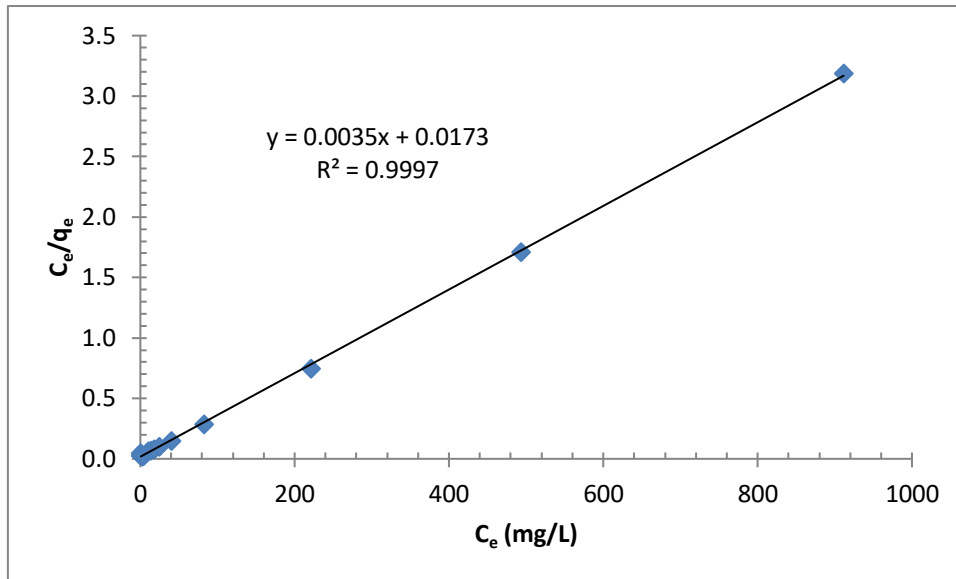


Figure III - 8: Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du colorant BM.

D'après la figure III.8, nous observons qu'à partir d'isotherme d'adsorption du BM sur un biosorbant, la quantité adsorbée du polluant augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations en solution, puis s'atténue pour atteindre un plateau correspondant à une saturation des sites d'adsorption ; traduisant une adsorption en monocouche. L'isotherme obtenue est de type L d'après la classification de Giles [56].

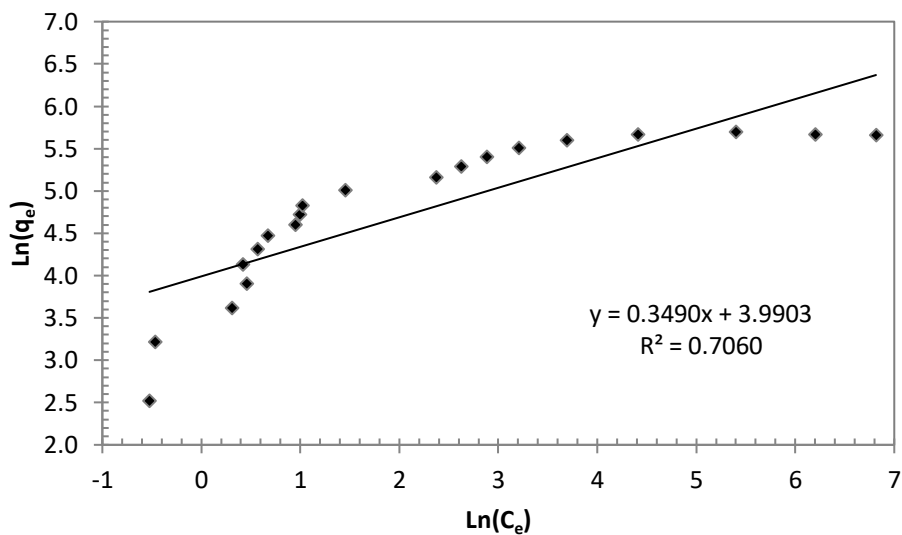


Figure III - 9: Application du modèle de Freundlich.

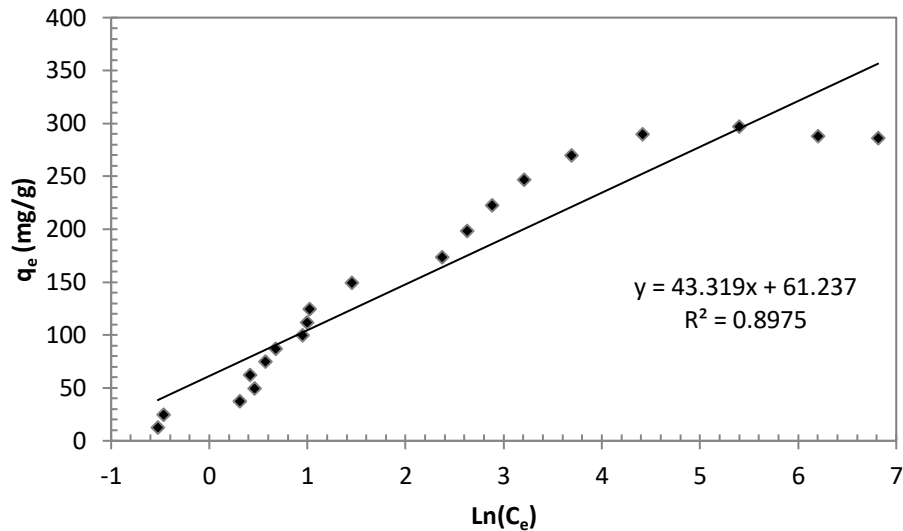


Figure III - 10: Application du modèle de Temkin

La linéarité de la droite de la figure III.8 avec un coefficient de régression $R^2=0,9997$ pour le Bleu Méthylène montre que le système étudié suit le modèle de Langmuir.

Tableau III - 9: Paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption du colorant BM sur un biosorbant.

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin		
b	K_L	R^2	1/n	K_F	R^2	B_T	K_T	R^2
285,7	0,202312	0,9997	0,349	54,071	0,7060	43,319	4,1108	0,8975

Le tableau III.9 donne les équations des droites obtenues ainsi que les constantes des coefficients de corrélation et confirme que ce système est bien décrit par le modèle de Langmuir pour le colorant avec une capacité maximale d'adsorption de 285,7 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

L'application du modèle de Temkin, pour le résultat expérimental obtenu, en traçant q_e en fonction de $\ln(C_e)$ donne un bon ajustement linéaire avec un coefficient de corrélation $R^2=0,8975$, les constantes de Temkin (K_T qui est la constante de liaison à l'équilibre et la constante B_T liée à la chaleur d'adsorption) sont calculées à partir du tracé q_e en fonction $\ln(C_e)$ d'après les résultats reportés dans le tableau III.9 l'adsorption est considérée chimisorption. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature. [57]

III.4.7. Cinétique d'adsorption

Trois modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption du Bleu Méthylène. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre pour le Biosorbant.

Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption du BM avec une concentration initiale de 50 mg.L^{-1} en contact avec une masse de $0,1 \text{ g}$ de Biosorbant.

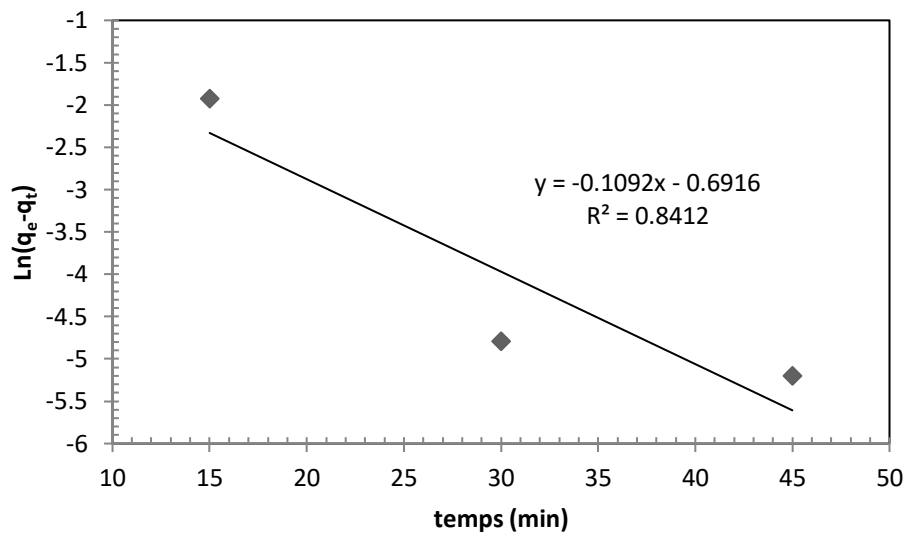


Figure III - 11: Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre.

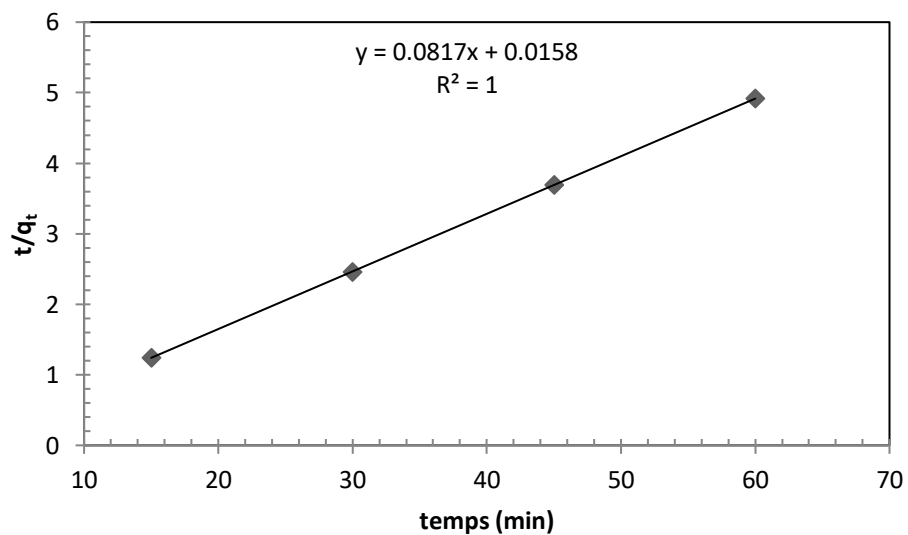


Figure III - 12: Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre.

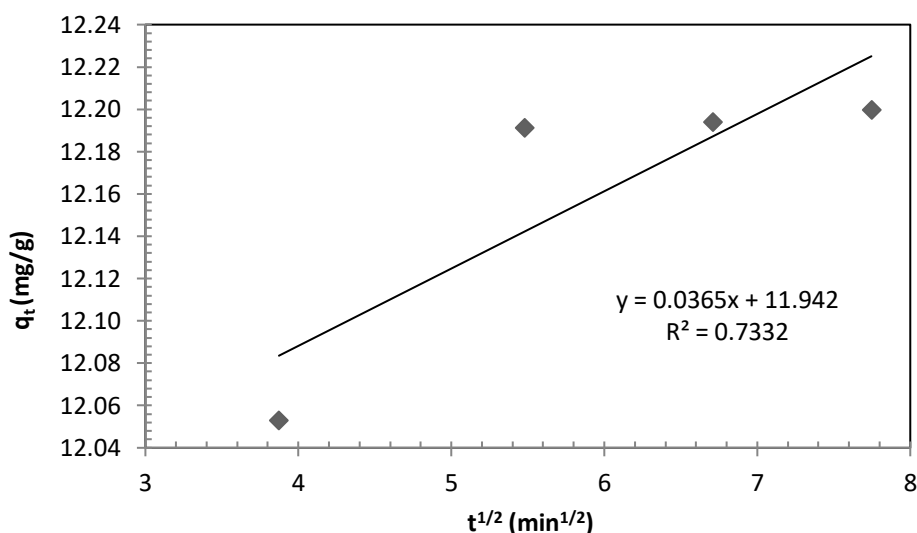


Figure III - 13: Modèle de la cinétique selon la diffusion intra-particulaire.

Tableau III - 10: Paramètre cinétiques d'adsorption du Bleu Méthylène.

q_{exp} (mg/g)	<i>Pseudo-premier ordre</i>			<i>Pseudo-second ordre</i>			<i>Diffusion intra-particulaire</i>		
	q_{cal1} (mg.g ⁻¹)	k_1	R^2	q_{cal2} (mg.g ⁻¹)	k_2	R^2	k_{in}	C	R^2
12,20	0,501	0,1092	0,8412	12,24	0,4225	1	0,0365	11,942	0,7332

D'après ces résultats nous remarquerons que, l'adsorption du colorant par notre biosorbant prend la cinétique d'adsorption du pseudo deuxième ordre avec un coefficient de corrélation $R^2=1$ et une capacité expérimentale très proche à celle déterminée expérimentalement ceci implique que tous cela justifie encore que la cinétique d'adsorption du colorant utilisé par le biosorbant est de cet ordre.

Les résultats de la cinétique d'adsorption dans certains travaux récents pour d'autres systèmes montrent que le pseudo-deuxième ordre représente parfaitement les données expérimentales dans beaucoup de cas [58]. Les valeurs de q_e calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre sont aussi largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de pseudo-premier ordre ne représente pas cette cinétique. Au contraire, des celles calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption est caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [59].

Les valeurs de la constante de diffusion externe k_{id} , ainsi que celle de R^2 sont données sur le tableau III.10. À partir de cette figure, il est aisé de voir que la diffusion intra-particulaire est une étape non négligeable dans le processus d'adsorption du colorant sur le biosorbant. La réaction chimique de surface, qui commence dès les premières minutes de contact, indique que l'étape la plus influente dans l'adsorption du colorant sur le biosorbant reste le processus de diffusion intra-particulaire, puisqu'il peut être considéré comme étape limitative qui contrôle le taux de transfert du colorant à chaque instant t .

III.4.8. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption de colorant

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption a été étudiée soigneusement, pour étudier l'effet de la température sur l'adsorption du BM par le biosorbant, Nous avons choisi les températures suivantes : 25, 30, 35, 40 °C.

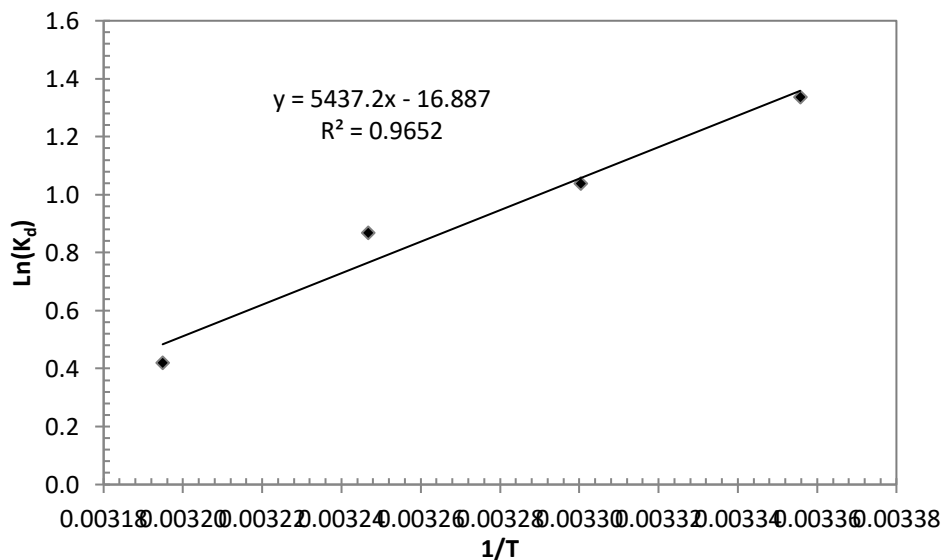


Figure III - 14: Evolution de Ln K_d en fonction de 1/T pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par un Biosorbant (100 mg.L⁻¹).

Tableau III - 11: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant (BM) par un Biosorbant.

C _e (mg.L ⁻¹)	q _e (mg.L ⁻¹)	T (K)	1/T	K _d	Ln(K _d)	ΔG	ΔH	ΔS
3,2	12,1	298	0,0034	3,808	1,337	-3,03	-45,20	-0,14
4,2	12,0	303	0,0033	2,826	1,039	-2,36		
5,0	11,9	308	0,0032	2,383	0,869	-1,97		
7,6	11,6	313	0,0032	1,523	0,421	-0,95		

La figure III.11 et le tableau III.11 constituent les résultats obtenus pour l'adsorption du colorant (Bleu de Méthylène) par le Biosorbant, et ces derniers nous montrent que l'augmentation de la température a provoqué une diminution de la capacité d'adsorption pour le colorant. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [60]. L'évolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ (figure III.11) nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbat étudiés.

Les valeurs négatives des trois paramètres ΔH , ΔG et ΔS du système biosorbant / adsorbat indiquent que la réaction est spontanée et exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant est important par rapport à celui dans la solution.

Conclusion

Conclusion générale

Cette étude a été réalisée en deux étapes, le premier est la préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet végétal. La deuxième partie consiste à une étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré que :

L'étude de l'effet de pH montre que la capacité d'adsorption est mieux dans milieu le basique à pH=11.

L'effet de la dose d'adsorbant sur La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbant jusqu'à une dose maximale de 8 (g.L⁻¹)

L'effet de la température sur le processus d'adsorption montre que L'augmentation de la température a provoqué une diminution de la capacité d'adsorption

Le temps de contact est un peu lent et l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 60 min.

En conséquence on peut considérer que notre étude a atteint son but et ouvre la voie à d'autres recherches pour une application plus large de ce type de supports à l'élimination d'autres polluants et plus particulièrement la pollution minérale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C.Manole Cranga, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique » ; thèse de doctorat ; Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [2] N.Barka;«L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté» ; thèse de doctorat ; université Ibn Zohr Aghadir, 2008.
- [3] R. Baccara et al; « Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions »;Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 1522–1529
- [4] F.Meunier et Lian-Ming sun ; « Adsorption: Aspects théoriques » ; technique de l'ingénieur ; J 2 730.
- [5] C.Lebigue et al ; « Régénération du charbon actif par Fenton et photo-fenton oxydation pour le traitement des eaux ». Journal of Hazardous Materials, Volume 154, Issues 1-3, 15 June 2008, Pages 366-372
- [6] N.Gherbi, « Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels », thèse de doctorat, université de constantine.
- [7] S.U. Khan (1980). Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 Elsevier, New York.
- [8]F. Lemaire. (2004). Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C₆ sur la zéolithe ZSM-5. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne.
- [9] N. Krou, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD- OX d'élimination de polluants organiques », thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2010).

- [10] A. Talidi «Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée», thèse de doctorat, université Mohamed V-AGDAL, 2006.
- [11] S.Knani, « Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique statistique », thèse de doctorat, université de Reims Champagne Ardenne, 2007.
- [12] C.E.Chitour, (2004). Physico-chimie des surfaces II. Edition OPU, Alger.
- [13] F.Aloulou et al;«Modified cellulose fibres for adsorption of organic compound in aqueous solution», Separation and Purification Technology 52 (2006) 332–342.
- [14] F.Al mardini, « étude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieux aqueux, Effet compétiteur des matières organiques naturelles », thèse de doctorat, université de Poitiers (2006).
- [15] A.H.Mollah, Robinson C.W. (1996). Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon - I. Isotherms. Water Research, v. 30 (12), p. 2901- 2906.
- [16] L.Gicquel. (1996). Elimination par adsorption sur charbon actif de l'atrazine contenue dans les eaux à potabiliser : étude la compétition avec les matières organiques et minérales dissoutes et modélisation. *Thèse de l'Université de Rennes*, n° d'ordre 1641.
- [17] A.Yaacoubi, M.Mazet, O.Dusart. (1991). Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols. Water Research, v. 25 (8), p. 929-937.
- [18] Shaobin Wang et Z.H. Zhu; «Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption»; *Dyes and Pigments* 75 (2007) 306e314
- [19] M.A.Slasli, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale», thèse de doctorat, université de Neuchatel, 2002.
- [20] V.Rocher, (2008). *Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique*. Thèse Docteur, UPMC Paris.
- [21] S.Benamer, (2010). *Fixation du plomb et du cadmium sur des billes de chitosane*. Thèse de magistère. ENP, Alger.
- [22] Y.S.Ho, G.McKay, (1998). *Chemical Engineering Journal* 70(2): 115-124. Cité par [Rocher. (2008)]
- [23] G.Gouderc, « contribution à l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux », thèse de doctorat, université de LYON I (2002).

- [24] Dinesh Mohan et al; «Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water»; *Journal of Hazardous Materials B* 137 (2006) 762–811.
- [25] B.H. Hameed et al ; «Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust»; *Dyes and Pigments* 75 (2007) 143-149.
- [26] A.Altinisik, E.Gur, Y.Seki ; « A Natural Sorbent, Luffa Cylindrica for the Removal of a Model Basic Dye » ; *Journal of Hazardous Materials* ; Volume 179 ; 2010 ; page : 658-664.
- [27]- M.R.Christie: *Colour Chemistry; A Brief Historical Perspective*; RSC (2007)
- [28]- Mémoire de la licence professionnelle présenté par FGHIRE R., ELBOUHALI H., ESSHAIMI M., KHOUHADDO : *Caractérisation d'un Colorant Naturel*; Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc (2006)
- [29]- G. P. A. Turner: *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology: Colour*, Chapman and Hall, USA; 3ème Edition (1988)
- [30]- P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 693–697.
- [31]- J. Cenens, R. A. Schoonheydt: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* 36 (1988) 214-224.
- [32]- T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera , John M. D. Storeyb, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8074–8082.
- [33]- R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue*. Thieme (2006)
- [34]- F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 250–256.
- [35]- T. M. Wilson: On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *American Journal of Physiology* 19 (1907) 647-670.
- [36]- K. Dutta, S.Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B* 84 (2001) 57–71.
- [37]- Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [38]- Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.

- [39]- V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science* 1 (2011) 69-72.
- [40]- P. Barriot, V. Danel : Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A. 2ème édition (1999)
- [41]- N. BOUALLA, F. H. SAAD, B. HADJ HASSAN, Z. DERRICH et A. BENZIANE: Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. *ScienceLib Editions Mersenne* : V. 4, N ° 120305, ISSN 2111-4706 (2012)
- [42]- J.J. Lefrère; Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. *Jhon Libbey Eurotext* (2000)
- [43]- K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1246- 1252.
- [44]- L. W. Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 1688-1698.
- [45]- M.S.U. Rahman, J.I. Han: biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2012) sous presse.
- [46] Michele Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. *Magister Ingenieriae*. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University. F (2002).
- [47] H.P. Boehm, E. Diehl, w. Heck, R. Sappok. Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons. *Angew. Chem. Int. Ed* 3, 669. (1966).
- [48] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Processing Technology*, 62, 45–52. (2000).
- [49] G.W. Ewing, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, NY: MacGraw-Hill., (1975).
- [50] W. R. Roy, I. G. Krapae, Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials, *J. Environ. Qual.*, 23 (1994) 549-556.
- [51] J. P. Gao, J. Maguhn, J. Spitzauer, A. Kettrup, Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher Pon (Southern Germany): Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH, *Water Res.*, 32 (1998) 1662-1672.
- [52] M. Dai, the Effect of Zeta Potential of Activated Carbon on the Adsorption of Dyes from Aqueous Solution: I. The Adsorption of Cationic Dyes: Methyl Green and Methyl Violet, *J. Colloid Interface Science*, 164 (1994) 223-228.
- [53] A. Khenifi, Z. Bouberka, F. Sekrane, M. Kameche, Z. Derriche, Adsorption study of an industrial dye by an organic clay, *Adsorption*, 13 (2007) 149-158.

- [54] Z. Boubberka, A. Khenifi, N. Benderdouche, Z. Zoubir, Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 378-385.
- [55] S.Ozcan, A. Ozcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276 (2004) 39-46.
- [56] C.H .Giles, D.Smith, A. A.Huitson, general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J, Colloid, Int, Sci*, 47 (3), (1974) 755-765.
- [57] G.Crini, H.N.Peindy, F.Gimbert, C.Robert, Removal of C.I. Basic Green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin- based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*.53 (1), (2007), 97–110.
- [58] T.Azam, Mohd Din, B.H. Hameed, L.Abdul Ahmad. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1522–1529.
- [59] G. McKay, Y.S. Ho. The sorption of lead (II) on peat. *Water Res*, 33, 578–584. (1999).
- [60] K.Djamel Belaid, S.Kacha, Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Journal of Water Science*. 24 (2) (2011) 131.