



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GC/2022

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
DE MASTER ACADEMIQUE**

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème

Bio-élimination d'un colorant cationique (Violet de Gentiane) d'une solution aqueuse en utilisant une biomasse brute.

Présenté par :

1- MAMOUNI CHAIMAE

2- TAHRA FATMA AMEL

Soutenu le 04/07/ 2022 devant le jury composé de :

Président	:	K.A. BELHADJI	MCB	Université de Mosaganem
Examineur	:	S. BENDANIA	Pr	Université de Mosaganem
Rapporteur	:	M.C. TERKHI	MCA	Université de Mosaganem

Année Universitaire 2021/2022

REMERCIEMENTS :

On remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté d'entamer et de terminer ce travail.

On souhaite adresser nos remerciements à tous qui nous ont apporté leur aide et qui ont ainsi contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'Université de Mostaganem sous la direction des Professeurs : ADDOU Ahmed et ABDELMALEK Fatiha. Nous la remercions vivement de nous avoir acceptés dans son laboratoire.

Spécialement, nous adressons nos plus vifs remerciements, à notre encadreur monsieur TERKHI Mohammed Cherif, pour sa disponibilité, sa patience et ses remarques avisées qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous adressons également nos remerciements les plus sincères à Mme BELHADJI Amel pour l'intérêt qu'il a accordé à notre travail en acceptant de présider le jury.

Nos sincères remerciements à Mme BENDENIA Souhila, professeur à l'université de Mostaganem qui nous a honoré en acceptant d'examiner ce modeste travail.

On remercie tous les membres du laboratoire STEVA: la technicienne, les professeurs et les collègues de la formation.

On veut exprimer nos remerciements à tous nos enseignants qui nous ont donné les bases de la recherche pendant les cinq ans.

On remercie aussi tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

Dédicace

Au nom de Dieu clément et miséricordieux.

Avec ma profonde affection, je dédie ce modeste travail :

*A la femme la plus chère, ma mère, la femme qui grâce à elle je suis
ou et ce que je suis aujourd'hui, qu'elle est tout pour moi et que nulle
dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments.*

*A mon père, qui peut être fier et trouve ici le résultat de longues
années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la
vie.*

A mes très chères sœurs Amira et Nour-El-Houda.

A mes chers frères Nacer et Khaled.

A ma cousine Fatima.

A mes amies Yasmina, Samia et Amina.

A toute ma famille (Tahra et Bouguemra).

A toute ma promotion de 2ème année master génie chimique.

*Aussi je remercie mon binôme Mamouni Chaimae qui a contribué à
la réalisation de ce modeste travail.*

A tous ceux qui m'ont aidé de près et de loin.

AMEL

Dédicace

Au nom de Dieu clément et miséricordieux.

Avec ma profonde affection, je dédie ce modeste travail :

*A la femme la plus chère, ma mère, la femme qui grâce à elle je suis
ou et ce que je suis aujourd'hui, qu'elle est tout pour moi et que nulle
dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments.*

*A mon père, qui peut être fier et trouve ici le résultat de longues
années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la
vie.*

A mes très chères sœurs.

A mes chers frères.

A Asma et Latifa et à toutes mes amies.

A toute ma famille (Mamouni et Sobhi).

A toute ma promotion de 2ème année master génie chimique.

*Aussi je remercie mon binôme Tahra Amel qui a contribué à la
réalisation de ce modeste travail.*

A tous ceux qui m'ont aidé de près et de loin.

CHAÏMAE

RESUME

Le but de notre travail est d'étudier la capacité d'un bioadsorbant pour l'élimination du Violet de Gentiane (GV) sous des conditions opératoires variables : concentration initiale du colorant, masse du bioadsorbant, temps d'adsorption, influence du pH et de la température.

La biomasse a été utilisée à l'état brut sans traitement physique ou chimique pour avoir un adsorbant le moins onéreux possible. La caractérisation du matériau par FTIR a montré la présence de groupes fonctionnels -OH et -COOH, ce qui faciliterait l'adsorption du GV.

Les résultats expérimentaux ont été décrits par le modèle isotherme de Langmuir, avec une capacité maximale d'adsorption (q_{\max}) de 68.027 mg/g à température ambiante et sous un pH non imposé (6.6) proche de la valeur de pH_{pzc} (6.5).

La capacité d'adsorption augmente avec la dose de bioadsorbant à cause de la disponibilité des sites libres. Le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux l'adsorption de GV par l'adsorbant comparé au modèle de pseudo-premier ordre, ce qui peut s'expliquer par la formation d'une monocouche sur la surface extérieure de l'adsorbant.

Le calcul des paramètres thermodynamiques d'enthalpie, d'énergie libre de Gibbs et d'entropie (ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0) a montré que le processus d'adsorption était exothermique, spontané, et a un caractère aléatoire (désordre) à l'interface adsorbant-solution (GV). Sur la base de nos résultats, on peut déduire que le bioadsorbant est un adsorbant potentiel pour l'élimination du GV à faible coût, facilement accessible et en accord avec les principes de la chimie verte.

Mots clés : Violet de Gentiane ; bioadsorbant ; cinétique d'adsorption ; paramètres thermodynamiques, chimie verte.

Sommaire :

Remerciement

Dédicace

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction :..... 1

CHAPITRE I : Etude bibliographique.

1	L'adsorption :	4
1.1	Définition d'adsorption :	4
1.2	Types d'adsorption :	4
1.2.1	Adsorption chimique (chimisorption) :	4
1.2.2	Adsorption physique (physisorption) :	4
1.3	Mécanisme d'adsorption :	5
1.4	Facteurs influençant l'adsorption :	6
1.4.1	L'adsorbant :	6
1.4.2	L'adsorbat :	6
1.4.3	Les conditions opératoires :	7
1.5	Classification des isothermes d'adsorption :	7
1.5.1	Classification de Giles.....	7
1.5.2	Classification de l'IUPAC :	9
1.6	Isothermes de l'adsorption :	10
1.6.1	Modèle de Langmuir :	10
1.6.2	Isotherme de Freundlich.....	11
1.7	Modélisation des cinétiques d'adsorption :	12

1.7.1	Modèle pseudo-ordre 1 :	12
1.7.2	Modèle pseudo-ordre 2 :	13
1.7.3	Modèle de diffusion intraparticulaire :	13
2	Les colorants :	14
2.1	Généralités sur les colorants :	14
2.2	Classification chimique des colorants :	14
2.3	Classification tinctoriale :	18
2.4	Toxicité des colorants :	22
2.5	Traitements des colorants :	22

CHAPITRE II: matériels et méthodes.

1	Matériels utilisés :	25
1.1	La biomasse végétale :	25
1.2	Polluant étudié :	25
2	Méthodes d'analyses :	26
2.1	Spectroscopie UV-Visible	26
3	Le Point de Charge Zéro (pHpzc)	27
4	L'effet de certain paramètre sur l'adsorption du Gentian violet :	28
4.1	Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption :	28
4.2	Effet du temps de contact de GV avec l'adsorbant :	28
4.3	Effet de pH sur le processus d'adsorption :	28
4.4	Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques:	30
5	Etude des isothermes d'adsorption :	30
1	Caractérisation de l'adsorbant :	32

CHAPITRE III: Résultats et discussions.

1.1	pH de la charge du point zéro (pHpzc) :	32
2	Détermination de la courbe d'étalonnage du Gentian violet :	33
2.1	Préparation des solutions du colorant :	33
2.2	Etablissement de la courbe d'étalonnage :	33
3	L'effet de certain paramètre sur l'adsorption du Gentian violet :	34
3.1	Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption :	34
3.2	Effet du temps de contact de GV avec l'adsorbant :	35
3.3	Effet de pH sur le processus d'adsorption :	36
3.4	Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques:	37

4	Etude des isothermes d'adsorption :.....	40
4.1	Modèle de Freundlich :.....	41
4.2	Modèle de Langmuir :	41
5	Etude Cinétique :.....	43
	Conclusion :.....	46
	Références bibliographiques :.....	47

Liste d'abréviation :

GV : Gentian Violet

IRTF : Infra rouge à transformée de Fourier

pH_{pcz} : Le point de charge zéro.

UV : Ultra Violet

ABS : Absorbances

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/l.

q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g.

K : Constante.

b : Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

n : Intensité d'adsorption.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : Intensité du faisceau émergent et incident a l'entré et a la sortie.

k : Coefficient spécifique d'absorbance.

ℓ : Epaisseur de la cuve.

C_i : Concentration initiale de soluté (mg/L).

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

V : Volume de la solution (cm³).

K_L : Capacité d'adsorption (constante de Langmuir).

K_F : Capacité d'adsorption (constante de Freundlich).

ΔS° et ΔH° : Entropie et enthalpie d'adsorption;

ΔG° : Enthalpie libre ou énergie de Gibbs d'adsorption;

R : Constante des gaz parfaits;

T : Température absolue de l'isotherme en Kelvin (K);

q_e : Quantité du colorant adsorbé à le temps d'équilibre (mg/g);

q_t : Quantité du colorant adsorbé en temps t (mg/g);

k_1 : Constante de la vitesse du pseudo premier ordre;

k_2 : Constante de la vitesse du pseudo deuxième ordre (g/ (mg.min));

Liste des figures

Figure (I.1) : Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant

Figure (I.2) : Classification de formes d'isothermes par Giles et Coll (1974).

Figure (I.3) : Classification de formes d'isothermes par l'IUPAC.

Figure (I.4) : Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir.

Figure (I.5) : Module d'adsorption multicouche selon Freundlich.

Figure (II.1) : Structure moléculaire de GV.

Figure (II.2) : Le domaine UV-visible .

Figure (II.3) : Schéma de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.

Figure (III.1) : Représentation graphique du pH_{pzc} de l'adsorbant.

Figure (III.2) : Courbe d'étalonnage du GV.

Figure (III.3) : Effet de la dose de la matière sur l'adsorption du GV.

Figure (III.4) : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact.

Figure (III.5) : Effet de pH sur l'adsorption du GV.

Figure (III.6) : Evaluation de la température sur l'adsorption de GV.

Figure (III.7) : Représentation graphique de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$.

Figure (III.8): Isotherme d'adsorption du GV sur la matière.

Figure (III.9) : Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'adsorption.

Figure (III.10) : Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du GV.

Figure (III.11) : Représentation graphique du modèle cinétique de GV (Pseudo premier ordre).

Figure (III.12) : Représentation graphique du modèle cinétique de GV (Pseudo deuxième ordre).

Figure (III.13) : Représentation graphique du modèle cinétique intra particulaire pour l'adsorption du GV.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique .

Tableau I.2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Tableau III.1: Etablissement de la courbe d'étalonnage du GV.

Tableau III.2 : Effet de la dose de la matière sur l'adsorption du GV.

Tableau III.3: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du GV par la matière.

Tableau III.4: Etude du pH de l'adsorption du GV par la matière .

Tableau III.5: Effet de température sur l'adsorption du GV.

Tableau III.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du GV.

Tableau III.7: Les valeurs de l'isotherme du GV sur la matière.

Tableau III.8 : Les valeurs obtenues pour tracer le graphe de Freundlich.

Tableau III.9 : Les valeurs obtenues pour tracer le graphe de Langmuir.

Tableau III.10 : Paramètres des isothermes d'adsorption de colorant (GV) selon les modèles Freundlich et Langmuir.

Tableau III.11 : Valeurs du test cinétique d'adsorption de GV.

Tableau III.12: Valeurs des modèles cinétique d'adsorption du GV par bioadsorbant.

Introduction :

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre.

Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau [1].

Le textile est le secteur industriel le plus polluant. Les eaux de rejets textiles se caractérisent également par un niveau élevé de coloration due à la présence de colorants résiduels qui ne se sont pas fixés aux fibres durant le procédé de teinture. En effet, lorsqu'on réalise un processus de teinture en industrie, une proportion importante de colorants, souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture, est rejetée dans les cours d'eau. Etant difficilement dégradables, ils risquent de s'accumuler dans l'environnement où ils constituent une toxicité non négligeable vis-à-vis des organismes vivants, d'où la nécessité de mettre au point des procédés de dépollution spécifiques afin de protéger notre ressource en eau [2].

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et surtout qui sont biodégradables et bio-résorbables [3].

La présente étude consiste à utiliser une biomasse végétale sous forme de poudre comme biosorbant à faible coût pour l'adsorption du Gentian violet à partir de solutions aqueuses. L'effet des paramètres opératoires tels que la concentration initiale en colorant, le temps de contact et le pH ont été étudiés. Les résultats expérimentaux ont été analysés pour étudier l'équilibre du processus d'adsorption du colorant sur le biosorbant préparé.

Ce travail est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre comprend une synthèse bibliographique sur les notions fondamentales sur le phénomène d'adsorption, les biosorbants et les colorants.

Introduction

Le deuxième chapitre traite la partie matériels (polluant étudié et la biomasse végétale) et méthodes de suivie de l'évolution du traitement.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus ainsi que leur discussion concernant l'étude de l'élimination du Gentian violet (GV) par la biomasse. Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour éliminer le polluant et établir les isothermes d'adsorption du GV (Freundlich et de Langmuir).

Chapitre I :

Etude bibliographique

1 L'adsorption :

1.1 Définition d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules passant à proximité [4].

L'étude d'adsorption comprend deux aspects principaux ; études d'équilibre et de cinétique. Une isotherme d'adsorption aide à connaître les voies du mécanisme d'adsorption et le taux d'adsorption qui dépend du mécanisme d'adsorption. La base de l'étude cinétique est l'isotherme cinétique, qui est obtenue expérimentalement en suivant la quantité adsorbée en fonction du temps. Les investigations cinétiques développent un modèle pour décrire le taux d'adsorption [5].

1.2 Types d'adsorption :

Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

1.2.1 Adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption chimique résulte d'une réaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, qui se traduit par le transfert ou la mise en commun d'électrons. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison qui est plus forte que celle de la physisorption : comprise entre 100 et 400 Kj.mol^{-1} . Le processus est peu réversible, voire le plus souvent irréversible, et très sélectif. Lors de la chimisorption, la présence de liaisons de valence entre l'adsorbant et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [6].

1.2.2 Adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et peut se faire en monocouche ou multicouches. Cette physisorption est le résultat d'interactions physiques non-spécifiques (forces de Van Der Waals : forces de dispersion de London, forces de polarisation de Debye et force d'orientation de Keesom) et d'interactions spécifiques comme les forces électrostatiques pour les adsorbants contenant des ions ou présentant des groupements de surface. Les forces intermoléculaires ont une faible énergie (inférieure à 40 Kj.mol^{-1}). Les molécules adsorbées pouvant recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant [7].

Tableau I.1 : critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [8].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque Kcal/mol	Quelque dizaine de Kcal/mol
Nature de liaison	Van Der Waals	Covalente
Spécification	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversibles pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

1.3 Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel des molécules adsorbants (gaz ou liquide) se lient à une surface solide. Cependant, en pratique l'adsorption est réalisée en opération soit en discontinu soit en continu, dans une colonne garnie d'adsorbants poreux. Dans de telles circonstances, les effets de transfert de masse sont inévitables. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide [9]. Le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant figure (I.1), fait intervenir les étapes suivantes :

- *1^{ère} étape (Diffusion externe)* : l'adsorbat diffuse à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant.
- *2^{ème} étape diffusion interne (dans les pores)* : c'est le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs.
- *3^{ème} étape diffusion de surface* : c'est la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant.

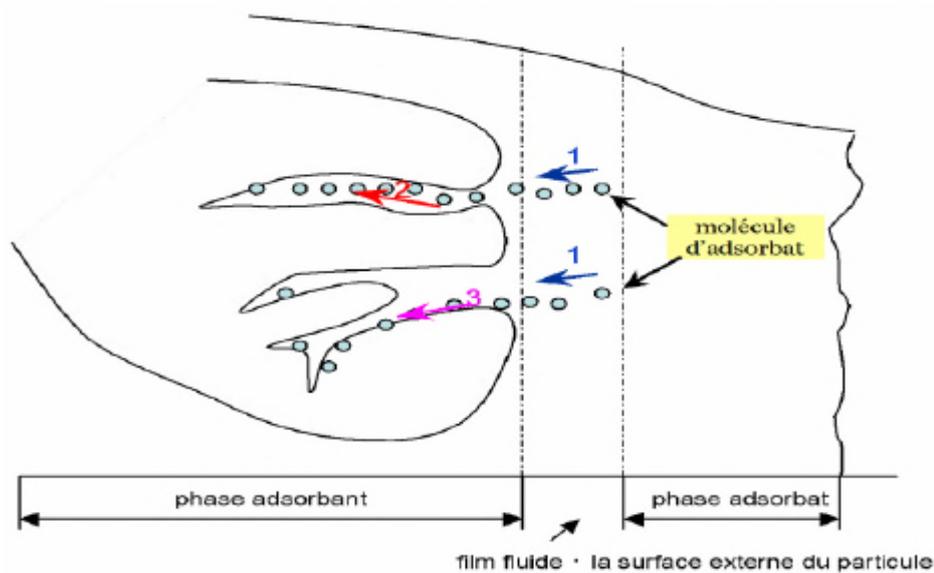


Figure (I.1) : Mécanisme de diffusion de l'adsorbant vers l'adsorbant [10]

1.4 Facteurs influençant l'adsorption :

Les interactions entre adsorbant et adsorbant sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faible et réversible. On parle alors de physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbant à l'adsorbant.

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes [11, 12, 13].

1.4.1 L'adsorbant :

- La texture (surface spécifique et distribution des pores) qui dépend de la nature des matériaux.
- La nature des groupements fonctionnels de surface.

1.4.2 L'adsorbant :

Les critères de l'adsorbant dépendent de :

- Sa taille moléculaire.
- Sa polarité.
- Sa solubilité.

1.4.3 Les conditions opératoires :

- pH de la solution.
- La concentration en adsorbat et en adsorbant.
- Forces ioniques.
- Température de la solution.
- Temps de contact adsorbat-adsorbant.
- Vitesse d'agitation.

1.5 Classification des isothermes d'adsorption :

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration de surface du complexe formé à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide, q_e en mol.g^{-1} ou g.g^{-1}) à la concentration en équilibre du soluté dans la phase liquide ou gazeuse (C_e en mol.L^{-1} ou g.L^{-1}).

La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante [14]

$$q_e = m/V * (C_0 - C_e) \quad (1)$$

V: Volume de solution.

m: Masse de solide adsorbant.

C_0 : Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse.

Les classifications des isothermes les plus connus sont :

1.5.1 Classification de Giles

Plusieurs auteurs, dont Giles et Coll. ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale.

En distinguant les formes d'isothermes suivantes [15] :

□ La forme H, dite de « haute affinité »,

□ La forme L, dite de « Langmuir »,

□ La forme C, dite de « partition constante »,

□ La forme S, dite de « sigmoïdale »,

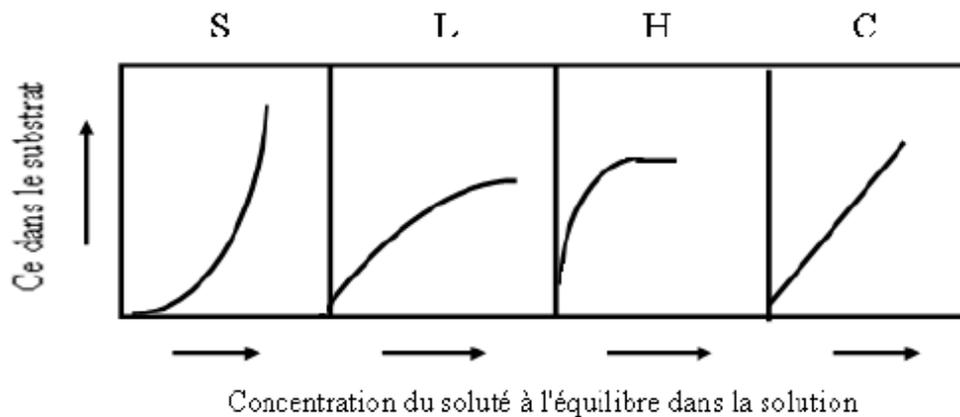


Figure (I.2) : Classification de formes d'isothermes par Giles et Coll (1974).

La classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité qui tourne vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

La classe L : Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

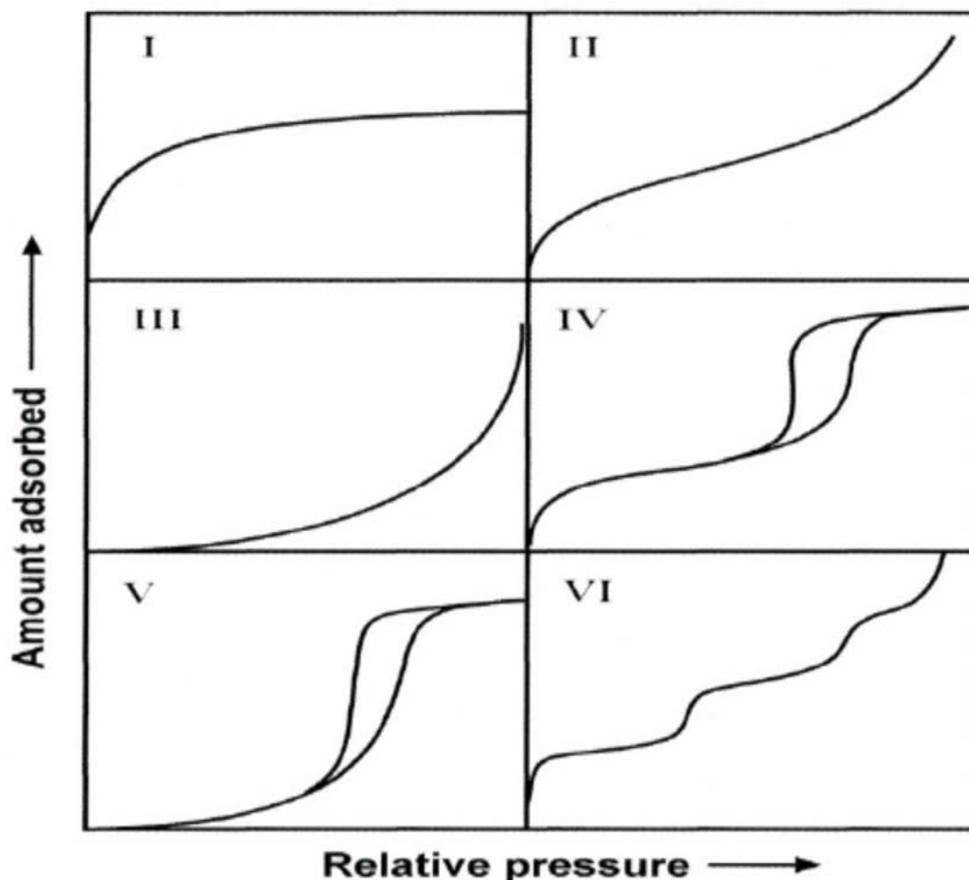
La classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

La classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres

reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

1.5.2 Classification de l'IUPAC :

Cette description très générale des isothermes d'adsorption a été reprise de manière plus précise par l'IUPAC qui a établi six types différents d'isothermes correspondant chacune à un type différent d'interaction et de porosité [16].



Figure(I.3) : Classification de formes d'isothermes par l'IUPAC.

- **Type I :** Le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de p/p_s , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores.
- **Type II :** Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.
- **Type III :** Le milieu est du même type que pour les isothermes de type II mais les

interactions entre le milieu poreux et le gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

- **Type IV:** L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.

- **Type V :** Le milieu est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux / gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

- **Type VI:** Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

1.6 Isothermes de l'adsorption :

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbant-adsorbé, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [17].

1.6.1 Modèle de Langmuir :

La théorie de Langmuir a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses.

- ❖ La molécule adsorbée est fixée sur un seul site bien défini de l'adsorbant. On parle alors d'une adsorption localisée.
- ❖ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité. Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- ❖ Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant.
- ❖ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées.
- ❖ La réaction est réversible. C'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption.

Le modèle de Langmuir permet de calculer la surface spécifique des matériaux adsorbants ainsi que sa capacité d'adsorption.

Il est régi par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

La linéarisation de l'équation (1) conduit à l'équation suivante :

$$q_e = \frac{1}{K_L b} + \frac{1}{b} C_e \quad (2)$$

Où :

q_e : capacité d'adsorption du solide (mg/g).

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/L).

b : capacité maximale d'adsorption.

K_L : coefficient d'adsorption (L/mg), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système (adsorbant adsorbat).

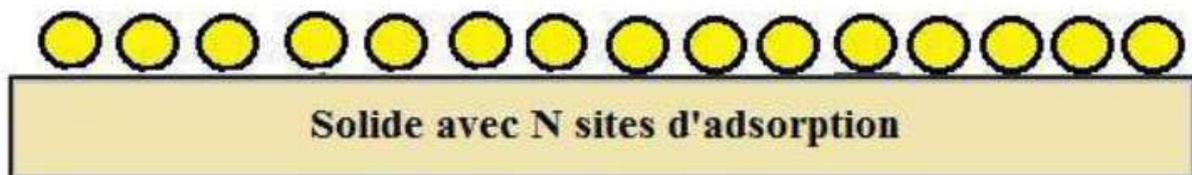


Figure (I.4) : Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir.

1.6.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est basé sur la distribution des polluants entre la surface de l'adsorbant et la phase liquide à l'équilibre. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Existence de multicouches adsorbées;
- Pas de phénomène de saturation;
- Possibilité d'interactions entre les espèces adsorbées;
- Distribution hétérogène des énergies d'adsorption,

Ce modèle a été utilisé par différents auteurs pour représenter l'adsorption de composés organiques sur charbon actif.

L'équation de Freundlich se présente comme suit :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

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

K_F : capacité d'adsorption, (constante de Freundlich) ;

n : intensité d'adsorption.

Les constantes de Freundlich (K_F et $1/n$) dépendent du couple soluté-adsorbant.

Quand la valeur de $1/n$ est inférieure à 1, l'adsorption est favorable ; au contraire quand la valeur $1/n$ est supérieure à 1, cela indique une adsorption défavorable. La constante K_F représente l'affinité du solide pour les composés [18].

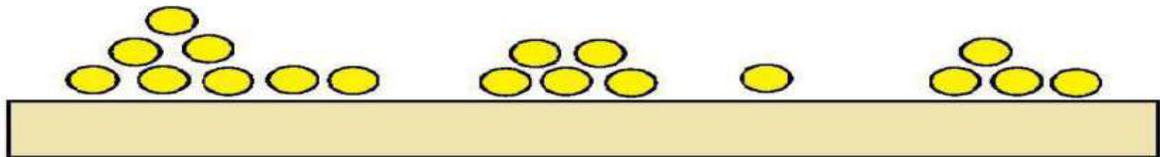


Figure (I.5) : Module d'adsorption multicouche selon Freundlich [17].

1.7 Modélisation des cinétiques d'adsorption :

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

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.

Trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales :

Pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2 et diffusion intraparticulaire [19].

1.7.1 Modèle pseudo-ordre 1 :

Le plus ancien des modèles cinétique, le modèle pseudo-ordre 1 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

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 \cdot (q_{eq} - q(t)) \quad (4)$$

$q(t)$: la quantité de soluté adsorbé au temps t ,

q_{eq} : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre,

K_1 : la constante cinétique.

Après intégration, on obtient l'équation (5)

$$\ln (q_{eq} - q(t)) = \ln ((q_{eq} - q_0)) - K_1 t \quad (5)$$

q_0 : la quantité initiale de soluté.

1.7.2 Modèle pseudo-ordre 2 :

Développé par Y.S.Ho et G.McKay pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation (6) :

$$\frac{dq(t)}{dt} = K_2 \cdot (q_{eq} - q(t))^2 \quad (6)$$

$q(t)$: la quantité de soluté adsorbé au temps t ,

q_{eq} : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre,

k_2 : la constante cinétique.

Après intégration, on obtient l'équation :

$$\frac{1}{q_{eq} - q(t)} = \frac{1}{q_{eq}} + k_2 t \quad (7)$$

Cette équation s'avère plus adapté pour décrire les données expérimentales modèles pseudo-ordre 1 pour de nombreux biosorbants.

1.7.3 Modèle de diffusion intraparticulaire :

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. ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée de t (équation 8).

$$q(t) = k_d t^{1/2} \quad (8)$$

K_d 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.

2 Les colorants :

2.1 Généralités sur les colorants :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores ; la molécule colorante étant le chromogène [20].

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système p), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [21].

Par ailleurs, il est important de noter que la couleur peut dépendre du pH, car le composé coloré n'absorbe généralement pas dans le même domaine lorsqu'il est sous forme neutre et lorsqu'il est sous forme de cation ou d'anion [22].

Tableau I.2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

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

2.2 Classification chimique des colorants :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature de groupe chromophore (tableau I.3).

a) Colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupement chromophore N=N qui a été découvert par Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue les mono azoïque, diazoïque et poly azoïques. Les colorants azoïques sont synthétisés par diazotation d'amines aromatiques et réaction de copulation avec des phénols. Ces réactions offrent un grand nombre de possibilités de liaison entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comporte plus que 1000 produits et représente 50% de la production mondiale de colorants. Ils sont normalement utilisés pour la coloration en jaune, orange et rouge [20, 23, 24].

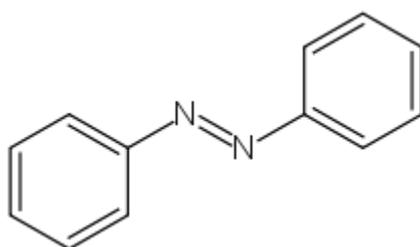


Figure (I.6) : Colorant azoïque.

b) Colorants anthraquinoniques :

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce type de colorant est l'antraquinone qui présente le chromophore carbonyle >C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène [25].

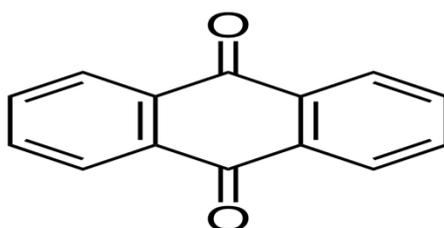


Figure (I.7) : Structure d'un colorants anthraquanonique.

c) Colorants indigoïdes :

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.

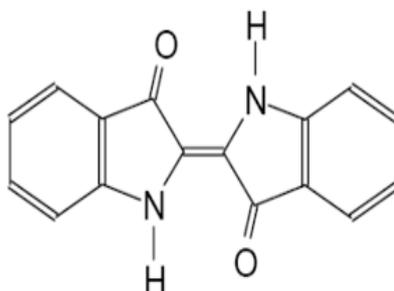


Figure (I.8) : Structure du colorants indigoïdes.

d) Colorants phtalocyanines :

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé, parce que le plus stable, est la phtalocyanine de cuivre. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments.

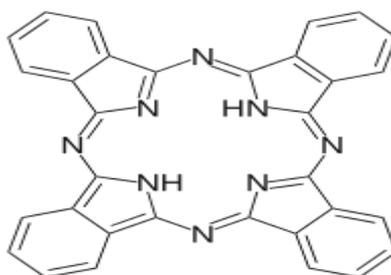


Figure (I.9) : Structure chimique de la phtalocyanine.

e) Colorants xanthène :

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

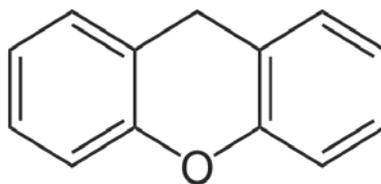


Figure (I.10) : structure chimique de colorant xanthène.

f) Colorants nitrés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limités en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modère lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [20].

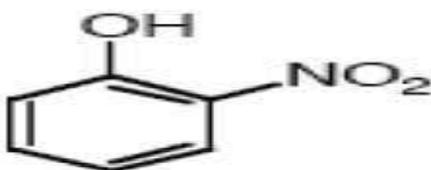


Figure (I.11) : Structure chimique de colorant nitré.

g) Les colorants triphénylméthanés :

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. Ce sont des dérivés du méthane pour qui les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote. On les retrouve dans le domaine industriel et médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

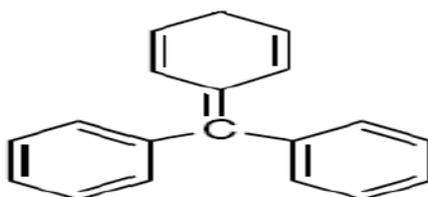


Figure (I.12) : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane.

2.3 Classification tinctoriale :

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome (tableau I.3). Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van Der Waals ou covalente.

a. Colorants réactifs :

La molécule de colorant réactif contient un groupe capable de réagir chimiquement avec la fibre, et le colorant réagit avec la fibre pendant la teinture, une liaison covalente est formée entre les deux pour former un tout, ce qui améliore la solidité de la laver et la solidité des frottements. Tout d'abord, la classification des colorants réactifs selon les différents groupes réactifs, ils se divisent en deux catégories principales [26] :

➤ Triazole symétrique :

Dans ces colorants réactifs, les atomes de chlores réactifs sont plus chimiquement actifs. Au moment de la teinture, l'atome de chlore est remplacé par la fibre de cellulose en milieu alcalin pour devenir un groupe partant. La réaction entre le colorant et les fibres de cellulose est une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire.

➤ vinyle sulfone :

Le groupe actif figurant dans un tel colorant réactif est un sulfate d'un groupe de vinylsulfone ($D-SO_2CH = CH_2$) ou d'un groupe - hydroxyethylsulfonyl. Quand la teinture, le sulfate de hydroxyethylsulfonyl - est éliminé en milieu alcalin pour former un groupe de vinylsulfone, qui est ensuite combiné avec des fibres de cellulose pour former une liaison covalente par une réaction d'addition nucléophile.

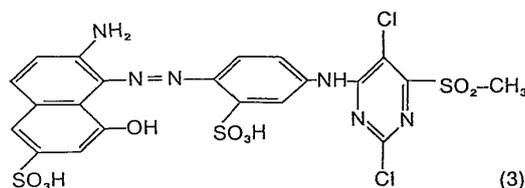


Figure (I.13) : Structure chimique de colorant réactif.

b. Colorants à mordant :

Le colorant à mordant est un colorant appliqué sur un mordant ; le mordant peut être un sel métallique qui est fixé sur la fibre par un traitement préalable à la teinture. Le colorant se fixe sur ce sel au cours de la teinture ultérieure et forme ainsi un complexe très solide. Suivant le sel fixé, un colorant donné produira une nuance différente. Ce procédé est appelé mordantage. Cette technique est utilisée dans l'industrie textile mais aussi dans celle du bois.

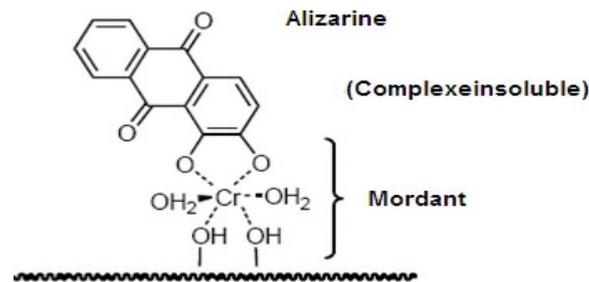


Figure (I.14) : Structure moléculaire d'un colorant à mordant.

c. Colorants au soufre :

Les colorants au soufre sont des colorants utilisés pour teindre de façon assez économique des fibres cellulosiques, principalement dans des nuances sombres (noir, brun, bleu foncé). Insolubles à l'état oxydé, ils sont rendus solubles par réduction à la soude caustique pour la teinture, dans un procédé analogue aux colorants de cuve, plus chers. Les colorants s'obtiennent par action du soufre sur des composés organiques, notamment sur le 2-4-dinitrophénol (Sulphur Black 1) ou le toluène-2-4-diamine et la 4-nitroaniline (Sulphur Brown 12).

d. Colorants développés ou azoïques insolubles :

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont utilisés en teinturerie pour la teinture des fibres cellulosiques sous toutes ses formes. Ces colorants sont « incomplets » dans leur fabrication et qui est achevée au sein de la fibre en fin de teinture. Ainsi le colorant se présente d'une part sous forme de β -naphtol insoluble et d'autre part sous forme d'une base à diazote ou d'un sel prêt à l'emploi. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

e. Colorants acides ou anioniques :

Soluble dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polymide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique de colorant et les groupes amino des fibres textiles. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes de colorants : azoïques et anthraquinoniques.

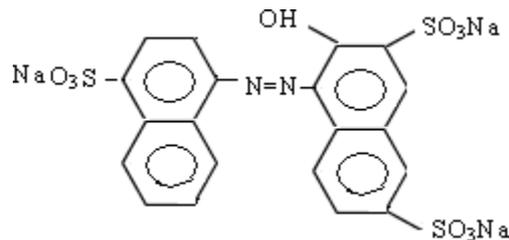


Figure (I.15) : Structure moléculaire d'un colorant acide.

f. Colorants basiques ou cationiques :

Sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino ou imino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Ils appartiennent à des classes différentes telles que les azoïques.

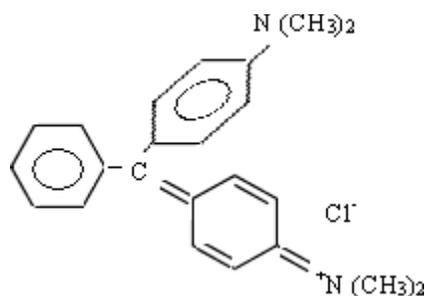


Figure (I.16) : Structure moléculaire d'un colorant basique.

g. Colorants de cuve :

Sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous forme insoluble initiale. Réputés pour

leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

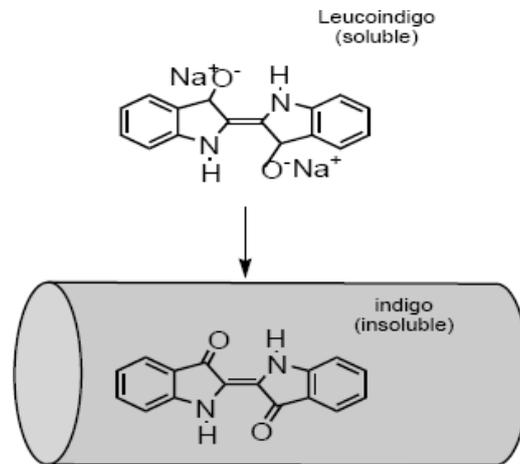


Figure (I.17) : Structure moléculaire d'un colorant de cuve.

h. Colorants directs :

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

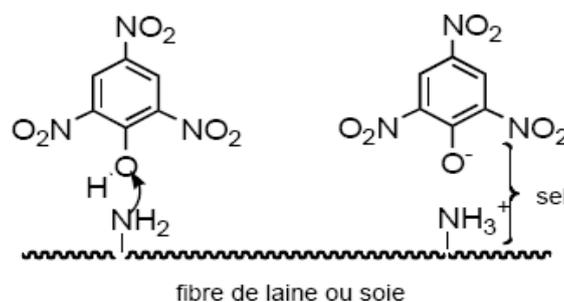


Figure (I.18) : Structure moléculaire d'un colorant direct.

i. Colorants dispersés :

Les colorants dispersés (ou dispersifs) sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

j. Colorants à complexe métallifère type 1 :1 :

Colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique.

k. Colorants à complexe métallifère type 1 :2 :

Deuxième Génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint. Les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5.

2.4 Toxicité des colorants :

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

Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et /ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [27].

Miller s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo (-N=N-).

La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

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

2.5 Traitements des colorants :

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Comme

nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Les colorants présentent un danger lorsqu'on les retrouve dans les effluents liquides. Plusieurs procédés de traitement des eaux sont adaptés pour l'élimination des colorants.

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

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [28, 29]. Elle se divise en trois types :

➤ **Biologique :**

-traitement aérobie.

-traitement anaérobie.

➤ **Chimique :**

-oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).

-réduction (Na₂S₂O₄).

-méthode complexométrique.

-résine échangeuse d'ions.

➤ **Physique :**

-méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).

-osmose inverse, filtration.

-Incinération.

-adsorption.

CHAPITRE II :

Matériels et méthodes

1 Matériels utilisés :

1.1 La biomasse végétale :

Le matériau qui a fait l'objet de notre étude est un sous produit d'une plante largement disponible dans l'ouest algérien. Tous les ans des milliers d'arbres de cette plante sont taillés dans la période du printemps par le service de jardinage de la mairie avec des quantités importantes qui deviennent un déchet vert encombrant en grande quantités ce qui est intéressant à le valoriser. Une quantité de feuilles de la plante a été nettoyée à l'eau de robinet, puis plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer toutes les matières indésirables comme les impuretés, les matières solubles, les fines particules et la poussière, puis elle est séchée à 105°C pendant 24 heures. Le matériau séché a été broyé dans un broyeur en poudre fine, tamisées à 250µm. Ce déchet a été utilisé et valorisé dans le domaine des traitements des eaux.

1.2 Polluant étudié :

Le violet de gentiane (GV) a été utilisé dans cette étude comme colorant cationique appartenant à la catégorie des colorants triarylméthane. Le nom IUPAC, la formule chimique et le poids moléculaire du GV sont 4-[[4-(diméthylamino) phényle] [4-(méthylimino) cyclohexa-2,5-dien-1-ylidène] méthyl] -N, N-dimétylaniline mono chlorhydrate, $C_{24}H_{28}ClN_3$ et 393,95 g/mol respectivement. La solution mère de GV (1000 mg/L) a été préparée en dissolvant une masse de GV dans de l'eau distillée. La solution expérimentale avec les concentrations désirées a été obtenue par dilution. D'autres produits chimiques utilisés tels que l'acide chlorhydrique (HCl > 35 %) et l'hydroxyde de sodium (NaOH > 97 %) utilisés ont été achetés auprès de Merck [30].

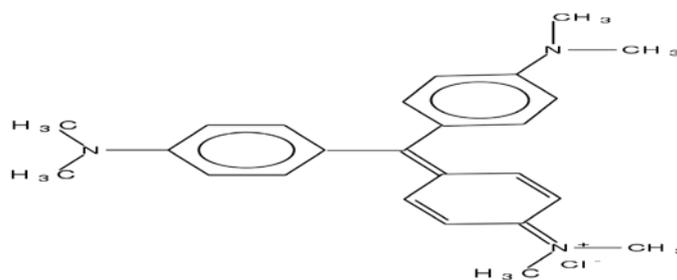


Figure (II.1) : Structure moléculaire de GV.

2 Méthodes d'analyses :

2.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Domaine UV-Visible

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet et du visible.

Le domaine UV-visible s'étend environ de 10 à 800 nm.

- Visible : 400 nm -800 nm.
- Proche-UV : 200 nm -400 nm.
- UV-lointain : 10 nm- 200 nm.

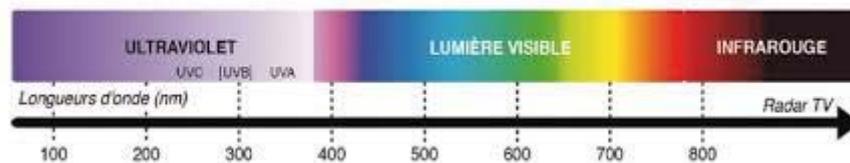


Figure (II.2) : Le domaine UV-visible [31].

PRINCIPE

La spectroscopie UV-Visible se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbée par le milieu et le reste, noté I , est transmis. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0). La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C contenue dans une cuve de longueur l est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon l C (I_0)$$

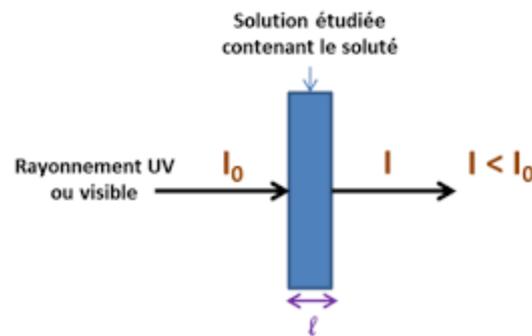


Figure (II.3) : Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

A : l'absorbance autrefois appelée densité optique (D.O.) (sans unité)

L'absorbance A est la capacité d'une espèce chimique à absorber une lumière (comprise entre 0 et 2),

ε : le coefficient d'extinction molaire (coefficient d'absorption molaire); c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. (ε est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

ε : le coefficient d'absorption spécifique si C en g/L (ε est en $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$);

l : la largeur (épaisseur) de cuve en cm ;

C : la concentration de la solution ($mol \cdot L^{-1}$) [31].

3 Le Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Il a été déterminé par la méthode de Noh and Schwarz [32]. Des doses de 0,15 g de biomasse sont introduites dans des flacons coniques contenant 50 ml de NaCl 0,01 M. Le pH initial de ces solutions a été modifié (pH compris entre 2 et 12) en utilisant HCl ou NaOH (0,1M). Les suspensions sont agitées mécaniquement et maintenues à température ambiante pendant 48 heures et le pH final est alors mesuré.

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a l'absence de charge positive ou négative à la surface de l'adsorbant. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pcz} de la surface de l'adsorbant utilisé.

Après l'application du mode opératoire de point de charge zéro. On trace le pH final en fonction du pH initial. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH (final) = pH (initial) est le pH_{pcz} de l'adsorbant.

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pcz} ($pH < pH_{pcz}$), la surface de l'adsorbant étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pcz} ($pH > pH_{pcz}$), la surface de

l'adsorbant étant chargée négativement. Ces valeurs de pH_{pcz} obtenus nous indique si l'adsorption est favorisée ou pas.

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au pH_{pcz} , il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur au pH_{pcz} , il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement [33].

4 L'effet de certain paramètre sur l'adsorption du Gentian violet :

4.1 Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption :

Mode opératoire :

On introduit dans une série de béchers 50 ml de solution de GV (100 mg/l) et différentes masses de bioadsorbant [0.1 ; 0.2;0.3 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.6 ; 0.7 ; 0.8]g . L'ensemble est agité pendant 1 heure a 300 tours par minute. Après centrifugation le surnageant est prélevé par une seringue et analysé avec une spectrophotométrie.

4.2 Effet du temps de contact de GV avec l'adsorbant :

Mode opératoire :

Afin d'étudier le temps de contact pour atteindre à l'équilibre d'adsorption de GV, nous avons préparé une solution de concentration 100 mg/l.

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 0.4 g de biomasse et 50 ml de la solution du GV de la concentration préparé.

L'ensemble est agité à des temps d'agitation de 10 jusqu'à 70 min, centrifugé, puis prélevé et analysé par spectrophotométrie.

4.3 Effet de pH sur le processus d'adsorption :

Mode opératoire :

Dans une série de béchers, on introduit successivement 50 ml de la solution de GV de concentration 100 ml/g à différentes pH aux quelle on ajoute une masse de 0.4g de la biomasse. Le pH de ces solutions varie entre (3.5 et 8.5).

L'ajustement du pH est fait avec l'acide chlorhydrique (HCl) pour les pH acides (3.5 ; 4.5 ; 5.2) et l'hydroxyde de Sodium (NaOH) pour les pH basiques (7.5 ; 8.5).

Le mélange est agité pendant 30 min puis centrifugé et l'ABS est déterminé par spectrophotomètre à la longueur d'onde 590 nm.

Remarque : la solution du GV + 0.4(g) de biomasse à l'état naturel a un pH de 6.6.

4.4 Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques:

Mode opératoire :

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption, on introduit dans une série de béchers 50 ml de solution du GV de concentration 100 (mg/l) auxquelles nous avons ajouté 0,4g de biomasse. Les béchers sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de régler la température (30 à 60°C), l'ensemble est agité pendant une durée de 30min puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

5 Etude des isothermes d'adsorption :

Mode opératoire :

Dans une série de béchers, on introduit successivement 0.4 g de matière et 50 ml des solutions filles de GV de concentration qui varie entre 60 et 500 mg/l.

Le mélange est agité pendant 30 min (temps de contact qui a été déterminé préalablement pour atteindre l'équilibre), puis analysé. On calcule ensuite la quantité adsorbée (x/m) qui est déterminée par l'équation suivante :

$$x/m=(C_0-C_e).V/m$$

Où

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (mg/l).

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

V : volume d'adsorbant(l).

x : quantité de l'adsorbat en mg.

m : masse de l'adsorbant(g).

Pour déterminer le type d'isotherme qui correspond à l'adsorption du GV sur le bioadsorbant, nous avons représenté la variation de la quantité du polluant (GV) qui est éliminé par gramme du l'adsorbant à l'équilibre q_e (mg/g) en fonction de sa concentration à l'équilibre en (mg/L).

Chapitre III :

Résultats et discussions

1 Caractérisation de l'adsorbant :

1.1 pH de la charge du point zéro (pH_{pzc}) :

Le pH du point zéro charge (pH_{pzc}) est une caractéristique très importante et utile dans les phénomènes d'adsorption (estimation du milieu acido-basique) [34], surtout lorsque des forces électrostatiques sont impliquées, ce qui est souvent le cas dans les mécanismes de la bioadsorption. Il correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle.

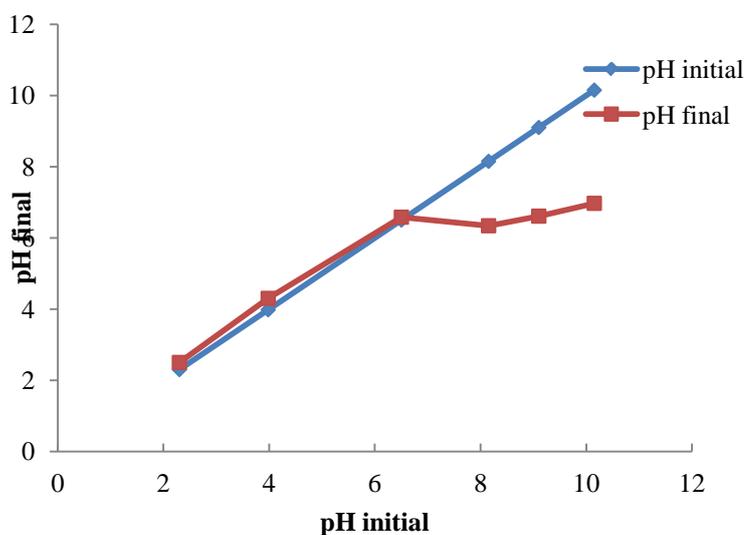


Figure (III.1) : Représentation graphique du pH_{pzc} de l'adsorbant.

Le pH_{pzc} est déterminé par le point d'intersection des deux graphes du pH_{initial} et du pH_{final}. Il est égal à 6,5 (figure III.1). Lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} (6,5), la surface du bioadsorbant, en perdant des protons s'est chargée plus négativement et a favorisé donc l'adsorption du GV chargé positivement à cause de l'augmentation de la force électrostatique d'attraction. Pour des pH < pH_{pzc} (6,5), il y a diminution de la capacité d'adsorption en raison de la répulsion entre la surface de l'adsorbant et le GV chargés tous les deux positivement. Il s'en suit que l'adsorption de GV sur l'adsorbant peut être due à une attraction électrostatique entre des groupes fonctionnels chargés négativement présents à la surface de l'adsorbant et le colorant chargé positivement.

La valeur de pH du mélange (adsorbant-GV) était de 6,6 proche du pH_{pzc} (6,5), il n'était pas nécessaire de procéder à la correction du pH pour les prochaines expériences.

2 Détermination de la courbe d'étalonnage du Gentian violet :

2.1 Préparation des solutions du colorant :

Une solution mère (100 mg/l) a été préparée en diluant 100 mg de GV dans 1 litre d'eau distillé.

A partir de cette solution on a réalisé une série de dilution allant de 0 à 6 mg/l.

2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Les analyses des solutions filles sont effectuées par une spectrophotométrie avec un appareil de type OPTIZ 3220U. La longueur d'onde d'adsorption maximale (λ_{\max}) a été obtenue par un balayage automatique entre 400 et 600 nm. λ_{\max} de GV est égale à 590 nm.

A cette valeur λ_{\max} , nous avons établi la courbe d'étalonnage de ce colorant, ce qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, dans un domaine compris entre 0 et 6 mg/l.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1 et représentés graphiquement sur la figure (III.2)

Tableau III.1: Etablissement de la courbe d'étalonnage du GV.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7
Concentration (mg/l)	0	1	2	3	4	5	6
Volume (ml)	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
Absorbance	0	0,083	0,184	0,312	0,429	0,555	0,643

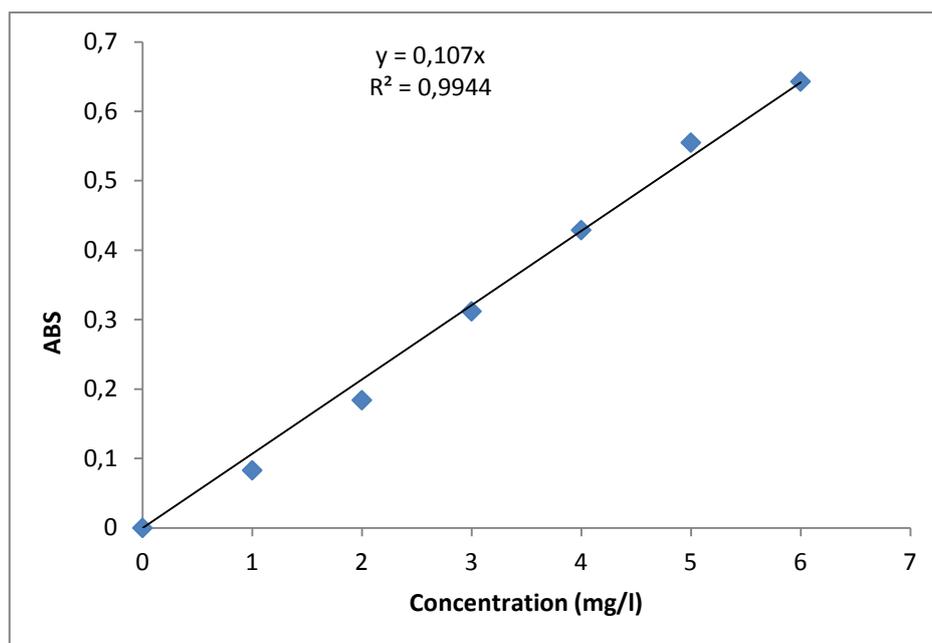


Figure (III.2) : courbe d'étalonnage du GV.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de régression $R^2=0.9944$, ce qui représente un bon ajustement linéaire. L'équation de cette courbe s'écrit : $A=0.107 \cdot C$.

Cette équation est utilisée pour calculer la concentration de solutions inconnues de GV.

3 L'effet de certains paramètres sur l'adsorption du Gentian violet :

3.1 Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption :

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.2 et représentés graphiquement sur la figure (III.3).

Tableau III.2 : effet de la dose de la matière sur l'adsorption du GV ($C_0 = 100$ mg/l)

La masse (g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
La dose (g/l)	2	4	6	8	10	12	14	16
ABS	0,521	0,116	0,067	0,037	0,036	0,04	0,066	0,089
C_{eq}	4,869	1,084	0,626	0,345	0,336	0,373	0,617	0,832
(%)	95,131	98,916	99,374	99,655	99,664	99,627	99,38	99,168

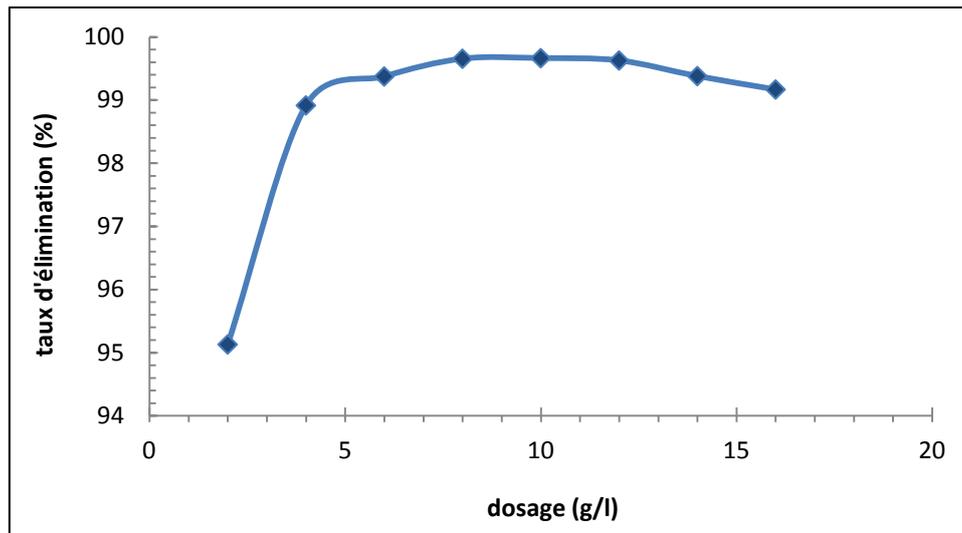


Figure (III.3) : L'effet de la dose de la matière sur l'adsorption du GV.

La figure (III.3) montre qu'une augmentation dans la masse de l'adsorbant cause une augmentation du taux d'élimination. Le taux maximal d'adsorption du GV est atteint pour une dose de bioadsorbant égale à 8 g/l, correspondant à une masse d'adsorbant égale à 0,4 g pour 50 ml de la solution GV.

Par conséquent, on va utiliser cette dose pour toutes les expériences d'adsorption suivantes.

3.2 Effet du temps de contact de GV avec l'adsorbant :

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.3 et représentés graphiquement sur la figure (III.4).

Tableau III.3: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du GV par la biomasse ($C_0=100$ mg/l)

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
ABS	0,115	0,062	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038
C_{eq}	1,075	0,579	0,355	0,355	0,355	0,355	0,355
R (%)	98,925	99,421	99,645	99,645	99,645	99,645	99,645

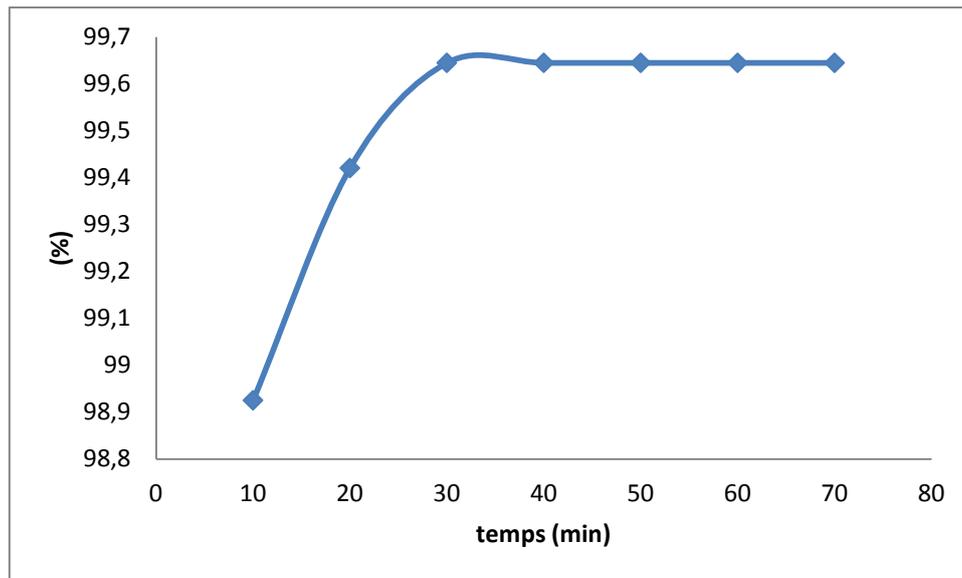


Figure (III.4) : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact.

On remarque que le taux d'élimination augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation montrant que l'interaction adsorbant-adsorbat a atteint l'équilibre.

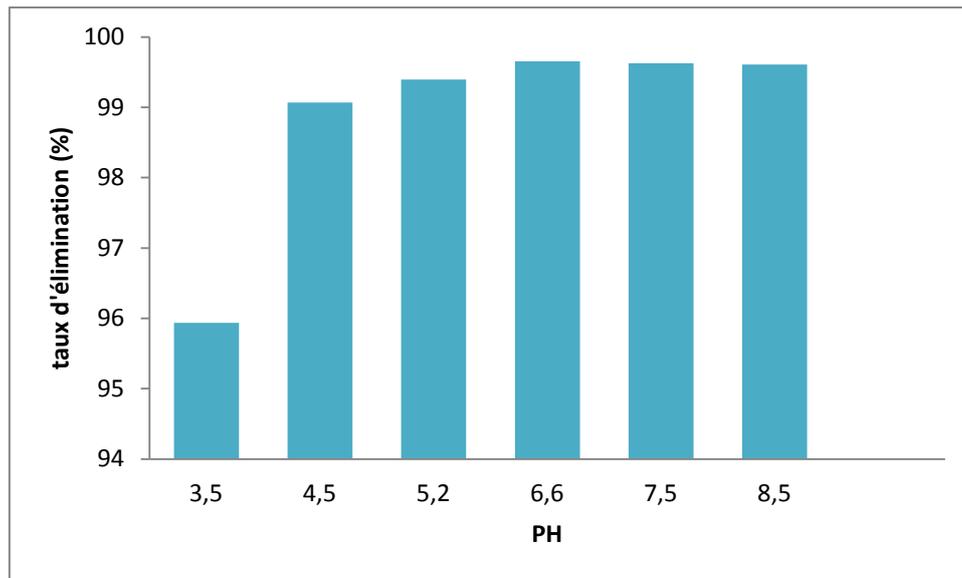
Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est égal à 30 min. Toutes les expériences d'adsorption suivantes seront faites avec un temps de contact adsorbant /adsorbat de 30 min, temps supposé suffisant pour ce système.

3.3 Effet de pH sur le processus d'adsorption :

Les résultats montrant l'effet du pH sur l'adsorption du GV par la biomasse sont résumés dans le tableau III.4 et représentés dans la figure (III.5).

Tableau III.4: L'effet du pH sur l'adsorption du GV par la biomasse ($C_0=100$ mg/l).

Ph	3,5	4,5	5,2	6,6	7,5	8,5
ABS	0,435	0,1	0,065	0,037	0,04	0,042
$C_{eq}(g/l)$	4,065	0,934	0,607	0,346	0,374	0,392
(%)	95,935	99,066	99,393	99,654	99,626	99,608



Figure(III.5) : effet de pH sur l'adsorption du GV.

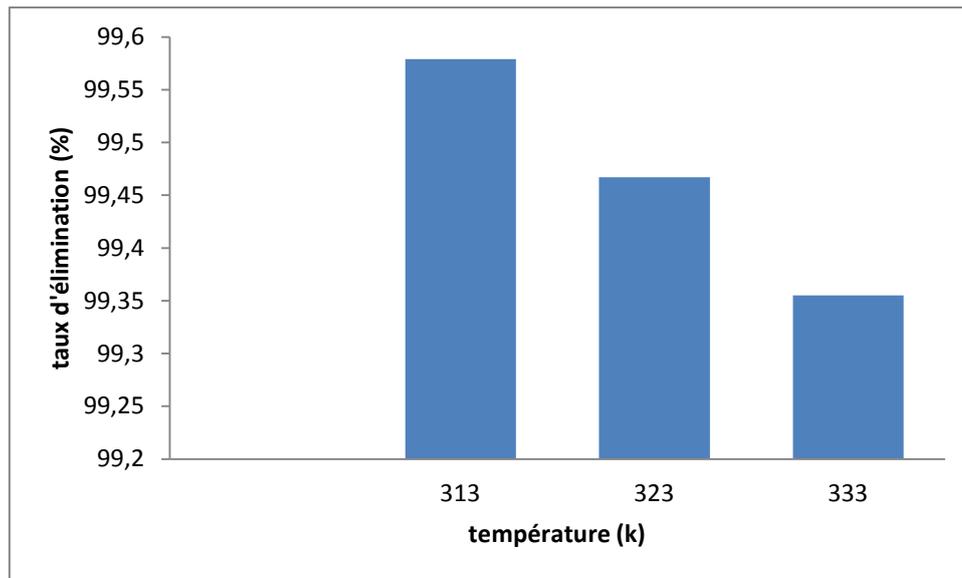
Le maximum de l'élimination (99,654%) est atteint pour un pH=6,6. L'augmentation de l'adsorption augmente avec l'augmentation du pH. Ceci est due à la déprotonation ce qui entraîne une augmentation de la bioadsorption.

3.4 Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques:

Les résultats sont mentionnés dans le tableau III.5 et la figure (III.6).

Tableau III.5: effet de température sur l'adsorption du GV.

Température (K)	313	323	333
ABS	0,0456	0,057	0,069
C_{eq}	0,426	0,533	0,645
(%)	99,579	99,467	99,355



Figure(III.6) : évaluation de la température sur l'adsorption de GV.

ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 ont été obtenus à partir des données expérimentales à des températures 313K, 323K et 333K en appliquant les équations 9 et 10 [36]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (9)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

Où T est la température (K), K_d (q_e/C_e) est le coefficient de distribution et R est la constante des gaz parfait ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Les résultats trouvés ont montré que le pourcentage d'élimination du GV diminuait de 99,579 à 99,355% lorsque la température du système augmentait de 313K à 333K. Cette diminution est probablement due à la tendance des molécules de colorant GV à quitter la phase solide pour passer à la solution avec l'augmentation de la température. Ce qui signifie que l'adsorption de GV est favorable à une température faible.

La Figure (III.7) qui donne $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$, permet d'obtenir les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 à partir de la pente et de son intersection respectivement. Les valeurs de ΔG^0 ont été calculées à partir de l'équation (9).

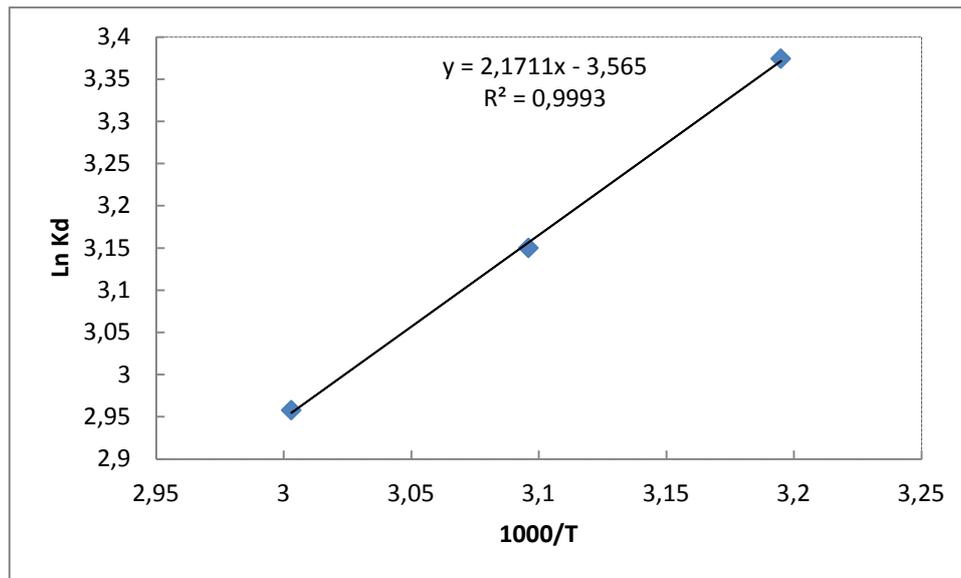


Figure (III.7) : Représentation graphique de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption de GV.

Tableau III.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du GV.

ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)		
		313K	323 K	333 K
-18,051	-29,639	-8,77	-8,47	-8,18

Les valeurs négatives de ΔG^0 représentées dans le Tableau III.6 indiquent que le processus d'adsorption est de nature spontanée. La valeur négative de ΔS^0 décrit la diminution du caractère aléatoire (désordre) à l'interface adsorbant-solution (GV) le long de l'adsorption. La valeur négative de ΔH^0 confirme que l'adsorption du GV est un processus exothermique.

4 Etude des isothermes d'adsorption :

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.7 et représentés dans la figure (III.8).

Tableau III.7: Les valeurs de l'isotherme du GV sur la biomasse.

C (mg/l)	60	80	100	125	150	175	200	250	300	350
ABS	0,033	0,035	0,037	0,084	0,13	0,135	0,180	0,252	0,376	0,714
C_e (mg/l)	0,308	0,327	0,345	0,785	1,215	1,261	1,682	2,355	3,514	6,672
q_e (mg/g)	7,460	9,950	12,457	15,52	18,59	21,71	24,79	30,985	37,06	42,91

C (mg/l)	400	450	500
ABS X 10	0,0829	0,0935	0,161
C_e (mg/l)	7,757	8,747	15,046
q_e (mg/g)	49,03	55,15	60,62

Remarque : à partir de la concentration 400 mg/l on a utilisé une cuve spécial de dilution par ce que on a obtenue des valeurs de l'ABS >0,9.

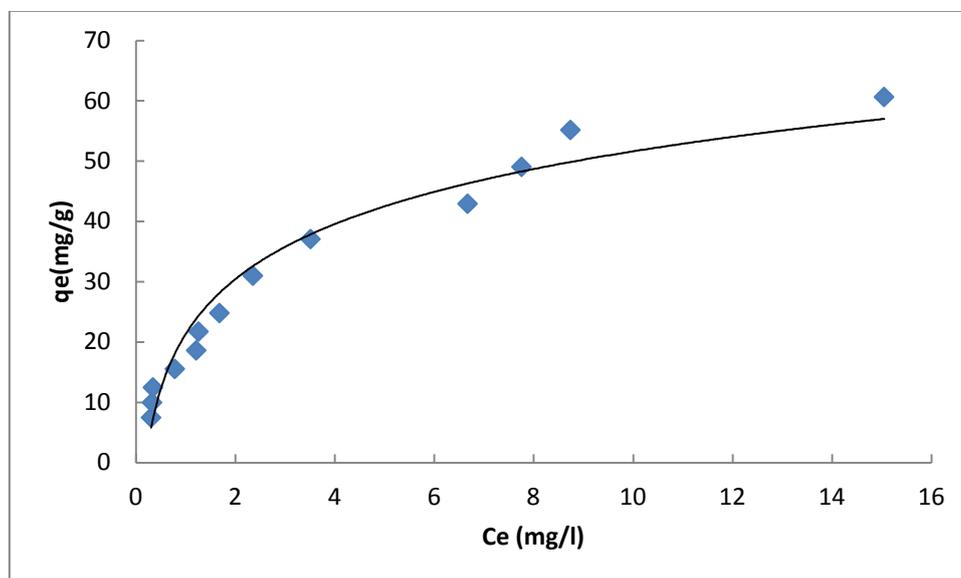


Figure (III.8): Isotherme d'adsorption du GV sur la biomasse.

L'allure de l'isotherme d'adsorption du GV indique que l'adsorption se fait à grandes vitesses initialement puis un ralentissement d'adsorption est observé pour des concentrations assez élevées indiquant un début de saturation.

L'isotherme d'adsorption montre que l'adsorption du GV sur bioadsorbant est de type L.

4.1 Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est $\log q_e = \frac{1}{n} \log c_e + \log K_F$ et on trace le graphe : $\log(q_e) = f(\log C_e)$.

Tableau III.8 : Les valeurs obtenues pour tracer le graphe de Freundlich.

Log q_e	0,87	0,997	1,09	1,19	1,23	1,336	1,39
Log C_e	-0,51	-0,48	-0,46	-0,105	0,084	0,100	0,225
Log q_e	1,49	1,57	1,63	1,69	1,74	1,78	
Log c_e	0,37	0,54	0,82	0,88	0,94	1,17	

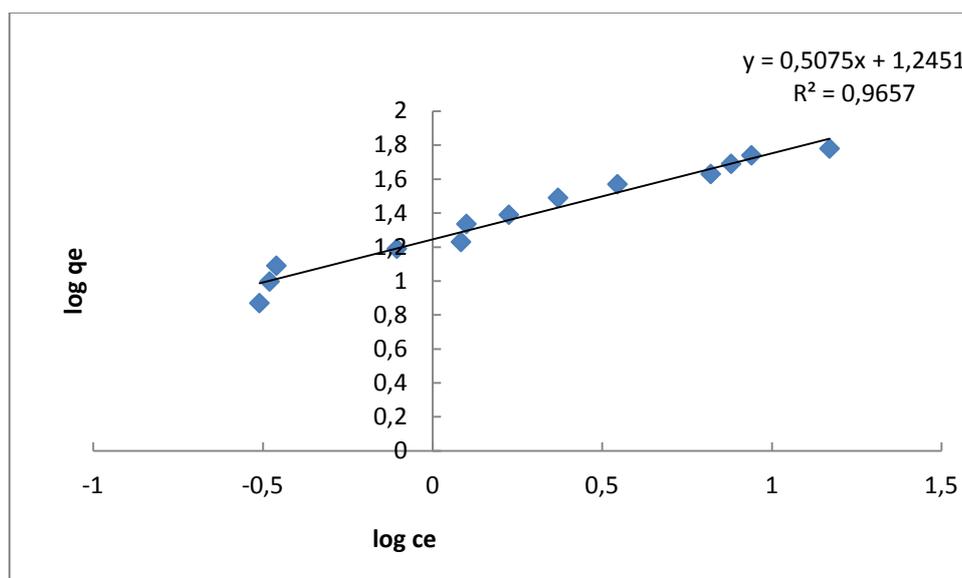


Figure (III.9) : Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'adsorption du GV par la biomasse.

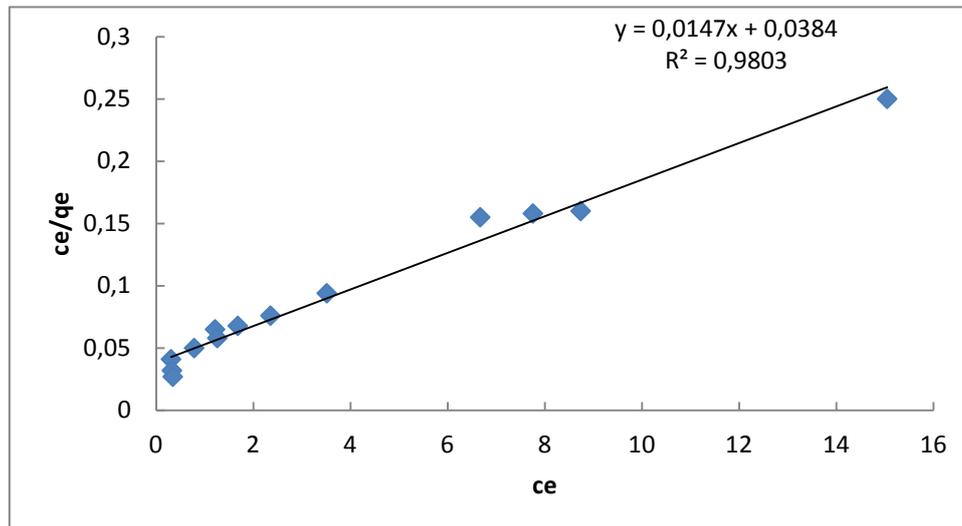
4.2 Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogène spécifique dans l'adsorbant.

L'équation linéaire de Langmuir est $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$ et on trace le graphe : $C_e/q_e = f(C_e)$.

Tableau III.9 : Les valeurs obtenues pour tracer le graphe de Langmuir.

C_e	0,308	0,327	0,345	0,785	1,215	1,261	1,682
C_e/q_e	0,041	0,032	0,027	0,05	0,065	0,058	0,0678
C_e	2,355	3,514	6,672	7,757	8,747	15,046	
C_e/q_e	0,076	0,094	0,155	0,158	0,16	0,25	

**Figure (III.10)** : Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du GV.

Les tracés des transformées linéaires de Freundlich et de Langmuir sont représentés dans les figures (III.9) et (III.10) respectivement. Les pentes et les ordonnées à l'origine de ces droites permettent de calculer les paramètres de deux modèles. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.8.

Tableau III.10 : Paramètres des isothermes d'adsorption de colorant (GV) selon les modèles Freundlich et Langmuir

Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
q_{\max} (mg/g)	b (l/mg)	R^2	K_f	n	R^2
68,027	0,383	0,9803	17,583	1,970	0,9657

Il en ressort à partir des coefficients de régression que les résultats expérimentaux suivent plutôt le modèle de Langmuir que celui de Freundlich.

On remarque que l'adsorption du GV obéit à ce modèle avec un coefficient de régression de 0,9803, ce qui représente un bon ajustement linéaire.

L'examen de ces résultats fait ressortir que la quantité maximale du GV retenue par la biomasse est de l'ordre de 68,027(mg/g).

5 Etude Cinétique :

L'étude de la cinétique d'adsorption de GV sur le bioadsorbant a été suivie en appliquant les modèles pseudo premier ordre, pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intra particulaire. Nous citons les modèles cinétiques étudiés pour l'élimination du GV par l'adsorbant avec une concentration 100 mg/L.

Tableau III.11 : Valeurs du test cinétique d'adsorption de GV ($C_0= 100\text{mg/l}$; $q_{\text{exp}}=12,457 \text{ mg/g}$)

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70
$q_t(\text{mg/g})$	12,365	12,427	12,455	12,455	12,455	12,455	12,455
$\text{Ln}(q_e - q_t)$	-2,394	-3,5318	-6,684	-6,684	-6,684	-6,684	-6,684
t/q_t	0,809	1,609	2,409	3,212	4,014	4,817	5,620
Temps ^(1/2)	3,162	4,472	5,477	6,325	7,071	7,746	8,367

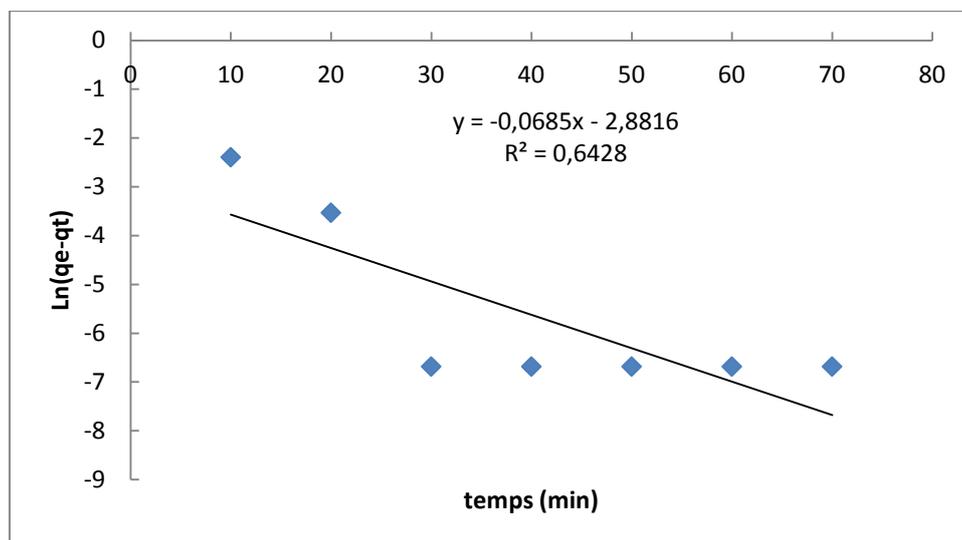


Figure (III.11) : représentation graphique du modèle cinétique de GV (Pseudo premier ordre).

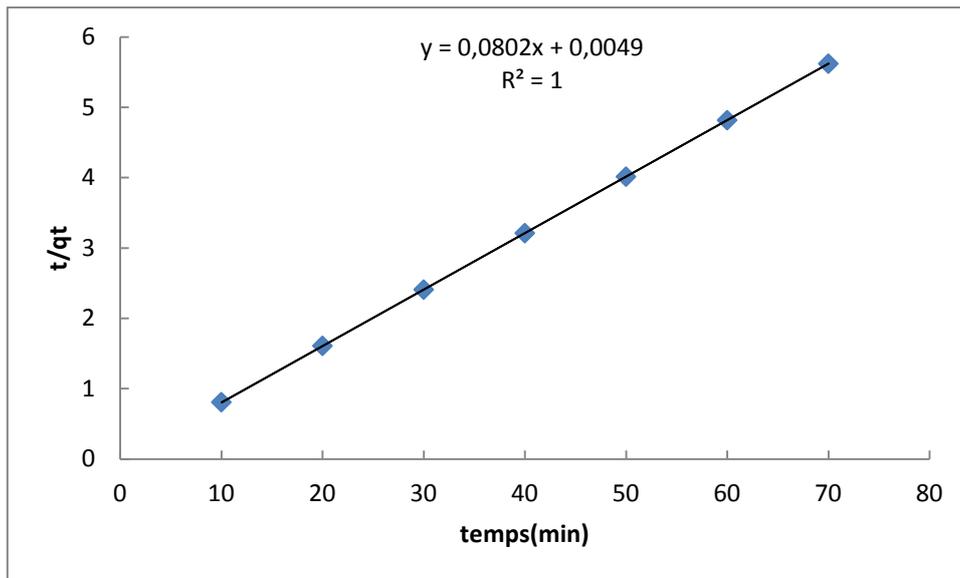
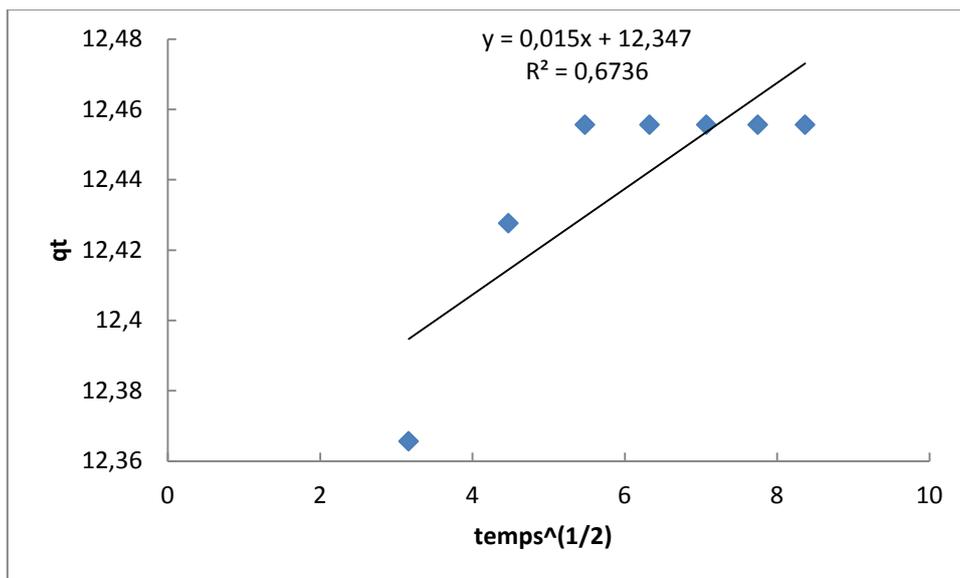


Figure (III.12) : représentation graphique du modèle cinétique de GV (Pseudo deuxième ordre).



Figure(III.13) : représentation graphique du modèle cinétique intra particulaire pour l'adsorption du GV.

Tableau III.12: valeurs des modèles cinétique d'adsorption du GV par bioadsorbant ($q_{exp} = 12,457 \text{ mg/g}$).

Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre			Diffusion intra particulaire		
$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	K1 (min^{-1})	R^2	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	K2 (mg/g min)	R^2	C	Kint (mg/g $\text{min}^{-1/2}$)	R^2
0,056	-0,0685	0,6428	12,47	1,312	1	12,347	0,015	0,6736

D'après ces résultats, on remarque que l'application du modèle de pseudo- premier ordre donne un coefficient de détermination (R^2) égal à 0,6428 et que la quantité fixée par gramme de bioadsorbant calculée ne correspond pas à celle trouvée expérimentalement. Donc l'adsorption du colorant par l'adsorbant n'est pas un processus de pseudo-premier ordre ; par contre le coefficient de détermination du pseudo-deuxième ordre est élevé, égal à 1, et la quantité adsorbée calculée ($q_{e \text{ cal}}$) est presque égale à celle trouvée expérimentalement. On peut conclure alors que l'adsorption suit bien le modèle du pseudo-deuxième ordre.

Conclusion :

L'objectif principal de ce travail est de valoriser un matériau naturel de récupération (biomasse végétale) à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'adsorption d'un colorant (Gentian violet) en solution aqueuse. Ceci en vue d'une application aux traitements des eaux. Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes :

- L'influence des facteurs (pH, concentration, masse d'adsorbant, température, temps de contact) sur l'interaction biomasse-colorant (GV).
- La rétention du colorant par le support est rapide pendant les premières minutes de contacte jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à l'équilibre au bout de 30min, ce qui est relatif à la disponibilité des sites actifs du support.
- Le pH et la température sont des paramètres à prendre en considération. L'efficacité est meilleure à des pH supérieur à six ($\text{pH} > 6$) et à température de 298 K.
- Le modèle du pseudo deuxième ordre explique mieux l'adsorption du GV sur l'adsorbant.
- L'isotherme d'adsorption du GV sur la biomasse végétale est de type (L). Les molécules du GV s'adsorbent en couche mono-moléculaire, ce qui est en corrélation avec le modèle de Langmuir ($q_{\text{max}} = 68,027 \text{ mg/g}$).
- L'effet de la température montre que l'adsorption du Gentian GV sur le bioadsorbant utilisé dans cette étude est exothermique, spontanée et caractère aléatoire (désordre).

Références bibliographiques :

- [1] Hammami.S, étude de dégradation des textile par les procédés d'oxydation avancée, application à la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat de l'université Paris-Est et Tunis El Manar, 2008.
- [2]Tsai,W.T.,Hsu,H.C.,Su,T.Y. ,Lin,K.Y.,Lin,C.M.,Dai,T.H.,2007.The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite.J.Hazard.Mater.,147,1056-1062.
- [3]Benguella.B, «valorisation des argiles algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution», Thèse de doctorat de l'Université de Tlemcen, Juin 2009.
- [4] R.M.Barrer.Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves .Academic press, 1978.
- [5]Tan, KL et Hameed, BH (2017) Aperçu des modèles de cinétique d'adsorption pour l'élimination des contaminants des solutions aqueuses. Journal de l'institut des ingénieurs chimistes de Taiwan, 74, 25-48.
- [6] I. BENHAMED "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération insitu d'un charbon actif par oxydation catalytique." École Doctorale Mécanique,Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse, (2015).
- [7] Dubinin, M.M, Novel ideas in the theory of the physical adsorption of vapors on micropore adsorbents, carbon, 1987, 25(3), 321-324.
- [8] Rio,S,Faur-Brasquet,C.,Le coq, L., Le cloirec, P.Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge.Environ.sci.technol, 2005, 39, 4249-4257.
- [9] Buzuayehu Abebe,HC Ananda Murthy , Envw Amare,(2018) Résumé sur l'adsorption Et la photocatalyse pour l'assainissement des polluants : mini-examen. Journal of encapsulation and adsorption sciences, 8 ,4.
- [10] C.E.Chitour, «Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger, 1979, 317-318.
- [11]L.M.Sun, F.Menier, Adsorption-aspects théoriques .Techniques de l'ingénieur, j2730-2003.
- [12]C.L.Teng and Wang.F.S, Intermittent continuous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefore. US 8,935,543.1997.

- [13] Z.Haddoum,O. Maouche, « Adsorption de phénol sur les mésoporeux LaNiO₃ / SBA-15 », Mémoire de master, Université de Bejaia 2015.
- [14] M.A.Slasli, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », thèse doctorat Université de Neuchâte (2002).
- [15] K. Benmeziane, S. Lehlali, « Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes», mémoire de master,Bejaia, 2017.
- [16] Y.Jannot, « isothermes de sorption : modèles et détermination », cours isotherme de sorption, 2008.
- [17] M.Beldjilali,S. Beddali,«Etude de l'élimination d'un colorant basique par un procédé d'adsorption sur un charbon actif en mode batch», Mémoire de master, Mostaganem,2021.
- [18] H.Maati, M.Rahmoune,«Epuration des eaux chargées en sulfaméthazine et tétracycline par adsorption sur les charbons actifs»,Mémoire master, Bejaia,2019.
- [19] V.Rocher, «synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique», thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie, Paris, 2008.
- [20] Masoud, B, K ., Traitement des eaux usées colorées ,Allemagne,2011,978-613.
- [21] Capon, M., Courilleu, V., Valette, C ., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, 1999, Culture et technique.
- [22] J.Levisalles et M.Jozefowicz ., Chimie Organique, France,1974.
- [23]D. Robert, S. Parra, C.Pulgarin, A.Krzton, J.V.Weber ; Chemisorption of phenols and acids on TiO₂surface ;EPFL (2000) 51-58.
- [24] C.Guillard, H.Lachheb, .Houas, M. Ksibi, E.Elaloui,J.M.Herrmann; influence of chemical structure of dyes; of Ph and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂;J. photochem.photobiol.185(2003) 27-36.
- [25] N.Djaadouni, F.Brahim,«Elimination d'un colorant textile par différent matériaux »,Mémoire de master, Université de Mascara 2011.
- [26] X.Wang, classification et les avantages des colorants réactifs, sur le site Ever sinoever international, 2018.
- [27] H. Zollinger. Color chemistry- syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH publications, New York, N.Y (1991).
- [28] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, University of Natal Durben, South Africa, (2000).

- [29] A. Belaidouni, R. Belarbi, «L'adsorption des colorants Bleu de méthylène et orange II sur un déchet vert modifié», mémoire de master, Mostaganem, 2021.
- [30] A. N. Kumar, A. Pal, Enhanced adsorption of gentian violet dye from water using lignocellulosic agricultural waste modified with di- and tri-carboxylic acids of Environmental chemical Engineering, India, 2021.
- [31] Chaouchi, « Spectroscopie UV-Visible », cours de biotechnologie végétale et amélioration (L3), université Sétif, 2020.
- [32] J. S. Noh, J. A. Schwarz, J. Colloid. Int. Sci. 130 (1989) 157–164.
- [33] A. Belaidouni, R. Belarbi, «L'adsorption des colorants Bleu de méthylène et orange II sur un déchet vert modifié», mémoire de master, Mostaganem, 2021.
- [34] G. A. Parks, Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces: an introduction, dans 'Mineral-water interface geochemistry', par Hochella M.F. and White A.F, Reviews in mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington. 23 (1990) 133–176.
- [35] W. Zou, H. Bai, S. Gao, K. Li, Korean J. Chem. Eng. 30 (2013) 111–122.