

MEMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.

Option : Chimie appliquée.

Présenté par :

- RAHOUI Meriem
- BELGHOUL Asmaa

THEME :

**Étude par adsorption d'un biosorbant et application au
traitement des eaux usées**

Soutenu le 26/06/2023

Devant le jury composé de :

Président : Aek. KADI	MAB	Université de Mostaganem
Examinatrice : S. BOURAHLA	MCB	Université de Mostaganem
Encadrant : N.MESSAOUDI	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022-2023

Résumé

Cette étude est une contribution à l'étude de la valorisation d'un biomatériau « **Bio 4** » pour la préparation d'un biosorbant brute il a été utilisé pour l'élimination de deux colorants synthétiques présent fréquemment dans les rejets industrielles (Bleu de méthylène (BM) et Acid green 25 (AG25) par adsorption.

La caractérisation de biosorbant est faite par plusieurs techniques à savoir : Taux d'humidité, Indice de bleu de méthylène, Surface spécifique, pH_{pzc} (5.6).

L'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption (masse de l'adsorbant, temps de contact, pH, concentration initiale du colorant, température) ont été étudiés.

Les différents résultats obtenus ont été modélisés en utilisant le modèle de Langmuir, Freundlich qui montre que le modèle de Langmuir suit bien l'adsorption de BM avec une capacité maximale q_{\max} (51.02mg /g) par contre l'adsorption de l'ag25 est décrit par le modèle Freundlich et sous un pH proche de la valeur de pH_{pzc} (5.6).

Mot clés : biosorbant, caractérisation, adsorption, Bio 4, bleu de méthylène, AG25, colorant.

Abstract

This study is a contribution to the study of the valorization of a biomaterial called "Bio 4" for the preparation of a crude biosorbent. It was used for the removal of two synthetic dyes commonly found in industrial wastewater (Methylene Blue (MB) and Acid Green 25 (AG25)) through adsorption.

The characterization of the biosorbent was performed using several techniques, namely: moisture content, Methylene Blue Index, specific surface area, and pH_{pzc} (5,6).

The influence of various physicochemical parameters on the adsorption capacity (adsorbent mass, contact time, pH, initial dye concentration, temperature) was studied.

The calculation of thermodynamic parameters such as enthalpy, Gibbs free energy, and entropy (ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0) showed that the adsorption process was endothermic for both dyes.

Keywords: biosorbent, characterization, adsorption, Bio 4, Methylene Blue, AG25, dye.

ملخص

هذه الدراسة تمثل مساهمة في دراسة تقييم مادة حيوية (بيو4) لإعداد مادة امتزازية خام تم استخدامها لإزالة صبغتين اصطناعيتين موجودتين بكثرة في نفايات الصناعات (ميثيلين أزرق و اخضر حامضي).
تمت توصيف المادة الامتزازية باستخدام عدة تقنيات و هي معدل الرطوبة مؤشر ميثيلين ازرق المساحة الامتزاز
اظهر حساب المعاملات الحرارية للانتالبية و الحرارة الانتروبية ان عملية الامتزاز هي عملية حرارية للصبغتين.
الكلمات الرئيسية مادة امتزازية ت،وصيف، امتزاز، بيو4،صبغة اخضر حامضي،صبغة ميثيلين ازرق.

Remerciement

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 pédagogique des Sciences exactes et informatique de l'Université de Mostaganem sous la direction des ingénieurs : monsieur GHERIBI Hmida, BOUAZAA Touati et madame RAHMANI Touatia. Nous la remercions vivement de nous avoir accueilli dans leur laboratoire, aider et nous a offert l'opportunité de mener notre travail pertinemment.

Spécialement, nous adressons nos plus vifs remerciements, à notre encadreur madame Dr N.MESSAOUDI , 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 Mr A.KADI pour l'intérêt qui a accordé à notre travail en acceptant de présider le jury.

Nos sincères remerciements à Dr S.BOURLAHLA , qui nous a honorés en acceptant d'examiner ce modeste travail.

On remercie tous les membres du laboratoire STEVA de la faculté des sciences et technologie, et au laboratoire d'ophtalmologie DAR EL BASSAR.

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.

Dédicaces

Je tiens tout d'abord à remercier Allah qui m'a aidé à faire ce mémoire,

Je le dédie :

*À mes chers parents, dont le mérite, les sacrifices, les qualités humaines m'ont
Permis de vivre ce jour. J'ai enfin gradué et finalisé ce long cursus universitaire*

*Grâce à leurs encouragements et leurs prières quotidiennes dont ils me
Donnaient de l'espoir, que dieu leur procure la santé et la longue vie.*

*À mes très chères sœurs et mon frère, aucune dédicace ne peut exprimer mon
amour*

*Pour vous. Je ne pourrais jamais imaginer la vie sans vous, je vous remercie
Pour votre encouragement et votre soutien le long de mes études, je vous aime*

Que dieu vous donne santé, bonheur et surtout réussite.

À toute ma famille (RAHOUI et BELDJERD).

Aussi je remercie mon binôme et amie BELGHOUL Asmaa à la

Réalisation de ce modeste travail.

À toute ma promotion de 2ème année master chimie appliqué.

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

*Enfin, je me remercie moi-même d'avoir cru en moi et pu trouver la force
toujours me relever et d'aller de l'avant.*

Meriem

Dédicaces

Je tiens tout d'abord à remercier Allah qui m'a aidé à faire ce mémoire,

Je dédie :

À mes chers parents, dont le mérite, les sacrifices, les qualités humaines m'ont permis de vivre ce jour. J'ai enfin gradué et finalisé ce long cursus universitaire grâce à leurs encouragements et leurs prières quotidiennes dont ils me donnaient de l'espoir, que dieu leur procure la santé et la longue vie.

À mes très chères sœurs et frères, aucune dédicace ne peut exprimer mon amour pour vous. Je ne pourrais jamais imaginer la vie sans vous, je vous remercie pour votre encouragement et votre soutien le long de mes études, je vous aime que dieu vous donne santé, bonheur et surtout réussite.

Chaima, Hakima, et à toutes mes amies.

À toute ma famille (Belghoul et Larbi Pacha).

Aussi je remercie mon binôme et amie Rahoui Meriem qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.

À toute ma promotion de 2ème année master chimie appliqué.

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

Enfin, je me remercie Asmaa, pour tout l'effort que j'ai fait pour être là maintenant, et toute la patience, merci car elle ne m'a pas laissé tomber malgré

Tout.

Asmaa

Liste des abréviations et de symboles

Bio 4 : Matériau brut

Q_e : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant a l'équilibre (mg/g).

Q_t : Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g).

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

C_o : Concentration initiale de l'adsorbat en (mg /l).

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

Abs i : absorbance initiale de l'adsorbat.

Abs f : absorbance finale de l'adsorbat.

Bio : biosorbant brute.

V : Volume de l'adsorbat (ml).

m : Masse du solide (l'adsorbat) en (g).

b : Constante correspondant à l'énergie d'adsorption.

RL : Le facteur de séparation.

K_f : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich.

K₁ : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre (min⁻¹) .

K₂: Constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre (g/mg⁻¹.min⁻¹) .

t : Temps de contact (min).

K_d : Coefficient de distribution (L /g).

ΔG° : Energie libre (KJ/mol). **ΔH°** : Enthalpie (KJ/mol).

ΔS° : Entropie (kJ/mol.K).

R : Constante de gaz parfaits (J/mol.K) .

T : Température (C°ou K).

λ_{\max} : Longueur d'onde du colorant (nm)

I/I₀ : Transmittance de la solution.

BM : Bleu de méthylène.

AG25 : Acide vert.

HCl : Acide chlorhydrique.

NaCl : Chlorure de sodium.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

PH : Potentiel d'hydrogène.

pH_{pcz} : pH au point de charge zéro (nulle).

Tables des figures

Figure 1. Les colorants azoïques	9
Figure 2. Les colorants anthraquinones	10
Figure 3. Les colorants triphénylméthanés	10
Figure 4. Les colorants indigoïdes.....	11
Figure 5. Les Colorants phtalocyanines.....	11
Figure 6. Les Colorants xanthène	12
Figure 7. Les colorants nitrés	12
Figure 8. Diagramme énergétique de l'adsorption.	14
Figure 9. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.	15
Figure 10. Classification de formes d'isothermes par Giles et Coll (1974).[21]	18
Figure 11. Classification de formes d'isothermes par l'IUPAC.	20
Figure 12. Modèle d'adsorption en monocouche [24]	21
Figure 13. Modèle d'adsorption en multicouches [25].....	22
Figure 14 . Procédés du prétraitement de biosorbant.	31
Figure 15. Détermination de pH au point de charge zéro (nulle) d'un biosorbant.	32
Figure 16. Principe de Beer Lambert.....	35
Figure 17. Représentation graphique du pH _{zpc} de biosorbant	41
Figure 18. Courbe d'étalonnage de BM (100mg/l), $\lambda_{max}= 665(nm)$	42
Figure 19. Courbe d'étalonnage d'AG 25 (49mg/l), $\lambda_{max}= 643(nm)$	43
Figure 20. Évolution de la concentration résiduelle à l'équilibre de BM en fonction de la masse de biosorbant.....	44
Figure 21. Taux d'élimination de BM en fonction de la masse de biosorbant	Error!
Bookmark not defined.	
Figure 22. Taux d'élimination de BM en fonction du temps de contact	44
Figure 23. Evolution de la quantité adsorbée de BM en fonction du temps de contact	44
Figure 24. Représentation graphique du modèle cinétique de BM (Pseudo premier ordre). ...	46
Figure 25. Représentation graphique du modèle cinétique de BM (Pseudo deuxième ordre). ...	46
Figure 26 . représentation graphique du modèle cinétique intra particulaire pour l'adsorption du BM.	47
Figure 27. Évolution de taux d'élimination de BM en fonction de pH.....	48
Figure 28. Isotherme d'adsorption du BM par l'adsorbant.....	48

Figure 29. Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de BM sur l'adsorbant.....	49
Figure 30. Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur le bio-adsorbant.....	50
Figure 31. Effet de la température sur l'adsorption de BM par le bio-adsorbant.....	51
Figure 32. Représentation graphique de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption de BM.	52
Figure 34. Evolution de la concentration résiduelle à l'équilibre de l'AG25 en fonction de la masse de biosorbant.....	53
Figure 33. Taux d'élimination de l'AG25 en fonction de la masse de biosorbant.....	53
Figure 35. Taux d'élimination de l'AG25 en fonction du temps de contact	53
Figure 36. Évolution de la quantité adsorbée de l'AG25 en fonction du temps de contact	53
Figure 37. Représentation graphique du modèle cinétique de l'AG25 (Pseudo-second ordre).	55
Figure 38. Représentation graphique du modèle cinétique de l'AG25 (Le modèle de diffusion intra particulaire).	56
Figure 39. Évolution de taux d'élimination de l'AG25 en fonction de pH.....	57
Figure 40. Isotherme d'adsorption de l'AG25 par biosorbant.	58
Figure 41. Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'AG25 sur le bioadsorbant.....	58
Figure 42. Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'AG25 sur le bioadsorbant.....	59
Figure 43. Taux d'élimination (A%) en fonction de la température du milieu.....	60
Figure 44. Évolution de $\ln K_d$ en fonction de $(1000/T)$ pour l'adsorption de l'AG25 par un bio-adsorbant.	60

Liste des tableaux

Tableau 1. Principaux groupes chromophores et autochromes9

Tableau 2. Principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants[32]27

Tableau 3. Les principales propriétés physico-chimiques des deux colorants34

Tableau 4. Caractéristiques du Biosorbant40

Tableau 5. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène ($\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$) et de l'acide vert 25 ($\lambda_{\max} = 643 \text{ nm}$).42

Tableau 6. Valeurs des paramètres cinétiques d'adsorption du BM par biosorbant ($Q_{\text{exp}} = 16,478 \text{ mg/g}$)47

Tableau 7. Paramètres des isothermes d'adsorption de colorant (BM) selon les modèles Freundlich et Langmuir.50

Sommaire

Résumé	2
Liste des abréviations et de symboles	7
Tables des figures.....	9
Liste des tableaux.....	11
Sommaire	12
- INTRODUCTION -	15
" CHAPITRE I "	5
<i>Synthèse bibliographique</i>	5
I.1. Objectif de chapitre.....	8
I.2. Pollution des eaux.....	8
I.3. Les colorants.....	8
I.3.1. Classification des colorants.....	9
I.4. Adsorption	13
I.4.1. Définition.....	13
I.4.2. Les processus d'adsorption.....	13
I.4.3. Mécanisme d'adsorption	15
I.4.4. Facteurs influençant l'adsorption	16
I.4.5. Isothermes d'adsorption.....	17
I.4.6. Classification des isothermes d'adsorption	17
b. Classification de l'IUPAC :	19
I.4.7. Modélisation des isothermes	21
I.4.8. Cinétique d'adsorption	22
I.4.9. La thermodynamique d'adsorption	24
I.5. Adsorbant et biosorbant :	25
I.5.1. Généralité sur les adsorbants :	25
I.5.2. Types des adsorbants	25
I.5.3. Biosorption.....	26
I.5.4. Définition de biosorbant	26
I.5.5. Classification des biosorbants	26
I.5.6. Propriétés des biosorbants.....	27
" CHAPITRE II "	30
<i>Matériels & Méthodes</i>	30
II.1. Objectif de chapitre	31

II.2.2.	Prétraitement de biosorbant.....	31
II.3.	Caractérisation de biosorbant.....	32
II.3.1.	Taux d'humidité	32
II.3.2.	Le PH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})	32
II.3.3.	Indice de bleu de méthylène	33
II.3.4.	Détermination de la surface spécifique	33
II.4.	Le choix des colorants	34
II.5.	Dosage par spectrophotométrie	35
II.5.1.	Loi d'absorption	35
II.6.2.	Préparation des solutions :	36
II.7.	L'effet de certains paramètres sur l'adsorption du BM et AG25 :	37
II.7.1.	Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption :	37
II.7.2.	Effet du temps de contact :	37
II.7.3.	Effet de pH sur le processus d'adsorption :	37
II.7.4.	Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques :	37
II.8.	Étude des isothermes d'adsorption :	38
	" CHAPITRE III "	39
	<i>Résultats & Discussions</i>	39
III.1.	Caractérisation du bioadsorbant :	40
III.1.1.	PH de point de charge zéro (pH_{PCZ})	40
III.2.	Courbes d'étalonnage des solutions.....	41
III.3.	Adsorption de Bleu de méthylène.....	43
III.3.1.	Effet de la masse d'adsorbant.....	43
III.3.2.	Effet du temps de contact de BM avec l'adsorbant	44
III.3.3.	Étude Cinétique	45
III.3.4.	Effet du pH sur le processus d'adsorption	47
III.3.5.	Étude des isothermes d'adsorption	48
III.3.6.	Effet de la température et détermination des paramètres Thermodynamiques :	51
III.4.	Adsorption de l'acide vert (AG25)	52
III.4.1.	Effet de la masse d'adsorbant.....	52
III.4.2	Effet du temps de contact de l'AG25 avec l'adsorbant	53
III.4.3.	Étude Cinétique	54
III.4.4.	Effet de pH sur le processus d'adsorption	56
III.4.5.	Étude des isothermes d'adsorption	57
III.4.6.	Effet de la température.....	59
III.4.7.	Détermination des paramètres Thermodynamiques :	60
	- CONCLUSION –	63

- INTRODUCTION -

Introduction générale

L'eau ne peut être réduite à une simple marchandise ; elle mérite d'être considérée comme un héritage universel qui nécessite d'être préservé, protégé et géré en conséquence. Elle représente une ressource vitale pour l'humanité, essentielle à sa survie, à sa santé et à son alimentation. De plus, elle joue un rôle crucial dans les activités agricoles, économiques et influe considérablement sur la qualité de l'environnement. Malheureusement, elle fait également office de réceptacle universel pour toutes sortes de pollutions.

L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [1] donc ils peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et des nuisances pour notre environnement, il est nécessaire alors de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adaptée.

Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée [2]. Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques. [3]

L'adsorption fait partie des opérations physiques de séparations des mélanges. Elle se manifeste, lorsqu'on met en contact un fluide et un solide par une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide, et la phase fluide. L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données [4]

Le principe de traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant. Les recherches se sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponibles localement, biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles [5] Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectif principal de valoriser un déchet très abondant : de comprendre les mécanismes de son interaction, l'application dans le domaine de l'adsorption des colorants cationiques comme le bleu de méthylène et anionique comme l'acide vert 25 AG25 largement utilisés dans l'industrie de textile.

Ce travail s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre de ce travail est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les définitions et les notions générales sur la pollution de l'eau, les colorants, le processus d'adsorption et les biosorbants.
- Le 2ème chapitre présente le matériel et les méthodes utilisées pour la préparation et la caractérisation des biosorbants.
- Le 3ème chapitre concerne l'étude expérimentale de l'adsorption du bleu de méthylène et l'acide vert 25 (AG25) sur le biosorbant obtenu (bio AB,), avec l'étude de l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, tel que la variation de la masse, le temps de contact, la concentration des colorants, la température et le pH. Ainsi que la cinétique d'adsorption et les isothermes d'adsorptions comparées aux modèles de Freundlich, Langmuir.
- En fin nous terminons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats expérimentaux.

Objectif :

La biosorption désigne l'utilisation de matériaux biologiques ayant un fort potentiel de fixation des polluants par adsorption. Ce procédé relativement récent s'est avéré très efficace dans l'élimination de polluants organiques en utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels que les déchets.

Dans ce contexte, notre objectif était d'étudier la possibilité de contribuer aux efforts déployés pour épurer de grandes quantités d'eau de rinçage provenant de l'industrie textile. Cette eau est contaminée par des colorants synthétiques, présents en quantités importantes, et est souvent rejetée dans la nature, ce qui entraîne une dégradation continue de l'environnement.

" CHAPITRE I "

Synthèse bibliographique

I.1. Objectif de chapitre

Ce chapitre traite divers aspects de la pollution des eaux et des eaux usées industrielles, en mettant l'accent sur les colorants en tant que source de pollution. Nous commençons par donner une définition des colorants, leur classification, leur toxicité et une des techniques de traitement utilisées pour les éliminer. Qui est l'adsorption, c'est la méthode de traitement utilisée dans cette étude pour éliminer les colorants. Enfin, nous présentons brièvement les matériaux utiliser, en décrivant sont origine et en discutant de leurs propriétés chimiques et physiques.

I.2. Pollution des eaux

La pollution peut être définie de plusieurs façons : La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité. La pollution dans l'eau inclut toutes les matières superflues qui ne peuvent être détruites par l'eau naturellement. Autrement dit, n'importe quelles matières ajoutées à l'eau qui est au-delà de sa capacité à le détruire est considérée comme de la pollution. La pollution peut, dans certaines circonstances, être causée par la nature elle-même, comme lorsque l'eau coule par des sols qui a un taux élevé d'acidité. Par contre, la plupart du temps se sont les actions humaines qui polluent l'eau[6]

I.3. Les colorants

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, il doit posséder en plus de sa propre couleur, la capacité de teindre Brown, [7] Les substances colorantes se déterminent par leur pouvoir d'adsorption des rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). Le changement de la lumière blanche en lumière colorée a lieu par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion. En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques qui sont des groupes aromatiques (système p), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition [8]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-) Nitroso (-N=O) Carbonyle (>C=O) Vinyl (-CH=CH-) Nitro (-NO ₂) Thiocarbonyle (>C=S)	Amine primaire (-NH ₂) Amine secondaire (-NHR) Amine tertiaire (-NR ₂) Hydroxy (-OH) Alkoxy (-OR) Donneurs d'électrons (-Cl)

Tableau 1. Principaux groupes chromophores et autochromes

I.3.1. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leurs méthodes d'application ou leur structure chimique repose sur la nature de groupe chromophore (tableau...)

- **Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques représentent le plus important groupe de matière colorante. Ils sont caractérisés par la présence du groupe -N=N-[9]. Et leur couleur est liée aux chromophores associés à cette liaison [10] Suivant le nombre des chromophores Azo rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et les polyazoïques.

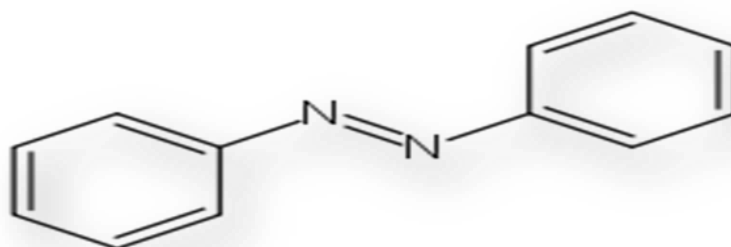


Figure 1. Les colorants azoïques

- **Les colorants anthraquinones**

Sont d'un point de vue commercial les plus importants après les colorants azoïques. Ils trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Leurs formules générales dérivées de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [11]

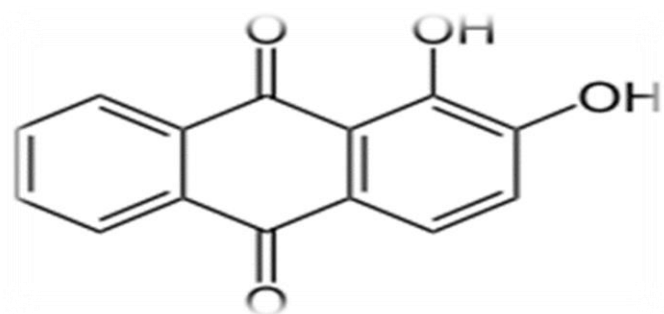


Figure 2. Les colorants anthraquinones

- **Les colorants triphénylméthanes**

Leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques. 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.

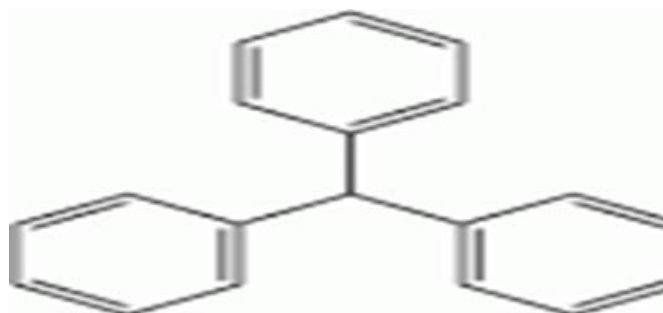


Figure 3. Les colorants triphénylméthanes

- **Les 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 hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise

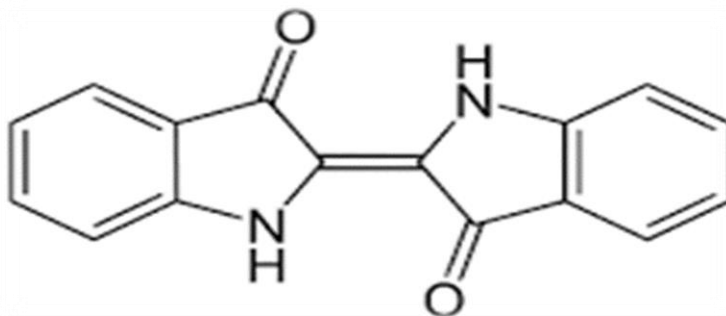


Figure 4. Les colorants indigoïdes

- **Colorants phtalocyanines**

Parmi les colorants les plus utilisés à cause de sa stabilité. 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.).

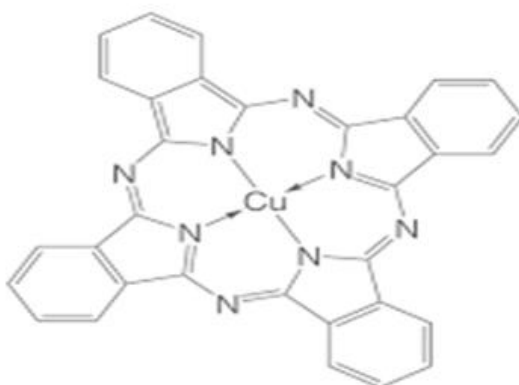


Figure 5. Les Colorants phtalocyanines

- **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 souterraines est malgré tout bien établie.

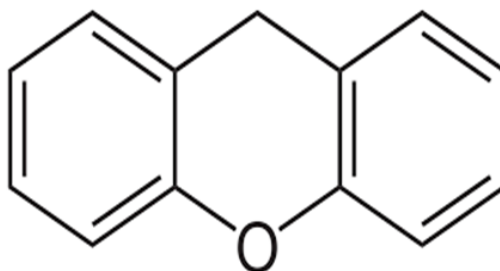


Figure 6. Les Colorants xanthène

- **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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [12]

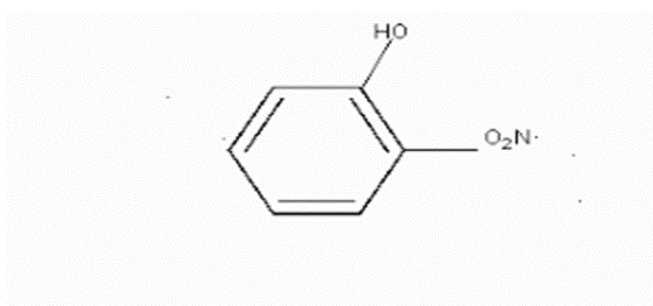


Figure 7. Les colorants nitrés

Toxicités 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.

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.

I.4. Adsorption

I.4.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui entraîne une augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Cette augmentation se produit lorsqu'un constituant du fluide, appelé adsorbat, se lie à la surface d'un solide, appelé adsorbant. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbable dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu. Les quantités adsorbées quant à elles sont proportionnelles aux surfaces développées mais également à la température et à la pression. Un solide adsorbe moins lorsque la température augmente. Il existe sur chaque solide des sites appropriés dits d'adsorption ou sites actifs qui possèdent des propriétés physico-chimiques compatibles avec l'adsorbable. [13]

I.4.2. Les processus d'adsorption

L'adsorption fait référence aux interactions entre les molécules en phase gazeuse ou liquide et la surface d'un matériau solide. L'adsorption peut être classée en deux mécanismes distincts : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption)

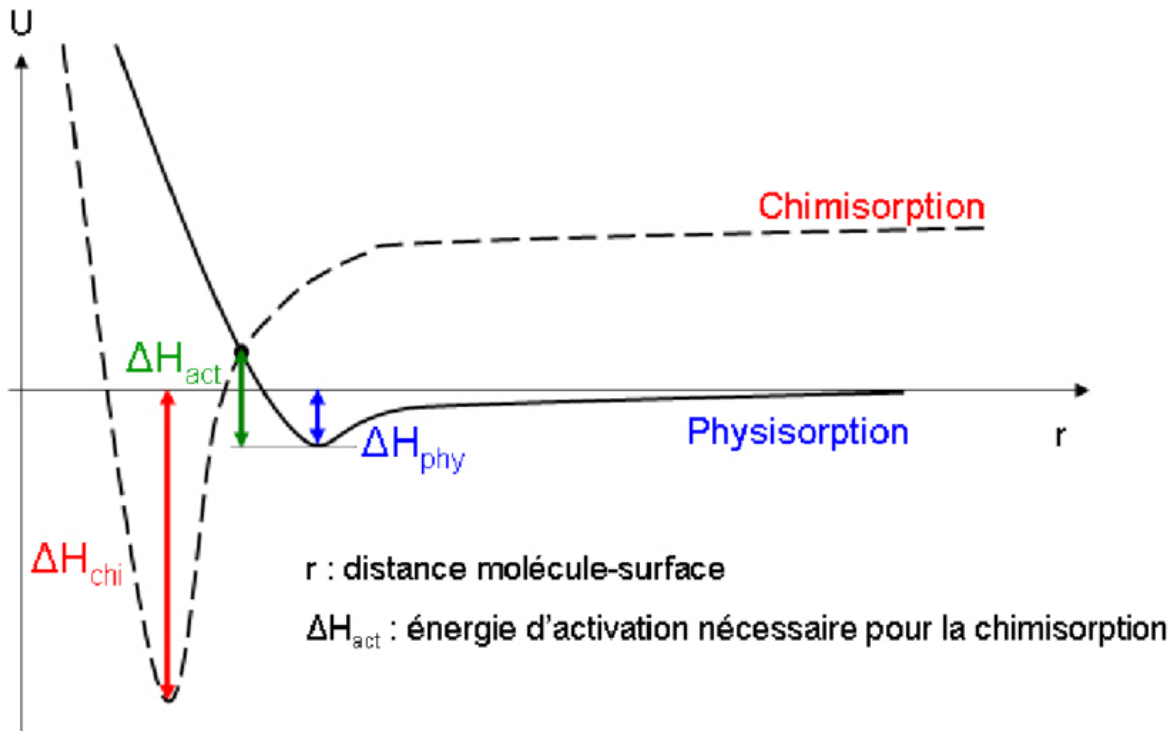


Figure 8. Diagramme énergétique de l'adsorption.

- **L'adsorption physique (ou physisorption)**

L'adsorption physique est un phénomène spontané qui décrit la façon dont les molécules s'attachent à la surface d'un matériau solide. Ce processus est favorisé par une baisse de la température, ce qui augmente la capacité d'adsorption. Les forces impliquées dans ce phénomène sont des forces de *Van der Waals*, des forces polaires et des liaisons hydrogène. Ces forces sont dues à la présence de certains groupements à la surface de l'adsorbant et d'un champ électrique à sa surface.

- **L'adsorption chimique (ou chimisorption)**

Contrairement à la physisorption, la chimisorption est un phénomène irréversible, dépendant de la réactivité de l'adsorbable avec l'adsorbant et confinée à la formation de monocouche altérant ainsi définitivement l'adsorbant. Elle met en jeu un échange d'électrons entre la surface du solide et l'adsorbable. D'ailleurs, l'énergie d'interaction est très élevée comparée à celle de la physisorption. Elle équivaut à l'énergie mise en jeu lors de la formation de liaisons chimiques covalentes au sens de Lewis [13]

I.4.3. Mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) [14]. Ça veut dire le phénomène d'adsorption, qui est le processus par lequel des molécules se lient à la surface d'un matériau, atteint un état d'équilibre assez rapidement grâce à la diffusion des molécules. Cela se produit en quelques secondes à quelques minutes, ce qui indique que la vitesse à laquelle les molécules se lient à la surface est relativement rapide. La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu. Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux L'équilibre est atteint en quelques minutes [15]. La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure 6 fait intervenir les étapes suivantes :

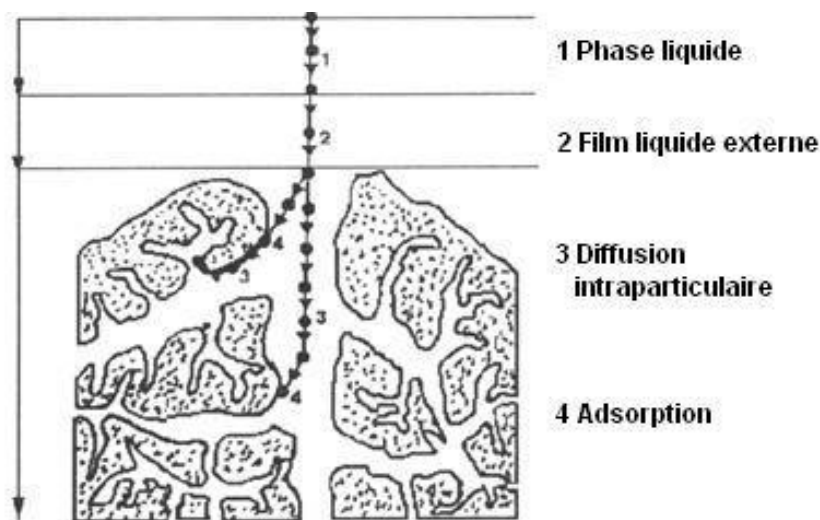


Figure 9. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus de diffusion, en particulier 4 phases peuvent être distinguées

1. Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
2. Transfert de la couche limite vers la surface adsorbante (diffusion externe) ;
3. Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;
4. Fixation, complexations ou précipitation des solutés [16.17]

Le calcul de la constante d'adsorption (k) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple, celui de Lagergren :

$$\frac{dQ}{dt} = K_{ad}(Q_e - Q_t)^{\alpha} \quad \text{I.1}$$

Avec :

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre

Q_t : capacité d'adsorption à l'instant t .

k_{ads} : Constante de vitesse d'adsorption du substrat.

α : Ordre de la réaction.

Dans le cas où $\alpha=1$ (cas le plus fréquent) une linéarisation peut conduire à la détermination de la constante K_d à condition que les valeurs expérimentales soient vérifiées. Après intégration l'équation I.21 devient :

$$\frac{dQ_e}{Q_e - Q_t} = K_{ad} * dt \rightarrow \ln K_{ad}(Q_e - Q_t)^{\alpha} = -K_{ad} * t + \ln Q_e \quad \text{I.2}$$

k_{ads} : est déterminée graphiquement en représentant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps.

I.4.4. Facteurs influençant l'adsorption

De nombreux facteurs peuvent influencer le phénomène d'adsorption ce qui rendent leur étude beaucoup plus difficile à interpréter. Ces paramètres sont :

- La concentration du soluté.
- La vitesse d'adsorption.
- La nature de l'adsorbant, et de l'adsorbat.
- La température.
- Le pH de l'adsorbat. acteur influençant l'adsorption.

I.4.5. Isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont gouvernés par des isothermes d'adsorption, ce sont des applications reliant la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant, Q_e [**mol. g⁻¹**] ou [**mg.g⁻¹**] en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbat C_e [**mol.L⁻¹** ou **mg.L⁻¹**]. La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante. [18]

$$Q_e = \left(\frac{m}{v}\right)(C_0 - C_e) + Q^0 \quad \text{I.3}$$

- **V** : volume de solution, **m** : masse de solide adsorbant,
- **C₀** : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse,
- : concentration en soluté initialement présente sur le solide (généralement nul ou négligeable).

I.4.6. 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** **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 [19]

$$Q_e = \left(\frac{m}{v}\right)(C_0 - C_e) \quad \text{I.4}$$

V : Volume de solution.

M : Masse de solide adsorbant.

C₀ : Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse. Les classifications des isothermes les plus connus sont :

a. 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 [20] :

- 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 »

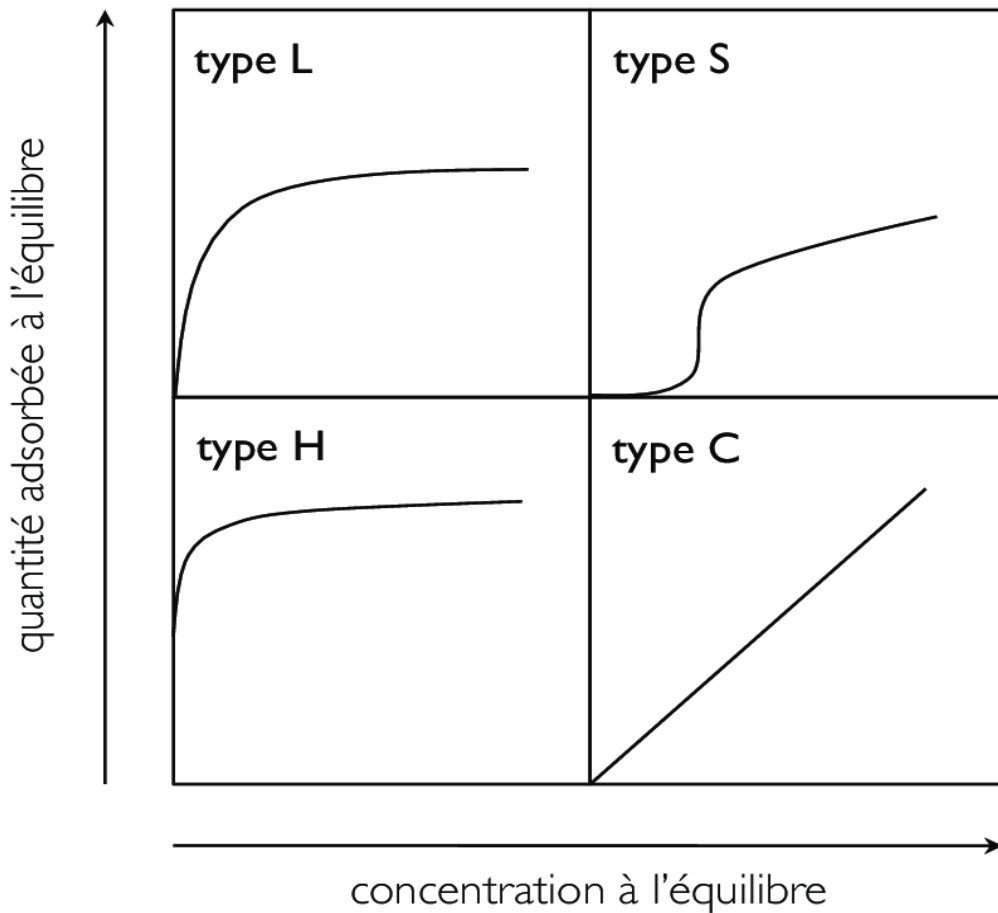


Figure 10. Classification de formes d'isothermes par Giles et Coll (1974).[21]

- **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.

b. 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[22].

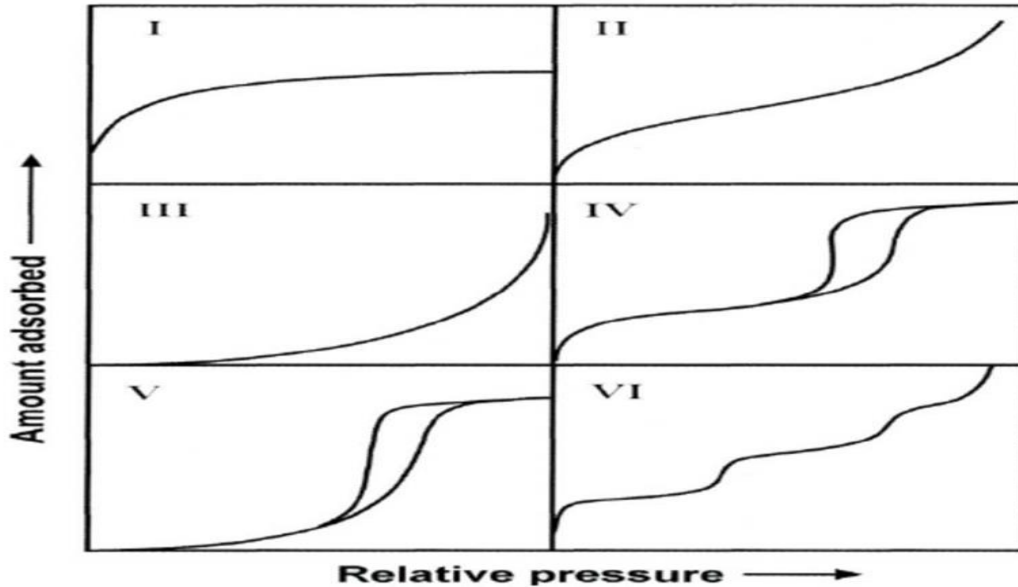


Figure 11. Classification de formes d'isothermes par l'IUPAC.

- **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.

I.4.7. Modélisation des isothermes

A. Modèle de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir se base sur le fait que tous les sites d'adsorption sont homogènes et qu'il n'existe aucune interaction entre les particules adsorbées en surface, ce qui implique qu'une adsorption d'équilibre maximale correspond à une monocouche saturée de particules adsorbées à la surface [23] s'écrit sous la forme suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad I.5$$

Où C_e , est la concentration du soluté à l'équilibre en solution ($mg.L^{-1}$), Q_e est la capacité d'adsorption pour le soluté ($mg.g^{-1}$),

Q_{max} : la capacité maximale d'adsorption ($mg.g^{-1}$) et K_L est la constante d'équilibre.

Cette équation sera exploitée sous sa forme linéaire

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{k_L \cdot Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad I.6$$

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai



Figure 12. Modèle d'adsorption en monocouche [24]

B. Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation des multicouches adsorbées sur la surface, avec des sites parfois hétérogènes dont leurs énergies de fixation sont différentes [10]

$$Q_e = k_f C_e^{1/n} \quad I.7$$

Où Q_e est la capacité d'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}), C_e est la concentration résiduelle à l'équilibre (mg.L^{-1}), K_F et $1/n$ sont les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité. La forme linéaire de la relation de Freundlich s'écrit comme suit :

$$\text{Log}Q_e = \text{log}K_f + \frac{1}{n}\text{log}C_e \quad \text{I.8}$$

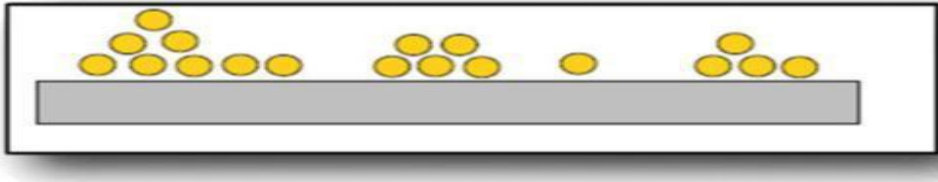


Figure 13. Modèle d'adsorption en multicouches [25]

I.4.8. 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 [26,27].

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 [26]. Trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales : pseudo premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire [27].

i. 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.9

$$dq(t)dt = K_1(Q_e - Q(t)) \quad I.9$$

$Q(t)$ 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.10

$$\ln(Q_e - (t)) = (Q_e - Q_0) - k_1 t \quad I.10$$

Q_0 : est la quantité initiale de soluté en ($mg.g^{-1}$ ou $mol.g^{-1}$).

ii. Modèle pseudo- second ordre

Il est développé par Y.S. Ho et G. McKay [28] pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-second ordre suit l'équation I.9

$$(t)dt = K^2(Q_e - Q(t)) \quad I.11$$

$Q(t)$ 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 une constante cinétique. Après intégration, on obtient l'équation I.12

$$1/Q_e - Q(t) = 1/Q_e + K^2 t \quad I.12$$

Cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo ordre 1 pour de nombreux biosorbants [29].

iii. 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, [30] ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée de t .

$$(t) = k_{int} t^{1/2} \quad I.13$$

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.4.9. 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 :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{I.14}$$

Sachant que $Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * v \quad \text{I.15}$

Donc
$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} * \frac{v}{m} \quad \text{I.16}$$

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{I.17}$$

Où :

ΔH : variation de l'enthalpie ($J.mol^{-1}$) ;

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

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

$$\Delta G = \Delta G + RT \ln K_d \quad I.18$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$

Par conséquent : $\Delta G = - RT \ln K_d \quad I.19$

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

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

On obtient alors :

$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad I.21$$

Les valeurs de ΔS° et ΔH° sont déterminées à partir du tracé de :

$$\ln K_d = f(1/T) \quad I.22$$

I.5. Adsorbant et biosorbant :

I.5.1. Généralité sur les adsorbants :

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes, donc ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que (leur surface spécifique et leur porosité) qui dépend de la nature des matériaux. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption, La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne d'adsorbant, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière.

I.5.2. Types des adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants physiques : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées.

I.5.3. Biosorption

La Biosorption est un phénomène complexe où les espèces métalliques et les colorants se déposent sur le biosorbant au moyen de différents mécanismes d'adsorption [31]. Les ions métalliques et les colorants peuvent se fixer au biosorbant par différents mécanismes physicochimiques, dépend de la nature du biosorbant et des conditions environnementales. En effet, la Biosorption des métaux lourds, colorants est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels que les dérivés de déchets agricoles [32]

I.5.4. Définition de biosorbant

Les biosorbants sont des squelettes organiques constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone dont les principaux sont par rapport à leur abondance dans la nature, (la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines...) [33]. Ils sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés, intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'êtré, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave, les fibres de noix de coco, de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, la coque de noisette ou des déchets d'animaux comme la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures, les champignons, les mousses [34]

I.5.5. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent classer en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro – industriel.

✓ Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois des espèces animales et végétales .Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physicochimiques. Il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture.[35]

✓ **Biosorbants d'origine agro-industrielle**

Cette catégorie regroupe les matériaux provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy, polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants. Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle. Du fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale, les écorces et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines. [36]

I.5.6. Propriétés des biosorbants

✓ **Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique**

La structure poreuse d'un biosorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux exprimés en $m^2 g^{-1}$ et $cm^3 g^{-1}$, et la surface spécifique d'un biosorbant mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller , qui ont utilisé les résultats de l'adsorption de l'azote (N_2) à 77K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs.[37]

Les biosorbants	SBET (m^2g^{-1})	V_t (cm^3g^{-1})	reau (kg/m^3)
Coquilles de graine	614.01	0.4722	/
Déchet de maïs	37–43	0.31–0.65	/
Noyau d'olive	0,187	/	1.25

Tableau 2.Principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants[32]

✓ **Propriétés chimiques**

- **Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants :**

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose, tanin, et lignine, insoluble dans l'eau.

- **Cellulose :** La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre, Elle est un polymère pur consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000). [38]
- **Hémicellulose :** Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement en fonction de l'espèce. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire.
- **Lignine :** La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques, elle est très résistante à la compression, et confère aux cellules végétales leur solidité. En termes de quantité, la lignine est le deuxième biopolymère après la cellulose synthétisée par les végétaux. La cellulose et la lignine représentent environ 70 % de la biomasse végétale totale. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. [39]
- **Les tanins :** Les tanins proviennent de l'estérification des fonctions alcools du glucose par l'acide gallique, et les acides polyphénoliques Parfaitement solubles dans l'eau. Les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les parties d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits) et comportent toujours des groupements phénoliques, qui confèrent des propriétés adsorbantes aux biosorbants. [40]

" CHAPITRE II "

Matériels & Méthodes

II.1. Objectif de chapitre

Dans ce chapitre, nous visons à présenter les différentes approches et techniques expérimentales que nous avons utilisées pour mener notre étude à bien. Nous commencerons par présenter les produits chimiques, le colorant et le biosorbant utilisés, puis nous décrirons le dispositif expérimental employé. Ensuite, nous aborderons les techniques d'analyse et de caractérisation mises en œuvre.

II.2. Préparation de biosorbant

II.2.2. Prétraitement de biosorbant

Les déchets sont lavés à l'eau du robinet puis à l'eau distillée plusieurs fois avant utilisation, puis séchés dans une étuve à 105 °C pendant 24h, et enfin broyés et tamisés (tamis à mailles $\leq 250\mu\text{m}$) pour avoir une poudre fine. La caractérisation préliminaire du biosorbant ainsi obtenu comprenait la détermination de Taux d'humidité, pH PCZ (pH au point de charge potentiel zéro), l'indice de bleu de méthylène et à partir de ce dernier on peut déterminer la surface spécifique de biosorbant.

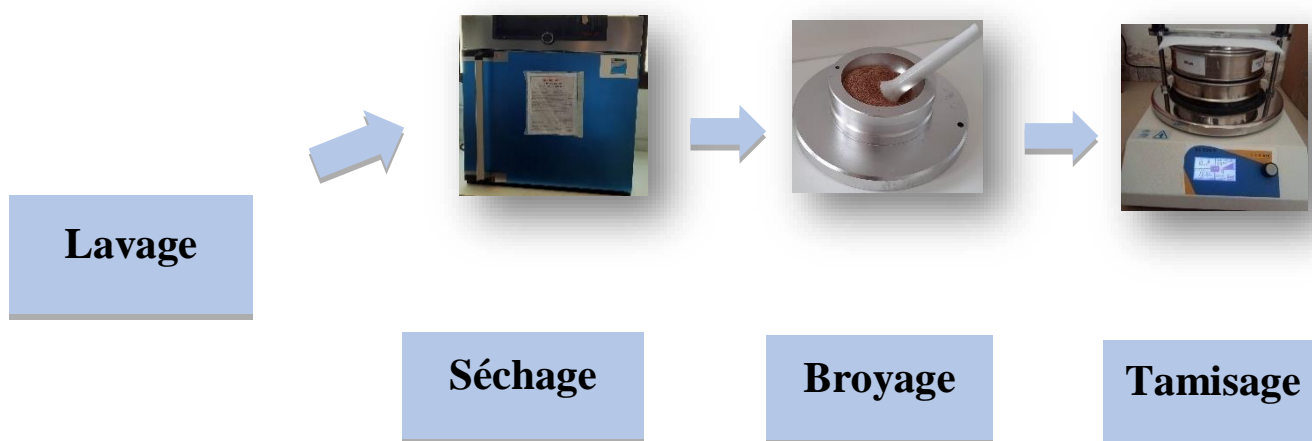


Figure 14 . Procédés du prétraitement de biosorbant.

II.3. Caractérisation de biosorbant

II.3.1. Taux d'humidité

L'humidité du biosorbant a été déterminée par gravimétrie de volatilisation. À cet effet, 1 g de biosorbant contenus dans un creuset sont placés dans une étuve à 105 °C, jusqu'à poids constant. Après refroidissement dans un dessiccateur, la masse du biosorbant est ensuite déterminée. L'Humidité (% H) est alors calculée selon la relation.

$$H \% = (m_1 - m_2) / m_1 * 100 \quad \text{II.1}$$

Avec

m_1 : masse du biosorbant avant étuvage (g)

m_2 : masse du biosorbant après étuvage (g).

II.3.2. Le PH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du biosorbant. 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. Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl 0.01mol /L est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide sulfurique concentré, une masse de 0.1g de biosorbant est ensuite ajouté aux solutions de NaCl de différents pH. Après 48 heures d'agitation le pH final est mesuré. On trace le pH final en fonction du pH initial. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $pH(\text{final}) = pH(\text{initial})$ est le pH_{pcz} du biosorbant.



Figure 15.Détermination de pH au point de charge zéro (nulle) d'un biosorbant.

II.3.3. Indice de bleu de méthylène

Nous avons préparé un échantillon, il se compose de 100 mg de biosorbant brute (AB) et de 100 mL de BM d'une concentration de 100mg/L. La solution est mise sous agitation pendant quatre (04) heures. Au bout des quatre (4) heures, un volume de 10 ml du surnageant est centrifugé pendant 10 min a une vitesse de 5000 tr/min afin de séparer le biosorbant du bleu de méthylène. Enfin l'absorbance est mesurée au spectrophotomètre. L'indice de bleu de méthylène est calculé par la relation ci-dessus :

$$IBM = (C_o - C_f) \times vm \quad \text{II .3}$$

Avec :

C_o et C_f respectivement les concentrations de BM initiale et finale en $mg \cdot L^{-1}$;

V : le volume de la solution en litre (L)

m : la masse de l'échantillon du charbon introduite pour le mélange en gramme (g) et IBM est l'indice du BM en mg/l

II.3.4. Détermination de la surface spécifique

Le bleu de méthylène est un colorant typique utilisé pour calculer la surface accessible à des molécules assez grosses. Il indique l'adsorption en phase liquide des molécules BM, au lieu de l'adsorption en phase gazeuse des molécules N_2 dans le BET. Dans la méthode BET, les Molécules de N_2 ne pénètrent pas dans les pores du matériau adsorbant , il ne mesure donc que la surface externe depuis N_2 , tandis que la méthode BM mesure à la fois les surfaces externes et internes. De plus, la méthode BM peut être utilisée pour obtenir des mesures approximatives de la surface sans trop de dépenses par rapport à BET. [41] Pour cela, une masse de 0.1 g de biosorbant a été met sous l'agitation avec un volume de 100 ml de solution aqueuse de BM pendant 4 heures. Après cette durée, un volume de 10ml été prélevé et centrifugé puis analysé à la longueur d'onde maximale. La surface spécifique est calculée à partir de l'équation suivante [42] :

$$SBM = Qm \times NA \times SMm \quad \text{II.4}$$

Avec : SBM : Surface spécifique déterminée en utilisant BM comme adsorbat ($m^2 g^{-1}$) ;

Qm : Capacité maximale d'adsorption ($mg g^{-1}$).

S : Surface occupée par une molécule de B (119 \AA^2).

NA : Nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

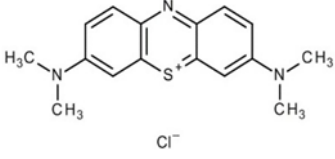
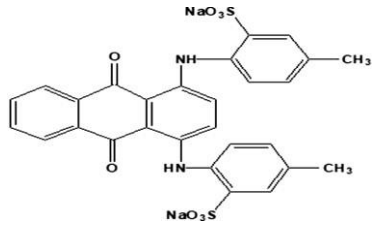
Mm : Masse molaire de BM ($319.86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

II.4. Le choix des colorants

Notre étude s'est concentrée sur deux colorants synthétiques, à savoir le bleu de méthylène (BM) et l'acide vert 25 (AG25), en raison de leur utilisation excessive par les industries et de leur présence dans les rejets industriels. En plus de leur impact néfaste sur l'environnement et les ressources en eau, ces colorants sont couramment utilisés comme modèles dans de nombreux procédés de traitement des eaux. Cette caractéristique nous a permis de procéder à des comparaisons dans notre approche expérimentale.

Le tableau suivant représente les principales caractéristiques physico-chimiques des deux colorants :

Tableau3. Les principales propriétés physico-chimiques des deux colorants

Propriétés	Bleu de méthylène (BM)	Acid Green 25 (AG25)
La formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{28}H_{20}N_2Na_2O_8S_2$
La masse molaire (g/mol)	319,85 g/mol	662.58 g/mol
La longueur d'onde (nm)	665	643
Caractérisation chimique	Colorant basique cationique	Colorant acide anionique
Couleur	Bleu foncé	Bleu-vert foncé
Structure chimique	 Cl^-	

II.5. Dosage par spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou densité optique d'une substance chimique donnée en solution [44] Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncée par la loi de Beer Lambert. La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier.

II.5.1. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption s'appliquent aux spectres d'absorption dans le domaine ultraviolet et visible.

➤ 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 [45]

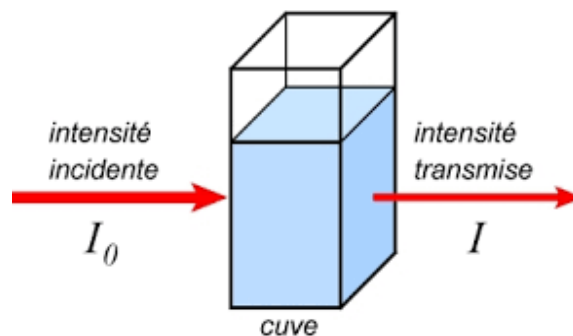


Figure 16.Principe de Beer Lambert

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

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon \cdot C \cdot \ell \quad \text{II.5}$$

Avec

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I₀ : intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent.

ϵ (λ) : le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

l : épaisseur de la cuve (cm).

II.6.2. Préparation des solutions :

➤ **Préparation du bleu de méthylène :**

Une solution mère a été préparée en pesant 0.1g de colorant bleu de méthylène qu'on dissout dans une fiole de 1L, Puis en complète avec de l'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation. La concentration correspondante est de 100mg/l.

➤ **Préparation d'Acide vert (AG25) :**

Une solution mère a été préparée en pesant 0.049g de colorant AG25 qu'on dissout dans une fiole de 1L, Puis en complète avec de l'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation, la concentration correspondante est de 80 μ mol/l.

II.7. L'effet de certains paramètres sur l'adsorption du BM et AG25 :

II.7.1. Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption :

On introduit dans une série de béchers 100 ml de solution de (BM ou AG25) et différentes masses de biosorbant [0.2 ; 0.4 ; 0.6 ; 0.8 ; 1 ; 1.2 ; 1.4 ; 1.6 ; 1.8 ; 2] g. L'ensemble est agité pendant 1 heure puis centrifugé à 5000 tr/min pendant 10min. Après centrifugation le surnageant est prélevé par une seringue et analysé avec une spectrophotométrie.

II.7.2. Effet du temps de contact :

Afin d'étudier le temps de contact pour atteindre à l'équilibre d'adsorption de (BM ou AG25), nous avons préparé une solution de concentration de colorant étudié. Dans une série de béchers, on a introduit successivement la masse optimale qu'on a trouvée déjà de biosorbant et 100ml de la solution (BM ou Ag25) de la concentration préparé L'ensemble est agité à des temps d'agitation de 5 jusqu'à 120min, centrifugé à 5000 tr/min pendant 10min, puis prélevé et analysé par spectrophotométrie.

II.7.3. Effet de pH sur le processus d'adsorption :

Dans une série de béchers, on introduit successivement 100 ml de la solution de (BM ou Ag25) à différentes pH aux quelle on ajoute une masse optimale de la biosorbant. Le pH de ces solutions varie entre (2 à 12). L'ajustement du pH est fait avec l'acide chlorhydrique (HCl) pour les pH acides (2 ; 4 ; 6) et l'hydroxyde de Sodium (NaOH) pour les pH basiques (8 ; 10 ; 12). Le mélange est agité pendant temps optimale puis centrifugé et l'ABS est déterminé par spectrophotomètre à la longueur d'onde 665nm pour BM et 643 nm pour Ag25.

II.7.4. Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques :

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption, on introduit dans une série de béchers 100 ml de solution du (BM ou AG25) auxquelles nous avons ajouté une masse optimale de biosorbant. Les béchers sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de régler la température à 5 température différentes (1 ; 5 ; 25 ; 55 ; 80), l'ensemble est agité pendant une durée de temps puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

II.8. Étude des isothermes d'adsorption :

Dans une série de béchers, on introduit successivement une masse optimale de biosorbant et 100 ml des solutions filles de (BM ou Ag25) de concentration qui varie entre (20 à 300 mg/l pour BM) et (20 à 80 umol pour Ag25).

Le mélange est agité pendant (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 :

$$x/m=(C_0-C_e).V/m \quad \text{II.7}$$

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 (BM ou Ag25) sur le biosorbant.

" CHAPITRE III "

Résultats & Discussions

Dans ce dernier chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) et l'acide vert (AG25) comme polluants organiques par un matériau naturel adsorbant à l'état brut. Dans un premier temps, nous avons appliqué plusieurs méthodes d'analyses pour étudier les caractérisations de biosorbant utilisé. Pour chaque polluant, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés tels que :

Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de saturation de support (Adsorbant), le pH du milieu, la concentration initiale du colorant, la température, la cinétique d'adsorption et les isothermes d'adsorption qui jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption.

III.1. Caractérisation du bioadsorbant :

Tableau 4.Caractéristiques du Biosorbant

Nous remarquons que la valeur de taux d'humidité est très élevée avec une valeur est de l'ordre de 87 %. Ce valeur indique que le biosorbant est moins poreux ce qui peut entraîner un taux d'humidité relativement plus élevée.

La valeur de la surface spécifique obtenue dans ce travail est très intéressante, si on le compare à celles des charbons actifs commerciaux utilisés par d'autres auteurs. [46] onttrouvé une valeur de 159 m²/g de surface spécifique de charbon d'origine végétale.

III.1.1. PH de point de charge zéro (pH PCZ)

Le pH du point zéro charge (pHpzc) correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. La détermination du pHpzc est faite en recourant à la technique rapportée par Kifuani et al. [47]

La figure 17 représente les valeurs de pH final qui sont tracées en fonction de chaque pH initial correspondant. La connaissance du pHPzc permet de déterminer le caractère acide ou basique du support solide utilisé.

Figure 17. Représentation graphique du pHPzc de biosorbant

Le pHPzc est déterminé par le point d'intersection des deux graphes du pH initial et du pH final. Il est égal à 5,6 (figure 17). Lorsque le pH de la solution est supérieur au pHPzc (5,6) la surface du biosorbant, en perdant des protons s'est chargée plus négativement et a favorisé donc l'adsorption du colorant chargé positivement à cause de l'augmentation de la force électrostatique d'attraction. Pour des $\text{pH} < \text{pHPzc}$ (5,6) les groupes fonctionnels de surface de biosorbant est protoné (chargé positivement) par un excès de protons H^+ de la solution, Le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement. Et l'inverse si l'adsorbat et le support ont la même charge il y a une répulsion.

III.2. Courbes d'étalonnage des solutions

✓ Préparation des solutions des colorants :

Pour établir les courbes d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorants variait entre 1 à 6 mg/l pour le BM et entre 0,5 et 4 mg/l pour l'AG25.

✓ Établissement 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 700 nm. La valeur de λ_{max} de BM est égale à 664 nm et de l'acide vert 25 est de 643 nm. A ces valeurs λ_{max} , nous avons établi les courbes d'étalonnage de ces colorants, ce qui donne l'absorbance en fonction de la concentration (mg/l). Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau 5 et représentés graphiquement sur la figure 18 et 19.

Tableau 5. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène ($\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$) et de l'acide vert 25 ($\lambda_{\max} = 643 \text{ nm}$).

Bleu de méthylène (BM)									
C (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6		
Abs	0	0,118	0,22	0,335	0,455	0,6	0,714		
Acide vert (AG25)									
C (mg/l)	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
Abs	0	0,009	0,019	0,026	0,031	0,040	0,053	0,062	0,069

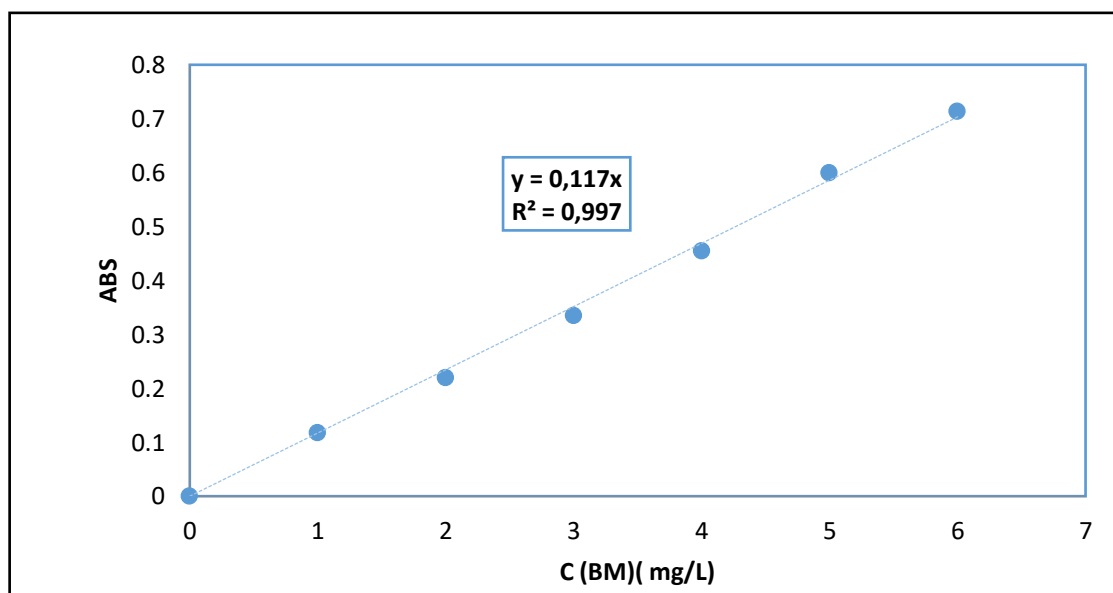


Figure 18. Courbe d'étalonnage de BM (100mg/l), $\lambda_{\max} = 665(\text{nm})$

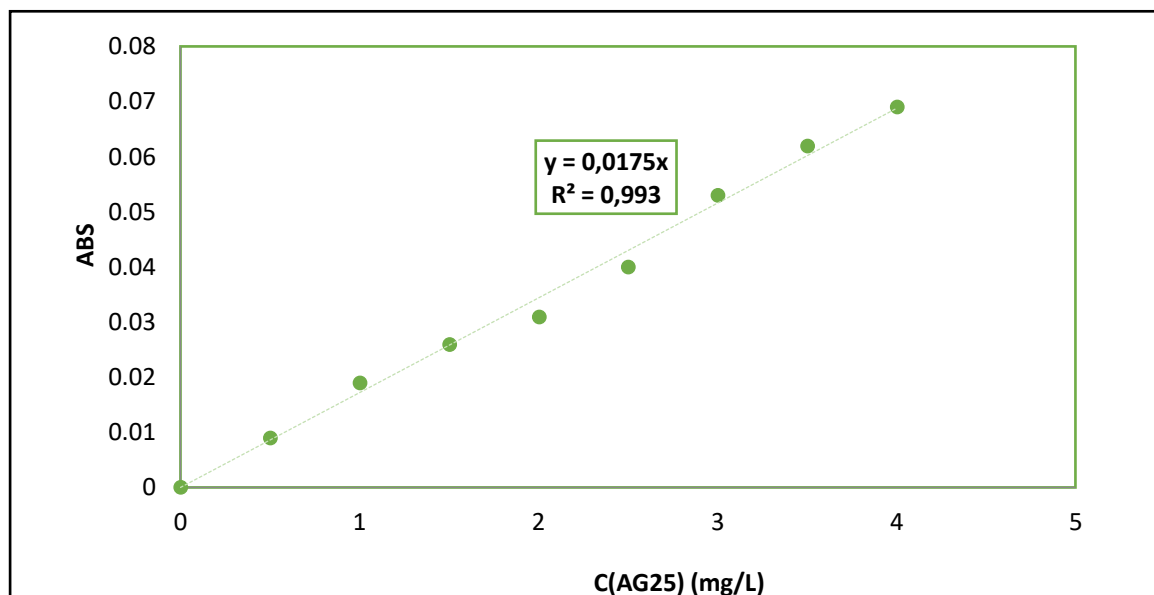


Figure 19. Courbe d'étalonnage d'AG 25 (49mg/l), λ_{\max} = 643(nm).

Les données expérimentales rapportées dans la Figure 18 et 19 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration du colorant (BM et AG25) avec un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2 = 0,99$), ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. L'équation de droite de l'absorbance en fonction de la concentration de BM s'écrit sous la forme : $Abs = 0,117 \times C$ et pour l'AG25 s'écrit sous la forme : $Abs = 0,0175 \times C$. Ces équations sont utilisées pour calculer la concentration d'une solution donnée (concentrations résiduelles après traitement).

III.3. Adsorption de Bleu de méthylène

III.3.1. Effet de la masse d'adsorbant

Parmi les facteurs influençant sur les propriétés de l'adsorption, la dose de l'adsorbant qui est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût du matériau par unité de solution traitée [48]. Les résultats du pourcentage de l'élimination et les concentrations résiduelles à l'équilibre sont représentés graphiquement sur la figure 20 et 21. Le taux d'élimination qui est calculé par la formule suivante :

$$A\% = \frac{ABS_i - ABS_f}{ABS_i} \times 100 \quad \text{III.1}$$

$A\%$ est le taux d'élimination Abs_i et Abs_f sont les absorbances du soluté avant et après traitement respectivement.

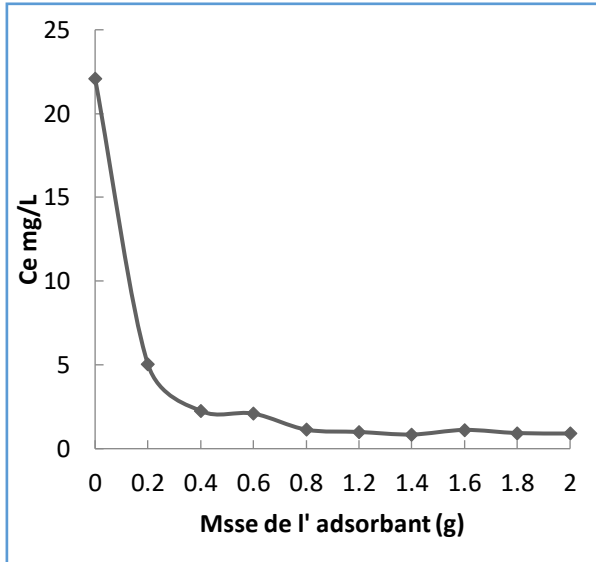


Figure 20.Évolution de la concentration résiduelle à l'équilibre.

Les résultats présentés sur la Figure 20 montrent que la concentration à l'équilibre diminue brutalement avec l'accroissement de la masse de bio-adsorbant, et la Figure 21 montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse jusqu'à un palier de saturation, la masse optimale est de 0,6 g. Les résultats obtenus peuvent être interprétés par le nombre des sites d'adsorption qui augmente avec la masse d'adsorbant, vers un état de saturation.

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

III.3.2. Effet du temps de contact de BM avec l'adsorbant

L'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant. [49]

Les résultats obtenus de l'évolution de la quantité adsorbée du colorant de BM et le taux d'élimination du BM en fonction du temps de contact sont représentés graphiquement sur les figures 22 et 23.

Les résultats présentés sur la Figure 23 montrent que la quantité adsorbée croît avec l'accroissement du temps de contact et atteint une valeur maximale 16,48 mg/g à $t = 40$ min. On remarque sur la figure 22 que le taux d'élimination augmente avec le temps du contact jusqu'à un palier de saturation montrant que l'interaction adsorbant-adsorbat a atteint l'équilibre . Toutes les expériences d'adsorption suivantes seront faites avec un temps de contact (adsorbant /adsorbat) de 40 min. Ce temps est supposé suffisant pour ce système.

III.3.3. Étude Cinétique

L'étude de la cinétique d'adsorption de BM sur le biosorbant 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 BM par l'adsorbant avec une concentration.

- **Modèle du pseudo-premier ordre :**

L'exploitation des résultats de la figure 24 nous permet de conclure si la cinétique de l'élimination est du premier ordre.

Figure 23. Représentation graphique du modèle cinétique de BM (Pseudo premier ordre).

Les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre (voir tableau 6) ayant de larges variations de valeurs, ce qui suggère que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Pour cela nous avons testé le modèle cinétique du deuxième ordre.

▪ **Modèle cinétique de pseudo 2^{ème} ordre:**

Cette figure a permis de calculer la constante de vitesse K_2 , la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2). Les résultats obtenus sont présente sur le tableau 6.

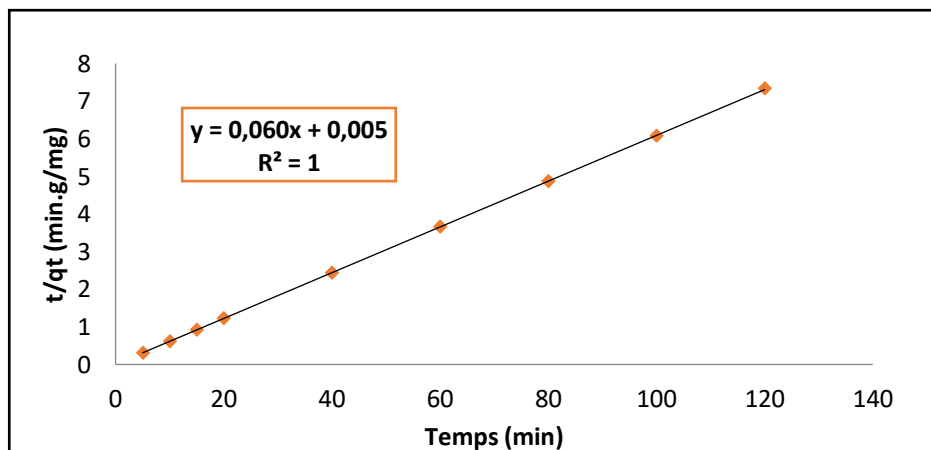


Figure 24. Représentation graphique du modèle cinétique de BM (Pseudo deuxième ordre).

▪ **Le modèle de diffusion intra particulaire :**

Cette figure a permis de calculer la constante C, et constante de diffusion intra-particulaire ainsi que les coefficients de corrélation (R^2). Les résultats obtenus sont présente sur le tableau 6.

Figure 25 .représentation graphique du modèle cinétique intra particulaire pour l'adsorption du BM.

Les valeurs calculées de k_1 ; k_2 et de q_e ainsi que les valeurs linéaires correspondantes aux coefficients de détermination R^2 sont reportées dans le tableau 6.

Tableau 6. Valeurs des paramètres cinétiques d'adsorption du BM par biosorbant ($Q_{exp}=16,478$ mg/g)

Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre			Diffusion intra particulaire		
Qe cal (Mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	Qe cal (Mg/g)	K_2 (Mg/g min)	R^2	C	K_{int} (mg/g min ^{-1/2})	R^2
0.051	0.823	0.032	16.44	0.68	1	16.083	0.038	0.664

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation, plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption. D'après les résultats de Tableau.6, L'analyse des coefficients de détermination montre que le modèle du pseudo-second ordre a donné le meilleur ajustement par rapport aux autres modèles cinétiques. Le coefficient de détermination du pseudo-deuxième ordre est élevé $R^2=1$, et la quantité adsorbée calculée (q_e (cal) =16,44 (mg/g)) s'approche la valeur à celle trouvée expérimentalement ($q_{e\ exp}=16,478$ mg/g). On peut conclure alors que l'adsorption suit bien le modèle du pseudo-deuxième ordre.

III.3.4. Effet du pH sur le processus d'adsorption

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et/ou anioniques. [50]

Les résultats montrant l'effet du pH sur l'adsorption du BM par la biosorbant sont représentés dans la figure 27.

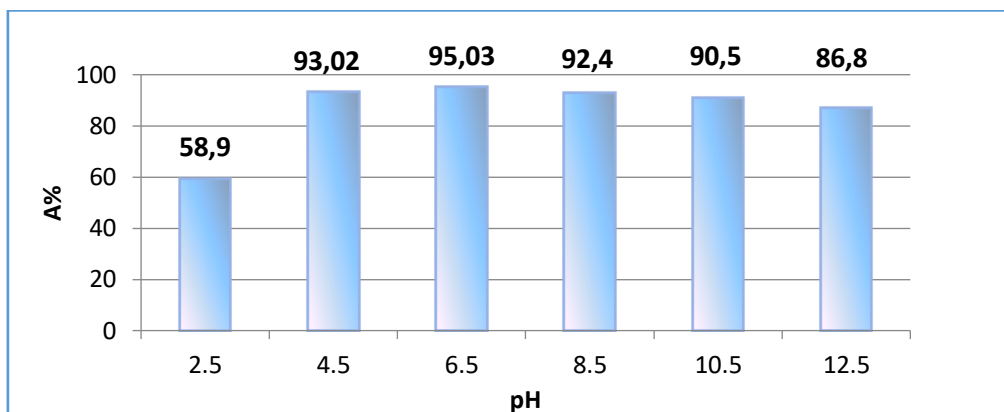


Figure 26.Évolution de taux d'élimination de BM en fonction de pH.

Le pH de la solution entraîne généralement une modification de la charge superficielle du biosorbant et influence aussi la dissociation du soluté. Le maximum de l'élimination du colorant est atteint (95,03%) pour un pH = 6,5. L'adsorption augmente avec l'augmentation du pH du milieu. Ceci est dû à la déprotonation entraînant une augmentation de la Biosorption. Le pH 6,5 est retenu comme pH optimale pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le biosorbant.

III.3.5. Étude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues en étudiant l'adsorption de BM sur le Bio-adsorbant. L'isotherme d'adsorption relie la capacité d'adsorption (masse de soluté adsorbée par unité de la masse d'adsorbant) à la concentration du soluté restant dans la solution. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 28.

Figure 27.Isotherme d'adsorption du BM par l'adsorbant.

D'après la figure 28, on observe que la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) augmente avec l'augmentation de la concentration en colorant (C_e). Donc l'allure de l'isotherme obtenue est du type S selon la classification de Giles et Col [21] avec concavité initiale tournée vers le haut. Ce type d'isotherme traduit une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène [47,51]. La concavité initiale tournée vers le haut indique la formation des multicouches dès les faibles concentrations du soluté en solution. Ce type d'isotherme traduit

l'existence des interactions fortes entre les molécules du soluté comparées aux interactions entre molécules du soluté et l'adsorbant.

La modélisation des isothermes d'adsorption de BM par les modèles exposés dans la partie bibliographique, est représentée par les figures suivantes :

▪ **Modèle de Freundlich :**

L'équation de modèle Freundlich peut être selon l'équation suivante :

$$\ln q_e = 1/n \ln c_e + \ln K_F \quad \text{III.2}$$

Le tracé de la courbe $\ln(q_e) = f(\ln C_e)$ permet de déterminer les valeurs des constantes K_f et n de Freundlich comme le montre la figure 29.

Figure 28. Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de BM sur l'adsorbant.

▪ **Modèle de Langmuir :**

L'équation de modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante :

Forme non linéaire :
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} * K_L} + \frac{1}{q_{max}} * C_e \quad \text{III.3}$$

Forme linéaire :
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad \text{III.4}$$

Le tracé de la courbe $C_e/Q_e=f(C_e)$ permet de déterminer les valeurs de q_{max} et b , les résultats sont représentés graphiquement dans la figure.30 :

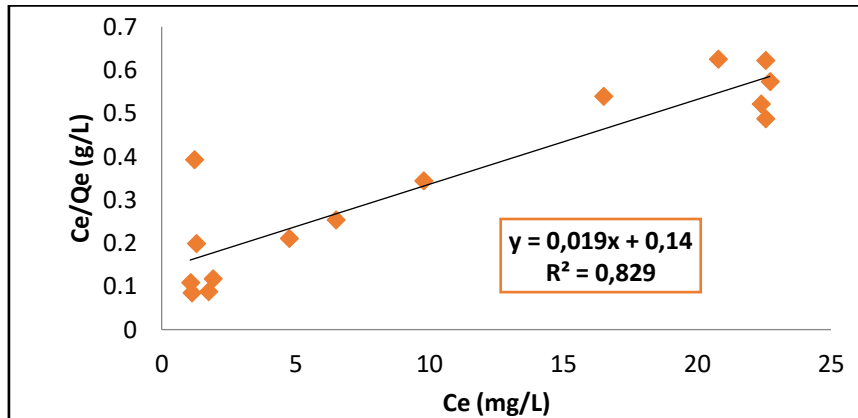


Figure 29. Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur le bio-adsorbant.

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 7.

Tableau 7. Paramètres des isothermes d'adsorption de colorant (BM) selon les modèles Freundlich et Langmuir.

Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
q _{max} (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	K _f	n	R ²
51.02	7.14	0.829	8.38	1.96	0.743

Les coefficients de corrélation repris dans le Tableau.7 indiquent que l'isotherme de BM peut être décrite par les modèles de Langmuir et de Freundlich mais le modèle de Langmuir est le mieux approprié pour décrire l'adsorption de BM sur le Bioadsorbant (coefficients de corrélation R² plus élevés). La corrélation avec le modèle de Langmuir suppose la formation d'une couche monomoléculaire à la surface du bioadsorbant, tous les sites d'adsorption sont équivalents et donc iso-énergétiques, les interactions entre les molécules adsorbées sur la surface sont nulles ou négligeables [52, 53,54]. La faible corrélation avec le modèle de Freundlich suppose la formation des multicouches aux concentrations élevées en bleu de méthylène [47].

III.3.6. Effet de la température et détermination des paramètres Thermodynamiques :

La température du milieu est un paramètre très important dans ce procédé, car elle exerce une influence considérable sur le taux d'adsorption. Les températures utilisées dans cette phase expérimentale varient sur un intervalle de 1 à 80°C. Les résultats obtenus sont reportés sur l'histogramme de la figure suivante :

Figure 30. Effet de la température sur l'adsorption de BM par le bio-adsorbant.

D'après la figure III.31, on remarque que le taux d'élimination de BM augmente légèrement avec l'augmentation de la température jusqu'à la température 55 °C, elle donne le pourcentage d'élimination le plus élevé de 95,26%, puis il diminue, ce qui signifie que l'adsorption de BM est favorable à une température haute.

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption des composés organiques en milieux aqueux sur les biosorbants, permis de déterminer certains paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° .

Qui ont été obtenus à partir des données expérimentales à des températures (1 ; 5 ; 25 ; 55 ; 80) en appliquant les équations suivantes :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \text{ III.5}$$

$$\ln Kd = (\Delta S/R) - (\Delta H/R) * 1/T \text{ III.6}$$

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

Le tracé de droite $\ln K_d=f(1000/T)$ (figure 32) permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente selon l'équation III.6

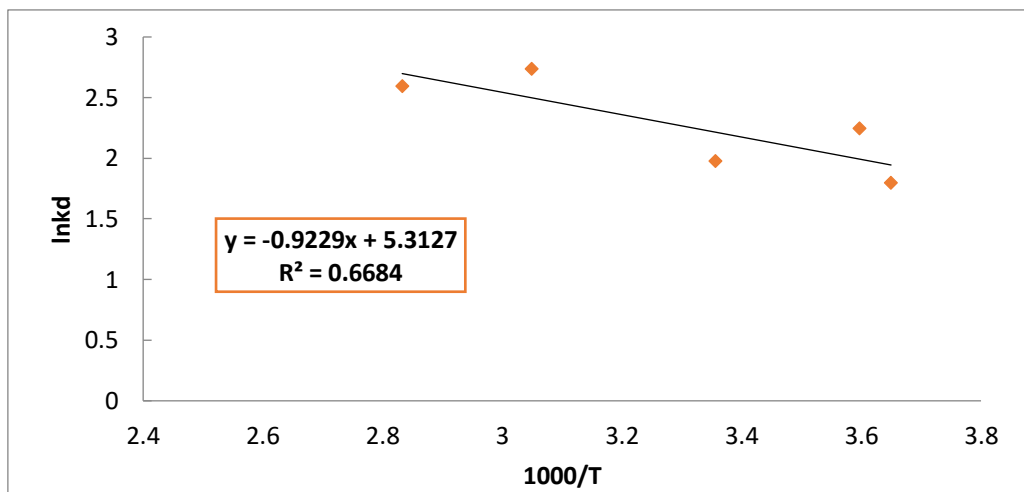


Figure 31. Représentation graphique de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption de BM.

Tableau .III. Les valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM.

D'après ces résultats Les valeurs négatives obtenues pour ΔG° signifient que le procédé d'adsorption du BM est spontané. La valeur positive d'enthalpie ($\Delta H^{\circ} > 0$) suggère la nature endothermique du processus d'adsorption du colorant BM selon [55] On remarque que la valeur de l'entropie est supérieure à zéro ($\Delta S^{\circ} > 0$) pour les différentes études [56,57]. La valeur positive de ΔS° veut dire que les molécules du BM restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution au cours de processus d'adsorption et reflète l'affinité du BM. [58]

III.4. Adsorption de l'acide vert (AG25)

III.4.1. Effet de la masse d'adsorbant

La masse de l'adsorbant est un facteur très important influençant sur l'adsorption du colorant. Dans cette étude nous allons étudier l'effet de la masse de bio-adsorbant sur l'adsorption de l'AG25. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure suivante :

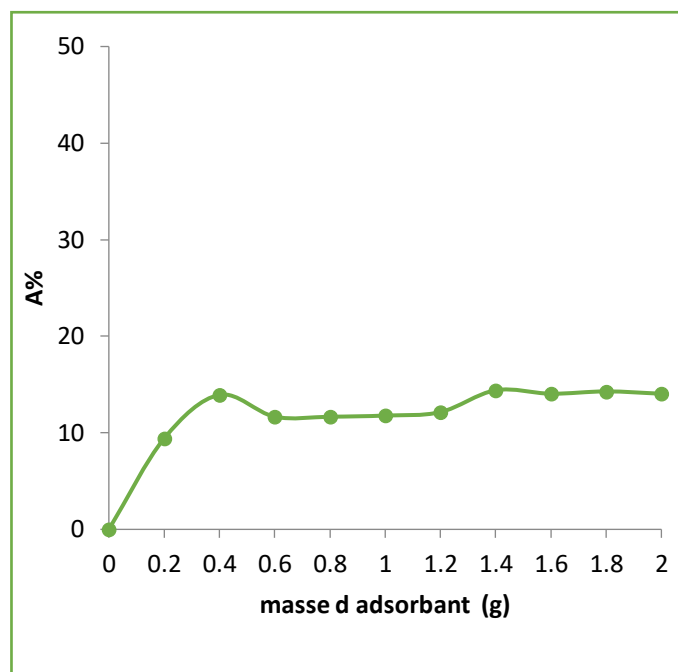


Figure 32. Evolution de la concentration résiduelle à l'équilibre de l'AG25 en fonction de la masse de biosorbant.

Figure 33. Taux d'élimination de l'AG25 en fonction de la masse de biosorbant.

Les résultats présentés par la Figure 34 montrent que la concentration à l'équilibre diminue légèrement avec l'accroissement de la masse de bio-adsorbant. La Figure 33 montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse jusqu'à un palier de saturation (13,92 %), la masse optimale est de 0,4 g. Les résultats obtenus peuvent être interprétés par le nombre des sites d'adsorption qui augmente avec la masse d'adsorbant, vers un état de saturation.

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

III.4.2 Effet du temps de contact de l'AG25 avec l'adsorbant

Les résultats obtenus de l'évolution de la quantité adsorbée du colorant de l'AG25 et le taux d'élimination de l'AG25 en fonction du temps de contact (de 5 à 120 min) sont représentés graphiquement sur les suivantes.

Figure 36.Quantité adsorbée d'Ag25 en fonction de temps de contact

Figure 35.Taux d'élimination d'Ag25 en fonction de temps de contact.

Les résultats présentés par la Figure 36 montrent que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec l'accroissement du temps de contact. On remarque sur la figure 35 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. Donc le temps nécessaire est égal à 20 min pour avoir un taux d'élimination de 13,93 %. Toutes les expériences d'adsorption suivantes seront faites avec un temps de contact adsorbant /adsorbat de 20 min, temps supposé suffisant pour ce système.

III.4.3. Étude Cinétique

L'étude de la cinétique d'adsorption de l'AG25 sur le bio-adsorbant 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 de l'AG25 par l'adsorbant avec une concentration $80\mu\text{mol/L}$.

▪ **Modèle du pseudo-premier ordre :**

L'exploitation des résultats de la figure 37 nous permet de conclure si la cinétique de l'élimination est du premier ordre.

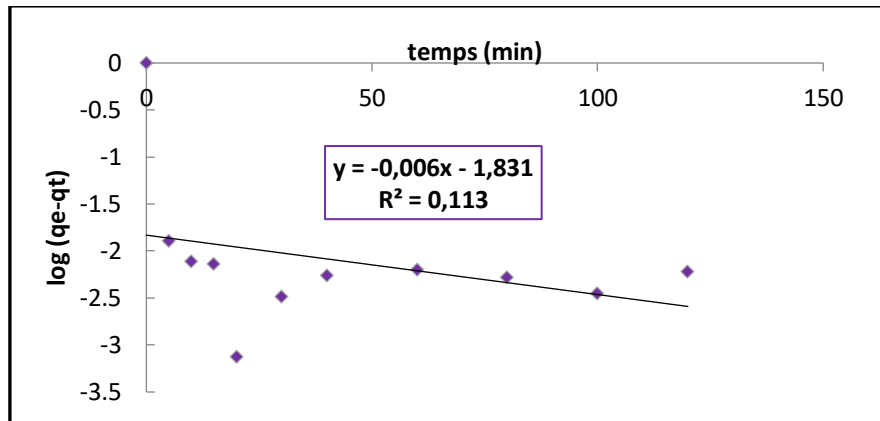


Figure 30. Représentation graphique du modèle cinétique de l'AG25 (Pseudo premier ordre).

Les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre sont reportées sur le tableau 8). Une la large variation de valeurs, suggérant que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable dans ce cas.

▪ **Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :**

Cette figure a permis de calculer la constante de vitesse K_2 , la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2). Les résultats obtenus sont présente sur le tableau III.8 :

Figure 36. Représentation graphique du modèle cinétique de l'AG25 (Pseudo-second ordre).

▪ **Le modèle de diffusion intra particulaire :**

La figure 39 a permis de calculer la constante C , et constante de diffusion intra particulaire ainsi que les coefficients de corrélation (R^2). Les résultats obtenus sont présente sur le tableau 8.

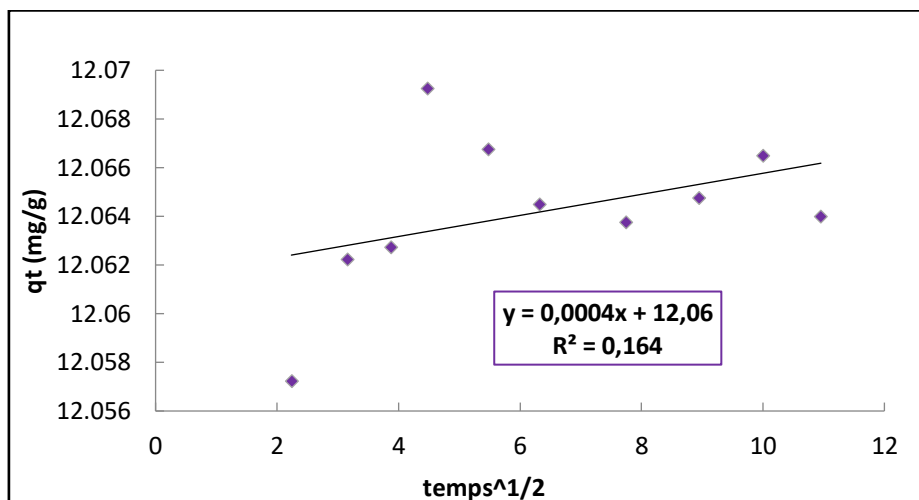


Figure 37. Représentation graphique du modèle cinétique de l'AG25 (Le modèle de diffusion intra particulaire).

Tableau III.6: Valeurs des paramètres cinétiques d'adsorption d'AG25 par bio-adsorbant ($q_{exp} = 12,13$ mg/g).

D'après les calculs des paramètres cinétiques du premier et second ordre représentés sur le tableau 8, on remarque que la cinétique d'élimination du colorant de l'AG25 est décrite par le modèle du pseudo-second ordre avec un excellent coefficient de corrélation $R^2=1$. La capacité d'adsorption à l'équilibre calculée q_e (cal) avec l'équation de pseudo-second ordre s'approche à la capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale q_e (exp). Par contre, les valeurs de q_e (cal) selon l'équation de pseudo-premier ordre sont très inférieures au q_e (exp) donc on conclure que cette cinétique est décrite mieux avec le modèle du pseudo-second ordre.

III.4.4. Effet de pH sur le processus d'adsorption

L'étude de l'influence de pH du milieu sur la biosorption de l'AG25 par biosorbant fait l'objet de plusieurs études. Toutes ces études ont mis en évidence qu'une variation du pH du milieu affecte en général de façon significative l'adsorption de ce colorant. La figure suivante illustre le pourcentage d'élimination en fonction du pH. Cette nous a permis de déterminer le milieu optimal de l'adsorption du colorant de l'AG25.

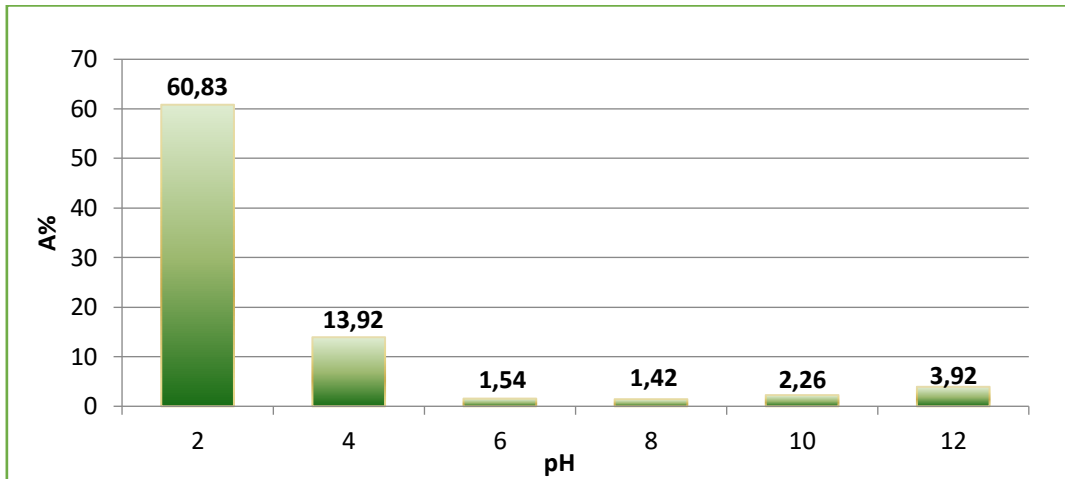


Figure 38.Évolution de taux d'élimination de l'AG25 en fonction de pH.

D'après les résultats de la figure 40, nous remarquons que le taux d'élimination de l'AG25 atteint une valeur maximale à pH égale 2 ($A\% = 60,83\%$), ensuite nous remarquons une forte diminution jusqu'à $pH = 8$, et après une légère augmentation entre pH de 8 à 10. Donc le choix du pH pour notre expérience sera aux alentours de 2 indiquant que l'adsorption de l'AG25 est favorisée dans un milieu acide. Sachant que le colorant étudié est de nature anionique en solution, s'il est bien adsorbé en milieu acide c'est sûr que la charge électrique à la surface du biosorbant est positive dans ce milieu ($pH < p\text{Hpzc}$ (5,6) les groupes fonctionnels de surface de biosorbant est protoné (chargé positivement)). La nature des liaisons dans ce cas est généralement de nature physique type Van Der Waals générant des forces attractives entre l'adsorbé et l'adsorbant. Donc augmentation des attractions électrostatiques entre charges négative des anions colorants et des sites d'adsorption chargés positivement provoquent une augmentation de l'adsorption du colorant. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature par [59,60].

III.4.5. Étude des isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes d'échange relie la concentration de la substance en solution (mg/l) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g). Pour un couple adsorbant-adsorbé, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration.

La figure 41 représente les isothermes d'adsorption de l'AG25 (varie entre 20 et 80 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sur le biosorbants étudié.

Figure 39. Isotherme d'adsorption de l'AG25 par biosorbant.

L'isotherme d'adsorption de l'AG25 par le biosorbant est l'allure de l'isotherme de type S, qui indique une adsorption intense mais limitée. Selon la classification de Gibbs, ce genre de l'isotherme représente une adsorption verticale des molécules monofonctionnelles polaires, avec une adsorption en multicouche sur une surface non poreuse très homogène. [61]

La modélisation des isothermes d'adsorption du colorant AG25 sur l'adsorbant par les modèles exposés dans la partie bibliographique, est représentée sur les figures suivantes :

- **Le modèle de Langmuir**

Pour évaluer le type optimal de Langmuir ayant donné le coefficient de corrélation R^2 le plus élevé. La figure suivante présente le type de modèle de Langmuir.

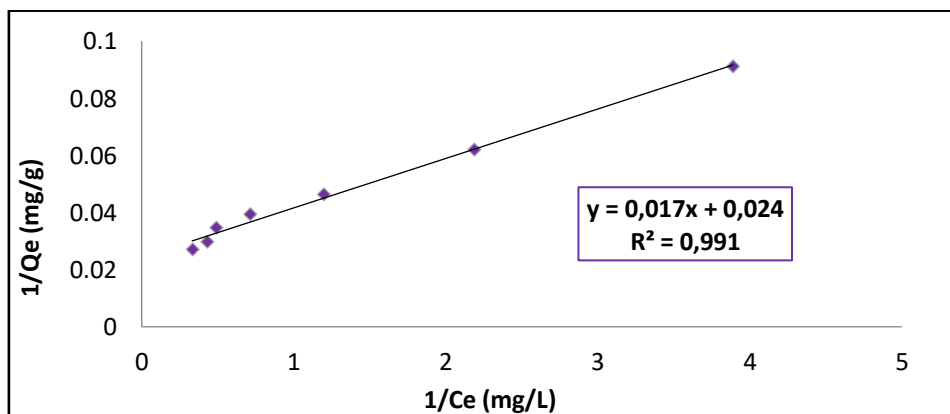


Figure 40. Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'AG25 sur le biosorbant.

- **Le modèle de Freundlich**

La représentation linéaire des valeurs expérimentales des processus d'adsorption de l'AG25 selon le modèle de Freundlich est illustrée dans la figure suivante.

Figure 41. Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'AG25 sur le bioadsorbant

Cette équation est vérifiée avec les données de l'équilibre d'adsorption pour obtenir une droite dans le système de coordonnées $\ln(q_e) = f(\ln C_e)$, la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement $1/n$ et K_f , ainsi que le coefficient de corrélation R^2 .

Les paramètres calculés par deux modèles (Langmuir et Freundlich) sont regroupés sur le tableau suivant.

Tableau III.7. Paramètres des isothermes d'adsorption de l'AG25 selon les modèles de Langmuir et Freundlich.

D'après les résultats présentés sur le tableau 9 l'isotherme est bien décrit par le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélation $R^2 = 0,984$. Le rapport $1/n$ est inférieur à l'unité dans ce cas, ceci signifie que l'adsorption du acide vert 25 est favorable. L'adsorption suit aussi le modèle de Langmuir, avec valeurs de $R^2 = 0.991$, cela indique que l'adsorption est modérément difficile.

III.4.6. Effet de la température

Les températures utilisées dans cette phase expérimentale varient sur un intervalle de 25 à 80°C. Les résultats obtenus sont reportés sur l'histogramme suivant (figure 44).

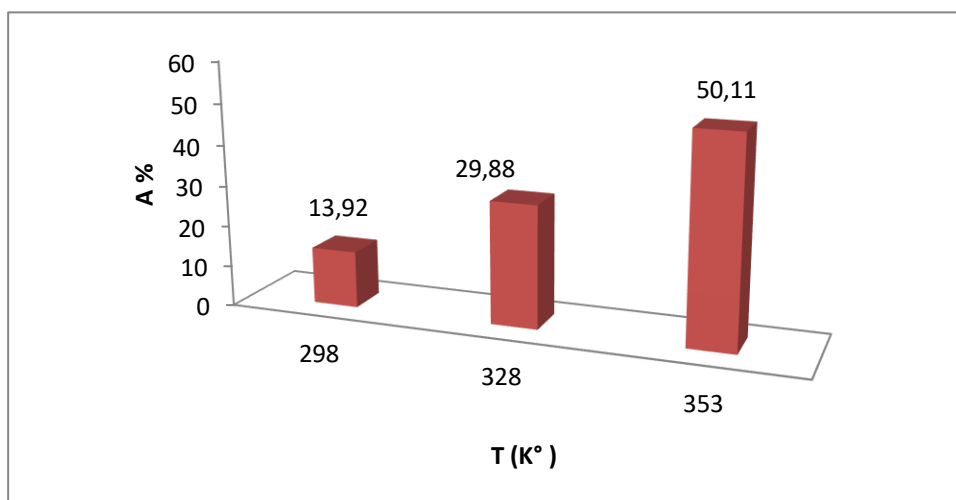


Figure 42. Taux d'élimination (A%) en fonction de la température du milieu.

Le taux d'élimination du colorant AG25 augmente avec l'augmentation de la température, atteint une valeur de 50,11% à une température de 80°C, indiquant que l'adsorption est forcément endothermique. Cela peut être dû à l'augmentation de la mobilité de colorant avec l'augmentation de la température [61].

III.4.7. Détermination des paramètres Thermodynamiques :

Pour cela, les propriétés thermodynamique (l'enthalpie échangée, l'énergie libre et l'entropie) de l'adsorption de l'AG25 ont été calculées à partir des relations énoncées précédemment.

Figure 43. Évolution de $\ln K_d$ en fonction de $(1000/T)$ pour l'adsorption de l'AG25 par un bio-adsorbant.

Le tracé de droite $\ln K_d = f(1000/T)$ (figure III.45) permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente selon l'équation III.6. Ces paramètres sont reportés sur le tableau 10

Tableau. III.8. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du l'Ag25.

On remarque sur le tableau 08 que les valeurs de l'enthalpie libre ΔG° sont positives ce qui implique que le processus d'adsorption est non spontané. La valeur positive de ΔH° confirme que le processus de l'adsorption est de nature endothermique. Les ΔS° positifs montrent un caractère aléatoire accru à l'interface solide-solution au cours de la adsorption du colorant de l'AG25.

- CONCLUSION –

Conclusion générale

L'objectif principal de cette travaille est l'étude de l'utilisation d'un adsorbant à base de déchets agricoles appelé le 'Bio 4'. Pour le traitement des effluents contenant des polluants Organiques (colorants), notre travail était fixé sur l'étude de l'élimination de deux colorants, bleu de méthylène (BM) et acide vert (AG25) de nature basique (cationique) et acide (anionique) présent dans les effluents des différentes industries par la technique d'adsorption. La première étape du travail est concernant la préparation et la caractérisation de biosorbant. Nous avons mis l'accent sur l'étude de la nature physico-chimique de la surface de biosorbant, donc nous avons appliqué plusieurs méthodes d'analyses pour étudié les caractérisations de biosorbant 'Bio 4'tels que :

- ✓ Taux d'humidité.
- ✓ pH de point de charge zéro (pH PCZ).
- ✓ Indice de bleu de Méthylène et la surface spécifique.

La deuxième étape du travail consiste à étudier l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption des colorants Bleu de méthylène et AG25. Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes :

- Le point de charge zéro pH pcz de biosorbant Bio AB, égale 5.6. Ce résultat peut expliquer l'attraction ou la répulsion de polluant vis-à-vis de biosorbant.
- La masse nécessaire pour l'élimination du BM avec un taux d'élimination de 90%, par contre la masse optimale pour l'adsorption de l'AG25 , avec une décoloration .
- Le temps de contact pour le bio AB avec BM, pour Bio AB avec l'AG25.
- Le modèle du pseudo deuxième ordre explique mieux l'adsorption du BM et Ag25 sur l'adsorbant bio AB.
- Pour l'influence de pH, les meilleurs taux d'élimination du BM sont obtenus à la valeur pour l'élimination de l'AG25.
- L'adsorption de BM sur bio AB suit l'isotherme de Langmuir mais l'Ag25 suit l'isotherme Freundlich.
- L'effet de la température montre que l'adsorption du colorant BM et l'AG25 sur bio AB est endothermique, favorisé pour BM et non favorisé pour AG25.

REFERENCES

- [1] **Nait-Merzoug, A, A Benjaballah, et O Guellati.** 2016. « preparation et caracterisation d'un charbon actif a base d'un dechet agricole. », 6.
- [2] **Amirouche Leila.** 2011. « Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. » Tizi-Ouzou: Universite Mouloud Mammeri.
- [3] **Bougdah. N;** Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite
Thèse de Magister, Université de Biskra, (2007) p10-11.
- [4] **Robert .L ;** adsorption. Operations unitaires, les techniques de l'ingénieur traité génie et procédés chimiques, (2003) 2730-1.
- [5] **Seghier, Abdelkarim.** 2017. « préparation et modification d'un précurseur végétal pour le traitement des eaux ». These de doctorat, Oran: Université Mohamed Boudiaf.
- [6] **Aroua A.** (1994) -L'homme et son milieu. Edition société national. Alger,73-85p.
- [7] **Pagga et Brown,** 1986 ; Zawlotzki Guivarch, 2004
- [8] **Masoud, B, K.** Traitement des eaux usées colorées ,Allemagne,2011,978-613
- [9] **Hedayatullah M.,** Les colorants synthétiques, Presses universitaires de France, PARIS, P:166 (1976)
- [10] **Belhadj M.,** Etude de la pollution de oued Cheliff et traitement par plasma Glidarc des rejet industriels de la BCR. Thèse doctorat, université de Mostaganem (2007)
- [11] **N.Djaadouni, F.Brahim,** «Elimination d'un colorant textile par différent matériaux »,Mémoire de master, Université de Mascara 2011.
- [12] **Parkt J., Lee K.H., Jung C.W.,** Removal of refractoryorganics and color in pigment
- [13] **Sébastien Comte.** Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur D'humidité Etude de l'hydrophilic de surface de solides divisés et des limites de la technique.
Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2004.
- [14] **Lauwerys R.** Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3e édition, Masson, Paris. (1990).
- [15] **G.Derafa,** Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à

L'adsorption des colorants cationiques, Diplôme de Magister, Université Farhat Abbas Sétif-Algérie, 2014

[16] **S. Bouranene, P. Fievet, A. Szymczyk**, Investigating nanofiltration of multi-ionic solutions using the steric, electric and dielectric exclusion model, Chem. Eng. Sci. 64 (2009) 3789-3798.

[17] **S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, M. Cherifi**, Valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes. Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen. (2007) 187-192

[18] **M. BelkacemBouacherine**. 2020. « Bioremédiation des milieux aquatiques Application à des polluants modèles ». Mostaganem: Abdelhamid Ibn Badis.

[19] **M.A.Slasli**, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », thèse doctorat Université de Neuchâte (2002).

[20] **K. Benmeziane, S. Lehlali**, « Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes », mémoire de master, Bejaia, 2017.

[21] **Giles. C.H, Smith. D, J.** Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765

[22] **Y.Jannot**, « isothermes de sorption : modèles et détermination », cours isotherme de sorption, 2008

[23] **Langmuir, I.** (1916). J. Am. Chem. Soc. 38, 2221–2295 , 272–280.

[24] **Braz**, (2009) J. Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr

[25] **Freundlich, H.** (1926). Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London

[26] **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.

[27] **S.Benamer**, (2010). Fixation du plomb et du cadmium sur des billes de chitosane. Thèse de magistère. ENP, Alger.

- [28] **Meniai, A. and N. K. A. Derbal** (2017). & Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels.
- [29] **Y.S.Ho, G.Mckay**, (1998). Chemical Engineering Journal 70(2): 115-124. Cité par [Rocher. (2008)]
- [30] allen et al 1989
- [31] **H. Liu, HHP. Fang**, Characterization of electrostatic binding sites of extracellular polymers by linear programming analysis of titration data. J Biotechnology and Bioengineering, 80 (2002) 806-11
- [32] **Khalifaoui. A**; Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels, Thèse de doctorat, Université de Mentouri de Constantine, (2012) p22
- [33] **Meniai, A. and N. K. A. Derbal** (2017). "Etude expérimentale de l'élimination depolluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels."
- [34] **Ould moumna Aoumria**. 2013. « etude de la bisorption de certains colorants basiques ».Université de mostaganem
- [35] **Nasri, H., S. Baha, et al.** (2020). Adsorption d'un colorant (Bleu de méthylène) par biosorbants, Université Ahmed Draia-ADRAR).
- [36] **G. Crini**, on-conventional low-cost adsorbents for dyeremoval, J Biores. Technol, 97 (2005) 1061-1085.
- [37] **Kang K C., Kim S S., Choi J W., Kwon S H.** (2007). Sorption of Cu +2 and Cd +2 onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 14, 131-135.)
- [38] **A. Demirbas, M.M. Kucuk**, Delignification of Ailanthusaltissimandspruce orientalis With glycerol or alkaline glycerol at atmospheric pressure, Cellulose Chem. Technol. 27, 679–686 (1993)

- [39] **Z. Reddad, C. Gérente, Y. Andres and P. Le Cloirec**, Adsorption of several metal ions onto a low cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies, *J Environ Technol*, (2002) 287.)
- [40] **S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian**, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33, 2469–2479 (1999).
- [41] **Azoulay, Karima, Imane Bencheikh, Jamal Mabrouki, Nora Samghouli, Ahmed Moufti, Abdelmalek Dahchour, et Souad El Hajjaji**. 2021. « Adsorption Mechanisms of Azo Dyes Binary Mixture onto Different Raw Palm Wastes ». *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, février, 1-20. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1878165>.
- [42] **Kifuani, Kifline Milebudi, Anatole Kifuani Kia Mayeko, Philippe Noki Vesituluta, Bernard Ilinga Lopaka, Gracien Ekoko Bakambo, Blaise Mbala Mavinga, et Jérémie Muswema Lunguya**. 2018. « Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin ». *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 12 (1): 558-75.
- [43] **A.Horn**. 1998. *Spectroscopy for surface science*. Edition John Wiley. New York.
- [44] **Belkebir, Djamila**. 2015. « Elimination d'un colorant cationique par une biomasse activée ». Mémoire de Master, Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique de Mostaganem.
- [45] **Ould moumna Aoumria**. 2013. « étude de la bisorption de certains colorants basiques ». Université de mostaganem.
- [46] **Avom J, Ketcha MJ, Matip MRL, Germain P**. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology* (2001) 2(2), 1-7.
- [47] **Kifuani KMA**. 2013. Adsorption des composés organiques aromatiques sur charbon actif à base des déchets agroindustriels. Thèse de Doctorat, Université de Kinshasa, 265 p.
- [48] **Douinat O**. (2012). Valorisation d'un déchet agroalimentaire pour l'adsorption de micropolluant. Mémoire de Magister. Université Abdelhamid Benbadis de Mostaganem, p 66.

- [49] **Benmeziane K., Lehlali S.** (2017). Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes. Mémoire de master. Université Amira-BEJAIA, p 34-53.
- [50] **Batzias F A., Sidiras D K.** (2007). Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149 8–17.
- [51] **Masson S, Reinert L, Guittonneau S, Duclaux L.** 2015. Cinétique et isothermes d'adsorption de micropolluants sur un tissu et un feutre de carbone activé, *Rev. Sci. de l'au.*
- [52] **Laximi GS, Ahmazzaman MD.** 2010. Adsorption technique for the removal of phenolic compounds from wastewater using low-cost natural adsorbents
- [53] **Nanseu-Njiki CP, Kenne DG, Ngameni E.** 2010. Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto Ayous (*Triplochiton schleronylon*) sawdust. *J. Hazard. Mater.*, **179**(1-3)
- [54] **Saeed A, Sharif M, Iqbal M.** 2010. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption.
- [57] **Abdelkarim S., Mohammed H., Nouredine B.** (2017). Sorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution Using an Agricultural Waste. *Trends Green Chem.*, 3:1.
- [55] **Hee-Jeong C., Sung-Whan Y.** (2019). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by agricultural bioadsorbent corncob, *Environ. Eng. Res*, 24: 99-106.
- [56] **Khelifi O., Mehrez I., Ben Salah W., Ben Salah F., Younsi M., Nacef M., Affoune A M.** (2016). Etude de l'adsorption du bleu de methylene (BM) a partir des solutions aqueuses sur un biosorbant prepare a partir des noyaux de datte algérienne. *Larhyss Journal*, 28 : 135-148.
- [58] **Abbaz, M.** 2014. « Elimination du bleu de méthylène dans l'eau par adsorption sur le sable titanifère (Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto the sand titaniferous) », 8.
- [59] **A. Ozcan, A.S. Ozcan,** Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 252–259.
- [60] **P.K. Malik,** Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes Pigments* 2003)239–249.
- [61] **S.Bourahla. s. d.** « S.Bourahla, Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF, université de mostaganem,2010 - Recherche Google ».

[62] M. Alkan, M. Dogan, Adsorption kinetics of Victoria blue onto perlite, Fresenius Environ. Bull. 12 (2003) 418–425)

[63] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, A. Assabbane, et M. Tamimi. s. d. « F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane, Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus, J. Mater. Environ. Sci. (2015). 6 (2), 397-406. - Recherche Google ». Consulté le 4 juillet 2022